

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

LUANA ARAUJO DA PAIXÃO

ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO ENTRE O IODETO E OZÔNIO

VOLTA REDONDA
2018

LUANA ARAUJO DA PAIXÃO

ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO ENTRE O IODETO E OZÔNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental

Orientadora: Prof^a. Dra. Lilian Weitzel Coelho Paes
Coorientador: Prof. Dr. Roberto de Barros Faria

Volta Redonda, RJ

2018

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM

P142e Paixão, Luana Araujo da
Estudo teórico da reação entre o iodeto e ozônio / Luana
Araujo da Paixão; Lilian Weitzel Coelho Paes, orientadora;
Roberto de Barros Faria, coorientador. Volta Redonda, 2018.
117 f.

Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal Fluminense,
Volta Redonda, 2018.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PGTA.2018.m.13334710769>

1. DFT. 2. Halogênios. 3. Ozônio. 4. Iodeto. 5.
Produção intelectual. I. Título II. Paes, Lilian Weitzel
Coelho, orientadora. III. Faria, Roberto de Barros,
coorientador. IV. Universidade Federal Fluminense. Escola
de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda.

CDD -

LUANA ARAUJO DA PAIXÃO

ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO ENTRE O IODETO E OZÔNIO.

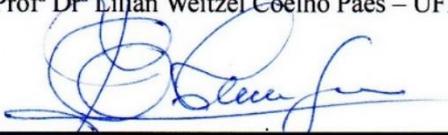
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, com requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental

Aprovada em 22 de maio de 2018.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr.ª Lillian Weitzel Coelho Paes – UFF



Prof. Dr. Gilmar Clemente Silva – UFF



Prof. Dr. Jacques Fernandes Dias – UERJ

Volta Redonda
2018

Dedico este trabalho ao Sol que ilumina meus dias, meu pequeno e fiel companheiro de quatro patas.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre me conceder sabedoria em minhas escolhas e por conduzir-me pelos melhores caminhos, por me dar coragem para acreditar, força para não desistir e proteção para me amparar.

Aos meus pais, Luciene e Ademar, por não medirem esforços para que eu realize cada sonho meu. Obrigada por todas as lições de amor, companheirismo, amizade, caridade, dedicação, compreensão e perdão que vocês me dão a cada novo dia. Sinto-me orgulhosa e privilegiada por ter pais tão especiais. E ao meu irmão querido, sempre pronto a me apoiar em tudo nesta vida.

À minha vó, que com tão pouco estudo, me ensina tanto a cada dia. Obrigada pelo amor incondicional e pelo mimo sem igual.

À orientadora, professora Lilian Weitzel, pela sabedoria, paciência e gentileza, por dedicar com tanto zelo, o seu tempo e conhecimento nesta pesquisa.

Ao coorientador, professor Roberto Faria, por todos os fundamentais ensinamentos que contribuíram de forma incomensurável ao longo desta pesquisa.

À banca pelo precioso enriquecimento deste trabalho.

Ao meu companheiro ao longo dessa jornada, Roberto Diniz, por todo amor, carinho, compreensão e apoio em tantos momentos difíceis desta caminhada. Obrigada pela força transmitida, por permanecer ao meu lado, pelo seu sorriso e por saber me fazer feliz.

À Roberto e Maria das Graças, pelo afeto, apoio e por cuidarem de mim como uma filha, durante toda essa jornada.

Aos meus eternos amigos ruralinos, em especial Jéssica e Guilherme, por superarem as ocupações da vida adulta e por se fazerem presentes independente da distância.

Às minhas primas Anne, Maria e Mayara, pela parceria e por todo carinho.

À melhor turma de mestrado da história do PGTA, em especial a Laís, pela cumplicidade e por me ajudar a superar todas as adversidades dessa árdua jornada.

À Tomba's Rep por me acolherem com tanto carinho desde o primeiro momento, por cada risada e por cada café compartilhado.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

A atmosfera é um sistema extenso e complexo, um local onde múltiplas reações ocorrem, acarretando constantes mudanças na composição do ar atmosférico. Componentes que constituem o ar reagem com compostos químicos que são liberados para a atmosfera através de fontes naturais e antropogênicas, originando ou destruindo moléculas. Estudos realizados nas últimas décadas mostram que compostos halogenados exercem impactante influência sobre a composição química da troposfera, uma vez que induzem o destino de poluentes, podendo afetar o clima. Dentre estes, o iodeto tem sido proposto como principal contribuinte para a destruição do ozônio mediada por halogênios. Recentemente a oxidação do iodeto via reação com ozônio foi estudada por Galvéz e colaboradores utilizando cálculos *ab initio*. O presente trabalho tem como objetivo o estudo teórico da reação entre o ozônio e o iodeto, utilizando o método do funcional de densidade, buscando ampliar os resultados existentes na literatura. Todos os cálculos foram realizados tanto para superfícies de energia potencial no estado singlete quanto tripleto. Foram empregados os funcionais B3LYP, M06L e PW91PW91 associados a seis conjuntos de bases, utilizando o programa Gaussian 09. O funcional híbrido B3LYP em conjunto com a base G (Def2-TZVP) apresentou menor custo computacional. Não foi possível a localização de intermediários para esta reação em fase gasosa, uma vez que as características das estruturas encontradas nas varreduras realizadas correspondem a complexos de van der Waals. Portanto, a realização de diferentes varreduras possibilitou a localização de quatro complexos de van der Waals, dois com multiplicidade 3 e dois com multiplicidade 1. Dois estados de transição também puderam ser identificados, no estado tripleto em fase gasosa, os quais foram confirmados através de cálculos de IRC. No estado singlete, em fase gasosa, não foi possível a localização de estados de transição, conseqüentemente não sendo possível os cálculos de IRC. A literatura revela a existência de pelo menos 3 intermediários para a reação entre o ozônio e o iodeto, porém, o presente trabalho não permitiu a localização de intermediários para a reação. Em contrapartida, estados de transição localizados neste estudo, corroboram com resultados encontrados na literatura. Como continuação deste trabalho, propomos o estudo dos estados de transição e coordenadas intrínsecas da reação utilizando água como solvente, tendo em vista que a água pode interferir na formação dos produtos.

Palavras-chave: DFT. Halogênios. Ozônio. Iodeto.

ABSTRACT

The atmosphere is an extensive and complex system, a place where multiple reactions may occur, changing constantly the composition of the atmospheric air. Components of the air react with chemical compounds released into the atmosphere through natural and anthropogenic sources, creating or destroying molecules. Studies carried out in the last decades show that halogen compounds influence on the chemical composition of the troposphere in an impacting way, since they induce the destination of pollutants, which can affect the climate. Among these, iodide has been suggested as the main contributor to ozone depletion mediated by halogens. Recently the oxidation of iodide via reaction with ozone was studied by Gálvez et al using ab initio calculations. The objective of this present work is the theoretical study of the reaction between the ozone and iodide, using the density functional method, seeking to amplify the existing results in the literature. All calculations were performed for both singlet and triplet potential energy surfaces. The functional B3LYP, M06L and PW91PW91 were used associated to six basis sets, using the program Gaussian 09. The hybrid functional B3LYP together with the basis set G (Def2-TZVP) presented a lower computational cost. It was not possible to locate intermediates for this gas phase reaction, since the characteristics of the structures found in the performed scans correspond to van der Waals complexes. Therefore, the realization of different scans allowed to locate four van der Waals complexes, two with multiplicity 3 and two with multiplicity 1. Two transition states could also be identified, in the triplet state in gas phase, which were confirmed through IRC calculations. In the singlet state, in the gas phase, it was not possible to locate transition states, therefore, it is not possible to perform the calculations of IRC. The literature reveals the existence of at least 3 intermediates for the reaction between ozone and iodide, however, the present work did not allow the localization of intermediates for the reaction. On the other hand, transition states located in this study corroborate results found in the literature. As a continuation of this work, we propose the study of transition states and intrinsic coordinates of the reaction using water as solvent, since water may interfere in the formation of the products.

Keywords: DFT. Halogens. Ozone. Iodide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Estruturas de partida I, II, III e IV, respectivamente, p. 22
- Figura 2 – Representação geral de uma base de valência desdobrada double-zeta, p. 40
- Figura 3 – Gráfico Tridimensional da representação de um Estado de Transição no PES, p. 42
- Figura 4 – Descrição de um IRC a partir de um TS, p. 43
- Figura 5 - Estruturas de partida propostas, I, II, III e IV, respectivamente, p.45
- Figura 6 – Estruturas de partida I, II, III e IV, respectivamente, p. 50
- Figura 7 – Ponto de partida I e as estruturas após a otimização do ponto de partida I, com multiplicidade 3, utilizando as bases D, G e H respectivamente, p. 53
- Figura 8 – Ponto de partida II e as estruturas após a otimização do ponto de partida II, com multiplicidade 3, utilizando as bases D, G e H respectivamente, p. 53
- Figura 9 – Ponto de partida III e as estruturas após a otimização do ponto de partida III, com multiplicidade 3, utilizando as bases D, G e H respectivamente, p. 54
- Figura 10 – Ponto de partida IV e as estruturas após a otimização do ponto de partida IV, com multiplicidade 3, utilizando as bases D, G e H respectivamente, p. 54
- Figura 11 – Ponto de partida I e as estruturas após a otimização do ponto de partida I, com multiplicidade 1, utilizando as bases D, G e H respectivamente, p. 57
- Figura 12 – Ponto de partida II e as estruturas após a otimização do ponto de partida II, com multiplicidade 1, utilizando as bases D, G e H respectivamente, p. 57
- Figura 13 – Ponto de partida III e as estruturas após a otimização do ponto de partida III, com multiplicidade 1, utilizando as bases D, G e H respectivamente, p. 58
- Figura 14 – Ponto de partida IV e as estruturas após a otimização do ponto de partida IV, com multiplicidade 1, utilizando as bases D, G e H respectivamente, p. 58
- Figura 15 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G, p. 63
- Figura 16 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G, p. 63
- Figura 17 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G, p. 63

Figura 18 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida IV, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G, p. 63

Figura 19 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singleto, utilizando a base G, p. 66

Figura 20 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singleto, utilizando a base G, p. 66

Figura 21 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singleto, utilizando a base G, p. 66

Figura 22 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida IV, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singleto, utilizando a base G, p. 66

Figura 23 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se fase gasosa e estado tripleto, utilizando a base G, p. 70

Figura 24 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se fase gasosa e estado tripleto, utilizando a base G, p. 70

Figura 25 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se fase gasosa e estado tripleto, utilizando a base G, p. 70

Figura 26 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida IV, considerando-se fase gasosa e estado tripleto, utilizando a base G, p. 70

Figura 27 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se fase gasosa e estado singleto, utilizando a base G, p. 73

Figura 28 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se fase gasosa e estado singleto, utilizando a base G, p. 73

Figura 29 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se fase gasosa e estado singleto, utilizando a base G, p. 73

Figura 30 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se fase gasosa e estado singleto, utilizando a base G, p. 73

Figura 31 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G, p.

Figura 32 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G, p. 77

Figura 33 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G, p. 77

Figura 34 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida IV, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G, p. 78

Figura 35 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singleto, utilizando a base G, p. 80

Figura 36 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singleto, utilizando a base G, p. 80

Figura 37 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singleto, utilizando a base G, p. 80

Figura 38 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida IV, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singleto, utilizando a base G, p. 80

Figura 39 – Estrutura inicial, no plano, com multiplicidade 3, p. 83

Figura 40 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 3, p. 84

Figura 41 – Estrutura final obtida através do cálculo de SCAN rígido, no plano, p. 84

Figura 42 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 3, p. 85

Figura 43 – Estruturas iniciais, fora do plano, com multiplicidade 3, p. 85

Figura 44 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 3, fora do plano, p. 86

Figura 45 – Estrutura final obtida através do cálculo de SCAN rígido, fora do plano, p. 86

Figura 46 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 3, p. 87

Figura 47 – Estrutura inicial, no plano, com multiplicidade 1, p. 87

Figura 48 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 1, no plano, p. 88

Figura 49 – Estrutura final obtida através do cálculo de SCAN rígido, no plano, p. 88

Figura 50 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1, p. 89

Figura 51 – Estrutura inicial, fora do plano, com multiplicidade 1, p. 89

Figura 52 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 1, fora do plano, p. 90

Figura 53 – Estruturas finais obtidas através do cálculo de SCAN rígido, fora do plano, p. 90

Figura 54 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1, p. 91

Figura 55 – Estrutura Inicial, no plano, com multiplicidade 3, p. 91

Figura 56 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 3, no plano, calculado com solvente, p. 92

Figura 57 – Estrutura final obtida através do cálculo de SCAN rígido, no plano, p. 92

Figura 58 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 3, considerando o modelo CPCM e água como solvente, p. 93

Figura 59 – Estrutura inicial, fora do plano, com multiplicidade 3, p. 93

Figura 60 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 3, fora do plano, calculado com solvente, p. 94

Figura 61 – Estrutura final obtidas através do cálculo de SCAN rígido, fora do plano, p. 94

Figura 62 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 3, considerando o modelo CPCM e água como solvente, p. 95

Figura 63 – Estrutura inicial, no plano, com multiplicidade 1, p. 95

Figura 64 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 1, calculado com solvente, no plano, p. 95

Figura 65 – Estrutura final obtida através do cálculo de SCAN rígido, no plano, p. 96

Figura 66 – Estrutura I no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1, considerando o modelo CPCM e água como solvente, p. 96

Figura 67 – Estrutura II no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1, considerando o modelo CPCM e água como solvente, p. 97

Figura 68 – Estrutura inicial, fora do plano, com multiplicidade 1, p. 97

Figura 69 – Gráfico de SCAN do Total de Energia para multiplicidade 1, calculado com solvente, fora do plano, p. 98

Figura 70 – Estruturas finais obtidas através do cálculo de SCAN rígido, fora do plano, p. 98

Figura 71 – Estrutura I no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1, considerando o modelo CPCM e água como solvente, p. 98

Figura 72 – Estrutura II no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1, considerando o modelo CPCM e água como solvente, p. 99

Figura 73 – Estrutura inicial I e possível estado de transição obtido através da otimização desta estrutura, com multiplicidade 3, p. 100

Figura 74 – Estrutura inicial II e possível estado de transição obtido através da otimização desta estrutura, com multiplicidade 3, p. 100

Figura 75 – Caminho de reação obtido pelo uso da coordenada de reação intrínseca, partindo-se da estrutura I, com multiplicidade 3, p. 102

Figura 76 – Parâmetros geométricos das estruturas inicial e final, respectivamente, para o cálculo de IRC partindo-se da estrutura I com multiplicidade 3, p. 102

Figura 77 – Caminho de reação obtido pelo uso da coordenada de reação intrínseca, partindo-se da estrutura II, com multiplicidade 3, p. 103

Figura 78 – Parâmetros geométricos das estruturas inicial e final, respectivamente, para o cálculo de IRC partindo-se da estrutura II com multiplicidade 3, p. 104

Figura 79 - Caminho 1 para a reação entre ozônio e o iodeto em fase gasosa, no plano, p. 106

Figura 80 – Caminho 2 para a reação entre ozônio e o iodeto em fase gasosa, fora plano, p. 107

Figura 81– Caminho 3 para a reação entre ozônio e o iodeto em fase gasosa, fora plano, p. 109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia Absoluta (E_h) para o funcional B3LYP com multiplicidade 3, p. 47

Tabela 2 – Energia Absoluta (E_h) para o funcional M06L com multiplicidade 3, p. 48

Tabela 3 – Energia Absoluta (E_h) para o funcional PW91PW91 com multiplicidade 3, p. 48

Tabela 4 – Energia Absoluta (E_h) para os funcionais B3LYP e M06L com multiplicidade 1, p. 49

Tabela 5 – Energias absolutas (E_h) obtidas com o funcional B3LYP, bases D, G e H, para o estado tripleto, p. 50

Tabela 6 – Geometrias otimizadas DFT/B3LYP das estruturas de partida em fase gasosa, para multiplicidade 3, p. 52

Tabela 7 – Energias absolutas (E_h) obtidas com o funcional B3LYP, bases D, G e H, para o estado singleto, p. 55

Tabela 8 – Geometrias otimizadas por DFT/B3LYP das estruturas de partida em fase gasosa, para multiplicidade 1, p. 56

Tabela 9 – Energias absolutas (E_h) obtidas para reagentes e produtos com o funcional B3LYP e base G, com multiplicidades 1 e 3, p. 59

Tabela 10 – Parâmetros Geométricos para reagentes e produtos com o funcional B3LYP, p. 60

Tabela 11 – Energias absolutas (E_h) obtidas após a otimização dos pontos de partida, utilizando o funcional B3LYP para o estado tripleto, considerando o método CPCM e água como solvente, p. 61

Tabela 12 – Geometrias otimizadas DFT/B3LYP das estruturas dos pontos de partida, com multiplicidade 3, considerando o método CPCM e água como solvente, p. 62

Tabela 13 – Energias absolutas (E_h) obtidas após a otimização dos pontos de partida, utilizando o funcional B3LYP para o estado singleto, considerando o método CPCM e água como solvente, p. 64

Tabela 14 – Geometrias otimizadas por DFT/B3LYP das estruturas dos pontos de partida, com multiplicidade 1, considerando o método CPCM e água como solvente, p. 65

Tabela 15 – Energias absolutas (E_h) obtidas para reagentes e produtos com o funcional B3LYP, utilizando o método CPCM e água como solvente, com multiplicidades 1 e 3, p. 67

Tabela 16 – Parâmetros Geométricos para reagentes e produtos com o funcional B3LYP, utilizando o método CPCM e água como solvente, p. 67

Tabela 17 – Energias absolutas (E_h) obtidas com o funcional M06L para o estado tripleto, em fase gasosa, p. 68

Tabela 18 – Geometrias otimizadas por DFT/M06L das estruturas de partida em fase gasosa, com multiplicidade 3, p. 69

Tabela 19 – Energias absolutas (E_h) obtidas com o funcional M06L para o estado singleto, em fase gasosa, p. 71

Tabela 20 – Geometrias otimizadas por DFT/M06L das estruturas de partida em fase gasosa, com multiplicidade 1, p. 72

Tabela 21 – Energias absolutas (E_h) obtidas para reagentes e produtos com o funcional M06L, considerando-se fase gasosa e multiplicidades 1 e 3, p. 74

Tabela 22 – Parâmetros Geométricos para reagentes e produtos com o funcional M06L, considerando-se fase gasosa, p. 74

Tabela 23 – Energias absolutas (E_h) obtidas após a otimização dos pontos de partida, utilizando o funcional M06L para o estado tripleto, considerando o método CPCM e água como solvente, p. 75

Tabela 24 – Geometrias otimizadas, usando DFT/M06L, para as estruturas de partida multiplicidade 3, considerando o método CPCM e água como solvente, p. 76

Tabela 25 – Energias absolutas (E_h) obtidas após a otimização dos pontos de partida, utilizando o funcional M06L para o estado singleto, considerando-se o método CPCM e água como solvente, p. 78

Tabela 26 – Geometrias otimizadas por DFT/M06L das estruturas de partida, com multiplicidade 1, considerando o método CPCM e a água como solvente, p. 79

Tabela 27 – Energias absolutas (E_h) obtidas para reagentes e produtos com o funcional M06L, considerando o método CPCM e água como solvente, p. 81

Tabela 28 – Parâmetros Geométricos para reagentes e produtos com o funcional M06L, considerando o método CPCM e água como solvente, p. 82

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

CPCM	<i>Conductor-like Polarizable Continuum Model</i>
FTG	Funções do Tipo Gaussiana
FTS	Funções do Tipo Slater
IRC	<i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
KS	<i>Kohn-Shan</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
MP2	<i>Møllerr-Plesset</i>
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
PES	<i>Potencial Energy Surface</i>
TFD	Teoria do Funcional de Densidade
TS	<i>Transition State</i>

SUMÁRIO

1	<u>20</u>
2	<u>OBJETIVOS</u> , p. 23
2.1	OBJETIVOS GERAIS, p. 23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS, p. 23
3	<u>REVISÃO DE LITERATURA</u> , p. 24
3.1	COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA, p. 24
3.1.1	Ozônio, p. 25
3.1.2	Ocorrência de Haletos na Atmosfera, p. 28
3.2	PARTICIPAÇÃO DOS HALETOS NA DESTRUIÇÃO DO OZÔNIO, p. 30
3.2.1	Bromo, p. 30
3.2.2	Cloro, p. 31
3.2.3	Iodo, p. 32
3.3	METODOLOGIA TEÓRICA, p. 34
3.3.1	Teoria do Funcional de Densidade (TFD), p. 34
3.3.2	Funcionais de Troca e Correlação, p. 36
3.3.3	Funções de Base, p. 38
3.3.4	Modelo de Solvatação Contínuo Polarizável, p. 41
3.3.5	Cálculo da Superfície de Energia Potencial/SCAN (PES SCAN), p. 42
3.3.6	Coordenada Intrínseca de Reação, p. 43
4	<u>METODOLOGIA</u> , p. 45
5	<u>RESULTADOS</u> , p. 47
5.1	ANÁLISE DO FUNCIONAL E DA BASE, p. 47
5.1.1	Multiplicidade 3, p. 47
5.1.2	Multiplicidade 1, p. 49
6	<u>ANÁLISE DOS FUNCIONAIS B3LYP E M06L</u> , p. 49
6.1	B3LYP - FASE GASOSA, p. 50
6.1.1	Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 3, p. 50
6.1.2	Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 1, p. 55
6.1.3	Reagentes e Produtos da Reação, p. 59
6.2	B3LYP – SOLVENTE, p. 60
6.2.1	Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 1, p. 60
6.2.2	Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 1, p. 64
6.2.3	Reagentes e Produtos da Reação, p. 66

6.3 M06L - FASE GASOSA, p. 68
6.3.1 Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 3, p. 68
6.3.2 Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 1, p. 71
6.3.3 Reagentes e Produtos da Reação, p. 74
6.4 M06L – SOLVENTE, p. 75
6.4.1 Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 3, p. 75
6.4.2 Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 1, p. 78
6.4.3 Reagentes e Produtos da Reação, p. 81
7 <u>ANÁLISE DO SCAN</u> , p. 83
7.1 SPIN TRIPLETO EM FASE GASOSA, p. 83
7.1.1 No Plano, p. 83
7.1.2 Fora do Plano, p. 85
7.2 SPIN SINGLETO EM FASE GASOSA, p. 87
7.2.1 No Plano, p. 87
7.2.2 Fora do Plano, p. 89
7.3 SPIN TRIPLETO COM SOLVENTE, p. 91
7.3.1 No Plano, p. 91
7.3.2 Fora do Plano, p. 93
7.4 SPIN SINGLETO COM SOLVENTE, p. 95
7.4.1 No Plano, p. 95
7.4.2 Fora do Plano, p. 97
8 <u>ANÁLISE DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO</u> , p. 99
8.1 MULTIPLICIDADE 3, p. 99
8.2 MULTIPLICIDADE 1, p. 101
9 <u>COORDENADA INTRÍNSECA DA REAÇÃO</u> , p. 101
9.1 MULTIPLICIDADE 3, p. 101
9.2 MULTIPLICIDADE 1, p. 104
10 <u>CAMINHOS DA REAÇÃO</u> , p. 104
11 <u>CONCLUSÃO</u> , p. 110
12 <u>REFERÊNCIAS</u> , p. 112

1. INTRODUÇÃO

A atmosfera do nosso planeta encontra-se em transmutação constante, logo, a atmosfera observada neste momento não é a mesma observada há um segundo atrás, sendo este um sistema dinâmico. Isso ocorre devido à emissão de compostos para a atmosfera, que se encontram sempre em substituição através de diversas reações simultâneas. Diversos gases emitidos para a atmosfera são de suma importância para a vida na Terra, porém em desequilíbrio, podem ocasionar complicações tanto para o ser humano, quanto para a fauna e flora. (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009)

A composição da atmosfera, excluindo-se água, se dá majoritariamente por nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2), com uma porcentagem por volume de, aproximadamente, 78% e 21%, respectivamente, totalizando 99%. Os demais gases, como, por exemplo argônio (Ar), neônio (Ne), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), ozônio (O_3) e hélio (He), estão presentes em quantidades muito pequenas, que somadas, correspondem a aproximadamente 1% da composição da atmosfera terrestre. (WALLACE; HOBBS, 1977)

Além dos gases, a atmosfera contém também gotículas de líquidos e partículas sólidas, denominadas aerossóis. As partículas sólidas podem ainda, ser classificadas como inorgânicas (cloreto de sódio e sulfatos de diferentes cátions) ou orgânicas (fuligem, pólen, etc). (SANTOS, 2008)

Um fato a se destacar é o papel dos oceanos nas trocas gasosas com a atmosfera. Devido a isso, é importante considerar que diversas reações ocorrem na interface ar-oceano, envolvendo moléculas e íons liberados dos oceanos para a atmosfera. (LIBES, 2009) Dentre os compostos liberados dos oceanos para a atmosfera, destacam-se os compostos halogenados.

A ocorrência de compostos halogenados na atmosfera se dá através não apenas de fontes naturais, como também por fontes antropogênicas. Alguns halogênios, como por exemplo, o iodo, quando liberados para a atmosfera por reações heterogêneas no aerossol marinho, apresentam participação ativa nos ciclos catalíticos de destruição de ozônio. Este fator leva indiretamente à redução da formação do ozônio na troposfera, devido ao fato de restringirem os níveis de óxidos de nitrogênio. (VON GLASOW; CRUTZEN, 2003)

A química do iodo tem recebido atenção especial nos últimos tempos, pois exerce grande influência sobre a atmosfera terrestre. O iodo influencia na capacidade da atmosfera de oxidar e, eventualmente, remover grande variedade de espécies orgânicas e inorgânicas que são emitidas. (SAIZ-LOPEZ et al., 2007) Isso ocorre mediante a destruição catalítica do ozônio e

de mudanças em espécies radicais importantes, sobretudo hidroxilas, que se são altamente reativas com elevado potencial de “limpeza” da atmosfera, auxiliando na remoção de poluentes incluindo o metano, principal gás de efeito estufa. (WHITEHEAD, 1984) Uma grande perda de ozônio troposférico ocorre na camada limite marinha tropical e sugere-se que seja impulsionada principalmente por elevadas velocidades de fotólise do ozônio na presença de altas concentrações de vapor de água. (READ et al., 2008)

Óxidos de iodo, tais como IO, IO₂, I₂O₃, também têm sido alvo de atenção nas últimas décadas, uma vez que estes dão origem a partículas de aerossóis ultrafinas. Essas partículas podem atuar como núcleos de condensação para outros vapores condensáveis e crescerem até se tornarem núcleos de condensação de nuvens, afetando o equilíbrio radiativo da atmosfera e, conseqüentemente, o clima. (SAIZ-LOPEZ et al. 2007)

Cabe salientar que pouco se sabe sobre as interações entre o ozônio e compostos contendo iodo. Tendo em vista a existência de poucos estudos relacionados à influência do iodo sobre a atmosfera, torna-se relevante o presente estudo com a finalidade de ampliar os resultados já existentes na literatura.

Dentre eles, destaca-se o trabalho de GÁLVEZ et al., (2016) que apresenta o estudo teórico da reação entre o ozônio e o iodeto, em meio aquoso, através do método MP2, descrevendo a localização de um intermediário chave que possui três confôrmeros diferentes. Estes autores também propõem que a reação pode seguir por diversos caminhos, dentre os quais destacam-se:

- 1) Envolvimento de diferentes estados de transição na formação e destruição do intermediário localizado;
- 2) A evolução do intermediário produzido pode produzir produtos em estados eletrônicos excitados, como é o caso do oxigênio singleto.

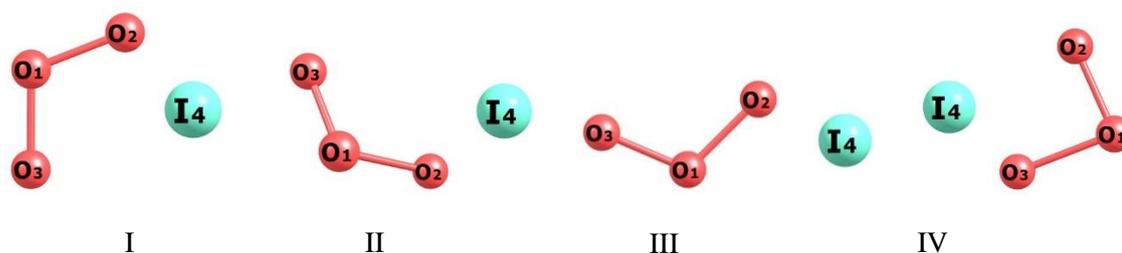
Um estudo experimental sobre esta reação foi realizado por Sakamoto e colaboradores, onde observou-se que o iodo molecular, I₂(g), e o radical monóxido de iodo, IO(g), são liberados durante a reação heterogênea do ozônio gasoso, O₃(g), com iodeto de potássio aquoso, KI(aq). Seus resultados revelam que as quantidades produzidas de I₂(g) e IO(g) são diretamente proporcionais à concentração de iodeto de potássio. A reação do O₃(g) com I⁻ é observada na interface ar/água dando origem aos produtos I₂(g) e IO(g) e tendo HOI e IOO⁻ como intermediários desta reação. (SAKAMOTO et al., 2009)

Estudos experimentais realizados por GÓMEZ MARTÍN et al., (2013), mostram a formação de óxidos de iodo, pela reação do iodo com ozônio. Este estudo experimental foi realizado usando-se espectrometria de massas com detector de tempo de voo, combinada com

uma fonte de ionização, e foi complementado com cálculos *ab initio* para a determinação da estrutura eletrônica, dos potenciais de ionização e as energias de ligação, empregando um alto nível de teoria. Dessa forma, descobriu-se que os produtos da reação lenta entre I_2 e O_3 são principalmente I^+ e IO^+ , gerados por um canal levemente endotérmico. O uso desta reação como um precursor de óxidos de iodo mostrou ser uma abordagem promissora para o estudo dos primeiros passos da nucleação de óxidos de iodo e sua fotoquímica.

Assim, a presente pesquisa dedicou-se ao estudo teórico dos possíveis intermediários da reação entre o ozônio e o iodeto, para a qual foram propostas quatro estruturas de partida: I, II, III e IV, apresentadas na figura 1.

Figura 1 - Estruturas de partida I, II, III e IV, respectivamente.



