



**Universidade Federal de Pernambuco**

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

**José Carlos de Freitas Paula**

**MECANISMO DE FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DA  
MOLÉCULA DE O<sub>4</sub>**

Dissertação submetida como  
requerimento para obtenção do  
grau de mestre em Química pela  
Universidade Federal de  
Pernambuco.

**Recife**

**2002**

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

---

*Prof. Antônio Carlos Pavão*  
(Orientador)  
Departamento de Química Fundamental - UFPE

---

*Prof. João Bosco Paraiso da Silva*  
Departamento de Química Fundamental - UFPE

---

*Prof. Rogério Custódio*  
Instituto de Química - UNICAMP

***"Mecanismo de Formação e Estabilidade da Molécula de O<sub>4</sub>"***

*por*

***José Carlos de Freitas Paula***

Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química Fundamental  
Recife - PE - Brasil  
15 de Maio de 2002

**Dedico este trabalho a Deus, à minha mãe e meus irmãos.**

## **Agradecimentos**

Ao Professor Dr. Antonio Carlos Pavão, pela credibilidade, ensinamentos e incentivo. Obrigado “Paivão”.

Ao meu pai, pela educação e valorização do conhecimento.

À minha querida Acácia, pelo companheirismo, apoio e incentivo.

Minha profunda gratidão à D. Júlia, Sr. Lucas, Elaine, Karina e Carminha, pela acolhida e apoio imprescindíveis no curso desta caminhada.

Ao corpo docente do DQF-UFPE, pela valiosa contribuição em minha formação e exemplos de dedicação ao ensino e à pesquisa, em especial aos professores J. Bosco e R. Longo por ter-me dispensado vários minutos do seu precioso tempo.

Ao professor Rogério Custódio do IQ-UNICAMP pela atenção, apoio nos cálculos CASSCF.

Ao professor José Luis do IQ-UFBA, pelas ricas discussões e colaboração.

Ao amigo Francislê pela sua decisiva contribuição no início desta jornada.

Aos prof<sup>es</sup> Marcelo, Rejane, Angela, Naira, Edênia e Luciano do DQ-UFRPE.

Aos colegas do grupo de Química Quântica do prof<sup>o</sup> Pavão, do qual faço parte, e aos demais colegas de pós-graduação pelo apoio e espírito de solidariedade.

Aos funcionários e técnicos do DQF-UFPE, em especial Maurílio, Ricardo e Dirce.

Aos meus irmãos Henrique, Borromeu, Anna, Elvira, Juliana e Elizângela pelo grande incentivo e apoio vigilantes.

À D. Maria de Lourdes, por ter-me ensinado a respeitar e amar as pessoas ao meu redor.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro da bolsa de mestrado.

A Deus, responsável maior por estas linhas.

**ÍNDICE**

	Página
<b>RESUMO</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>1. DESAFIOS DA MOLÉCULA DE O<sub>4</sub></b>	<b>3</b>
1.1. Da <i>Invenção</i> do Oxigênio à Molécula de O <sub>4</sub>	3
1.2. Investigações experimentais e teóricas sobre a molécula de O <sub>4</sub>	8
1.3. Estudo da Molécula de O <sub>4</sub>	11
<b>2. PROCEDIMENTO TEÓRICO</b>	<b>14</b>
2.1. Equação de Schrödinger	14
2.2. Aproximação de Born-Oppenheimer	16
2.3. Teoria do Orbital Molecular	18
2.4. Conjuntos de Funções de Base	21
2.5. Método Variacional e Teoria de Hartree-Fock	27
2.6. Interação de Configuração e Espaço Ativo Completo	31
2.7. Teoria da Ressonância Ligação de Valência	35
2.8. Detalhes Computacionais	37
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
3.1. Estado Magnético do O <sub>4</sub>	39
3.2. Energia de Dissociação do O <sub>4</sub>	40
3.3. Mecanismo RVB de Formação do O <sub>4</sub>	46
3.4. Energia de Ativação	47
<b>4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>52</b>

