

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutorado

**Quiralidade, Superfície de Energia Potencial e
Dinâmica de Complexos envolvendo H_2O_2 + Gases
Nobres.**

Luciano Almeida Leal

Orientador:

Ricardo Gargano

Co-orientador:

Luiz Fernando Roncaratti

Brasília, August 25, 2015

**Quiralidade, Superfície de Energia Potencial e Dinâmica de
Complexos envolvendo H_2O_2 + Gases Nobres.**

Por

Luciano Almeida Leal

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de doutor em Física.

Colaboradores:

Prof. Dr. Ricardo Gargano

(Orientador) IF-UnB

Prof. Dr. Luiz Fernando Roncaratti

(Co-orientador) IF-UnB

“Há um grande desejo em mim de sempre melhorar. Melhorar é o que me faz feliz. E sempre que sinto que estou aprendendo menos, que a curva de aprendizado está nivelando, ou seja o que for, então não fico muito contente. E isso se aplica não só profissionalmente, como piloto, mas como pessoa.”

Ayrton Senna

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao autor e grande criador do universo. Sem Ele, nada disso seria possível, não conseguiria alcançar esse objetivo. Em segundo lugar agradeço meus pais que com grande esforço e amor me proporcionaram uma educação de qualidade e toda a base que precisava para conseguir chegar até aqui. Feliz é o homem que possui grandes pais e eu certamente sou um deles. Agradeço aos meus grandes irmãos Leandro, Adriano e Fabiano que sempre que possível me ajudaram no que estavam aos seus alcances sem pestanejar, em especial ao meu irmão e grande parceiro Fabiano.

Agradeço o professor Ricardo Gargano que à exemplo de um pai, não mede esforços para ajudar seus orientandos e com exímia dedicação, competência e amizade nos capacita como profissionais competitivos nesse meio tão árduo. Agradeço aos demais professores do nosso grupo de pesquisa, que à exemplo de poucos estão sempre disponíveis a auxiliar o núcleo: Geraldo Magela, Luiz F. Roncaratti, Pedro Henrique, Wiliam Cunha, Demétrio Filho e Luiz Ribeiro.

Aos amigos de graduação e pós-graduação que sempre nos ajudamos mutuamente com o simples fim de ajudar o outro a ser melhor: Luiz Ribeiro, Leander Michels, Guilherme Gomide, Giovanni Grassi, Henrique Vieira, Henrique Araújo, Rodrigo Maia, Stephanie Lamounier e Matheus Horovits. Ao amigo Jonathan Teixeira pelo companheirismo nas viagens de congresso e ao amigo Luiz Ribeiro pela amizade de sempre e fundamental papel para a continuidade da minha vida acadêmica.

Gostaria de agradecer também em especial a Sociedade Educacional Leonardo da Vinci, por toda a formação tanto no secundário como também na minha atual profissão de professor, que muitas alegrias tem me dado nos últimos anos. Enfatizo a ajuda que obtive na insituição da Equipe de Física, com dois chefes enviados para de fato me auxiliar, me apoiar e serem muito mais do que amigos e ex-professores, eu ousou dizer anjos: Robert Cunha e Flávia Maciel. Agradeço nessa mesma equipe ao colega Renato Nicastrì pela humildade de sempre estar disponível a ajudar e melhorá-la. Agradeço aos demais colegas seja pelos momentos de descontração, seja

pelo aprendizado adquirido na melhor equipe que tive o prazer de trabalhar: Alexandre Eniz, Alvir Júnior, Chris Lourenço, Chris, Felipe Maciel, Felipe Tourinho, Flávia Maciel, Luiz Felipe, Luiza, Matheus Horovits, Neuzângela, Renato Nicastrí, Robert Cunha, Silas Mundim, Tiago Bahé e Thiago França. Ao Thiago França pela confiança e oportunidades oferecidas, Felipe Maciel pelo mesmo motivo. Na mesma instituição eu não poderia deixar de mencionar também o diretor Sérgio José Deud Brum pela oportunidade e também pela confiança que sempre teve no meu trabalho e também aos amigos das demais equipes de trabalho, as quais tenho grande admiração e respeito.

Aos funcionários do instituto Will, Luiz, Iriode e da pós-graduação Sandra e Thales por todo apoio. A todos os professores da graduação e pós-graduação que, mesmo com pouco incentivo, não mediram esforços para nos dar uma boa formação e proporcionar momentos de grande alegria como esse título de doutor: Carlos Galvão, Nádia Maria, Ricardo Gargano, Júnio Márcio e Oyanarte Portilho, pela formação na graduação. Pessoas que tenho como exemplo de excelentes profissionais.

Ao grupo de oração Sede Santos e ao grupo EJOC que me deram forças para sempre prosseguir e nunca parar ou desistir. Aos meus amigos que nesses grupos encontrei e que participam juntamente comigo de maratonas que de fato tem sido minha "tarja preta" contra depressão: Bruno, Fabiano, Fábio, Landio, Marcos, Marcelo, Paulo, Renan, Rodrigo, dentre outros.

Resumo

Nesse trabalho, calculamos as energias *ab initio* dos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2\text{-GN}$ (GN = He, Ne, Ar, Kr e Xe) e as representamos por meio de Superfícies de Energia Potencial (SEP). Após a obtenção de todas as energias consideradas, ajustamos as SEPs por meio da forma analítica Lennard Jones aprimorado (do inglês *Improved Lennard Jones* (ILJ)), que é uma das formas que melhor descreve sistemas de interação do tipo Van der Waals, como os que envolvem gases nobres. Nosso estudo investiga o papel que as formas enantioméricas e a simetria da molécula de H_2O_2 desempenham nas barreiras resultantes e as correspondentes geometrias de equilíbrio. O modelo teórico proposto é útil no estudo da dinâmica da molécula de peróxido de hidrogênio, ou outros sistemas envolvendo ligações O-O e S-S, que interagem por forças não covalentes com átomos ou moléculas. Para entender como a orientação relativa das ligações O-H mudam ao longo de eventos colisionais, que podem levar a uma formação de ligação de hidrogênio ou mesmo a seletividade em reações químicas. A partir dessa análise eletrônica levando em consideração as formas analíticas do tipo ILJ, calculamos também as energias ro-vibracionais da dependência radial dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-GN}$, considerando sempre H_2O_2 em sua geometria de equilíbrio. Para todos os sistemas considerados foi encontrado que a colisão do gás nobre com a água oxigenada se dará com o gás nobre colidindo perpendicularmente com o eixo da ligação O-O. No estado fundamental, o sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$ não é um estado muito provável de ser encontrado, porém no estado excitado é perceptível que estados excitados desse sistema é extremamente possível de ser encontrado. Além disso, percebe-se que os gases nobres podem influenciar os modos torcionais da molécula de peróxido de hidrogênio. Após todas as abordagens cabidas nesta tese, é possível perceber que os resultados obtidos concordam muito bem com os resultados disponíveis na literatura.

Abstract

In this work, it is determined the ab initio electronic energies for the H_2O_2 -Ng complexes (Ng = He, Ne, Ar, Kr, and Xe). The calculated energies are fitted using the Improved Lennard Jones (ILJ) analytical form, which is a good way in order to represent systems that present Van der Waals's interactions type as in this case of noble gases interaction. Our study investigate the role that the enantiomeric forms and the symmetry of the H_2O_2 molecule plays on the resulting barriers and equilibrium geometries. The proposed theoretical framework is useful to study the dynamics of the H_2O_2 molecule, or other systems involving O-O and S-S bonds, interacting by non-covalent forces with atoms or molecules and to understand how the relative orientation of the O-H bonds changes along collisional events that may lead to a hydrogen bond formation or even to selectivity in chemical reactions. From this analysis, taking into account ILJ analytical forms, we calculate the ro-vibrational energies of radial dependences in H_2O_2 -NG complexes, considering always H_2O_2 on its equilibrium geometry. For all the considered systems It was found that the most probable collision of the noble gas with hydrogen peroxide will be with the noble gas colliding perpendicular to the axis O-O bond. In the ground state, the system H_2O_2 -Ne is not a likely state to be found, but in the state excited is noticeable that excited states of this system is highly possible to be found. In addition, it is clear that the noble gases can influence the torsional modes of Hydrogen peroxide molecule. Analyzing all parameters involved on this work, The present results are in a good agreement with the data available in the literature.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Uma breve História e importância do Cálculo <i>ab initio</i>	6
2	A Fundamentação Teórica	8
2.1	O Problema Molecular	8
2.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)	10
2.3	O Método Hartree-Fock	12
2.4	A Teoria da Perturbação de Moller-Plesset (MP)	15
2.5	As Funções de Base	18
2.5.1	Solução da Equação de Schrödinger Nuclear	20
3	Obtenção das Superfícies de Energia Potencial do Complexo H₂O₂ + GN	27
3.1	O Desenvolvimento do Sistema H ₂ O ₂ + GN	27
3.2	A Representação Geométrica do Sistema H ₂ O ₂ + GN	30
3.2.1	Representação em 3-D da geometria do problema	31
3.3	Representação da Superfície de Energia Potencial	35
3.4	A análise da Dinâmica dos Sistemas em Estudo	38
4	Resultados e Discussões	42
4.1	O H ₂ O ₂ puro	42
4.2	O estudo eletrônico da interação H ₂ O ₂ + GN	45
4.2.1	Os Complexos Fracamente Ligados	47

4.3	O Estudo da Dinâmica dos Complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$	61
4.4	O Estudo dos Estados Excitados dos Complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$	65
4.4.1	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo	65
4.4.2	Os Funcionais CAM-B3LYP e CAM-QTP-00	66
4.4.3	As Curvas de Energia Potencial para os Estados Excitados	67
5	Conclusões e Perspectivas	77
6	Apêndices	87
6.1	Apêndice A: Programa desenvolvido para gerar as todas as geometrias do sistema H_2O_2	87
6.2	Apêndice B: Programa desenvolvido para gerar as todas as geometrias das interações do complexo H_2O_2 -gases-nobres.	90
6.3	Apêndice C: Script construída para gerar cada entrada (para o sistema isolado H_2O_2) para o programa gaussian de forma separada.	93
6.4	Apêndice D: Script construída para gerar cada entrada (complexo H_2O_2 -gases-nobres) para o programa gaussian de forma separada.	96
6.5	Apêndice E: Tabelas dos ajustes das Curvas de Energia Potencial e Curvas de Energia Potencial dos complexos H_2O_2 -Gases-nobres em estados eletrônicos excitados	99
6.6	Apêndice F: Artigos publicados e aceito para publicação	108

Lista de Figuras

1.1	(a) Visão planar das moléculas R-Limoneno e S-Limoneno; (b) Visão espacial da quiralidade para as moléculas R-Limoneno e S-Limoneno.	2
1.2	(a) Visão planar da quiralidade; (b) Visão espacial da quiralidade.	4
2.1	Representação de um sistema molecular com M núcleos e N elétrons, com A e B representando os núcleos atômicos e i e j os elétrons. As distâncias envolvidas são representadas por R_k e r_l	9
3.1	Representação esquemática das interações envolvendo o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$	28
3.2	Representação em 3-D do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$	31
3.3	Representação esquemática para a análise de γ_1	33
3.4	Representação esquemática para a análise de γ_2	34
4.1	Curva de energia potencial para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ com $R = 30 \text{ \AA}$. θ_{\pm} representa os ângulos de configuração de mínima energia e ΔV_{trans} e ΔV_{cis} as barreiras envolvidas no problema torcional.	43
4.2	Figura representativa das geometrias de equilíbrio expressas na Tabela 4.3	50
4.3	Energia potencial do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Xe}$ como uma função do ângulo α	52

4.4	Energia potencial do complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Xe}$ como uma função da distância (R) que separa o Xe da ligação O-O da molécula H_2O_2 . Neste caso, o ângulo α foi fixado em 120, -60 e 0 graus (veja discussão no texto).	53
4.5	Energia potencial dos sistemas H_2O_2 -GN como uma função do ângulo α	54
4.6	Energia potencial dos complexos H_2O_2 -GN como uma função da distância R que separa o gás-nobre do centro da ligação O-O da molécula H_2O_2	55
4.7	Projeção da Superfície de Energia Potencial do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ considerando a região assintótica $R = 30 \text{ \AA}$ (região onde o gás-nobre Ar não interage com a molécula H_2O_2).	57
4.8	Projeção da Superfície de Energia Potencial do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ considerando $\alpha = 0^\circ$ e $R = 2.0 \text{ \AA}, 2.4 \text{ \AA}, 2.8 \text{ \AA}$	58
4.9	Projeção da Superfície de Energia Potencial do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ considerando $\alpha = 45^\circ$ e $R = 2.4 \text{ \AA}, 2.6 \text{ \AA}, 3.0 \text{ \AA}$ (veja discussão no texto).	59
4.10	Projeção da Superfície de Energia Potencial do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ considerando $\alpha = 90^\circ$ e $R = 2.2 \text{ \AA}, 2.4 \text{ \AA}, 2.6 \text{ \AA}$ (veja discussão no texto).	60
4.11	Energia potencial do complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Xe}$ como uma função do ângulo ϕ considerando as geometrias $R = R_{eq}$ e $\theta = 113^\circ$	61
6.1	Curva de energia potencial de VxR para os 4 estados excitados do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{He}$	104
6.2	Curva de energia potencial de VxR para os 5 estados excitados do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ne}$	105
6.3	Curva de energia potencial de VxR para os 4 estados excitados do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$	106

6.4	Curva de energia potencial de VxR para os 5 estados excitados do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Kr}$	107
-----	---	-----

Capítulo 1

Introdução

A molécula de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ou água oxigenada desperta a curiosidade por diversos motivos, seja pelas aplicações encontradas na literatura no campo da astronomia, física aplicada[1, 2, 3], medicina[1, 4, 5], odontologia[6], seja por suas peculiaridades moleculares amplamente estudadas ao longo dos últimos anos[7, 8]. As ampolas utilizadas pelos dentistas para branqueamento de dentes utilizam como principal componente a água oxigenada. Na medicina, o H_2O_2 é usado como um antisséptico e em excesso pode gerar sérias doenças como o *stress* renal. Várias reações químicas utilizam a essa molécula ou como catalisadora ou como parte integrante do processo[9, 10, 11, 12, 13, 14]. Muitos estudos teóricos e experimentais foram feitos à respeito apenas da H_2O_2 puro, porém pouco se sabe sobre influências externas a essa molécula, principalmente no que tange à quiralidade[2, 7, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35], pois essa é a molécula mais simples que apresenta tal comportamento.

É interessante o estudo da quiralidade, pois em diversos problemas físicos e químicos é perceptível que a assimetria da molécula pode gerar efeitos diferentes dependendo do contexto abordado[36, 37, 38]. O composto *limoneno* é um exemplo interessante da influência da quiralidade sobre alguns processos químicos e físicos. Esse composto possui um centro quiral e basicamente duas ramificações. Em uma dessas ramificações se a dupla ligação Carbono-Carbono ($\text{C}=\text{C}$) estiver para um lado se trata do R-limoneno, mas se tiver do outro lado se trata do S-limoneno

(veja figura 1.1). O primeiro nos dá o aroma de laranja, enquanto o segundo nos dá o aroma do limão. Baseando-se nessa fórmula é possível, por exemplo, produzir um refrigerante ou suco com aroma artificial de laranja ou limão, essências para amenizar o gosto ruim de determinados medicamentos, dentre outros. Apesar de possuírem a mesma fórmula química, geram efeitos substancialmente diferentes.

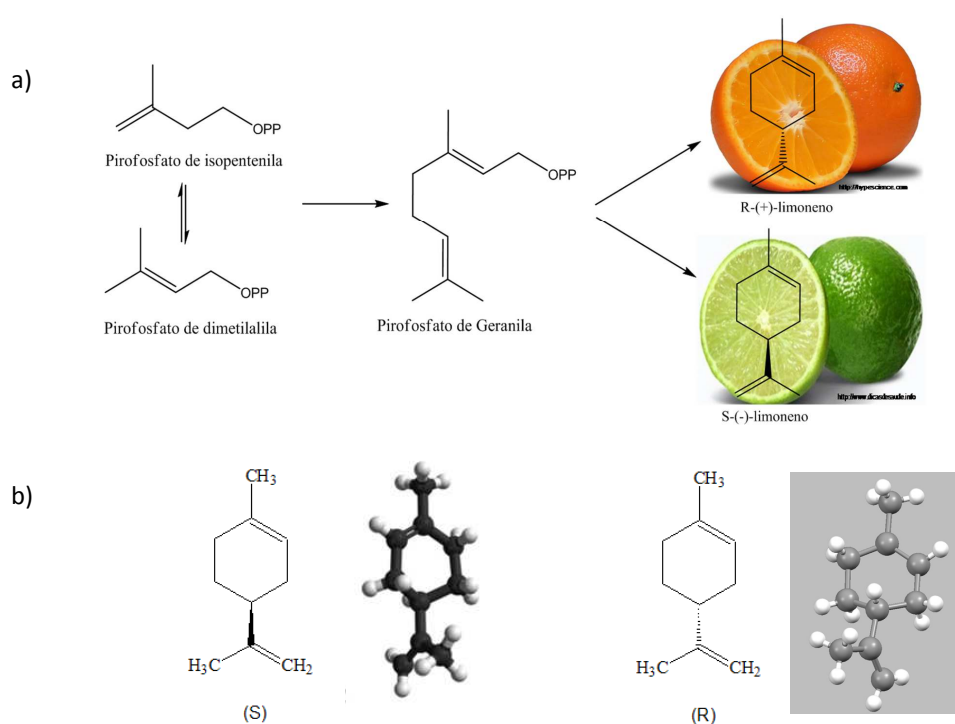


Figure 1.1: (a) Visão planar das moléculas R-Limoneno e S-Limoneno; (b) Visão espacial da quiralidade para as moléculas R-Limoneno e S-Limoneno.

Essa curiosa propriedade aparece também no ramo farmacêutico, no qual diversos medicamentos são elaborados arduamente respeitando essa propriedade, gerando lucros astronômicos nesse ramo tão competitivo (princípios ativos como Captopril, Ibuprofeno são gerados utilizando a quiralidade de certos compostos químicos)[39]. Nesse meio, é interessante ressaltar que quiralidade foi primeiramente compreendida pelo famoso químico francês Louis Pasteur que conseguiu separar manualmente duas substâncias quirais que apesar de possuírem a mesma fórmula química geram efeitos completamente diferentes[39].

Situações como as abordadas acima acontecem também em reações químicas nos animais de um modo geral. As enzimas responsáveis pela digestão ao reagirem com o alimento podem gerar produtos diversos como proteínas, açúcares, lipídeos, dentre outros. Na própria composição do DNA dos animais se leva em consideração a quiralidade, pois todos os aminoácidos exceto a glicina apresentam essa propriedade. É observável também que quando se analisa a quiralidade em uma molécula, é sempre visualizável um eixo de simetria e um de antissimetria nas ligações, como se pode perceber na Figura 1.2. Os polegares nessa figura representam os átomos de hidrogênio e no eixo central tem-se o eixo de simetria (COH-C-CH₂OH). Sobrepondo as mãos percebe-se que os hidrogênios se posicionam em regiões opostas (um na esquerda e outro na direita), ou seja, denotam a antissimetria do problema (representados pelo OH e H). Essa característica é chamada de dissimetria, que basicamente é um sinônimo de quiralidade.

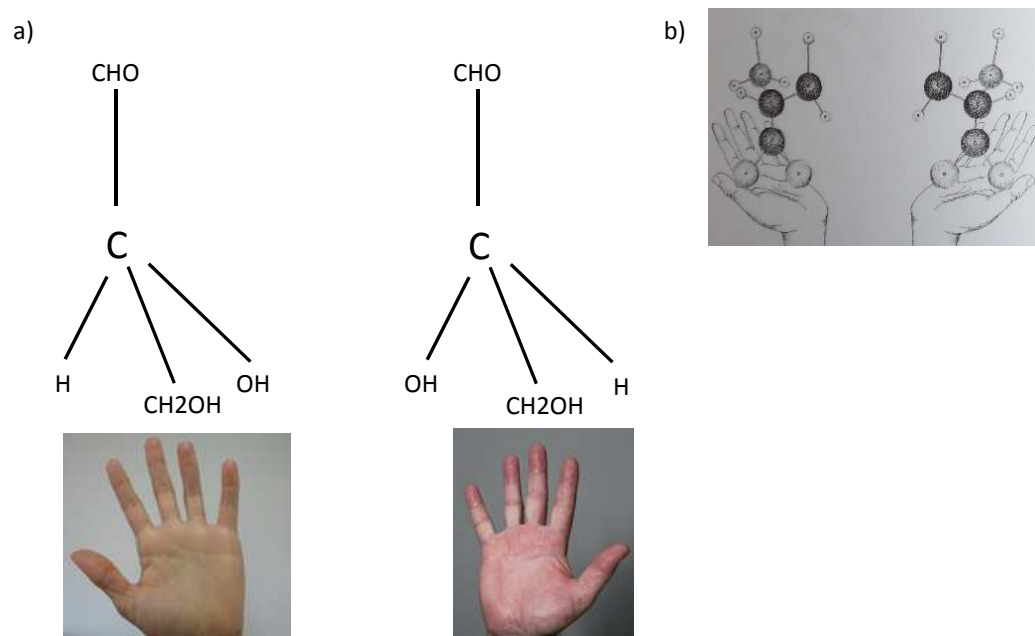


Figure 1.2: (a) Visão planar da quiralidade; (b) Visão espacial da quiralidade.

Apesar de os processos químicos envolvendo quiralidade serem amplamente utilizados hoje, pouco se sabe sobre a parte físico-química dessa propriedade. Muito se tem feito experimentalmente, porém pouco se explica teoricamente os fatores a ela relacionados. Baseando-se nesse pressuposto, consideramos nesse trabalho a molécula de peróxido de hidrogênio que, como exposto acima, é a molécula mais simples que evidencia a quiralidade como uma de suas propriedades[39].

A quiralidade de uma molécula se torna interessante quando analisamos a influência de um agente externo sobre sua conformação[8]. É nesse ponto que este trabalho se concentrou e se desenvolveu. Muitos estudos foram feitos sobre o H_2O_2 puro, porém influências externas a ele muito pouco se encontra na literatura[15, 16]. As influências externas são fundamentais para poder analisar o que acontece com ligações covalentes e não covalentes de um sistema e como o arranjo dos elétrons e dipolos são modificados. No nosso caso, entender como se pode alterar, principalmente a ligação O-H da molécula é fundamental para um primeiro passo na sua descrição quiral[7, 15, 16, 24, 25, 31, 33]. Diversas outras moléculas possuem características semelhantes quanto aos pares ligados como H_2S_2 , H_4N_2 , H_3NO , H_4P_2 e podem gerar diversos estudos interessantes com conclusões pouco abordadas na literatura no âmbito do que acima foi exposto[15, 16].

Muitas são as formas de se fazer a análise de todo esse contexto do ponto de vista físico. Porém, um caminho bastante utilizado em boa parte das pesquisas é por meio do cálculo *ab initio*[15, 40]. É possível assim simular teoricamente, via cálculos computacionais, situações próximas da realidade de interação molecular descrevendo cada situação abordada. A partir desse contexto, se torna viável a construção de uma Superfície de Energia Potencial (SEP), na qual uma forma analítica pode descrever de forma coesa e coerente as interações do sistema. Com essa descrição matemática toda a parte eletrônica e dinâmica do sistema pode ser descrita e analisada.

Nesse trabalho, desenvolvemos SEPs dos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2 +$ gases nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe) para analisar a dependência das coordenadas angulares e radiais do peróxido de hidrogênio em função do posicionamento do gás nobre. O uso do

gás nobre sempre é interessante em sistemas onde se quer analisar a dependência de agentes externos sem que o processo colisional esteja envolvido. Como o processo que buscamos no trabalho não é reativo, as interações são de longo alcance ou do tipo van der Waals (vdW), então a forma analítica denominada Improved Lennard Jones (ILJ)[41] aparece com uma boa candidata para ajustar as energias eletrônicas que descrevem as interações desses sistemas.

1.1 Uma breve História e importância do Cálculo *ab initio*

Para se descrever um sistema molecular real, muitas vezes se utiliza referenciais teóricos que descrevem geometrias de equilíbrio, propriedades termodinâmicas, propriedades espectroscópicas, reações exotérmicas e endotérmicas, dentre outros. Todas essas características só puderam ser efetivamente estudadas com o advento do cálculo computacional de Mecânica Quântica, comumente conhecidos como cálculo *ab initio*.

Na primeira metade do século passado, pouco se sabia à respeito da mecânica quântica devido ao fato de que a solução da equação de Schrödinger em geral não apresenta solução analítica[42]. Para tanto, métodos computacionais foram desenvolvidos a fim de descrever os orbitais moleculares de forma coesa e que fosse o mais fiel possível na descrição dos mais diversos sistemas moleculares. Os primeiros passos nessa empreitada foram justamente os estudos probabilísticos dos sistemas utilizando funções que dependiam de Gaussianas e polinômios que representavam[43] os estados dos elétrons para uma determinada configuração pré-determinada. À época, como se é sabido, o desenvolvimento computacional não estava na mesma proporção do desenvolvimento da Mecânica Quântica.

A partir da segunda metade do século XX, começavam a se desenvolver de forma mais efetiva os cálculos de sistemas atômicos relevantes do ponto de vista computacional em conformidade com situações próximas da realidade. No início dessa primeira metade, os computadores eram limitados e por esse motivo as bases

utilizadas para representar os estados dos elétrons eram também limitadas. Por isso, a otimização dessas funções de tal forma a levar em consideração o tempo e memória computacional. Levando em conta esse fator, durante os anos 1950 e 1960, a combinação linear de orbitais atômicos (do inglês: *Linear Atomic Orbital Combination* (LAOC))[44] foi amplamente utilizada e serviu de pressuposto para o desenvolvimento de funções mais complexas para sistemas moleculares cada vez mais complexos. Nesse período, a Física e Química experimental serviram de suporte para tal fim, pois várias constantes de diversos sistemas foram determinados e incrementados nesses cálculos computacionais, tornando a veracidade dos cálculos teóricos cada vez mais aflorados.

Na década de 1970 sistemas envolvendo cadeias longas de átomos, como proteínas, foram devidamente estudados tanto do ponto de vista teórico como experimental, fortalecendo ainda mais a teoria de que os cálculos *ab initio* cada vez mais convergiam para a análise teórica de sistemas reais[45]. Até então, se tem o chamado cálculo *ab initio* tradicional. À medida que se aumenta o número de núcleos e por consequência elétrons do sistema se percebe que os programas computacionais utilizados para esses cálculos podem se tornar obsoletos (normalmente sistemas com mais de 500 átomos não podem ser descritos por métodos tradicionais). A partir desses eventos, novas formas de tratar os problemas foram se desenvolvendo: Teoria do Funcional de Densidade (do inglês *Density Functional Theory (DFT)*)[46, 47, 48], Aproximação GW (do inglês *GW approximation*)[49] ou Teoria da Dinâmica de campos Médios (do inglês *dynamic mean field theory*)[50]. Problemas recentes, como o de fotovoltaicos, excitação de elétrons e de simetria, tem sido bastante explorado na literatura e é de fundamental importância para compreender fenômenos como fotoexcitação e fotoelétrons. Avanços significantes na descrição de funções desses estados excitados tem sido obtidos com a aproximação quântica de Monte-Carlo[51].

Capítulo 2

A Fundamentação Teórica

2.1 O Problema Molecular

Para tratar quanticamente um sistema molecular constituído por M núcleos (representados por A e B na Figura 2.1) e N elétrons (representados por i e j na figura 2.1), definimos o seguinte hamiltoniano sem spin e correções relativísticas:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.1)$$

Esse operador leva em consideração alguns parâmetros: $R_A = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$, $r_{Ai} = |\vec{r}_A - \vec{r}_i|$, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, m_e é a massa do elétron, M_A é a massa do núcleo A , e é a carga elementar do elétron, Z_A e Z_B são a carga dos núcleos A e B , \hbar é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$).

Por motivos de simplificação é mais conveniente trabalhar com o Hamiltoniano do sistema em unidades atômicas. Para tanto, usa-se $\hbar = m_e = e = 1$, reescrevendo o Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.2)$$

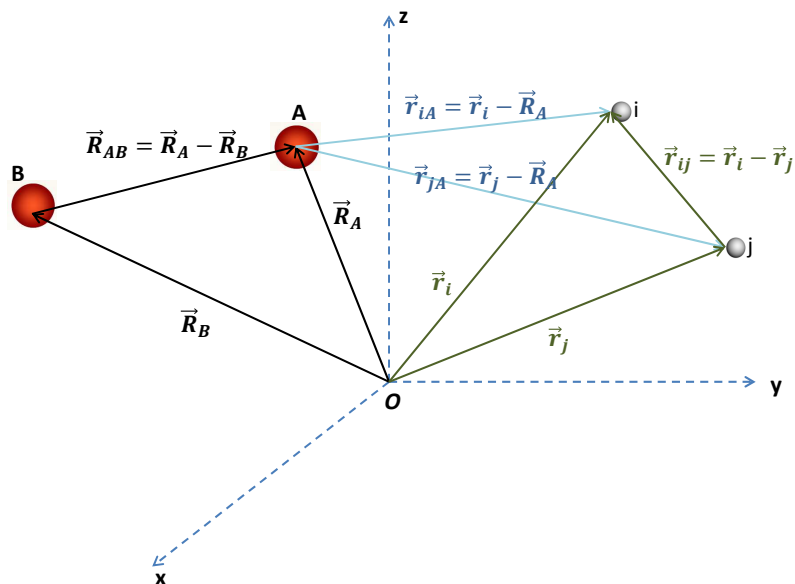


Figure 2.1: Representação de um sistema molecular com M núcleos e N elétrons, com A e B representando os núcleos atômicos e i e j os elétrons. As distâncias envolvidas são representadas por R_k e r_l .

Na equação (2.2), os termos (da esquerda para a direita) representam a energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, energia potencial entre elétrons e núcleos, energia potencial entre os núcleos e energia potencial entre os elétrons.

Aplicando esse operador na equação de Schrödinger ($\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R)$), pode-se separar esta equação em duas partes: uma eletrônica e outra nuclear. Essa distinção é uma das mais importantes dentro da área de Física Atômica e Molecular e é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer, que será descrita em detalhes na próxima seção.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)

Como se sabe, a massa dos núcleos é muito superior à dos elétrons ($m_e \approx \frac{1}{1840}m_N$). Baseando-se nesse fato, é que a ABO se concentra e torna os cálculos computacionais viáveis e largamente utilizados. A inércia do núcleo é muito maior que a dos elétrons, devido exatamente ao balanço de massas. Portanto, é plausível considerar que o movimento dos núcleos é negligenciável quando comparado ao movimento dos elétrons[52]. Por esse motivo, se pode desconsiderar os termos que levam em consideração a cinética nuclear[53]. A equação de Schrödinger pode ser então resolvida usando a seguinte expansão adiabática:

$$\psi(r, R) = \phi(r; R)\chi(R), \quad (2.3)$$

onde $\phi(r; R)$ representa a função de onda eletrônica, que depende das coordenadas dos elétrons (r) e parametricamente das coordenadas nucleares (R), enquanto $\chi(R)$ depende somente das coordenadas nucleares. Assim, a equação de Schrödinger total pode ser escrita como:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(r; R)\chi(R) = E\phi(r; R)\chi(R), \quad (2.4)$$

reescrevendo a equação (2.4), temos:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(r; R)\chi(R) - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi(r; R)\chi(R) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \phi(r; R)\chi(R) + \\ & \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(r; R)\chi(R) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(r; R)\chi(R) = E\phi(r; R)\chi(R). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Desenvolvendo o termo $\nabla_A^2 \phi(r; R)\chi(R)$ temos:

$$\nabla_A^2 \phi(r; R) \chi(R) = \nabla_A^2 (\phi(r; R)) \chi(R) + \nabla_A^2 (\chi(R)) \phi(r; R) + 2 \nabla_A (\phi(r; R)) \cdot \nabla_A (\chi(R)). \quad (2.6)$$

Como a função de onda eletrônica depende adiabaticamente das coordenadas nucleares, então o primeiro e o terceiro termo da equação (2.9) podem ser desprezados. Com isso é possível desacoplar a equação de Schrödinger original em duas outras: uma eletrônica dada por

$$-\frac{1}{2\phi(r; R)} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(r; R) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = -\epsilon(R), \quad (2.7)$$

e uma nuclear dada por

$$E + \frac{1}{\chi(R)} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(R) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = -\epsilon(R). \quad (2.8)$$

Esse desacoplamento é conhecido com a ABO. É importante ressaltar que, dentro da ABO, a equação nuclear só pode ser resolvida se conhecermos as soluções da equação de Schrödinger eletrônica para um amplo representativo conjunto de configurações nucleares.

Numericamente, torna-se viável a solução da parte eletrônica com a obtenção do termo $\epsilon(R)$ e a partir de então a substituição desse termo na parte nuclear para a descrição completa do sistema [53]. A equação nuclear ainda pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left[-\frac{1}{\chi(R)} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(R) - \underbrace{\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V(R)} + \epsilon(R) \right] \chi(R) = E(R) \chi(R). \quad (2.9)$$

ou, como para cada configuração nuclear é simples de se calcular o termo X , podemos escrever:

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(R) + V(R)\chi(R) = E\chi(R), \quad (2.10)$$

onde $V(R)$ é conhecido como potencial efetivo (que representa a SEP do sistema molecular), que representa todo o potencial ao qual o núcleo de fato está submetido. A seguir, descrevemos os métodos usados nesse trabalho para resolver a equação de Schrödinger eletrônica.

2.3 O Método Hartree-Fock

Para resolver a equação de Schrödinger eletrônica, devemos usar métodos numéricos eficazes, pois é praticamente impossível resolver analiticamente essa equação. Para tanto, no século passado a comunidade científica concentrou esforços em estudos de métodos computacionais que permitissem as soluções de tais equações. Como resultado desses esforços, surgiu o importante método denominado Hartree e Fock[53]. Para descrever esse método, primeiramente define-se a função de onda eletrônica para N elétrons pelo seguinte produto:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \Phi_i(r_i), \quad (2.11)$$

que representa o produto de funções de 1-elétron ou orbitais moleculares, comumente conhecida como produto de Hartree. Porém, essa equação fere um dos princípios da mecânica quântica, pois ela considera que os elétrons não são indistinguíveis (Princípio de Exclusão de Pauli). Assim, é necessário corrigi-la levando em conta não o produtório das funções puramente, mas levando em consideração o produtório das combinações. Se considerássemos dois elétrons, como por exemplo um sistema com o gás hélio puro, o certo seria representar a função de onda da seguinte forma:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2) - \Phi_1(r_2)\Phi_2(r_1). \quad (2.12)$$

Assim, o Princípio de Exclusão de Pauli é levado em consideração e a descrição da função de onda está quase que perfeitamente explicitada. Para descrever completamente o sistema do ponto de vista quântico ainda falta considerar os *spins* dos elétrons. O *spin* do elétron pode ser do tipo *up* ou *down* como bem conhecido na física e na química. Para representar o *spin up* utilizamos $\alpha(\omega)$ e para representar o *spin down* utilizamos $\beta(\omega)$. Com isso, a equação (2.21) pode ser escrita como:

$$\psi(x_1, x_2) = \tau_1(x_1)\tau_2(x_2) - \tau_1(x_2)\tau_2(x_1), \quad (2.13)$$

onde:

$$\tau_1(x_1) = \Phi_1(r_1)\alpha(\omega) \quad (2.14)$$

e

$$\tau_2(x_2) = \Phi_2(r_2)\beta(\omega). \quad (2.15)$$

Essa forma de expressar a função de onda gera duas conclusões: mais que dois elétrons não podem ocupar o mesmo orbital e os elétrons nunca podem ter números quânticos idênticos (princípio da exclusão de Pauli), o que condiz com todos os princípios da mecânica quântica. É interessante notar que basicamente as funções do onda estão sendo expressas como sendo uma soma do produto de funções antissimétricas. Assim, generalizando toda a discussão anterior, a representação dessas funções antissimétricas teremos:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \prod_{i=1}^N A\{\tau_i(x_i)\}, \quad (2.16)$$

onde A representa a função de onda como a diferença ou soma de dois produtos de Hartree. Para 2 elétrons essa equação pode ser escrita como a equação (2.22). Já para três elétrons, temos:

$$\begin{aligned} \psi(x_1, x_2, x_3) &= \tau_1(x_1)\tau_2(x_2)\tau_3(x_3) - \tau_1(x_2)\tau_2(x_1)\tau_3(x_3) + \tau_1(x_2)\tau_2(x_3)\tau_3(x_1) \\ &\quad - \tau_1(x_1)\tau_2(x_3)\tau_3(x_2) + \tau_1(x_3)\tau_2(x_1)\tau_3(x_2) - \tau_1(x_3)\tau_2(x_2)\tau_3(x_1) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Para N elétrons:

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \begin{vmatrix} \tau_1(x_1) & \tau_2(x_1) & \tau_3(x_1) & \cdots & \tau_N(x_1) \\ \tau_1(x_2) & \tau_2(x_2) & \tau_3(x_2) & \cdots & \tau_N(x_2) \\ \tau_1(x_3) & \tau_2(x_3) & \tau_3(x_3) & \cdots & \tau_N(x_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tau_1(x_N) & \tau_2(x_N) & \tau_3(x_N) & \cdots & \tau_N(x_N) \end{vmatrix}$$

Porém, esse determinante ainda não está normalizado. Para tanto é necessário multiplicar por $1/\sqrt{N!}$. Esse determinante é conhecido como determinante de Slater (DS):

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \tau_1(x_1) & \tau_2(x_1) & \tau_3(x_1) & \cdots & \tau_N(x_1) \\ \tau_1(x_2) & \tau_2(x_2) & \tau_3(x_2) & \cdots & \tau_N(x_2) \\ \tau_1(x_3) & \tau_2(x_3) & \tau_3(x_3) & \cdots & \tau_N(x_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tau_1(x_N) & \tau_2(x_N) & \tau_3(x_N) & \cdots & \tau_N(x_N) \end{vmatrix}$$

De forma suscinta, escrevemos:

$$\psi_{DS}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = A \left\{ \prod_{i=1}^N \tau_i(x_i) \right\}, \quad (2.18)$$

onde: $\tau_i(x_i) = \Phi_i(r_i)\alpha(\omega)$ ou $\Phi_i(r_i)\beta(\omega)$, $\Phi_i(r_i) = \sum_{j=1}^{N_{bases}} c_{ij}\Phi_{ij}(r_i)$.