Os cálculos foram realizados utilizando-se o método da Teoria do Funcional de Densidade (TFD), o que possibilitou calcular as energias das estruturas das diferentes espécies envolvidas nesta reação e as suas frequências vibracionais, utilizando os funcionais B3LYP, M06L e PW91PW91 aliado aos conjuntos de base 6-311+G(d,p), 6-311g(d,p), Def2-TZVP e Aug-cc-PVTZ-PP.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho é investigar a reação entre o iodeto e o ozônio, apresentada na Reação 1, em fase gasosa e na presença de solvente, através de cálculos do Funcional de Densidade (TFD).



2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

❖ Avaliar as energias dos reagentes, produtos, intermediários e estado de transição da reação 1, obtidas utilizando os funcionais B3LYP, M06L e PW91PW91, aliado as bases Def2-tZVP e Aug-cc-pVTZ que foram utilizadas tanto para o átomo de iodo quanto para o átomo de oxigênio, e as bases 6-311g(d,p) e 6-311+g(d,p) que foram utilizadas apenas para o átomo de oxigênio.

❖ Avaliar as geometrias otimizadas dos reagentes, produtos, possíveis intermediários e estados de transição em diferentes multiplicidades de spin.

❖ Realizar cálculos de varredura de geometrias em condições rígidas a fim de localizar possíveis intermediários da reação entre o ozônio e o iodeto.

❖ Realizar cálculos de coordenada intrínseca da reação com o intuito de localizar possíveis estados de transição.

❖ Otimizar as geometrias dos possíveis estados de transição, bem como investigar mudanças conformacionais, mudanças de distâncias e ângulos de ligações, de modo a caracterizar teoricamente os estados de transição oriundos da reação, tomando como referência cálculos de frequência.

❖ Realizar cálculos em fase gasosa e considerando o modelo CPCM com água como solvente.

❖ Comparar os cálculos em fase gasosa com os realizados com solvente, com o intuito de compreender o efeito do solvente na oxidação do iodeto via reação com ozônio.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA

A atmosfera é uma estreita camada que circunda a Terra, a qual é composta por gases, partículas sólidas e líquidas. É um sistema variado e ativo quimicamente, onde este é energizado pela incidência solar, e é afetado por compostos de energia elevada emitidos por seres vivos e por atividades antropogênicas, (BOTKIN; KELLER, 2011) Esse revestimento gasoso, se estende por vários quilômetros, tendo início na superfície terrestre, e é dividida em camadas verticais, iniciando-se pela troposfera (SPIRO; STIGLIANI, 2009).

A troposfera é a camada mais próxima da superfície terrestre, sendo esta na qual habitam os seres vivos. Esta será a camada de maior relevância para o presente estudo, pois nela ocorrem diversas transformações e a interação entre os componentes gasosos e aerossóis atmosféricos, colocando-se em destaque os aerossóis marinhos, em especial as interações na interface ar-oceano. Nessa camada, a maioria dos gases é oxidada de forma gradativa através de reações sucessivas que envolvem radicais livres. A etapa de oxidação mais corriqueira é a que se dá por um radical livre hidroxila, OH^{\bullet} , e não pelo oxigênio molecular (BAIRD; CANN, 2011). Esta camada estende-se desde o solo podendo atingir, cerca de 10 a 20 km de altura. Nesta, ocorrem os fenômenos climáticos devido à elevada porcentagem de vapor d'água, a presença de núcleos de condensação e o aquecimento e resfriamento por condensação. Há uma variação vertical da temperatura, que decresce com a altitude, originando um gradiente térmico. Esta camada está limitada acima pela tropopausa, onde ocorre a mudança da tendência de variação da temperatura com a altitude (ISAKSEN et al., 2009).

A camada seguinte é conhecida como estratosfera. Esta também é de grande importância para a humanidade e para a vida, pois nela encontra-se a camada de ozônio (20 a 35 km), tendo papel fundamental na proteção da vida na atmosfera inferior, impedindo que doses prejudiciais de radiação ultravioleta cheguem até ela. Estende-se da tropopausa até, cerca de, 50 km acima da superfície da Terra, onde há o aumento da temperatura com a altitude, uma vez que nesta camada encontram-se moléculas de ozônio, que são capazes de absorver radiação ultravioleta, sendo responsáveis pela elevação da temperatura nesta camada. Nesta camada a porcentagem de vapor d'água é muito baixa. O limite superior desta camada é chamado de estratopausa, estendendo-se até aproximadamente 70 km de altura. Na estratopausa ocorre nova inversão da tendência de variação da temperatura com a altitude e a temperatura apresenta-se próxima ou igual a 0°C (BOTKIN; KELLER, 2011).

Em seguida tem-se a mesosfera, onde as temperaturas decaem rapidamente com o aumento da altitude. A parte mais próxima à estratopausa apresenta uma temperatura mais elevada, pois a proximidade com esta camada faz com que seja absorvido calor da estratosfera. A mesosfera é a camada mais fria da atmosfera, podendo atingir, cerca de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, e estende-se até aproximadamente 100 km de altura.

A mesosfera é limitada em sua parte superior pela mesopausa, onde novamente ocorre uma inversão da variação da temperatura com a altitude, e que apresenta temperatura aproximadamente igual a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

A seguir, encontra-se a termosfera, onde temos a presença de espécies iônicas e atômicas devido a radiação solar intensa. A temperatura, inicialmente apresenta-se constante, ocorrendo um crescimento rápido com o aumento da altitude, podendo atingir aproximadamente $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido à absorção de alta energia de comprimento de onda de cerca de 200 nm. Em seguida, uma camada de fronteira, a termopausa, separa a termosfera da camada mais externa, a exosfera. Na exosfera, camada que antecede o espaço sideral, a gravidade é muito fraca, ocasionando o desprendimento das partículas para o espaço com maior facilidade. Sua composição resume-se basicamente em gás hélio e hidrogênio e não há registro da absorção da radiação que alcança esta camada. (DIAS; NETO; MILTÃO, 2007)

3.1.1. Ozônio

O ozônio é encontrado em grande parte da atmosfera, porém sua maior concentração ocorre na baixa estratosfera (aproximadamente 90%), também denominada como camada de ozônio. É um gás com elevada instabilidade, com propriedades diamagnéticas e formado por três átomos de oxigênio. Pela Teoria da Ligação de Valência, considera-se que sua estrutura eletrônica é descrita por dois híbridos de ressonância, contendo ligações simples e duplas. Na atmosfera, esse gás apresenta funções distintas, dependentes da altitude em que se localiza. (MACÊDO, 2006)

Na estratosfera, ocorre ação fotoquímica dos raios ultravioleta que incidem sobre as moléculas de oxigênio. Estes raios, que possuem alta energia, dissociam as moléculas de oxigênio originando oxigênio atômico, o qual podem se acoplar a uma molécula de oxigênio resultando na formação da molécula de ozônio. Essa molécula é intrinsecamente instável, decompondo-se lentamente. Porém, quando em contato com substâncias químicas com elevada afinidade por oxigênio, podem sofrer destruição catalítica. Há evidências que sugerem que a destruição do ozônio ocorre devido a processos naturais e atividades antropogênicas, podendo

resultar na alteração de incidência de radiação ultravioleta sobre a superfície terrestre (KRUPA; MANNING, 1988).

A radiação ultravioleta (UV) que irradia a superfície da Terra, representa aproximadamente 5% da radiação proveniente da luz solar. Esta compreende os comprimentos de onda (λ) num intervalo de 100-400 nm. A radiação UV é subdividida em UV-C (100-290 nm), UV-B (290-320 nm) e UV-A (320-400 nm) (LUCAS et al., 2006). Estes diferentes comprimentos de onda diferem em seus efeitos, apresentando efeitos prejudiciais, bem como efeitos úteis para o meio ambiente e os organismos vivos (ALLEN, 2001).

Os raios UV-C são absorvidos totalmente pela camada de ozônio, tendo penetração mínima na superfície da Terra, sendo assim, tendo pouco efeito sobre a saúde humana. Grande parte dos raios UV-B, 90%, também são absorvidos pela camada de ozônio, porém, a pequena parte que incide sobre a superfície da Terra é mais genotóxico e capaz de ocasionar queimaduras solares mais intensas que as radiações UV-A (VAN DER LEUN, 2004). A radiação UV-A, ao contrário das demais, passa pela camada de ozônio com baixa absorção, conseqüentemente tendo maior incidência sobre a superfície terrestre. Devido a isto, os raios UV-A penetram mais profundamente a pele humana (BALOGH et al., 2011).

O aumento da incidência de radiação sobre a Terra pode ocasionar conseqüências críticas, acarretando desde riscos de dano à visão e envelhecimento precoce, até o desenvolvimento do câncer de pele. Além dos danos à saúde humana, os animais também são afetados, como por exemplo, espécies aquáticas que tem os seus estágios iniciais de desenvolvimento prejudicado, devido à incidência elevada dos raios ultravioletas (UV-B). As Reações 2 e 3, mostram a formação do ozônio:



Onde M refere-se a uma terceira molécula responsável por carrear parte da energia que é liberada na reação, uma vez que, se isso não ocorresse, haveria uma decomposição destas moléculas com a mesma rapidez da sua formação, impedindo a existência de um escudo de proteção conhecido como camada de ozônio. M atua na remoção de energia estabilizando a molécula de ozônio.

A camada de ozônio é fundamental para a vida na Terra, impedindo que radiações solares mais severas atinjam a superfície do planeta. Está situada na estratosfera, onde concentra-se a maior parte do ozônio atmosférico. Esta camada é medida em unidades Dobson,

que consiste na concentração de ozônio que seria necessária para criar uma camada de ozônio puro de 0,01 mm de espessura nas CNTP (0 °C e 1 atm). A espessura normal da camada de ozônio é de, aproximadamente, 300 unidades Dobson, equivalente a uma camada de 3 mm de espessura (NASA, 2018).

Durante a primavera no hemisfério Sul, ocorrem reações químicas envolvendo o cloro e o bromo, responsáveis pela destruição rápida e severa do ozônio, ocasionando a redução da sua concentração na estratosfera sobre a Antártida. Esta redução da concentração de ozônio é muitas referida como a formação de um “buraco na camada de ozônio”, no qual a concentração do ozônio pode diminuir até 200 unidades Dobson (NASA, 2018).

Na etapa seguinte as reações de formação do ozônio, tem-se a dissociação do ozônio, onde este, após absorver um fóton de energia solar fotodissocia-se, como mostra a Reação 4. (SPIRO; STIGLIANI, 2009)



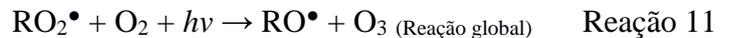
Os cristais de gelo e as cinzas vulcânicas contribuem para o esgotamento do ozônio na estratosfera, acelerando tal processo. Isto ocorre uma vez que estes podem remover o calor das reações e deslocar o equilíbrio para a depleção do ozônio.

Por outro lado, além da estratosfera, o ozônio pode ter origem na troposfera, mudando completamente o cenário. Nesta camada que se encontra mais próxima da Terra, o ozônio perde a sua função essencial à preservação da vida, passando a ser um poluente altamente tóxico, sendo um dos principais responsáveis pelo aumento da temperatura da superfície, juntamente aos gases de efeito estufa como o monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e óxido nitroso. A formação do ozônio troposférico ocorre quando na atmosfera em questão predominam os compostos nitrogenados. Todavia, há um desequilíbrio atmosférico acarretado pela presença de radicais hidroxila e hidrocarbonetos, o que resulta no aumento da formação de ozônio (WHO, 2000).

Em altitudes menores, na camada mais próxima à superfície terrestre, o ozônio é um poluente secundário, uma vez que este não é emitido diretamente para a atmosfera. Ele é formado por intermédio de reações químicas entre óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, o que ocorre nos dias ensolarados onde o índice de radiação solar é elevado (DUTRA; FIORAVANTE; FERREIRA, 2009). As principais reações que originam e removem o O₃ na troposfera, são apresentadas nas Reações 5, 6 e 7, onde a fonte do átomo de oxigênio provém da fotodissociação do dióxido de nitrogênio:



Essas reações não são capazes de justificar os níveis elevados de ozônio encontrados atualmente na troposfera, pois estabelecem uma concentração estável do mesmo. Uma justificativa para concentrações elevadas de ozônio, baseia-se numa reação alternativa à Reação 6, capaz de converter o NO à NO₂, sem que a molécula de O₃ seja consumida, ocasionando o acúmulo de ozônio. Tais reações ocorrem na presença de hidrocarbonetos, envolvendo radicais peróxi, provenientes da oxidação de moléculas de hidrocarbonetos que reagem com o NO para formar NO₂, propiciando maior formação de ozônio, como podemos observar nas Reações 8, 9, 10, 11 e 12.



A destruição catalítica do ozônio provoca mudanças importantes na concentração das espécies radicais (particularmente radicais hidroxila (OH[•])) que controlam a química oxidante. A produção de radicais orgânicos peróxi (RO₂[•]) está profundamente interligada a geração de ozônio. (SEINFELD, 1989).

Na natureza a ocorrência do ozônio em seu estado fundamental é eventual, uma vez que na presença de luz a reação do ozônio com outras espécies como o iodeto, por exemplo, pode ser fotoinduzida, levando o ozônio a ser encontrado principalmente em seu estado excitado, ou seja, no estado tripleto.

3.1.2. Ocorrência de Haletos na Atmosfera

Estudos realizados nas últimas décadas mostram que os halogênios e seus compostos exercem impactante influência sobre a composição química da troposfera, uma vez que alteram o destino dos poluentes, podendo afetar o clima. É importante ressaltar que os halogêneos no estado atômico (como por exemplo: Cl, Br, I) e os óxidos de halogênio (ClO, BrO, IO, etc) são

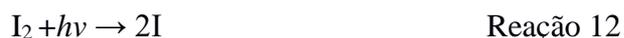
espécies altamente reativas e fortemente oxidantes reagindo com compostos como o metano, ozônio e partículas presentes na atmosfera (SIMPSON et al., 2015)

Em sua maioria, os compostos halogenados presentes na troposfera são provenientes dos aerossóis marinhos, sendo estes, responsáveis por grande parte da origem dos halogênios na atmosfera. Como exemplo desses compostos lançados para a atmosfera, pode-se ressaltar a liberação de átomos de bromo provenientes de fitoplânctons e algas marinhas, que são responsáveis pela formação do bromofórmio (CH_3Br) e dibromometano (CH_2Br_2). Essa liberação de bromo para a atmosfera ocorre através da foto-oxidação de bromo orgânico, onde este, uma vez lançado na atmosfera, participa nos ciclos catalíticos de destruição do ozônio levando indiretamente a redução de sua formação na troposfera, limitando os níveis de óxido de nitrogênio (YANG et al., 2005). A inclusão do brometo, iodeto e cloreto na troposfera em um modelo global levou a mudanças significativas nos cálculos da composição química da troposfera (ORDÓÑEZ et al., 2011).

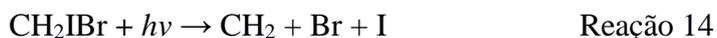
Inicialmente, pensou-se que a fonte predominante de iodo era de compostos orgânicos iodados do oceano, contudo, CARPENTER e colaboradores revelam que a emissão de compostos halogenados iodados (I_2 e HOI) tem sido identificada como uma fonte significativa de iodo para a atmosfera (CARPENTER et al., 2013).

A liberação de iodo para a atmosfera tem origem principalmente através de fontes marinhas bióticas e abióticas, nas formas de iodocarbonetos como, por exemplo, CH_2I_2 , CH_3I , CH_2BrI , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, CH_2ClI .

O iodo molecular tem sido observado em regiões costeiras, supostamente sendo visto como a principal fonte de iodo para a atmosfera, onde sofre fotólise (Reação 12) durante o dia o produto gerado (átomo de iodo) reage com o ozônio da troposfera, originando o monóxido de iodo. O iodo possui forte influência na capacidade oxidante na atmosfera, uma vez que é capaz de oxidar e remover ampla variedade de espécies orgânicas e inorgânicas presentes na atmosfera.



Outros exemplos de reações de fotodissociação do iodo são apresentados a seguir (SAIZ-LOPEZ et al., 2012):



3.2. PARTICIPAÇÃO DOS HALETOS NA DESTRUIÇÃO DO OZÔNIO

3.2.1. Bromo

O bromo apresenta relevante importância na química da atmosfera, sobretudo nas reações que levam a destruição do ozônio. Compostos hidratados de bromo são observados na atmosfera terrestre em virtude da alta concentração de água nela presente. Estes compostos são tidos como principais responsáveis pelas mudanças térmicas e químicas observadas na atmosfera, tendo participação ativa nos ciclos de destruição catalítica do ozônio. Estudos revelam que interações entre o hidrogênio da molécula HOBr com o oxigênio da molécula de água forma o dímero HOBr·H₂O (DIBBLE; FRANCISCO, 1995).

Em razão disto, o complexo hidratado do ácido hipobromoso, HBrO, tem sido amplamente estudado por SANTOS et al. (2003). Seus estudos fornecem resultados teóricos de geometrias de equilíbrio e frequências vibracionais relacionadas às estruturas geradas pela associação de HOBr e moléculas de água, e apresentam as propriedades físico-químicas do dímero HOBr·H₂O obtido usando a termodinâmica estatística em diferentes temperaturas e pressões (SANTOS et al., 2003) (SANTOS et al., 2004).

Estudos realizados por BING et al. (2007) para a oxidação do bromo via ozônio, mostram uma barreira de potencial relativamente baixa, cerca de 3,1 kcal mol⁻¹ evidenciando que o átomo de bromo tende a reagir rapidamente com o ozônio. A reação proposta pelos autores segue através de um estado de transição, no qual o átomo de bromo ataca o oxigênio terminal do ozônio dando origem a um intermediário de curta duração (BrOOO), o qual dissocia-se rapidamente em BrO + O₂. O estado de transição é apontado como fator determinante da velocidade da reação. Até a data do presente trabalho, não foram relatados na literatura outros estados de transição e intermediários entre o intermediário BrOOO e os produtos.

A oxidação dos íons brometo pelo ozônio pode ser um dos principais responsáveis pela destruição do ozônio troposférico em ambientes polares. GLADICH et al. (2015) apresenta em seu trabalho três possíveis caminhos (reações 15, 16 e 17) para que esta reação em fase gasosa ocorra.



Como mostrado nas reações 15, 16 e 17, a oxidação do brometo através do ozônio pode ocorrer no estado singleto ou tripleto, partindo do estado fundamental dos reagentes, no qual brometo e ozônio apresentam-se no estado singleto. Cálculos realizados por Gladich e colaboradores relatam que a reação no estado singleto (reação 15) é tanto termodinâmica quanto cineticamente desfavorável devido à grande diferença de energia entre os reagentes e o estado de transição. A reação no estado tripleto, pode ocorrer através da fotoexcitação de um dos reagentes para o seu estado tripleto ou pelo cruzamento de spin na superfície de energia potencial. Este último torna possível um mecanismo de reação no escuro apresentando implicações relevantes na química atmosférica. Estudos realizados por Gladich e colaboradores, mostram ainda, que estas reações (16 e 17) são cinética e termodinamicamente favoráveis.

A comparação entre os resultados de CASTRO et al. (2009) e GLADICH et al. (2015) mostra que os resultados variam drasticamente quando se altera o nível da teoria empregada para descrever a estrutura eletrônica das espécies que estão envolvidas na reação. A comparação entre as energias dos produtos e reagentes indica que a natureza termodinâmica da reação é dependente do nível rotacional de cada uma das moléculas.

3.2.2. Cloro

STOLARSKI e CICERONE (1974) relataram, pela primeira vez, a importância de espécies de cloro na composição da química atmosférica e MOLINA e ROWLAND (1974) apontaram a possibilidade de que os átomos de cloro liberados através da fotólise de clorofluorcarbonos tivessem participação na depleção do ozônio. A reação entre o cloro e o ozônio (reação 18) é de grande importância para a química da estratosfera.



Apesar desta reação ser estudada há décadas, detalhes do seu mecanismo permanecem obscuros. O trióxido de cloro tem sido proposto como intermediário da reação.

A partir destas informações, HWANG e MEBEL (1998) realizaram um estudo necessário para a obtenção de resultados mais precisos sobre esta reação. Os resultados obtidos apontaram o mecanismo da reação direta entre o cloro e o ozônio e preveem consistentemente uma barreira de energia potencial superior ($\sim 4 \text{ kcal mol}^{-1}$) ao valor experimental ($< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$).

¹). Os cálculos evidenciam que a via de reação pode ser dividida em duas partes, tendo início por uma via fora do plano onde o oxigênio terminal do ozônio sofre ataque do átomo de cloro, produzindo um trióxido de cloro não plano de curta duração. Este então isomeriza-se dando origem a um intermediário plano, que se dissocia formando ClO + O₂ de forma coplanar.

Com o intuito de explorar os pontos estacionários na superfície da reação entre o ozônio e o cloro, TYRRELL e KAR (2001) estudaram as reações a seguir:



Os resultados obtidos para a primeira reação (19) permitiram identificar pontos estacionários correspondentes a uma via *cis* e uma via *trans*, ambos passando por um estado de transição inicial, seguido de um complexo fracamente ligado e interligados por um segundo estado de transição que leva aos produtos. Foi encontrado um estado de transição simétrico apenas para o caminho *cis*, onde este é um dentre os dois complexos *cis* equivalentes, estando o cloro ligado a um dos átomos terminais. Na reação (20), os pontos estacionários originam um complexo fracamente ligado, seguido por um estado de transição inicial e uma pequena barreira de energia (~0,22 kcal mol⁻¹).

Os resultados de TYRRELL e KAR (2001) e HWANG e MEBEL (1998) fornecem um perfil geral de energia consideravelmente diferente dos obtidos por outros autores, todavia, alguns pontos de similaridade são encontrados. Ambos os resultados apontam, na melhor das hipóteses, para um complexo fracamente ligado, que logo em seguida se dissocia com pouca ou nenhuma barreira de energia, no sentido da formação de produtos.

3.2.3. Iodo

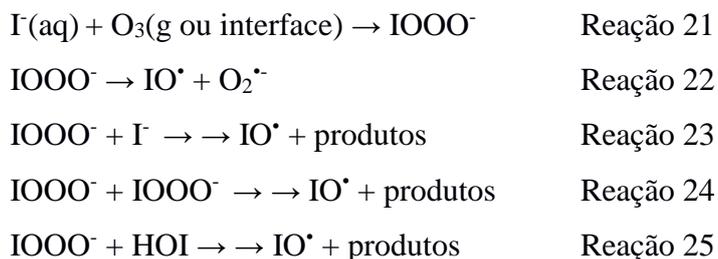
A química do iodo desempenha um papel fundamental na camada próxima ao nível do mar devido ao seu alto potencial destruidor sobre o ozônio troposférico, a perturbação do ciclo HOx-NOx e a formação de novas partículas e núcleos de condensação de nuvens, levando a mudanças no empuxo radiativo global (HOFFMANN; O'DOWD; SEINFELD, 2001).

Estudos recentes propõem que a destruição do ozônio no Oceano Atlântico é induzida por halogêneos como bromo e iodo. Fontes adicionais de iodo reativo, sendo uma delas a reação do ozônio com água do mar na sua superfície, têm sido discutidas, tendo em vista que as emissões biogênicas de iodo são muito baixas para explicar a diferença obtida entre os

resultados experimentais e os cálculos e comparações com os modelos. O ácido hipoiódoso foi sugerido como o principal transportador de iodo dos oceanos para a atmosfera. (MAHAJAN et al., 2010)

Uma vez que são emitidos para a atmosfera os precursores iodados são altamente instáveis, fotolizam rapidamente, podendo ter um tempo de vida de segundos a dias para liberar o iodo atômico.

O mecanismo da reação de oxidação do iodeto pelo ozônio na interface ar-água, foi estudado por SAKAMOTO et al. (2009) e GÁLVEZ et al. (2016). Sakamoto e colaboradores fizeram a suposição de que o ozônio gasoso ou o ozônio dissolvido na água próxima à interface ar-água, reage com o iodeto aquoso para produzir o intermediário IOOO⁻ e subsequentemente IO[•] e HOI na interface ar-água. O IO[•] produzido é rapidamente emitido para a fase gasosa antes de ser consumido por reações. Acredita-se que a formação de IO[•] ocorra logo após o passo de reação inicial, Reação 21. A formação do IO[•] na interface ar-água pode ser explicada por reações bimoleculares envolvendo o intermediário IOOO⁻ (Reações 21, 22, 23, 24 e 25).



Durante a rápida interação entre o ozônio gasoso e o iodeto aquoso, pode-se observar a formação direta de produtos na fase gasosa como o I₂ e o IO[•]. Estudos realizados por Carpenter e colaboradores evidenciam que a interação de O₃(g) com a superfície da água do mar é uma possível fonte de compostos de iodo reativos (CARPENTER et al., 2013).

Estudos *ab initio* foram realizados por Gálvez e colaboradores, avaliando dados termodinâmicos das diferentes reações propostas por estudos anteriores. Estes autores evidenciaram que a reação pode avançar através de um intermediário-chave IOOO⁻, sendo que sua formação é um estágio crucial na reação global, termodinamicamente desfavorável e provavelmente o passo limitante da reação. Este intermediário apresentou três conformeros diferentes. Os resultados apontam para a possibilidade de que a formação e destruição deste intermediário possam envolver diferentes estados de transição. Outra alternativa, também proposta por Gálvez e colaboradores sugere que este intermediário seja capaz de produzir produtos em estado eletrônico excitado, como, por exemplo, o oxigênio no estado singlete. Os

cálculos apresentados neste trabalho preveem que, dependendo do confômero formado, a reação pode proceder para a formação das espécies IO* ou HOI (GÁLVEZ et al., 2016).

3.3. METODOLOGIA TEÓRICA

3.3.1. Teoria do Funcional de Densidade (TFD)

A teoria do funcional de densidade teve sua origem em 1964, e segundo ZIEGLER (1991), emergiu na década de 80 passando a ser considerada uma alternativa ao método Hatree-Fock, correlacionando o modelo de orbital molecular à solução aproximada da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos (HOHENBERG e KOHN, 1964).

O método do funcional de densidade tem sido uma alternativa econômica frente aos métodos *ab-initio*, no estudo das propriedades do estado fundamental dos sistemas moleculares, como constantes de força e frequências vibracionais das ligações, estruturas moleculares, atribuições dos picos em RMN, EPR, espectro eletrônico e também a proposição das estruturas no estado de transição (LEAL et al., 2010).

A teoria do funcional de densidade foi impulsionada após a publicação dos teoremas de Kohn e Hohenberg, que estabelecem que a energia E_0 e todas as propriedades do estado fundamental de um sistema ficam univocamente determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental (ZIEGLER, 1991). É proposto que a energia é um funcional da densidade, dada pela expressão:

$$E_0[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) + F[\rho] \quad \text{Eq.(1)}$$

Onde E_0 representa a energia do estado fundamental do sistema; $v(\mathbf{r})$ é o potencial externo; $F[\rho]$ é um funcional universal que inclui os termos da energia cinética, energia potencial de Coulomb, os termos não clássicos (troca e correlação eletrônica) e também o princípio variacional desse funcional de densidade.

$$\delta\{E_0[\rho] - \mu n[\rho]\} = 0 \quad \text{Eq. (2)}$$

sendo n o número de elétrons e μ o potencial químico, ou seja, a tendência que os elétrons têm de escaparem de um sistema em equilíbrio.

Se a densidade $\rho(r)$ do estado eletrônico fundamental for conhecida, pode-se, em princípio, calcular todas as propriedades do sistema, até mesmo sua energia.

Entretanto, o teorema de Hohenberg e Kohn não indica como calcular E_0 a partir da densidade eletrônica, e nem mesmo como localizar a densidade sem primeiro calcularmos a função de onda. O objetivo dos métodos de TFD é o de elaborar funcionais que liguem a densidade eletrônica à energia do sistema. Para atingir tal objetivo, a energia do sistema é dividida em três partes (ZIEGLER, 1991)(KOCH e HOLTHAUSEN, 2001).

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad \text{Eq. (3)}$$

sendo T a energia cinética, E_{ne} a energia de atração elétron-núcleo e E_{ee} a energia de repulsão intereletrônica (o termo de repulsão internuclear é uma constante na aproximação de Born-Oppenheimer).

A dificuldade para resolver as equações KS consiste em determinar o funcional de troca-correlação, uma vez que a forma analítica exata do potencial de troca-correlação é desconhecida. Muitos trabalhos têm sido voltados para o desenvolvimento e teste das diferentes aproximações dos funcionais de troca-correlação (ZIEGLER, 1991).

Um fator crucial na teoria de Kohn-Sham é o cálculo da energia cinética num sistema de interação, em que os elétrons se movem de maneira independente num potencial efetivo (MORGON; COUTINHO, 2007). Os elétrons interagem uns com os outros, de modo que a energia do gás de partículas interagentes seja pequena o suficiente para ser absorvida num termo de correção de troca-correlação. Após a resolução das equações de Kohn-Sham é gerada uma expressão geral para a energia, dada por:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{Eq. (4)}$$

onde T_s é a energia cinética do sistema de interação, E_{ne} é a energia de atração elétron-núcleo, J é a energia clássica de repulsão bieletrônica e E_{xc} é o potencial de troca e correlação, que inclui o efeito de correlação de todas as partículas

A determinação do funcional de troca e correlação é o fator mais intrincado para resolver as equações de Kohn-Sham (ZIEGLER, 1991)(KOCH e HOLTHAUSEN, 2001). Isso se deve ao fato de que a forma analítica exata do potencial de troca e correlação é desconhecida.

3.3.2. Funcionais de Troca e Correlação

Inúmeros trabalhos têm sido dedicados ao desenvolvimento e teste das diferentes aproximações das energias de troca-correlação (MARQUES; OLIVEIRA; BURNUS, 2012).

Mostrou-se anteriormente o formalismo de Kohn-Sham que permite um tratamento exato para a maioria das contribuições da energia eletrônica de um sistema atômico ou molecular, incluindo a maior fração da energia cinética. A porção resultante desconhecida é destinada ao funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$.

A peculiaridade da abordagem do funcional de densidade depende apenas da precisão da aproximação escolhida para E_{xc} . Consequentemente, a busca por funcionais cada vez mais eficazes é a peça chave na teoria do funcional de densidade. As principais aproximações utilizadas para a determinação da forma deste funcional, são a aproximação da densidade local (LDA – do inglês *local-density approximation*), aproximação generalizada do gradiente (GGA – do inglês *generalized gradient approximation*) e os funcionais híbridos, responsáveis por agregar parte do termo Hartree-Fock para o componente da energia de troca (LEVINE, 1993)(PERDEW; ZUNGER, 1981).