## Resumo

A ausência de uma descrição teórica e experimental conclusiva sobre a geometria e estabilidade do tetracicloxiênio ( $O_4$ ) motivou o presente trabalho de Mestrado. Inicialmente aplicamos métodos interação de configuração (QCISD(T)) para determinar o grupo pontual de simetria e estado de spin da molécula. Em seguida utilizamos cálculos *ab initio* sofisticados do tipo CASSCF, incluindo teoria de perturbação, correção do erro de superposição de bases e diversos conjuntos de funções base, para tratar com mais precisão o estado de spin da molécula, sua geometria e estabilidade. Os valores da energia de dissociação e distâncias de ligação estão numa concordância muito boa com os dados experimentais mais recentes. Também desenvolvemos um mecanismo para a reação  $2 O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_4(D_{2h}, ^1A_1)$  baseado na teoria da ressonância não-sincronizada das ligações químicas (RVB) de Pauling. Construimos uma curva de potencial para a reação de dimerização e determinamos a energia de ativação para esta reação, um resultado pioneiro para este sistema.

## Abstract

The quest for a detailed theoretical description of the geometry and stability of tetracycloxygen ( $O_4$ ) is the reason of the present work. The configuration interaction method (QCISD(T)) is used to determine the symmetry group and spin state of  $O_4$ . Sophisticated *ab initio* CASSCF calculations are performed, including perturbation theory, basis sets superposition error correction and several basis sets, in order to determine the molecular geometry and the stability of the  $O_4$  molecule. The calculated  $O_4$  ( $D_{2h}, ^1A_1$ )  $\rightarrow$   $2 O_2(^3\Sigma_g^-)$  dissociation energy and  $O_4$  bond lengths are in good agreement with recent experimental data. Based on Pauling's unsynchronized resonating-valence-bond theory (RVB), a reaction mechanism of  $O_4$  formation from two  $O_2$  molecules is proposed. The potential energy curve and the activation energy for this dimerization reaction are determined, being pioneer results for such system.

# CAPÍTULO 1

---

## DESAFIOS DA MOLÉCULA DE O<sub>4</sub>

### 1.1 Da *Invenção* do Oxigênio à Molécula de O<sub>4</sub>

O estudo da molécula de O<sub>4</sub> nos remete à história do Oxigênio e sua importância no desenvolvimento das teorias químicas modernas. Georg Ernst Stahl (1660 - 1734) despertava vivos debates nas rodas de cientistas parisienses com a idéia de que o fenômeno da combustão se assemelhava ao da corrosão dos metais fazendo uso de uma nova teoria: *O metal queima (lentamente). A corrosão provoca a perda de seu flogisto, leve e volátil, enquanto na combustão o carvão perde a terra. A única diferença é que, no caso do metal, há possibilidade de volta ao estado primitivo pela reabsorção do flogisto*<sup>1</sup>. Foi sob o signo do flogisto que Carl Scheele (1742-1786) isolou pela primeira vez, por volta de 1774, o oxigênio (Feuerluft, ar de fogo): *O Feuerluft é capaz de absorver o flogisto dos corpos que o possuem em abundância, como a limalha, e a união com o flogisto permitem-lhe escapar do recinto, que fica somente o Verdobeneluft, ar corrompido, viciado no qual morrem os ratos. O Feuerluft é um ar que unido ao flogisto dá o fogo-calor*<sup>1</sup>. Paralelamente a Scheele o químico inglês Joseph Priestley, identificou o oxigênio em 1774. Priestley, diferentemente de Scheele, tinha um laboratório muito equipado e uma ligação profissional com a realização de seus experimentos. Isolou e identificou várias espécies de gases como gás sulfúrico, gás clorídrico, gás amoníaco, etc. Cada ar isolado era caracterizado por