Usando o método variacional e as funções determinantis (determinantes de Slater), podemos chegar na seguinte equação de Hartree-Fock Restrito:

$$f|\tau_i\rangle = e_i|\tau_i\rangle \quad (2.19)$$

onde f é o operador de Fock dado por:

$$f = h(1) + \sum_{b=1}^N [J_b(1) - K_b(1)], \quad (2.20)$$

com J_b e K_b sendo os operadores de coulomb e troca, respectivamente. O método Hartree-Fock (HF) é amplamente utilizado até hoje, porém em alguns casos não contempla perfeitamente a energia associada ao sistema, pois não leva em consideração a energia de correlação eletrônica do sistema. Por esse motivo, após o HF, outras teorias foram desenvolvidas a fim de contemplar essa energia. Uma das teorias advinda da mecânica quântica e que expressa muito bem diversos sistemas físicos é a teoria da perturbação, que leva em consideração um sistema mais próximo do real, ou seja, ela pode ser usada para recuperar a energia de correlação eletrônica do sistema. Na computação de sistemas físicos, a Teoria da Perturbação de Moller-Plesset (MP) corrigiu diversas divergências que ao longo dos anos foram aparecendo ao fazer uso do método HF. No sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Gás Nobre}$ foi necessário exatamente o MP para poder fazer o cálculo *ab initio* de forma a ter uma coerência experimental e teórica. Na próxima seção, o método MP será explicado.

2.4 A Teoria da Perturbação de Moller-Plesset (MP)

Para corrigir alguns aspectos (principalmente a energia de correlação eletrônica) que o método de Hartree-Fock não contempla, Christian Moller e Milton S. Plesset desenvolveram em 1934 um método que se baseia no HF acrescido da Teoria da Perturbação[54]. Nesse método, considera-se o Hamiltoniano conhecido acrescido de uma perturbação externa:

$$H = H_0 + \lambda V, \quad (2.21)$$

onde H_0 é o hamiltoniano conhecido, ou seja, no caso MP o hamiltoniano HF e V o potencial que perturba o sistema (λ se trata de um parâmetro perturbativo).

Para se ter uma consistência matemática, considera-se o potencial V sempre pequeno para que se possa expandir as energias e os autoestados do sistema em potências de λ :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \rightarrow H|n\rangle = E|n\rangle, \quad (2.22)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \quad (2.23)$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.24)$$

Aplicando o Hamiltoniano (2.63) nos autoestados (2.66) e usando (2.65) temos:

$$[\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}]|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} & [\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}][|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \dots] \\ & = [E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots][|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \dots] \quad (2.26) \end{aligned}$$

Juntando os termos de mesma potência em λ :

- λ^0 : $\hat{H}_{(0)}|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle \rightarrow \hat{H}_{(0)} - E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle = 0$;
- λ^1 : $\hat{H}_{(0)}|n^{(1)}\rangle + \hat{V}|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|n^{(0)}\rangle \rightarrow (\hat{H}_{(0)} - E_n^{(0)})|n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V})|n^{(0)}\rangle$
- λ^2 : $\hat{H}_{(0)}|n^{(2)}\rangle + \hat{V}|n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|n^{(0)}\rangle \rightarrow (\hat{H}_{(0)} - E_n^{(0)})|n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V})|n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|n^{(0)}\rangle$
- λ^3 : $(\hat{H}_{(0)} - E_n^{(0)})|n^{(3)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V})|n^{(2)}\rangle + E_n^{(2)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(3)}|n^{(0)}\rangle$

Utilizando a correção em primeira ordem (λ_1) teremos o MP1, em segunda ordem o MP2, em terceira ordem o MP3 e assim por diante. Neste trabalho, utilizamos o MP2, ou seja, correção em segunda ordem. Portanto vamos nos concentrar

na obtenção da energia em segunda ordem via teoria da perturbação. Os autoestados podem ser representados como uma combinação linear dos estados do hamiltoniano conhecido:

$$|n^{(2)}\rangle = \sum_m b_m |m^{(0)}\rangle, \quad (2.27)$$

Substituindo esse autoestado na correção em segunda ordem obtemos:

$$\sum_m b_m (\hat{H}_{(0)} - E_n^{(0)}) |m^{(0)}\rangle = \sum_m a_m (E_n^{(1)} - \hat{V}) |m^{(0)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle, \quad (2.28)$$

Multiplicando (2.71) por $\langle k^{(0)}|$:

$$\langle k^{(0)}| \left(\sum_m b_m (\hat{H}_{(0)} - E_n^{(0)}) |m^{(0)}\rangle = \sum_m a_m (E_n^{(1)} - \hat{V}) |m^{(0)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle \right), \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \sum_m b_m (\hat{H}_{(0)} - E_n^{(0)}) \langle k^{(0)}||m^{(0)}\rangle &= \sum_m a_m (E_n^{(1)} - \hat{V}) \langle k^{(0)}||m^{(0)}\rangle + \\ &E_n^{(2)} \langle k^{(0)}||n^{(0)}\rangle, \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$b_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) = a_k E_n^{(1)} - \sum_m a_m V_{km} + E_n^{(2)} \delta_{kn}. \quad (2.31)$$

A equação (2.73) sugere $k = n$:

$$b_n (E_n^{(0)} - E_n^{(0)}) = a_n E_n^{(1)} - \sum_m a_m V_{nm} + E_n^{(2)}, \quad (2.32)$$

$$0 = a_n E_n^{(1)} - \sum_m a_m V_{nm} + E_n^{(2)}. \quad (2.33)$$

Uma das possíveis soluções é $a_n = 0$ para os coeficientes. Com isso, usando $a_n = 0$:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} a_m V_{nm}. \quad (2.34)$$

Em primeira ordem em teoria da perturbação, utilizando o mesmo caminho é possível demonstra que:

$$a_k = \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} (k \neq n), \quad (2.35)$$

assim:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.36)$$

A equação (2.78) permite encontrar a correção de primeira ordem da energia de correlação eletrônica do sistema. A energia passa a ser então:

$$E_{total} = E_{HF} + E_{MP2}. \quad (2.37)$$

Para completar a discussão sobre os métodos de cálculos de estrutura eletrônica, é importante conhecer como as funções de base são construídas. A seção a seguir será dedicada a esse assunto.

2.5 As Funções de Base

Em química os orbitais moleculares podem ser descritos por funções matemáticas que representam a função de onda de cada elétron que compõe o sistema. Como se sabe, em física quântica, se calcula muito probabilidades. Por esse motivo os orbitais moleculares podem inclusive representar densidade de probabilidade. Em conjunto com o método Hartree-Fock ou teorias mais recentes, praticamente todos os sistemas moleculares podem ser descritos teoricamente. Daí o grande poder e importância que essa metodologia possui na ciência contemporânea.

Uma das primeiras bases utilizadas são conhecidas como *Slater-Type Orbitals* (STO). Em geral, representada na literatura como *STO-nG*, onde n representa o número de orbitais gaussianos (ϕ) utilizados para expandir a função de onda eletrônica do sistema molecular (gaussianas contraídas), ou seja [57]:

$$\psi_{STO-3G} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3, \quad (2.38)$$

com: $\phi_1 = \left(\frac{2\alpha_1}{\pi}\right) e^{-\alpha_1 r^2}$, $\phi_2 = \left(\frac{2\alpha_2}{\pi}\right) e^{-\alpha_2 r^2}$, $\phi_3 = \left(\frac{2\alpha_3}{\pi}\right) e^{-\alpha_3 r^2}$, onde os parâmetros $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, e c_1, c_2, c_3 são obtidos de tal forma que as gaussianas contraídas sobreponham o máximo os orbitais do tipo Slater. Porém as funções $STO - nG$ em geral representam bem sistemas com poucos elétrons (He_2, H_2). Assim, foi necessário gerar funções de bases mais robustas, com combinação de vários orbitais, o que só foi possível devido ao avanço computacional. Como se é sabido, os elétrons de valência são os que de fato participam das ligações químicas e baseando-se nesse princípio que foi então desenvolvida uma função de base que contempla sistemas eletrônicos com uma quantidade considerável de núcleos e elétrons: funções de base *split valence*, propostas por John Pople[57]. Sua representação geral é $X - YZG$, onde X representa o número de Gaussianas utilizadas para os elétrons de caroço, ou seja, que não estão na camada de valência, Y e Z os números de Gaussianas utilizadas nos orbitais de valência. Essas bases são extremamente utilizadas hoje em dia, porém existem sistemas como o estudado nesse trabalho que necessitam de orbitais adicionais que representem bem a difusão ou dispersão. Quando se trabalha com gases nobres em geral a dispersão está sempre envolvida. Por esse motivo se torna necessário para uma maior precisão na descrição e estudo do sistema as funções de base desenvolvidas por Thom H. Dunning Jr[58]. As funções de base aqui utilizada tem a nomenclatura $cc - pVnZ$. O termo $cc - p$ representa correlação consistente polarizada e V para indicar que existem apenas funções de base de valência. n representa o número de excitações consideradas ($n = \text{D}(\text{double}), \text{T}(\text{triple}), \text{Q}(\text{quadruple}), 5, \dots$). A função de base utilizada neste trabalho foi $aug - cc - pVTZ$, onde o termo aug mostra que foi utilizado funções de difusão.

Quando se faz o cálculo utilizando $aug - cc - pVTZ$ devido à contração das Gaussianas pode ocorrer uma falha que gera um pequeno erro nos cálculos do sistema atômico estudado, conhecido como erro de superposição de bases (do inglês *basis set superposition error* (BSSE))[59, 60]. Assim, é fundamental a utilização da

correção BSSE para que o cálculo seja o mais consistente possível, contemplando de forma mais coesa também a energia de dissociação. Essa correção basicamente está relacionada com o fato de quando se utiliza as funções de base para um sistema com duas moléculas (A e B) como é o caso desse trabalho, para se calcular a energia de interação usa-se:

$$V_{AB}(\vec{R}) = E_{AB}(\vec{R}, AB) - E_A(\vec{R}, A) - E_B(\vec{R}, B), \quad (2.39)$$

onde $E_{AB}(\vec{R}, AB)$ é a energia da espécie $A-B$ usando a função de base para $A-B$, $E_A(\vec{R}, A)$ é a energia da espécie A usando a função de base para a espécie A e $E_B(\vec{R}, B)$ é a energia da espécie B usando a função de base para a espécie B . Esse cálculo em geral leva ao erro BSSE. Para corrigir isso, utiliza-se a correção conhecida como Correção de Contrapeso (do inglês *Counterpoise Correction (cc)*)[59, 60]. Para tanto, a energia de interação com essa correção possui a seguinte equação:

$$V_{AB}^{cc}(\vec{R}) = E_{AB}(\vec{R}, AB) - E_A(\vec{R}, AB) - E_B(\vec{R}, AB), \quad (2.40)$$

onde se utiliza as funções de base da espécie $A-B$ em todas as situações. Portanto, para a obtenção de um estudo teórico mais preciso foi utilizado a correção BSSE neste trabalho.

2.5.1 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

O Problema de Dois Corpos

Considere um sistema de dois corpos de tal forma que M_1 represente o peróxido de hidrogênio e M_2 o gás nobre. As distâncias R_1 e R_2 mostram as distâncias em relação à origem do sistema de coordenadas e R_{12} as distâncias relativas entre M_1 e M_2 .

O Hamiltoniano clássico para o sistema pode ser representado por:

$$H = \frac{1}{2M_1}P_1^2 + \frac{1}{2M_2}P_2^2 + V(R_1, R_2), \quad (2.41)$$

sendo $P_1 = M_1\dot{R}_1$ e $P_2 = M_2\dot{R}_2$ os momentos lineares de M_1 e M_2 , respectivamente. Considerando as coordenadas do Centro de Massa (CM) e da posição relativa entre os dois corpos temos:

$$R_{CM} = \frac{M_1R_1 + M_2R_2}{M_1 + M_2}, \quad (2.42)$$

onde:

$$R_{12} = R_1 - R_2. \quad (2.43)$$

Trabalhando com as duas equações pode-se chegar em:

$$R_1 = R_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2}R_{12} \quad (2.44)$$

e

$$R_2 = R_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2}R_{12}. \quad (2.45)$$

A energia cinética (T) do hamiltoniano pode então ser expressa por:

$$T = \frac{1}{2}M_1\dot{R}_1^2 + \frac{1}{2}M_2\dot{R}_2^2. \quad (2.46)$$

Substituindo as expressões de R_1 e R_2 na expressão de energia cinética, obtêm-se:

$$T = \frac{1}{2M_1 + 2M_2}P_{CM}^2 + \frac{1}{2\mu}P_{12}^2. \quad (2.47)$$

O operador hamiltoniano total do sistema fica:

$$\hat{H} = -\overbrace{\frac{1}{2M_1 + 2M_2}\nabla_{CM}^2}^{\hat{H}_{CM}} - \underbrace{\frac{1}{\mu}\nabla_{12}^2 + \hat{V}(R_1, R_2)}_{\hat{H}_{int}}. \quad (2.48)$$

Dessa forma, podemos escrever a equação de Schrödinger nuclear como:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\chi(R_{CM}, R_{12}) = E\chi(R_{CM}, R_{12}). \quad (2.49)$$

Separando a função de onda nuclear (coordenada internuclear e do centro de massa), temos:

$$\chi(R_{CM}, R_{12}) = \sigma_{int}(R_{12})\phi(R_{CM}) \quad (2.50)$$

Substituindo (2.49) em (2.50) obtemos:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\sigma_{int}(R_{12})\phi(R_{CM}) = E\sigma_{int}(R_{12})\phi(R_{CM}). \quad (2.51)$$

Separando (2.49):

$$\sigma_{int}(R_{12})\hat{H}_{CM}\phi(R_{CM}) + \phi(R_{CM})\hat{H}_{int}\sigma_{int}(R_{12}) = E\sigma_{int}(R_{12})\phi(R_{CM}). \quad (2.52)$$

Dividindo a equação (2.52) por $\sigma_{int}(R_{12})\phi(R_{CM})$, teremos:

$$\underbrace{\frac{1}{\phi(R_{CM})}\hat{H}_{CM}\phi(R_{CM})}_{E_{trans}} + \underbrace{\frac{1}{\sigma_{int}(R_{12})}\hat{H}_{int}\sigma_{int}(R_{12})}_{E_{int}} = E. \quad (2.53)$$

Assim:

$$\hat{H}_{CM}\phi(R_{CM}) = E_{trans}\phi(R_{CM}), \quad (2.54)$$

$$\hat{H}_{int}\sigma(R_{12}) = E_{int}\sigma(R_{12}). \quad (2.55)$$

Abrindo a equação (2.54), teremos:

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2\sigma_{int}(R_{12}) + V(R_{12})\sigma_{int}(R_{12}) = E_{int}\sigma_{int}(R_{12}). \quad (2.56)$$

Como estamos representando apenas com a energia potencial V depende somente da distância internuclear (simetria esférica), então, da seguinte forma podemos escrever os operadores cinéticos em coordenadas esféricas. Com isso:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \sigma_{int}(R_{12}) = E_{int} \sigma_{int}(R_{12}). \quad (2.57)$$

onde:

$$\frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} = -\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}. \quad (2.58)$$

σ_{int} pode ser expresso em função dos harmônicos esféricos e o hamiltoniano fica completamente expresso como:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \psi(R_{12}) Y_l^m(\theta, \phi) \\ & = E_{int} \psi(R_{12}) Y_l^m(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (2.59)$$

Como $\hat{L}^2 Y_m^l(\theta, \phi) = J(J+1) Y_m^l(\theta, \phi)$, temos:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{d^2\psi(R_{12})}{dR_{12}^2} - \frac{2}{R_{12}} \frac{d\psi(R_{12})}{dR_{12}} - \frac{J(J+1)\psi(R_{12})}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12})\psi(R_{12}) \right] \\ & = E_{int} \psi(R_{12}). \end{aligned} \quad (2.60)$$

Usando $F(R_{12}) = R_{12}\psi(R_{12})$ na equação (2.60):

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 F(R_{12})}{dR_{12}^2} + \overbrace{\left[\frac{J(J+1)}{2\mu R_{12}^2} + V(R_{12}) \right]}^{V_{ef}} F(R_{12}) = E_{int} F(R_{12}). \quad (2.61)$$

Multiplicando a equação (2.61) por $F^*(R_{12})$ e integrando em dR_{12} :

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty F^*(R_{12}) \frac{d^2 F(R_{12})}{dR_{12}^2} dR_{12} + \int_0^\infty F^*(R_{12}) V_{ef} F(R_{12}) dR_{12} \\ & = \int_0^\infty F^*(R_{12}) E_{int} F(R_{12}) dR_{12}, \end{aligned} \quad (2.62)$$

que fica:

$$-\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty F^*(R_{12}) \frac{d^2 F(R_{12})}{dR_{12}^2} dR_{12} + \int_0^\infty F^*(R_{12}) V_{ef} F(R_{12}) dR_{12} = E_{int}. \quad (2.63)$$

Expandindo a função de onda nuclear $F(R_{12})$ como uma combinação linear de funções $f_j(R_{12})$, linearmente independentes, temos:

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(R_{12}) \quad (2.64)$$

onde c_j são os coeficientes da expansão e $f_j(R_{12})$ são funções de bases conhecidas. Substituindo a equação (2.64) em (2.61), obtemos:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \frac{df_i^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_j(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} + \int_0^\infty c_i^* c_j f_i^*(R_{12}) V_{ef} f_j(R_{12}) dR_{12} \\ & = E_{int}. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Assim, considerando que as séries sejam convergentes, temos:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \int_0^\infty \frac{df_i^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_j(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} + c_i^* c_j \int_0^\infty f_i^*(R_{12}) V_{ef} f_j(R_{12}) dR_{12} \\ & = E_{int}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Na forma matricial:

$$c_1^* \quad c_2^* \quad \cdots \quad c_n^* \quad T \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_n^* \end{bmatrix} V \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = E_{int},$$

de forma condensada:

$$\begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_n^* \end{bmatrix} H \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = E_{int}$$

ou[53]:

$$c^\dagger H c = E_{int} \quad (2.67)$$

onde H é o operador hamiltoniano ($H = T + V$). T e V são as matrizes energia cinética e potencial, respectivamente:

$$T = \begin{bmatrix} \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_1^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_1(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_1^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_n(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_n^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_1(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_n^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_n(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} \end{bmatrix}$$

e

$$V = \begin{bmatrix} \int_0^\infty f_1^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_1(R_{12}) dR_{12} & \cdots & \int_0^\infty f_1^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_n(R_{12}) dR_{12} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^\infty f_n^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_1(R_{12}) dR_{12} & \cdots & \int_0^\infty f_n^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_n(R_{12}) dR_{12} \end{bmatrix}.$$

Multiplicando c na equação (2.67) temos:

$$c c^\dagger H c = E_{int} c \quad (2.68)$$

e

$$Hc = E_{int}c. \quad (2.69)$$

O problema se reduz a uma equação de autovalores e autovetores, possibilitando o cálculo computacional dos coeficientes c_{ij} . Nesse trabalho, as integrais envolvidas nos elementos da hamiltoniana nuclear (cinética mais potencial) foram resolvidas via método DVR (do inglês "Discrete Variable Representation")[65]

Capítulo 3

Obtenção das Superfícies de Energia

Potencial do Complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$

3.1 O Desenvolvimento do Sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$

Nessa seção, apresentamos as estratégias adotadas para determinar as configurações geométricas do complexo H_2O_2 -GN. Essas configurações foram usadas com dados de entrada (inputs) para resolver a equação de Schrödinger eletrônica desse sistema via código computacional Gaussian03[55]. A ideia aqui é obter Superfícies de Energia Potencial para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$ observando o caráter quiral da molécula de peróxido de hidrogênio. Essa característica é fundamental para descrever o complexo em estudo.

Para entendermos bem como todos os *inputs* foram montados, a análise da figura 3.1 a seguir se torna fundamental.

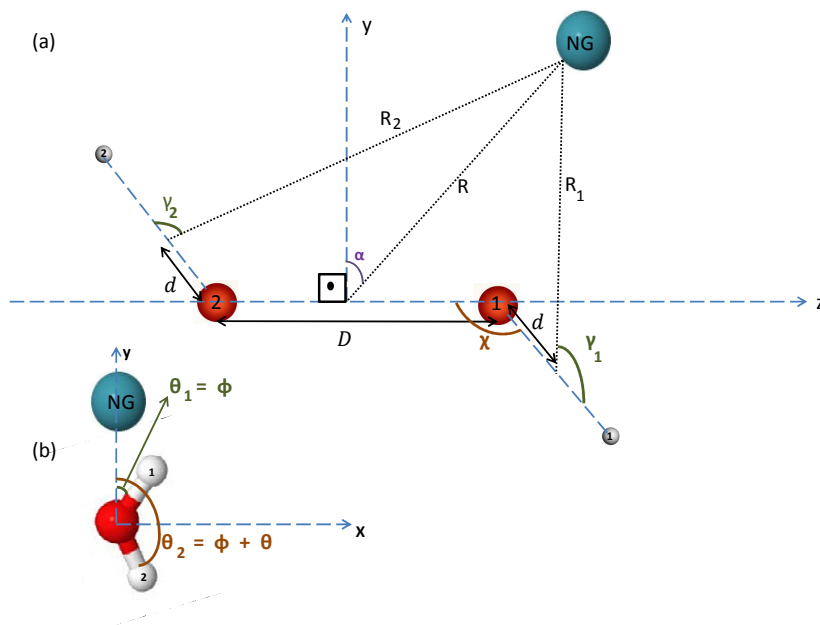


Figure 3.1: Representação esquemática das interações envolvendo o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$.

Os átomos (1) e (2) em cinza representam os átomos de hidrogênio, enquanto os átomos representados em vermelho representam os de oxigênio, enquanto os gases nobres estão representados na figura pela cor azul. Os átomos de oxigênio são considerados sempre fixos a uma distância $D = 1.45 \text{ \AA}$ entre si (distância de equilíbrio). A ligação O-H se dá aqui de tal forma a perpetuar a distância entre os átomos envolvidos de 0.966 \AA entre si por um motivo que será explicado nas seções seguintes.

Os ângulos θ_1 e θ_2 representam os ângulos entre as ligações O-H e o eixo y . O ângulo α representa o ângulo formado entre a reta que liga o gás nobre e o centro das coordenadas do sistema e o eixo y .

O ângulo formado entre o eixo O-H e o eixo O-O é fixo e vale $\chi = 108^\circ$ (configuração de equilíbrio). O centro de coordenadas do sistema é justamente o ponto médio do eixo O-O. O eixo z das coordenadas cartesianas passa exatamente

por esse eixo. O átomo de gás nobre, representado a uma distância R do centro de coordenadas do sistema, se encontra no plano yz e os átomos de hidrogênio podem estar fora do desse plano.

Nas ligações O-H¹ e O-H² existem uma distância $d = 0.3 \text{ \AA}$ que representa aproximadamente o centro da ligação entre os átomos O e H. As distâncias R_1 e R_2 representam as distâncias entre o gás nobre e esses centros.

Com esses parâmetros podemos então entender como o problema foi entendido e desenvolvido. O critério utilizado para escolher qual o melhor nível de cálculo e base foi o de calcular as energias e geometrias do complexo H₂O₂-GN variando os níveis de cálculos e bases. O nível de cálculo e base que produziram resultados que mais se aproximaram dos dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura, foram os escolhidos para descrever todos os complexos H₂O₂ + GN.

Para gerar todas as possíveis configurações geométricas do sistema H₂O₂ isolado, construímos um código computacional (veja apêndice A). Esse programa gera como *output* justamente as posições em que se encontram os átomos de oxigênio e hidrogênio em coordenadas cartesianas, bem como o cabeçalho necessário para o devido cálculo via pacote computacional Gaussian, que será explorado no próximo capítulo. Para tanto, consideramos que os átomos de oxigênio se encontram, respectivamente, nos pontos $(0,0,-0.725)$ e $(0,0,0.725)$ e os átomos de Hidrogênio H¹ e H² em z estarão sempre na mesma posição: $(0,0,0.725+0.966.\cos(180^\circ - \chi))$, $(0,0,-0.725-0.966.\cos(180^\circ-\chi))$, respectivamente; porém em y e x variam de acordo com os ângulos θ_1 e θ_2 . O ângulo θ_1 varia de 0° a 180° com passo de 10° e o ângulo θ_2 varia de 0° a 180° com o mesmo passo. Os arquivos gerados pelo nosso programa podem ser lidos por um outro código que construímos em linguagem script-shell (veja script no apêndice C). Dessa forma, foi possível gerar cada entrada para o programa gaussian de forma separada.

Após todos os testes com o peróxido de hidrogênio puro, foi possível então partir para cálculos levando em consideração a influência dos gases nobres sobre a molécula H₂O₂. O programa usado para o sistema acrescido do gás nobre é semel-

hante ao descrito no apêndice A e o mesmo está descrito no apêndice B.

Os gases nobres utilizados (He, Ne, Ar, Kr, Xe) estão sempre a uma distância R do centro de coordenadas do sistema, variando de 2.0 Å a 5.0 Å com um passo de 0.1 Å. Para o ângulo α foi elaborado programas separados para cada valor do ângulo α já descrito anteriormente ($\alpha = 0^\circ$ a 90° , com passo de 10°). Utilizando também a linguagem *shell-script* (veja apêndice D), faz-se o mesmo processo anterior para obter os *inputs* necessários para o cálculo via programa computacional Gaussian.

3.2 A Representação Geométrica do Sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$

Para a devida montagem do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$ é necessário a análise geométrica do mesmo, como descrito nos programas mostrados nos apêndices A e B. Basicamente para se analisar os aspectos eletrônicos e dinâmicos do sistema é primordial o entendimento geométrico, levando em consideração os ângulos e distâncias envolvidos, para que possamos construir uma SEP acurada que contemple todas as interações possíveis do complexo em estudo. Observando a Figura 3.1, percebe-se que existem basicamente 8 variáveis fundamentais: R , R_1 , R_2 , γ_1 , γ_2 , θ_1 , θ_2 e α ; e 3 parâmetros igualmente fundamentais: χ , D e d , definidos na seção anterior. Abaixo, segue a explicação de como as variáveis e parâmetros se relacionam matematicamente.

Basicamente se trata de um sistema em três dimensões. Portanto, podemos levar em consideração os três eixos nesse tipo de abordagem: x , y e z . Assim, podemos representar as 8 variáveis projetadas nos três eixos. Os dois átomos de oxigênio estarão sempre no eixo z e o gás nobre sempre no plano yz . Porém, os átomos de hidrogênio poderão ter contribuições em x . Baseando-se nesses fatos, é perceptível que as variáveis R_1 , R_2 , γ_1 , γ_2 dependerão de contribuições nos três eixos.

3.2.1 Representação em 3-D da geometria do problema

Analisando a Figura 3.2, é possível perceber que é primordial a determinação de r , b_1 e b_2 para então determinar os valores de R_1 e R_2 . Tem-se na figura 3.2(b) um triângulo retângulo do qual podemos obter as seguintes relações trigonométricas:

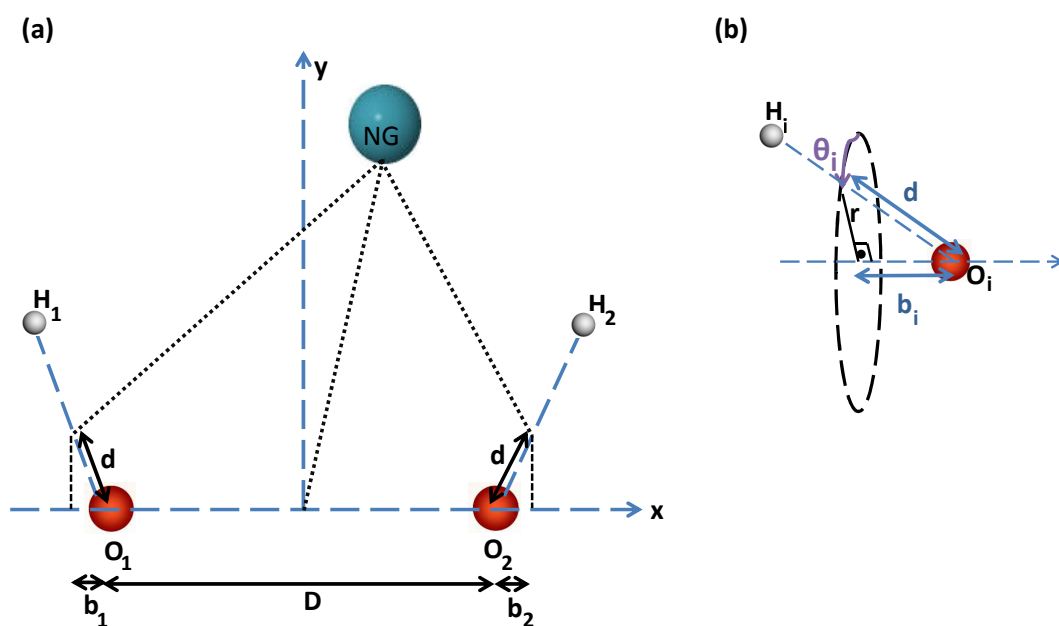


Figure 3.2: Representação em 3-D do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$.

$$\text{sen}(180 - \chi) = \frac{r}{d} \rightarrow r = d \text{sen}(180 - \chi) = d \text{sen}(\chi) \quad (3.1)$$

$$\text{cos}(180 - \chi) = \frac{b_1}{d} \rightarrow b_1 = d \text{cos}(180 - \chi) = b_2 \rightarrow b_1 = b_2 = -d \text{cos}(\chi). \quad (3.2)$$

Assim, pode-se deduzir a partir da Figura 3.2(a) que as componentes x , y e z de R_1 são:

$$x_1 = r \operatorname{sen}(\theta_1) \quad (3.3)$$

$$y_1 = R \cos(\alpha) - r \cos(\theta_1) \quad (3.4)$$

$$z_1 = -b_1 - \frac{D}{2} + R \operatorname{sen}(\alpha) \quad (3.5)$$

e de R_2 :

$$x_2 = r \operatorname{sen}(\theta_2) \quad (3.6)$$

$$y_2 = R \cos(\alpha) - r \cos(\theta_2) \quad (3.7)$$

$$z_2 = b_2 + \frac{D}{2} - R \operatorname{sen}(\alpha). \quad (3.8)$$

Ambas as posições estão relacionadas com as posições relativas GN- H_i , onde i representa o hidrogênio 1 ou 2. Com essa consideração e utilizando o teorema de pitágoras temos que:

$$R_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}. \quad (3.9)$$

Da mesma forma as equações de (3.3) a (3.8) podem ser reescritas da forma:

$$x_i = r \operatorname{sen}(\theta_i) \quad (3.10)$$

$$y_i = R \cos(\alpha) - r \cos(\theta_i) \quad (3.11)$$

$$z_i = (-1)^i \left(b_i + \frac{D}{2} - R \operatorname{sen}(\alpha) \right). \quad (3.12)$$

Para a determinação de γ_1 e γ_2 a situação geométrica se torna um pouco mais complexa. Para facilitar a determinação de gama 1 e 2, representamos as Figuras 3.3 e 3.4.

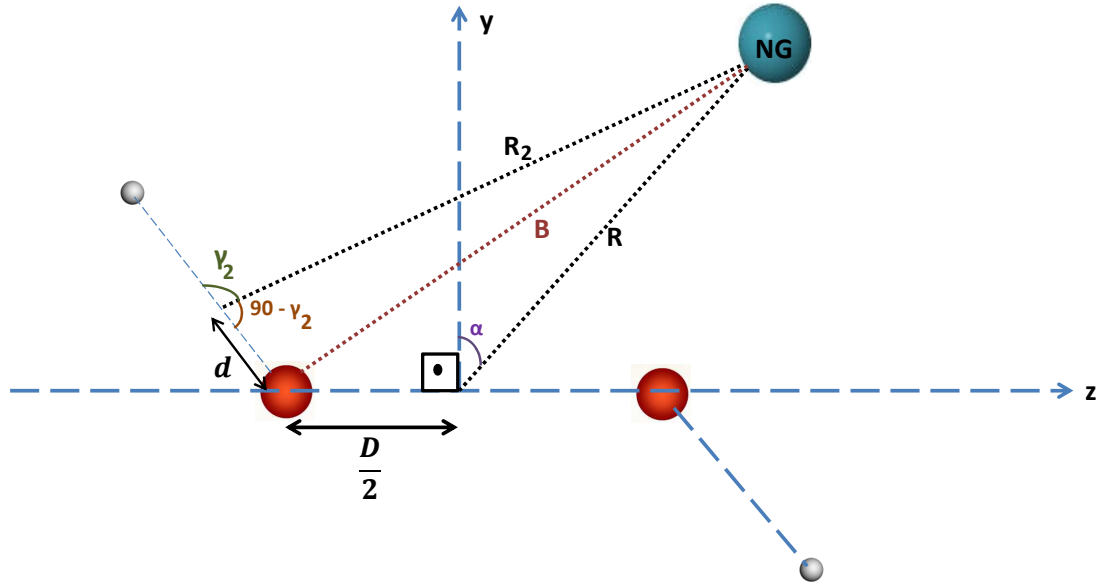


Figure 3.3: Representação esquemática para a análise de γ_1 .