3.3.2.1. Aproximação da Densidade Local (LDA)

A LDA foi uma das primeiras aproximações utilizadas nos cálculos baseados em TFD. Esta aproximação é comumente utilizada para sistemas onde é pressuposto uma interação de curto alcance devido ao seu caráter local, sendo adequada para um sistema não homogêneo onde a densidade deve ser tratada como uniforme em todo ele. Presume-se que a densidade eletrônica sofre variação lenta no espaço, tendo então uma natureza local. A energia de troca e correlação nesta aproximação é descrita pela equação 5 (PARR e YANG, 1989):

$$\mathbf{E}_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho) d\vec{r} \quad \text{Eq. 5}$$

Sendo $\rho(r)$ a densidade eletrônica no ponto r e $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ .

Trata-se de uma representação simplificada do potencial de troca-correlação com caráter local no qual modelos mais simples são referidos como modelos SVWN (SLATER, 1930)(VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980)(CRAMER, 2004).

Esta aproximação não é adequada para descrever sistemas onde a densidade eletrônica apresenta elevada falta de uniformidade, podendo fornecer resultados discrepantes em relação ao experimental.

3.3.2.2. Aproximação Generalizada do Gradiente (GGA)

Esta aproximação leva em consideração além da densidade eletrônica no ponto r , o gradiente da densidade eletrônica na sua vizinhança, na qual a densidade da energia de troca e correlação é calculada, tendo então um caráter semilocal.

Através dessa aproximação pode-se obter diversas parametrizações para o gradiente da densidade eletrônica dependente da forma com que esse gradiente é tratado, levando então a diferentes funcionais. O termo de troca e correlação para esta aproximação é definido como (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int e_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 6}$$

Ao contrário do observado na equação para LDA, na aproximação GGA existem diversas parametrizações para o gradiente de densidade eletrônica que dão origem a diferentes funcionais.

Algumas parametrizações utilizadas foram propostas por: Lee, Yang e Parr (LYP); Becke (B88); Perdew (P86); Perdew e Wang (PW91) e Perdew, Burk e Enzerhof (PBE) (LEE; YANG; PARR, 1988)(BECKE, 1988)(PERDEW, 1986)(WANG; PERDEW, 1991)(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

Esta aproximação viabilizou a obtenção de diversas propriedades do estado fundamental dos sólidos que eram obtidos anteriormente de maneira errônea utilizando a aproximação LDA.

Uma outra aproximação conhecida pode ocorrer através da adição de termos que sejam dependentes da densidade de energia cinética, no gradiente de densidade eletrônica. Esta aproximação é conhecida como meta-GGA, e sua equação é descrita a seguir (PERDEW et al., 2004).

$$E_{xc}[\rho] = \int e_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \tau(\vec{r}))d\vec{r} \quad \text{Eq. 7}$$

onde E_{XC} é uma função regular, e a densidade de energia é dada por $\tau(\vec{r})$.

De modo geral, é incluída a densidade de energia cinética ao invés da laplaciana, uma vez que esta é numericamente mais estável. Como exemplo desta aproximação, pode-se destacar o funcional de Yan-Truhlar (M06-L) (ZHAO; TRUHLAR, 2006)(ZHAO; TRUHLAR, 2008).

3.3.2.3. Funcionais Híbridos

São funcionais não locais, que consistem na conciliação dos funcionais de troca e correlação GGA com o termo de troca exato Hartree-Fock (HEYD et al., 2005).

A construção destes funcionais envolve experiência e destreza na escolha dos funcionais a serem combinados. Essa combinação acontece entre o método Hartree-Fock com o método do funcional de densidade (TDF) (CAPELLE, 2006).

O funcional híbrido mais conhecido e usual atualmente é o B3LYP. Este funcional é constituído por uma parcela dos funcionais de troca de Becke-B88 (BECKE, 1988) e da aproximação LDA, além da energia de troca calculada pelo método HF. Quando se trata dos funcionais de correlação tem-se parcela do LYP, que por sua vez é o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LEE; YANG; PARR, 1988) em conjunto com parte do funcional VWN (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980). Estes parâmetros são empregados na equação a seguir, utilizada para definir o funcional híbrido B3LYP:

$$E_{XC}^{GGA} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP} \quad \text{Eq.8}$$

na qual E_X^{LSDA} está relacionado ao funcional de troca baseado no método uniforme de elétrons com efeito de spin, E_X^{HF} refere-se a troca nas equações Hartree-Fock, E_X^{B88} representa o funcional de Becke (BECKE, 1988), E_C^{VWN} representa o funcional de correlação desenvolvido por Volsko-Wilk-Nusair (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980) e E_C^{LYP} que utiliza o funcional de troca e correlação Lee-Yang-Parr (LEE; YANG; PARR, 1988).

Existe também a possibilidade de uma combinação entre classes de funcionais meta-GGA e funcionais híbridos. Estes são conhecidos como híbridos meta-GGA.

3.3.3. Funções de Base

O entendimento sobre funções de base é fundamental, uma vez que são essenciais na descrição e compreensão dos orbitais de Kohn-Sham.

As funções de base foram propostas por ROOTHAAN (1951) e HALL (1951), que sugeriram a combinação de funções aproximadas dos orbitais atômicos com o intuito de formar orbitais moleculares. ROOTHAAN (1951) previu a expansão de cada função de um elétron (orbital de spin) em termos de um número finito de funções conhecidas.

Os conjuntos de base têm por objetivo representar os orbitais moleculares (densidade eletrônica) com alta qualidade e com o menor custo computacional possível. Sendo assim, o tamanho da base escolhida e a sua precisão influenciarão diretamente na qualidade dos resultados. O conjunto de funções de base utilizado é designado por uma abreviação, por exemplo 6-311g(d,p).

Existem dois tipos de funções de base utilizados para cálculos de estrutura eletrônica: Funções do tipo Slater (FTS) – apontada por SLATER (1930) como uma forma de simplificar a parte radial das funções hidrogenóides; e Funções do tipo Gaussiana (FTG) – proposta por BOYS (1950) para ser usada com uma expansão linear das funções de um elétron.

Pode-se classificar as bases de acordo com o número de funções que ela apresenta, sendo estas: base mínima, também conhecida como *single zeta*; base estendida, podendo ser do tipo *double zeta*, *triple zeta*, *quadrupla zeta*, etc e base de valência desdobrada (ou dividida), onde há uma combinação de funções (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2009).

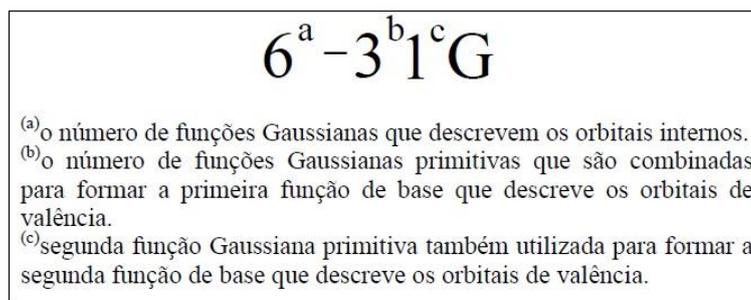
As bases mínimas são a aproximação mais simples a ser utilizada, apresentando baixo custo computacional, porém, não fornecem resultados quantitativos de alta qualidade. Neste modelo, utiliza-se apenas uma função primitiva de modo a representar cada um dos orbitais na camada de valência para o tratamento da molécula. Todavia, uma função de base mínima apresenta resultados, geralmente, discrepantes dos valores experimentais (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2009).

Uma vez que os resultados de propriedades químicas e físicas obtidas com o conjunto de base mínima geralmente são insatisfatórios, tem-se a necessidade de utilizar conjuntos de bases maiores com a finalidade de melhorar os resultados. Para isso, utiliza-se a base estendida.

A base estendida tem por finalidade melhorar de maneira significativa a precisão dos cálculos atômicos e moleculares, visto que há menor imposição de restrições a localização dos elétrons no espaço. Portanto, o aumento no número de funções produz melhorias significativas. Em contrapartida, o aumento do conjunto de bases afeta o custo computacional dos cálculos, necessitando de maior tempo para sua realização (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2009).

A base de valência desdobrada é responsável pela inclusão dos orbitais externos dos átomos e que participam da ligação química. Neste conjunto, os orbitais atômicos se dividem em duas partes: uma interna e compacta, representada por uma única gaussiana contraída; e uma parte externa e difusa, a qual é representada por uma gaussiana primitiva ou mais (ARRUDA; CANAL NETO; JORGE, 2009). Portanto, estes conjuntos são representados pela sequência “número-número número G”, como por exemplo o conjunto 6-31G, que apresentam orbitais do caroço representados por 6 gaussianas enquanto os orbitais internos e externos são representados por duas funções de base, uma composta por 3 funções primitivas e outra com 1 função primitiva (PEREIRA, 2008). A Figura 2 ilustra o significado desta sequência de uma maneira geral.

Figura 2 – Representação geral de uma base de valência desdobrada double-zeta.



Fonte: MELO, 2009

Outras melhorias também são levadas em consideração na escolha de um conjunto de bases, com a finalidade de considerar efeitos iônicos e/ou moleculares. São conhecidas como funções de polarização e funções difusas.

As funções de polarização são responsáveis por corrigir possíveis deformações nos orbitais participantes de uma ligação química, permitindo uma representação mais correta destes. Estas funções apresentam momento angular mais elevado do que o necessário para o estado fundamental na descrição de cada átomo (FORESMAN; FRISCH; GAUSSIAN, 1996).

A utilização de funções de momento angular maior torna-se essencial quando são utilizados métodos que incluem a correlação eletrônica. As funções de polarização podem ser representadas por asteriscos (* ou **) ou pelas letras d e p. Nesta representação, a utilização de apenas um asterisco indica que uma função do tipo *d* é adicionada aos átomos pesados, sendo estes os que possuem número atômico maior que 2. Quando se utiliza dois asteriscos, indica o mesmo processo anterior, mas acrescido de funções *p*, que são correspondentes aos átomos leves (H e He) (FORESMAN; FRISCH; GAUSSIAN, 1996).

As funções difusas são de suma importância para a descrição de sistemas no qual os elétrons encontram-se relativamente distantes do núcleo, como por exemplo em estados excitados, sistemas com baixos potenciais de ionização e ânions. Estas funções permitem a descrição de uma região maior do espaço para os orbitais ocupados (FORESMAN; FRISCH; GAUSSIAN, 1996).

Nesta correção, são adicionadas funções primitivas s e p para os átomos pesados - estes são representados pelo primeiro sinal “+” após o número de funções de base; e adicionada função s para o átomo de hidrogênio - representado pelo segundo sinal “+”.

No presente estudo foram escolhidas as bases de valência dividida 6-311G(d,p) e 6-311+G(d,p) para descrever o átomo de oxigênio. Esta escolha baseou-se em estudos preliminares que comprovaram que as bases de valência dividida apresentam baixo custo computacional (HEHRE; DITCHFIELD; POPLE, 1972)(FRANCL et al., 1982). A adição de funções difusas na base é essencial na descrição de sistemas ligados a halogênios (WANG; HOBZA, 2008).

As bases Def2-tZVP e aug-ccpVTZ foram escolhidas com base em estudos que comprovaram que as técnicas de extrapolação de bases definida no nível aVTZ/aVQZ fornece resultados consideravelmente precisos e robustos, em um modesto tempo computacional (KOZUCH; MARTIN, 2013).

3.3.4. Modelo de Solvatação Contínuo Polarizável

O modelo contínuo polarizável, PCM (do inglês, *Polarizable Continuum Model*) foi desenvolvido por Tomasi e colaboradores em 1981. Trata-se de um dos métodos teóricos de solvatação mais difundidos. (TOMASI; PERSICO, 1994)

Este método reproduz a distorção do modelo contínuo de solvatação, tanto por influência da distribuição de cargas do soluto como também pela representação do solvente. Ele trata o soluto via mecânica quântica, calculando a energia e a função de onda no vácuo, e em seguida inclui a resposta do campo dielétrico contínuo do solvente no hamiltoniano do soluto (CRAMER; TRUHLAR, 1999).

Os diferentes formalismos matemáticos para representar as densidades de carga superficiais originaram diversas metodologias, dentre elas destaca-se o Condutor PCM (CPCM, do inglês *Conductor-like Polarizable Continuum Model*), modelo escolhido para ser utilizado no presente trabalho. Este método foi implementado por Cossi e Barone e consiste no

tratamento do solvente como um condutor e não como um dielétrico, possibilitando o estudo de líquidos e soluções iônicas (COSSI et al., 2001).

3.3.5. Cálculo da Superfície de Energia Potencial/SCAN (PES SCAN)

A superfície de energia potencial, PES (do inglês, *Potential Energy Surface*) é uma função que descreve a interação entre os núcleos para qualquer configuração no sistema molecular sendo utilizada também em cálculos de dinâmica e espectroscopia molecular. Os mínimos nesta superfície correspondem a geometrias otimizadas e qualquer movimento longe de um mínimo fornecerá uma configuração com energia maior. O mínimo de mais baixa energia é chamado de mínimo global (VARANDAS; ZHANG, 2001).

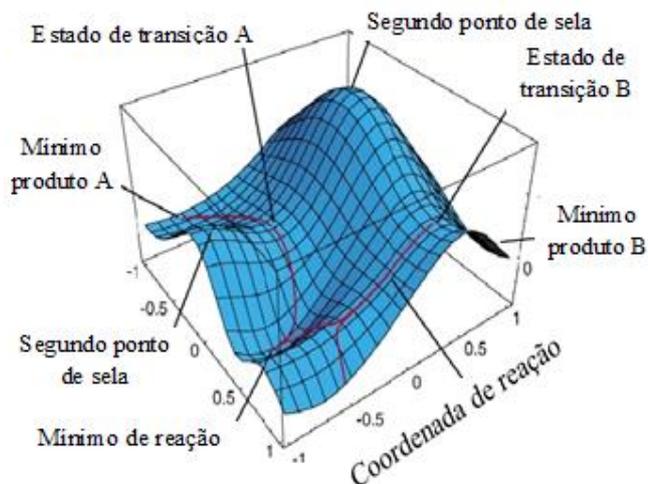
O PES SCAN consiste na verificação ao longo da superfície de energia (PES) de uma estrutura molecular otimizada, que consiste nas avaliações de energia e a otimização da estrutura.

Para a realização dos cálculos a rotina de varredura (SCAN) deve ser inicialmente definida pelas coordenadas da estrutura molecular, o número de passos e o tamanho do passo para cada variável. Estes dados são apresentados nas linhas de definição das variáveis no programa GAUSSIAN, após o valor inicial da variável. Na etapa seguinte realiza-se uma varredura de geometrias otimizadas aproximando um reagente do outro ao longo do caminho de reação. Desta forma, constrói-se um gráfico de energia versus a coordenada escolhida e utiliza-se então a geometria de menor energia desses cálculos para o cálculo de otimização final.

Os cálculos de PES SCAN foram realizados no presente trabalho com a finalidade de localizar possíveis intermediários. Estes intermediários podem ser localizados pelo PES SCAN, através da varredura em toda a superfície de energia (PES) obtida para uma estrutura.

O estado de transição (TS) consiste no ponto máximo do caminho da reação que conecta um máximo a dois mínimos em uma superfície de energia potencial. As coordenadas deste TS podem ser denominadas com um ponto de sela, caso esta apresente um gradiente de energia em relação ao movimento de todos os núcleos iguais a zero e um mínimo para todas as coordenadas. A Figura 3 apresenta o gráfico tridimensional de um estado de transição (SILLANPÄÄ et al., 2008).

Figura 3 – Gráfico Tridimensional da representação de um Estado de Transição no PES.



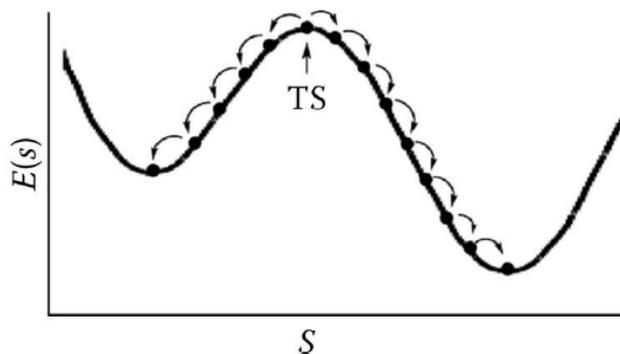
Fonte - (HAMEKA, 1965)

3.3.6. Coordenada Intrínseca de Reação

Os cálculos de coordenada intrínseca de reação, IRC (do inglês, *Intrinsic Reaction Coordinate*) consiste no tratamento teórico das reações químicas, onde são calculados a energia ao longo de modo vibracional imaginário, seguindo os dois lados do caminho de energia mínima partindo da geometria de um possível estado de transição (DENG; ZIEGLER, 1994). Para tal, são utilizados, no programa GAUSSIAN, os comandos *reverse* – responsável por encaminhar a otimização deste TS para os reagentes, e *forward* – responsável por encaminhar a otimização no sentido dos produtos.

Cabe salientar que um IRC normalmente é representado como um gráfico de energia potencial *versus* a raiz quadrada média das massas ponderadas pelo deslocamento das coordenadas cartesianas, referentes a alguma geometria de referência, normalmente um estado de transição TS, representado por S, como se pode observar na Figura 4 (FUKUI, 1981).

Figura 4 – Descrição de um IRC a partir de um TS.



Fonte: (JENSEN, 2010)

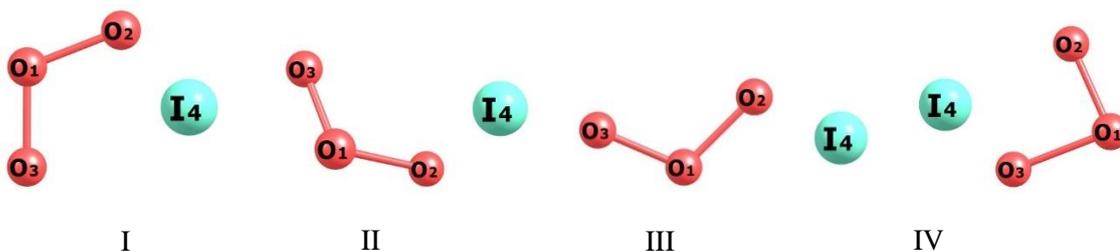
Uma vez obtidas as estruturas dos estados de transição e dos produtos, é possível calcular as energias de ativação para a reação estudada, comparando-se as energias dos reagentes e do estado de transição (FORESMAN; FRISCH; GAUSSIAN, 1996).

4. METODOLOGIA

Neste trabalho foram realizados cálculos em nível DFT com os funcionais B3LYP, M06L e PW91PW91 para a determinação das geometrias otimizadas de reagentes, produtos e dos pontos de sela esperados no mecanismo para a reação entre o O₃ e I. O efeito da base também foi explorado e, para tanto, as bases 6-311+G(d,p) e 6-311G(d,p) foram empregadas apenas para o átomo de oxigênio, uma vez que o iodo se trata de um átomo pesado, estas bases foram onerosas, não descrevendo bem este átomo. Em contrapartida, os conjuntos de base def2-TZVP e aug-cc-pVTZ foram empregadas para os átomos de iodo e oxigênio.

Diversas estruturas iniciais foram propostas e analisadas, e a partir destas, 4 estruturas de partida foram escolhidas para o presente estudo, uma vez que seus cálculos convergiram de maneira satisfatória. As estruturas propostas são apresentadas na figura 5.

Figura 5 - Estruturas de partida propostas, I, II, III e IV, respectivamente.



A partir dos modelos propostos na Figura 5, foi elaborada uma sequência de cálculos.

- a- Foram utilizados o funcional híbrido de densidade B3LYP, o funcional troca e correlação M06L e o funcional de correlação de Perdew-Wang PW91PW91 aliado aos conjuntos de base 6-311+g(d,p) e 6-311g(d,p), adotados apenas para o átomo de oxigênio. Para o átomo de iodo juntamente com os átomos de oxigênio, foram adotados os conjuntos de base def2-TZVP e aug-cc-pVTZ.
- b- Um fator a ser considerado nos cálculos é a multiplicidade de spin, que trata do momento magnético de spin total sistema, indicado na forma de $2S+1$. Desta forma, sendo a multiplicidade de spin igual a $2S+1$, o oxigênio ocorre no estado fundamental tripleto ($X^3\Sigma_g^-$), enquanto o ozônio ocorre no estado fundamental singlete. Isto mostra que reagentes e produtos em seu estado fundamental pertencem a diferentes estados eletrônicos em termos de multiplicidade. Visto isso, cálculos foram realizados tanto para as superfícies de energia potencial de singlete quanto para tripleto.

- c- As geometrias das estruturas de partida, juntamente com as estruturas do estado fundamental, para espécies O_3 , O_2 , IO^- e I^- , envolvidas na reação foram otimizadas, utilizando todos os funcionais abordados no trabalho.
- d- Cálculo das frequências vibracionais para as estruturas otimizadas foi realizado a fim de verificar se as estruturas correspondiam a um mínimo na superfície de energia potencial, o que se caracteriza pela inexistência de frequências imaginárias.
- e- Para a localização de possíveis intermediários foi empregado o comando SCAN, mantendo-se o ozônio fixo e aproximando o iodeto.
- f- Para a localização de possíveis estados de transição, foram analisados os gráficos de coordenadas da reação. A partir destes, foram propostas estruturas de possíveis estados de transição e em seguida foram otimizadas com o comando específico para tal.
- g- Cálculo das frequências vibracionais para possíveis estados de transição, foi realizado a fim de verificar se as estruturas correspondiam a um estado de transição, o que se caracteriza pela existência de uma frequência imaginária.
- h- Nesta etapa foi realizado um cálculo de coordenada intrínseca da reação (IRC) com a finalidade de confirmar possíveis estados de transição.

Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa computacional Gaussian w09 para sistema Windows.

5. RESULTADOS

5.1. ANÁLISE DO FUNCIONAL E DA BASE

A análise do desempenho conjunto do funcional e da base foi realizada com o intuito de verificar a eficiência do funcional e da base frente as multiplicidades de spin tripleto e singleto.

Para esta análise realizou-se cálculos de otimização e das frequências vibracionais, inicialmente para o estado de spin tripleto, utilizando o método do funcional de densidade (TFD) com os funcionais B3LYP, M06L e PW91PW91 associados às bases Def2-tZVP e Aug-cc-pVTZ que foram utilizadas tanto para o átomo de iodo quanto para o átomo de oxigênio, e as bases 6-311g(d,p) e 6-311+g(d,p) que foram utilizadas apenas para o átomo de oxigênio.

Para facilitar o entendimento, as bases foram nomeadas como Base D (Def2-TZVP para o iodo/6-311+G(d,p) para o oxigênio); Base E (Def2-TZVP para o iodo/6-311G(d,p) para o oxigênio); Base G (Def2-TZVP, para todos os átomos); Base H (Aug-cc-PVTZ-PP para o iodo/6-311+G(d,p) para o oxigênio) e Base P (Aug-cc-PVTZ-PP para todos os átomos).

5.1.1. Multiplicidade 3

Nas Tabelas 1, 2 e 3 são apresentados os resultados preliminares das energias absolutas de cada estrutura de ponto de partida utilizando cada conjunto de base aliado aos funcionais apresentados na seção 1.

Tabela 1 – Energia Absoluta (E_h) para o funcional B3LYP com multiplicidade 3.

Estruturas	B3LYP					
	Base D	Base E	Base G	Base H	Base I	Base P
I	-523,424	-523,400	-523,445	-521,428	-521,423	-521,448
II	-523,424	-523,399	-523,445	-521,428	-521,423	-521,448
III	-523,424	-523,389	-523,445	-521,428	-521,401	-521,448
IV	-523,424	-523,400	-523,445	-521,416	-521,423	-521,428

Base D (Def2-TZVP para o iodo/6-311+G(d,p) para o oxigênio); Base E (Def2-TZVP para o iodo/6-311G(d,p) para o oxigênio); Base G (Def2-TZVP, para todos os átomos); Base H (Aug-cc-PVTZ-PP para o iodo/6-311+G(d,p) para o oxigênio); Base I (Aug-cc-PVTZ para o iodo/6-311G(d,p) para o oxigênio); Base P (Aug-cc-PVTZ para todos os átomos).

Tabela 2 – Energia Absoluta (E_h) para o funcional M06L com multiplicidade 3.

Estruturas	M06L					
	Base D	Base E	Base G	Base H	Base I	Base P
I	-523,446	-523,450	-523,489	-521,473	-521,475	-521,483
II	-523,471	-523,452	-523,489	-521,472	-521,475	-521,480
III	-523,448	-523,450	-523,488	-521,474	-521,472	-521,481
IV	-523,446	-523,452	-523,489	-521,475	-521,475	-521,483

Base D (Def2-TZVP para o iodo/6-311+G(d,p) para o oxigênio; Base E (Def2-TZVP para o iodo/6-311G(d,p) para o oxigênio; Base G (Def2-TZVP, para todos os átomos); Base H (Aug-cc-PVTZ-PP para o iodo/6-311+G(d,p) para o oxigênio,); Base I (Aug-cc-PVTZ para o iodo/6-311G(d,p) para o oxigênio; Base P (Aug-cc-PVTZ para todos os átomos).

Tabela 3 – Energia Absoluta (E_h) para o funcional PW91PW91 com multiplicidade 3.

Estruturas	PW91PW91					
	Base D	Base E	Base G	Base H	Base I	Base P
I	-523,385	-523,359	-523,406	-521,390	-521,384	-521,410
II	-523,385	-523,359	-523,405	-521,390	-521,382	-521,411
III	-523,384	-523,353	-523,405	-521,389	-521,367	-521,399
IV	-523,385	-523,359	-523,405	-521,390	-521,384	-521,396

Base D (Def2-TZVP para o iodo/6-311+G(d,p) para o oxigênio; Base E (Def2-TZVP para o iodo/6-311G(d,p) para o oxigênio; Base G (Def2-TZVP, para todos os átomos); Base H (Aug-cc-PVTZ-PP para o iodo/6-311+G(d,p) para o oxigênio,); Base I (Aug-cc-PVTZ para o iodo/6-311G(d,p) para o oxigênio; Base P (Aug-cc-PVTZ para todos os átomos).

A análise do conjunto funcional e base foi realizada levando-se em consideração fatores como menor energia, menor tempo de cálculo e a observação de frequências imaginárias, que não caracterizaram um ponto de mínimo local.

O tempo médio de cálculo apresentou diferenças relevantes entre os funcionais. Os funcionais B3LYP e M06L apresentaram um tempo de cálculo que oscilou entre 40 minutos e 1 hora e 30 minutos, tempo relativamente pequeno quando comparado ao funcional PW91PW91, o qual levou em média 10 horas para conclusão de cada cálculo.

Ao analisar o desempenho de cada conjunto de base, verificou-se que as bases E, I e P não forneceram bons resultados para o sistema em estudo, uma vez que demandaram elevado tempo para realização dos cálculos e não levaram ao produto da reação, isto posto optou-se por excluir essas bases para cálculos futuros.

Analisando os resultados preliminares obtidos por cada funcional, observou-se que além do elevado tempo de cálculo, o funcional PW91PW91 apresentou maiores valores de energia quando comparado aos demais, visto isso, optou-se por excluir este funcional de cálculos futuros.

Com base nesta análise prévia e nos resultados obtidos até aqui, decidiu-se realizar os cálculos para multiplicidade de spin singlete apenas com os funcionais B3LYP e M06L, associados aos conjuntos de base D, G e H.

5.1.2. Multiplicidade 1

Os cálculos de otimização e frequência para a multiplicidade 1 foram realizados e as energias absolutas obtidas estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Energia Absoluta (E_h) para os funcionais B3LYP e M06L com multiplicidade 1.

Estruturas	B3LYP			M06L		
	Base D	Base G	Base H	Base D	Base G	Base H
I	-523,408	-523,434	-521,413	-523,459	-523,479	-521,464
II	-523,408	-523,434	-521,413	-523,459	-523,479	-521,464
III	-523,390	-523,410	-521,394	-523,436	-523,452	-521,446
IV	-523,393	-523,414	-521,396	-523,442	-523,458	-521,396

A Tabela 4 revela que as energias absolutas diferem dentro de um mesmo conjunto de base. Todavia, era esperado que estes resultados seguissem a mesma tendência observada para a multiplicidade 3, onde os valores de energia foram semelhantes num mesmo conjunto de bases e os produtos finais foram alcançados em ambos os casos.

Os menores valores de energia para as estruturas I e II não são dos produtos, mas sim dos reagentes, pois essas estruturas de partida levaram ao I e O₃. No entanto, os pontos de partida III e IV levaram aos produtos da reação (Reação 1) objeto deste estudo, IO⁻ e O₃.

6. ANÁLISE DOS FUNCIONAIS B3LYP E M06L

Nesta etapa foram utilizados os funcionais B3LYP e M06L para cálculos de energia, frequência e obtenção dos parâmetros geométricos, uma vez que estes funcionais apresentaram melhor custo computacional em cálculos anteriores.

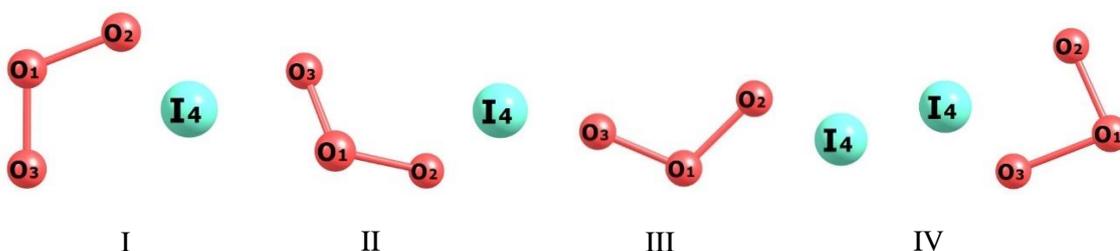
Aliados a estes funcionais, foram utilizados os conjuntos de bases D (Def2-TZVP para o iodo/6-311+G(d,p) para o oxigênio); G (Def2-TZVP, para todos os átomos) e H (Aug-cc-PVTZ-PP para o iodo/6-311+G(d,p) para o oxigênio).

6.1. B3LYP - FASE GASOSA

6.1.1. Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 3

As estruturas de partida propostas são apresentadas na Figura 6.

Figura 6 – Estruturas de partida I, II, III e IV, respectivamente.