um certo número de reações e entre estes testes Priestley utilizava sempre uma planta ou um animal dentro de uma campânula cheia do novo ar. Quando isolou o oxigênio, da mesma forma que Scheele, com óxido de mercúrio, não o caracterizou com um teste de respiração e o declara, inicialmente, como irrespirável. Também é um ar solúvel em água e torna mais brilhante a chama de uma vela. Priestley e Lavoisier se encontraram em Paris em 1774. Este último, que já conhecia as experiências de Scheele, refez a experiência de Priestley com o intuito de saber se existem diferentes tipos de ar e concluiu que o ar deflogisticado é a porção mais pura do ar atmosférico. Por fim Lavoisier substituiu a interpretação do fenômeno descoberto por seus colegas e propôs uma leitura teórica destes fenômenos, a renomeação e a redefinição destes ares sem o apelo do flogisto. Assim, de acordo com o Professor Ricardo de Carvalho Ferreira em suas aulas: *-Lavoisier inventou o oxigênio.*

Atualmente as propriedades químicas, físicas e o paramagnetismo do oxigênio molecular são bastante caracterizados. Em seu estado de mais baixa energia ( $^3\Sigma_g^-$ ), o oxigênio possui dois elétrons desemparelhados. Isto é facilmente explicado pela teoria do orbital molecular com seus orbitais  $\pi$  degenerados. O diagrama dos orbitais moleculares para o oxigênio e seus possíveis produtos de redução, superóxido ( $O_2^-$ ) e peróxido ( $O_2^{2-}$ ) são dados na Figura 1, juntamente com as configurações dos estados excitados  $^1\Delta_g$  e  $^1\Sigma_g$ , os quais estão 22,54 e 36,92 kcal/mol acima do estado fundamental, respectivamente<sup>2</sup>. Quando a molécula de oxigênio sofre redução, estes elétrons são fornecidos aos orbitais

moleculares  $\pi$  antiligantes com diminuição na ordem de ligação de 2 para 1,5 e 1, quando o  $O_2$  é reduzido para  $O_2^-$  e  $O_2^{2-}$ , respectivamente. Quatro elétrons ao todo podem ser adicionados todos em orbitais antiligantes e neste caso a ordem de ligação é zero e forma o óxido. A redução na ordem de ligação está associada ao aumento no comprimento da ligação O—O e uma diminuição na frequência de estiramento,  $\nu_{O-O}$ , o que dá boas orientações para a avaliação do grau de transferência dos elétrons de um metal para o oxigênio. Estes estão resumidos na tabela 1.

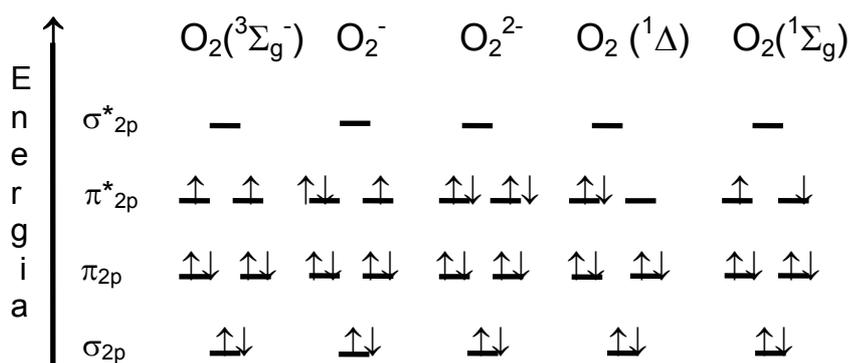


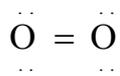
Figura 1: Esquema dos Orbitais Moleculares para  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$  e estados excitados de  $O_2$ .

Tabela 1: Estados de oxidação para o  $O_2$ ,  $O_2^-$  e  $O_2^{2-}$ .