Usando a lei dos cossenos para os dois triângulos descritos na Figura 3.3, podemos obter as seguintes relações:

$$B^2 = R_2^2 + d^2 - 2R_2d\cos(180 - \gamma_2) \quad (3.13)$$

$$B^2 = \left(\frac{D}{2}\right)^2 + R^2 - 2R\frac{D}{2}\cos(90 + \alpha), \quad (3.14)$$

igualando as equações (3.13) e (3.14) tem-se então que:

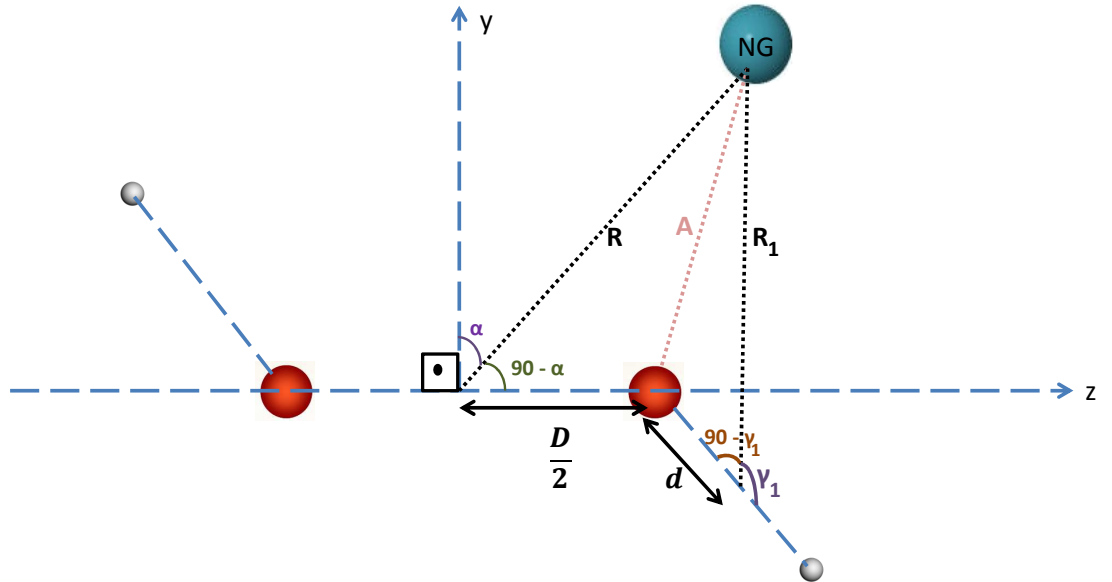


Figure 3.4: Representação esquemática para a análise de γ_2 .

$$\frac{D^2}{4} + R^2 + RD\cos(90 - \alpha) = R_2^2 + d^2 - 2R_2d\cos(180 - \gamma_2) \quad (3.15)$$

$$\frac{D^2}{4} + R^2 + RD\sin(\alpha) = R_2^2 + d^2 + 2R_2d\cos(\gamma_2) \quad (3.16)$$

$$\cos(\gamma_2) = \frac{(R^2 - R_2^2) + (\frac{D^2}{4} - d^2 + RD\sin(\alpha))}{2R_2d}. \quad (3.17)$$

Utilizando também a lei dos cossenos na Figura 3.4, concluímos que:

$$A^2 = R_1^2 + d^2 - 2R_1d\cos(180 - \gamma_1) \quad (3.18)$$

$$A^2 = \left(\frac{D}{2}\right)^2 + R^2 - 2R\frac{D}{2}\cos(90 - \alpha) \quad (3.19)$$

$$\frac{D^2}{4} + R^2 + RD\cos(90 + \alpha) = R_1^2 + d^2 - 2R_1d\cos(180 - \gamma_2) \quad (3.20)$$

$$\frac{D^2}{4} + R^2 - R.D.\text{sen}(\alpha) = R_1^2 + d^2 + 2.R_1.d.\cos(\gamma_2) \quad (3.21)$$

$$\cos(\gamma_1) = \frac{(R^2 - R_1^2) + \left(\frac{D^2}{4} - d^2 - RD\text{sen}(\alpha)\right)}{2R_1d}. \quad (3.22)$$

Generalizando os resultados de γ_1 e γ_2 e utilizando o princípio fundamental da trigonometria, temos que:

$$\cos(\gamma_i) = \frac{(R^2 - R_i^2) + \left(\frac{D^2}{4} - d^2 + (-1)^i RD\text{sen}(\alpha)\right)}{2R_i d}, \quad (3.23)$$

$$\text{sen}^2(\gamma_i) = 1 - \cos^2(\gamma_i). \quad (3.24)$$

3.3 Representação da Superfície de Energia Potencial

Para descrever corretamente as interações envolvidas no complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$, temos que levar em consideração dois fatores importantes: as interações externas e internas do sistema em estudo. As interações externas se aplicam às interações $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$, mais especificamente com as ligações GN-OH e GN-OO. As interações internas estão relacionadas com os quatro átomos da molécula de peróxido de hidrogênio (movimentos torsionais das ligações O-H). Atentando inicialmente à torção do H_2O_2 , pode-se perceber que as características fundamentais da molécula reproduzem o espectro de absorção de infra-vermelho[20, 25]. Com isso, como já se é sabido largamente na literatura[18, 20, 25], a função que descreve muito bem esse comportamento e evidencia a interação interna (V_{int}) pode ser expressa pela seguinte forma analítica:

$$V_{int}(\theta) = a_0 + a_1.\cos(\theta) + a_2.\cos(2\theta), \quad (3.25)$$

onde θ representa o ângulo diedral formado pelo conjunto H(1)-O(1)-O(2)-H(2) ($\theta = \theta_1 - \theta_2$), a_0 uma constante que em geral é nula (representa apenas um valor de referência) e a_1 e a_2 são parâmetros que quando ausentes de influências externas são constantes. Porém, nesse caso como temos um gás nobre que pode influenciar o arranjo de elétrons (em geral, quando se trata de gás nobre se tem dispersão envolvida[24]), esses parâmetros podem depender ainda das variáveis R e α que definem o posicionamento do átomo de gás nobre:

$$a_1 \rightarrow E_1(R, \alpha) \quad (3.26)$$

$$a_2 \rightarrow E_2(R, \alpha). \quad (3.27)$$

Assim, a equação (3.25) pode então ser reescrita como:

$$V_{int}(R, \theta, \alpha) = a_0 + E_1(R, \alpha)\cos(\theta) + E_2(R, \alpha)\cos(2\theta) \quad (3.28)$$

$E_1(R, \alpha)$ e $E_2(R, \alpha)$ podem ser expressos por:

$$E_1(R, \alpha) = a_1 + b_1 \cdot e^{-c_1 \cdot R} [f_{10} + f_{11} \cdot \cos(\alpha) + f_{12} \cdot \cos(2\alpha)] \quad (3.29)$$

$$E_2(R, \alpha) = a_2 + b_2 \cdot e^{-c_1 \cdot R} [f_{10} + f_{11} \cdot \cos(\alpha) + f_{12} \cdot \cos(2\alpha)], \quad (3.30)$$

onde: a_1 e a_2 representam os valores de equilíbrio do H_2O_2 dados pela equação (3.25), b_1 , b_2 , c_1 e c_2 representam a amplitude e alcance de mudanças devido à presença do gás nobre.

Até então analisou-se o processo de interação GN- H_2O_2 quanto à torção. Porém, as próprias ligações O-O (U_{O-O}) e O-H (U_{O-H}) podem sofrer a influência desse agente externo. É exatamente sobre isso que se trata a influência externa acima proposta. Dessa forma, podemos escrever:

$$V_{ext}(R, \alpha, \theta_1, \theta_2) = U_{O-O}(R) + U_{O-H}(R_1) + U_{O-H}(R_2), \quad (3.31)$$

que propõe a dependência da posição das ligações O-H e o do gás nobre. $U_{O-O}(R)$ é a parte do potencial que retrata a interação NG-OO, $U_{O-H}(R_1)$ a interação NG-OH(1) e $U_{O-H}(R_2)$ a interação NG-OH(2).

A grandes distâncias, em geral a força entre duas moléculas ou entre átomo-molécula ou entre átomo-átomo é atrativa e conhecida como forças de *London* ou de *van der Waals*. A medida que a distância se torna consideravelmente pequena, a força passa a ser repulsiva devido justamente à proximidade dos elétrons em detrimento aos respectivos núcleos. A essas distâncias menores, a força é chamada força de troca advinda do princípio de exclusão de Pauli. Um modelo matemático que representa bem essa situação é o modelo de Lennard-Jones (LJ)[61]:

$$U(R) = \epsilon \left(\frac{6}{n-6} \left[\frac{R_{eq}}{R} \right]^n - \frac{n}{n-6} \left[\frac{R_{eq}}{R} \right]^6 \right). \quad (3.32)$$

Em geral, n é usado como 12. Porém existem casos especiais, como o aqui abordado, que se torna necessário utilizar alguns parâmetros para evidenciar o problema físico de forma mais acurada. Quando se trata de gás nobre, se pensa em dispersão[62] (Pelo fato de os orbitais eletrônicos estarem muito bem descritos para os gases nobres, dificilmente ele reagirá no sistema. Por esse motivo a dispersão é algo extremamente envolvido quando se trata do referido gás). E é esse o fato que nos leva a estudar o sistema em termos de formas analíticas mais acuradas com a do tipo Improved Lennard Jones (ILJ)[41, 63]:

$$U(R) = \epsilon \left(\frac{6}{n-6} \left[\frac{R_m}{R} \right]^n - \frac{n}{n-6} \left[\frac{R_m}{R} \right]^6 \right), \quad (3.33)$$

onde R_m é a posição de mínima energia e nessa localização tem-se a energia ϵ , $n = \beta + 4.(R/R_m)^2$ e R a variável distância que liga os gases nobres ao centro da ligação O-O da molécula H_2O_2 . Pela simetria da ligação O-O, o centro da interação se dá exatamente no ponto médio dessa ligação. Por esse motivo, R_m tem um valor constante para cada gás nobre considerado a fim de se ter uma descrição da distribuição eletrônica do tipo esférica. Porém nas ligações O-H, o centro da

ligação não é no ponto médio da mesma. Por isso, a distribuição eletrônica terá uma descrição elipsoidal, levando em consideração a dependência em α . Dessa forma, fisicamente se torna interessante analisar o problema por meio da polarização medida a partir dos ângulos γ_1 e γ_2 , como pode ser visto na Figura 3.1.

Afim de levar em conta o fator da polarização nas ligações O-H, é interessante realizar as seguintes mudanças:

$$\epsilon \rightarrow \epsilon = \epsilon_{\parallel} \cos^2(\gamma_i) + \epsilon_{\perp} \sin^2(\gamma_i) \quad (3.34)$$

$$R_m \rightarrow R_m = R_{m\parallel} \cos^2(\gamma_i) + R_{m\perp} \sin^2(\gamma_i), \quad (3.35)$$

onde \parallel e \perp representam os valores de R_m e ϵ na direção paralela e perpendicular da ligação O-H, respectivamente. Portanto, $U_{O-O}(R)$, $U_{O-H}(R_1)$ e $U_{O-H}(R_2)$ serão representadas pelos potenciais de ILJ, porém com as devidas alterações nas expressões para n , R_m e ϵ :

- $U_{O-O}(R)$: R_{mOO} , ϵ_{OO} e $n_{OO} = \beta + 4.(R/R_{mOO})^2$;
- $U_{O-H}(R_1)$: R_{mOH} , ϵ_{OH} e $n_{OH} = \beta + 4.(R_1/R_{mOH})^2$;
- $U_{O-H}(R_2)$: R_{mOH} , ϵ_{OH} e $n_{OH} = \beta + 4.(R_2/R_{mOH})^2$.

3.4 A análise da Dinâmica dos Sistemas em Estudo

Uma vez determinadas e ajustadas as formas analíticas (SEP) que governam o movimento dos núcleos dos sistemas em estudo, podemos descrever a dinâmica desses sistemas. Para tanto devemos resolver a equação de Schrodinger nuclear usando as SEPs correspondentes para cada sistema em estudo.

As energias rovibracionais $E_{v,J}$, onde v e J , representam respectivamente a vibração e os números quânticos rotacionais, estão relacionadas com as constantes espectroscópicas pela seguinte equação[64]:

$$\begin{aligned}
E_{v,J} = & \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots + \\
& + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots \quad (3.36)
\end{aligned}$$

Substituindo as energias ro-vibracionais $E(v, J)$, para $v = 0, 1, 2$ e 3 (e $j=0$ e 1), obtidas através da solução da equação de Schrödinger nuclear (resolvidas aqui via método DVR[65]), podemos determinar as constantes espectroscópicas ro-vibracionais pelas seguintes expressões:

$$\omega_e = \{141[E(1, 0) - E(0, 0)] - 93[E(2, 0) - E(0, 0)] + 23[E(3, 0) - E(1, 0)]\}/24$$

$$\omega_e x_e = \{13[E(1, 0) - E(0, 0)] - 11[E(2, 0) - E(0, 0)] + 3[E(3, 0) - E(1, 0)]\}/4$$

$$\omega_e y_e = \{3[E(1, 0) - E(0, 0)] - 3[E(2, 0) - E(0, 0)] + [E(3, 0) - E(1, 0)]\}/6 \quad (3.37)$$

$$\alpha_e = \{-12[E(1, 1) - E(0, 1)] + 4[E(2, 1) - E(0, 1)] + 4\omega_e - 23\omega_e y_e\}/8$$

$$\gamma_e = \{-2[E(1, 1) - E(0, 1)] + [E(2, 1) - E(0, 1)] + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e\}/8$$

A segunda abordagem utilizada para encontrar as constantes espectroscópicas, foi o método de Dunham[65].

Para encontrar as constantes espectroscópicas ro-vibracionais, via método de Dunham, expressamos o potencial de uma sistema diatômico qualquer dado pela seguinte expansão:

$$\dots \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4 V}{dR^4} \right)_{R_e} (R - R_e)^4 + \dots, \quad (3.38)$$

ou:

$$V = hca_0\xi^2(1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + \dots), \quad (3.39)$$

com $\xi = (R - R_{eq})/R_{eq}$.

Relacionando as equações (3.39) e (3.40), obtemos as constantes espectroscópicas rovibracionais dada abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 &= hca_0\xi^2 \\ \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3} \right)_{R_e} (R - R_e)^3 &= hca_0a_1\xi^3 \\ \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4V}{dR^4} \right)_{R_e} (R - R_e)^4 &= hca_0a_2\xi^3 \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \end{aligned} \quad (3.40)$$

A partir dessas equações podemos mostrar que:

$$a_n = \frac{1}{hca_0(n+2)!} \frac{d^{(n+2)}V}{dR^{(n+2)}} R_e^{n+2}, n \geq 1. \quad (3.42)$$

Resolvendo a equação de Schrödinger nuclear, com o potencial descrito pela equação (3.40), pode-se relacionar as constantes espectroscópicas ro-vibracionais com os coeficientes c_n através das seguintes equações:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2c\mu R_{eq}^2} \quad (3.43)$$

$$f_n = \frac{d^{(n+2)}V}{dR^{(n+2)}} R_{eq}^{n+2} \quad (3.44)$$

$$c_1 = (R_e f_3)/(12(\pi^2)(c^2)(we^2)(\mu)) \quad (3.45)$$

$$c_2 = ((re^2)f_4)/(48(\pi^2)(c^2)(we^2)(\mu)) \quad (3.46)$$

$$c_3 = ((re^3)f_5)/(240\pi^2 c^2 we^2 \mu) \quad (3.47)$$

$$c_4 = ((re^4)f_6)/(1440(\pi^2)(c^2)(we^2)(\mu)) \quad (3.48)$$

$$c_5 = ((re^5)f_7)/(10080(\pi^2)(c^2)(we^2)(\mu)) \quad (3.49)$$

conclui-se que as constantes espectroscópicas podem ser calculadas por:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{|f_2|}{\mu}}, \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} \omega_e x_e = & (B_e/8)((15(1 + (((-((Be^2)/(we))(6(1 + c_1) + ((Be^2)/(we^2))(175+ \\ & 285c_1 - ((335c_2)/2) + 190c_3 - ((225c_4)/2) + 175c_5 + (2295(c_1^2)/8) - 459c_1c_2)) \\ & - ((Be^4)/(we^3))(((1425c_1c_3)/4) - ((795c_1c_4)/2) + (1005(c_2^2)/8) \\ & - (715c_2c_3)/2 + (1155(c_1^3))/4 - (9639((c_1^2)(c_2)))/16) \\ & - ((Be^4)/(we^3))(5145(c_1^2)c_3/8 + 4677c_1(c_2^2)/8 - 14259(c_1^3)(c_2)/16+ \\ & 31185(c_1^4 + c_1^5)/128))we)/(6.Be^2))^2 - ((f_4 R_{eq}^2)/f_2)), \end{aligned} \quad (3.51)$$

$$\omega_e y_e = ((B_e^2)/(2we))(10c_4 - 35c_1c_3 - (17(c_2^2))/2 + (225(c_1^2)c_2)/4 - (705(c_1^4))/32), \quad (3.52)$$

$$\gamma_e = (6(B_e^3)/(we^2))(5 + 10c_1 - 3c_2 + 5c_3 - 13c_1c_2 + (15(c_1^2 + c_1^3)/2)) \quad (3.53)$$

e

$$\alpha_e = -((6Be^2)/we)((ref_3)/(3f_2)) + 1. \quad (3.54)$$

Dessa forma, pode-se analisar a dinâmica do sistema pelos dois métodos e conferir se ocorre uma convergência ou não de seus resultados.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Como mencionado na metodologia, inicialmente foi necessário fazer o estudo do peróxido de hidrogênio puro, com a finalidade de testar a qualidade das nossas energias eletrônicas e o ajuste delas para formas analíticas. A análise dos aspectos torsionais e quirais da molécula H_2O_2 já são bem estabelecidos na literatura. Portanto, inicialmente vamos discutir o H_2O_2 puro. Para tanto, consideramos o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$ de tal forma que o átomo de gás-nobre estivesse a uma distância $R = 30 \text{ \AA}$, pois a essa distância, o gás nobre pouco influencia o peróxido de hidrogênio.

4.1 O H_2O_2 puro

O potencial que representa a interação $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$ é um potencial interno acrescido do potencial externo como abordado na Seção 3.3. Porém, considerando a região assintótica, o potencial externo não causa efeito efetivo no potencial como um todo e então podemos considerar apenas o potencial interno da molécula H_2O_2 . Assim, a equação (3.25) descreve o H_2O_2 isolado. Considerando $R = 30 \text{ \AA}$, $\alpha = 0$, $\theta_1 = 0$ fixo e girando a ligação O-H² de 360° com um passo de 10° , obtem-se a Curva de Energia Potencial (CEP) observada na Figura 4.1.

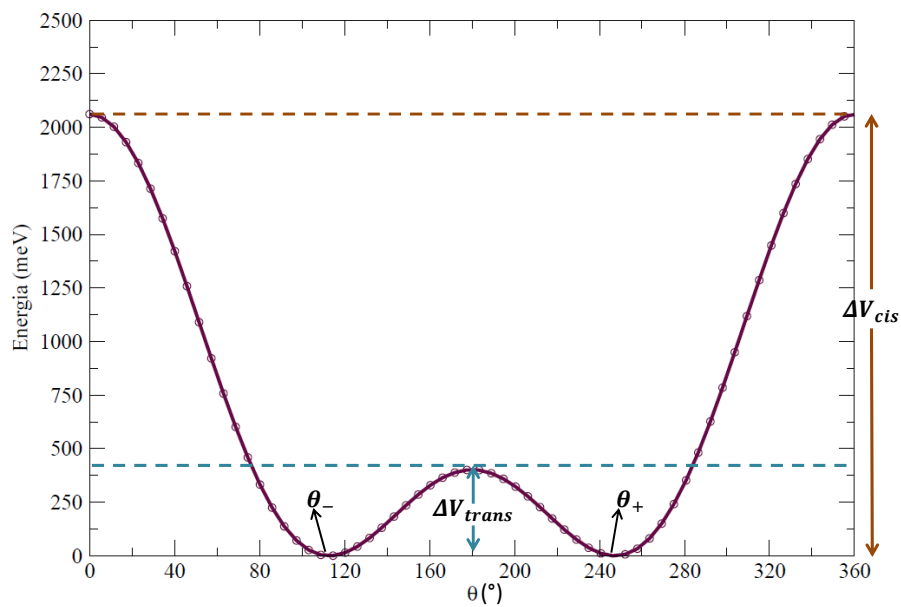


Figure 4.1: Curva de energia potencial para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ com $R = 30 \text{ \AA}$. θ_{\pm} representa os ângulos de configuração de mínima energia e ΔV_{trans} e ΔV_{cis} as barreiras envolvidas no problema torcional.

Nessa CEP é perceptível o aspecto torcional da molécula bem como sua simetria. Quando giramos a ligação O-H² de 180° com o mesmo passo de 10° e reproduzíssemos a CEP de 180° até 360° o resultado é o mesmo. Aqui se torna evidente a quiralidade da molécula analisado do ponto de vista da energia da torção. Com relação a essa simetria, existe a simetria inclusive dos mínimos. O primeiro mínimo se dá com $\theta_2 = 113^\circ = \theta_-$ e o segundo mínimo com $\theta_2 = 247^\circ = \theta_+$. Em relação a $\theta_2 = 180^\circ$, ambos os mínimos estão equidistantes ($180^\circ - 113^\circ = 67^\circ$ e $|180^\circ - 247^\circ| = 67^\circ$). Com isso, considerando essas mínimas energias como o nosso referencial, temos que $V_{min} = 0$, como a CEP sugere. Assim:

$$V_{\pm} = 180^\circ \pm 67^\circ \quad (4.1)$$

representa a energia nos mínimos da CEP. Outro aspecto importante que surge quando se estuda os aspectos torcionais de uma molécula é a presença de duas barreiras na CEP: a barreira *cis* e *trans*. A barreira *cis* se refere à molécula com as ligações O-H no caso do peróxido de hidrogênio diferindo $0^\circ + 2k\pi (k \in N)$ e a barreira *trans* com as ligações O-H diferindo $0^\circ + (2k - 1)\pi (k \in N)$. As energias correspondentes a essas barreiras são $\Delta V_{cis} = 255.63 \text{ meV} (2061.794 \text{ cm}^{-1})$ e $\Delta V_{trans} = 49.83 \text{ meV} (401.90586 \text{ cm}^{-1})$. Todos os valores obtidos para o H₂O₂ puro estão em uma boa consonância com os resultados teóricos e experimentais anteriormente obtidos [20, 24, 25, 31]. Esse fator nos leva a conclusão de que o nível de cálculo e bases utilizadas foram bem escolhidas e de fato descrevem muito bem as energias eletrônicas dos sistemas em estudo.

4.2 O estudo eletrônico da interação $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$

Para analisar a interação do peróxido de hidrogênio com os gases nobres, não se pode desprezar a influência do gás nobre como foi feito na seção anterior. Nesse caso é fundamental o uso do potencial externo como explicado na seção (3.3). A expressão para o potencial externo leva em conta os fatores (a_{kl}, f_{kl}) , (b_k, c_k) e (ϵ, R_m) . Esses parâmetros devem ser determinados de tal forma que as formas analíticas descritas na Seção 3.3 adaptam da melhor forma possível às energias eletrônicas calculadas. Em geral esse ajuste é feito com métodos numéricos. No presente caso, foi utilizado um método numérico disponível no *software ORIGIN*[66]. Após vários testes e ajustes, o melhor conjunto de valores para os fatores (a_{kl}, f_{kl}) , (b_k, c_k) e (ϵ, R_m) estão resumidos nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

Table 4.1: Parâmetros a_{kl} , f_{kl} , b_k e c_k ajustados para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$.

a_1 (meV)	a_2 (meV)	f_{10}	f_{11}	f_{12}	f_{20}	f_{21}	f_{22}
102.9	66.4	1	-0.75	0	0.65	-0.25	-0.35

Gás Nobre (GN)	b_1 (meV)	c_1 (\AA^{-1})	b_2 (meV)	c_2 (meV)
He	190345	3.8	-882315	4.5
Ne	242663	3.6	-11298	2.8
Ar	107929	3.0	-5767	2.2
Kr	22522	2.3	-3610	2.0
Xe	21133	2.2	-3308	1.8

Table 4.2: Parâmetros R_m e ϵ das SEP dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$.

GN	R_{mOO} (\AA)	$R_{mOH \parallel}$ (\AA)	$R_{mOH \perp}$ (\AA)	ϵ_{OO} (meV)	$\epsilon_{OH \parallel}$ (meV)	$\epsilon_{OH \perp}$ (meV)
He	3.53	3.42	3.17	1.69	0.92	1.29
Ne	3.55	3.59	3.22	3.80	1.52	2.07
Ar	3.88	3.88	3.48	8.00	3.00	2.78
Kr	3.99	4.11	3.62	9.82	4.48	4.25
Xe	4.15	4.41	4.10	11.29	4.70	3.98

Os parâmetros (a_{kl}, f_{kl}) dependem apenas do H_2O_2 , enquanto os parâmetros (b_k, c_k) representam a influência do gás nobre na molécula de peróxido de hidrogênio e os parâmetros (ϵ, R_m) representam a influência do gás nobre nas ligações O-H¹ e O-H². Este último está representado por valores que devem estar em um certo intervalo previsto pelas fórmulas de correlação[67, 68]. Por esse motivo, para o ajuste dos parâmetros (ϵ, R_m) foram mantidos em um certo intervalo de valores, enquanto os demais parâmetros ficaram livres e ao final de todos os testes, todos os ajustes obtiveram desvio quadrático médio menor que 43 meV (1 kcal/mol). Esse desvio mostra a boa qualidade dos ajustes realizados e a partir de então se pode analisar a dinâmica de todas as SEP ajustadas. Porém, antes da análise dinâmica, todo o estudo eletrônico foi feito e será abordado logo a seguir.

4.2.1 Os Complexos Fracamente Ligados

As interações entre o gás nobre e o H_2O_2 aqui contempladas não levam em conta transferência de carga. Como já foi explicado, a utilização do ILJ considera exatamente essa situação. Portanto, os complexos estudados são de fato fracamente ligados. O foco aqui não é o processo reativo, mas sim a análise do conjunto GN-O-H. É natural que na prática o interessante seja estudar o que acontece na situação de equilíbrio desses complexos, pois como se sabe na natureza o estado mais provável de se encontrar um sistema é exatamente nessa configuração. Por esse motivo, encontrar o equilíbrio do complexo GN-O-H é extremamente importante. No peróxido de hidrogênio puro é possível verificar que os estados de menor energia são degenerados ($\theta_{\pm} = 180^{\circ} \pm 67^{\circ}$), como demonstrado na seção anterior. A Figura 3.1(b) do Capítulo 3 evidencia ϕ como sendo o ângulo entre o eixo y e o eixo da ligação O-H. Portanto usando essa nomenclatura e V_{\pm} para as mínimas energias, temos que:

$$V_{\pm}(R, \alpha, \phi) = V(R, \alpha, \phi, \phi + \theta_{\pm}) \quad (4.2)$$

$$V_+(R, \alpha, \phi) = V_-(R, \alpha, \phi + \theta_-) = V_-(R, \alpha, \phi - \theta_+). \quad (4.3)$$

Considerando α_{eq} e R_{eq} as geometrias de equilíbrio do gás nobre, teremos dois mínimos degenerados dados por:

$$\epsilon_{eq} = V_-(R_{eq}, \alpha_{eq}, \phi_{\pm}) = V_+(R_{eq}, \alpha_{eq}, -\phi_{\pm}). \quad (4.4)$$

Tendo em vista essas expressões, após a análise de todas as SEPs, foi possível chegar na conclusão de que para todos os complexos estudados ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{He}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ne}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Kr}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Xe}$) a geometria $\alpha_{eq} = 0^\circ$ é a mesma. Isso quer dizer que o mais provável de acontecer nos sistemas estudados é que o gás nobre tenda a colidir perpendicularmente com a ligação O-O. Porém as demais geometrias (ϕ_{\pm}, R_{eq}) dependem do gás nobre. Com $\alpha = 0^\circ$, fez-se uma varredura em R , θ_1 e θ_2 até encontrar a geometria de equilíbrio para cada sistema. A Tabela 4.3 e a Figura 4.2 mostram os valores de equilíbrio para cada um dos complexos estudados.

Table 4.3: Distâncias, energias e ângulos para as geometrias de equilíbrio dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$.

Gás Nobre	$R_{eq}(\text{\AA})$	ϵ_{eq} (meV)	$\phi_-(^\circ)$	$\phi_+(^\circ)$
He	3.44	-3.62	30	217
Ne	3.46	-7.18	32	215
Ar	3.82	-13.25	38	209
Kr	3.90	-18.18	47	200
Xe	4.15	-20.25	63	184

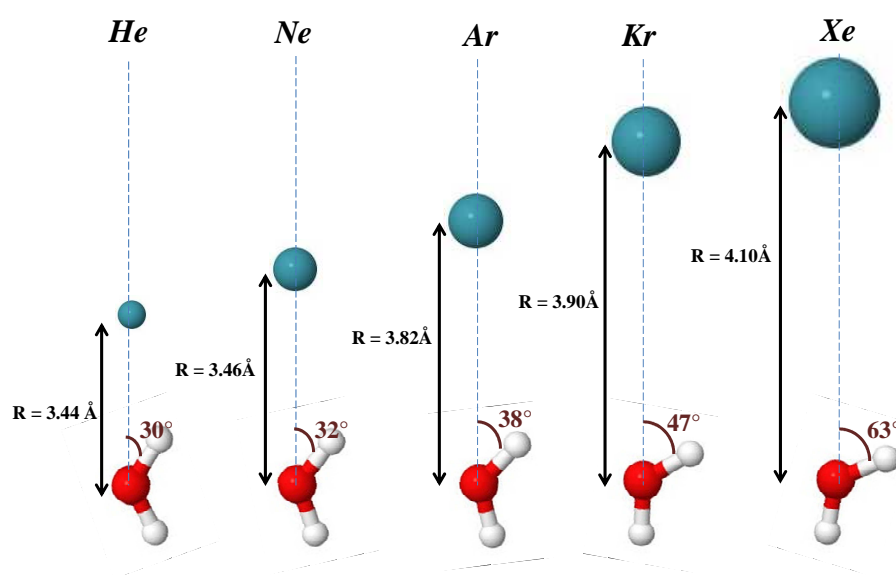


Figure 4.2: Figura representativa das geometrias de equilíbrio expressas na Tabela

4.3

Considerando para o caso $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Xe}$ as configurações $R_{eq} = 4.15 \text{ \AA}$, $|\theta_1 - \theta_2| = 184^\circ - 63^\circ = 121^\circ$ e plotando a curva em função de α , tem-se a seguinte CEP representada pela Figura 4.3. Nessa CEP, a questão da quiralidade está totalmente envolvida. A curva θ_+ corresponde aos valores $\theta_1 = 63^\circ$ e $\theta_2 = 184^\circ$, enquanto a curva θ_- corresponde aos valores $\theta_1 = 184^\circ$ e $\theta_2 = 184^\circ + 121^\circ = 305^\circ$. É aparente que tanto a geometria quanto a curva são exatamente simétricas, bem como as energias para $\phi = -180^\circ$, $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 180^\circ$. Essas configurações para ϕ correspondem a configurações simétricas. Portanto é natural que as energias continuem a mesma e a simetria do problema se mantenha. Por outro lado, quando consideramos os ângulos $\alpha = -60^\circ$ e $\alpha = 120^\circ$ que aparentemente são simétricos, percebe-se que existe uma diferença do tamanho do poço para as curvas relacionadas com esse ângulo. Representam as posições de maior energia para a dependência em α . Esse fato também converge para o que a questão da quiralidade propõe. De fato são posições que aparentam ser simétricas, mas que possuem energias de interação diferentes, tornando regiões que aparentemente são simétricas em regiões distintas. O ângulo $\alpha = 0$, em conjunto com $\alpha = -180^\circ$ e $\alpha = 180^\circ$, corresponde ao mínimo de energia entre as barreiras ocupadas por $\alpha = -60^\circ$ e $\alpha = 120^\circ$ e representa o mínimo global. A Figura 4.4 mostra a dependência da energia potencial em função da distância R que separa o gás-nobre e o centro da ligação O-O da molécula H_2O_2 . Considerando $\alpha = -60^\circ$, $\alpha = 0^\circ$, $\alpha = 120^\circ$, $\theta_1 = 63^\circ$ e $\theta_2 = 184^\circ$, Nessa Figura é também possível perceber é que a profundidade $\epsilon_{120} < \epsilon_{-60} < \epsilon_0$. Esse fato se repete para todos os casos neste trabalho estudado. Isso evidencia que $\alpha = 0^\circ$ é o ângulo azimutal mínimo para os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$. As Figuras 4.5 e 4.6 generalizam as duas situações acima abordadas.

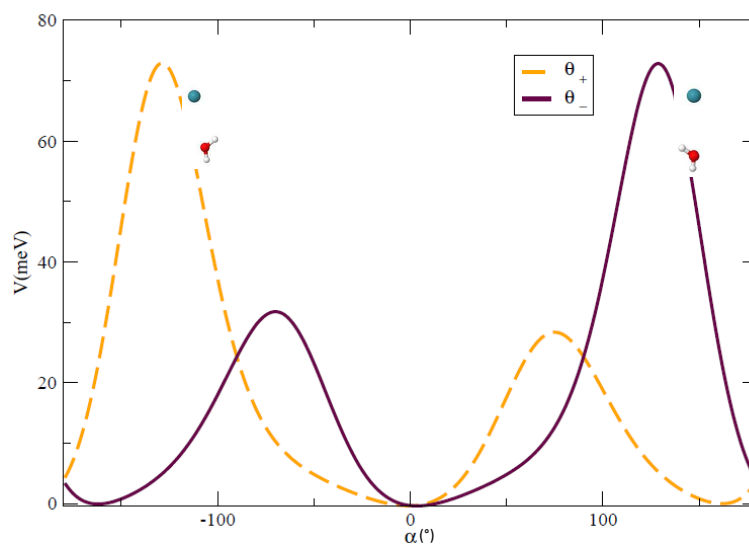


Figure 4.3: Energia potencial do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Xe}$ como uma função do ângulo α .

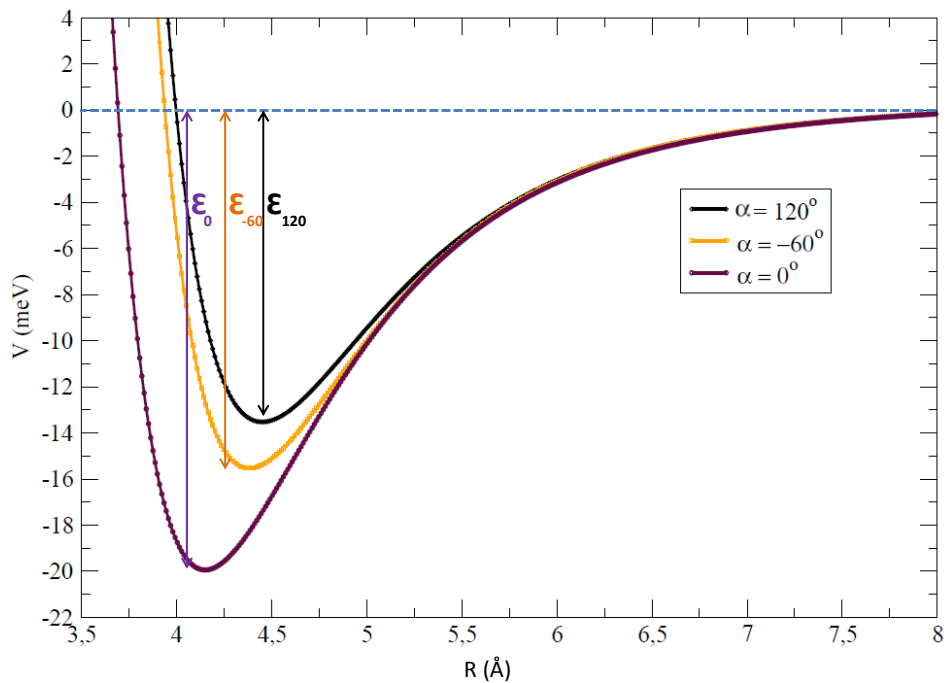


Figure 4.4: Energia potencial do complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Xe}$ como uma função da distância (R) que separa o Xe da ligação O-O da molécula H_2O_2 . Neste caso, o ângulo α foi fixado em 120, -60 e 0 graus (veja discussão no texto).

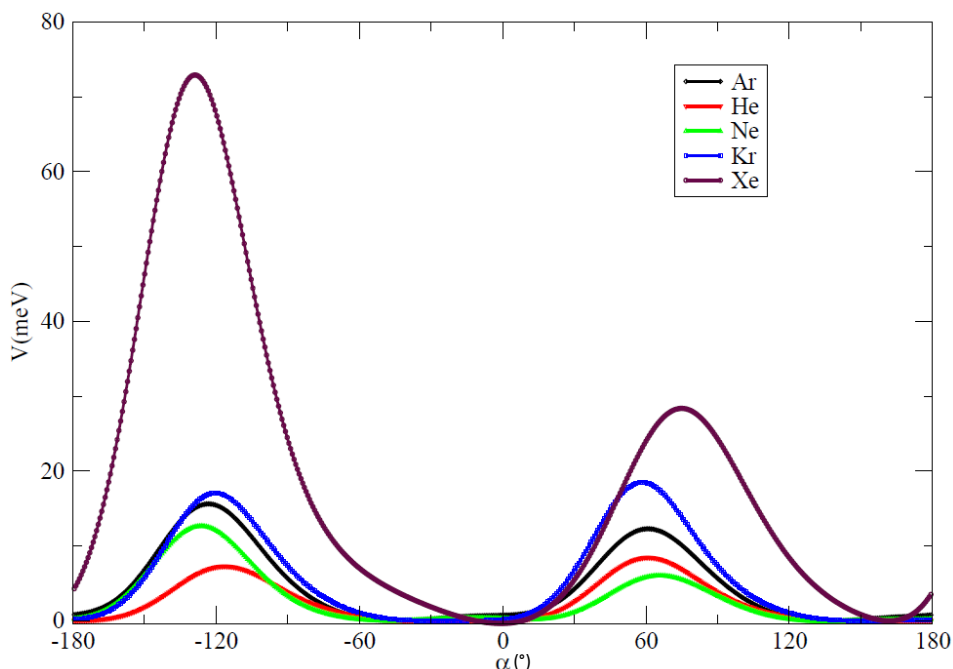


Figure 4.5: Energia potencial dos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2\text{-GN}$ como uma função do ângulo α .

Representando agora a interação eletrônica por meio de projeções da SEP, para o caso da região assintótica ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$, com $R \rightarrow \infty$), essa situação está ilustrada na Figura 4.7. Torna-se interessante a análise de como essa projeção varia a medida que variamos as variáveis α , θ e R . Abaixo seguem alguns casos especiais para diversos casos dessas variáveis no sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ (figuras 4.8, 4.9, 4.10). Para $\alpha = 90^\circ$ é perceptível à medida que R diminui, a SEP continua a mesma. Isso se deve ao fato de que a 90° , pouco o gás nobre influencia a energia do sistema. Porém para $\alpha = 45^\circ$ e $\alpha = 0^\circ$ se percebe que à medida que R diminui, a interação se torna mais forte e a SEP pode inclusive perder de certa forma a simetria. Ou seja, é possível influenciar os modos torcionais da molécula de peróxido de hidrogênio.