6.1.1.1. Energia

Os cálculos de otimização e das frequências dos pontos de partida da reação entre o ozônio e iodeto foram realizados para multiplicidade 3, utilizando as bases D, G e H, em conjunto com o funcional B3LYP. As energias absolutas obtidas estão listadas na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 – Energias absolutas (E_h) obtidas com o funcional B3LYP, bases D, G e H, para o estado tripleto.

Estruturas	Base D	Base G	Base H
I	-523,424	-523,445	-521,428
II	-523,424	-523,445	-521,428
III	-523,424	-523,445	-521,428
IV	-523,424	-523,445	-521,416

Os valores de energia calculados revelaram que as estruturas dos pontos de partida não apresentam diferenças significativas entre si, num mesmo conjunto de bases. As energias apresentadas na Tabela 5 revelam que as bases D e G apresentaram menores valores de energia para a superfície de energia tripleto, sendo a base G a que apresentou menor custo computacional.

6.1.1.2. Frequência

A análise das frequências vibracionais foi realizada com o mesmo nível de teoria utilizado nas otimizações de geometria, com a finalidade de verificar se as estruturas possuem todas as frequências reais positivas (mínimo local) ou se apresentam alguma frequência imaginária ou negativa, indicando um possível estado de transição. A inexistência de modos vibracionais com frequência imaginária (negativas), revela que as estruturas otimizadas correspondem a um mínimo local, para multiplicidade de spin tripleto.

6.1.1.3. Parâmetros Geométricos

Os parâmetros geométricos das estruturas obtidas após os cálculos de otimização com as multiplicidades 3 são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Geometrias otimizadas DFT/B3LYP das estruturas de partida em fase gasosa, para multiplicidade 3.

Multiplicidade 3			
Parâmetro	Base D	Base G	Base H
Estrutura I			
$r(\text{I4-O2})$	1,941	1,941	1,954
$r(\text{O2-O1})$	2,647	2,589	2,578
$r(\text{O1-O3})$	1,23	1,228	1,229
$a(\text{I4-O2-O1})$	102,3	111,02	112,39
$a(\text{O2-O1-O3})$	111,7	117,61	118,57
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0	0	0,003
Estrutura II			
$r(\text{I4-O2})$	1,945	1,941	1,954
$r(\text{O2-O1})$	2,565	2,589	2,578
$r(\text{O1-O3})$	1,23	1,228	1,229
$a(\text{I4-O2-O1})$	111,38	111,01	112,38
$a(\text{O2-O1-O3})$	117,6	117,62	118,56
$d(\text{I4-O3-O1-O2})$	0,002	0,002	0,004
Estrutura III			
$r(\text{I4-O2})$	1,948	1,943	1,957
$r(\text{O2-O1})$	2,557	2,591	2,569
$r(\text{O1-O3})$	1,229	1,227	1,228
$a(\text{I4-O2-O1})$	112,71	112,12	112,77
$a(\text{O2-O1-O3})$	114,91	116,28	115,01
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	180	180	180
Estrutura IV			
$r(\text{I4-O3})$	1,945	1,94	1,946
$r(\text{O3-O1})$	1,23	1,228	1,228
$r(\text{O1-O2})$	2,566	2,589	2,5547
$a(\text{I4-O3-O1})$	111,37	111,01	108,41
$a(\text{O2-O1-O3})$	117,57	117,62	115,29
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0,001	0,001	0,003

Os rótulos de numeração e geometria referem-se às Figuras 6, 7 8 e 9. Comprimentos de ligação, r , em Å, ângulos de ligação, a , e ângulos diedros, d , em graus.

Os resultados listados na Tabela 6 não puderam ser comparados com os resultados de GÁLVEZ e colaboradores (2016) uma vez seus cálculos em fase gasosa foram realizados apenas para multiplicidade de spin singlete. Os resultados mostram que os parâmetros geométricos para os produtos obtidos após a otimização dos pontos de partida I, II, III e IV são semelhantes.

Figura 7 – Ponto de partida I e as estruturas após a otimização do ponto de partida I, com multiplicidade 3, utilizando as bases D, G e H respectivamente.

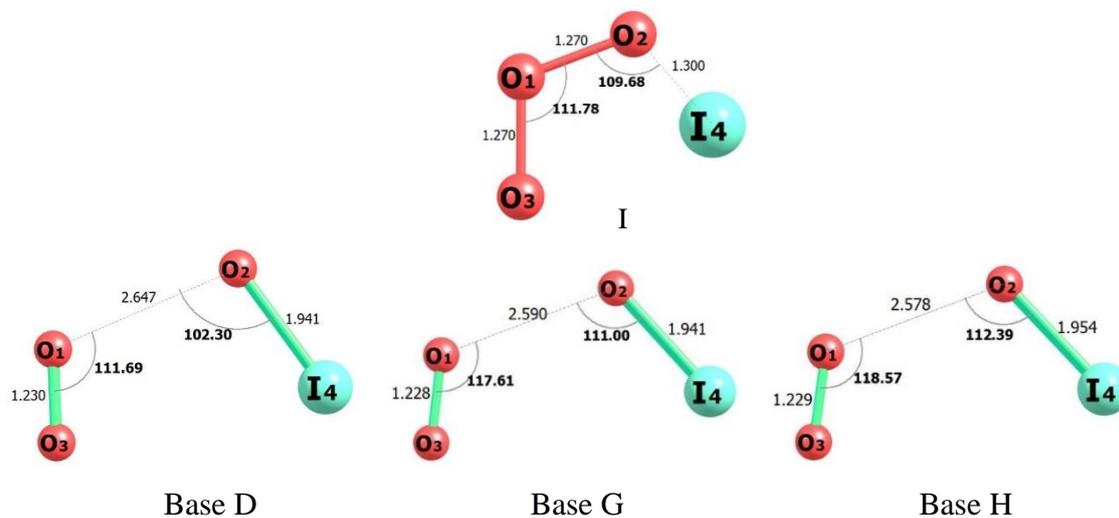


Figura 8 – Ponto de partida II e as estruturas após a otimização do ponto de partida II, com multiplicidade 3, utilizando as bases D, G e H respectivamente.

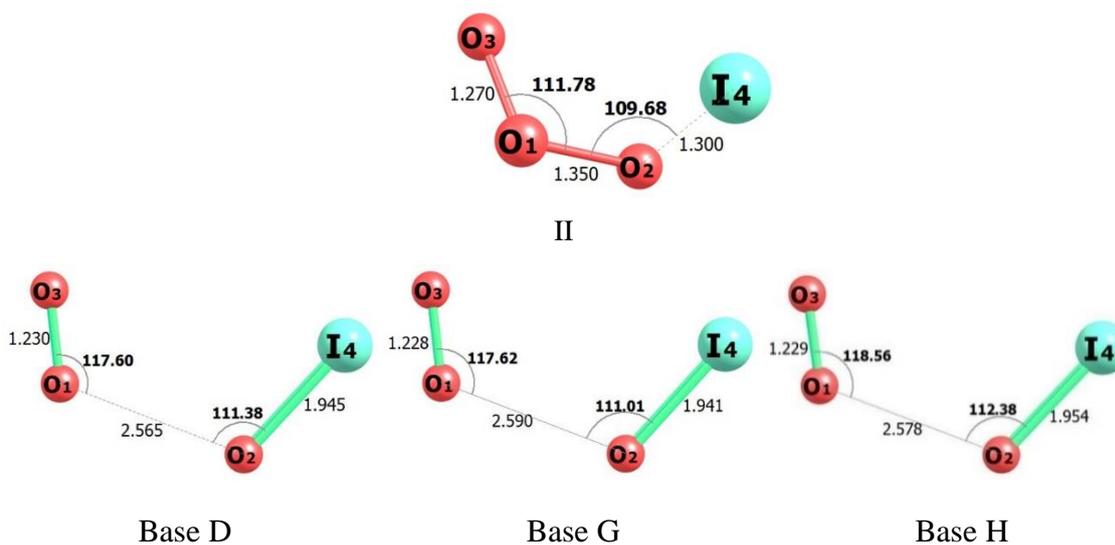


Figura 9 – Ponto de partida III e as estruturas após a otimização do ponto de partida III, com multiplicidade 3, utilizando as bases D, G e H respectivamente.

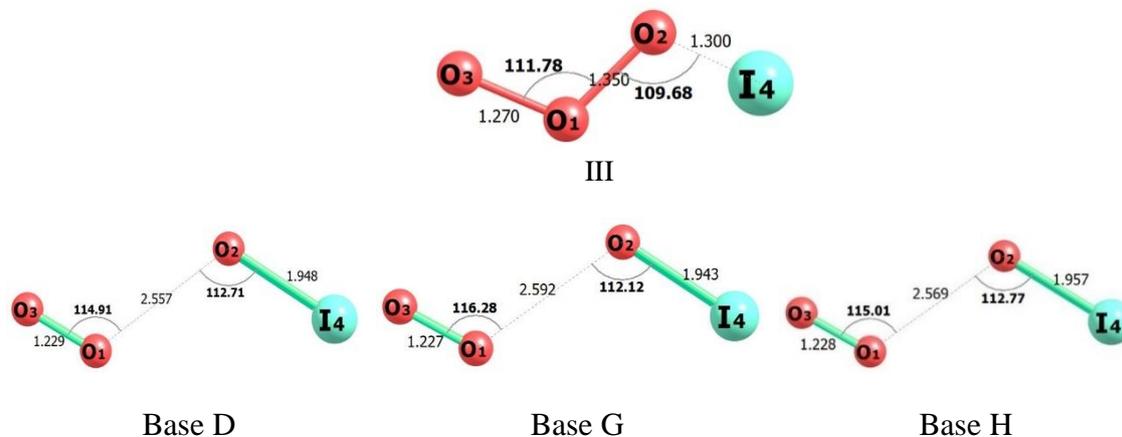
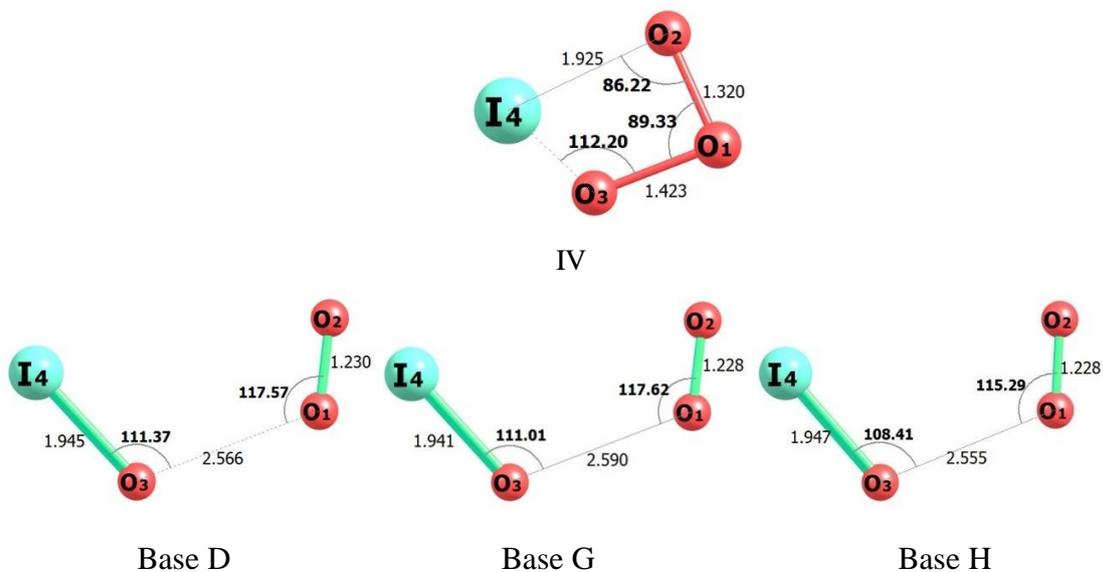


Figura 10 – Ponto de partida IV e as estruturas após a otimização do ponto de partida IV, com multiplicidade 3, utilizando as bases D, G e H respectivamente.



Apesar de ambas as bases proporcionarem a obtenção do produto da reação, como se pode observar nas figuras 7, 8, 9 e 10. A base G se sobressaiu frente as demais, apresentando baixo custo computacional e levando ao produto de interesse da reação.

6.1.2. Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 1

6.1.2.1. Energia

Os cálculos de otimização e frequência para multiplicidade 1 foram realizados utilizando os conjuntos de base D, G e H e o funcional B3LYP. As energias absolutas obtidas estão listadas na tabela 7.

Tabela 7 – Energias absolutas (E_h) obtidas com o funcional B3LYP, bases D, G e H, para o estado singleto.

Estruturas	Base D	Base G	Base H
I	-523,408	-523,434	-521,413
II	-523,408	-523,434	-521,413
III	-523,390	-523,410	-521,394
IV	-523,393	-523,414	-521,396

Os valores de energia listados na Tabela 7 revelam que as bases D e G apresentaram as menores energias para a superfície de energia singleto, estando em concordância com os resultados obtidos para o estado tripleto.

Com base nas energias obtidas para os conjuntos de base D, G e H na seção 2.1.1.1. e nesta seção, verificou-se que o estado tripleto é cerca de 15,1; 0,72 e 13,1 kcal mol⁻¹ respectivamente, mais estável que o estado singleto.

6.1.2.2. Frequência

A análise das frequências vibracionais foi realizada com o mesmo nível de teoria utilizado nas otimizações de geometria, com a finalidade de verificar se as estruturas possuem todas as frequências positivas (mínimo local) ou se apresentam uma frequência imaginária (negativa), o que seria indicativo de um possível estado de transição. A inexistência de modos vibracionais com frequências imaginárias (negativas), revela que as estruturas otimizadas correspondem a um mínimo local, para multiplicidade 1.

6.1.2.3. Parâmetros Geométricos

Os parâmetros geométricos das estruturas obtidas após os cálculos de otimização com a multiplicidades 1 são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Geometrias otimizadas por DFT/B3LYP das estruturas de partida em fase gasosa, para multiplicidade 1.

Parâmetro	Multiplicidade 1			
	Base D	Base G	Base H	Gálvez
Estrutura I				
$r(\text{I4-O2})$	1,925	1,922	1,936	1,856
$r(\text{O2-O1})$	2,109	2,098	2,107	2,104
$r(\text{O1-O3})$	1,269	1,266	1,269	1,441
$a(\text{I4-O2-O1})$	101,28	101,77	101,34	91.3
$a(\text{O2-O1-O3})$	108,17	109,10	108,40	99
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0	0	0	0
Estrutura II				
$r(\text{I4-O2})$	2,667	2,739	2,671	2,754
$r(\text{O2-O1})$	1,293	1,283	1,292	1,374
$r(\text{O1-O3})$	1,318	1,308	1,317	1,282
$a(\text{I4-O2-O1})$	116,52	115,95	116,44	100,4
$a(\text{O2-O1-O3})$	116,32	116,55	116,36	114,2
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	85,54	85,8	85,38	69.6
Estrutura III				
$r(\text{I4-O2})$	1,946	1,941	1,955	1.908
$r(\text{O2-O1})$	2,023	2,019	2,023	1,95
$r(\text{O1-O3})$	1,261	1,259	1,26	1,274
$a(\text{I4-O2-O1})$	105,57	106,09	105,67	99.3
$a(\text{O2-O1-O3})$	111,44	111,23	111,26	111.4
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	180	180	180	180
Estrutura IV				
$r(\text{I4-O3})$	1,927	1,924	1,937	
$r(\text{O3-O1})$	2,088	2,069	2,086	
$r(\text{O1-O2})$	1,256	1,267	1,269	
$a(\text{I4-O3-O1})$	102,73	103,44	102,82	
$a(\text{O2-O1-O3})$	108,88	108,87	109,06	
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0,084	0,006	0,014	

Os rótulos de numeração e geometria podem ser observados nas figuras 10, 11, 12 e 13. Comprimentos de ligação em Å, ângulos de ligação a e diedro d em graus.

Os valores apresentados na Tabela 8 para as geometrias otimizadas com multiplicidade 1 foram comparadas com o estudo de GÁLVEZ e colaboradores (2016), que realizaram cálculos em fase gasosa com a mesma multiplicidade. A comparação mostra concordância para os comprimentos de ligação, ângulos e ângulos diedro obtidos para os pontos de partida I, II e III. Não foi possível comparar os resultados obtidos para o ponto de partida IV dado que não haviam geometrias correspondentes relatadas por GÁLVEZ e colaboradores (2016) em seu estudo.

As Figuras 11, 12, 13 e 14 são apresentadas com o objetivo de melhor visualização dos parâmetros geométricos das otimizações realizadas com as bases D, G e H.

Figura 11 – Ponto de partida I e as estruturas após a otimização do ponto de partida I, com multiplicidade 1, utilizando as bases D, G e H respectivamente.

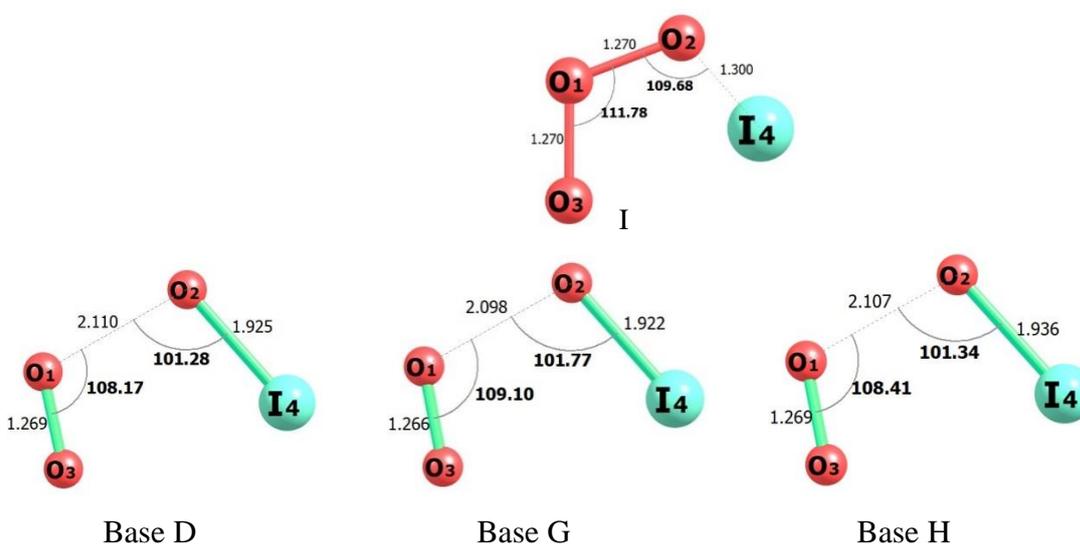


Figura 12 – Ponto de partida II e as estruturas após a otimização do ponto de partida II, com multiplicidade 1, utilizando as bases D, G e H respectivamente.

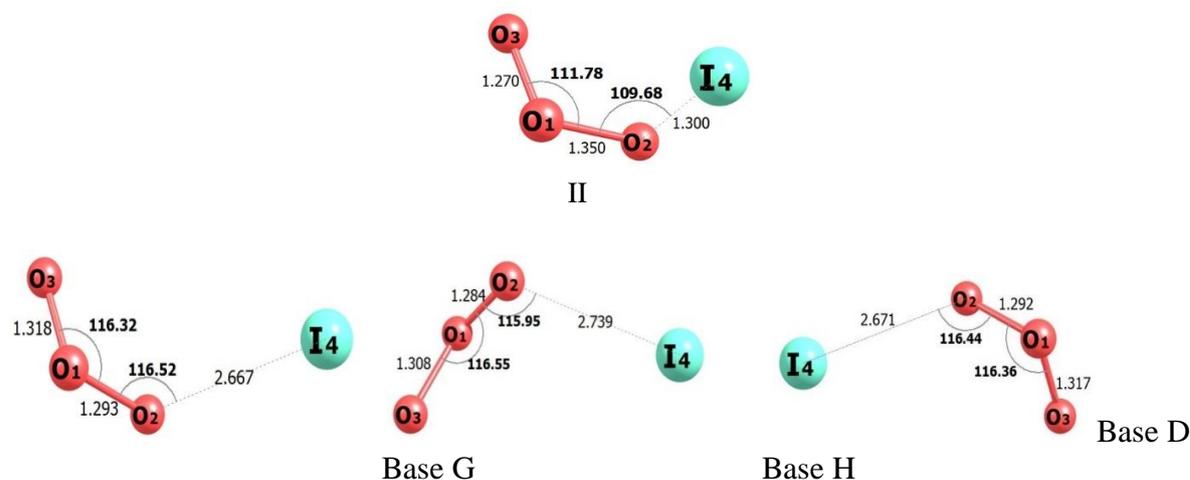


Figura 13 – Ponto de partida III e as estruturas após a otimização do ponto de partida III, com multiplicidade 1, utilizando as bases D, G e H respectivamente.

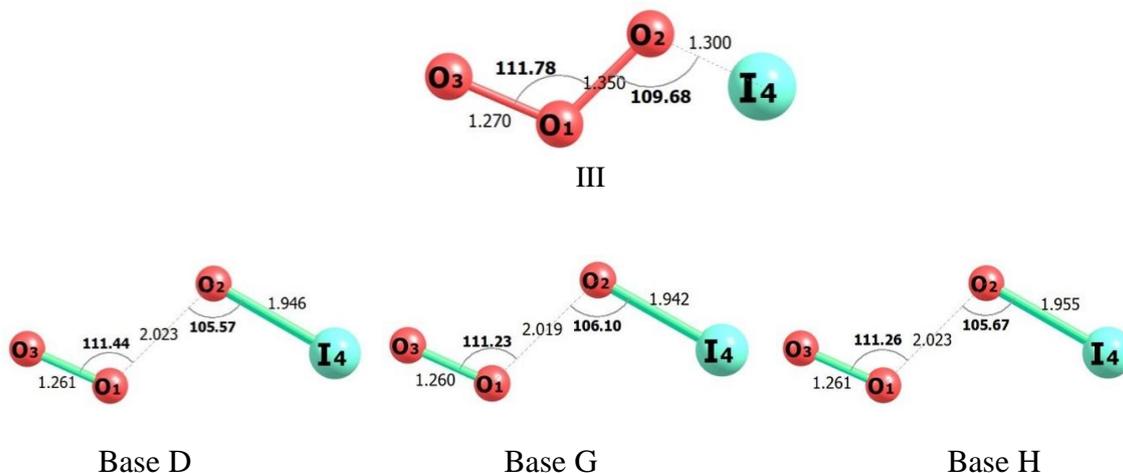
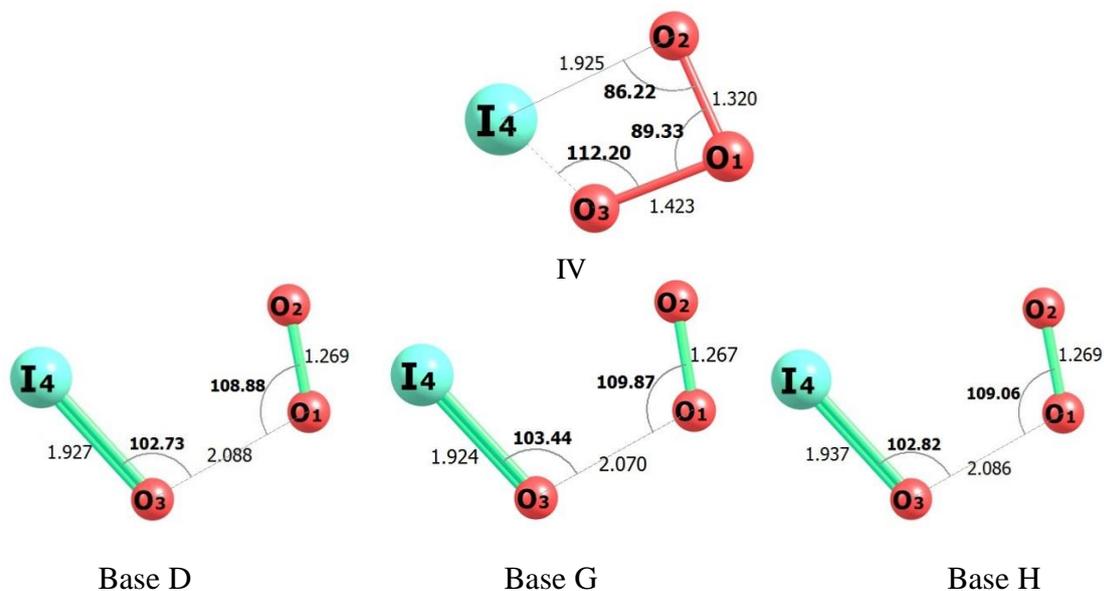


Figura 14 – Ponto de partida IV e as estruturas após a otimização do ponto de partida IV, com multiplicidade 1, utilizando as bases D, G e H respectivamente.



As Figuras 10, 11, 12 e 13 revelam que os parâmetros geométricos das estruturas obtidas após a otimização apresentaram diferenças. A otimização das estruturas I, III e IV levaram ao produto previsto para esta otimização, sendo este IO^- e O_2 . Em contrapartida, a otimização dos pontos de partida II não levou ao produto esperado, tendo como resultado os reagentes I e O_3 .

Ao analisar os resultados obtidos até aqui, decidiu-se por dar sequência aos cálculos utilizando apenas a base G, uma vez que esta apresentou valores de energia mais baixos e um baixo custo computacional. Além disto, esta base trata todos os átomos num mesmo nível,

eliminando a necessidade do cálculo de erro da correção de base e otimizando o tempo de cálculos.

6.1.3. Reagentes e Produtos da Reação

6.1.3.1. Energia

As otimizações das geometrias dos reagentes e produtos foram realizadas utilizando a base G, com ambas as multiplicidades de spin. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9:

Tabela 9 – Energias absolutas (E_h) obtidas para reagentes e produtos com o funcional B3LYP e base G, com multiplicidades 1 e 3.

Espécie	M1	M3
I ⁻	-297,8965555	-297,555776
O ₃	-225,5122533	-225,481880
IO ⁻	-373,0466087	-373,022036
O ₂	-150,3281277	-150,389769

A Tabela 9 fornece as energias para os reagentes e produtos e confirma o que já é sabido da literatura: o oxigênio em seu estado tripleto fundamental apresenta menor energia quando comparado ao seu estado singleto correspondente.

Os cálculos de frequência foram realizados e não apresentaram frequências negativas, indicando que as estruturas otimizadas correspondem a um mínimo local.

6.1.3.2. Parâmetros Geométricos

Os parâmetros geométricos para reagentes e produtos nos estados singleto e tripleto estão reportados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros Geométricos para reagentes e produtos com o funcional B3LYP.

Espécie	Coord	B3LYP/Base G	exp
¹ O ₂	<i>r</i> (O-O)	1,204	
¹ IO ⁻	<i>r</i> (I-O)	1,959	1,929 ^a
¹ O ₃	<i>r</i> (O-O)	1,253	1,273 ^b
	θ (OOO)	118,3	116,75 ^b
³ O ₂	<i>r</i> (O-O)	1,204	1,208 ^c
³ IO ⁻	<i>r</i> (I-O)	2,61	
³ O ₃	<i>r</i> (O-O)	1,329	
	θ (OOO)	98,44	

^a(GILLES; POLAK; LINEBERGER, 1991); ^b(TYUTEREV et al., 1999); ^c(HUBER; HERZBERG, 1979)
 Comprimentos de ligação *r* em Å e ângulos em (°).

A partir da Tabela 10 é possível comparar os resultados da geometria calculada com dados experimentais presentes na literatura. As comparações de geometria calculada neste trabalho para reagentes e produtos apresentam concordância com os valores experimentais. O mesmo comportamento foi observado nos cálculos de frequência, onde estas não apresentaram valores negativos.

6.2. B3LYP – SOLVENTE

Nesta etapa, um modelo de solvatação (CPCM) foi utilizado para calcular todas as espécies estudadas em fase aquosa, aliados ao funcional B3LYP. Os cálculos seguiram a mesma metodologia utilizada para aqueles realizados em fase gasosa.

Os cálculos foram realizados com solvente água, uma vez que grande parte das reações químicas ocorrem em meio condensado, motivo pelo qual se tem buscado o desenvolvimento de modelos que incluam o efeito do solvente para o estudo destas reações.

6.2.1. Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 1

6.2.1.1. Energia

Os cálculos realizados em fase gasosa também foram reproduzidos utilizando água como solvente. A base G foi utilizada para a realização destes cálculos e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11 abaixo.

Tabela 11 – Energias absolutas (E_h) obtidas após a otimização dos pontos de partida, utilizando o funcional B3LYP para o estado tripleto, considerando o modelo CPCM e água como solvente.

Estruturas	Base G
I	-523,538173
II	-523,537896
III	-523,537974
IV	-523,538245

As energias dos pontos de partida não diferiram significativamente em um mesmo conjunto de base.

6.2.1.2. Frequência

Os cálculos de frequência vibracional foram realizados com o mesmo nível de teoria utilizado nas otimizações e não foi constatada a existência de modos vibracionais com frequências negativas, revelando que as estruturas otimizadas correspondem a um mínimo local, para multiplicidade 3.

6.2.1.3. Parâmetros Geométricos

Os parâmetros geométricos das estruturas obtidas após os cálculos de otimização com solvente para a multiplicidade 3, são apresentados na Tabela 12 a seguir.

Tabela 12 – Geometrias otimizadas DFT/B3LYP das estruturas dos pontos de partida, com multiplicidade 3, considerando o modelo CPCM e água como solvente.

Parâmetro	Base G	
	M3	Gálvez (PCM)
Estrutura I		
$r(\text{I4-O2})$	1,9580	1,918
$r(\text{O2-O1})$	3,7838	3,820
$r(\text{O1-O3})$	1,2004	1,216
$a(\text{I4-O2-O1})$	110,9	88,6
$a(\text{O2-O1-O3})$	112,18	100,2
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0	0
Estrutura II		
$r(\text{I4-O2})$	1,9571	2,548
$r(\text{O2-O1})$	3,8054	1,389
$r(\text{O1-O3})$	1,2039	1,256
$a(\text{I4-O2-O1})$	163,05	100,7
$a(\text{O2-O1-O3})$	112,09	113,8
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	83	130,2
Estrutura III		
$r(\text{I4-O2})$	1,9570	1,918
$r(\text{O2-O1})$	3,9603	3,8275
$r(\text{O1-O3})$	1,2041	1,216
$a(\text{I4-O2-O1})$	163,55	79,2
$a(\text{O2-O1-O3})$	71,64	124,9
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	73,07	180,5
Estrutura IV		
$r(\text{I4-O3})$	1,9570	
$r(\text{O3-O1})$	3,7614	
$r(\text{O1-O2})$	1,2047	
$a(\text{I4-O3-O1})$	111,02	
$a(\text{O2-O1-O3})$	107,60	
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	5,972	

Os rótulos de numeração e geometria podem ser observados nas figuras 14, 15, 16 e 17. Comprimentos de ligação *rem* Å, ângulos de ligação *a* e diedro *d* em graus.