	$O_2$	$O_2^-$	$O_2^{2-}$
Ordem de ligação	2	1,5	1
Comprimento de Ligação (Å)	1,21	1,28	1,49
$\nu_{O-O}$ ( $cm^{-1}$ )	1560	1150 - 1100	850 - 740

Uma das propriedades mais características do oxigênio é seu pronunciado paramagnetismo, que se dá pela presença de dois elétrons desemparelhados de

acordo com a figura 1. Este paramagnetismo certamente não poderia ser previsto pela simples teoria dos octetos de Lewis. A estrutura mais simples com oito elétrons ao redor de cada átomo corresponde a uma molécula diamagnética,



Mas, utilizando-se a teoria dos orbitais moleculares conseguiremos explicação para o aparecimento de dois elétrons desemparelhados. Analisando a figura 1 percebemos que os dois últimos elétrons, pelo princípio da exclusão de Pauli, entram em orbitais  $\pi_p^*$  separadamente tornando a molécula paramagnética. E como há oito elétrons ligantes e quatro anti-ligantes a ordem de ligação é dois e a molécula possui dupla ligação. O oxigênio molecular absorve a luz na região do vermelho, correspondendo a transição, do estado  $\text{O}_2 (^3\Sigma^-)$  para o estado  $\text{O}_2 (^1\Delta)$ , ao emparelhamento dos dois elétrons isolados. Esta absorção é evidente no oxigênio líquido, que é azul.

Uma primeira referência ao  $\text{O}_4$  encontra-se na “teoria das misturas binárias e soluções concentradas” proposta por Dolezalek em 1910<sup>3</sup>. Em 1932 Wulf<sup>4</sup> numa análise da radiação ultravioleta que incide sobre a superfície terrestre sugere que uma falha observada na região entre 2000 e 2200 Å é devida à absorção do  $\text{O}_4$ , cuja presença depende da densidade de oxigênio. No estudo sobre o magnetismo de uma solução de oxigênio em nitrogênio líquido, nas temperaturas de 64,2K, 70,9K e 77,4K, Lewis<sup>5</sup> em 1924 obteve três curvas, de acordo com a figura 2, onde se percebe a diminuição da susceptibilidade magnética do oxigênio à medida que se aumenta a concentração de  $\text{O}_2$  na mistura:

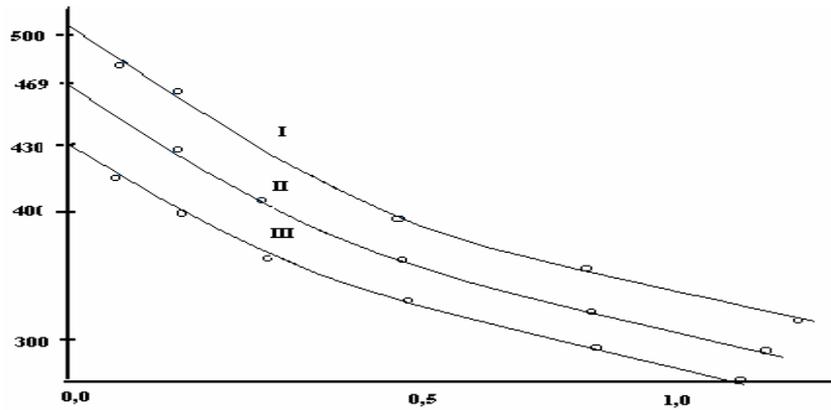


Figura 2: Ordenadas, susceptibilidade magnética por grama de oxigênio (  $\times 10^{-6}$  ). Abscissa, gramas de oxigênio por  $\text{cm}^3$  em mistura de oxigênio e nitrogênio. I: 64,2K; II: 70,9K e III: 77,4K.

A lei de Curie,  $\chi = A/T$ , em que  $\chi$  é a susceptibilidade específica ou susceptibilidade por grama, A é uma constante, e T é a temperatura absoluta, é satisfeita com grande precisão para substâncias paramagnéticas na forma líquida e gasosa, ou seja, mantém-se constante a uma dada temperatura e é inversamente proporcional a esta. No caso do oxigênio, o que foi observado é que  $\chi$  diminui com a diluição do oxigênio na mistura com nitrogênio. Lewis considerou que enquanto os elétrons desemparelhados na molécula de oxigênio são incapazes de “acoplar um com o outro”, são capazes de formar pares ligantes com oxigênio de outra molécula. Com esta suposição Lewis assume que duas moléculas de forma  $\text{O}_2$  podem se combinar, num processo de dimerização, para formar a molécula *Tetracicloxiênio* ( $\text{O}_4$ ), que é saturada magneticamente, ou seja, diamagnética. Sendo assim, podemos assumir que a susceptibilidade do oxigênio é devida apenas ao oxigênio molecular. Com análises termodinâmicas, Lewis estimou uma energia de dissociação completa do  $\text{O}_4$  em  $2 \text{O}_2$  da ordem de

128 cal/mol.