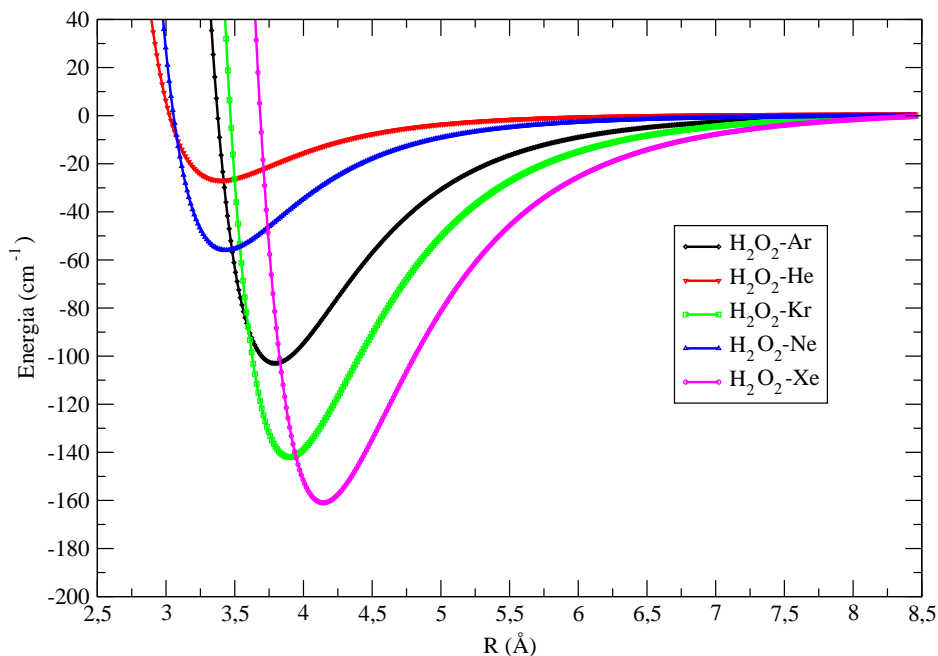


Figure 4.6: Energia potencial dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-GN}$ como uma função da distância R que separa o gás-nobre do centro da ligação O-O da molécula H_2O_2 .

Em todas as figuras analisadas é aparente o fato de que os vales degenerados V_+ e V_- possuem profundidades diferentes. Essas características são observadas em todos os sistemas estudados e quanto maior o número de elétrons do gás nobre, mais evidente elas se tornam. Analisando os vales degenerados, uma representação da dependência de V_{\pm} e ϕ foi construída a fim de tornar o estudo da influência do gás nobre nessa região mais precisa para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Xe}$ (Figura 4.11). Nessa representação, as configurações geométricas principais são ilustrados através da visão axial do complexo. Nas ilustrações do átomo Xe é fixada a distância em $R_{eq} = 4.15 \text{ \AA}$ ao longo do eixo y ($\alpha_{eq} = 0^\circ$). O ângulo ϕ descreve a rotação do plano O-O-H¹, em relação ao plano yz . O ângulo diedral é fixado em seu valor de

equilíbrio $\theta_- = 113^\circ$. Este caminho apresenta dois mínimos globais em $\phi_- = 63^\circ$ e $\phi_+ = 184^\circ$, e um mínimo local em $\phi_* = 305^\circ$. Os dois mínimos globais são separados por uma barreira $\delta = 0,48$ MeV, enquanto os mínimos globais estão separadas por uma barreira $\delta_* = 3,66$ MeV. Figura 11(b) mostra os dois fundos de vale V_\pm associados com as duas formas enantioméricas θ_\pm . Estes dois vales fundos são separados pela barreira δV_{trans} . Na seção a seguir, está estabelecida a discussão à respeito da dinâmica do sistema analisada através dos métodos da representação discreta de variáveis e Dunham, como visto na metodologia.

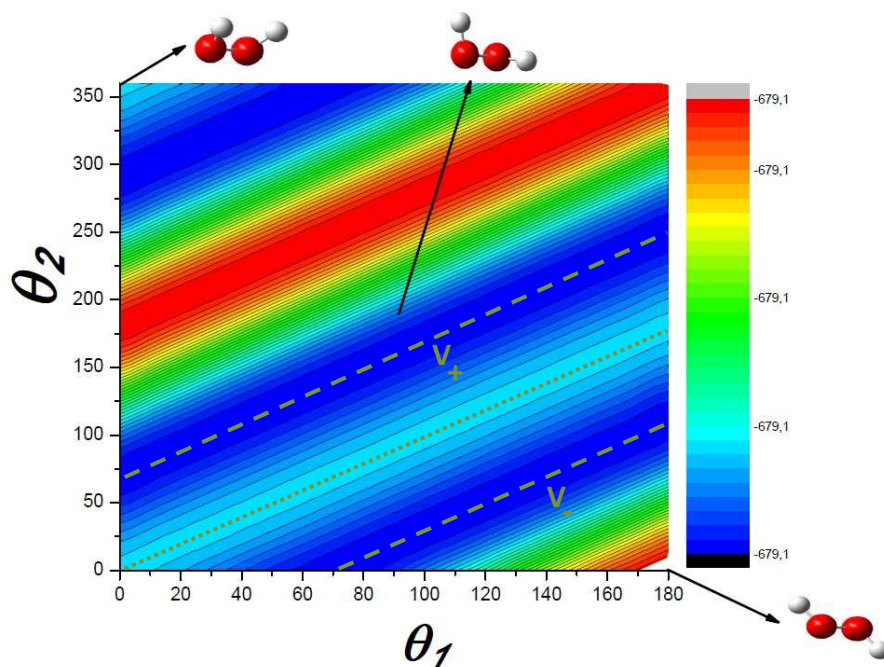


Figure 4.7: Projeção da Superfície de Energia Potencial do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ considerando a região assintótica $R = 30 \text{ \AA}$ (região onde o gás-nobre Ar não interage com a molécula H_2O_2).

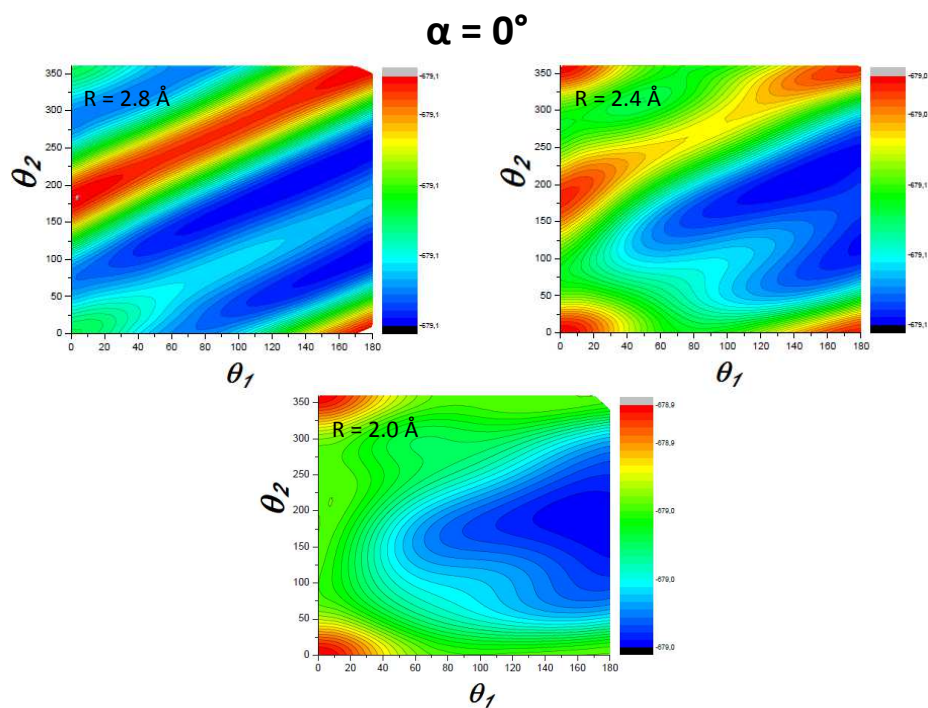


Figure 4.8: Projeção da Superfície de Energia Potencial do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ considerando $\alpha = 0^\circ$ e $R = 2.0 \text{ \AA}$, 2.4 \AA , 2.8 \AA .

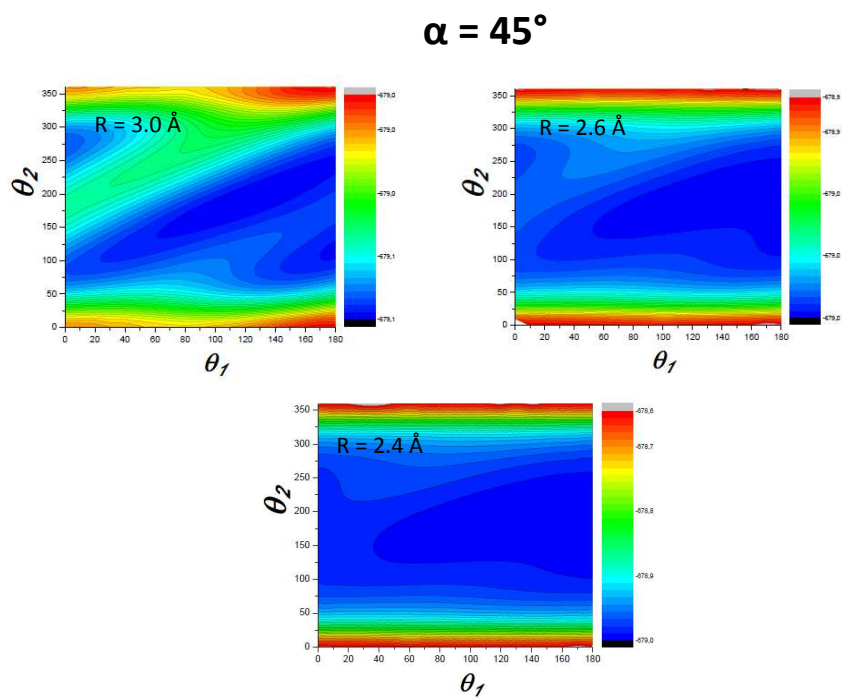


Figure 4.9: Projeção da Superfície de Energia Potencial do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ considerando $\alpha = 45^\circ$ e $R = 2.4 \text{ \AA}$, 2.6 \AA , 3.0 \AA (veja discussão no texto).

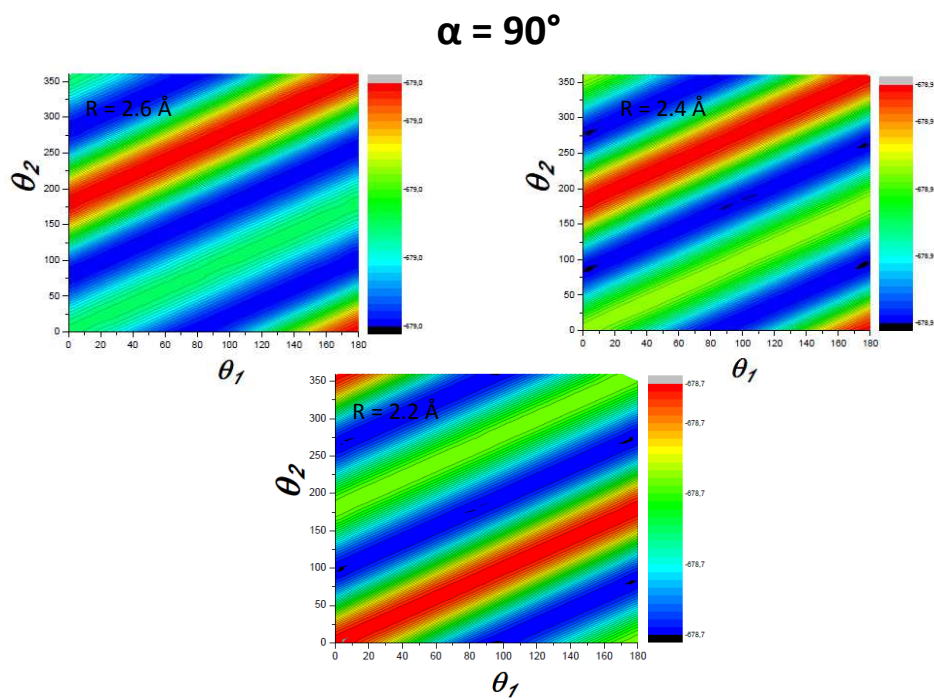


Figure 4.10: Projeção da Superfície de Energia Potencial do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ considerando $\alpha = 90^\circ$ e $R = 2.2 \text{ \AA}$, 2.4 \AA , 2.6 \AA (veja discussão no texto).

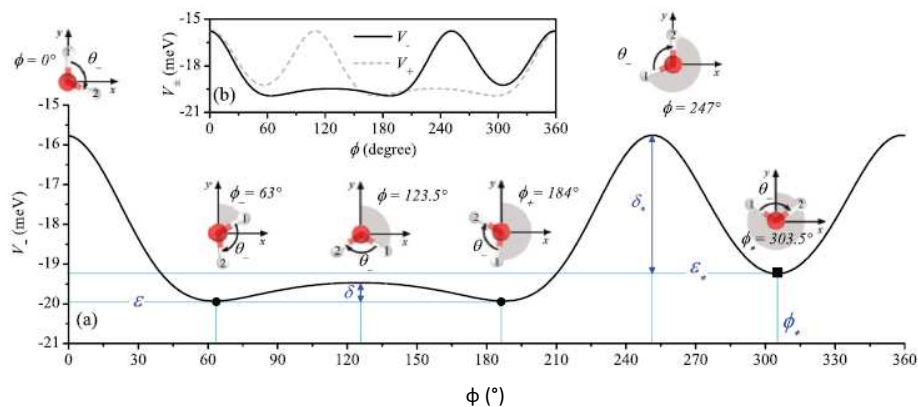


Figure 4.11: Energia potencial do complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Xe}$ como uma função do ângulo ϕ considerando as geometrias $R = R_{eq}$ e $\theta = 113^\circ$

4.3 O Estudo da Dinâmica dos Complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$

A Tabela 4.4 mostra os níveis vibracionais determinados para todos os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$ estudados, levando em consideração a massa reduzida de 6528.11, 23088.02, 33489.49, 44102.96 e 49246.42 u.a para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{He}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ne}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Kr}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Xe}$, respectivamente. Todos os valores encontrados correspondem as geometrias de equilíbrio dos sistemas (como pode ser visto na Tabela 4.3).

Table 4.4: Energias rovibracionais (cm^{-1}) para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$.

v	J	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$
0		20.0531	14.9022	16.1863	15.6174	14.4825
1		–	36.9152	44.5140	43.9613	41.1876
2		–	49.9383	67.6216	68.5448	64.9374
3		–	55.6987	85.7172	89.4583	85.7886
4	0	–	–	99.1041	106.8190	103.8106
5		–	–	108.2335	120.7837	119.0910
6		–	–	113.7492	131.5647	131.7417
7		–	–	116.5431	139.4472	141.9074
8		–	–	–	–	149.7729
9		–	–	–	–	155.5723
10		–	–	–	–	159.7704
0		20.5672	14.9174	16.1871	15.6539	14.5354
1		–	36.9304	44.5247	44.1070	41.3315
2		–	49.9535	67.6477	68.8241	65.1437
3		–	55.7138	85.7567	89.8897	86.0311
4	1	–	–	99.0524	107.3879	104.0527
5		–	–	109.7353	121.4031	119.2677
6		–	–	113.0657	132.0197	132.6754
7		–	–	116.3225	139.5234	142.7658
8		–	–	–	–	150.5567
9		–	–	–	–	156.3476
10		–	–	–	–	160.8563

Table 4.5: Constantes Espectroscópicas Ro-vibracionais (cm^{-1}) para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$.

Sistema	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$	DVR	–	–	–	–	–
	Dunham	41.3689	18.4018	2.9847	3.0475×10^{-6}	3.3763×10^{-7}
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$	DVR	32.6581	5.7903	0.2879	6.0740×10^{-7}	5.8018×10^{-8}
	Dunham	32.5316	4.7111	0.1134	1.2916×10^{-7}	4.7498×10^{-8}
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$	DVR	33.7447	2.7578	0.0334	7.8524×10^{-9}	5.0220×10^{-8}
	Dunham	33.6811	2.7948	0.0324	4.2372×10^{-9}	4.9231×10^{-8}
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$	DVR	32.2699	1.9312	0.0140	6.2548×10^{-8}	2.8422×10^{-8}
	Dunham	33.1197	1.9991	0.0143	1.7693×10^{-8}	1.7606×10^{-8}
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$	DVR	29.8365	1.5362	0.0098	3.0748×10^{-7}	1.0995×10^{-8}
	Dunham	29.8281	1.5648	0.0095	1.1737×10^{-7}	8.1511×10^{-9}

A partir dessa tabela, se observa que para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{He}$ existe apenas um nível vibracional, enquanto que para os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ne}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Kr}$ se tem quatro, oito e oito níveis, respectivamente. Para todas as CEPs consideradas (Figura 4.6), a CEP do complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ é a que possui o maior poço na região de equilíbrio ($\epsilon_{Xe} = 20.25 \text{ meV} \approx 163.32 \text{ cm}^{-1}$) e nele foram encontrados onze níveis. Este fato indica que à medida que a massa do gás nobre aumenta, aumenta-se também o número de níveis de energia vibracional para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$. Esta tendência está em concordância com o que se encontra descrito na literatura [69, 70, 71, 72], pois como massa e energia dos estados são grandezas inversamente proporcionais, se os poços forem iguais e as massas diferentes, no sistema mais massivo observar-se-á uma quantidade menor de níveis. Portanto, esse fato tem que ser contemplado, caso contrário, a análise é incorreta.

Na Tabela 4.4 estão mostradas as constantes espectroscópicas ro-vibacionais determinadas usando tanto o método DVR quanto o método Dunham. Esses resultados mostram uma excelente conformidade entre ambos os métodos, indicando a qualidade dos resultados aqui encontrados. Um fato interessante que se pode concluir é que uma boa contribuição da parte harmônica (ω_e) para os poços acontece para sistemas menos massivos ($\omega_{e_{Xe}} < \omega_{e_{Kr}} < \omega_{e_{Ar}}$). Esse fato é exatamente oposto ao que foi observado para os complexos $\text{H}_2\text{O} + \text{GN}$ [73]. Interessante observar também que os valores calculados de ω_e (32.6581cm^{-1} pelo método DVR e 32.5316cm^{-1} pelo método Dunham) para $\text{H}_2\text{O-Ne}$ estão bem próximos dos valores encontrados para o mesmo sistema experimentalmente via espalhamento (32.20cm^{-1})[73].

4.4 O Estudo dos Estados Excitados dos Complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$

Nesse trabalho, também foram analisada as energias dos estados excitados dos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$ (Hélio, Neônio, Argônio, Criptônio). Os cálculos envolvendo o Xe não convergiram, dessa forma os mesmos não serão apresentados aqui. Para os cálculos das energias eletrônicas, dos estados excitados dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$, foi usado o método da Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (do inglês *Time Dependent-Density Functional Theory* (TDDFT)). A seguir, descreveremos brevemente as principais características desse método.

4.4.1 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

A Teoria do Funcional de Densidade, do inglês *Density Functional Theory* (DFT)[46, 47, 48] tem se mostrado uma ferramenta poderosa para explicar sistemas atômicos que estejam no estado fundamental. Problemas modernos como fotovoltaicos, LED, OLED aplicam amplamente essa teoria e até mesmo problemas clássicos têm sido aprimorados com a utilização dessa teoria. Porém para a análise de espalhamento atômico e nuclear, fotoabsorção em átomos e excitações diversas torna-se fundamental a implementação da dependência temporal no DFT, conhecido na literatura como TDDFT (do inglês *Time Dependent Density Functional Theory*).

Utilizando a metodologia de Kohn-Sham, que de fato utiliza a parte dependente do tempo no Hamiltoniano do sistema, chega-se a uma equação de autovalores que determina as energias de excitação do sistema. Devido à grande complexidade dessa metodologia, é fundamental a utilização de códigos computacionais que estão implementados nos mais diversos *softwares* hoje utilizados em química quântica (*NWChem*[74], *Gaussian*[55], *VASP*[75]). Para a aplicação dessa teoria é obrigatório o uso de funcionais. Nesse trabalho utilizamos o funcional CAM-QTP-00[76], que será explicado na próxima subseção.

4.4.2 Os Funcionais CAM-B3LYP e CAM-QTP-00

Quando se trabalha com o DFT, a utilização do funcional B3LYP é amplamente identificada nos mais diversos trabalhos encontrados na literatura. Durante décadas, esse funcional foi a solução encontrada pela maior parte dos pesquisadores. Porém como todo funcional, o B3LYP possui suas limitações. A primeira limitação observada é a desconsideração da energia de dispersão, fundamental em sistemas como o trabalhado nesta tese, e outras limitações aparecem também no que se relaciona com os estados excitados e transferência de carga. A razão dessas falhas já são conhecidas na literatura e uma primeira correção para o caso dos estados excitados foi proposta por Tawada[77], no qual no termo de troca do determinante de Slater foi abordada a interação de curto alcance e longo alcance, fator que não é contemplado no funcional B3LYP:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}. \quad (4.5)$$

Essa alteração é conhecida na literatura como CAM-B3LYP. Para os sistemas abordados nessa tese, existe o fator energia de dispersão que deve ser levado em consideração como já abordado nas seções anteriores. O funcional CAM-B3LYP não contempla essa parte e por isso foi-se necessário a utilização de um outro funcional: o CAM-QTP-00. A base desse funcional é o CAM-B3LYP acrescido de outros fatores que tornam o cálculo para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$ mais acurados.

Utilizando o funcional CAM-QTP-00, foram calculadas as energias *ab initio* dos *single points* variando cada gás nobre de 3 Å a 10 Å com passo de 0.2 Å aplicando $\alpha = 0^\circ$ (correspondente ao equilíbrio do estado fundamental acima tratado) para cada estado excitado, totalizando 15 estados e 2100 energias. A análise dessas energias se deu por meio de Curvas de Energia Potencial, que serão mostradas na seção subsequente.

4.4.3 As Curvas de Energia Potencial para os Estados Excitados

As curvas de energia potencial, para estados eletrônicos excitados, para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ (4 estados), $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$ (5 estados), $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$ (4 estados) e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$ (5 estados), são mostradas nas Figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 (Veja apêndice E), respectivamente. Os estados eletrônicos excitados são indicados pela letra N nessas figuras. A partir dessas figuras, é possível notar que o fundo do poço de cada complexo varia com o nível do estado excitado. Para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, o poço mais profundo acontece para o décimo primeiro estado eletrônico excitado. Para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, o poço mais profundo aparece para o nono estado eletrônico excitado. Para o complexo H_2O_2 , o estado eletrônico excitado com o maior poço também foi o décimo primeiro. O complexo que possui o maior poço de potencial foi o complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$ no décimo segundo estado eletrônico excitado. Um fato importante que merece ser comentado é o fato de que o poço do complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ só não é maior que o poço do complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$. Esse resultado demonstra claramente como os estados excitados alteram a energia de dissociação desses sistemas, pois no caso do estado eletrônico fundamental o sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ possui um poço de potencial raso e menores que todos os demais sistemas estudados. Ou seja, na natureza seria mais fácil encontrar esse sistema no estado excitado que no estado fundamental.

Todas essas curvas de energias potenciais foram ajustadas usando formas analíticas do tipo Rydberg generalizadas (VRYD) de grau dez[78], dada por:

$$V_{RYD} = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^{10} c_i \rho^i \right) e^{-|c_1| \rho}, \quad (4.6)$$

onde: V_{RYD} é o potencial de Rydberg, D_e é a energia de dissociação, c_i são os coeficientes ajustáveis e $\rho = R - R_{eq}$ representa a distância do gás nobre ao centro do peróxido de hidrogênio subtraído da distância de equilíbrio da curva.

As tabelas que mostram os resultados dos ajustes e cada um dos parâmetros envolvidos da função V_{RYD} estão anexadas no apêndice E. Após a função analítica para cada sistema ter sido explicitada, torna-se interessante a análise da dinâmica do

sistema. Os métodos aplicados nos estados excitados foram os mesmos dos aplicados para o estado fundamental: Método DVR e Dunham. As Tabelas 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 mostram os resultados obtidos para as constantes espectroscópicas para os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$ e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, respectivamente. Os resultados encontrados para as energias ro-vibracionais dos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$ e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$ são mostrados nas Tabelas 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13, respectivamente.

Observando as curvas obtidas por Srivastava[79] e Alizadeh[80], percebe-se que as CEP's neste trabalho obtidas, estão em conformidade com os resultados previstos para situações onde as ligações O-H estão envolvidas, bem como com átomos que promovem a dispersão. Para os estados excitados $N = 11$ e $N = 12$ do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{He}$, percebe-se que as curvas são melhores descritas e possuem a região do poço na região harmônica mais suavizada e a anarmônica bem evidenciada. Para esse mesmo sistema ocorre uma pequena divergência entre os valores das constantes rovibracionais para os estados excitados $N = 14$ e $N = 15$ devido ao fato de a curva não estar bem definida na região anarmônica.

Para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ne}$, exceto para $N = 12$, observa-se que a diferença das constantes espectroscópicas obtidas pelos métodos DVR e Dunham são da ordem de 1 cm^{-1} , o que mostra a boa acurácia dos ajustes de cada curva e também a descrição razoável tanto das regiões harmônicas quanto das regiões anarmônicas. Resultado muito importante principalmente no que tange a parte de estados excitados, pois em geral, não se consegue produzir resultados que revelam esse tipo de comportamento.

Para os sistemas mais massivos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Kr}$, verifica-se que há uma ótima concordância entre as constantes espectroscópicas obtidas tanto pelo método de Dunham como pelo método DVR. É importante mencionar o fato que a constante espectroscópica ω_e do décimo terceiro estado eletrônico do complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Kr}$ é o que mais se aproxima da constante ω_e quando o mesmo se encontra no estado fundamental. Para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$, esse fato acontece para o décimo segundo estado eletrônico.

Table 4.6: Constantes Espectroscópicas Ro-vibracionais (cm^{-1}) para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{He}$ em 4 estados eletrônicos excitados.

Sistema	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
N = 11	DVR	73.74	1.63	0.014	2.4×10^{-3}	3.224×10^{-4}
	Dunham	73.72	1.62	0.016	2.6×10^{-3}	2.324×10^{-4}
N = 12	DVR	76.43	9.70	0.98	0.02	2.1×10^{-3}
	Dunham	76.01	8.54	0.08	0.02	2.2×10^{-3}
N = 14	DVR	21.71	0.84	0.29	0.03	0.01
	Dunham	26.46	3.63	0.51	0.02	0.01
N = 15	DVR	36.27	0.49	0.35	8.0×10^{-4}	2.38×10^{-3}
	Dunham	36.85	0.074	3.28×10^{-2}	4.17×10^{-6}	3.54×10^{-3}

Table 4.7: Constantes Espectroscópicas Ro-vibracionais (cm^{-1}) para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ne}$ em 5 estados eletrônicos excitados.

N = 9	DVR	7.64	0.97	0.04	0.01	8.97×10^{-4}
	Dunham	7.87	1.29	0.22	1.30×10^{-2}	3.98×10^{-4}
N = 11	DVR	30.97	0.64	5.80×10^{-4}	4.23×10^{-4}	6.72×10^{-6}
	Dunham	30.96	0.64	2.54×10^{-3}	4.06×10^{-4}	1.91×10^{-5}
N = 12	DVR	14.10	1.10	0.11	3.42×10^{-3}	5.15×10^{-4}
	Dunham	15.21	3.02	2.56	1.01×10^{-2}	6.62×10^{-3}
N = 14	DVR	22.26	0.56	0.03	1.16×10^{-3}	3.73×10^{-5}
	Dunham	22.21	0.53	9.14×10^{-3}	1.02×10^{-3}	6.10×10^{-5}
N = 15	DVR	15.22	0.94	0.06	6.20×10^{32}	7.24×10^{-4}
	Dunham	16.53	1.99	0.32	6.44×10^{-3}	2.29×10^{-4}

Table 4.8: Constantes Espectroscópicas Ro-vibracionais (cm^{-1}) para o complexo

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ em 4 estados eletrônicos excitados.

N = 11	DVR	32.47	0.34	3.46×10^{-3}	2.19×10^{-4}	1.58×10^{-5}
	Dunham	32.47	0.34	2.80×10^{-3}	2.24×10^{-4}	1.21×10^{-5}
N = 12	DVR	33.71	1.89	0.08	1.56×10^{-3}	3.51×10^{-5}
	Dunham	33.45	1.66	4.12×10^{-4}	1.48×10^{-3}	8.26×10^{-5}
N = 13	DVR	26.25	0.43	4.24×10^{-3}	3.04495×10^{-4}	2.25×10^{-5}
	Dunham	26.26	0.44	1.01×10^{-3}	3.01×10^{-4}	1.94×10^{-5}
N = 14	DVR	22.61	2.60	0.12	3.04×10^{-3}	1.51×10^{-4}
	Dunham	22.56	2.48	0.03	2.77×10^{-3}	3.35×10^{-4}

Table 4.9: Constantes Espectroscópicas Ro-vibracionais (cm^{-1}) para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Kr}$ em 5 estados eletrônicos excitados.

N = 11	DVR	25.51	2.43	0.21	1.29×10^{-3}	1.41×10^{-3}
	Dunham	23.81	1.60	0.14	9.37×10^{-4}	1.61×10^{-4}
N = 12	DVR	31.28	0.60	0.02	3.20×10^{-4}	4.52×10^{-5}
	Dunham	31.27	0.60	0.02	3.39×10^{-4}	3.11×10^{-5}
N = 13	DVR	33.41	0.67	8.83×10^{-3}	5.10×10^{-4}	2.19×10^{-5}
	Dunham	33.40	0.66	9.59×10^{-3}	5.14×10^{-4}	1.91×10^{-5}
N = 14	DVR	31.19	0.22	4.80×10^{-3}	1.53×10^{-4}	9.57×10^{-6}
	Dunham	31.19	0.23	7.92×10^{-3}	1.53×10^{-4}	9.67×10^{-6}
N = 15	DVR	34.60	0.62	5.22×10^{-3}	2.75×10^{-5}	1.46×10^{-5}
	Dunham	34.63	0.62	5.74×10^{-3}	3.31×10^{-5}	1.03×10^{-5}

Table 4.10: Energias Vibracionais(cm^{-1}) para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{He}$ em 4 estados eletrônicos excitados.

v	J	N = 11	N = 12	N = 14	N = 15
0		36.05	35.46	11.94	18.44
1		106.49	95.69	34.43	54.55
2		173.55	145.36	56.09	88.50
3		237.25	190.38	74.93	118.19
4	0	297.93	232.99	–	139.70
5		356.65	273.57	–	–
6		414.68	311.82	–	–
7		472.36	346.98	–	–
8		528.80	377.21	–	–
9		582.41	398.74	–	–

Table 4.11: Energias Vibracionais(cm^{-1}) para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ne}$ em 5 estados eletrônicos excitados.

v	J	$N = 9$	$N = 11$	$N = 12$	$N = 14$	$N = 15$
0		3.78	15.29	8.06	10.96	7.89
1		9.62	44.98	24.01	32.18	21.41
2		13.83	73.38	41.19	52.49	33.60
3		16.72	100.49	58.97	72.06	44.82
4	0	20.65	126.31	76.93	91.00	54.52
5		25.63	150.84	94.74	109.36	–
6		31.54	174.079	112.09	127.09	–
7		38.34	196.00	128.64	143.99	–
8		46.04	216.57	143.94	159.70	–
9		235.61	398.74	157.21	173.46	–

Table 4.12: Energias Vibracionais(cm^{-1}) para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ em 4 estados eletrônicos excitados.

v	J	N = 11	N = 12	N = 13	N = 14
0		16.14	16.30	13.02	10.61
1		47.92	46.47	38.42	28.41
2		78.99	73.54	63.00	42.12
3		109.34	97.97	86.78	52.49
4	0	138.93	120.42	109.78	59.97
5		167.75	141.55	131.97	65.39
6		195.75	161.82	153.34	69.71
7		222.92	181.51	173.85	73.98
8		249.22	200.77	193.44	79.13
9		274.64	219.65	212.06	85.18

Table 4.13: Energias Vibracionais(cm^{-1}) para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Kr}$ em 5 estados eletrônicos excitados.

v	J	N = 11	N = 12	N = 13	N = 14	N = 15
0		11.37	15.41	16.54	15.56	17.08
1		31.36	45.44	48.59	46.32	50.45
2		44.64	74.13	79.23	76.67	82.53
3		50.01	101.40	108.40	106.64	113.29
4	0	57.55	127.22	136.06	136.26	142.70
5		65.49	151.76	162.19	165.53	170.78
6		73.72	175.42	186.79	194.47	197.57
7		81.86	198.75	209.92	223.07	223.18
8		89.43	222.14	231.69	251.34	247.79
9		91.70	245.79	252.27	279.25	271.54

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, construímos uma representação analítica para representar superfícies de energia potencial de fundamental importância para a dinâmica intermolecular de complexos fracamente ligados de moléculas quirais. Mais especificamente, estudamos os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$ (He, Ne, Ar, Kr e Xe) fornecendo a dependência radial e angular dessas superfícies com a posição relativa dos gases-nobres. Para tanto, introduzimos uma representação analítica capaz de ajustar as energias ab initio desses complexos considerando um amplo e representativo conjunto de configurações nucleares. Nossas análises esclarecem o papel que as formas enantioméricas e de simetria da molécula H_2O_2 desempenham nas geometrias de equilíbrios e transições. O arranjo teórico proposto nesse trabalho é muito importante para o estudo da dinâmica da molécula H_2O_2 (ou de outros sistemas envolvendo ligações do tipo O-O e S-S) interagindo por forças não covalentes com átomos e moléculas e para entender a relativa orientação das mudanças das ligações O-H ao longo de eventos colisionais que podem levar à formação de ligações de hidrogênios ou até mesmo na seletividade de reações químicas.

Na parte que diz respeito à dinâmica, apresentamos um estudo sobre o movimento torsional da molécula H_2O_2 , além das energias e constantes ro-vibracionais dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GN}$, usando as superfícies analíticas construídas no presente trabalho. Os movimentos torsionais obtidos para a molécula H_2O_2 concordam

muito bem com os dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. Esse fato demonstra a qualidade da nossa forma analítica para descrever eletronicamente esse tipo de sistema. Na parte dos cálculos das energias ro-vibracionais do sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-GN}$, observamos o fato de que quando a massa do gás-nobre aumenta, os níveis vibracionais do complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-GN}$ também aumentam. Essa tendência está de acordo com os resultados encontrados na literatura. Um outro fato importante é que o sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ pode-se manter ligado (com somente um estado vibracional) mesmo com uma energia de dissociação relativamente pequena (3,62 meV). Com relação aos resultados obtidos para as constantes espectroscópicas ro-vibracionais, verificamos que quanto maior a contribuição da parte harmônica do poço de potencial ocorre para os sistemas menos massivos. Um comportamento oposto foi encontrado para o complexo $\text{H}_2\text{O-GN}$. Verificamos também o fato de que a constante espectroscópica ω_e do complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$ (calculada tanto pelo método DVR como pelo método de Dunham) possui um valor muito próximo do obtido para o ω_e do sistema $\text{H}_2\text{O-Ne}$. Esse fato revela a similaridade entre os dois sistemas.

Com relação ao estudo dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-GN}$ em estados eletrônicos excitados, determinamos as energias eletrônicas usando a teoria do funcional da densidade dependente do tempo. Para tanto, foi considerado um amplo e representativo conjunto de geometrias do gás-nobre se aproximando do centro da ligação O-O da molécula H_2O_2 (na sua configuração de equilíbrio). Em seguida, tais energias foram ajustadas para uma forma analítica do tipo Rydberg generalizada (curva de energia potencial). Tais ajustes foram usados para descrever a dinâmica desses complexos. Um resultado importante que merece ser mencionado é a alteração do valor do fundo do poço de energia potencial do sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$. Para o décimo primeiro estado eletrônico excitado, a energia do fundo do poço do sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ torna-se maior que todos os outros complexos (com exceção do complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$), um resultado completamente diferente quando esses sistemas são estudados no estado eletrônico fundamental.

Como perspectivas futuras, podemos aproveitar todas as estratégias teóricas

desenvolvidas nesse trabalho para construir novas superfícies de energia potencial (e a conseqüente descrição dinâmica) de novos complexos muito comuns na natureza, tais como a interação da molécula H_2O_2 com gases oxigênio, hidrogênio e nitrogênio. Além disso, podemos estudar outros sistemas onde a molécula H_2O_2 é substituída por outras moléculas que envolvem as ligações O-O e S-S.

Referências Bibliográficas

- [1] L. Yuan, W. Lin, Y Xie, B. Chen, S Zhu, *Journal of American Chemistry Society* 134 (2012) 1305.
- [2] O. Markovitch, N. Agmon, *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007) 2253.
- [3] S. R. Guntaka, G. Samak, A. Seth, N. F LaRusso, R. Rao, *Laboratory Investigation* 91 (2011) 1396-1409.
- [4] J. Castro, C. X. Bittner, A. Humeres, V. P. Montecinos, J. C. Vera, L. F. Barros, *Cell Death and differentiation* 11 (2004) 468.
- [5] Coyle, C. Hannon, "Mechanisms of H₂O₂-induced oxidative stress in endothelial cells." dissertation, University of Iowa, 2004.
- [6] M. Sulieman, M. Addy, E. MacDonald, J. S. Rees, *Journal of Dentistry* 32 (2004) 285.
- [7] A. C. Bitencourt, M. Ragni, G. S. Maciel, V. Aquilanti, F. V. Prudente *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008) 154316.
- [8] W. E. Thompson, C. L. Lugez, M. E. Jacox *The Journal of Chemical Physics* 137 (2012) 144305.
- [9] ALLINGER, N.D. "Química orgânica", 3 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, capítulo 6, 1983.