Analisando a Tabela 12 observou-se que os parâmetros geométricos das otimizações dos pontos de partida I e III foram os que mais se aproximaram dos obtidos por GÁLVEZ e colaboradores (2016). Os parâmetros obtidos para o ponto de partida IV não puderam ser comparados, dado que não houve uma estrutura semelhante utilizada nos estudos teóricos de GÁLVEZ e colaboradores (2016).

As Figuras 15, 16, 17 e 18 permitem visualizar os parâmetros geométricos das estruturas obtidas após a otimização dos pontos de partida I, II, III e IV.

Figura 15 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G.

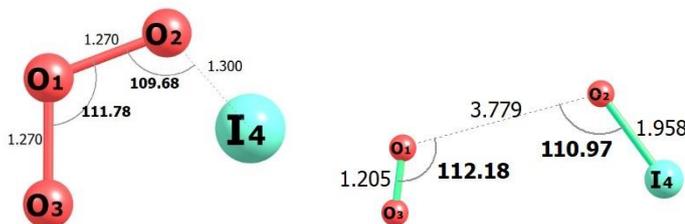


Figura 16 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G.

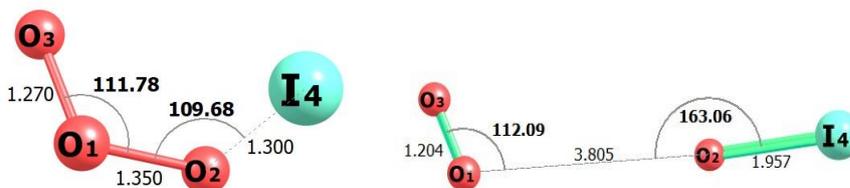


Figura 17 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G.

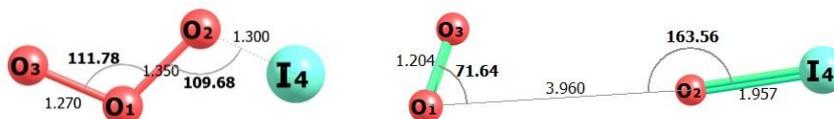
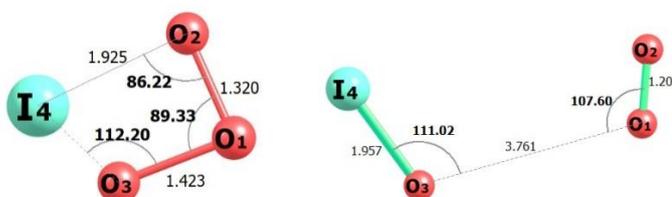


Figura 18 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida IV, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G.



Analisando as figuras 15, 16, 17 e 18 pode-se observar que as otimizações alcançaram o produto da reação, mostrando novamente que a base G se trata de um bom conjunto de base.

6.2.2. Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 1

6.2.2.1. Energia

Cálculos como solvente também foram realizados para multiplicidade de spin singleto, e as energias absolutas estão registradas na tabela 13.

Tabela 13 – Energias absolutas (E_h) obtidas após a otimização dos pontos de partida, utilizando o funcional B3LYP para o estado singleto, considerando o modelo CPCM e água como solvente.

Ponto de Partida	Base G
I	-523,505866
II	-523,516808
III	-523,500540
IV	-523,505866

Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram que as energias dos pontos de partida não diferem significativamente usando-se um mesmo conjunto de bases. Ao analisar os resultados obtidos com a base G para as multiplicidades 3 e 1 verificou-se que o estado tripleto é cerca de 19,33 kcal mol⁻¹ mais estável que o estado singleto.

6.2.2.2. Frequência

Os cálculos das frequências vibracionais foram realizados com o mesmo nível de teoria utilizado nas otimizações e não foi constatada a existência de modos vibracionais com frequências negativas (imaginárias), revelando que as estruturas otimizadas correspondem a um mínimo local, para multiplicidade 1.

6.2.2.3. Parâmetros Geométricos

A Tabela 14 apresenta os parâmetros geométricos obtidos das otimizações dos pontos de partida com multiplicidade de spin singleto e utilizando água como solvente.

Tabela 14 – Geometrias otimizadas por DFT/B3LYP das estruturas dos pontos de partida, com multiplicidade 1, considerando o modelo CPCM e água como solvente.

Parâmetro	Base G	
	M1	Gálvez (PCM)
Estrutura I		
$r(\text{I4-O2})$	1,9226	1,863
$r(\text{O2-O1})$	2,0638	2,082
$r(\text{O1-O3})$	1,2732	1,449
$a(\text{I4-O2-O1})$	102,08	92,8
$a(\text{O2-O1-O3})$	107,59	98,6
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0,075	0
Estrutura II		
$r(\text{I4-O2})$	2,7297	2,720
$r(\text{O2-O1})$	1,2810	1,371
$r(\text{O1-O3})$	1,3039	1,286
$a(\text{I4-O2-O1})$	112,58	98,4
$a(\text{O2-O1-O3})$	115,78	113,3
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	78,81	65,9
Estrutura III		
$r(\text{I4-O2})$	1,9498	1,927
$r(\text{O2-O1})$	1,9362	1,888
$r(\text{O1-O3})$	1,2721	1,275
$a(\text{I4-O2-O1})$	106,33	99,6
$a(\text{O2-O1-O3})$	109,91	111,0
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	180	180
Estrutura IV		
$r(\text{I4-O3})$	1,9227	
$r(\text{O3-O1})$	2,0624	
$r(\text{O1-O2})$	1,2733	
$a(\text{I4-O3-O1})$	102,13	
$a(\text{O2-O1-O3})$	107,64	
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0,015	

Os rótulos de numeração e geometria podem ser observados nas Figuras 18, 19, 20 e 21. Comprimentos de ligação, r , em Å, ângulos de ligação, a , e diedro, d , em graus.

As geometrias obtidas para multiplicidade 1 foram comparadas com os resultados de GÁLVEZ e colaboradores (2016), uma vez que seus cálculos foram realizados com esta mesma multiplicidade. Cabe ressaltar que ambos os cálculos foram realizados com solvente. A análise mostra melhor concordância para os comprimentos de ligação, ângulos e ângulos diedros obtidos para os pontos de partida I, II e III. Não foi possível comparar os resultados obtidos para o ponto de partida IV dado que não haviam geometrias correspondentes relatadas por GÁLVEZ e colaboradores (2016) em seu estudo.

As Figuras 19, 20, 21 e 22 têm como objetivo permitir a visualização dos parâmetros geométricos para o estado singlete.

Figura 19 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singlete, utilizando a base G.

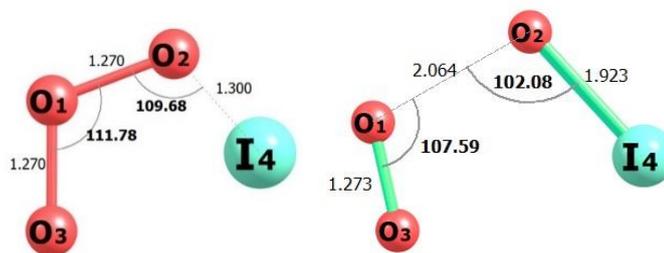


Figura 20 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singlete, utilizando a base G.

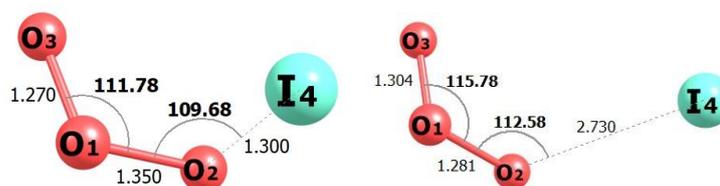


Figura 21 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singlete, utilizando a base G.

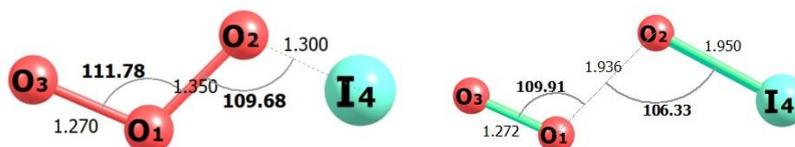
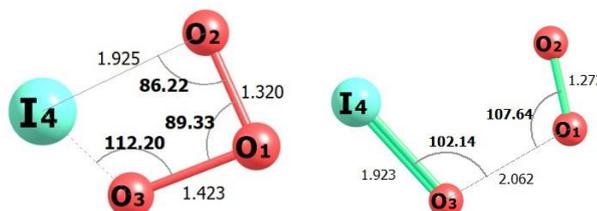


Figura 22 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida IV, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singlete, utilizando a base G.



Os parâmetros geométricos das otimizações dos pontos de partida utilizando o método CPCM e água como solvente, apresentaram a mesma tendência dos cálculos realizados em fase gasosa.

6.2.3. Reagentes e Produtos da Reação

6.2.3.1. Energia

As otimizações dos reagentes e produtos foram realizadas utilizando água como solvente. As energias absolutas calculadas são apresentadas na Tabela 15 a seguir.

Tabela 15 – Energias absolutas (E_h) obtidas para reagentes e produtos com o funcional B3LYP, utilizando o modelo CPCM e água como solvente, com multiplicidades 1 e 3.

Espécie	M1	M3
I-	-297,993489	-297,650713
O3	-225,514055	-225,482758
IO-	-373,147675	-373,112721
O2	-150,329009	-150,389907

A Tabela 15 revela que as energias para os reagentes e produtos estão em concordância com os resultados da literatura: o oxigênio em seu estado tripleto fundamental apresenta menor energia quando comparado ao seu estado singleto correspondente.

Os cálculos das frequências vibracionais foram realizados e estas apresentaram valores positivos, indicando que as estruturas otimizadas correspondem a um mínimo local.

6.2.3.2. Parâmetros Geométricos

Os parâmetros geométricos para os reagentes e produtos nos estados singleto e tripleto foram calculados na presença de solvente. Os resultados obtidos estão reportados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros Geométricos para reagentes e produtos com o funcional B3LYP, utilizando o modelo CPCM e água como solvente.

Espécie	Coord	B3LYP/Base G	Exp
¹ O ₂	$r(\text{O-O})$	1,2037	
¹ IO ⁻	$r(\text{I-O})$	1,9671	1,929 ^a
¹ O ₃	$r(\text{O-O})$	1,2525	1,273 ^b
	$\theta(\text{OOO})$	118,12	116,75 ^b
³ O ₂	$r(\text{O-O})$	1,2039	1,208 ^c
³ IO ⁻	$r(\text{I-O})$	2,5639	
³ O ₃	$r(\text{O-O})$	1,3287	
	$\theta(\text{OOO})$	98,32	

^a(GILLES; POLAK; LINEBERGER, 1991); ^b(TYUTEREV et al., 1999); ^c(HUBER; HERZBERG, 1979). Comprimentos de ligação, r , em Å e ângulos em (°).

A Tabela 16 permite a comparação dos resultados da geometria calculada com os dados experimentais existentes na literatura. A análise da geometria calculada neste trabalho para reagentes e produtos apresentaram concordância com valores experimentais. As frequências vibracionais calculadas não apresentaram valores negativos.

6.3. M06L - FASE GASOSA

6.3.1. Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 3

6.3.1.1. Energia

Os cálculos de otimização e frequência para multiplicidade 3 foram realizados, e as energias absolutas obtidas estão listadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Energias absolutas (E_h) obtidas com o funcional M06L para o estado tripleto, em fase gasosa.

Estruturas	Base G
I	-523,4891176
II	-523,4891175
III	-523,4876629
IV	-523,4891174

Os resultados listados na Tabela 17 mostram que as energias dos pontos de partida não diferem significativamente usando-se um mesmo conjunto de base.

6.3.1.2. Frequência

Os cálculos das frequências vibracionais foram realizados com o mesmo nível de teoria utilizado nas otimizações e não foi constatada a existência de modos vibracionais com frequências negativas, revelando que as estruturas otimizadas correspondem a um mínimo local, para multiplicidade 3.

6.3.1.3. Parâmetros Geométricos

Os parâmetros geométricos das estruturas obtidas após os cálculos de otimização estão listados na Tabela 18 a seguir. Os cálculos foram realizados com multiplicidade 3.

Tabela 18 – Geometrias otimizadas por DFT/M06L das estruturas de partida em fase gasosa, com multiplicidade 3.

Base G	
Parâmetro	M3
Estrutura I	
$r(\text{I4-O2})$	1,913
$r(\text{O2-O1})$	2,695
$r(\text{O1-O3})$	1,236
$a(\text{I4-O2-O1})$	98,18
$a(\text{O2-O1-O3})$	107,66
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0
Estrutura II	
$r(\text{I4-O2})$	1,912
$r(\text{O2-O1})$	2,717
$r(\text{O1-O3})$	1,236
$a(\text{I4-O2-O1})$	95,803
$a(\text{O2-O1-O3})$	108,11
$d(\text{I4-O3-O1-O2})$	0,013
Estrutura III	
$r(\text{I4-O2})$	1,92
$r(\text{O2-O1})$	2,69
$r(\text{O1-O3})$	1,23
$a(\text{I4-O2-O1})$	92,44
$a(\text{O2-O1-O3})$	133,66
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	180
Estrutura IV	
$r(\text{I4-O3})$	1,91
$r(\text{O3-O1})$	2,71
$r(\text{O1-O2})$	1,23
$a(\text{I4-O3-O1})$	95,8
$a(\text{O2-O1-O3})$	108,11
$d(\text{I4-O3-O2-O1})$	0,007

Os rótulos de numeração e geometria podem ser observados nas figuras 22, 23, 24 e 25. Comprimentos de ligação em Å, ângulos de ligação a e diedro d em graus.

Na ausência de estudos em fase gasosa com multiplicidade 3, não foi possível a comparação com os resultados obtidos por GÁLVEZ e colaboradores (2016).

As Figuras 23, 24, 25 e 26 apresentam os parâmetros geométricos, obtidos com o emprego da base G e o funcional M06L, para a multiplicidade 3, mostrando as estruturas otimizadas.

Figura 23 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se fase gasosa e estado tripleto, utilizando a base G.

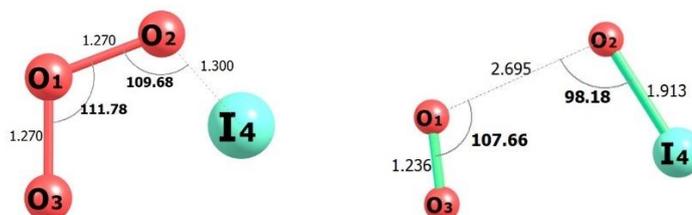


Figura 24 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se fase gasosa e estado tripleto, utilizando a base G.

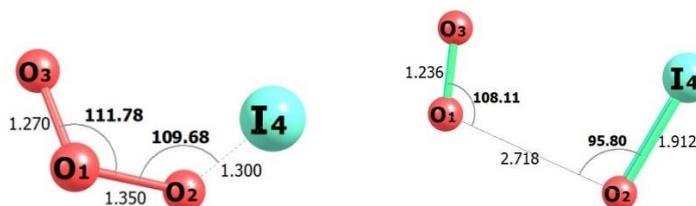


Figura 25 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se fase gasosa e estado tripleto, utilizando a base G.

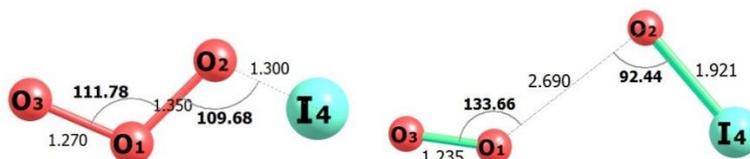
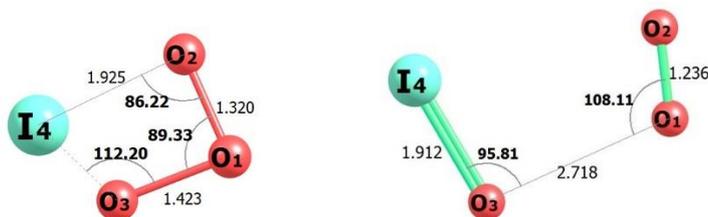


Figura 26 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida IV, considerando-se fase gasosa e estado tripleto, utilizando a base G.



As Figuras 23, 24, 25 e 26 ressaltam o desempenho da base G, confirmando mais uma vez que os resultados obtidos com o uso desta base são satisfatórios, levando ao produto esperado da reação.

6.3.2. Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 1

6.3.2.1. Energia

Os cálculos de otimização e frequência para multiplicidade 1 foram realizados, e as energias absolutas obtidas estão listadas na Tabela 19.

Tabela 19 – Energias absolutas (E_h) obtidas com o funcional M06L para o estado singlete, em fase gasosa.

Estruturas	Base G
I	-523,479539
II	-523,479539
III	-523,452347
IV	-523,458081

Os resultados listados na Tabela 19 mostram que as energias dos pontos de partida não diferem significativamente para um mesmo conjunto de bases. Ao analisar os resultados obtidos com a base G para as multiplicidades 3 e 1 verificou-se que o estado tripleto é cerca de 13,4 kcal mol⁻¹ mais estável que o estado singlete.

6.3.2.2. Frequência

A análise das frequências vibracionais foi realizada no mesmo nível de teoria utilizado nas otimizações, e não foram observados modos vibracionais com frequências negativas (imaginárias), revelando que as estruturas otimizadas correspondem a um mínimo local, tanto para multiplicidade 3 quanto para multiplicidade 1.

6.3.2.3. Parâmetros Geométricos

Os parâmetros geométricos das estruturas obtidas após os cálculos de otimização estão listados na Tabela 20 a seguir. Os cálculos foram realizados com multiplicidade 1.

Tabela 20 – Geometrias otimizadas por DFT/M06L das estruturas de partida em fase gasosa, com multiplicidade 1.

Parâmetro	Base G	
	M1	Gálvez
Estrutura I		
$r(\text{I4-O2})$	1,901	1,856
$r(\text{O2-O1})$	2,137	2,104
$r(\text{O1-O3})$	1,269	1,441
$a(\text{I4-O2-O1})$	99,70	91,3
$a(\text{O2-O1-O3})$	106,70	99
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0,021	0
Estrutura II		
$r(\text{I4-O2})$	2,761	2,754
$r(\text{O2-O1})$	1,288	1,374
$r(\text{O1-O3})$	1,307	1,282
$a(\text{I4-O2-O1})$	116,37	100,4
$a(\text{O2-O1-O3})$	116,46	114,2
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	85,78	69,6
Estrutura III		
$r(\text{I4-O2})$	1,92	1,908
$r(\text{O2-O1})$	2,06	1,95
$r(\text{O1-O3})$	1,258	1,274
$a(\text{I4-O2-O1})$	102,03	99,3
$a(\text{O2-O1-O3})$	113,42	111,4
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	180	180
Estrutura IV		
$r(\text{I4-O3})$	1,899	
$r(\text{O3-O1})$	2,137	
$r(\text{O1-O2})$	1,269	
$a(\text{I4-O3-O1})$	99,73	
$a(\text{O2-O1-O3})$	106,65	
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0	

Os rótulos de numeração e geometria podem ser observados nas Figuras 26, 27, 28 e 29. Comprimentos de ligação, r , em Å, ângulos de ligação, a , e ângulos diedro, d , em graus.

As geometrias obtidas para a multiplicidade 1 foram comparadas com as de GÁLVEZ e colaboradores (2016) e constatou-se melhor concordância para os comprimentos de ligação, ângulos e ângulos diedro obtidos para os pontos de partida I, II e III.

As Figuras 27, 28, 29 e 30 representam o comportamento com o uso da base G e o funcional M06L, para a multiplicidade 1, mostrando as estruturas obtidas após os cálculos de otimização.

Figura 27 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se fase gasosa e estado singlete, utilizando a base G.

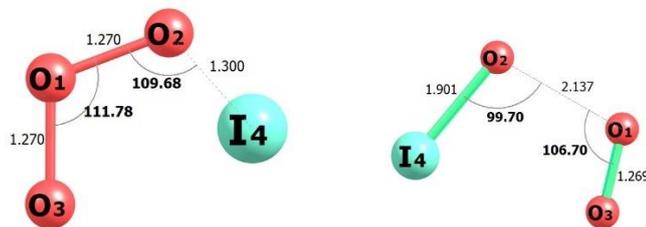


Figura 28 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se fase gasosa e estado singlete, utilizando a base G.

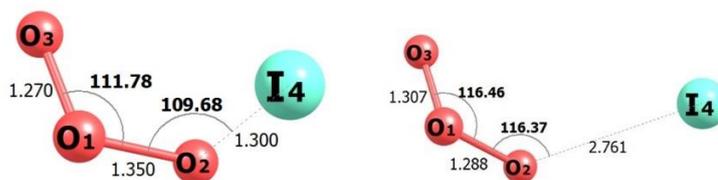
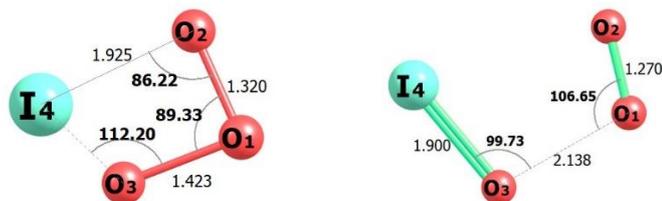


Figura 29 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se fase gasosa e estado singlete, utilizando a base G.



Figura 30 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se fase gasosa e estado singlete, utilizando a base G.



As figuras 27, 29 e 30 mostram que a base G proporcionou a obtenção do produto esperado para a reação entre o ozônio e o iodeto, além de apresentar resultados positivos para os cálculos de frequência.

6.3.3. Reagentes e Produtos da Reação

6.3.3.1. Energia

Reagentes e produtos foram otimizados utilizando o funcional M06L em conjunto com a base G, e as energias absolutas obtidas são apresentadas a seguir.

Tabela 21 – Energias absolutas (E_h) obtidas para reagentes e produtos com o funcional M06L, considerando-se fase gasosa e multiplicidades 1 e 3.

Espécie	M1	M3
I ⁻	-297,96062	-297,63532
O ₃	-225,48832	-225,48832
IO ⁻	-373,10394	-373,07643
O ₂	-150,30406	-150,36955

As energias obtidas para reagentes e produtos estão listadas na Tabela 21. Os valores comprovam o que já é conhecido na literatura: o oxigênio em seu estado tripleto fundamental apresenta menor energia quando comparado ao seu estado singleto correspondente.

As frequências vibracionais foram calculadas e todos os resultados apresentaram frequências vibracionais positivas, indicando tratar-se de um mínimo local.

6.3.3.2. Parâmetros Geométricos

Os parâmetros geométricos para reagentes e produtos nos estados singleto e tripleto estão reportados na Tabela 22.

Tabela 22 – Parâmetros Geométricos para reagentes e produtos com o funcional M06L, considerando-se fase gasosa.

Espécie	Coord	M06L/Base G	exp
¹ O ₂	$r(\text{O-O})$	1,203	
¹ IO ⁻	$r(\text{I-O})$	1,939	1,929 ^a
¹ O ₃	$r(\text{O-O})$	1,255	1,273 ^b
	$\theta(\text{OOO})$	118,19	116,75 ^b
³ O ₂	$r(\text{O-O})$	1,205	1,208 ^c
³ IO ⁻	$r(\text{I-O})$	2,639	
³ O ₃	$r(\text{O-O})$	1,329	
	$\theta(\text{OOO})$	98,4	

^a(GILLES; POLAK; LINEBERGER, 1991); ^b(TYUTEREV et al., 1999); ^c(HUBER; HERZBERG, 1979)
Comprimentos de ligação r em Å e ângulos em (°).

A Tabela 22 apresenta os parâmetros geométricos calculados, possibilitando a comparação com os dados experimentais existentes na literatura. Os resultados das geometrias calculadas para reagentes e produtos apresentam concordância com os valores experimentais. O cálculo das frequências vibracionais foi realizado e não foi encontrado qualquer valor negativo, indicando um mínimo local.

6.4. M06L – SOLVENTE

Nesta etapa, um modelo de solvatação (CPCM) considerando-se água como solvente, foi utilizado para tratar todas as espécies estudadas, aliadas ao funcional M06L e a base G. Os cálculos seguiram a mesma metodologia utilizada para os cálculos realizados em fase gasosa. Optou-se pela realização dos cálculos utilizando solvente uma vez que grande parte das reações químicas ocorrerem em meio condensado.

6.4.1. Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 3

6.4.1.1. Energia

Os cálculos de otimização e frequência para multiplicidade 3 foram realizados também na presença de solvente, e as energias absolutas obtidas estão listadas na tabela abaixo.

Tabela 23 – Energias absolutas (E_h) obtidas após a otimização dos pontos de partida, utilizando o funcional M06L para o estado tripleto, considerando o modelo CPCM e água como solvente

Estruturas	Base G
I	-523,57954
II	-523,57573
III	-523,57596
IV	-523,57954

Ao analisar a Tabela 23 pode-se constatar que as energias dos pontos de partida não diferem significativamente para um mesmo conjunto de base.

6.4.1.2. Frequência

As frequências vibracionais foram calculadas ao mesmo nível dos outros cálculos, para a multiplicidade 3, utilizando a base G e o funcional M06L. Foram observados modos vibracionais apenas com frequências positivas, correspondendo a um mínimo local.

6.4.1.3. Parâmetros Geométricos

Os parâmetros geométricos das estruturas obtidas após a otimização são reportados na Tabela 24. Os cálculos foram realizados para a multiplicidade 3, com o funcional M06L em conjunto com a base G, utilizando água como solvente.

Tabela 24 – Geometrias otimizadas, usando DFT/M06L, para as estruturas de partida multiplicidade 3, considerando o modelo CPCM e água como solvente.

Parâmetro	Base G	
	M3	Gálvez (PCM)
Estrutura I		
$r(I4-O2)$	1,923	1,918
$r(O2-O1)$	2,729	3,820
$r(O1-O3)$	1,228	1,216
$a(I4-O2-O1)$	97,41	88,6
$a(O2-O1-O3)$	105,27	100,2
$d(I4-O2-O1-O3)$	0	0
Estrutura II		
$r(I4-O2)$	1,939	2,548
$r(O2-O1)$	2,807	1,389
$r(O1-O3)$	1,219	1,256
$a(I4-O2-O1)$	133,69	100,7
$a(O2-O1-O3)$	116,33	113,8
$d(I4-O2-O1-O3)$	71,19	130,2
Estrutura III		
$r(I4-O2)$	1,950	1,918
$r(O2-O1)$	2,827	3,8275
$r(O1-O3)$	1,216	1,216
$a(I4-O2-O1)$	170,69	79,2
$a(O2-O1-O3)$	73,90	124,9
$d(I4-O2-O1-O3)$	180	180,5
Estrutura IV		
$r(I4-O3)$	1,9192	
$r(O3-O1)$	2,929	
$r(O1-O2)$	1,228	
$a(I4-O3-O1)$	92,46	
$a(O2-O1-O3)$	99,77	
$d(I4-O2-O1-O3)$	0,030	

Os rótulos de numeração e geometria podem ser observados nas figuras 30, 31, 32 e 33. Comprimentos de ligação em Å, ângulos de ligação a e diedro d em graus

Analisando a Tabela 33 observou-se que os parâmetros geométricos das otimizações dos pontos de partida I e III apresentaram melhor concordância com os obtidos por GÁLVEZ e colaboradores (2016). Os parâmetros obtidos para o ponto de partida IV não puderam ser comparados, dado que não houve uma estrutura semelhante utilizada por GÁLVEZ e colaboradores (2016).

As Figuras 31, 32, 33 e 34 permitem visualizar os parâmetros geométricos das estruturas obtidas após a otimização dos pontos de partida I, II, III e IV.

Figura 31 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G.

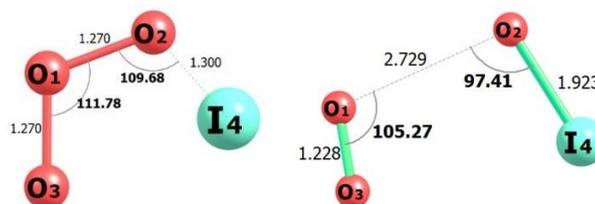


Figura 32 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G.

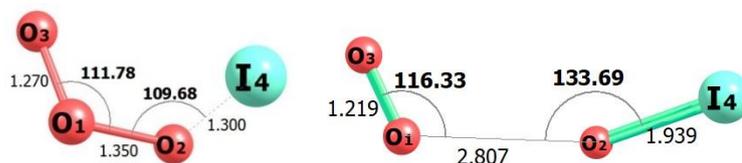


Figura 33 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G.

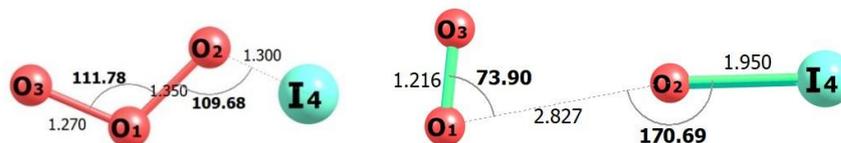
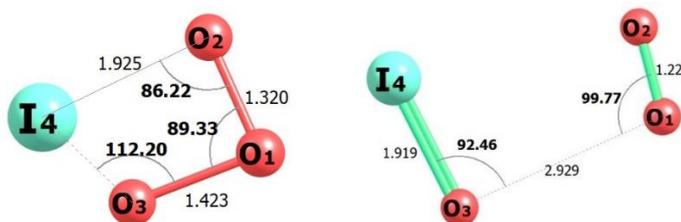


Figura 34 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida IV, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado tripleto, utilizando a base G.



Os resultados apresentados nas Figuras 31, 32, 33 e 34 mostram que as otimizações realizadas com a base G levaram ao produto da reação.

6.4.2. Análise das Estruturas de Partida Considerando-se a Multiplicidade 1

6.4.2.1. Energia

As otimizações foram realizadas para multiplicidade 1 também na presença de solvente. As energias absolutas obtidas em hartree (E_h) estão listadas na tabela a seguir.