## 1.2. Investigações Experimentais e Teóricas Sobre a Molécula de O<sub>4</sub>

Em 1972, Long e Ewing<sup>6</sup> investigaram o O<sub>4</sub> por espectroscopia de infravermelho, e concluíram que o estado de menor energia para dímero apresenta uma simetria D<sub>2d</sub> e uma distância de aproximadamente 4,8 Å. Estes autores obtiveram uma energia de dissociação de 530 ± 70 cal/mol e ainda sugerem que as moléculas de oxigênio não precisam formar uma ligação covalente clássica, mas apenas formar uma ligação fraca para estabilizar o O<sub>4</sub>, caracterizando, portanto, esta interação no O<sub>4</sub> como uma típica interação de van der Waals. Goodman e Brus<sup>7</sup> fizeram uma análise por espectroscopia eletrônica do dímero de (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> em matriz de Neônio sólido a 4,2 K que indica uma simetria D<sub>2h</sub>. Cálculos SCF/4-31G e SCF-CI/STO-3G realizados por Adamantides *et al*<sup>8</sup> apontam para um estado metaestável <sup>1</sup>A<sub>1</sub>, com distância de ligação 1,4 Å, correspondendo a um grupo de simetria D<sub>2d</sub>. Também, Feng e Novaro<sup>9</sup> realizaram cálculos HF sobre diferentes geometrias de clusters de O<sub>3</sub>, S<sub>3</sub>, O<sub>4</sub> e S<sub>4</sub> e mostraram que o oxigênio e o enxofre apresentam comportamento bastante diferentes com relação à formação de clusters. Também concluíram que O<sub>3</sub> possui simetria C<sub>2v</sub> enquanto o S<sub>3</sub> apresenta simetria D<sub>3h</sub>. O O<sub>4</sub> não pode formar uma estrutura com comprimentos de ligação aproximadamente iguais devido à interação de três-corpos, enquanto o S<sub>4</sub> pode formar várias destas estruturas como círculos com simetria D<sub>4h</sub> (quadrado) ou simetria D<sub>2d</sub> (torcido), cadeias cis

ou trans e também cadeias ramificadas, dentre os quais o ciclo  $D_{4h}$  é mais estável que a estrutura de cadeia ou ramificada. Uma análise das energias dos clusters nos fornece uma explicação convincente destas diferenças, mostrando por exemplo que a repulsão de três corpos torna o  $O_4$  instável, enquanto o efeito de três corpos torna-se atrativa para o  $S_4$ .

Pavão *et al*<sup>10</sup> realizaram cálculos de orbitais moleculares MCSCF com funções de base 6-31G mais polarização, e mostraram que a estrutura  $D_{2h}$  para a molécula de  $O_4$  é mais estável que a estrutura  $D_{4h}$ . A energia de dissociação em duas moléculas de oxigênio no seu estado fundamental ( $O_2 \ ^3\Sigma_g^-$ ) é de 183 cal/mol em boa concordância com o valor previsto por Lewis. Conjuntos de bases *single-zeta* e *double-zeta* foram usados por Harcourt<sup>11</sup> para examinar algumas teorias da origem da estabilidade do isômero  $D_{2h}$  de  $O_4$ , utilizando procedimentos *ab initio* via a chamada teoria da ligação de valência (VB). Com estes conjuntos de bases, a ressonância entre as estruturas de ligação de valência tipo covalente (isto é,  $O \cdot \cdot O$ ), não leva à estabilização do dímero em relação aos monômeros separados. Quando conjuntos de bases de mesmo tamanho são usados para construir funções de onda para estruturas covalentes, iônicas e ressonância covalente-iônica (isto é,  $O_2 \dots O_2 \leftrightarrow O_2^+ \dots O_2^- \leftrightarrow O_2^- \dots O_2^+$ ), os resultados mostram-se insuficiente para estabilizar o dímero. Sem considerar o erro de superposição de base (BSSE), a estabilidade é obtida quando a base é aumentada com inclusão de estruturas iônicas e funções de meia-ligação<sup>11</sup>. Harcourt e Pyper obtiveram resultados de alguns cálculos VB com conjuntos de bases mínimas e uma meia ligação num orbital molecular anti-ligante ( $\pi_m^*$ ) incluído, para o isômero  $D_{2h}$  do  $O_4$ .