-
- [10] H. Alper, N. Hame, *The Journal of American Chemistry Society* 109 (1990) 7122.
- [11] A. C. Basile, A. C. Zanini, "Dicionário de medicamentos genéricos Zanini-Oga", 2 ed. São Paulo: Ipex Comercial Editora, 1999.
- [12] L. H. Easson, E. Stedman, *Biochemistry Journal* 27 (1983) 1257.
- [13] D. Lednicer, "Strategies for organic drug synthesis and design." Nova Iorque: John Wiley & Sons (1998) 53.
- [14] R. A. Sheldon, "Chirotechnology – Industrial synthesis of optically active compounds". Nova Iorque: Marcel Dekker Inc (1993) 1.
- [15] G. S. Maciel, P. R. Barreto, F. Palazzetti, A. Lombardi, V. Aquilanti, *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008) 164302.
- [16] P. R. Barreto, A. A. Vilela, A. Lombardi, G. S. Maciel, F. Palazzetti, V. Aquilanti, *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007) 12754.
- [17] M. L. Senent, S. Fernández-Herrera, Y. G. Smeyers, *Spectrochimica Acta A* 56 (2000) 1457.
- [18] W. G. Penney, G. B. B. M. Sutherland, *The Journal of Chemical Physics* 492 (1934) 2.
- [19] S. C. Abrahams, R. L. Collin, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallography* 15 (1951) 4.
- [20] R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters, K. T. Hecht, *The Journal of Chemical Physics* 42 (1965) 1931.
- [21] W. R. Busing, H. A. Levy, *The Journal of Chemical Physics* 42 (1965) 3054.
- [22] A. Willetts, J. Gaw, N. C. Handy, *Journal of Molecular Spectroscopy* 135 (1989) 370.

-
- [23] B. Kuhn, T. Rizzo, D. Luckhaus, M. Quack, M. Suhm, *The Journal of Chemical Physics* 111 (1999) 2565.
- [24] G. S. Maciel, A. C. P. Bitencourt, M. Ragni, V. Aquilanti, *Chemical Physical Letters* 432 (2006) 383.
- [25] L. F. Roncaratti V. Aquilanti, *International Journal of Quantum Chemistry* 110 (2010) 716.
- [26] O. L. Polyansky, I. N. Kozin, R. I. Ovsyannikov, P. Malyszczek, J. Koput, J. Tennyson, S. N. Yurchenko, *The Journal of Physical Chemistry A* 117 (2013) 7367.
- [27] M. C. Daza, J. A. Dobado, J. M. Molina, P. Salvador, M. Duran, J. L. Villaveces, *Journal of Chemical Physics* 110 (1999) 11806.
- [28] J. M. Molina, J. A. Dobado, M. C. Daza, J. L. Villaveces, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)* 580 (2002) 117.
- [29] M. Elango, R. Parthasarathi, V. Subramanian, C. N. Ramachandran, N. Sathyamurthy, *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006) 6294.
- [30] M. T. C. Martins-Costa, M. F. Ruiz-López, *Chemical Physics* 332 (2007) 341.
- [31] P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela, A. Lombardi, G. S. Maciel, F. Palazzetti, V. Aquilanti, *The Journal Physical Chemistry A* 111 (2007) 12754.
- [32] C. N. Ramachandran, D. de Fazio, N. Sathyamurthy, V. Aquilanti, *Chemical Physics Letters* 473 (2009) 146.
- [33] A. Lombardi, F. Palazzetti, G. S. Maciel, V. Aquilanti, M. B. Sevryuk, *International Journal of Quantum Chemistry* 111 (2011) 1651.
- [34] P. L. Raston, C. J. Knappa, W. Jäger, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 18789.

-
- [35] C. S. Ferreira, H. Martiniano, B. Cabral, V. Aquilanti, *International Joournal of Quantum Chemistry* 111 (2011) 1824.
- [36] E. L. Eliel, S. H. Wilen, "Stereochemistry of Organic Compounds", ed. New York, John Wiley, 1994.
- [37] F. Carey, "Organic Chemistry", 2 ed. New York, Mc Graw-Hill, 1992.
- [38] IUPAC Tentative Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry. Section E. Fundamental Stereochemistry, *Journal of Organic Chemistry* 35 (1970) 2849.
- [39] F. A. S. Coelho, "Fármacos e quiralidade", *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, 3 (2001) 23.
- [40] J. Makarewicz, M. Kreglewski, M. L. Senent, *Journal of Molecular Spectroscopy* 186 (1997) 162.
- [41] F. Pirani, S. Brizi, L. F. Roncaratti, P. Casavecchia, D. Cappelletti, F. Vecchiocattivi, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 5489.
- [42] C. C. J. Roothaan, *New Developments in Molecular Orbital Theory. Review of Modern Physics*, 23 (1951) 69.
- [43] S. F. Boys, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 200 (1950), 542.
- [44] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *The Journal of Chemical Physics* 43 (1965) 129.
- [45] McCammon JA, Gelin BR, Karplus M, *Nature* 267 (1977) 585.
- [46] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti, *Reviews of Modern Physics*, 78 (2006) 866.
- [47] M. Petersilka, U. J. Gossmann, E. K. U. Gross, *Physical Review Letters* 76 (1995) 1212.

-
- [48] R. G. Parr, W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules". Oxford Science Publications, 198 Madison Avenue, New York.
- [49] L. Hedin, *Physical Review* 139 (1965) 796.
- [50] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, *Reviews of Modern Physics* 68 (1996) 13.
- [51] W. M. C. Foulkes , L. Mitas, R. J. Needs, G. Rajagopal, *Reviews of Modern Physics* 73 (2001) 33.
- [52] I. Levine, "Molecular Spectroscopy", John Wiley & Sons: New Jersey, 1975.
- [53] A. Szabo, N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", Dover Publications, New York, 1989.
- [54] C. Møller, M. S. Plesset, *Physical Review* 46 (1934) 618.
- [55] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., Gaussian 03, Revision C.02 Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [56] M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery *Journal of Computer Chemistry*, 14 (1993) 1347.
- [57] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics* 51 (1991) 2657.
- [58] T. H. Dunning, *Journal of Chemistry Physics* 90 (1989) 1007.
- [59] H. B. Jansen, P. Ros, *Chemical Physical Letters* 3 (1969) 140.
- [60] B. Liu, A. D. McLean, *The Journal of Chemical Physics* 59 (1973) 4557.
- [61] J.E. Lennard-Jones, *Proceedings of the Royal Society A* 106 (1924) 463.

-
- [62] F. London, *Faraday Transactions* 33 (1937) 8.
- [63] F. Pirani, S. Brizi, L. F. Roncaratti, P. Casavecchia, D. Cappelletti, and F. Vecchiocattivi, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 5489.
- [64] colocar uma referência, por exemplo o livro do Antonio Varandas
- [65] L. A. Leal, L. F. Roncaratti, W. F. da Cunha, G. M. e Silva, *Molecular Physics*, 2015.
- [66] D. Marquardt, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11 (1963) 431.
- [67] R. Cambi, D. Cappelletti, G. Liuti, and F. Pirani, *The Journal of Chemical Physics* 95 (1991), 1852.
- [68] D. Cappelletti, G. Liuti, and F. Pirani, *Chemical Physics Letters* 183 (1991) 297.
- [69] X. Sun, Y. Hu, H. Zhu, *Chemical Physics Letters* 556 (2013) 4.
- [70] R. Chen, H. Zhy, D. Xie, *Chemical Physics Letters* 511 (2011) 229.
- [71] H. Yu, *Journal of Molecular Spectroscopy* 256 (2009) 287.
- [72] M. Morita, K. Takakasshi, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 14973.
- [73] W. F. da Cunha, R. M. de Oliveira, L. F. Roncaratti, J. B. L. Martins, G. M. e Silva, R. Gargano, *J Mol Model* 20 (2014) 2498.
- [74] M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong, "NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations" *Computer Physics Communications* 181 (2010) 1477.

-
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Erratum: Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 78 (1997) 1396.
- [76] P. Verma, *The Journal of Chemical Physics* 18 (2014) 140.
- [77] T. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *The Journal of Chemical Physics*, 120, in press.
- [78] D. F. S. Machado, T. O. Lopes, A. R. Baggio, V. H. C. Silva, H. C. B. de Oliveira, *Revista Processos Químicos*, artigo convidado 2 Jan/Jun (2014).
- [79] S. Srivastava, N. Sathyamurthy, *The Journal of Physical Chemistry A*, 118 (2014) 6343.
- [80] D. Alizadeh, Z. Jamshidi, A. Shayesteh, *The Journal of Chemical Physics* 141 (2014) 154301.

Capítulo 6

Apêndices

6.1 Apêndice A: Programa desenvolvido para gerar as todas as geometrias do sistema H_2O_2 .

```
PROGRAM coordenadasapenasH2O2
IMPLICIT NONE

REAL(KIND=8) :: ETAA,RAD,ETA,ABBA,ABBAA
REAL(KIND=8) :: OXI,OXII,OXIII,OXIIII,OXIIIII
INTEGER :: THETA1,THETA1i,THETA1f,dTHETA1
INTEGER :: THETA2,THETA2i,THETA2f,dTHETA2,ALPHA

THETA1i = 0
THETA1f = 360
dTHETA1 = 10

THETA2i = 0
THETA2f = 360
```

dTHETA2 = 10

DO THETA1 = THETA1i, THETA1f, dTHETA1

DO THETA2 = THETA2i, THETA2f, dTHETA2

RAD = 3.14159265d0/180.0d0

ETAA = (72.0d0*RAD)

ETA = (0.966d0)*(dsin(THETA1*RAD))*(dsin(ETAA))

ABBA = (0.966d0)*dcos(THETA1*RAD)*(dsin(ETAA))

ABBAA = (0.966d0)*dsin(ETAA)

AXE = (0.966d0)*(dsin(THETA2*RAD))*(dsin(ETAA))

AXEE = (0.966d0)*(dcos(THETA2*RAD))*(dsin(ETAA))

OXI = -0.966d0 - (0.966d0)*(dcos(ETAA))

OXII = 0.966d0 +(0.966d0)*(dcos(ETAA))

OXIII = 0.0d0*0.0d0

OXIIII = -0.725d0

OXIIIII = 0.725d0

write(16,*) '%nproc=1'

write(16,*) '%mem = 7MW'

write(16,*) '# m06l/aug-cc-pVTZ scf=(MAXCYCLE=990)'

write(16,*) ' '

write(16,*) '!xxxxxxxx'

write(16,*) ' '

write(16,*) '0 1'

write(16, "('H',3x,f15.10,4x,f15.10,4x,f15.10)") OXI,ETA,ABBA

write(16, "('O',3x,f15.10,4x,f15.10,4x,f15.10)") OXIIII,OXIII,OXIII

write(16, "('H',3x,f15.10,4x,f15.10,4x,f15.10)") OXII,AXE,AXEE

write(16, "('O',3x,f15.10,4x,f15.10,4x,f15.10)") OXIIIII,OXIII,OXIII

write(16,*) ' '

```
write(16,*) ' '  
write(16,*) ' '  
write(16,"('THETA1=',i4,'THETA2=',i4)") (THETA1+1000),(THETA2+1000)  
write(16,*) ' '  
  
END DO  
END DO  
  
END PROGRAM coordenadasapenasH2O2
```

6.2 Apêndice B: Programa desenvolvido para gerar as todas as geometrias das interações do complexo H_2O_2 -gases-nobres.

```
PROGRAM comgasnobre
IMPLICIT NONE

REAL(KIND=8) :: ETAA,RAD,ETA,ABBA,ABBAA
REAL(KIND=8) :: AXA,AXAA,AXE,AXEE,DIST
REAL(KIND=8) :: OXI,OXII,OXIII,OXIIII,OXIIIII
INTEGER :: R,Ri,Rf,dR
INTEGER :: THETA1,THETA1i,THETA1f,dTHETA1
INTEGER :: THETA2,THETA2i,THETA2f,dTHETA2,ALPHA

THETA1i = 0
THETA1f = 360
dTHETA1 = 10

THETA2i = 0
THETA2f = 360
dTHETA2 = 10

Ri = 22
Rf = 32
dR = 2

ALPHA = 90
```

```
DO R = Ri, Rf, dR
DO THETA1 = THETA1i, THETA1f, dTHETA1
DO THETA2 = THETA2i, THETA2f, dTHETA2

RAD = 3.14159265d0/180.0d0
ETAA = (72.0d0*RAD)
DIST = R/10.0d0
ETA = (0.966d0)*(dsin(THETA1*RAD))*(dsin(ETAA))
ABBA = (0.966d0)*dcos(THETA1*RAD)*(dsin(ETAA))
ABBAA = (0.966d0)*dsin(ETAA)
AXA = (DIST)*dcos(ALPHA*RAD)
AXAA = (DIST)*dsin(ALPHA*RAD)
AXE = (0.966d0)*(dsin(THETA2*RAD))*(dsin(ETAA))
AXEE = (0.966d0)*(dcos(THETA2*RAD))*(dsin(ETAA))
OXI = -0.966d0 - (0.966d0)*(dcos(ETAA))
OXII = 0.966d0 +(0.966d0)*(dcos(ETAA))
OXIII = 0.0d0*0.0d0
OXIIII = -0.725d0
OXIIIII = 0.725d0

write(16,*) '%nproc=1'
write(16,*) '%mem = 7MW'
write(16,*) '# m06l/aug-cc-pVTZ scf=(MAXCYCLE=990)'
write(16,*) ' '
write(16,*) '!xxxxxxxx'
write(16,*) ' '
write(16,*) '0 1'
write(16, "('H',3x,f15.10,4x,f15.10,4x,f15.10)") OXI,ETA,ABBA
```

```
write(16,"('O',3x,f15.10,4x,f15.10,4x,f15.10)") OXIII,OXIII,OXIII
write(16,"('H',3x,f15.10,4x,f15.10,4x,f15.10)") OXII,AXE,AXEE
write(16,"('O',3x,f15.10,4x,f15.10,4x,f15.10)") OXIIII,OXIII,OXIII
write(16,"('Ar',2x,f15.10,4x,f15.10,4x,f15.10)") AXA,OXIII,AXAA
write(16,*) ' '
write(16,*) ' '
write(16,*) ' '
write(16,"('ALPHA=',i2,'R=',i2,'THETA1=',i4,'THETA2=',i4)") »
» ALPHA,R,(THETA1+1000),(THETA2+1000)
write(16,*) ' '

END DO
END DO
END DO

END PROGRAM comgasnobre
```

6.3 Apêndice C: Script construída para gerar cada entrada (para o sistema isolado H₂O₂) para o programa gaussian de forma separada.

```
#!/bin/bash

#DEFININDO AS VARIÁVEIS DO SISTEMA

passo1=10
passo2=10
passo5=2

contapasso1=1000
contapasso2=1000
contapasso5=20

quantidadeDISTANCIAS=6
quantidadeTHETA1=19
quantidadeTHETA2=37

soma1()
{
echo $contapasso1 ' ' + '$passo1|bc -l
}

soma2()
{
```

```
echo $contapasso2 ' + '$passo2|bc -l
}

soma5()
{
echo $contapasso5 ' + '$passo5|bc -l
}

for (( i=1; $i <= quantidadeDISTANCIAS;i++))
do

for (( j=1; $i <= quantidadeTHETA1;j++))
do

for (( k=1; $i <= quantidadeTHETA2;k++))
do

grep -B16 'ALPHA=0R='$contapasso5'THETA1='$contapasso1'THETA2='$contapasso2
fort.16 »'ALPHA=0R='$contapasso5'THETA1='$contapasso1'THETA2='
$contapasso2'_intermediario.com'

contapasso2'_intermediario.com'

done

contapasso1=$(soma1$contapasso1)
contapasso2=1000
```

done

contapasso1=1000

contapasso5=\$(soma5\$contapasso5)

done

6.4 Apêndice D: Script construída para gerar cada entrada (complexo H₂O₂-gases-nobres) para o programa gaussian de forma separada.

```
#!/bin/bash

#DEFININDO AS VARIAVEIS DO SISTEMA

passo1=10
passo2=10
passo5=2

contapasso1=1000
contapasso2=1000
contapasso5=20

quantidadeDISTANCIAS=6
quantidadeTHETA1=19
quantidadeTHETA2=37

soma1()
{
echo $contapasso1 ' ' + '$passo1|bc -l
}

soma2()
{
```

```
echo $contapasso2 ' + '$passo2|bc -l  
}
```

```
soma5()  
{  
echo $contapasso5 ' + '$passo5|bc -l  
}
```

```
for (( i=1; $i <= quantidadeDISTANCIAS;i++))  
do
```

```
for (( j=1; $i <= quantidadeTHETA1;j++))  
do
```

```
for (( k=1; $i <= quantidadeTHETA2;k++))  
do
```

```
grep -A14 '%nproc=1"ALPHA=0R=$contapasso5'THETA1='$contapasso1'THETA2='  
$contapasso2'_intermediario.com' »'ALPHA=0R=$contapasso5'THETA1='$contapasso1'THETA2='  
$contapasso1'THETA2='$contapasso2'.com'
```

```
contapasso2=$(soma2$contapasso2)
```

```
done
```

```
contapasso1=$(soma1$contapasso1)
```

```
contapasso2=1000
```

done

contapasso1=1000

contapasso5=\$(soma5\$contapasso5)

done

6.5 Apêndice E: Tabelas dos ajustes das Curvas de Energia Potencial e Curvas de Energia Potencial dos complexos H_2O_2 -Gases-nobres em estados eletrônicos excitados

Table 6.1: Ajustes das Curvas de Energia potencial considerando o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{He}$ em cinco estados eletrônicos excitados.. Os parâmetros E , C_i e R_{eq} estão em unidades atômicas.

Parâmetros	N = 11	N = 12	N = 13	N = 14	N = 15
E	0.00323	0.00186	0.00107	3.50×10^{-4}	6.37×10^{-4}
C_1	0.44089	0.67521	0.73481	0.23436	0.39157
C_2	-0.01685	0.01746	0.06106	-0.10815	-0.06778
C_3	-0.03444	0.04201	6.61×10^{-4}	-0.04809	-0.03039
C_4	-0.00152	0.01948	-0.00775	0.00761	-0.00539
C_5	0.00138	-0.00744	-0.02254	0.00393	0.00344
C_6	5.69×10^{-5}	1.01×10^{-4}	-1.96×10^{-4}	-7.98×10^{-4}	7.29×10^{-5}
C_7	-3.24×10^{-5}	4.10×10^{-4}	0.0027	-4.25×10^{-5}	-1.68×10^{-4}
C_8	5.75×10^{-10}	-1.15×10^{-4}	-1.19×10^{-4}	2.16×10^{-5}	2.59×10^{-5}
C_9	3.49×10^{-7}	1.30×10^{-5}	-9.90×10^{-5}	-1.88×10^{-6}	-1.62×10^{-6}
C_{10}	-1.74×10^{-8}	-5.18×10^{-7}	1.04×10^{-5}	5.32×10^{-8}	3.72×10^{-8}
R_{eq}	9.4	8.648	8.272	10.152	9.4

Table 6.2: Ajustes das Curvas de Energia potencial considerando o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ne}$ em cinco estados eletrônicos excitados. Os parâmetros E , C_i e R_{eq} estão em unidades atômicas.

Parâmetros	$N = 9$	$N = 11$	$N = 12$	$N = 14$	$N = 15$
E	6.14×10^{-5}	0.00125	7.67×10^{-4}	8.31×10^{-4}	2.56×10^{-4}
C_1	0.43147	0.42617	0.54637	0.21646	0.75863
C_2	-0.14882	-0.09294	0.077	-0.11887	0.03182
C_3	0.03353	-0.0552	0.03774	-0.03442	0.04359
C_4	8.34×10^{-4}	0.00473	-0.01442	0.00604	0.01219
C_5	-0.00499	0.00357	-0.0064	0.00278	-0.00919
C_6	8.19×10^{-4}	-3.90×10^{-4}	0.00141	-4.59×10^{-4}	-0.00124
C_7	7.16×10^{-5}	-9.89×10^{-5}	1.55×10^{-4}	-6.08×10^{-5}	4.35×10^{-4}
C_8	-2.61×10^{-5}	2.23×10^{-5}	-5.65×10^{-5}	1.81×10^{-5}	1.66×10^{-5}
C_9	2.07×10^{-6}	-1.58×10^{-6}	4.72×10^{-6}	-1.40×10^{-6}	-7.96×10^{-6}
C_{10}	-5.31×10^{-8}	3.87×10^{-8}	-1.29×10^{-7}	3.65×10^{-8}	3.81×10^{-7}
R_{eq}	7.896	8.648	8.648	9.44858	9.024

Table 6.3: Ajustes das Curvas de Energia potencial considerando o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$ em quatro estados eletrônicos excitados. Os parâmetros E , C_i e R_{eq} estão em unidades atômicas.

Parâmetros	N = 11	N = 12	N = 13	N = 14
E	0.00323	0.81386	0.00151	3.31×10^{-4}
C_1	0.21299	0.12255	0.60463	1.10765
C_2	-0.09079	0.0496	0.02398	0.07891
C_3	-0.02135	0.0251	-0.02472	0.04013
C_4	0.0056	-0.00344	0.00239	0.0751
C_5	7.50×10^{-4}	-5.56×10^{-4}	-0.00209	-0.0221
C_6	-2.37×10^{-4}	2.41×10^{-4}	-6.84×10^{-4}	-0.00316
C_7	1.33×10^{-6}	-6.62×10^{-5}	2.82×10^{-4}	0.00368
C_8	3.78×10^{-6}	7.83×10^{-6}	1.61×10^{-5}	-7.77×10^{-4}
C_9	-3.66×10^{-7}	-1.58×10^{-6}	-1.00×10^{-5}	6.72×10^{-5}
C_{10}	1.07×10^{-8}	-3.03×10^{-7}	6.73×10^{-7}	-2.13×10^{-6}
R_{eq}	9.44858	8.69	9.776	8.69269

Table 6.4: Ajustes das Curvas de Energia potencial considerando o complexo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Kr}$ em cinco estados eletrônicos excitados.. Os parâmetros E , C_i e R_{eq} estão em unidades atômicas.

Parâmetros	N = 11	N = 12	N = 13	N = 14	N = 15
E	0.000508879	0.00493	0.00264	0.00448	0.00283
C_1	0.0557	0.43153	0.61963	0.58464	0.33447
C_2	-0.35492	0.00229	-0.00154	0.07147	-0.13806
C_3	0.05512	-0.04439	7.78E-04	-0.0026	-0.03866
C_4	0.07691	-0.00532	0.01119	8.25×10^{-4}	0.02598
C_5	-0.00956	0.00293	4.10×10^{-4}	-0.00213	8.93×10^{-4}
C_6	-0.0047	2.73×10^{-4}	-1.54×10^{-4}	-3.99×10^{-4}	-0.0025
C_7	6.85×10^{-4}	-1.09×10^{-4}	-1.94×10^{-4}	1.55×10^{-4}	5.77×10^{-4}
C_8	8.14×10^{-5}	-1.76×10^{-6}	4.55×10^{-5}	7.77×10^{-6}	-6.02×10^{-5}
C_9	-1.79×10^{-5}	1.70×10^{-6}	-3.60×10^{-6}	-4.05×10^{-6}	3.08×10^{-6}
C_{10}	7.80×10^{-7}	-9.05×10^{-8}	9.77×10^{-8}	2.35×10^{-7}	-6.28×10^{-8}
R_{eq}	9.45	10.20447	8.69269	9.82652	8.31475

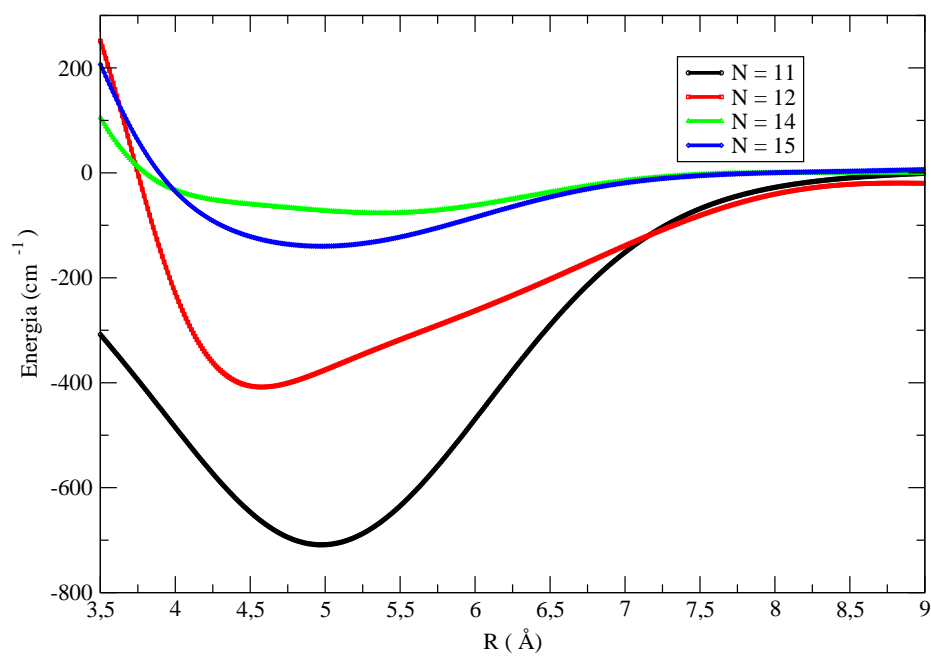


Figure 6.1: Curva de energia potencial de VxR para os 4 estados excitados do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{He}$.

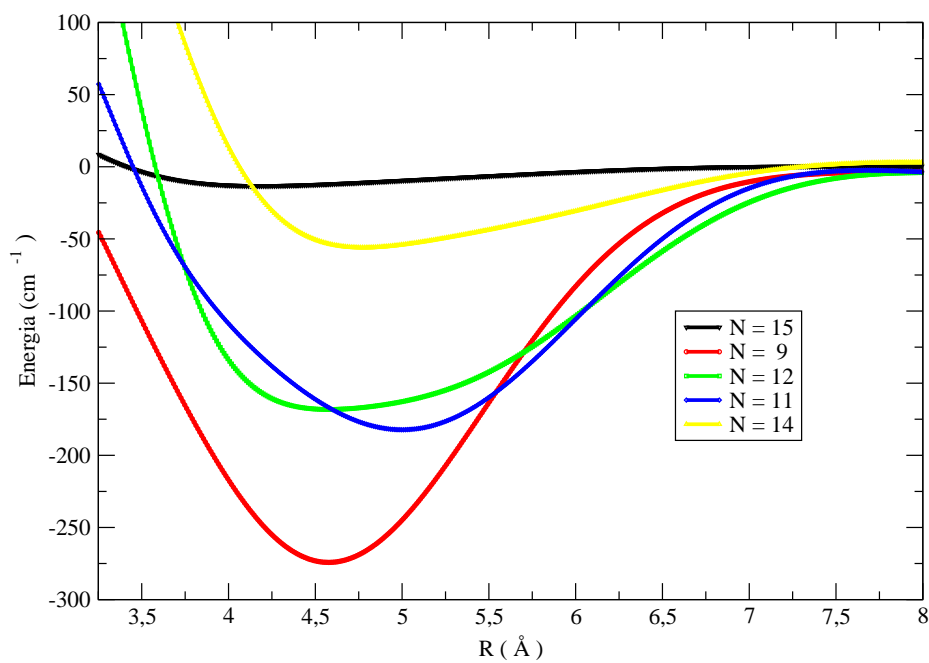


Figure 6.2: Curva de energia potencial de V_{xR} para os 5 estados excitados do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ne}$.

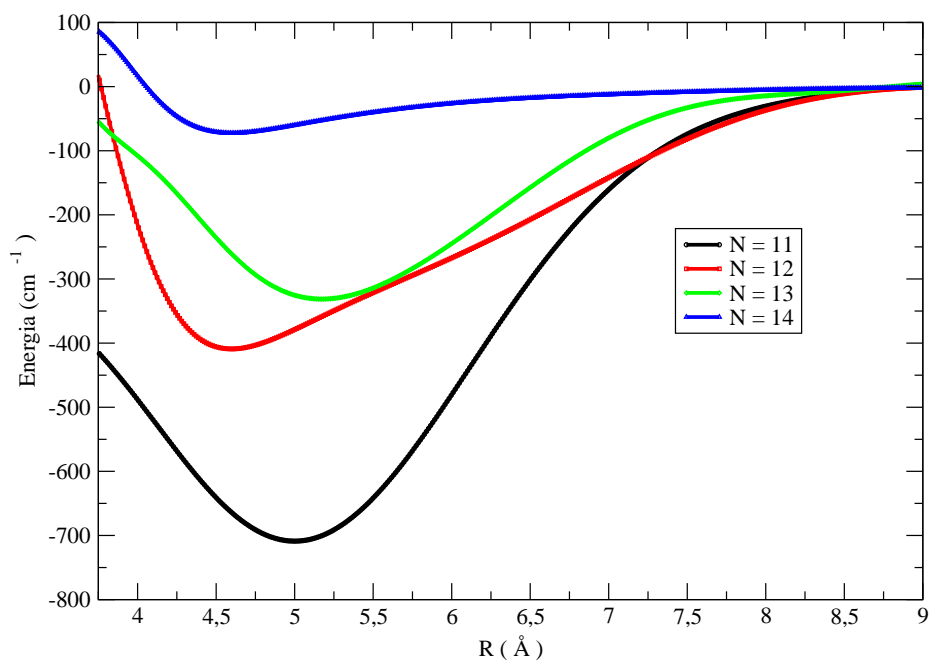


Figure 6.3: Curva de energia potencial de VxR para os 4 estados excitados do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}$.

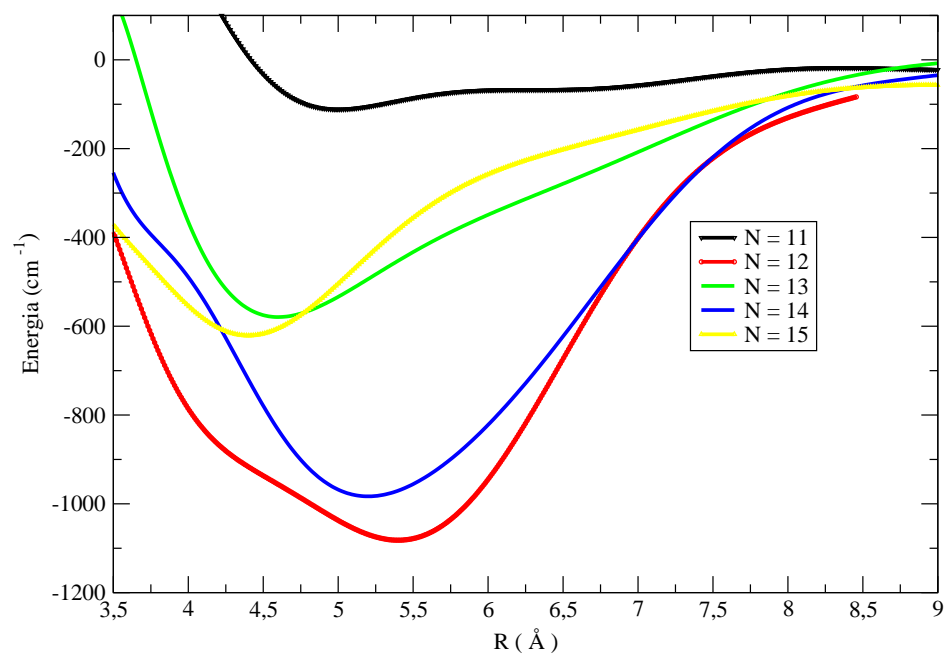


Figure 6.4: Curva de energia potencial de VxR para os 5 estados excitados do sistema $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Kr}$.

6.6 Apêndice F: Artigos publicados e aceito para publicação

Chirality of weakly bound complexes: The potential energy surfaces for the hydrogen-peroxide–noble-gas interactions

L. F. Roncaratti,^{1,a)} L. A. Leal,¹ F. Pirani,² V. Aquilanti,^{2,3} G. M. e Silva,¹ and R. Gargano^{1,4}

¹*Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70910 Brasília, Brazil*

²*Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università di Perugia, 06123 Perugia, Italy*

³*Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40210 Salvador, Brazil*

⁴*Departments of Chemistry and Physics, University of Florida, Quantum Theory Project, Gainesville, Florida 32611, USA*

(Received 10 August 2014; accepted 23 September 2014; published online 6 October 2014)

We consider the analytical representation of the potential energy surfaces of relevance for the intermolecular dynamics of weakly bound complexes of chiral molecules. In this paper we study the $\text{H}_2\text{O}_2\text{--Ng}$ ($\text{Ng}=\text{He, Ne, Ar, Kr, and Xe}$) systems providing the radial and the angular dependence of the potential energy surface on the relative position of the Ng atom. We accomplish this by introducing an analytical representation which is able to fit the *ab initio* energies of these complexes in a wide range of geometries. Our analysis sheds light on the role that the enantiomeric forms and the symmetry of the H_2O_2 molecule play on the resulting barriers and equilibrium geometries. The proposed theoretical framework is useful to study the dynamics of the H_2O_2 molecule, or other systems involving O–O and S–S bonds, interacting by non-covalent forces with atoms or molecules and to understand how the relative orientation of the O–H bonds changes along collisional events that may lead to a hydrogen bond formation or even to selectivity in chemical reactions. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4897136>]

I. INTRODUCTION

Hydrogen peroxide (H_2O_2) is arguably the simplest molecule showing chirality at its equilibrium geometry. Over the past years the understanding of its structural and dynamical properties^{1–10} and of its interaction with atoms, ions and molecules^{11–20} have been the goal of several studies. Moreover, its simplicity is useful to serve as a prototypical model to the study of line broadening and of the hindered rotation dynamics of molecules, including stereomutation,^{8,21,22} control of torsional modes,^{23–27} and the spatiotemporal evolution of wave packets.²⁸

Because of the diversity of applications, a basic point of general interest concerns the role that non-covalent forces and hydrogen bonding play on the thermodynamics of H_2O_2 and of its structural analogues, namely, molecules with similar skewed structures,^{29–33} with varying role of the repulsion between adjacent lone pairs, e.g., hydrogen disulfide, hydrazine, hydroxylamine, diphosphane, etc.

Another important point concerns the influence that non-covalent forces can exert on the spatial distributions of approaching partners and when or how such influence may lead to the selective formation of intermediate states, therefore favoring or hindering the successive evolution of the system towards the final products. For the systems involving the H_2O_2 molecule, it is important to understand how the relative orientation of the O–H bonds changes along the encounter with an atom or a molecule, that may lead to a hydrogen bond, a weakly bound complex, or even a chemical reaction.

In this respect, the modeling of various components of the overall non-covalent interaction is an issue of general and great interest.³⁴ Molecular dynamics simulations is a fundamental tool to shed light on the above-mentioned points. It requires the use of suitable analytical functions representing the radial and the angular dependencies of the Potential Energy Surface (PES) of the interacting partners. This request arises from the necessity to easily obtain the involved force field, overcoming the often limiting factor in the ability of computations to describe real systems by a simple and realistic representation of the intermolecular PES.

Systems involving closed shell species interacting with other non-polar closed shell particles generally bind through van der Waals (vdW) interactions, that we define here as due to the combination of short-range size repulsion with long-range dispersion attraction, to which small induction and charge-transfer effects often add. Complexes with noble gases (Ng) are especially relevant as reference systems for isolating the importance of the vdW plus induction contributions, permitting to attention on the role of the Ng polarizability: indeed since along the Ng series this key quantity spans a range covering that of the molecules most relevant in general, and in particular under focus in our current research (H_2 , O_2 , H_2O , NH_3).^{35–42}

Our specific objective is to develop a theoretical framework to study the dynamics of chiral molecules interacting by non-covalent forces with other atoms or molecules, see, e.g., Refs. 18 and 43. In this paper we study the exemplary cases defined by the $\text{H}_2\text{O}_2\text{--Ng}$ ($\text{Ng}=\text{He, Ne, Ar, Kr, and Xe}$) complexes in order to determine the radial and the angular dependence of PES on the relative position of the Ng atom, particularly, the symmetries and the barriers

^{a)}lz@fis.unb.br

separating the chiral equilibrium geometries. We accomplish this by introducing an analytical representation which is able to fit the *ab initio* energies of these complexes in a wide range of geometries. The representation is composed by a torsional term plus the sum of the interactions of the atom with each bond of the molecule. The torsional term accounts for the floppiness of the molecule: it is defined by a periodic function of the dihedral angle between the O–O–H planes. Each atom–molecular bond interaction is represented by Improved Lennard Jones (ILJ) functions:⁴⁴ their main features, specifically, the vdW potential well depths ε , their location R_m , and the long-range attraction coefficients C_{tot} , were obtained by correlation formulas given in terms of the polarizabilities, the interacting pairs.^{45,46} Such method, based on the analysis of an ample phenomenology of systems including closed and open shell atoms, positive and negative ions, and simple molecules, provided the guidelines of this and of previous investigations.^{35–42,44}

The analysis of the PES sheds light on several interesting features of these systems: the role that the enantiomeric forms and the symmetry of the H₂O₂ molecule play on the resulting chiral geometries; the presence of a local minimum geometry besides the two global ones; and finally, the lower radial limits for the correct representation of the *ab initio* energies that indicates the region where charge transfer effects begin to be important: these limits depend on the systems, and are currently being investigated. In Sec. II, we outline our methodology. In Sec. III we present and discuss our results. Finally, in Sec. IV, we summarize our conclusions.