Tabela 25 – Energias absolutas (E_h) obtidas após a otimização dos pontos de partida, utilizando o funcional M06L para o estado singleto, considerando-se o modelo CPCM e água como solvente.

Estruturas	Base G
I	-523,551484
II	-523,561638
III	-523,542478
IV	-523,551484

Observando os resultados apresentados na Tabela 25, nota-se que as energias não apresentaram diferença significativa para um mesmo conjunto de base. Ao analisar os resultados obtidos com a base G para as multiplicidades 3 e 1 verificou-se que o estado tripleto é cerca de $16,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que o estado singleto.

6.4.2.2. Frequência

As frequências vibracionais foram calculadas ao mesmo nível dos outros cálculos, para a multiplicidade 1, utilizando a base G e o funcional M06L. Foram observados modos vibracionais apenas com frequências positivas, correspondendo estes, a um mínimo local.

6.4.2.3. Parâmetros Geométricos

Os parâmetros geométricos das estruturas obtidas após a otimização são reportados na Tabela 26. Os cálculos foram realizados para a multiplicidade 1, com o funcional M06L em conjunto com a base G, utilizando água como solvente.

Tabela 26 – Geometrias otimizadas por DFT/M06L das estruturas de partida, com multiplicidade 1, considerando o modelo CPCM e a água como solvente.

Parâmetro	Base G	
	M1	Gálvez (PCM)
Estrutura I		
$r(\text{I4-O2})$	1,893	1,863
$r(\text{O2-O1})$	2,218	2,082
$r(\text{O1-O3})$	1,278	1,449
$a(\text{I4-O2-O1})$	96,03	92,8
$a(\text{O2-O1-O3})$	102,18	98,6
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0	0
Estrutura II		
$r(\text{I4-O2})$	2,731	2,720
$r(\text{O2-O1})$	1,287	1,371
$r(\text{O1-O3})$	1,305	1,286
$a(\text{I4-O2-O1})$	112,21	98,4
$a(\text{O2-O1-O3})$	115,55	113,3
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	78,03	65,9
Estrutura III		
$r(\text{I4-O2})$	1,927	1,927
$r(\text{O2-O1})$	2,018	1,888
$r(\text{O1-O3})$	1,267	1,275
$a(\text{I4-O2-O1})$	101,81	99,6
$a(\text{O2-O1-O3})$	112,84	111,0
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	180	180
Estrutura IV		
$r(\text{I4-O3})$	1,897	
$r(\text{O3-O1})$	2,166	
$r(\text{O1-O2})$	1,277	
$a(\text{I4-O3-O1})$	97,85	
$a(\text{O2-O1-O3})$	103,67	
$d(\text{I4-O2-O1-O3})$	0,004	

Os rótulos de numeração e geometria podem ser observados nas figuras 34, 35, 36 e 37. Comprimentos de ligação, r , em Å, ângulos de ligação, a , e ângulos diedros, d , em graus.

As geometrias obtidas para multiplicidade 1 puderam ser comparadas com os resultados de GÁLVEZ e colaboradores (2016), uma vez que seus cálculos foram realizados com esta mesma multiplicidade. Cabe ressaltar que ambos os cálculos foram realizados com

solvente. A análise mostra melhor concordância para os comprimentos de ligação, ângulos e ângulos diedros obtidos para os pontos de partida I, II e III. Não foi possível comparar os resultados obtidos para o ponto de partida IV dado que não haviam geometrias correspondentes relacionadas por GÁLVEZ e colaboradores (2016) em seu estudo.

As Figuras 35, 36, 37 e 38 representam os parâmetros geométricos obtidos através das otimizações dos pontos de partida utilizando a base G com o funcional M06L, considerando o modelo CPCM e água como solvente, com multiplicidade 1.

Figura 35 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida I, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singlete, utilizando a base G.

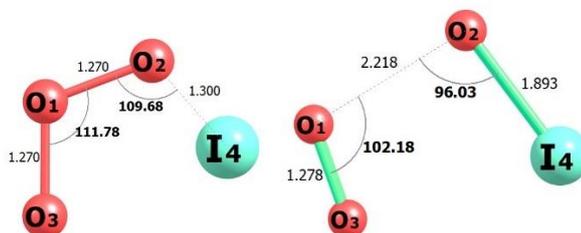


Figura 36 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida II, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singlete, utilizando a base G.

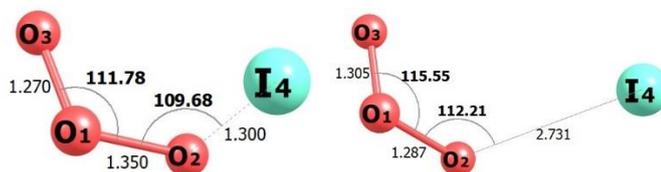


Figura 37 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida III, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singlete, utilizando a base G.

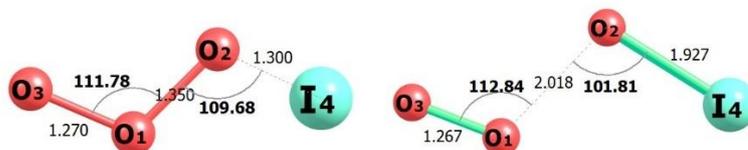
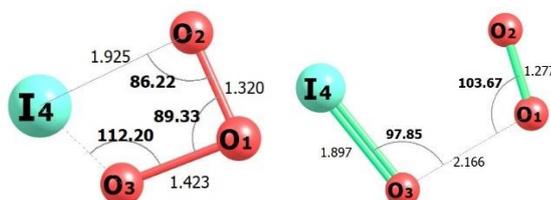


Figura 38 – Geometria inicial e geometria final da otimização do ponto de partida IV, considerando-se o modelo CPCM com o solvente água e estado singlete, utilizando a base G.



As Figuras 35, 36, 37 e 38 ilustram os parâmetros geométricos de uma maneira mais simplificada, no qual a base G segue a tendência dos cálculos anteriores, sendo confirmada como uma boa base, uma vez que grande parte das otimizações leva ao produto da reação.

6.4.3. Reagentes e Produtos da Reação

6.4.3.1. Energia

As otimizações dos reagentes e produtos foram realizadas utilizando água como solvente. As energias absolutas calculadas são apresentadas na Tabela 27.

Tabela 27 – Energias absolutas (E_h) obtidas para reagentes e produtos com o funcional M06L, considerando o modelo CPCM e água como solvente.

Espécie	M1	M3
I	-298,0566742	-297,720708
O ₃	-225,4901096	-225,457784
IO ⁻	-373,2046386	-373,166782
O ₂	-150,3049943	-150,369666

Na Tabela 27 estão relacionadas as energias obtidas para reagentes e produtos. Os valores reafirmam o que já é conhecido da literatura: o oxigênio em seu estado tripleto fundamental apresenta menor energia quando comparado ao seu estado singleto correspondente.

As frequências vibracionais foram calculadas e todos os resultados apresentaram frequências vibracionais positivas, indicando tratar-se de um mínimo local.

6.4.3.2. Parâmetros Geométricos

Os parâmetros geométricos para reagentes e produtos nos estados singleto e tripleto estão reportados na Tabela 28.

Tabela 28 – Parâmetros Geométricos para reagentes e produtos com o funcional M06L, considerando o modelo CPCM e água como solvente.

Espécie	Coord	B3LYP/Base G	exp
¹ O ₂	r(O-O)	1,204	
¹ IO ⁻	r(I-O)	1,959	1,929 ^a
¹ O ₃	r(O-O)	1,253	1,273 ^b
	θ (OOO)	118,3	116,75 ^b
³ O ₂	r(O-O)	1,204	1,208 ^c
³ IO ⁻	r(I-O)	2,61	
³ O ₃	r(O-O)	1,329	
	θ (OOO)	98,44	

^a(GILLES; POLAK; LINEBERGER, 1991); ^b(TYUTEREV et al., 1999); ^c(HUBER; HERZBERG, 1979)
 Comprimentos de ligação, *r*, em Å e ângulos em (°).

Os parâmetros geométricos obtidos após cálculos são apresentados na Tabela 26, possibilitando a comparação com dados experimentais presentes na literatura. Os resultados da geometria calculada para reagentes e produtos apresentam concordância com valores experimentais. As frequências vibracionais foram calculadas e os resultados mostraram valores positivos, tratando-se, portanto, de um mínimo local.

Os cálculos realizados até aqui revelam que ambos os funcionais escolhidos (B3LYP e M06L), apresentam perfis semelhantes, tanto para o quesito estrutural quanto para o energético. Visto isso, optou-se por trabalhar posteriormente apenas com o funcional B3LYP, uma vez que este apresentou menor custo computacional.

O funcional B3LYP é um funcional GGA híbrido, muito usado na literatura, sendo uma combinação de funcionais composto por um funcional de troca exato HF, um funcional de correlação LDA, pelos funcionais de correlação GGA de Lee, Yang e Parr (LYP) e o funcional Becke 88.

Como visto por CRAMER (2004), os funcionais GGA tendem a superestimar sistematicamente os comprimentos de ligação, sendo assim, funcionais como o B3LYP, exibem resultados mais realistas.

7. ANÁLISE DO SCAN

O cálculo de SCAN foi realizado com o intuito de localizar possíveis intermediários da reação entre o ozônio e o iodeto, e conseqüentemente, compreender e identificar possíveis caminhos da reação. Os cálculos foram executados aproximando o iodeto do ozônio de 0,20 Å, num total de 20 passos.

Considerando que as reações podem ocorrer de diversas maneiras, o SCAN foi feito aproximando-se o ozônio do iodeto de duas formas diferentes: com todos os átomos num mesmo plano e com o iodeto fora do plano da molécula de ozônio.

Foi utilizado o funcional B3LYP em conjunto com a base G (Def2-tZVP para todos os átomos) para realização destes cálculos, sendo realizados tanto em fase gasosa, quanto utilizando água como solvente.

7.1. SPIN TRIPLETO EM FASE GASOSA

7.1.1. No Plano

As energias absolutas obtidas após a otimização dos pontos de partida não são suficientes para prever intermediários para a reação entre o iodeto e o ozônio, visto que seus resultados não apresentam diferença significativa para um mesmo conjunto de base. Por conseguinte, realizou-se um SCAN rígido para multiplicidade 3 sendo calculado no plano, com o intuito de localizar possíveis intermediários para a reação. A estrutura inicial é mostrada na Figura 39 e o resultado do SCAN na Figura 40.

Figura 39 – Estrutura inicial, no plano, com multiplicidade 3.



Figura 40 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 3.

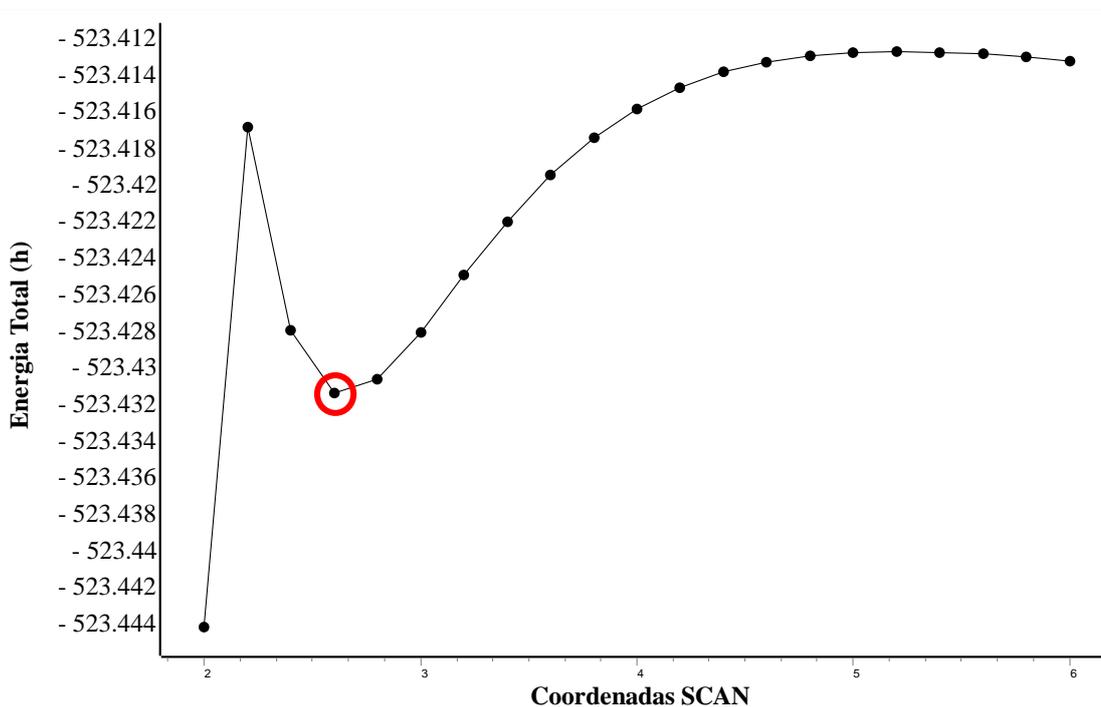
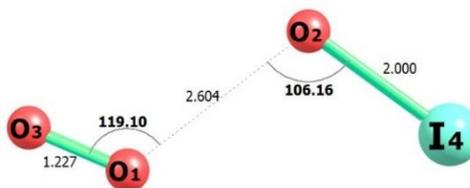


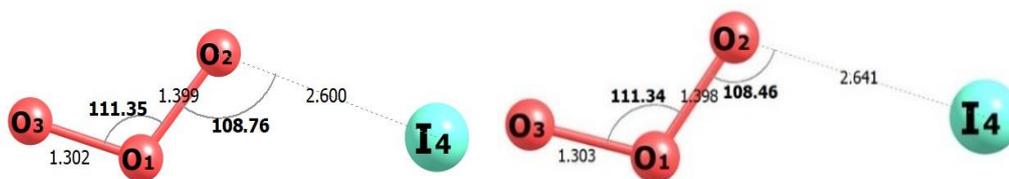
Figura 41 – Estrutura final obtida através do cálculo de SCAN rígido, no plano.



O valor da energia final obtida no cálculo de SCAN rígido para a multiplicidade 3 é de -523,444 hartree e sua estrutura está representada na Figura 41. Este resultado final de energia se assemelha aos resultados obtidos após a otimização das 4 estruturas de ponto de partida, utilizando a base G, tendo estes uma energia de -523,445 hartree.

A estrutura obtida no poço foi otimizada com a finalidade de localizar um possível intermediário (Figura 42). Seu resultado revela que a energia da estrutura inicial do poço é de -523,4313 hartree e a energia final obtida após a sua otimização é de -523,6960 hartree.

Figura 42 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 3.



Nota-se que a energia final desta otimização cai substancialmente, sendo esta menor do que o resultado final do SCAN. Esta otimização leva a estrutura a um novo poço. Esta estrutura localizada, entretanto, não pode ser tratada como um intermediário devido aos seus parâmetros estruturais, que apresentaram grandes comprimentos de ligação entre o iodeto e o ozônio. Isto posto, esta é denominada como um complexo de van der Waals devido as suas fracas interações.

As otimizações das estruturas no poço mostram que o SCAN não representa o caminho real da reação, uma vez que esta, que deveria chegar ao produto final, mantém a estrutura dos reagentes. Ou seja, não se observam mudanças significativas em suas estruturas após a otimização.

7.1.2. Fora do Plano

O SCAN com multiplicidade de spin três foi realizado também aproximando-se os reagentes com o iodeto fora do plano da molécula do ozônio, e as estruturas iniciais são mostradas na Figura 43 e o resultado do SCAN é mostrado na Figura 44.

Figura 43 – Estruturas iniciais, fora do plano, com multiplicidade 3.



Figura 44 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 3, fora do plano.

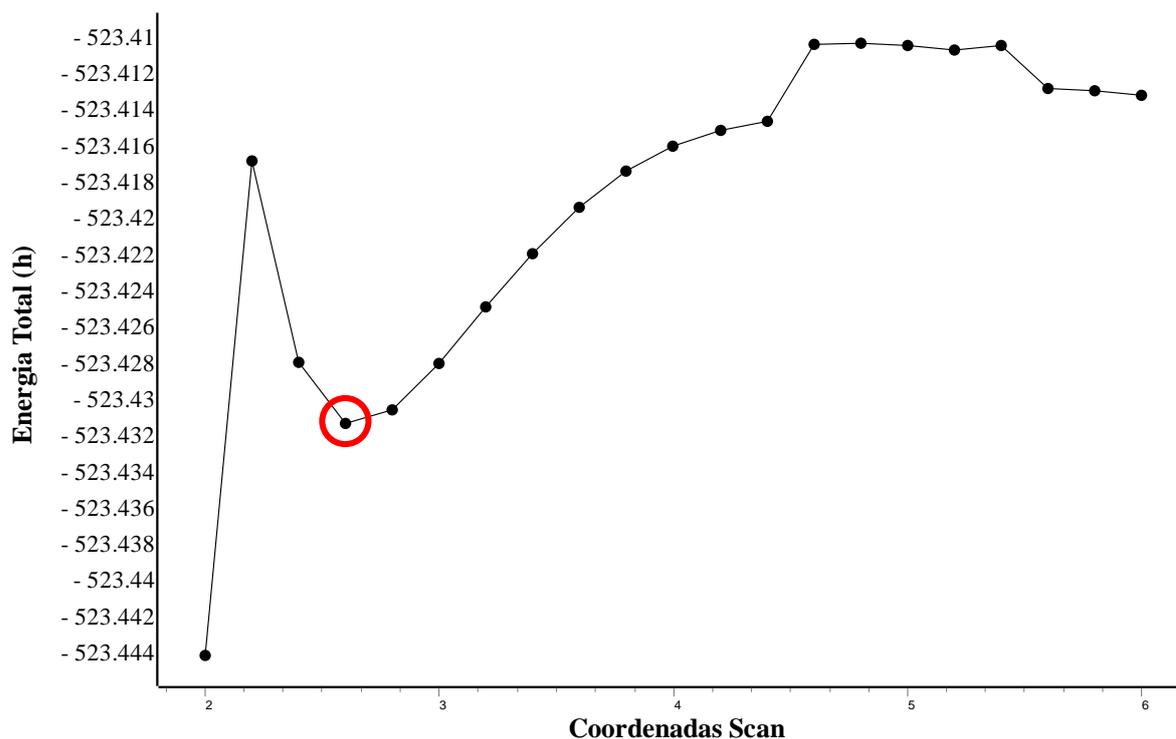
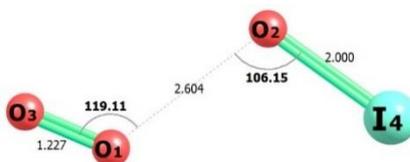


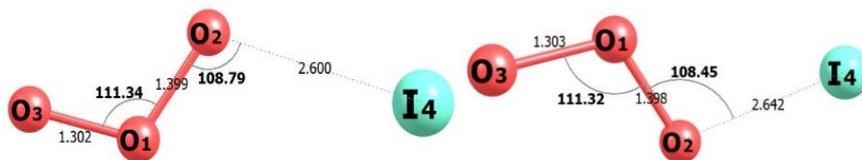
Figura 45 – Estrutura final obtida através do cálculo de SCAN rígido, fora do plano.



A energia final do cálculo de SCAN foi de -523,444 hartree, valor este que se assemelha a energia das otimizações dos 4 pontos de partida, realizados para o mesmo conjunto de base (base G).

A estrutura obtida no poço foi otimizada e seu resultado apresenta uma energia inicial desta estrutura igual a -523,4313 hartree. Após sua otimização, a energia final apresentou um valor de -523,4314 hartree, evidenciando que esta estrutura continua no poço após a sua otimização, uma vez que não houve variação significativa na energia absoluta e nos parâmetros geométricos, como pode-se observar na Figura 46.

Figura 46 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 3.



Diante de tais fatos, esta estrutura não pode ser confirmada como um intermediário da reação, pois apresentam comprimento de ligação muito longo entre o iodeto e o ozônio. Devido as fracas interações, será tratada então como um complexo de van der Waals.

As otimizações das estruturas no poço mostram que o SCAN não representou o caminho real da reação, uma vez que esta, que deveria chegar ao produto, não leva a lugar nenhum. Ou seja, não se observam mudanças significativas em suas estruturas após a otimização.

7.2. SPIN SINGLETO EM FASE GASOSA

7.2.1. No Plano

O cálculo de SCAN rígido foi realizado para a multiplicidade de spin igual a um, utilizando a base G. A estrutura de partida para este cálculo é representada pela Figura 47 e o resultado do SCAN encontra-se na Figura 48.

Figura 47 – Estrutura inicial, no plano, com multiplicidade 1.



Figura 48 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 1, no plano.

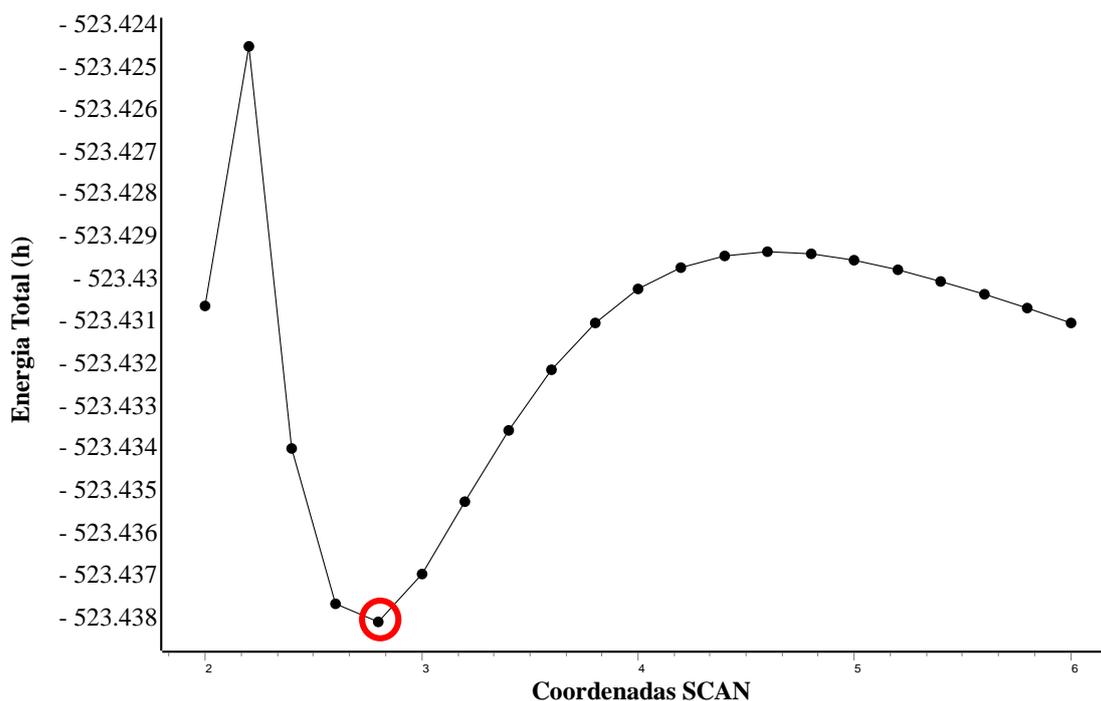
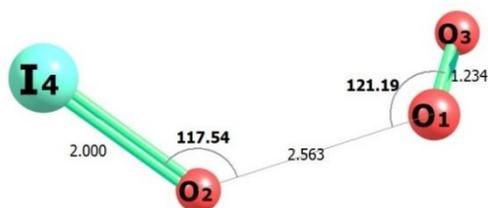


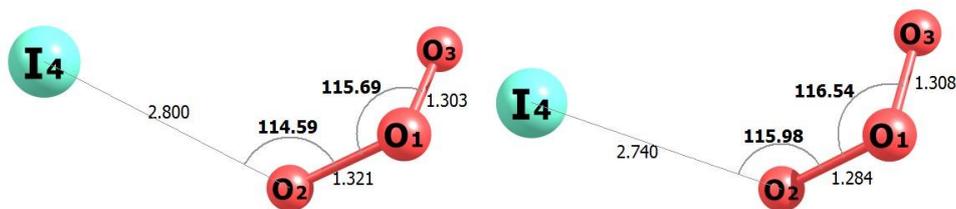
Figura 49 – Estrutura final obtida através do cálculo de SCAN rígido, no plano.



A energia final do cálculo de SCAN foi de -523,4306 hartree e sua estrutura está representada na Figura 49. Esse resultado não se assemelha a nenhuma das otimizações dos pontos de partida, diferindo tanto no valor de energia quanto nos parâmetros geométricos.

A estrutura obtida no poço foi otimizada, com o intuito de localizar um possível intermediário para a reação entre o ozônio e iodeto. O resultado deste cálculo apresenta uma energia inicial da estrutura no poço de -523.438 hartree. A energia após a otimização é de -523,434 hartree, revelando que não houve diferença de energia significativa após a otimização. Como pode-se observar na Figura 50, os resultados revelam que após a otimização essa estrutura continua no poço.

Figura 50 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1.



O SCAN não mostra o real perfil da reação, uma vez que é forçado a chegar num produto. Isso é confirmado quando é realizada a otimização da estrutura no poço. Esta otimização mostra que a estrutura otimizada permanece no poço, quando deveria levar ao produto esperado, IO⁻ e O₂.

7.2.2. Fora do Plano

O mesmo cálculo foi realizado para a multiplicidade de spin igual a um. A estrutura de partida fora do plano é mostrada na Figura 51 e o resultado do SCAN é mostrado na Figura 52.

Figura 51 – Estrutura inicial, fora do plano, com multiplicidade 1.

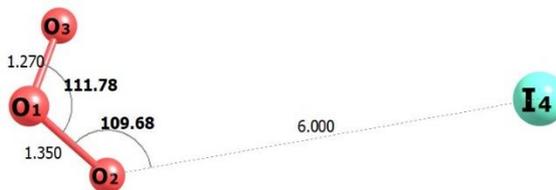


Figura 52 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 1, fora do plano.

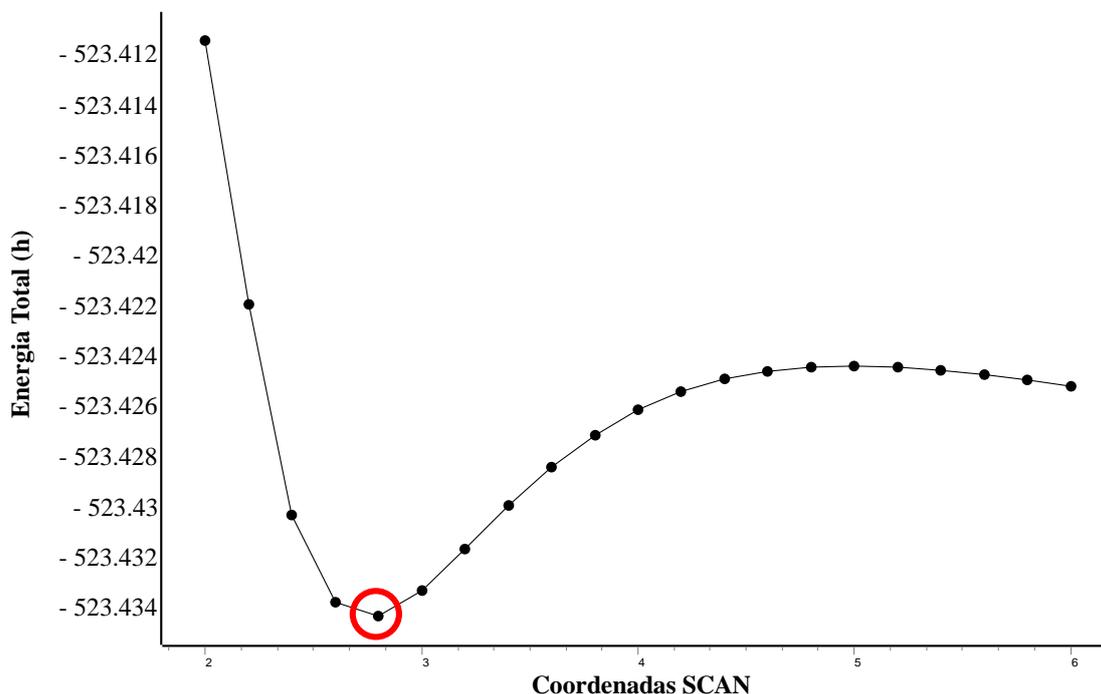
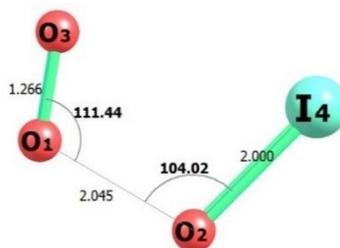


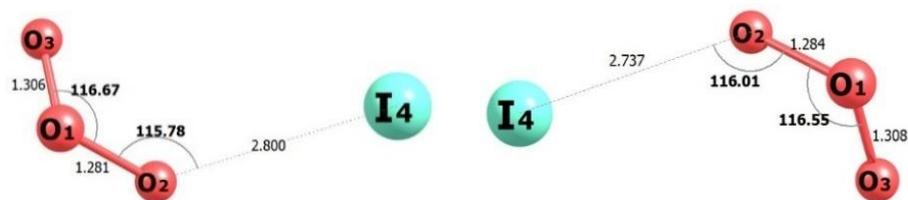
Figura 53 – Estruturas finais obtidas através do cálculo de SCAN rígido, fora do plano.



A energia final do cálculo de SCAN rígido foi de -523,411 hartree. Este resultado assemelha-se ao resultado da otimização do ponto de partida III, tanto no quesito energia absoluta quanto em parâmetros estruturais.

O ponto de menor energia foi otimizado com o intuito de localizar um possível intermediário, e o resultado desta otimização é apresentado na Figura 54. Os parâmetros geométricos revelam uma energia inicial desta estrutura de -523,435 hartree.

Figura 54 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1.



Após sua otimização, obteve-se uma energia final significativamente mais baixa do que o resultado do SCAN rígido. Isto indica que essa estrutura cai num poço de energia muito baixo, não formando o produto da reação. Isto posto, tal estrutura não pode ser definida como um intermediário, tratando-se então de um complexo de van der Waals.

O SCAN não mostrou o real perfil da reação, sendo este forçado a chegar num produto. Isso é confirmado quando é realizada a otimização da estrutura no poço. Esta otimização mostra que a estrutura otimizada permanece no poço, quando deveria levar ao produto.