As excitações no plano  $\pi_m^* \leftarrow \pi^*$  descrevem a transferência de carga por cada monômero, enquanto as excitações  $\pi^* \leftarrow \pi$  sobre cada monômero descrevem parcialmente as atrações dispersivas intermoleculares. Destes resultados concluíram que as interações de transferência de carga por si só são insuficientes para estabilizar o dímero com multiplicidade de spin  $M = 1$  e simetria  $D_{2h}$  relativo aos dois monômeros quando a correção BSSE é incluída. A inclusão de ambas, transferência de carga e termos de dispersão, produz uma estimativa de 40 cal/mol para a energia de ligação ( $D_e$ ) a uma distância de equilíbrio ( $R_e$ ) de  $3,29 \text{ \AA}$ <sup>12</sup>.

Recentemente Aquilanti *et al.*<sup>13</sup> realizaram experimento de espalhamento de feixe molecular com moléculas de oxigênio. A integral da seção de choque foi medida como uma função da energia de colisão com o controle do alinhamento molecular. A baixa energia de colisão e a alta resolução angular permitem uma boa sondagem das interações intermoleculares. Esta primeira caracterização experimental das interações resultou em um estado singleto com energia de ligação de 392,02 cal/mol para a geometria mais estável do dímero, estando as duas moléculas paralelas a uma distância de  $3,56 \text{ \AA}$ . Também as separações entre superfícies singleto, tripleto e quinteto foram obtidas, e a representação total de sua dependência angular é relatada originalmente por uma forma funcional de expansão harmônica para interação diátomo-diátomo. Estes resultados indicam que a maioria das ligações nos dímeros vem de forças de van der Waals, mas a contribuição de spin neste sistema camada-aberta/camada-aberta não são desprezíveis (~15% da componente de van der Waals da interação)<sup>13</sup>. A

velocidade de relaxação vibracional na colisão entre duas moléculas de  $O_2$ , com uma molécula no estado vibracional altamente excitado, foi desenvolvido por métodos ab initio por Hernández et al<sup>14</sup>. As velocidades de relaxação calculadas estão em boa concordância com aquelas obtidas experimentalmente por  $8 < v < 26$ , mas falha ao reproduzir o nítido aumento observado experimentalmente para  $v > 26$  indicando o início de um novo mecanismo de relaxação. Uma nova superfície de energia potencial construída com funções de onda contraídas, e método de interação de configuração, para a reação  $O_2 (X^3\Sigma_g^-, v) + O_2 (X^3\Sigma_g^-, v=0) \rightarrow O_3 (X^1A_1) + O (^3P)$  com  $v > 20$ . As probabilidades de reação vibracionais estado-a-estado são constantes calculadas com teoria 2D dimensionalmente reduzida e são muito pequenas. Sugerindo que a reação de formação de ozônio não é significativa na colisão  $O_2 (X^3\Sigma_g^-, v) + O_2 (X^3\Sigma_g^-, v)$  mas, é mais provável que a formação do  $O_4$  através desta colisão entre dois  $O_2$ . Hernández et al ainda apontam para a necessidade de uma melhor investigação experimental e teórica para esclarecer este aspecto.