II. METHODOLOGY

A. *Ab initio* calculations

The *ab initio* calculations for the H₂O₂–Ng complexes were performed using the Gaussian 03 program.⁴⁷ The calculation level was chosen to reproduce the geometric parameters of the equilibrium geometry and to give realistic barrier heights for the *cis* and *trans* geometries, at a reasonable computational cost. For the sake of simplicity, all the H₂O₂ geometry parameters were kept frozen at their equilibrium values as

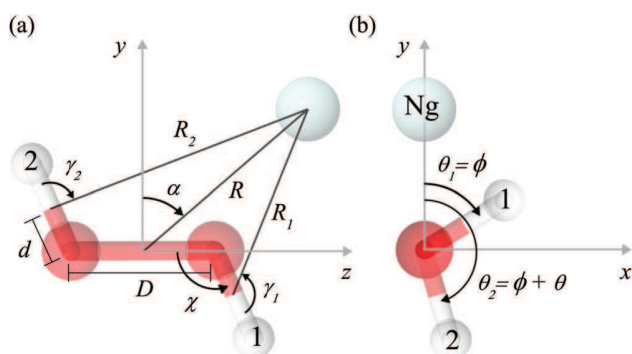


FIG. 1. Definitions of the coordinate system used to represent the H₂O₂–Ng PES. (a) The D , d and χ parameters define the frozen geometry of the H₂O₂ molecule (see text). R and α values define the position of the Ng atom relative to the middle of the O–O bond, while R_1 , γ_1 and R_2 , γ_2 define its position relative to each O–H bond. The axial view of the complex is illustrated in panel (b), where the angles θ , θ_1 , θ_2 , and ϕ representing the absolute and the relative positions of two O–H bonds are defined.

presented in Fig. 1, except the dihedral angle θ between the two O–O–H planes, a crucial variable in our treatment. The MP2 level, the aug-cc-pVTZ basis set, and the BSSE correction were used in all cases.^{7,16}

We consider the Ng atom confined on the yz plane and its position with respect to the H₂O₂ molecule is expressed in terms of polar coordinates, where R is the distance of Ng relative to the middle of the O–O bond and α is the polar angle with respect to the y axis (see Fig. 1). The θ_1 and θ_2 angles describe the rotation of the two O–O–H planes around the O–O bond axis (z axis), see also Refs. 30 and 32. For each complex, we calculated a large set of single potential energy points distributed as following: R varying from 2 to 5 Å, with steps of 0.1 Å; $\alpha = 0^\circ$, 45° , and 90° ; θ_1 and θ_2 varying from 0° to 360° with steps of 10° .

B. Representation of the potential energy surfaces

Two dominant effects determine the torsional energy for the isolated H₂O₂ molecule:^{1,3} the interaction between the two non-bonded pairs of electrons associated with the oxygen atoms and the interaction between the dipole moments associated with the O–H bonds. The interaction between the dipoles has a periodicity of 2π with a dominant term of the form $a_1 \cos \theta$, where

$$\theta = \theta_2 - \theta_1 \quad (1)$$

is the dihedral angle between the two O–O–H planes and θ_1 and θ_2 are the angles between each of these planes with respect to the yz plane (see Fig. 1). The interaction of the two non-bonded electron pairs has a periodicity of π and its dominant term is of the form $a_2 \cos 2\theta$. The resulting periodic potential has the form

$$V_{int}(\theta) = a_0 + a_1 \cos \theta + a_2 \cos 2\theta. \quad (2)$$

The above function is able to reproduce the features of the far-infrared absorption spectrum^{3,9} and to fit the *ab initio* potential energy profile associated with the torsional modes of the isolated H₂O₂ molecule.⁷

To describe the interaction energy between the H₂O₂ molecule and a Ng atom we proceed as follows. The analytical form of the PES is partitioned as a sum of two contributions,

$$V(R, \alpha, \theta_1, \theta_2) = V_{int}(R, \alpha, \theta) + V_{ext}(R, \alpha, \theta_1, \theta_2). \quad (3)$$

The intramolecular term is represented by a periodic function written as

$$V_{int}(R, \alpha, \theta) = a_0 + E_1(R, \alpha) \cos \theta + E_2(R, \alpha) \cos 2\theta, \quad (4)$$

where the coefficients that modulate the dependence on the dihedral angle θ are not constant values, but depend on the coordinates R and α as indicated. Specifically, this dependence on the position of the Ng atom is given by

$$E_k(R, \alpha) = a_k + b_k e^{-c_k R} [f_{k0} + f_{k1} \cos \alpha + f_{k2} \cos 2\alpha], \quad (5)$$

where a_k are the values that reproduce the equilibrium geometries of the isolated H₂O₂ molecule given by Eq. (2). The b_k and the c_k parameters define the amplitude and range of the changes induced by the Ng atom presence. The f_{kl} parameters modulate this influence as a function of the polar angle α .

Notice that when $R \rightarrow \infty$, $E_k \rightarrow a_k$, and Eq. (2) is recovered. The exact partition, Eq. (3), differs from the equivalent one in Refs. 29, 30, and 33, and references therein (relative merits are discussed in Sec. IV) by the introduction of α in V_{int} , which permits the physical interpretation of the interaction as a distortion of the molecule, amenable of treatment by the ILJ model (see below); also the analogous of the coordinates θ_1 and θ_2 appeared in V_{ext} ; finally, the radial coordinate R is centered here at the half of the O–O bond, and there at the center-of-mass of the molecule, which varies with torsion.

The term $V_{ext}(R, \alpha, \theta_1, \theta_2)$ accounts for the interaction of the Ng atom with each molecular bond that composes the H_2O_2 molecule. It is given by

$$V_{ext}(R, \alpha, \theta_1, \theta_2) = U_{O-O}(R) + U_{O-H}(R_1) + U_{O-H}(R_2), \quad (6)$$

where $U_{O-O}(R)$ is the interaction energy of the Ng atom with the O–O bond while $U_{O-H}(R_1)$ and $U_{O-H}(R_2)$ represent the interaction energy between the Ng atom and each O–H bond (see Fig. 1). The partition defined by Eq. (6) will turn out convenient in view of the use of bond polarizability components in the estimate of the parameters of each term (see below). R_1 and R_2 are the distances of the Ng atom relative to the interaction center of each O–H bond. These two distances can be calculated through the relation

$$R_i = [X_i^2 + Y_i^2 + Z_i^2]^{1/2}, \quad (7)$$

where

$$X_i = R \cos \alpha - d \sin \chi \cos \theta_i, \quad (8)$$

$$Y_i = d \sin \chi \sin \theta_i, \quad (9)$$

$$Z_i = R \sin \alpha + (-1)^i (D/2 - d \cos \chi). \quad (10)$$

In the above geometrical relations, $D = 1.45 \text{ \AA}$ represents the distance between the two oxygen atoms, $d = 0.3 \text{ \AA}$ is the estimated position of the interaction center along the O–H bond (relative to the oxygen atom), and $\chi = 100.8^\circ$ the O–O–H angle (see Fig. 1).

To represent the U_{O-O} and U_{O-H} interactions we use the ILJ approach,⁴⁴ whose analytical form is given by

$$U(R) = \varepsilon \left[\frac{6}{n-6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^n - \frac{n}{n-6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right], \quad (11)$$

where $n = \beta + 4(R/R_m)^2$ with $\beta = 9$ for all cases. The parameters ε and R_m give the corresponding potential well depth and its location, respectively. These parameters take into account the shape of the electronic distribution around each bond. We consider that the global electronic distribution around the O–O bond, including bonded and not bonded electron pairs, has an approximately spherical shape and consequently the interaction of the Ng with the O–O bond is independent of the polar angle α . The electronic distribution around an O–H bond however, has an ellipsoidal shape and we can take into account of the dependence of the polarizability from the orientational angle γ_i (see Fig. 1). We include this dependence on each Ng–O–H interaction by considering

$$\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} \cos^2 \gamma_i + \varepsilon_{\perp} \sin^2 \gamma_i, \quad (12)$$

$$R_m = R_{m\parallel} \cos^2 \gamma_i + R_{m\perp} \sin^2 \gamma_i, \quad (13)$$

where \parallel and \perp represent the corresponding components along the parallel and perpendicular directions with respect to the O–H bond axis. The cosines of the orientational angles γ_i appearing in the above equations can be calculated through the relations

$$\cos^2 \gamma_i = [(R^2 - R_i^2) + (D^2/4 - d^2) + (-1)^i (RD \sin \alpha)]^2 / (4d^2 R_i^2), \quad (14)$$

$$\sin^2 \gamma_i = 1 - \cos^2 \gamma_i. \quad (15)$$

III. RESULTS

A. The fitting of the *ab initio* energies

We used the calculated *ab initio* energies to adjust the PES given by Eq. (3) for all the H_2O_2 –Ng complexes. The dependence on the coordinates R , α , θ_1 , and θ_2 is modulated by three sets of parameters: $\{a_k, f_{kl}\}$, $\{b_k, c_k\}$, and $\{\varepsilon, R_m\}$. First, we have considered the asymptotic region (isolated H_2O_2 molecule, i.e., $R = \infty$) to find the $\{a_k\}$ parameters. Then, for each complex the $\{b_k, c_k, f_{kl}\}$ set were kept free in the fitting process while the $\{\varepsilon, R_m\}$ set has been varied in restricted ranges of values, defined by the uncertainties of the predictions of correlation formulas.^{45,46} The set of parameters that best fit the *ab initio* energies are given in Table I. Note

TABLE I. The set of parameters that best fit the *ab initio* PES for the H_2O_2 –Ng complexes. The a_k and f_{kl} parameters are the same for all complexes.

		a_1 (meV)		a_2 (meV)		f_{10}	f_{11}	f_{12}	f_{20}	f_{21}	f_{22}
		102.9		66.4		1	-0.75	0	0.65	-0.25	-0.35
						R_m (Å)			ε (meV)		
Ng	b_1 (meV)	c_1 (Å ⁻¹)	b_2 (meV)	c_2 (Å ⁻¹)	OO	OH _∥	OH _⊥	OO	OH _∥	OH _⊥	
He	190345	3.8	-882315	4.5	3.53	3.42	3.17	1.69	0.92	1.29	
Ne	242663	3.6	-11298	2.8	3.55	3.59	3.22	3.80	1.52	2.07	
Ar	107929	3.0	-5767	2.2	3.88	3.88	3.48	8.00	3.00	2.78	
Kr	22522	2.3	-3610	2.0	3.99	4.11	3.62	9.82	4.48	4.25	
Xe	21133	2.2	-3308	1.8	4.15	4.41	4.10	11.29	4.70	3.98	

that, while b_k and c_k parameters depend on the Ng atom, the $\{f_{kl}\}$ parameters are the same for all complexes. This finding suggests that, similarly to $\{a_k\}$, these parameters depend only on the H_2O_2 molecule characteristics.

With these parameters, the PES given by Eq. (3) is adequate to fit the *ab initio* energies for $R > 3.5 \text{ \AA}$, in the Xe case, and for $R > 2.5 \text{ \AA}$ in the He case (in all cases at $\alpha = 0^\circ$). For the other complexes this lower limit lies in between the He and Xe cases. Arguably, these limits are related to the incipient charge transfer between the Ng atom and the H_2O_2 molecule, similarly to what occurs when other hydrogen containing molecules interact with Ng atoms or simple molecules.^{36,37,39,40} Above these lower radial limits, perturbative charge transfer effects are implicitly included in the adjustment of the ϵ and R_m parameters. Finally, we obtained a root mean square deviation between the PES and the *ab initio* energies lower than 43 meV (1 Kcal/mol). The main features of the obtained PES can be described as follows.

B. The asymptotic region

In the asymptotic region ($R = \infty$), Eq. (3) must reproduce the energies of the *cis*, *trans*, and equilibrium geometries associated with the torsional modes of the isolated H_2O_2 molecule. The heights of the correspondent barriers are defined only by the parameters a_1 and a_2 since $V_{ext}(\infty, \alpha, \theta_1, \theta_2) = 0$ and $E_k(\infty, \alpha, \theta) = a_k$ giving $V(\infty, \alpha, \theta_1, \theta_2) = V_{int}(\theta)$. The a_1 and a_2 values that better reproduce the *ab initio* electronic energies in this region are given in Table I. The resulting V_{int} component of the PES, as function of θ_1 and θ_2 , is plotted in Fig. 2(a). A transversal cut along the mean diagonal of this surface gives the curve plotted in Fig. 2(b). This curve has two symmetrical minima at 247° and 113° suggesting the definition $V_{\pm} = V_{int}(\theta_{\pm}) = 0 \text{ meV}$, where $\theta_{\pm} = 180^\circ \pm 67^\circ$ in accordance with the two H_2O_2 enantiomeric forms. They are separated by the *cis* and *trans* barriers whose energies are given by $\Delta V_{cis} = V_{int}(0^\circ) = 255.63 \text{ meV}$ and $\Delta V_{trans} = V_{int}(180^\circ) = 49.83 \text{ meV}$, respectively. These values are in agreement with previous studies,^{3,7,9,16} and the whole calculations involve order of magnitude more points in the energy grid.

C. The weakly bound complexes

To account for the degeneracy of the minimum energy profiles of the valley bottoms of the PES we find it convenient to define

$$V_{\pm}(R, \alpha, \phi) \equiv V(R, \alpha, \phi, \phi + \theta_{\pm}), \quad (16)$$

so that $\theta_1 = \phi, \theta_2 = \phi + \theta_{\pm}$ and

$$V_+(R, \alpha, \phi) = V_-(R, \alpha, \phi + \theta_-) = V_-(R, \alpha, \phi - \theta_+). \quad (17)$$

The two valley bottoms are separated by two ridges with heights

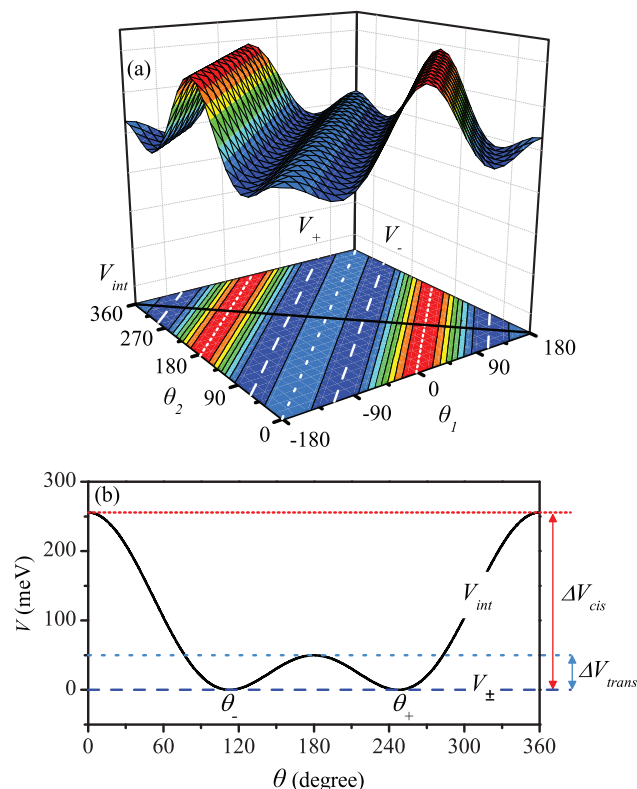


FIG. 2. In the asymptotic region ($R \rightarrow \infty$) the PES reproduces the potential energies associated with the torsional modes of the isolated H_2O_2 molecule. (a) The PES is plotted as function of θ_1 and θ_2 . The white lines give the location of the *cis* and *trans* geometries and the valleys bottoms V_{\pm} . A transversal cut along the mean diagonal of this surface is defined by Eq. (2) and its plot is illustrated in panel (b) as a function of the dihedral angle $\theta = \theta_2 - \theta_1$.

$$\Delta V_{trans} = V(R, \alpha, \phi, \phi + 180^\circ) - V_{\pm}, \quad (18)$$

$$\Delta V_{cis} = V(R, \alpha, \phi, \phi) - V_{\pm}. \quad (19)$$

Denoting by R_{eq} and α_{eq} the coordinates of the equilibrium position of the Ng atom, each valley bottom has two degenerate global minima whose energy and coordinates are given by

$$\varepsilon_{eq} = V_-(R_{eq}, \alpha_{eq}, \phi_{\pm}) = V_+(R_{eq}, \alpha_{eq}, -\phi_{\pm}), \quad (20)$$

where ϕ_{\pm} represent two equilibrium values of the ϕ coordinate (see Fig. 1). We have found that, while $\alpha_{eq} = 0^\circ$, and $\theta_- = 113^\circ$ or $\theta_+ = 247^\circ$ for all complexes, R_{eq} , ϕ_- , and ϕ_+ depend on the Ng atom. Table II presents these values for each H_2O_2 -Ng complex. These four degenerate global minima are interrelated by symmetry: at $\alpha_{eq} = 0^\circ$, the complex must be symmetric with respect to exchange of the O-H bond labels, i.e., $(R_{eq}, \alpha_{eq}, \theta_1, \theta_2) \equiv (R_{eq}, \alpha_{eq}, \theta_2, \theta_1)$, and this in turn implies that $(R_{eq}, \alpha_{eq}, \phi_+, \phi_+ + \theta_-) \equiv (R_{eq}, \alpha_{eq}, -\phi_+, -\phi_+ + \theta_+)$ and $(R_{eq}, \alpha_{eq}, \phi_-, \phi_- + \theta_-) \equiv (R_{eq}, \alpha_{eq}, -\phi_-, -\phi_- + \theta_+)$.

Once these minima have been located, we investigated the regions of the PES around them in order to track minimum energy paths (MEP) and the energy gradients in the $(R, \alpha, \phi, \phi + \theta)$ space. Additionally, we can explicitly see the role that the enantiomeric forms θ_{\pm} and the symmetry of

TABLE II. Distances, angles and energies defining the equilibrium geometries for the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ complexes. $\alpha_{eq} = 0^\circ$, $\theta_{\pm} = 113^\circ$ or 247° and $\phi_* = 303.5^\circ$ for all complexes. For details see Figures 1 and 7.

Ng	R_{eq} (Å)	ϕ_-	ϕ_+	ε_{eq} (meV)	ε_* (meV)	δ (meV)	δ_* (meV)
He	3.44	30°	217°	-3.62	-3.44	0.45	0.00
Ne	3.46	32°	215°	-7.18	-6.82	0.68	0.26
Ar	3.82	38°	209°	-13.25	-13.07	1.02	0.35
Kr	3.90	47°	200°	-18.18	-18.28	1.15	1.96
Xe	4.15	63°	184°	-20.25	-19.55	0.48	3.66

the H_2O_2 molecule play on the resulting chiral geometries of these weakly bound complexes.

Figure 3 shows the plot of the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$ PES as a function of R and α for the fixed equilibrium values $\theta_- = 113^\circ$ and $\phi_- = 38^\circ$ (see Table II). The figure evidentiates the presence of the global minimum, located at $R_{eq} = 3.81$ Å and $\alpha_{eq} = 0^\circ$, whose bond energy $\varepsilon_{eq} = -13.25$ meV is a measure of the stability of the complex (the equilibrium energy for the isolated H_2O_2 molecule is taken at zero). Figure 4 shows some representative cuts on the surface plotted in the previous figure. In Fig. 4(a) we present the energy curves as a function of the relative distance R considering α fixed at 0° , -60° , and

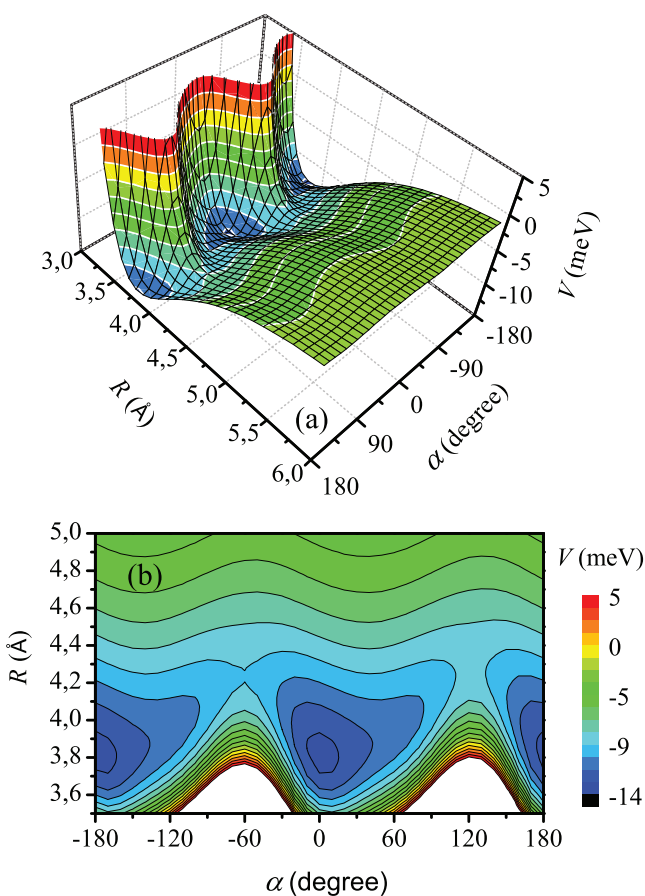


FIG. 3. (a) Plot of the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$ PES as a function of the coordinates R and α for $\theta = \theta_-$ and $\phi = \phi_-$ (see Table I). (b) Representation of the equipotential curves. Notice the presence of the global minimum at $R = 3.81$ Å and $\alpha = 0^\circ$.

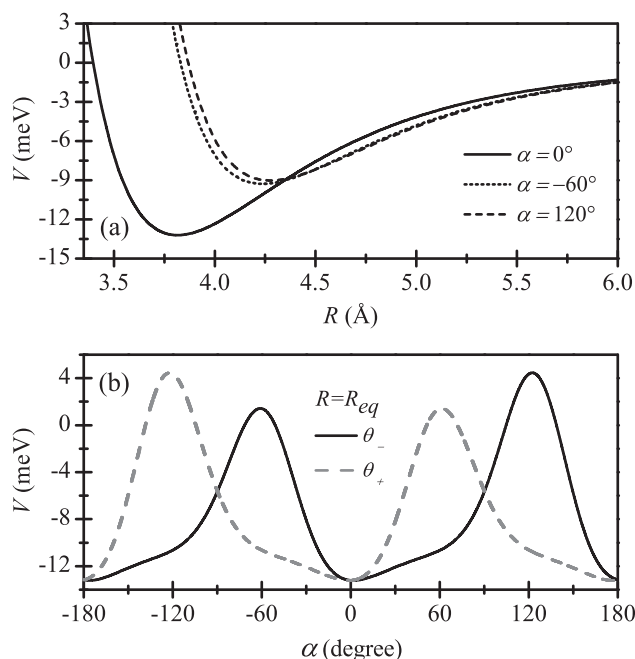


FIG. 4. Energy curves obtained from the PES of the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$ complex. These curves represent cuts along the R and α coordinates of the PES projection plotted in Fig. 3. Panel (a) illustrates the interaction energy as a function of R for $\alpha = 0^\circ$, -60° , and 120° , while panel (b) illustrates the interaction energy as a function of α for $R = R_{eq}$. Panel (b) illustrates the symmetry around $\alpha_{eq} = 0^\circ$ of the two enantiomeric forms θ_{\pm} .

120° . The first value gives the most attractive direction of approach, and the last value gives the less attractive one. The shape of the PES as a function of α and θ_{\pm} at R_{eq} is plotted in panel (b). From this plot one can see that the global minimum ($\alpha_{eq} = 0^\circ$) is located between two asymmetric barriers at $\alpha = -60^\circ$ and 120° . The symmetry of this region of the PES with respect to the θ_{\pm} value is also illustrated in panel (b). Figure 5 generalizes the results shown in Fig. 4 for all Ng atoms, considering the case of the enantiomeric form θ_- .

In Fig. 6 we report some representative projections of the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ PES in order to illustrate the $\theta_1 = \phi$ and $\theta_2 = \phi + \theta$ dependence and its changes as a function of the coordinates R and α . For the sake of comparison, panel (a) of Fig. 6 presents the asymptotic region already shown in Fig. 2. Panel (b) of Fig. 6 shows the projection at equilibrium coordinates $R_{eq} = 4.15$ Å and $\alpha_{eq} = 0^\circ$. Panels (c)–(f) of Fig. 6 illustrate the θ_1 and θ_2 (related to θ and ϕ , see above) dependence for non-equilibrium geometries ($R \neq R_{eq}$ or $\alpha \neq \alpha_{eq}$). In panel (b) each valley bottom V_{\pm} has a ϕ -dependent depth displaying the two global degenerate minima ϕ_{\pm} and one local minimum ϕ_* . Figure 7 illustrates details of the shape of these two valley bottoms as function of ϕ and θ_{\pm} . Note that while in panel (a) of Fig. 6 the bottoms have a constant depth and the ridges a constant height (see Fig. 2), in panels (b)–(f) of Fig. 6 the valleys and ridges have a basin-like and a peak-like shape, respectively.

The depth of the valley bottom V_- and the height of the ridges ΔV_{trans} are plotted in Fig. 8 for all $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ complexes when the Ng atom is at R_{eq} and α_{eq} (see Table II). The shape of the bottom V_+ is similar and can be obtained

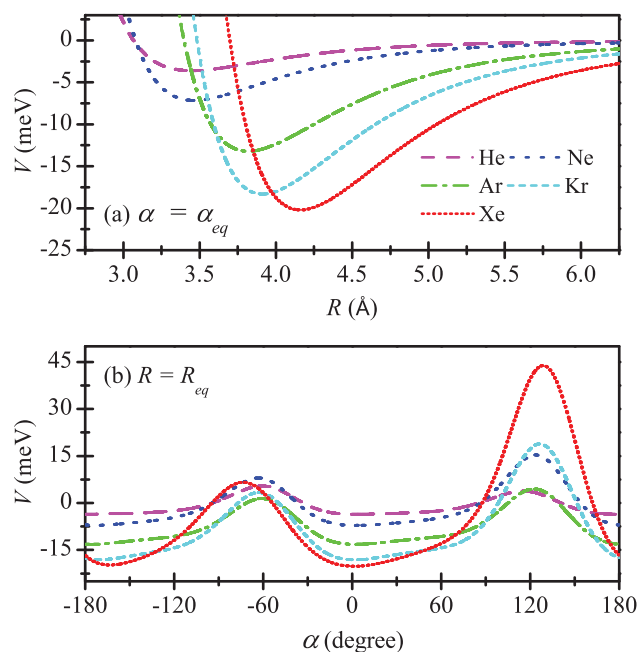


FIG. 5. In this figure we generalize the results presented in Fig. 4 for all $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ complexes. The equilibrium energies ε_{eq} and their locations R_{eq} are given in Table II.

by shifting the V_- curve by θ_{\pm} (see Fig. 7(b)). In all cases, the ΔV_{trans} only slightly changes ($<10\%$) with ϕ , while the depth of the bottoms V_{\pm} decreases (becoming more stable) with the size of the Ng atom and shows a dependence on ϕ similar to (even if less effective than) the one present in the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ case (see Fig. 7). For all complexes, this dependence reveals the presence of two degenerate global minima ϕ_{\pm} and one local minimum ϕ_* for each valley bottom (see again the example of Fig. 7). The energy and position of the

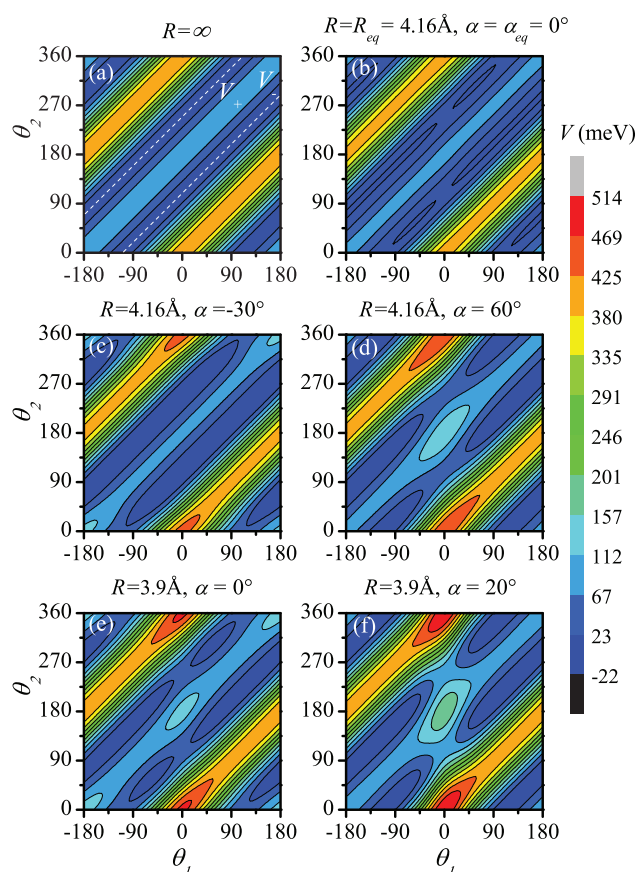


FIG. 6. Representative projections of the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ PES as a function of θ_1 and θ_2 for different values of R and α . Panel (a) shows the projections in the asymptotic region ($R \rightarrow \infty$). In this panel are also indicated the location of the two valley bottoms V_{\pm} (dotted white lines). Panel (b) presents the region defined by the equilibrium values of the atomic coordinates, while panels (c)–(f) illustrate regions defined by non-equilibrium values of the atomic coordinates. Notice that the Ng presence induces a basin-like shape for the valleys V_{\pm} .

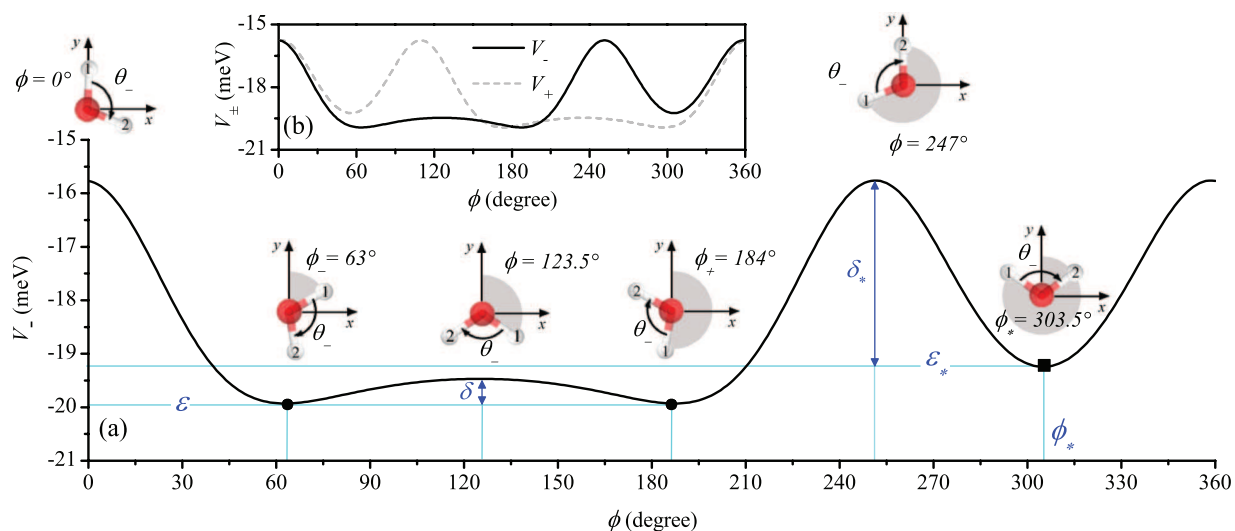


FIG. 7. (a) Minimum energy path of the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ PES. The key geometrical configurations are illustrated through the axial view of the complex (see Fig. 1). In these illustrations the Xe atom is fixed at $R_{eq} = 4.15 \text{ \AA}$ along the y axis ($\alpha_{eq} = 0^\circ$). The two O–O–H planes are labeled 1 and 2. The ϕ angle describes the rotation of the O–O–H plane 1 with respect to the yz plane. The dihedral angle is fixed at its equilibrium value $\theta_- = 113^\circ$. This path presents two global minima at $\phi_- = 63^\circ$ and $\phi_+ = 184^\circ$, and a local minimum at $\phi_* = 305^\circ$. The two global minima are separated by a barrier $\delta_* = 3.66 \text{ meV}$ high, while the local minimum and the global minima are separated by a barrier $\varepsilon_* = 0.48 \text{ meV}$ high. Panel (b) shows both valley bottoms V_{\pm} associated with the two enantiomeric forms θ_{\pm} . These two valleys bottoms are separated by the ΔV_{trans} barrier.

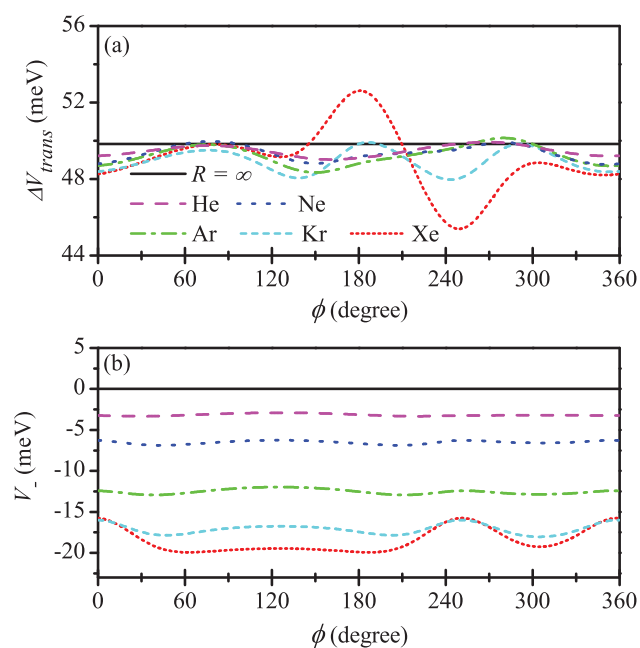


FIG. 8. (a) ΔV_{trans} barrier and (b) valley bottom V_{\pm} as function of ϕ for all H_2O_2 -Ng complexes. The Ng atoms are fixed at the equilibrium coordinates R_{eq} and α_{eq} . Continuous lines represent the values of the isolated H_2O_2 molecule ($R \rightarrow \infty$).

local minima are defined by

$$\varepsilon_* = V_{\pm}(R_{eq}, \alpha_{eq}, \phi_*), \quad (21)$$

where ϕ_* is equal $\mp 303.5^\circ$, for V_{\pm} , for all complexes. The two global minima at a given valley bottom, are separated by a barrier δ located at $\phi_t = \mp 123.5^\circ$ defined as

$$\delta = V_{\pm}(R_{eq}, \alpha_{eq}, \phi_t) - \varepsilon_{eq}, \quad (22)$$

while the local minimum is separated of the global minima by a barrier δ_* located at $\phi_c = \mp 247^\circ$ defined as

$$\delta_* = V_{\pm}(R_{eq}, \alpha_{eq}, \phi_c) - \varepsilon_*. \quad (23)$$

For an illustrative example see Fig. 7. The values of these two barrier depends on the Ng atom and its values for each complex are given in Table II.

IV. CONCLUSIONS

In summary, we presented an analytical PES able to reproduce a large set of *ab initio* potential energy points of the H_2O_2 -Ng complexes, of relevance for molecular dynamics simulations. The PES is composed by the sum of an intramolecular periodic $V_{int}(R, \alpha, \theta)$ part plus an external $V_{ext}(R, \alpha, \theta_1, \theta_2)$ part, where R and α are the atomic coordinates of the Ng atom and $\theta = \theta_2 - \theta_1$ is the dihedral angle defined by the relative orientation of the two O-O-H planes (see Fig. 1). It is important to notice that in order to fit the *ab initio* data by the physically motivated ILJ potential, we made the intramolecular part V_{int} dependent on the atomic coordinates, at variance with a previous partition (see Sec. II). This suggests the picture that the electronic distribution around the H_2O_2 molecule is affected by the Ng atom already

when it is located in the neighborhood of the equilibrium values of the atomic coordinates. In this picture we can imagine the effect as caused by changes in the local polarization of the molecular bonds induced by the presence of the Ng atom. Summarizing, the present representation essentially differs from the previous one by exchanging the role of coupling terms in the definition of the separation between V_{int} and V_{ext} .

Since the intramolecular barriers of the H_2O_2 molecule ($\Delta V_{trans} = 49.83$ meV and $\Delta V_{cis} = 255.63$ meV) have much higher energies than the atom-bond interactions within these complexes (<5 meV for the Ng-O-H), the Ng presence does not affect the equilibrium values of the dihedral angles $\theta = \theta_{\pm}$. Therefore, the low-energy dynamics of the H_2O_2 -Ng complexes is defined by the MEP of the PES, i.e., the shape of the valley bottoms V_{\pm} when $R = R_{eq}$ and $\alpha = \alpha_{eq}$ (see, for example, Figs. 6 and 7). From this perspective, within these weakly bound complexes, we can consider the H_2O_2 molecule as a rigid rotor, frozen at its equilibrium geometry ($D = 1.45$ Å, $\chi = 100.8^\circ$ and $\theta_{\pm} = 113^\circ$ or 247°). However, inside the weakly bound complex, the frozen H_2O_2 molecule behaves as a hindered rotor whose rotational hindrance potential is defined as $V_{\pm}(R_{eq}, \alpha_{eq}, \phi)$. For all Ng complexes, this potential presents the barriers δ and δ_* (see Fig. 7). New additional dynamics calculations are currently being performed, giving information on the eigenstates which these potentials support for Ar, Kr, and Xe complexes.