7.3. SPIN TRIPLETO COM SOLVENTE

7.3.1. No Plano

Realizou-se um SCAN rígido com multiplicidade 3, no plano, com o intuito de localizar possíveis intermediários. A estrutura de partida é representada na Figura 55 e o resultado do SCAN na Figura 56.

Figura 55 – Estrutura Inicial, no plano, com multiplicidade 3.



Figura 56 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 3, no plano, calculado com solvente.

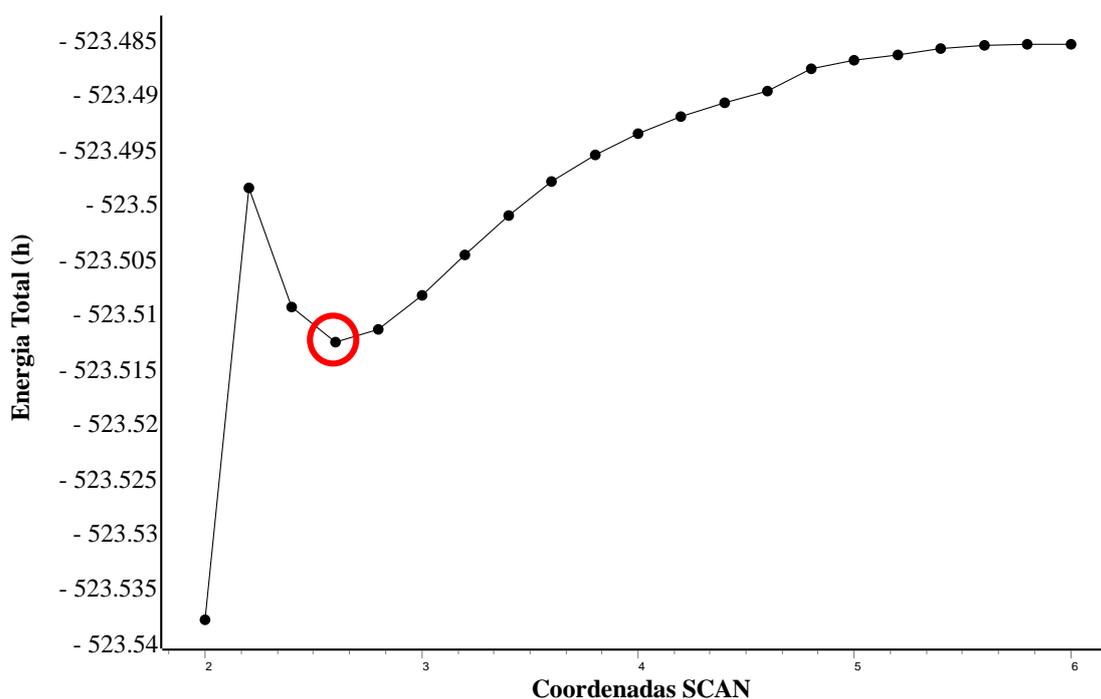
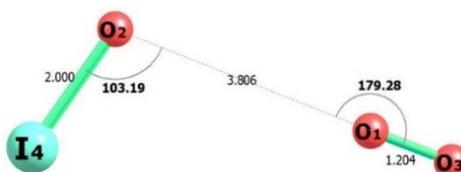


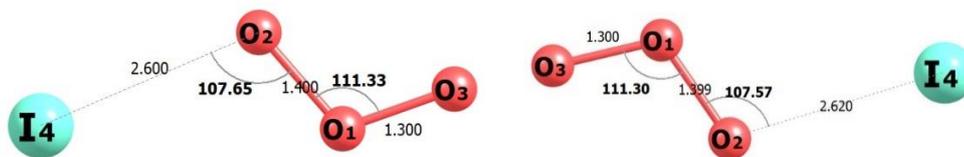
Figura 57 – Estrutura final obtida através do cálculo de SCAN rígido, no plano.



A energia absoluta obtida após o cálculo do SCAN rígido foi de -523,5377 hartree e o resultado mostra a formação dos produtos O_2 e IO^- .

A estrutura obtida no poço foi otimizada a fim de avaliar se esta é um possível intermediário. O resultado mostra que a energia inicial da estrutura no poço é de -523,5124 hartree. O resultado de sua otimização forneceu uma energia final de -523,5124 hartree. Mediante isto, pode-se observar, na Figura 58, que a otimização não leva ao produto final desejado, permanecendo então no poço.

Figura 58 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 3, considerando o modelo CPCM e água como solvente.



As suas características geométricas não permitem a classificação desta estrutura como um intermediário. Assim sendo, tal estrutura foi denominada como um complexo de van der Waals.

7.3.2. Fora do Plano

Os cálculos de SCAN rígido com multiplicidade 3, também foram realizados com o átomo de iodo fora do plano da molécula de ozônio, com o intuito de localizar possíveis intermediários. A estrutura de partida é representada na Figura 59 e o resultado do SCAN encontra-se na Figura 60.

Figura 59 – Estrutura inicial, fora do plano, com multiplicidade 3.



Figura 60 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 3, fora do plano, calculado com solvente.

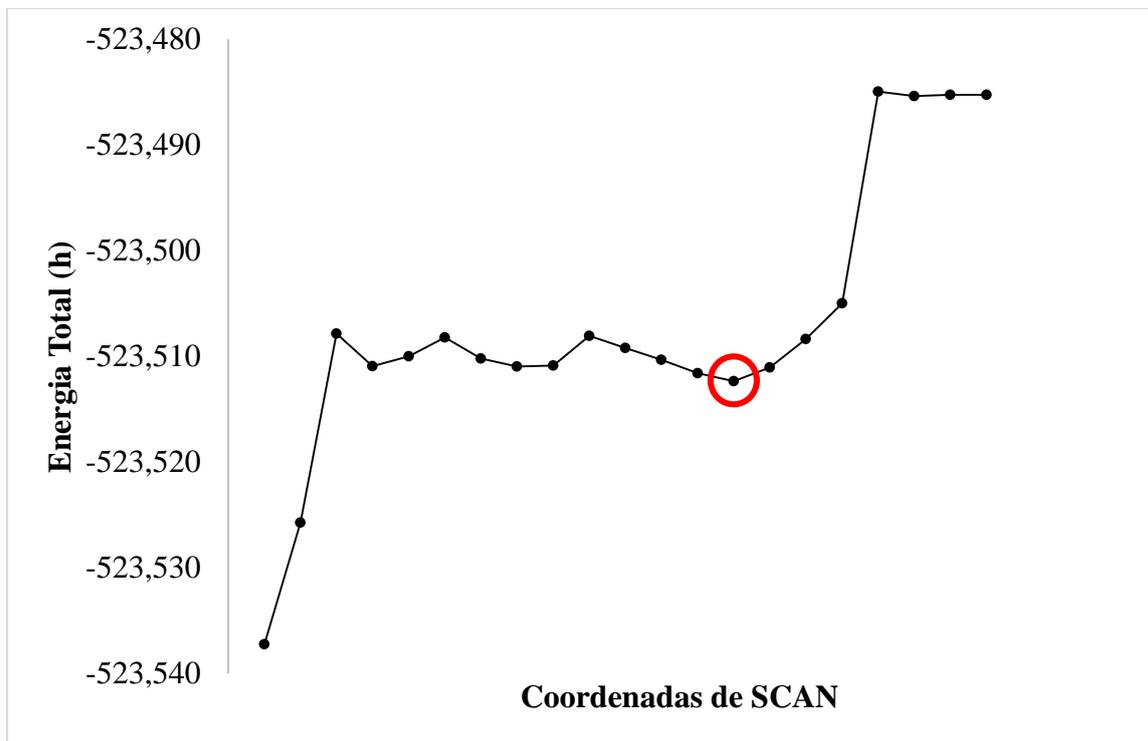
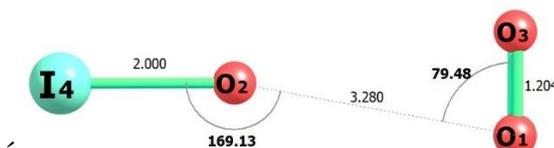


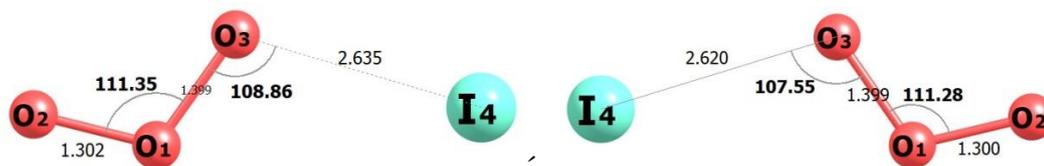
Figura 61 – Estrutura final obtidas através do cálculo de SCAN rígido, fora do plano.



A energia absoluta obtida após o cálculo do SCAN rígido foi de -523,5372 hartree e o resultado mostrou a formação dos produtos O_2 e IO , que pode ser observado na figura 61.

A estrutura obtida no poço foi otimizada a fim de avaliar se esta é um possível intermediário. O resultado revela uma energia inicial da estrutura no poço de -523,5124 hartree. O resultado de sua otimização forneceu uma energia final de -523,5124 hartree. Os parâmetros geométricos da estrutura do poço, antes e após a otimização, são apresentados na Figura 62.

Figura 62 – Estrutura no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 3, considerando o modelo CPCM e água como solvente.



Contudo, os resultados gerados pelos cálculos de SCAN não representaram o caminho real da reação, uma vez que este leva direto ao produto da reação, não permitindo a identificação de quaisquer intermediários ou estado de transição. Este fato se confirma após a otimização da estrutura no poço, onde esta, que deveria levar ao produto da reação, sofre alteração estrutural ínfima após sua otimização.

7.4. SPIN SINGLETO COM SOLVENTE

7.4.1. No Plano

O cálculo de SCAN foi realizado para a multiplicidade 1, no plano, utilizando água como solvente. A Figura 63 mostra a estrutura de partida, com a aproximação acontecendo no plano e o resultado do SCAN encontra-se na Figura 64.

Figura 63 – Estrutura inicial, no plano, com multiplicidade 1.



Figura 64 – Gráfico de SCAN da energia total para multiplicidade 1, calculado com solvente, no plano.

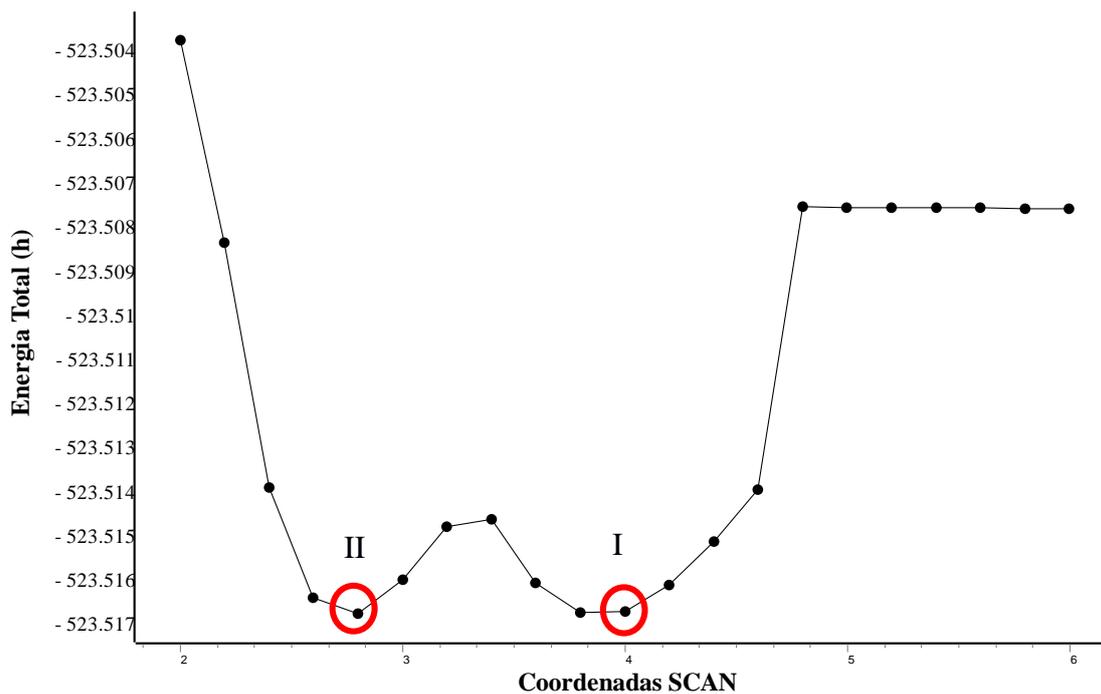
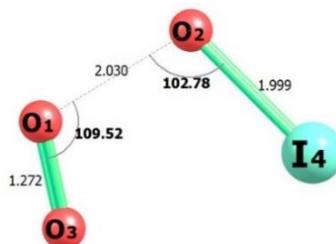


Figura 65 – Estrutura final obtida através do cálculo de SCAN rígido, no plano.



O resultado gerado pelo cálculo de SCAN mostra uma energia final de -523,5037 hartree. Os pontos com menor energia foram otimizados com o intuito de localizar possíveis intermediários, e são apresentados nas Figuras 66 e 67.

Figura 66 – Estrutura I no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1, considerando o modelo CPCM e água como solvente.

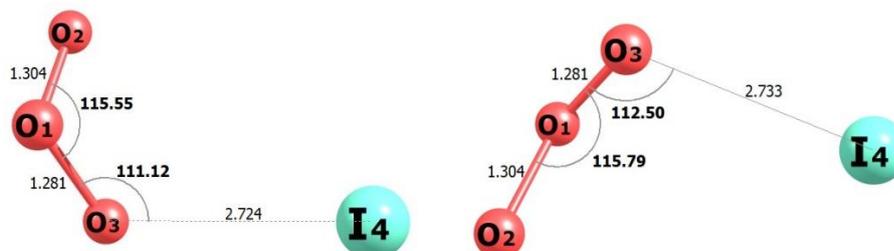
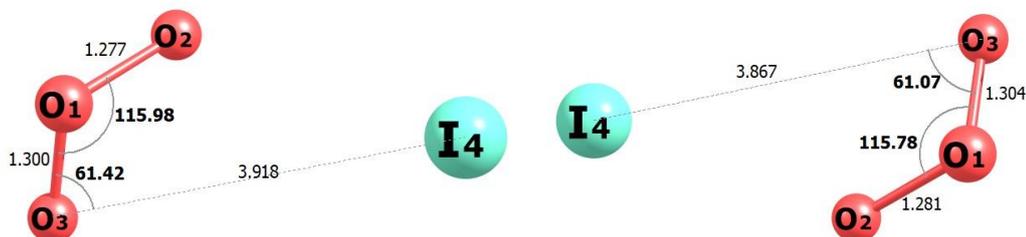


Figura 67 – Estrutura II no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1, considerando o modelo CPCM e água como solvente.



O resultado apresenta energias iniciais das estruturas no poço de -523,51670 hartree e -523,51673 hartree, respectivamente. O resultado dessas otimizações forneceu uma energia final de -523,5168 hartree para ambas as estruturas do poço. Mediante a isto, pode-se observar que a otimização não leva ao produto desejado, permanecendo então no poço. As suas características não permitem a classificação desta estrutura como um intermediário. Assim sendo, tal estrutura foi denominada como um complexo de van der Waals.

7.4.2. Fora do Plano

O cálculo de SCAN também foi executado para a multiplicidade 1, no plano, utilizando água como solvente. A aproximação fora do plano é representada pela Figura 68 e o resultado do SCAN encontra-se na Figura 69.

Figura 68 – Estrutura inicial, fora do plano, com multiplicidade 1.

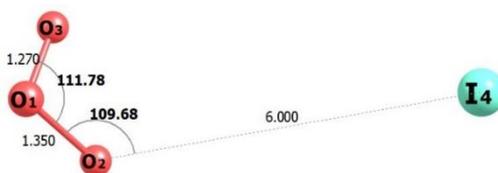


Figura 69 – Gráfico de SCAN do Total de Energia para multiplicidade 1, calculado com solvente, fora do plano.

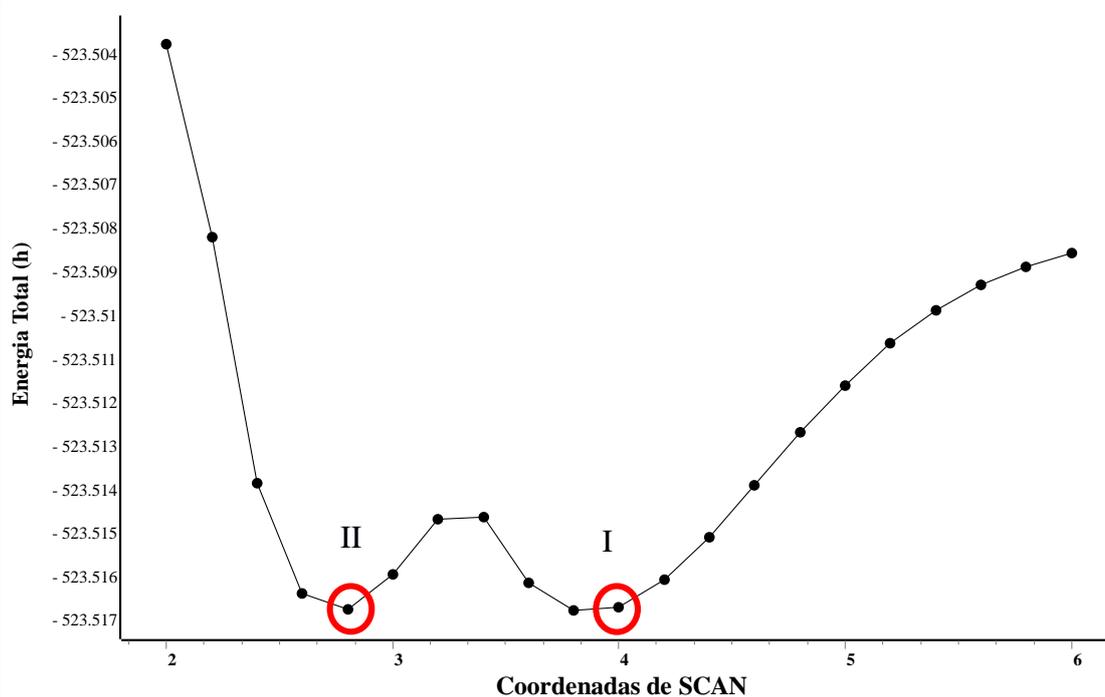
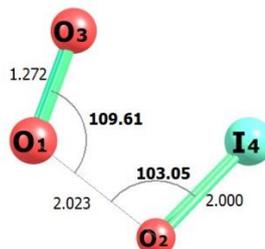


Figura 70 – Estruturas finais obtidas através do cálculo de SCAN rígido, fora do plano.



O resultado gerado pelo cálculo de SCAN mostra uma energia final de -523,5037 hartree. Os pontos com menor energia foram otimizados com o intuito de localizar possíveis intermediários. Os parâmetros geométricos das estruturas do poço são apresentados nas Figuras 71 e 72.

Figura 71 – Estrutura I no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1, considerando o modelo CPCM e água como solvente.

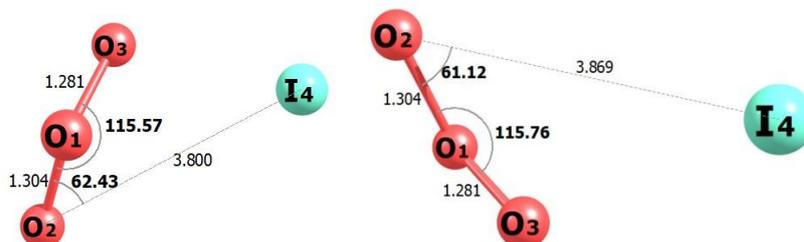
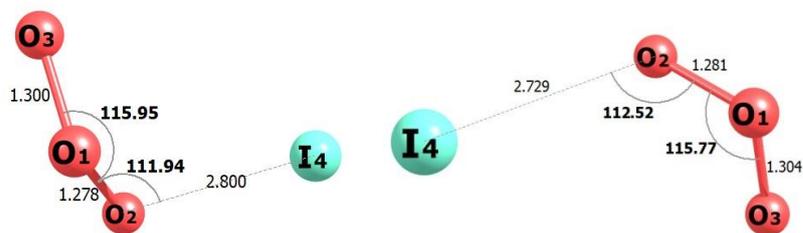


Figura 72 – Estrutura II no poço, antes e após a otimização, com multiplicidade 1, considerando o modelo CPCM e água como solvente.



O resultado mostra que as energias iniciais das estruturas no poço são de -523,5167 hartree para ambas as estruturas. O resultado dessas otimizações forneceu energias iguais de -523,5168 hartree. Pode-se observar que a otimização não leva ao produto desejado, e sua geometria sofre alteração ínfima, permanecendo então no poço. As suas características não permitem a classificação desta estrutura como um intermediário. Assim sendo, tal estrutura foi denominada como um complexo de van der Waals.

Visto isso, os resultados gerados pelos cálculos de SCAN não representaram o caminho real da reação, uma vez que este leva direto ao produto da reação, não permitindo a identificação de quaisquer intermediários ou estado de transição. Este fato é confirmado ao otimizar a estrutura do poço, onde esta permanece no poço após a otimização, não levando a formação do produto esperado.

8. ANÁLISE DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO

As possíveis estruturas dos estados de transição foram otimizadas em nível de teoria TFD, utilizando o funcional híbrido B3LYP em conjunto com a base G (Def2-tZVP para todos os átomos). Estes cálculos foram realizados em fase gasosa.

As estruturas dos estados de transição foram propostas com base na otimização das estruturas dos pontos de partida I e II, previstos para acontecer no plano e fora do plano, respectivamente.

8.1. MULTIPLICIDADE 3

Partindo das estruturas otimizadas, foram propostas duas estruturas de estados de transição para o estado triplete. Os resultados destes cálculos são apresentados nas Figuras 73 e 74.

Figura 73 – Estrutura inicial I e possível estado de transição obtido através da otimização desta estrutura, com multiplicidade 3.

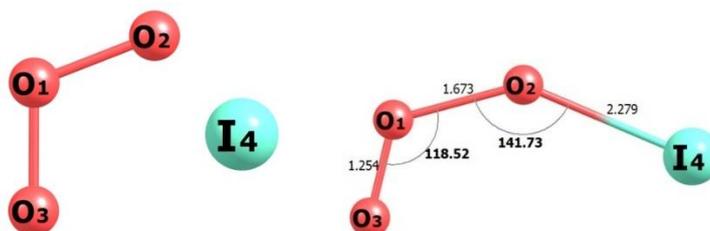
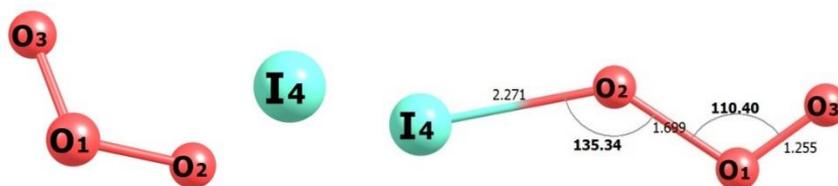


Figura 74 – Estrutura inicial II e possível estado de transição obtido através da otimização desta estrutura, com multiplicidade 3.



As otimizações das estruturas I e II para a multiplicidade 3 obedeceram a um pré-requisito: ao final da otimização de geometria TS, o espectro vibracional apresentou apenas uma frequência vibracional negativa (autovalor da matriz de constante de força negativo). As frequências apresentaram valores de -552,89 Hz e -591,81 Hz, respectivamente. Essas frequências negativas compreenderam os átomos envolvidos na reação, ou seja, o modo vibracional referente a essas frequências vibracionais mostram a etapa de transição entre reagente e produto. Não foi possível localizar nenhum estado de transição para as estruturas III e IV para multiplicidade de spin igual a três.

8.2. MULTIPLICIDADE 1

Não foi possível localizar estados de transição para multiplicidade de spin igual a um, presumindo-se que o funcional B3LYP não é capaz de descrever bem o sistema para esta multiplicidade.

9. COORDENADA INTRÍNSECA DA REAÇÃO

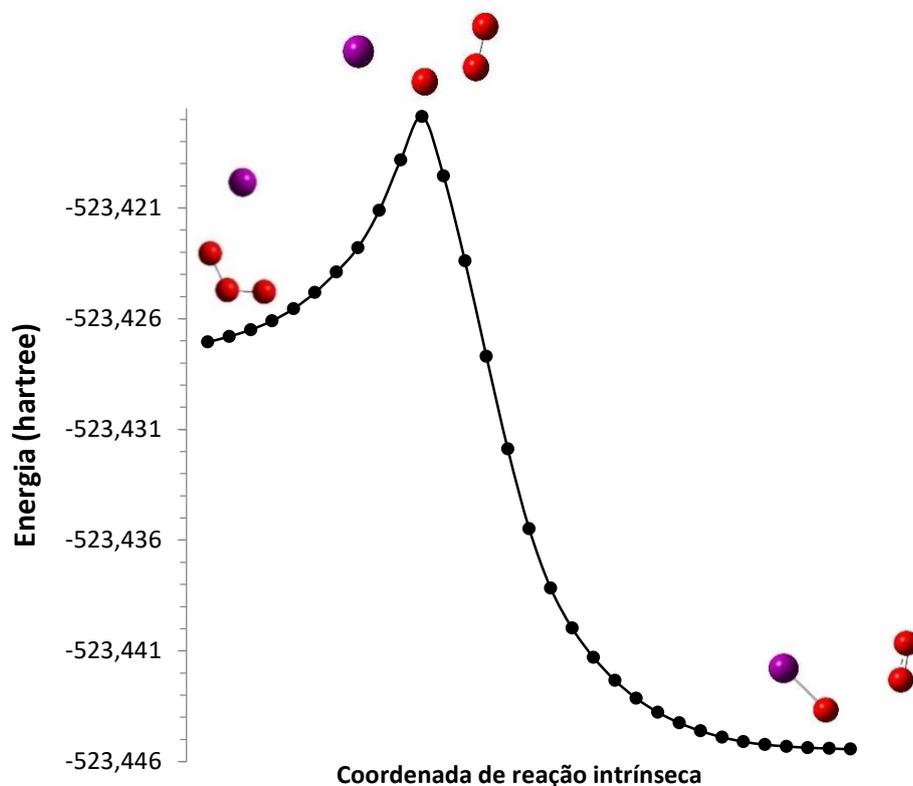
Tendo em vista que os cálculos de SCAN não foram capazes de descrever o caminho real da reação, não sendo possível a localização de possíveis estados de transição. Cálculos de coordenada intrínseca da reação (IRC - do inglês *Intrinsic Reaction Coordinate*) foram realizados com a finalidade de caracterizar se há conexão entre reagentes e produtos, localizando os estados de transição.

O cálculo de IRC foi realizado a partir de uma estrutura de transição hipotética contida em um dos passos das otimizações dos quatro pontos de partida, para multiplicidades 3 e 1, em fase gasosa. Estas estruturas foram otimizadas em duas etapas, uma em modo *forward* (dando passos para frente), com a finalidade de levar ao produto da reação, e outro em modo *reverse* (dando passos para trás) cujo objetivo é levar aos reagentes iniciais desta reação.

9.1. MULTIPLICIDADE 3

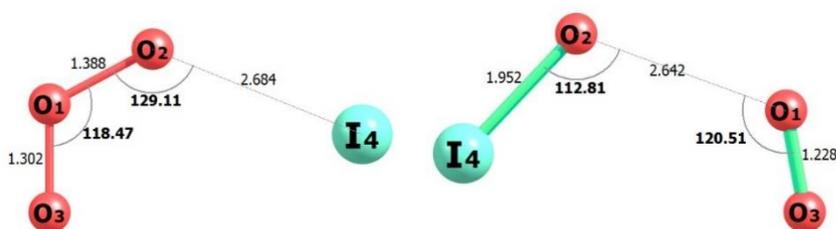
O cálculo de coordenada intrínseca da reação foi realizado para multiplicidade 3 em fase gasosa. Nesta etapa apenas 2 possíveis estados de transição foram encontrados, e os cálculos foram realizados para confirmação destes TS. A Figura 75 ilustra o cálculo de IRC para a estrutura de partida I.

Figura 75 – Caminho de reação obtido pelo uso da coordenada de reação intrínseca, partindo-se da estrutura I, com multiplicidade 3.



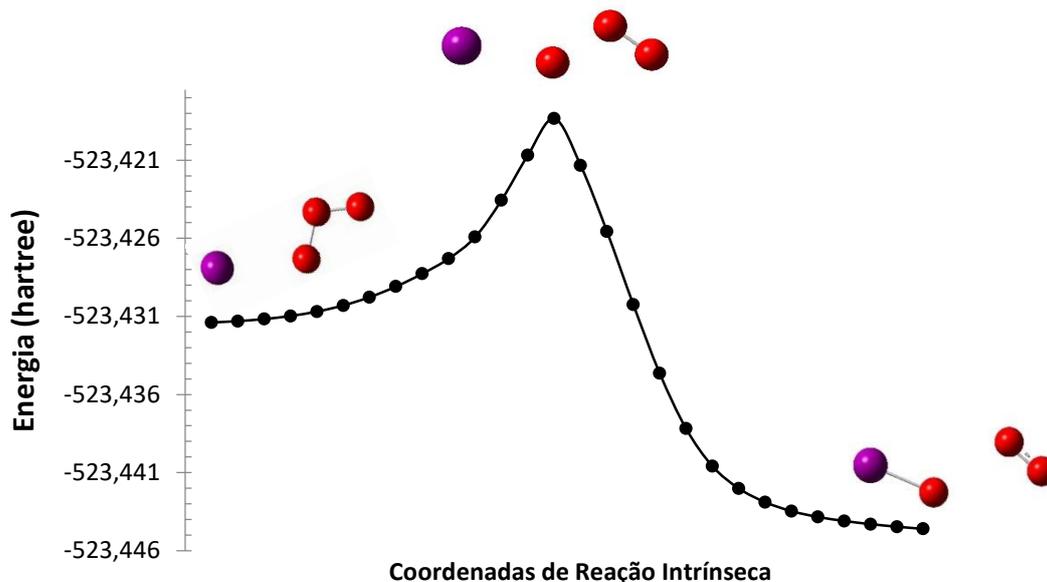
A partir da estrutura proposta para o estado de transição, os cálculos de IRC foram realizados em duas etapas: uma reversa, na qual parte-se da estrutura proposta para TS em direção ao início da reação, e uma para frente, na qual parte-se da mesma estrutura em direção ao final da reação. As energias obtidas para a estrutura inicial, estado de transição e estrutura final foram de -523,427 hartree, -523,4159 hartree e -523,445 hartree, respectivamente. Os parâmetros geométricos das estruturas obtidas após esses cálculos são apresentados na Figura 76.