### 1.3 Estudo da Molécula de $O_4$

Desde o estudo realizado por Lewis em 1924<sup>5</sup> até os dias atuais foram realizadas várias investigações experimentais e teóricas sobre o dímero de  $O_2$ . Contudo ainda existem controvérsias acerca da geometria e energia de ligação da molécula de  $O_4$ <sup>3-14</sup>. O principal objetivo deste trabalho é elucidar estas e outras questões sobre o  $O_4$ , utilizando cálculos de orbitais moleculares de alta precisão

já que os valores das energias envolvidas estão dentro da margem de erro dos métodos utilizados na literatura. Outro objetivo é a proposição de um mecanismo de formação para o dímero, aplicando a teoria da ressonância não sincronizada de ligações químicas de Pauling<sup>23</sup> e obter uma curva de energia potencial para a dimerização das moléculas de O<sub>2</sub>. Com esta curva caracterizamos o estado de transição para o processo e determinamos sua energia de ativação.

As evidências experimentais apontam para um dímero (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> de van der Waals com simetria D<sub>2h</sub> e energia de dissociação de aproximadamente 0,5 Kcal/mol<sup>13</sup>. Este valor nos coloca no limite de previsão dos métodos existentes em teoria dos orbitais moleculares e as previsões teóricas ainda criam muitas controvérsias em relação às investigações experimentais. Assim, trata-se de um desafio estudar um sistema de van der Waals como a molécula de O<sub>4</sub>. É necessário um bom tratamento da correlação eletrônica e a utilização (e construção) de funções base suficientemente completas. Neste trabalho testamos bases mínimas, de valência particionada, polarizadas, difusas e bases correlacionadas.

A influência do O<sub>4</sub> em sistemas envolvendo interações entre moléculas de O<sub>2</sub> só foi estudada por Lewis. Seria interessante, por exemplo, estudar a influência do O<sub>4</sub> na química do oxigênio molecular na atmosfera ou na cinética de formação do ozônio estratosférico. Entretanto, para tais estudos é preciso conhecer o mecanismo de interação entre as moléculas de O<sub>2</sub> e construir superfícies de potencial que envolvam a molécula de O<sub>4</sub>. Objetivando contribuir para esta linha de investigação, oferecemos aqui neste trabalho uma descrição

teórica do mecanismo de formação desta molécula. Baseado num mecanismo RVB de transferência de elétron, construímos uma curva de energia potencial e fomos capazes de calcular, pela primeira vez, a energia de ativação para a reação de dimerização do  $O_2$  com a formação de  $O_4$ .

## CAPÍTULO 2

---

### PROCEDIMENTO TEÓRICO

#### 2.1. Equação de Schrödinger

De acordo com a mecânica quântica, a energia e várias propriedades de um estado estacionário de uma molécula podem ser obtidas pela equação de Schrödinger,

$$\hat{H} \Psi = E\Psi \quad (2.0)$$

em que  $\hat{H}$  é o hamiltoniano, um operador diferencial representando a energia total,  $E$  é o valor numérico da energia total e  $\Psi$  é a função de onda sistema.  $\Psi$  depende das coordenadas de todas as partículas e também das coordenadas de spin. O quadrado da função de onda,  $\Psi^2$  (ou  $|\Psi|^2$  se  $\Psi$  é complexo), é interpretado como uma medida da distribuição de probabilidade das partículas na molécula<sup>15</sup>.

O Hamiltoniano  $\hat{H}$ , como a energia na mecânica clássica, é a soma da energia cinética e potencial,

$$\hat{H} = \hat{T} + V \quad (2.1)$$

O operador de energia cinética,  $\hat{T}$ , é uma soma de operadores diferenciais,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (2.2)$$

A soma está sobre todas as partículas  $i$  (núcleos + elétrons) e  $m_i$  é a massa da

partícula  $i$ .  $h$  é a constante de Planck. O operador de energia potencial descreve a interação coulombiana,

$$\hat{V} = \sum_i \sum_{j > i} \left( \frac{e_i e_j}{r_{ij}} \right) \quad (2.3)$$

em que a soma está sobre diferentes pares de partículas  $(i, j)$  com cargas elétricas  $q_i$  e  $q_j$  separadas por uma distância  $r_{ij}$ . Para elétrons,  $q_i = -e$ , enquanto para núcleos com número atômico  $Z$ ,  $q_i = +Z_i e$ , onde  $e$  é a carga fundamental.