The strengths and ranges of these interactions are interestingly similar to corresponding quantities experimentally characterized from the molecular beam scattering experiments of water and ammonia molecules interacting with Ng atoms and other molecules.^{36,37,39,42} In these cases and in general, extensions to more complex molecules may require additions to the van der Waals interactions, such as electrostatic and charge-transfer contributions.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the CNPq (Brazil) and MIUR (Italy). V.A. acknowledges CAPES (Brazil) for the position of Pesquisador Visitante Especial at UFBA; he is also affiliated to the Istituto di Struttura della Materia of Italian CNR.

- ¹W. G. Penney and G. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* **2**, 492 (1934).
- ²S. C. Abrahams, R. L. Collin, and W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **4**, 15 (1951).
- ³R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters, and K. T. Hecht, *J. Chem. Phys.* **42**, 1931 (1965).
- ⁴W. R. Busing and H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* **42**, 3054 (1965).
- ⁵A. Willetts, J. Gaw, and N. C. Handy, *J. Mol. Spectrosc.* **135**, 370 (1989).
- ⁶B. Kuhn, T. Rizzo, D. Luckhaus, M. Quack, and M. Suhm, *J. Chem. Phys.* **111**, 2565 (1999).
- ⁷G. S. Maciel, A. C. P. Bitencourt, M. Ragni, and V. Aquilanti, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 383 (2006).
- ⁸A. C. P. Bitencourt, M. Ragni, G. S. Maciel, and V. Aquilanti, *J. Chem. Phys.* **129**, 154316 (2008).
- ⁹L. F. Roncaratti and V. Aquilanti, *Int. J. Quantum Chem.* **110**, 716 (2010).
- ¹⁰O. L. Polyansky, I. N. Kozin, R. I. Ovsyannikov, P. Malyszczek, J. Koput, J. Tennyson, and S. N. Yurchenko, *J. Phys. Chem. A* **117**, 7367 (2013).
- ¹¹M. C. Daza, J. A. Dobado, J. M. Molina, P. Salvador, M. Duran, and J. L. Villaveces, *J. Chem. Phys.* **110**, 11806 (1999).
- ¹²M. C. Daza, J. A. Dobado, J. M. Molina, and J. L. Villaveces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4089 (2000).

- ¹³J. M. Molina, J. A. Dobado, M. C. Daza, and J. L. Villaveces, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **580**, 117 (2002).
- ¹⁴M. Elango, R. Parthasarathi, V. Subramanian, C. N. Ramachandran, and N. Sathyamurthy, *J. Phys. Chem. A* **110**, 6294 (2006).
- ¹⁵M. T. C. Martins-Costa and M. F. Ruiz-López, *Chem. Phys.* **332**, 341 (2007).
- ¹⁶P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela, A. Lombardi, G. S. Maciel, F. Palazzetti, and V. Aquilanti, *J. Phys. Chem. A* **111**, 12754 (2007).
- ¹⁷C. N. Ramachandran, D. de Fazio, N. Sathyamurthy, and V. Aquilanti, *Chem. Phys. Lett.* **473**, 146 (2009).
- ¹⁸A. Lombardi, F. Palazzetti, G. S. Maciel, V. Aquilanti, and M. B. Sevryuk, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 1651 (2011).
- ¹⁹P. L. Raston, C. J. Knappa, and W. Jäger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18789 (2011).
- ²⁰C. S. Ferreira, H. Martiniano, B. Cabral, and V. Aquilanti, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 1824 (2011).
- ²¹R. Marquardt and M. Quack, *Z. Phys. D* **36**, 229 (1996).
- ²²B. Fehrensens, D. Luckhaus, and M. Quack, *Chem. Phys.* **338**, 90 (2007).
- ²³S. Ramakrishna and T. Seideman, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 103001 (2007).
- ²⁴S. M. Parker, M. A. Ratner, and T. Seideman, *J. Chem. Phys.* **135**, 224301 (2011).
- ²⁵J. Hansen, J. Nielsen, C. Madsen, A. Lindhardt, M. Johansson, T. Skrydstrup, L. Madsen, and H. Stapelfeldt, *J. Chem. Phys.* **136**, 204310 (2012).
- ²⁶B. A. Ashwell, S. Ramakrishna, and T. Seideman, *J. Chem. Phys.* **138**, 044310 (2013).
- ²⁷B. A. Ashwell, S. Ramakrishna, and T. Seideman, *J. Phys. Chem. C* **117**, 22391 (2013).
- ²⁸S. Ramakrishna and T. Seideman, *Phys. Rev. A* **87**, 023411 (2013).
- ²⁹G. S. Maciel, P. R. P. Barreto, F. Palazzetti, A. Lombardi, and V. Aquilanti, *J. Chem. Phys.* **129**, 164302 (2008).
- ³⁰F. Palazzetti, M. Elango, A. Lombardi, G. Grossi, and V. Aquilanti, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 318 (2011).
- ³¹P. R. P. Barreto, F. Palazzetti, G. Grossi, A. Lombardi, G. S. Maciel, and A. F. A. Vilela, *Int. J. Quantum Chem.* **110**, 777 (2010).
- ³²P. R. P. Barreto, A. F. Albernaz, F. Palazzetti, A. Lombardi, G. Grossi, and V. Aquilanti, *Phys. Scr.* **84**, 028111 (2011).
- ³³P. R. P. Barreto, A. F. Albernaz, and F. Palazzetti, *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 834 (2012).
- ³⁴F. Pirani, G. S. Maciel, D. Cappelletti, and V. Aquilanti, *Int. Rev. Phys. Chem.* **25**, 165 (2006).
- ³⁵V. Aquilanti, D. Cappelletti, F. Pirani, and L. F. Roncaratti, *Int. J. Mass. Spectrom.* **280**, 72 (2009).
- ³⁶L. F. Roncaratti, L. Belpassi, D. Cappelletti, F. Pirani, and F. Tarantelli, *J. Phys. Chem. A* **113**, 15223 (2009).
- ³⁷L. Belpassi, M. Reza, F. Tarantelli, L. F. Roncaratti, F. Pirani, D. Cappelletti, A. Faure, and Y. Scribano, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 13046 (2010).
- ³⁸D. Cappelletti, P. Candori, L. F. Roncaratti, and F. Pirani, *Mol. Phys.* **108**, 2179 (2010).
- ³⁹F. Pirani, L. F. Roncaratti, L. Belpassi, F. Tarantelli, and D. Cappelletti, *J. Chem. Phys.* **135**, 194301 (2011).
- ⁴⁰D. Cappelletti, E. Ronca, L. Belpassi, F. Tarantelli, and F. Pirani, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1571 (2012).
- ⁴¹L. F. Roncaratti, D. Cappelletti, and F. Pirani, *J. Chem. Phys.* **140**, 124318 (2014).
- ⁴²L. F. Roncaratti, D. Cappelletti, P. Candori, and F. Pirani, *Phys. Rev. A* **90**, 012705 (2014).
- ⁴³V. Aquilanti, G. Grossi, A. Lombardi, G. S. Maciel, and F. Palazzetti, *Phys. Scr.* **78**, 058119 (2008).
- ⁴⁴F. Pirani, S. Brizi, L. F. Roncaratti, P. Casavecchia, D. Cappelletti, and F. Vecchiocattivi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5489 (2008).
- ⁴⁵R. Cambi, D. Cappelletti, G. Liuti, and F. Pirani, *J. Chem. Phys.* **95**, 1852 (1991).
- ⁴⁶D. Cappelletti, G. Liuti, and F. Pirani, *Chem. Phys. Lett.* **183**, 297 (1991).
- ⁴⁷M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, Gaussian 03, Revision C.02 Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

The DOI of your paper is: 10.1080/00268976.2015.1078507. Once your article has published online, it will be available at the following permanent link:

[http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2015.1078507.](http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2015.1078507)

Dynamics Prediction Using a Recent Weakly Bound Complex Potential Energy Surface

Luciano A. Leal, Luiz F. Roncaratti, Wiliam F. da Cunha, and Geraldo M. e Silva
Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP04455, Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

Ricardo Gargano
*Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP04455, Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil and
Departments of Chemistry and Physics, Quantum Theory Project,
University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA**
(Dated: January 14, 2015)

Recently, our research group built from *ab initio* calculations an accurate analytical ground-state potential energy surface (PES) for the hydrogen-peroxide-noble-gas interactions, such as $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, and $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ systems. It was verified from this previous study that the Ng presence does not affect the equilibrium values of the H_2O_2 dihedral angles. This fact happened because the H_2O_2 intramolecular barriers have much higher energies than the atom-bond interaction within these complexes. From this point of view, indeed we can consider the H_2O_2 system as a rigid rotor, frozen at it equilibrium configuration. To complete the previous study, we present in this work the torsional motion for the H_2O_2 isolated system, the vibration-rotation energy levels and spectroscopic constants for hydrogen-peroxide-noble-gas using our recent PES. The predicted H_2O_2 torsional motions are in a good agreement with both theoretical and experimental results available in the literature. Regarding $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rg}$ ro-vibrational energies and spectroscopic constants, it is the first time that these kind of results are presented in the literature for these systems. Moreover, the current theoretical predictions can aid in the future theoretical and experimental data.

Keywords: $\text{H}_2\text{O}_2\text{-noble-gas}$ potential energy surface, torsional and ro-vibrational motions; spectroscopy constants.

I. INTRODUCTION

Hydrogen peroxide (H_2O_2) play an important role in several chemical and physical processes, evidenced in astronomy, medicine, chemical reactions, [1–4], and tooth whitening[5]. Due its importance and diversity of applications, this molecule (the simplest molecule to present chiraty at it equilibrium geometry) has been the the subject of several studies. Indeed, several works about H_2O_2 structural and dynamical properties[6–11] and of the interactions of H_2O_2 with atoms, ions, and molecules[12–15] are available in the literature. Furthermore, previous theoretical and experimental works[16] about chirality of purely H_2O_2 was performed, and its behavior is well known.

Despite the various studies for this molecule, external influences on that molecule (for instance, its interaction with gas-nobles) little has been addressed in literature, mainly with respect to O-H bound. In this aspect, our research group recently developed an analytical interpretation[17] of noble-gases influence on hydrogen peroxide via potential energy surfaces (PES), involving angular and radial coordinates of noble gases. The Improved Lennard Jones (ILJ) analytical form[18], widely applied in this kind of systems, was used in order to represent Van der Waals interaction of noble gas and O-H bound.

In this work, this new analytical potential energy surface is exploited to describe the dynamical properties of the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ systems (with Ng=He, Ne, Ar, Kr, and Xe). This dynamical study is presented in two parts. Initially, we determine the torsional motions considering only the asymptotic region ($R \rightarrow \infty$) of our new PES. In other words, only the PES plot as a function of the dihedral angle is used for this first dynamical property. The obtained results are successful compared with theoretical and experimental data available in the literature. In the second part, we present the ro-vibrational energies and spectroscopic constants for the new $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ PES. These kind of results represent the main novelty of this work, since these are presented by first time in the literature.

This works is organized as follows: Section II contains the discussion of the methodologies employed; Section III gives the results and its discussion; Section IV summarized conclusions and final remarks.

*Electronic address: gargano@unb.br

II. METHODOLOGIES

A. Analytical Potential Energy Surface

Recently, our group of research built an analytical potential energy surface for the non-covalent $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ ($\text{Ng}=\text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{and Xe}$) systems by fitting *ab initio* electronic energies at MP2/aug-cc-pVTZ level (with BSSE correction)[17]. This method and basis set reproduced equilibrium geometries and barrier heights (cis and trans) in a good agreement with previous the works available in literature[19, 20]. Figure 1 shows the definitions of the coordinate system that was used to build the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ potential energy surface. From this figure, one can see that R (distance of Ng atom relative to the middle of the O-O bond) and α (polar angle with respect to the y axis) polar coordinates describe the position of the Ng atom on the yz plane. For our *ab initio* electronic calculations the variable R ranged from 2 to 5 Å (with step of 0.1 Å), α from 0 to 90° (with step of 45°), and θ_1 and θ_2 from 0 to 360° (with step of 10°). To fit these single potential energy points it was used an analytical form that included the radial and angular dependence on the relative position of the Ng atom. Symmetries and the barriers separating the chiral equilibrium geometries were taken into account by introducing an analytical function composed by a torsional term (floppiness of the H_2O_2 molecule) with the addition of the interactions of the Ng atom with each bond of the H_2O_2 molecule. This term was described by a periodic function of the dihedral angle between the O-O-H planes. Finally, we used the Improved Lennard Jones (ILJ) analytical representation[18] to describe each atom-molecular bond interaction. All detailed about this PES can be seen in Ref.[17]. Figure 2 shows the plots of the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ PES as a function of the coordinate R and considering α , θ_1 , and θ_2 fixed in the value that gives the most attractive direction of approach. Table I shows the distances, angles and energies defining the equilibrium geometries for $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ complexes. One can note from Figure 2 that a decrease of equilibrium distance is followed by the increase of interaction energy for all $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ complexes. This feature suggests that the interaction of $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ is the weakest among all complexes, followed by $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, and the strongest interaction given by the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ complex.

B. H_2O_2 Isolated Torsional Modes

To test the quality of our PES, it is used to determine the H_2O_2 torsional modes initially. In this case, it is considered only the asymptotic region ($R \rightarrow \infty$) of the current PES (see Figure 3), i.e, the PES is plotted as a function of the dihedral angle θ ($\theta = \theta_1 - \theta_2$). Due to the fact the frequencies associated with H_2O_2 internal-rotation transitions are much lower than the H_2O_2 lowest vibrational fundamental frequency (O-O stretching vibrational), thereby it is a good approximation to suppose that there is no interaction between the vibrational and internal-rotation motions. Moreover, because the hydrogen nuclear mass is smaller than oxygen nuclear mass, the H_2O_2 system hamiltonian will behavior as almost rigid symmetric top plus a torsional motion (internal rotation)[21]. Then, the H_2O_2 torsional motion can be described by the following Whittaker-Hill wave equation[16]

$$-\alpha \frac{d^2\psi}{d\theta^2} + v(\theta)\psi = \epsilon\psi \quad (1)$$

where $\alpha = \frac{\hbar}{2I} = 40.412 \text{ cm}^{-1}$ is a diatom-diatom approach for H_2O_2 effective inertia moment (I) and $v(\theta)$ is the our PES for $R \rightarrow \infty$ (see Fig.3). The Eq. 1 is solved in this work transforming the Whittaker-Hill equation into Ince equation. A detailed study about this transformation can be seen in Ref.[16].

C. $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ Ro-vibrational energies and spectroscopic constants

As mentioned in the abstract, the Ng presence does not affect the equilibrium values of the H_2O_2 dihedral angles. This fact happens because the H_2O_2 intramolecular barriers have much higher energies than the atom-bond interaction within these complexes. From this point of view, the H_2O_2 system can be considered as a rigid rotor, frozen at it equilibrium configuration. In this way, it is a good approximation to assume the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ system as a diatomic system. The diatomic ro-vibrational energy equation is given by[22]

$$E(v, j) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots +$$

$$+ \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] j(j+1) + \dots \quad (2)$$

where v and j are the vibrational and rotational quantum numbers, respectively. The coefficients of this expansion are called ro-vibrational spectroscopic constants and $B_e = \frac{\hbar}{2Ihc}$ is the rotational equilibrium constant. I denotes the moment of inertia, c is the speed of light, and h is Planck's constant. The ro-vibrational spectroscopic constants can be obtained by combining the ro-vibrational energies $E(v, j)$ calculated from Schrödinger nuclear equation and Eq. 2. From this combination, we have the following spectroscopic constant expressions

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]. \end{aligned} \quad (3)$$

In this work, the Schrödinger nuclear equation is solved by the Discrete Variable Representation(DVR) method[23, 24] and using the potential energy curves (PEC) shown in Figure 2. To ensure the consistency of this approach, the spectroscopic constants are also determined by Dunham method[25]. This approach determines the ro-vibrational spectroscopy constants using the second, third and fourth derivatives of the PEC (see figure 2) in the R equal to R_{eq} .

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Table II compares the calculated torsional band frequencies using our H_2O_2 PES (see Figure 3) with other theoretical and experimental data found in the literature. The differences among the experimental data and theoretical results are shown in parentheses (See Table II). The smallest difference found between our results and the experimental data (Exp1) was 0.09cm^{-1} for the F1 band, followed by F7 band(0.34cm^{-1}), F3 band(1.18cm^{-1}) and F5 band(1.61cm^{-1}). The differences between the experimental data and the theoretical Chen's results were 0.15cm^{-1} for F1 band, 0.56cm^{-1} for F3, and 1.33cm^{-1} for F7 band. For the theoretical Malyszczek values the differences were 0.40cm^{-1} for F1 band, and 0.67cm^{-1} for F5 band. From these comparison, it is possible to observe that the our torsional motions are in a good agreement with both theoretical and experimental data.

Table III shows the vibrational levels determined for the H_2O_2 -Ng complexes. The reduced mass used in these calculations were 6528.11, 23088.02, 33489.49, 44102.96, and 49246.42 u.a for the H_2O_2 -He, H_2O_2 -Ne, H_2O_2 -Ar, H_2O_2 -Kr, and H_2O_2 -Xe systems, respectively. From this Table, one can observe that the H_2O_2 -He system has only one vibrational level (the shallowest potential well), while the H_2O_2 -Ne, H_2O_2 -Ar, and H_2O_2 -Kr systems have four, eight, and eight vibrational levels, respectively. For the deepest potential well (H_2O_2 -Xe system) it was found eleven vibrational levels. This fact indicates that as the noble-gas mass increases (external influence) the of H_2O_2 -Ng vibrational energy levels also increase. This trend is in agreement with the results described in the literature [26–29].

Finally, we present in Table III the ro-vibrational spectroscopic constants determined using both Dunham and DVR methods. These results show an excellent agreement between Dunham and DVR methods, indicating a good quality of our results and the suitability of both approaches to the treated systems. We draw attention to the fact that it was not possible to determine the ro-vibrational spectroscopic constants using the DVR method for the H_2O_2 -He system, because it has only one vibrational level ($v = 0$). To determine the spectroscopic constants through Eq. 3 it is necessary the first four vibrational states ($v = 0, 1, 2, 3$, and 4). One fact that deserves special attention is that the greater contribution of harmonic part (ω_e) of the well happens for less massive systems. An opposite trend was observed for the water-Ng complexes (Ng=He, Ne, Ar, Kr, and Xe)[30]. Furthermore, the ω_e calculated value (32.6581cm^{-1} for DVR method and 32.5316cm^{-1} for the Dunham method) for the water-Ne system is very close to the H_2O -Ne system (32.20cm^{-1}) using a potential energy curve obtained from the molecular beam scattering experiment[30].

IV. CONCLUSIONS

In this paper, we presented the torsional motion for the hydrogen-peroxide molecule and the vibrational-rotational energies and the spectroscopic constants calculations for the complexes formed between the H_2O_2 -noble-gas using a recent potential energy surface built by our research group. The calculated H_2O_2 torsional motions agree very well with theoretical and experimental results available in the literature. It was found that as the noble-gas mass increases the H_2O_2 -Ng vibrational energy levels also increase. This trend is in agreement with the results described in the literature. In particular, it was observed that the H_2O_2 -He system can remain bonded (only one vibrational state) even with a small dissociation energy (-3.62meV). Regarding the ro-vibrational spectroscopic constant results, it was noted that the greater contribution of harmonic part of the potential well occurs for less massive systems. An opposite trend was verified for the water-noble-gas systems. Finally, it was observed that the calculated ω_e for the H_2O_2 -Ne (using both DVR and Dunham methods) is close to the ω_e value obtained for the water-Ne molecule. This fact shows a similarity between these two systems.

-
- [1] Castro J, Bittner CX, Humeres A, Montecinos VP, Vera JC, Barros LF (2004) *Cell Death and Differentiation* 11:468.
- [2] Srikar R Guntaka, Geetha Samak, Ankur Seth, Nicholas F LaRusso, Radhakrishna Rao, *Laboratory Investigation* 91 (2011) 1396-1409.
- [3] Coyle, Christian Hannon. "Mechanisms of H2O2-induced oxidative stress in endothelial cells." dissertation, University of Iowa, 2004.
- [4] Sheron P Andreolli, James A McAteer, *kidney international* 38 (1990) 785-794.
- [5] M. Sulieman, M. Addy, E. MacDonald, J.S. Rees, *Journal of Dentistry* 32 (2004) 285-299.
- [6] W. G. Penney and G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* 2, 492 (1934).
- [7] S. C. Abrahams, R. L. Collin, and W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* 4, 15 (1951)
- [8] Bitencourt, A. C. P.; Ragni, M.; Maciel, G. S.; Aquilanti, V.; Prudente, F. V. *J Chem Phys* 2008, 129, 154316.
- [9] L. Polyansky, I. N. Kozin, R. I. Ovsyannikov, P. Malyszczek, J. Koput, J. Tennyson, and S. N. Yurchenko, *J. Phys. Chem. A* 117, 7367 (2013)
- [10] B. Kuhn, T. Rizzo, D. Luckhaus, M. Quack, and M. Suhm, *J. Chem. Phys.* 111, 2565 (1999).
- [11] W. R. Busing and H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* 42, 3054 (1965).
- [12] M. C. Daza, J. A. Dobado, J. M. Molina, and J. L. Villaveces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 4089 (2000).
- [13] C. S. Ferreira, H. Martiniano, B. Cabral, and V. Aquilanti, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 1824 (2011).
- [14] A. Lombardi, F. Palazzetti, G. S. Maciel, V. Aquilanti, and M. B. Sevryuk, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 1651 (2011).
- [15] M. C. Daza, J. A. Dobado, J. M. Molina, P. Salvador, M. Duran, and J. L. Villaveces, *J. Chem. Phys.* 110, 11806 (1999).
- [16] L. F. Roncaratti, V. Aquilanti, *International Journal of Quantum Chemistry* 110 (2010) 716-730.
- [17] Roncaratti, Leal LA, Pirani F, Aquilanti V, e Silva GM, Gargano R (2014) *J Chem Phys* 141:134309.
- [18] F. Pirani, S. Brizi, L. F. Roncaratti, P. Casavecchia, D. Cappelletti, and F. Vecchiocattivi, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10, 5489 (2008).
- [19] Maciel GS, Bitencourt ACP, Ragni M, Aquilanti V (2006) *Chem Phys Lett* 129:383.
- [20] Barreto PRP, Vilela AFA, Lombardi A, Marciel GS, Palazzetti F, Aquilanti V (2007) *J Phys Chem A* 111:12754.
- [21] R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters, K. T. Hecht. *J. Chem. Phys.* (1965), 42, 1931.
- [22] Murrel JN, Carter S, Farantos SC, Huxley P, Varandas AJC (1984) *Molecular Potential Energy Functions*; Wiley: Chichester
- [23] Neto J. J. S., Costa L. S. (1998) *Braz J Phys* 111:28
- [24] Whitnell RM, Light JC (1932) Symmetry-adapted discrete variable representations. *The Journal of chemical physics* 89(6):376-385
- [25] J. L. Dunham, *Physical Review* 41, 721 (1931).
- [26] X. Sun, Y. Hu, H. Zhu, *Chemical Physics Letters* 556 (2013) 4-7.
- [27] R. Chen, H. Zhy, D. Xie, *Chemical Physics Letters* 511 (2011) 229-234.
- [28] H. Yu, *Journal of Molecular Spectroscopy* 256 (2009) 287-298.
- [29] M. Morita, K. Takakashi, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 14973.
- [30] W. F. da Cunha, R. M. de Oliveira, L. F. Roncaratti, J. B. L. Martins, G. M. e Silva, R. Gargano, *J Mol Model* (2014) 20:2498.
- [31] R. Chen, G. Ma, H Guo, *Chemical Physics Letters* 320 (2000) 567-574.
- [32] P. Malyszczek, J. Koput, *Journal of Computational Chemistry* 34 (2013) 337-345.
- [33] J. -M. Flaud, Camy-Peyret, J. W. C. Johns, B. Carli. *J. Chem. Phys.*, (1989), 91, 1504.

Tables

TABLE I: Distances, energies and angles defining the equilibrium geometries for the H₂O₂-Ng systems.

Ng	R_{eq} (Å)	E_{eq} (meV)	θ_1 (°)	θ_2 (°)	α (°)
He	3.44	-3.62	30	217	0
Ne	3.46	-7.18	32	215	0
Ar	3.82	-13.25	38	209	0
Kr	3.90	-18.18	47	200	0
Xe	4.15	-20.25	63	189	0

TABLE II: Band frequencies (cm⁻¹) for H₂O₂ molecule (See Fig.3). The differences among the experimental data (Exp1) and theoretical results are shown in parentheses.

Bands	Exp1.[21]	This work	Theor1.[31]	Theor2.[32]	Exp2.[33]
F1	11.43	11.52(0.09)	11.28(0.15)	11.03(0.40)	11.4372
F3	198.57	197.39(1.18)	199.13(0.56)	–	–
F5	370.70	372.31(1.61)	–	371.37(0.67)	370.8932
F7	557.84	558.18(0.34)	559.17(1.33)	–	–

TABLE III: Vibrational energies(cm⁻¹) for the H₂O₂-Ng complexes.

v	J	H ₂ O ₂ -He	H ₂ O ₂ -Ne	H ₂ O ₂ -Ar	H ₂ O ₂ -Kr	H ₂ O ₂ -Xe
0		20.0531	14.9022	16.1863	15.6174	14.4825
1		–	36.9152	44.5140	43.9613	41.1876
2		–	49.9383	67.6216	68.5448	64.9374
3		–	55.6987	85.7172	89.4583	85.7886
4	0	–	–	99.1041	106.8190	103.8106
5		–	–	108.2335	120.7837	119.0910
6		–	–	113.7492	131.5647	131.7417
7		–	–	116.5431	139.4472	141.9074
8		–	–	–	–	149.7729
9		–	–	–	–	155.5723
10		–	–	–	–	159.7704

TABLE IV: Ro-vibrational spectroscopic constants (cm^{-1}) for the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ complexes.

System	Method	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$	DVR	–	–	–	–	–
	Dunham	41.3689	18.4018	2.9847	3.0475×10^{-6}	3.3763×10^{-7}
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$	DVR	32.6581	5.7903	0.2879	6.0740×10^{-7}	5.8018×10^{-8}
	Dunham	32.5316	4.7111	0.1134	1.2916×10^{-7}	4.7498×10^{-8}
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$	DVR	33.7447	2.7578	0.0334	7.8524×10^{-9}	5.0220×10^{-8}
	Dunham	33.6811	2.7948	0.0324	4.2372×10^{-9}	4.9231×10^{-8}
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$	DVR	32.2699	1.9312	0.0140	6.2548×10^{-8}	2.8422×10^{-8}
	Dunham	33.1197	1.9991	0.0143	1.7693×10^{-8}	1.7606×10^{-8}
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$	DVR	29.8365	1.5362	0.0098	3.0748×10^{-7}	1.0995×10^{-8}
	Dunham	29.8281	1.5648	0.0095	1.1737×10^{-7}	8.1511×10^{-9}

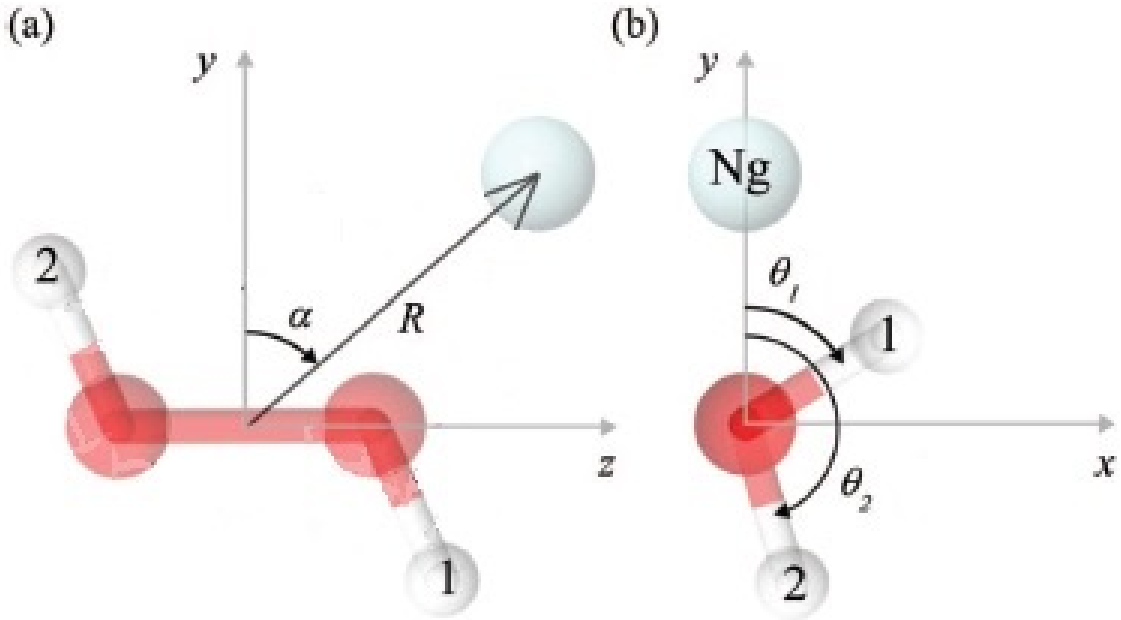


FIG. 1: Coordinate system definition used to represent the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ PES. (a) Frontal view of the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ coordinates. R and α describe the position of the Ng atom with respect to the middle of the O-O bond. (b) Axial view of the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ coordinates. θ_1 and θ_2 represent the relative positions of the two O-H bonds.

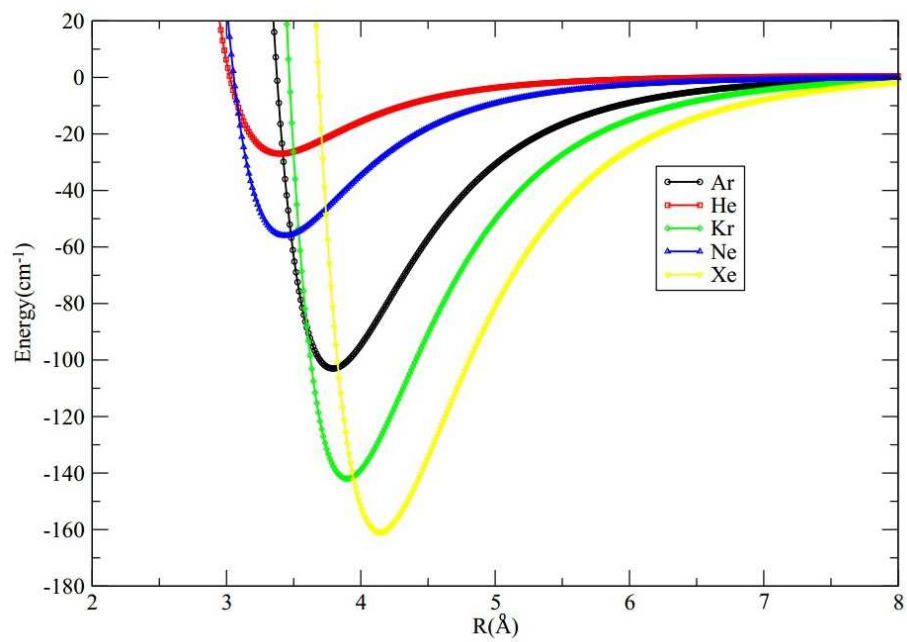


FIG. 2: plots of the H₂O₂-Ng PES as a function of the coordinate R and considering α , θ_1 , and θ_2 fixed in the value that gives the most attractive direction of approach.

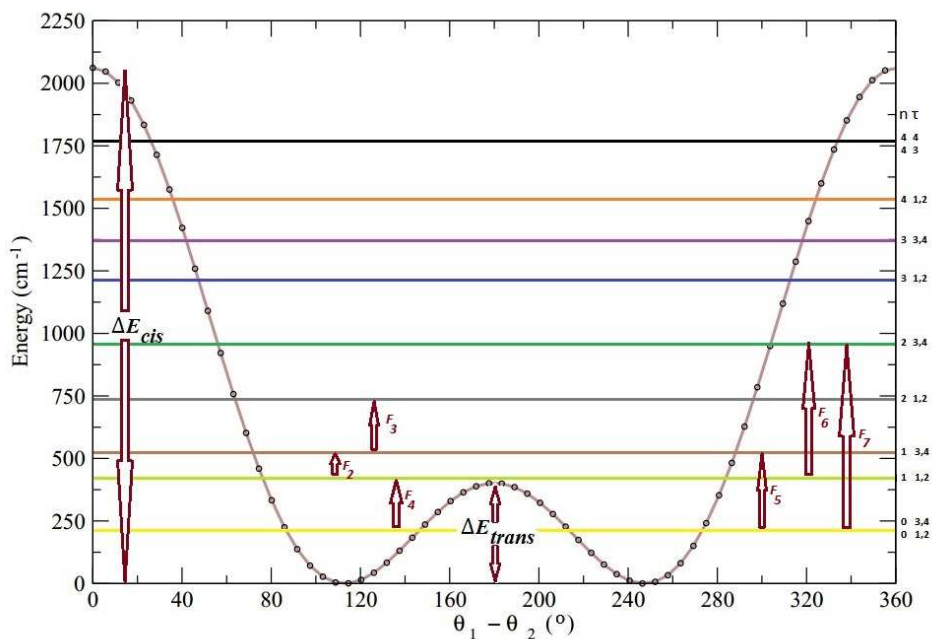


FIG. 3: The torsional potential shape ($v(\theta) = 829.9441\cos\theta + 535.5519\cos2\theta$) with the predicted band frequencies (see Table II) of the H_2O_2 molecule. n stands for the principal quantum number that orders the energy levels of a given symmetry τ (internal-rotation quantum number).

A detailed reactive cross section study of $X + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{LiX}$, with $X = \text{H}, \text{D}, \text{T}, \text{and Mu}$

William F. da Cunha · Luciano A. Leal ·
Thiago F. da Cunha · Geraldo M. e Silva ·
João B. L. Martins · Ricardo Gargano

Received: 24 January 2014 / Accepted: 19 May 2014 / Published online: 6 July 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract In this work we apply quasiclassical trajectory theory to the $X + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{LiX}$ reactions, with X standing for H, D, T, and Mu, in order to determine dynamical properties such as state-to-state reactive cross-section, rotational, vibrational, and translational product distributions. By using the literature benchmark potential energy surface, we were able to predict the aforementioned dynamical property in remarkable qualitative agreement with data in the literature for the $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{LiH}$ channel. Particularly, our results point toward the well known cross section independence with ro-vibrational excitations for high excitation regimes. Since the methodology is known to be well suited for the other species, as we considered the same PES, our results are expected to be similarly accurate for D, T, and Mu. The present work consists on a significant progress in this area of research, since previous theoretical calculations—based on known potential energy surface—deviated from the experimental results.

Keywords Dynamical properties · $\text{H} + \text{Li}_2$ reactive reaction · Isotopic effects · Quasiclassical trajectory theory

This paper belongs to Topical Collection Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry (SBQT2013)

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00894-014-2315-4) contains supplementary material, which is available to authorized users.

W. F. da Cunha · L. A. Leal · T. F. da Cunha · G. M. e Silva ·
R. Gargano (✉)
Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, DF, Brazil
e-mail: gargano@unb.br

J. B. L. Martins
Institute of Chemistry, University of Brasília, Brasília, DF, Brazil

Introduction

Studies on mixed cluster of metals and other elements are of particular importance, e.g., to investigate chemisorption phenomena. Since Li_mH_n clusters are among the simplest possible mixed clusters, from the electronic properties point of view, they can be used as a starting model to understand the chemistry of more complex systems of this class. Furthermore, since the advent of the molecular crossed beam technique, the interest in reactions involving hydrogen atoms and alkali homonuclear diatoms has significantly increased. This leads to studies investigating the recombination process of H atom and K_2 , Rb_2 and Cs_2 molecules [1].

The reaction $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{LiH}$ simultaneously involves an important representative of the aforementioned family of mixed clusters and also consists on the recombination between an alkali diatom and hydrogen. In this sense, such reaction have been extensively studied both theoretically [2–6] and experimentally [7–9].

By applying molecular crossed beam technique, Lee, Gordon, and Herschbach [10] found that the higher probability of product formation took place when these structures were in excited ro-vibrational states, for $\text{H} + \text{K}_2$, $\text{H} + \text{Rb}_2$, and $\text{H} + \text{Cs}_2$. The conclusion of their experiment is consistent with the fact that these reactions do not present potential barriers.

The considerable experimental success exemplified by the former agreement contrasts with controversial theoretical evidence which arose in this field of research. By means of the phase space theory, Shukla and coworkers [2] stated that the vibrational excitation of the Li_2 reactant inhibits the product formation in $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{LiH}$. It was also found that rotational excitation played no role in promoting this reaction. In the opposite direction Kim and Herschbach [4] used a quasi classical trajectory (QCT) study to conclude that this reaction was promoted both by vibrational and by rotational excitation.

Their study, however, was conducted using a potential energy surface (PES) dating from the mid 1970s [11].