Figura 76 – Parâmetros geométricos das estruturas inicial e final, respectivamente, para o cálculo de IRC partindo-se da estrutura I com multiplicidade 3.



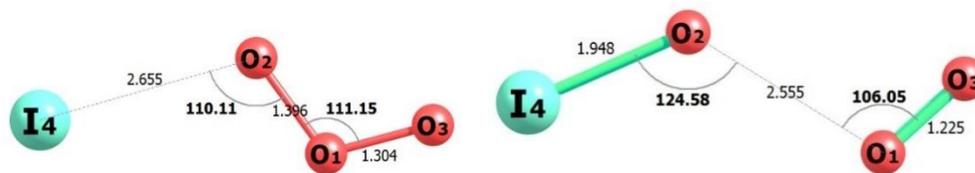
Os cálculos foram realizados também para a estrutura de partida II e seus resultados são apresentados na Figura 77.

Figura 77 – Caminho de reação obtido pelo uso da coordenada de reação intrínseca, partindo-se da estrutura II, com multiplicidade 3.



Este cálculo foi realizado seguindo-se os mesmos passos do cálculo anterior e as energias obtidas para a estrutura inicial, estado de transição e estrutura final foram de -523,431 hartree, -523,417 hartree e -523,445 hartree, respectivamente. Os parâmetros geométricos das estruturas obtidas, são apresentados na Figura 78.

Figura 78 – Parâmetros geométricos das estruturas inicial e final, respectivamente, para o cálculo de IRC partindo-se da estrutura II com multiplicidade 3.



Os cálculos de coordenada intrínseca da reação (IRC) no estado de spin tripleto, permitiram a localização de um estado de transição no plano e um fora do plano, para a reação entre o iodeto e o ozônio em fase gasosa.

Os resultados destas otimizações de geometria TS forneceram o espectro vibracional associado, e, constatou-se somente uma frequência vibracional negativa (autovalor da matriz de constante de força negativo). Essa frequência negativa compreendeu os átomos envolvidos na reação, ou seja, relaciona-se aos reagentes e produtos. Com isso, pode-se confirmar que os cálculos para multiplicidade 3 em fase gasosa, atenderam aos requisitos de um possível estado de transição.

9.2. MULTIPLICIDADE 1

Tendo em vista que não foi possível a localização de estados de transição para a multiplicidade de spin igual a um, os cálculos de coordenadas intrínsecas de reação não puderam ser realizados.

10. CAMINHOS DA REAÇÃO

Os cálculos realizados até aqui permitiram a identificação de três possíveis caminhos para esta reação em fase gasosa, considerando os produtos em seus respectivos estados fundamentais, onde IO^- apresenta estado fundamental singlete, e O_2 , estado fundamental tripleto.

Ao longo dos caminhos, otimizações de geometria foram executadas para os reagentes, produtos, complexos de van der Waals e estados de transição, utilizando o método do funcional de densidade, aliado ao funcional B3LYP e a base G (Def2-tZVP).

O primeiro caminho proposto para a reação entre o ozônio e o iodeto é apresentado através das Reações 26, 27, 28 e 29, considerando as reações acontecendo no plano. As energias

absolutas (E_h) e as energias relativas (E_{rel}) obtidas ao longo das trajetórias de reação, são apontadas na Tabela 29.

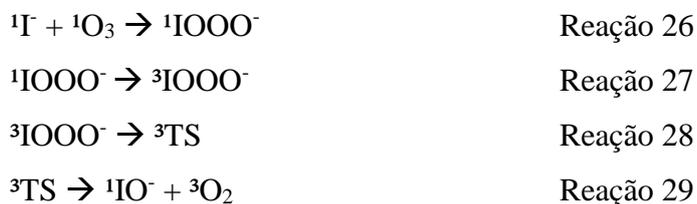
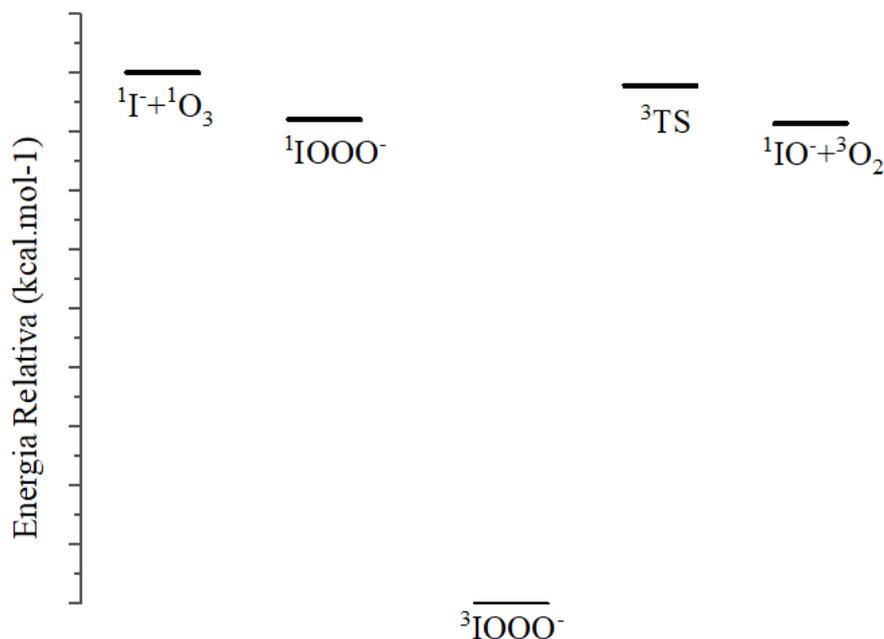


Tabela 29 – Energia absoluta (E_h) e energia relativa (kcal.mol⁻¹) dos reagentes, produtos, complexos de van der Waals e estados de transição da reação entre o ozônio e o iodeto, para o caminho 1, no plano.

Caminho 1 - No Plano		
	Energia Absoluta (E_h)	E_{rel} (kcal.mol ⁻¹)
$^1\Gamma + ^1\text{O}_3$	-523,4088	180,22
$^1\text{IOOO}^-$	-523,4344	164,22
$^3\text{IOOO}^-$	-523,6960	0
^3TS	-523,4159	175,77
$^1\text{IO}^- + ^3\text{O}_2$	-523,4364	162,90

Diante dos resultados apresentados, o caminho 1 proposto para a reação inicia-se com ambos os reagentes no estado singleto, estado fundamental tanto do ozônio quanto do iodeto. No passo seguinte um complexo de van der Waals é formado, com multiplicidade 1, seguido de uma interconversão, onde ocorre mudança do complexo do estado singleto para o estado tripleto. Posteriormente um estado de transição é formado, levando então aos produtos esperados da reação, $^1\text{IO}^-$ e $^3\text{O}_2$. Para fins de visualização, o caminho 1 proposto para a reação entre o ozônio e o iodeto é apresentado na Figura 79.

Figura 79 - Caminho 1 para a reação entre ozônio e o iodeto em fase gasosa, no plano.



Analisando a Tabela 29 simultaneamente com a figura 79, pode-se notar uma grande diferença de energia entre o complexo de van der Waals no estado tripleto ($^3\text{IOO}^-$) e os demais componentes dessa reação. Neste caso, um estudo mais sofisticado de multiplicidade de spin se faz necessário.

O segundo caminho da reação, é descrito pela sequência de reações (Reações 30, 31, 32 e 33) que revelam a trajetória para este caminho. As energias absolutas e energias relativas dos compostos, obtidas ao longo da reação, são apresentadas na tabela 30.

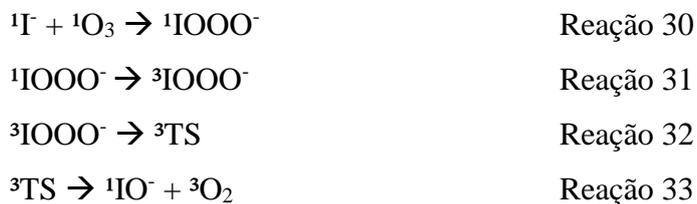
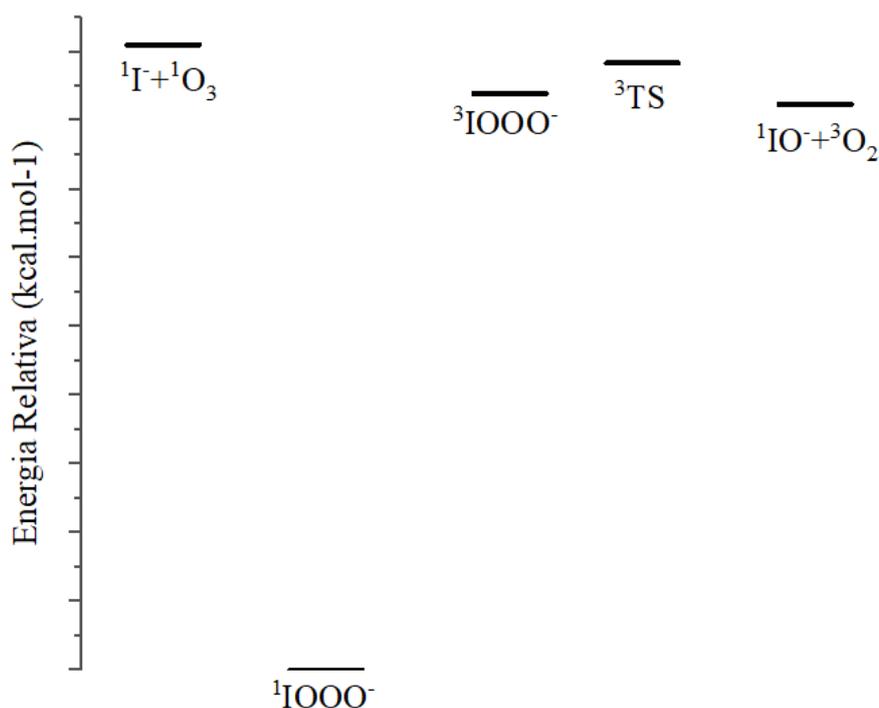


Tabela 30 – Energia absoluta (Eh) e energia relativa (kcal.mol⁻¹) dos reagentes, produtos, complexos de van der Waals e estados de transição da reação entre o ozônio e o iodeto, para o caminho 2, fora do plano.

Caminho 2 - Fora do Plano		
	Energia (hartree)	E _{rel} (kcal.mol ⁻¹)
¹ I+ ¹ O ₃	523,4088	182,04
¹ IOOO ⁻	523,6989	0
³ IOOO ⁻	523,4314	167,86
³ TS	523,4173	176,71
¹ IO ⁻ + ³ O ₂	523,4364	164,72

Com base na Tabela 30 e nas Reações 30, 31, 32 e 33, o segundo caminho proposto para a reação entre o ozônio e o iodeto, acontece fora do plano e inicia-se com reagentes em seus estados fundamentais, ambos no estado singleto. Na etapa seguinte, um complexo de van der Waals no estado singleto é formado, e posteriormente este complexo é excitado passando para um estado tripleto. A reação então se encaminha para um estado de transição, também tripleto, o qual leva a formação dos produtos esperados da reação, IO⁻ e O₂. A Figura 80 apresenta o gráfico de energia relativa (em kcal.mol⁻¹) para o segundo caminho proposto para a reação entre o ozônio e o iodeto.

Figura 80 – Caminho 2 para a reação entre ozônio e o iodeto em fase gasosa, fora plano.



Analisando a Tabela 30 em conjunto com o gráfico apresentado na Figura 80, pode-se observar que ocorre a conversão do complexo de van der Waals do estado singleto para o estado tripleto. Novamente, se faz necessário um estudo mais sofisticado para que se possa discutir essa conversão de multiplicidade de spin.

O terceiro caminho proposto para a reação entre o ozônio e o iodeto é representado através das Reações 34, 35, 36 e 37 e suas energias absolutas e energias relativas são apresentadas na tabela 31.

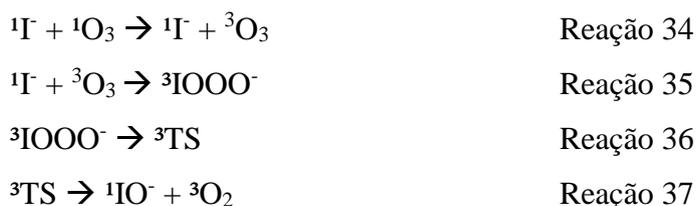
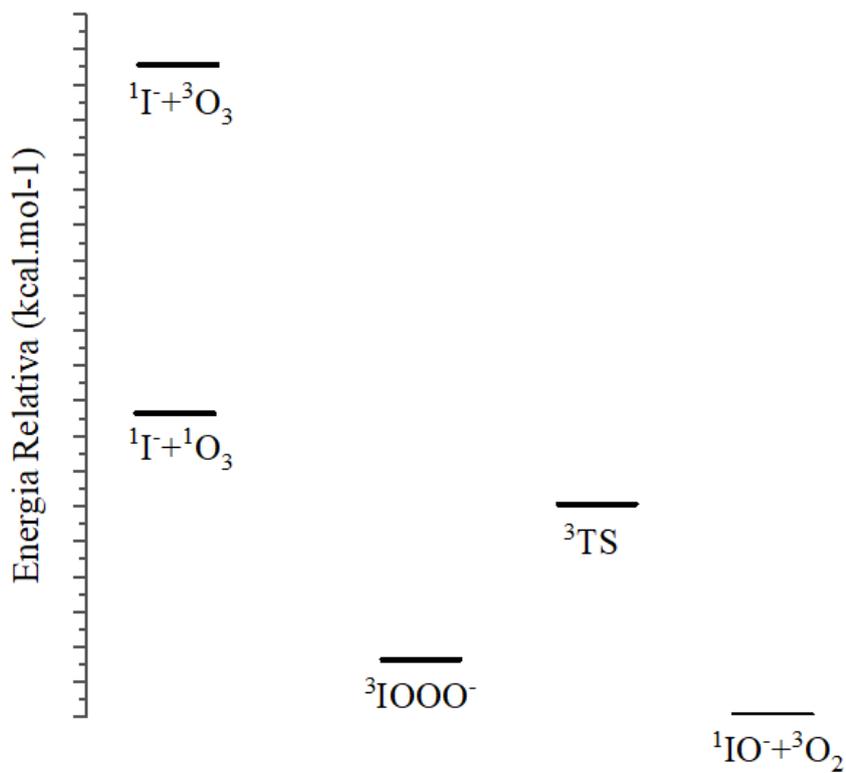


Tabela 31 – Energia absoluta (Eh) e energia relativa (kcal.mol⁻¹) dos reagentes, produtos, complexos de van der Waals e estados de transição da reação entre o ozônio e o iodeto, para o caminho 3, fora do plano.

Caminho 3 – Fora do Plano		
	Energia (hartree)	E _{rel} (kcal.mol ⁻¹)
¹ Γ+ ¹ O ₃	523,4088	17,32
¹ Γ+ ³ O ₃	523,3784	36,4
³ IOOO ⁻	523,4314	3,14
³ TS	523,4173	11,99
¹ IO ⁻ + ³ O ₂	523,4364	0

No caminho 3 para a reação entre o ozônio e o iodeto, considera-se que, ainda nos reagentes o ozônio seja excitado, indo de seu estado fundamental singleto para seu estado excitado tripleto. A etapa seguinte leva a um complexo de van der Waals, fora do plano, com multiplicidade 3. Em seguida, a reação passa por um estado de transição também tripleto, o qual leva a formação dos produtos da reação, IO⁻ em seu estado fundamental singleto, e O₂ em seu estado fundamental tripleto. Este caminho pode ser visualizado no gráfico de energia relativa apresentado na Figura 81.

Figura 81– Caminho 3 para a reação entre ozônio e o iodeto em fase gasosa, fora plano.



O caminho 3, apresentado na figura 80, mostra a conversão ainda nos reagentes. Uma justificativa para a excitação do ozônio, seria a incidência de radiação ultravioleta, fazendo com que a conversão do estado singleto para o estado tripleto ocorra rapidamente.

A fotoexcitação do ozônio é difundida na literatura, sendo energeticamente favorável, o que a torna uma etapa viável para dar continuidade a reação. Esta excitação por sua vez proporcionaria a obtenção de produtos em seus respectivos estados fundamentais (GLADICH et al., 2015)(TYRRELL; KAR, 2001)(LI et al., 2002).

11. CONCLUSÃO

Buscou-se através da abordagem teórica realizada neste trabalho, compreender a reação entre ozônio e iodeto. Os resultados obtidos podem agora ser comparados com o trabalho de GÁLVEZ et al., 2016.

Os funcionais e funções de base que foram utilizados neste trabalho são bastante utilizados na literatura, e dois dos funcionais utilizados (B3LYP e M06L) são conhecidos por apresentarem grande acurácia em cálculos de estado de transição.

A comparação dos resultados para os conjuntos funcional/base apontou uma maior eficiência para o funcional B3LYP associado a base G, indicando que este conjunto foi melhor para o sistema de um modo geral, devido ao baixo custo computacional do método aliado a eficiência da base Def2-TZVP, uma vez que esta base trata todos os átomos a um mesmo nível, eliminando a necessidade dos cálculos de correção de erros de base.

Diferentemente dos resultados obtidos por GÁLVEZ et al., 2016, não foi localizado nenhum intermediário para a reação entre ozônio e iodeto. Entretanto, ao invés de intermediários, foram localizados complexos de van der Waals, caracterizados pela grande distância do iodo com qualquer átomo de oxigênio presente na molécula de ozônio.

Através dos cálculos de SCAN rígido empregando o funcional B3LYP, em fase gasosa, foi possível localizar um complexo de van der Waals no plano e um fora do plano para o estado tripleto e um complexo fora do plano e um no plano para o estado singleto.

Repetindo-se estes cálculos de SCAN, considerando-se a água como solvente, no estado tripleto, foi possível localizar apenas um complexo de van der Waals, no estado singleto também só foi possível a localização de um complexo.

Os resultados de varredura (SCAN rígido) mostram que os caminhos percorridos não representam o caminho real da reação, levando direto ao produto da reação, não permitindo a localização de quaisquer intermediários ou estado de transição neste caminho.

Assim como Gálvez e colaboradores, este trabalho possibilitou a localização de estados de transição para a reação. Isto foi possível devido aos cálculos de coordenada intrínseca da reação, que permitiram a localização de dois estados de transição tripleto. Não foi possível a localização de estados de transição para multiplicidade 1.

Como conclusão, três caminhos podem ser imaginados para a reação entre iodeto e ozônio. O primeiro caminho ocorre a partir da excitação dos complexos de van der Waals, passando do estado singleto, de maior energia, para um estado tripleto, de menor energia,

seguido de um estado de transição, tripleto, onde a reação segue para a formação dos produtos, IO⁻ (singleto) e O₂ (tripleto).

O segundo caminho também considera a excitação dos complexos de van der Waals, porém, desta vez, passando do estado singleto, de menor energia, para um estado tripleto de maior energia, seguido de um estado de transição, tripleto, antes de originar os produtos da reação, IO⁻ (singleto) e O₂ (tripleto).

O terceiro caminho considera que a excitação ocorra ainda nos reagentes, onde, o ozônio passa do seu estado fundamental singleto para um estado excitado tripleto. A reação passaria ainda por um estado de transição antes de dar origem aos produtos IO⁻ (singleto) e O₂ (tripleto).

Contudo, apesar dos caminhos destacados neste trabalho, cabe ressaltar que os caminhos para esta reação são inúmeros.

12. REFERÊNCIAS

- ALLEN, J. Ultraviolet Radiation: How It Affects Life on Earth : Feature Articles. 2001.
- ARRUDA, P. M.; CANAL NETO, A.; JORGE, F. E. Some considerations about Gaussian basis sets for electric property calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 109, n. 6, p. 1189–1199, 2009.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. **Quanta, matter, and change : a molecular approach to physical chemistry**. 5 edition ed. Oxford University Press, 2009.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4ª edição ed. .
- BALOGH, T. S. et al. Ultraviolet radiation protection: current available resources in photoprotection. **Anais brasileiros de dermatologia**, v. 86, n. 4, p. 732–42, 2011.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.
- BING, D. et al. Ab initio study on the reaction mechanism of ozone with bromine atom. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 107, n. 5, p. 1085–1091, 2007.
- BOTKIN, D.; KELLER, E. A. **Ciência ambiental : terra, um planeta vivo**. 7ª Edição ed.
- BOYS, S. F. Molecular System Calculation for the Stationary States of Any Electronic Wave Functions. I. A General Method of. 1950.
- CAPELLE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. 2006.
- CARPENTER, L. J. et al. Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine. **Nature Geoscience**, v. 6, n. 2, p. 108–111, 2013.
- CASTRO, L. et al. A DFT study of the reactions of O₃ with Hg⁰ or Br⁻. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 35, p. 5708–5711, 2009.
- COSSI, M. et al. Polarizable dielectric model of solvation with inclusion of charge penetration effects. **The Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 13, p. 5691–5701, 2001.
- CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry Theories and Models Second Edition**. John Wiley & Sons Ltd: New York, 2004.
- CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra, and Dynamics. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 8, p. 2161–2200, 1999.
- DENG, L.; ZIEGLER, T. The determination of intrinsic reaction coordinates by density functional theory. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 731–765, 1994.
- DIAS, A. A. C.; NETO, A. V. A.; MILTÃO, M. S. R. A ATMOSFERA TERRESTRE: COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA. **Fundação José Carvalho**, p. 21–40, 2007.
- DIBBLE, T. S.; FRANCISCO, J. S. Ab Initio Study of the Structure, Binding Energy, and Vibrations of the HOCl-H₂O Complex. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 7, p. 1919–1922, 1995.

- DUTRA, E. G.; FIORAVANTE, E. F.; FERREIRA, F. D. Emissão veicular e o ozônio troposférico na região metropolitana de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. p. 29–33, 2009.
- FORESMAN, J. B.; FRISCH, AE.; GAUSSIAN, I. **Exploring chemistry with electronic structure methods**. Gaussian, Inc, 1996.
- FRANCL, M. M. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. **The Journal of Chemical Physics**, v. 77, p. 3654, 1982.
- FUKUI, K. The path of chemical reactions - the IRC approach. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, n. 12, p. 363–368, 1981.
- GÁLVEZ, Ó. et al. A theoretical study on the reaction of ozone with aqueous iodide. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 11, p. 7651–7660, 2016.
- GILLES, M. K.; POLAK, M. L.; LINEBERGER, W. C. Photoelectron spectroscopy of IO-. **Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 6, p. 4723–4724, 1991.
- GLADICH, I. et al. Ab initio study of the reaction of ozone with bromide ion. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 19, p. 4482–4488, 2015.
- GÓMEZ MARTÍN, J. C. et al. On the mechanism of iodine oxide particle formation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 37, p. 15612, 2013.
- HALL, G. G. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 205, n. 1083, p. 541–552, 1951.
- HAMEKA, H. F. **Advanced quantum chemistry :Theory of interactions between molecules and electromagnetic fields**. Addison Wesley Pub. Co., 1965.
- HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972.
- HEYD, J. et al. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 17, p. 174101, 2005.
- HOFFMANN, T.; O'DOWD, C. D.; SEINFELD, J. H. Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production. **Geophysical Research Letters**, v. 28, n. 10, p. 1949–1952, 2001.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Eletron Gas. **Physical Review**, v. 136, 3B, n. 1962, 1964.
- HUBER, K.-P.; HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure**. New York: Van Nostrand, 1979.
- HWANG, D.; MEBEL, A. M. Ab initio study on the reaction mechanism of ozone with the chlorine atom. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 24, p. 10847, 1998.
- ISAKSEN, I. S. A. et al. Atmospheric composition change: Climate–Chemistry interactions. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 33, p. 5138–5192, 2009.

- JENSEN, J. H. **Molecular modeling basics**. [s.l.] Taylor & Francis, 2010.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory..** v. 3
- KOZUCH, S.; MARTIN, J. M. L. Halogen bonds: Benchmarks and theoretical analysis. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 4, p. 1918–1931, 2013.
- KRUPA, S. V; MANNING, W. J. Atmospheric ozone: Formation and effects on vegetation. **Environmental Pollution**, v. 50, n. 1–2, p. 101–137, 1988.
- LEAL, R. C. et al. A Química Quântica na compreensão de teorias de Química Orgânica. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1211–1215, 2010.
- LEE; YANG; PARR. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical review. B, Condensed matter**, v. 37, n. 2, p. 785–789,. 1988.
- LEVINE, I. N. Quantum chemistry, 4th Edition. **Journal of Chemical Education**, v. 70, n. 5, p. A145, 1993.
- LIBES, S. M. **Introduction to marine biogeochemistry**. [s.l.] Elsevier/Academic, 2009.
- LUCAS, R. et al. **Solar Ultraviolet Radiation: Global burden of disease from solar ultraviolet radiation**. Geneva, Switzerland.: World Health Organization, Public Health and the Environment, 2006.
- MACÊDO, J. A. B. **Introdução a Química Ambiental: Química & Meio Ambiente & Sociedade**. 2ª edição ed.
- MAHAJAN, A. S. et al. Measurement and modelling of tropospheric reactive halogen species over the tropical Atlantic Ocean. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 10, p. 4611–4624, 2010.
- MARQUES, M. A. L.; OLIVEIRA, M. J. T.; BURNUS, T. Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory. **Computer Physics Communications**, v. 183, n. 10, p. 2272–2281, 2012.
- MELO, E. B. DE. Estudos teóricos (modelagem molecular e QSAR) de inibidores de HIV-1 integrase. p. 246, 2009.
- MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. **Nature**, v. 249, p. 810–812, 1974.
- MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. Editora Livraria da Física, 2007.
- NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION (EUA) (NASA). **NASA Ozone Watch: Latest status of ozone**. Disponível em: <<https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/>>. Acesso em: 26 de abril de 2018.
- ORDÓÑEZ, C. et al. Bromine and iodine chemistry in a global chemistry-climate model: description and evaluation of very short-lived oceanic sources. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 11, n. 10, p. 27421–27474, 2011.
- PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Oxford

University Press, 1989.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.

PERDEW, J. P. et al. Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 15, p. 6898–6911, 2004.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981.

PEREIRA, A. M. Estudo Ab-Initio E Dft Das Nitrosaminas. p. 99, 2008.

READ, K. A. et al. Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean. **Nature**, v. 453, n. 7199, p. 1232–5, 2008.

ROCHA, J.; ROSA, A.; CARDOSO, A. **Introdução à química ambiental**.

ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 2, p. 69–89, 1951.

SAIZ-LOPEZ, A. et al. Boundary layer halogens in coastal Antarctica. **Science (New York, N.Y.)**, v. 317, n. 5836, p. 348–51, 2007.

SAIZ-LOPEZ, A. et al. Atmospheric Chemistry of Iodine. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 6, p. 1862–1868, 2012.

SAKAMOTO, Y. et al. Direct Emission of I₂ Molecule and IO Radical from the Heterogeneous Reactions of Gaseous Ozone with Aqueous Potassium Iodide Solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 27, p. 7707–7713, 2009.

SANTOS, C. M. P. et al. Geometrical and vibrational DFT studies of HOBr·(H₂O)_n clusters (n = 1–4). **Canadian Journal of Chemistry**, v. 81, n. 9, p. 961–970, 2003.

SANTOS, C. M. P. et al. An ab initio correlated study of the potential energy surface for the HOBr.H₂O complex. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 1, p. 141–148, 2004.

SANTOS, M. N. M. S. B. E. Composição Química E Estrutura Da Atmosfera Terrestre. p. 26, 2008.

SEINFELD, J. H. **Urban Air Pollution: State of the Science**.

SILLANPÄÄ, A. et al. From Problem to Solution - CSC's Chemistry Modeling Guide. **CSC - Scientific Computing Ltd.**, 2008.

SIMPSON, W. R. et al. Tropospheric Halogen Chemistry: Sources, Cycling, and Impacts. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 10, p. 4035–4062, 2015.

SLATER, J. C. Note on Hartree's Method. **Physical Review**, v. 35, n. 2, p. 210–211, 1930.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **QUÍMICA AMBIENTAL**. 2^a edição ed.

- STOLARSKI, R. S.; CICERONE, R. J. Stratospheric Chlorine: a Possible Sink for Ozone. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 52, n. 8, p. 1610–1615, 1974.
- TOMASI, J.; PERSICO, M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 7, p. 2027–2094, 1994.
- TYRRELL, J.; KAR, T. A Study of the Mechanism of the Reaction between Ozone and the Chlorine Atom Using Density Functional Theory. **J. Phys. Chem. A**, v. 105, p. 4065–4070, 2001.
- TYUTEREV, V. et al. Determination of the Effective Ground State Potential Energy Function of Ozone from High-Resolution Infrared Spectra. **Journal of molecular spectroscopy**, v. 198, n. 1, p. 57–76, 1999.
- VAN DER LEUN, J. C. The ozone layer. **Photodermatology, Photoimmunology and Photomedicine**, v. 20, n. 4, p. 159–162, 2004.
- VARANDAS, A. J. C.; ZHANG, L. OH(v)+O₃: Does chemical reaction dominate over non-reactive quenching? **Chemical Physics Letters**, v. 340, n. 1–2, p. 62–70, 2001.
- VON GLASOW, R.; CRUTZEN, P. J. Tropospheric Halogen Chemistry. In: **Treatise on Geochemistry**. p. 1–67, 2003.
- VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.
- WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. **Atmospheric Science: An Introductory Survey**.
- WANG, W.; HOBZA, P. Origin of the X–Hal (Hal = Cl, Br) Bond-Length Change in the Halogen-Bonded Complexes. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 17, p. 4114–4119, 2008.
- WANG, Y.; PERDEW, J. P. Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit. **Physical Review B**, v. 43, n. 11, p. 8911–8916, 1991.
- WHITEHEAD, D. C. The distribution and transformations of iodine in the environment. **Environment International**, v. 10, n. 4, p. 321–339, 1984.
- WHO. Air Quality Guidelines for Europe. v. 2^a Edição, 2000.
- YANG, X. et al. Tropospheric bromine chemistry and its impacts on ozone: A model study. **Journal of Geophysical Research**, v. 110, n. 23, p. 23311, 2005.
- ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 19, p. 194101, 2006.
- ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008.
- ZIEGLER, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics

and dynamics. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 651–667, 1991.