Recently, a new and more accurate PES was developed for this reaction [12]. The use of a full CI calculation of 394 energies employing 6-311G(2df,2pd) basis set and a pseudo potential built to represent the lithium core, together with a many body expansion using bond order coordinates fitting—that forced the mean quadratic deviation lower than 1 kcal mol⁻¹—allow us to consider this new PES in a whole new level of accuracy in relation to the one considered by Kim and Herschbach. A recently published work corroborates the thesis that this new PES should be considered a benchmark of literature [13], as far as dynamical and kinetics properties are concerned. As the use of this PES generated good results for H + Li₂ → Li + LiH, in addition to performing a more detailed dynamic study, it is also useful to conduct an isotopic investigation. By changing the isotopic nature of the hydrogen, one can understand how the dynamics properties are affected by the mass of this reactant. This is an interesting route to determine whether the results are consistent to the expected pattern of decreasing rovibrational dependence on the cross section. Therefore, an isotopic study represents a well suited criterium to determine whether the new PES is of a wider applicability.

In the present work we make use of this new PES to investigate dynamical properties for the X + Li₂ → Li + LiX reactive collisional system in the scope of QCT, with X standing for H, D (deuterium), T (tritium), and Mu (muonium). We calculate angular, rotational, vibrational, and translational distributions of the LiX, as well as state-to state reactive cross section of this reaction by considering reactants Li₂ in several ro-vibrational states and X with different translational energies. Our results suggest that whereas vibrational excitation tends to barely affect the system's reactivity—slight modifications were observed only when small levels of rotational excitations are considered—no significant contribution of the rotational number was observed to take place whatsoever. As a matter of fact we found that, as vibrational and rotational excitations increases, little or no effect is observed in the reactive cross section neither from vibrations nor from rotations. These results follow the same pattern regardless of the hydrogen isotope considered. By analyzing the different isotopes results we found that, the greater its mass, the less influence rovibrational excitations have over the systems reactivity. The fact that our results, in contradiction to the ones obtained by Shukla et al. [4], finds experimental support, allow us to summarily conclude that the new PES is the one to be used for treating this system regardless of the approach used or the kind of calculation considered. This fact is corroborated with the expected pattern of results that arise from considering other isotopes. The importance of the present work lies in the fact that, for the first time in literature of QCT, it is possible to rescue the experimental evidence of little

or no ro-vibrational influence over this particular system's reactivity. Furthermore, we introduce the first ever isotopic investigation of the dynamic properties for the H + Li₂ collisional system.

Computational details

Whenever a reliable PES for a specific collisional system is available, QCT is the standard method for tackling reactive scattering dynamics problems if tunneling effects are not to be taken into account. The simplicity of its formalism as well as the quality [14–21] of their results makes QCT the most used methodology as far as cross section calculations is concerned [22–27] to the present date.

On the other hand, the QCT approach does not include tunneling effects and it presents a deficiency with respect to the zero-point energy of classical dynamics. In fact the zero-point energy (ZPE) leak in classical trajectory calculations is responsible for reducing the exact reactive cross section of exothermic barrierless reactions. This problem is very common in both bimolecular [28, 29] and unimolecular [30, 31] dynamics and it is responsible for the formation of products with energies below the zero-point value. There are, in the literature, some methods that correct this problem [16, 17]. The method described in ref. [16] basically consists on assuming that the sum of the nonrelevant vibrational energies of the system acts as a well from which vibrational energies may be taken to balance the leak of the relevant bound mode energies. This strategy prevents that the product energies do not fall below ZPE.

In the present study, no method has been used to correct this problem. However, both the total energy and total angular momentum kept constant within a good convergence criterion. These results provide a great deal of reliability in the calculations performed.

In this work we used a modified version of the Bunker's code [32] and performed all the calculations by preparing the reactants in several different translational, vibrational, and rotational states. It is important to recall that, prior to the development of the QCT formalism, an investigation of its viability for this particular system was performed and resulted in its feasibility, as described bellow.

The first step on obtaining dynamical properties using QCT is to determine the geometrical and energetic initial conditions of the reactants X + Li₂. We accomplish this by performing a systematic topological study of the PES and minimum energy path (MEP) of the system X + Li₂ (see Figs. 1 and 2). We found that the most stable PES considers a linear transition state (TS) configuration. By analyzing the energy profile for the system, one can clearly see that the reaction presents no barrier, which is a fact widely reported experimentally and that suggests that QCT is a good approach for this system since in

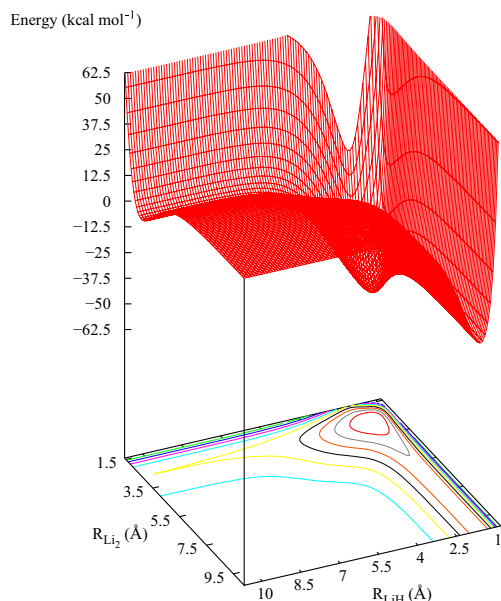


Fig. 1 H + Li₂ potential energy surface calculated at $\theta=180.0^\circ$. Isoenergetic contours are spaced by $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ and the energy zero was set at the entrance channel asymptote (Li₂)

this case no considerable tunneling contribution should take place. We also find that this system presents an exoergic profile of about $33.66 \text{ kcal mol}^{-1}$. This is an important parameter useful for experimentalist and for the development of our trajectories evolution.

We begin the QCT procedure by varying the reactant translation energy of the X species from 0.2 to $12.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ and considered $j=0, 5, 10, 15, 20,$ and 25 for the other reactants rotational states as well as $v=0, 1, 2, 3, 4,$ and 5 for vibrational states. For each pair of ro-vibrational and translational energy we computed 100,000 trajectories, considering initial X + Li₂ and final Li + LiX distances of 14 \AA .

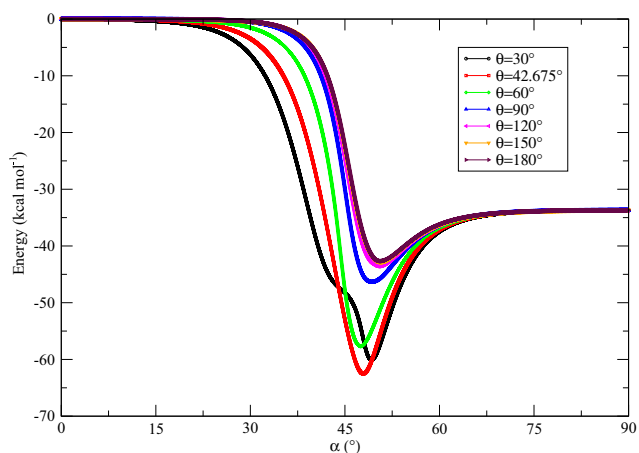


Fig. 2 Minimum energy path plots calculated at different values of θ (angle formed by the LiH and LiH internuclear distances) for the H + Li₂ abstraction reaction given as a function of the reaction coordinate (α). The energy zero was set at the entrance channel asymptote (Li₂)

Preliminary tests simulations with a million trajectories presented no appreciable deviation from the aforementioned values. The time step of trajectories integration was chosen by controlling energy and angular momentum conservation as $\Delta t=5.10^{-17} \text{ s}$.

Results and discussion

Considering a variation of impact parameter from 0 to 8 \AA for the X + Li₂ collision, we computed the typical opacity function for this system, i.e., the reaction probability in terms of impact parameter for all studied states. The investigation of this parameter is useful to gain a qualitative idea of the reaction mechanism. By analyzing all the data in terms of ro-vibrational and translational energy, we conclude that no reaction takes place for $b \geq 7 \text{ \AA}$. This result is crucial for defining b_{max} and obtaining the remaining properties.

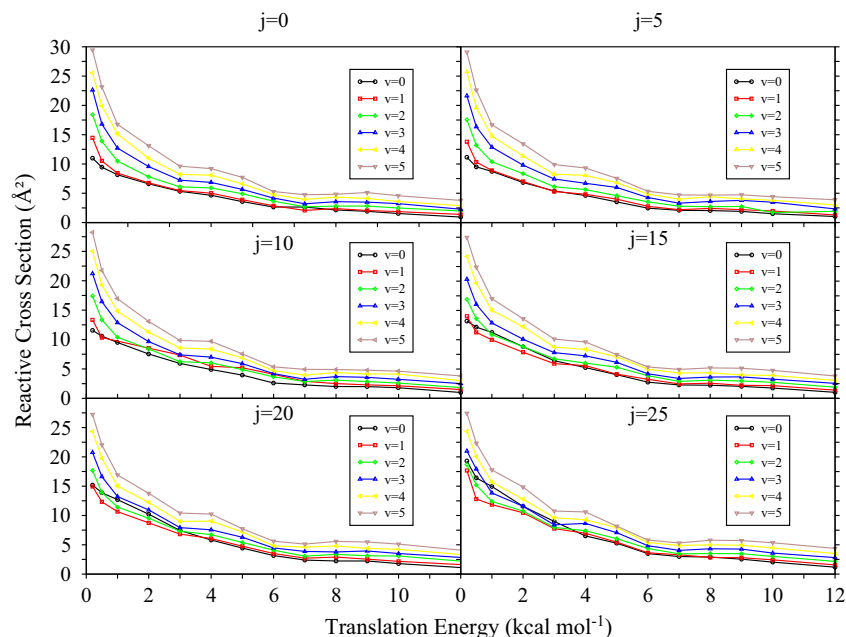
The angle value could be used as an indicative of forward reaction if the angle varies from zero to 90° and as “backward” if the angle vary between 90 and 180° . By analyzing the reaction scattering angle distribution we concluded that the probability of finding a product is greater for purely backward and purely forward reactions. It is important to notice that this same behavior was obtained for all the vibrational states as well as for different translational energies of all isotopes. This result is consistent with the fact of considering a collinear TS PES.

Another important feature investigated in this work is the rotational product distribution. We obtained a general behavior of finding greater reactive probability for highly excited rotational states, such as $j=10, 20,$ and 25 . This fact is consistent with the absence of barrier this reaction presents associated to its high exoergic. In other words, since the energy must be conserved, the enthalpy difference between reactants and products is presented as rotational energy in the final state.

For the vibrational and translational distribution we found the lower excited states as being the most populated. We also noted that both distributions are not sensible to increase of neither reactant ro-vibrational excitation nor to translational energy of X. This, again, finds complete agreement with the absence of barrier in the PES. Although of relative importance, the graphs of the results previously discussed were omitted for the sake of brevity, since it was possible to summarize their contents in the four previous paragraphs. The most important result of this work, however, regards the total reactive cross section and its dependence on rotations and vibrations for the different isotopes. The remaining of this section is devoted to the analysis of these simulations.

In Fig. 3, we present the cross section calculated via QCT method for several fixed rotational states and for v ranging from 0 to 5 as a function of the translational energy of H for the H + Li₂→Li + LiH system. The first feature worthy to be

Fig. 3 H + Li₂ reactive cross-section for rotational fixed states ($j=0, 5, 10, 15, 20,$ and 25) and v ranging from 0 to 5, plotted as a function of reactant translational energy



observed is the expected pattern of a decreasing cross section for increasing translational energies, a fact that already can be understood in a classical basis. Through the similarity of the presented profiles in this figure one can already infer that the rotational energy plays little or no appreciable role as far as the cross section is concerned. This conclusion is to be further confirmed by analyzing the proper figures (see Figs. 1 and 2 of Support information - SI) shortly. As for the present case of Fig. 3 we observed a systematic, yet not large in average, dependence of the cross section with the vibrational levels, particularly for low rotational states. We also see that, although the vibrational excitation tends to increase the cross section, as the rotational excitation increases the difference between the several vibrational states decreases from as high as $18.45 \text{ kcal mol}^{-1}$ for $j=0$ to as low as $8.13 \text{ kcal mol}^{-1}$ for $j=25$. In other words, the vibrational dependence on the cross section can be roughly measured by the spreading of the curves distribution in Fig. 3, that were brought increasingly closer as j increases. This means that as the rotational excitations increase, the cross sections becomes more and more vibrationally independent. Thus, our results point toward the fact that, for highly rotationally excited states, the vibrational influence is expected to be negligible. Finally, one can clearly note that a similar line of reasoning is also valid for high translational energies. In other words, the higher the translational energy, the less sensible the reactive cross section is to vibrational changes. This can be understood by observing the narrowing of the distributions that take place for higher translational energies, compared to the broader distributions observed for low translational energies.

In order to investigate the behavior of this dynamical property in the opposite regime, i.e., for low translational

energies, Fig. 1 (see SI) represents the cross section variation as a function of the vibration number v for several rotational states when the system is prepared with a $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ translational energy, which corresponds to the higher reactive cross section studied. In this figure we can see that, indeed, an effect of vibrational excitations over the reactive cross section is observed. Nevertheless, a saturation pattern is observed for increasing values of v , which can be seen by the decreasing slope of the curves, that are brought increasingly closer. Also, we can see that this effect is more strongly observed in the highly vibrationally excited curves of $j=15, 20,$ and 25 . These facts confirm the aforementioned thesis that the larger the rotational excitation, the less influence vibrations have over the system's reactive cross section.

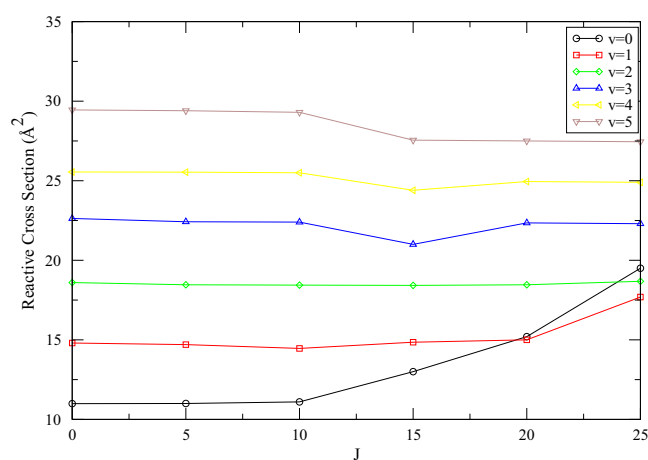
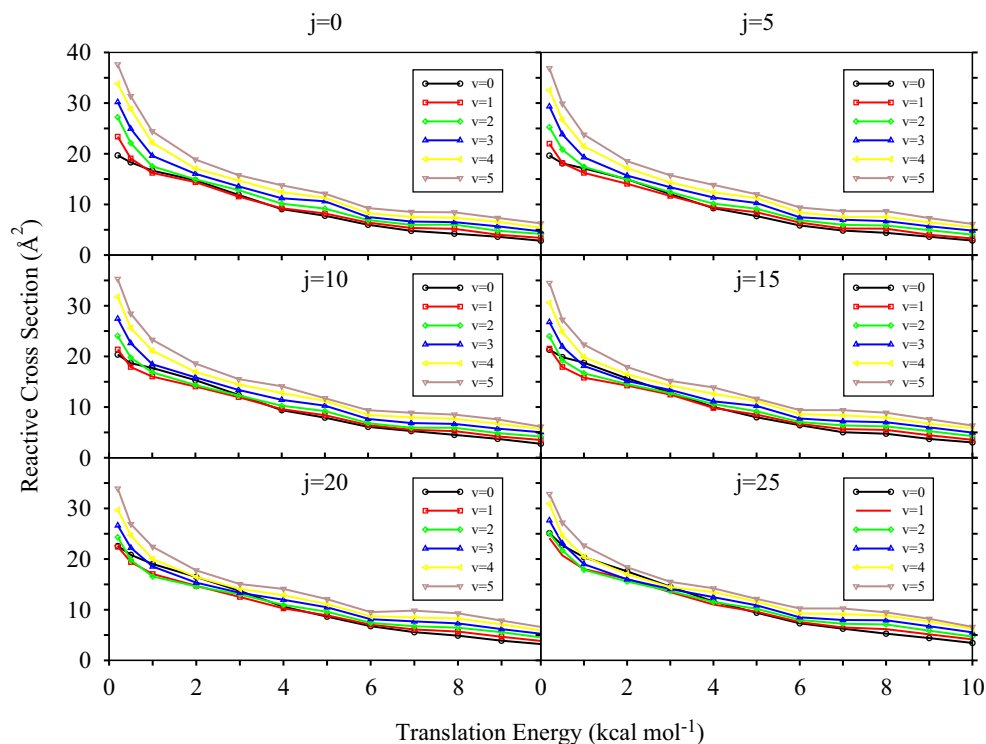


Fig. 4 H + Li₂ reactive cross section as a function of j for translational energy of $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$

Fig. 5 D + Li₂ reactive cross-section for rotational fixed states ($j=0, 5, 10, 15, 20,$ and 25) and v ranging from 0 to 5, plotted as a function of reactant translational energy



A discussion similar to the one performed for Fig. 3 could be performed on the rotational influence by studying the correspondent plot of QCT cross section for several fixed vibrational states as a function of the translational energy (Fig. 2 of SI). Again we found the expected pattern of decreasing cross section for increasing rotational energies. We can see that, in general, several “ j ” values lie at approximately the same cross section value, a fact that yields the nearly independence of the cross section with the rotational excitation. It is interesting to observe the exception of the v case. When absolutely no vibration is observed in our system, the rotational levels seem to contribute to the system’s cross section. One can see that, when the first vibrationally excited state is considered, the difference on the maximum dispersion between the curves decreases by a factor greater than 2, which indicates a smaller level of dependence. As the vibrational excitations increases, this difference—and thus the dependence of the reactive cross section—becomes even smaller. We can thus conclude that for highly excited vibrational states the rotational dependence on the cross section becomes negligible. In this case, the same consideration on the decrease of rotational influence over cross section for high translational energies is achieved.

An analysis of the behavior for a low translational energy of $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ is presented in Fig. 4. A striking difference is observed in the behavior of the reactive cross section dependence with rotational levels, when compared to the results discussed in the previous paragraph (Fig. 1 of SI). The remarkable uniformity of the cross section values with different

rotational numbers, is clearly observed. Even for low excited vibrational numbers, the cross section tends to present only slight variations. The overall pattern is clearly being constant. Thus this figure shows that the influence of vibration level on the cross section is even smaller than that of rotation, a conclusion that arises from the dispersion comparison of the curves in Fig. 4 (and also Fig. 1 of SI).

In summary, our results of Fig. 3 leads us to believe that for excited states, either of vibrational or rotational nature, the cross section is nearly constant for large translational energies. Likewise, Fig. 1 (see SI) shows that the reactive cross section is nearly constant for small v and large J (greater than 15).

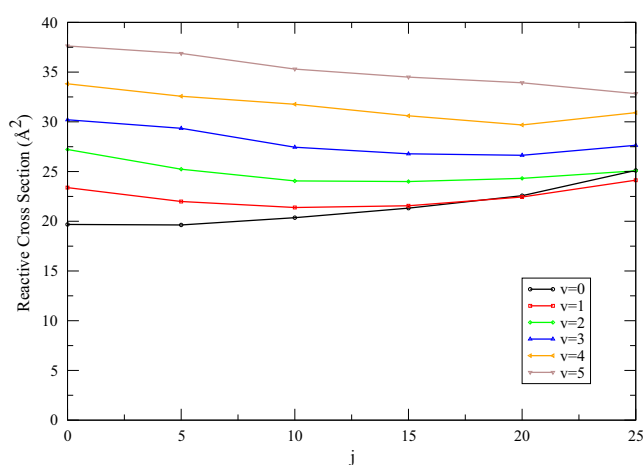
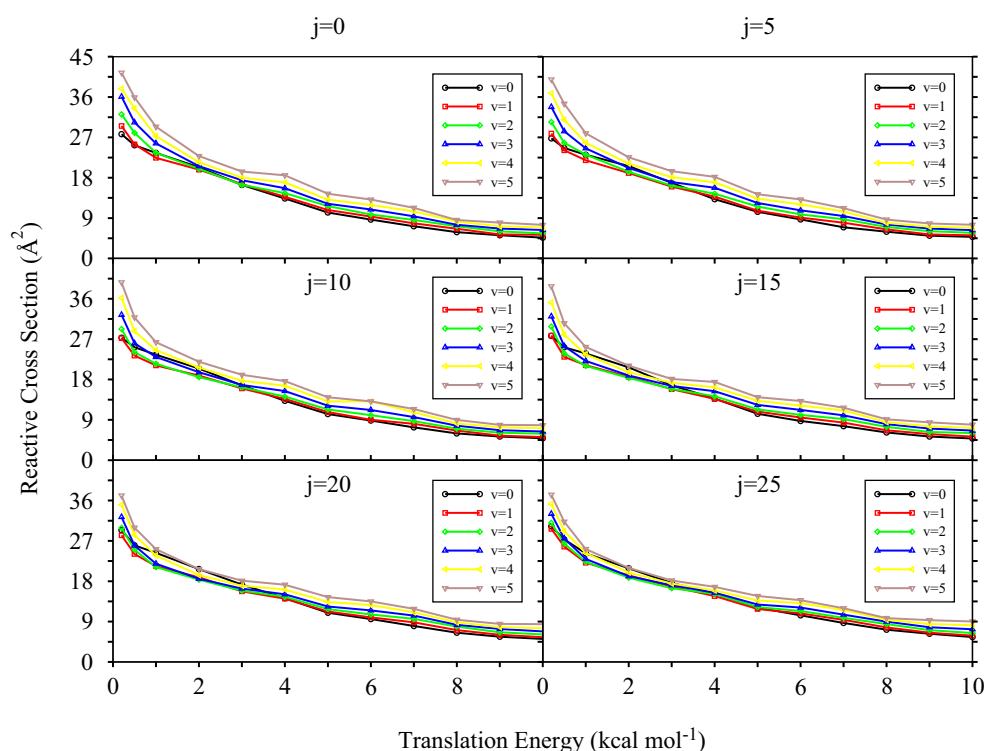


Fig. 6 D + Li₂ reactive cross section as a function of j for translational energy of $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$

Fig. 7 T + Li₂ reactive cross-section for rotational fixed states ($j=0, 5, 10, 15, 20,$ and 25) and v ranging from 0 to 5, plotted as a function of reactant translational energy



Previous theoretical work of Kim and Herschbach [4] suggested a direct influence of both rotational and vibrational excitation on the reaction promotion. Shukla, on the other hand through a different approach [2], reported reaction inhibition. Meanwhile, it is a well known experimental result that for this kind of reaction, neither rotational nor vibrational excitations has a major effect over the system's reactivity. In this sense, our calculations, unlike those from Shukla and from Herschbach, rescues in the limit of high excitation regime, for the first time in literature, the experimentally expected behavior of no ro-vibrational influence on the cross section for this kind of system in a QCT basis.

Since the QCT approach was applied in both Herschbach's and in the present work, we can conclude that we used a much more suitable PES for this kind of calculation, and thus our results are expected to be much more reliable. It is important to remark that the lack of ro-vibrational influence on the cross section, directly leads to an independence of ro-vibrational excitations over the system's reactivity. Thus, our result consists on an important contribution on the chemistry of the present reaction.

Now that the results for the $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{LiH}$ system have been described, we are in the position of performing the comparison of isotopic effects on the total cross section. We begin by analyzing the results concerning the substitution of the hydrogen by its deuterium (D) isotope. Figure 5 presents the total reactive cross section as a function of the translational energy of D for several fixed rotational states and for v ranging from 0 to 5. A first clear result regards the higher value of the

total cross section when compared to those of Fig. 3 for H. This result is already expected due to the larger mass the deuterium isotope presents. Note that the total cross section was observed to be higher for all translational energies and frequencies in every ro-vibrational state considered.

Figure 3 (see SI) presents the dependence of the total reactive cross section with the vibrational number v for a given translational energy of $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ and for several rotational states. One can see that for small values of v and for j greater than 5, the total cross section is almost vibrationally independent. For $v > 1$ we observe a linear pattern on the cross

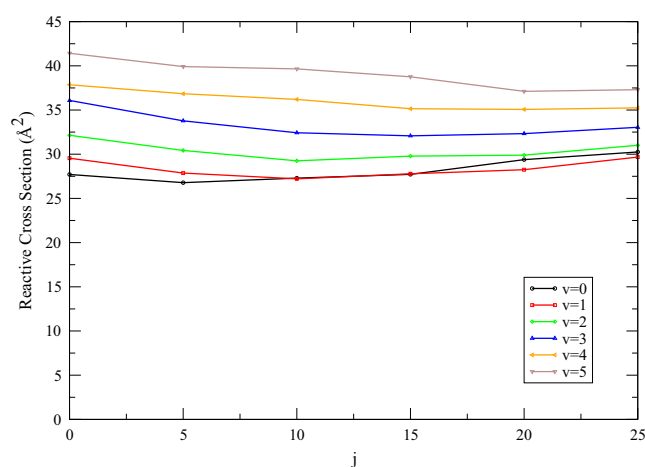
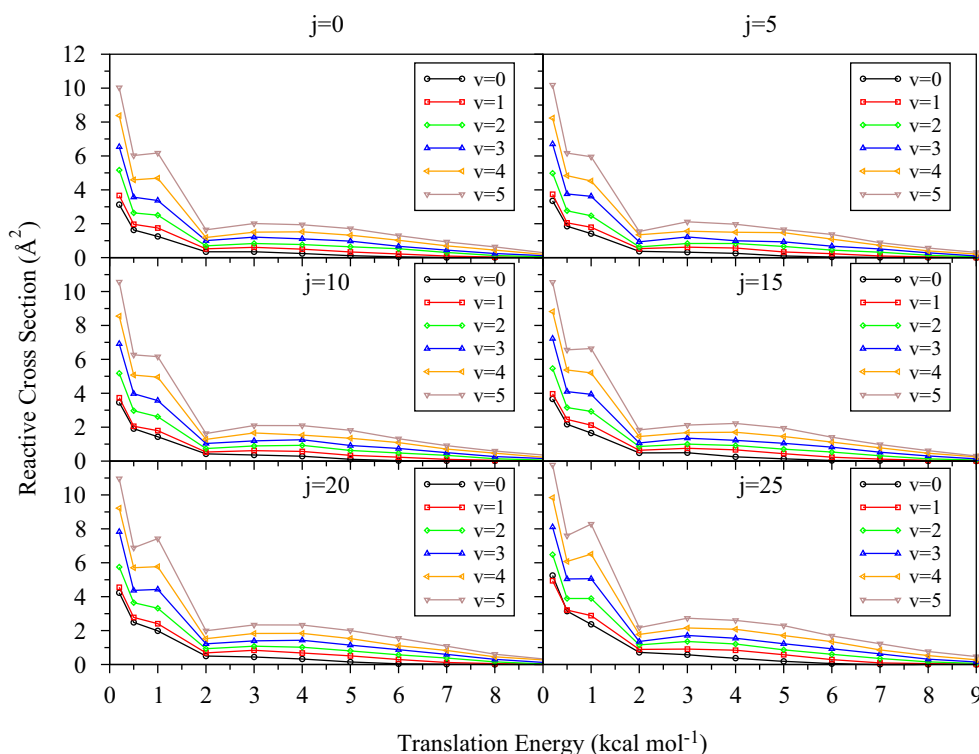


Fig. 8 T + Li₂ reactive cross section as a function of j for translational energy of $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$

Fig. 9 Mu + Li₂ reactive cross-section for rotational fixed states ($j=0, 5, 10, 15, 20,$ and 25) and v ranging from 0 to 5, plotted as a function of reactant translational energy



section dependence, which follows the same tendency as in the case of the H isotope. In this case we conclude that the vibrational excitation linearly promotes the reactivity for intermediate values of vibrational excitation. This dependence is weakened for high values of j , as can be noted for the case $j=25$, in which a saturation is observed for high values of v .

The rotational influence on the total cross section of the deuterium endowed reaction is investigated through the help of Fig. 4 (see SI). One can immediately see that the rotational effects tend to play a smaller role on the reactivity promotion, when compared to the reaction with hydrogen. This can be measured by the dispersion of the curves, that is clearly of smaller magnitude. A direct comparison between Fig. 5 (and also Fig. 4 of SI) shows that the curves are brought closer to each other in the later case.

A direct investigation on the rotational excitation dependence of the total reactive cross section can be carried out by analyzing Fig. 6. The overall tendency is of near independence, as can be inferred from the slow average slopes the curves present. It is also worthy to mention the greater value of the cross section, due to the greater mass of deuterium.

If we further increase the mass of the hydrogen isotope, we reach the T + Li₂ → Li + LiT system. The dependence of the total reactive cross section with the vibrational number v can be evaluated from Fig. 7. As the curves are brought even closer together, one can conclude that this is the reaction with smaller cross section dependence on vibrational frequencies. Another natural feature is the increase of the total reactive cross section. As this is the most massive system, the reactive

cross section was found to be the largest. The overall dependence of the cross section with translational energies remains qualitatively the same to that of the other isotopes.

In Fig. 5 (see SI) we explicitly explore the dependence of the cross section as a function of the vibrational number for several different rotational numbers. Once again we observe an almost linear pattern, albeit with smaller slope. This is an indication of the smaller role played by the vibrations on promoting the system's reactivity. We also observe a smaller dispersion of the curves that represent different rotational numbers, which is an indication of the smaller role played by rotation on the system's reactivity as well. One can actually

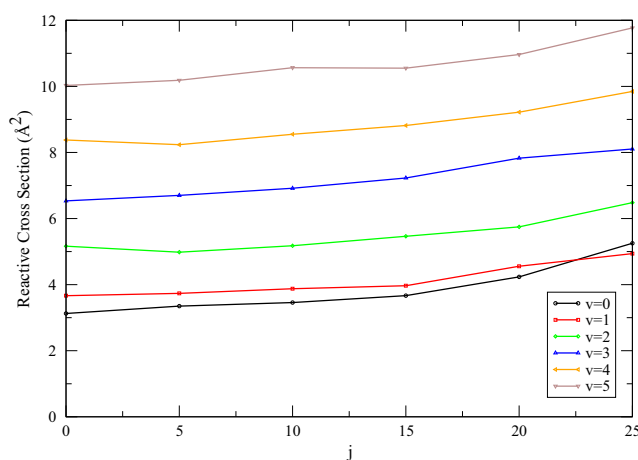


Fig. 10 Mu + Li₂ reactive cross section as a function of j for translational energy of $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$

see that until $v=1$, the systems are almost rotational independent, with the exception of $j=0$.

Figure 6 (see SI) corroborates the thesis that this reaction is less sensitive on rotations. The curves for different j states are almost coincident, indicating the independence of the cross section on the rotational states. Figure 8 explicitly shows this near independence, since we observe only a slight variation of the total cross section with j .

The overall pattern of increasing independence of the cross section with rotations and vibrations with increasing mass observed so far should be clear. The last question one should ask is if the opposite is achieved, i.e., if we decrease the mass of the isotope, we would expect the reactivity to be more rovibrationally dependent. In order to decide whether or not this behavior is obtained we carry out the simulations for the Muonium—an “atom” made up of an antimuon and an electron, which is roughly nine times lighter than hydrogen—specie instead of the hydrogen. Thus, we study the reaction $\text{Mu} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{LiMu}$.

We begin by investigating, in Fig. 9 the total cross section dependence of the reaction as a function of the translational energy of Mu for several fixed rotational states and for v from 0 to 5. In this case we indeed observe a higher dependence of the system's reactivity on both j and v . The j dependence can be observed by the considerable difference between each snapshot of the figure, whereas the v dependence can be measured by the dispersion of the curves in each snapshot. One can readily see that the cross section, which is of much smaller magnitude than in the previous cases, decreases faster with the reactant translational energy.

Figure 7 (see SI) shows the dependence of the cross section with the vibrational number. The approximately linear dependence is rescued. By analyzing the slope of the curves, and comparing with that of the previous reactions, one can confirm that the smaller the mass, the more dependent the cross section to vibrational excitations.

Finally, Fig. 10 (and also Fig. 8 of SI) allows one to investigate the dependence of the cross section with rotations. In Fig. 8 (see SI) one can see the decreasing pattern of the cross section with translational energies, which is found to be a general pattern, as can be seen by the similarity of the curves. Figure 10 presents the dependence of the cross section with rotations. In this case, we observe that the curves present a positive slope, thus referring to some dependence of the cross section with rotations. Furthermore, contrary to the results of Shukla and co-workers [2], it is clear that the vibrational excitation contributes to promote the reactive cross section. Our results are in qualitative accordance to the experimental data found by Herschbach et al. [10], where they studied similar systems of H atom and K_2 , Rb_2 and Cs_2 .

Conclusions

In this work, the quasi classical trajectory method has been used for a detailed study of the state to state dynamics of the reaction $\text{X} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{LiX}$, for $\text{X} = \text{H}, \text{D}, \text{T},$ and Mu . In order to perform this study we rely on a recent PES, that is already known to yield excellent results for many kinetical and dynamical properties.

Preliminary studies concerning angular, translational, vibrational, and rotational distributions served as a necessary consistency test of our methodology and yield results in accordance to the expected. For the angular distribution, we obtained as the most probable reactions purely forward or purely backward, which is consistent to the linearity of the TS. We obtained a typical inverted rotational product distributions where the most probable rotational states are those highly excited. These results follow from energy conservation associated to the fact of this reaction being exoergic and not presenting barrier.

The main result of the present work, however, consists of the cross section calculation for the $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{LiH}$, since no experimental results are available for this system. We obtained that for highly excited ro-vibrational states, the calculated cross section, and thus the system's reactivity tends to be slightly constant for large translational energies and small v with large J (greater than 15). It is found that rotational excitations plays an even smaller role than vibrations.

We have also shown that our results are consistent with the relative mass of reactants. By means of an isotopic investigation, we observed that the higher the isotope mass, the greater the cross section. Furthermore, we observed that the higher the mass of the isotope, the less sensitive to rovibrational excitations the system is.

Although these evidence are in complete disagreement with previous theoretical works, our methodology and the used PES yield, for the first time in literature, QCT results consistent with the experimentally expected. We, therefore, believe that our results should be the ones considered in future investigations for this kind of reaction.

Acknowledgments The authors gratefully acknowledge the financial support from the Brazilian Research Councils Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Empreendimentos Científicos e Tecnológicos (FINATEC), and Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF).

References

1. Stace AJ, Murrell JN (1978) In J Chem Kinet 10:197
2. Shukla CP, Sathyamurty N, Khuller IP (1987) J Chem Phys 87:3251
3. Reshak AH (2013) Int J Hydrogen Storage 38:11946

4. Kim SK, Jeung SC, Lay-Choo Tan A, Herschbach DR (1991) *J Chem Phys* 95:3854
5. Skomorowski W, Pawowski F, Korona T, Moszynski R, Uchowski PS, Hutson JM (2011) *J Chem Phys* 134:114109
6. Gousin Y, Hui X, Xie D (1997) *Sci China* 40:342
7. Verzin B, Dugourd P, Rayane D, Labastie P, Broyer M (1993) *Chem Phys Lett* 202:209
8. Antonie R, Dugourd P, Rayane D, Allouche AR, Aubert-Frecon M, Broyer M (1996) *Chem Phys Lett* 261:670
9. Wui CH, Ihle HR (1977) *J Chem Phys* 66:4356
10. Lee YT, Gordon RJ, Herschbach DR (1971) *J Chem Phys* 54:2410
11. Siegbahn P, Schaefer HF III (1975) *J Chem Phys* 62:3488
12. Maniero AM, Acioli PH, Silva GMe, Gargano R (2010) *Chem Phys Lett* 490:123
13. Vila HVR, Leal LA, Martins JBL, Skouteris D, Silva GME, Gargano R (2012) *J Chem Phys* 136:134–319
14. Li D, Wang Y, Wang J, Zhao Y (2013) *Int J Quantum Chem* 113:2379
15. Marques JMC, Riganelli A, Varandas AJC (2003) *Quim Nova* 26:769
16. Varandas AJC, Marques JMC (1994) *J Chem Phys* 100:1908
17. Blais NC, Zhao M, Mladenovic M, Truhlar DG, Schwenke DW, Sun Y, Kouri DJ (1989) *J Chem Phys* 91:1038
18. Varandas AJC (2000) *Int Rev Phys Chem* 19:199
19. Mladenovic M, Zhao M, Truhlar DG, Schwenke DW, Sun Y, Kouri DJ (1988) *J Phys Chem* 92:7035
20. Manolopoulos DE, Wyatt RE (1990) *J Chem Phys* 92:810
21. Miller WH, Zhang JZH (1991) *J Phys Chem* 95:12
22. Antunes AWS, da Cunha WF, Silva GMe, Martins JBL, Gargano R (2010) *Int J Quantum Chem* 110:1070
23. Hirst DMA (1990) *A computational approach to chemistry*. Black-Well Scientific, Oxford
24. Laganà A, Hernandez ML, Alvariño JM, Castro L, Palmieri P (1993) *Chem Phys Lett* 202:284
25. Dunne LJ, Murrell JN, Jemmer P (2001) *Chem Phys Lett* 336:1
26. Kim KH, Lee YS, Ishida T, Jeung G-H (2003) *J Chem Phys* 119:4689
27. Vilela AFA, Gargano R, Mundim KC, Soares Neto JJ (2003) *Int J Quantum Chem* 95:159
28. Lee KT, Bowman JM, Wagner AF, Schatz GC (1982) *J Chem Phys* 76:3563
29. Schatz GC (1983) *J Chem Phys* 79:5386
30. Gibson LL, Schatz GC, Ratner MA, Davis MV (1987) *J Chem Phys* 86:3263
31. Lu DH, Hase WL (1988) *J Chem Phys* 89:6723
32. Chapman S, Bunker LD, Gelb A (1975) *QCPE* 11:273