O hamiltoniano descrito acima é não-relativístico. Alguns pequenos efeitos magnéticos, por exemplo, acoplamento spin-órbita, interações spin-spin, e assim por diante, são também omitidos neste hamiltoniano; estes são de menor significância na discussão da energia química. Outra restrição é imposta sobre a função de onda. As únicas soluções da equação (2.0) que são aceitas fisicamente são aquelas com simetria apropriada sob a mudança de partículas idênticas. Os elétrons mudam o sinal de suas funções de onda ao mudarem as coordenadas de qualquer par de elétrons. Este é o chamado princípio da anti-simetria.

A equação de Schrödinger para uma dada molécula terá várias soluções, correspondendo a vários estados estacionários. O estado de mais baixa energia é o *estado fundamental*.

## 2.2. Aproximação de Born-Oppenheimer

O primeiro grande passo na simplificação do problema molecular em mecânica quântica é a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares. Esta aproximação é possível devido ao fato de que a massa nuclear é muito maior que a massa dos elétrons, e, portanto, o núcleo se move muito mais vagarosamente. Conseqüentemente, os elétrons em uma molécula ajustam sua distribuição rapidamente quando os núcleos mudam de posição. Isto se transforma numa aproximação bastante satisfatória por supor que a distribuição dos elétrons depende apenas das posições instantâneas dos núcleos e não de suas velocidades. Em outras palavras, o problema mecânico-quântico do movimento do elétron no campo de um núcleo fixo pode ser resolvido, levando a uma energia eletrônica efetiva  $E^{\text{eff}}(\mathbf{R})$  que depende das coordenadas nucleares relativas, representadas por  $\mathbf{R}$ . Esta energia efetiva é usada então como uma energia potencial para um estudo subsequente do movimento nuclear.  $E^{\text{eff}}(\mathbf{R})$  dependerá de todas as coordenadas nucleares relativas. Para uma molécula diatômica, apenas a distância internuclear,  $R$ , é necessária e  $E^{\text{eff}}(R)$  é a curva de energia potencial da molécula. Para um sistema poliatômico, mais coordenadas relativas são necessárias, e  $E^{\text{eff}}(\mathbf{R})$  é chamada superfície de energia potencial para a molécula. Esta separação do problema em duas partes é freqüentemente chamada de *aproximação de Born-Oppenheimer*. Aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer à equação (2.0) temos que,

$$\hat{H}^{elet} \cdot \Psi^{elet} \cdot (r, R) = E^{efet} \cdot (R) \Psi^{elet} \cdot (r; R) \quad (2.4)$$

em que,  $\Psi^{elet}$  é a função de onda eletrônica que depende de todas as coordenadas eletrônicas,  $r$ , bem como das coordenadas nucleares,  $R$ . O hamiltoniano eletrônico,  $\hat{H}^{elet}$ , corresponde ao movimento dos elétrons apenas no campo dos núcleos fixos e é

$$\hat{H}^{elet} \cdot = \hat{T}^{elet} \cdot + V \quad (2.5)$$

Onde  $\hat{T}^{elet}$  é a energia cinética eletrônica,

$$\hat{T}^{elet} \cdot = - \left( \frac{h}{8\pi^2 m} \right)^{elétrons} \sum_i \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (2.6)$$

e  $V$  é a energia potencial coulombiana,

$$\hat{V} = - \sum_i^{elétrons} \sum_s^{núcleos} \frac{Z_s e^2}{r_{is}} + \sum_i \sum_{<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_s \sum_{<t} \frac{Z_s Z_t e^2}{R_{st}} \quad (2.7)$$

O primeiro termo da equação (2.7) corresponde à energia de atração elétron-núcleo, o segundo à repulsão elétron-elétron e o terceiro à repulsão núcleo-núcleo. O último é independente das coordenadas eletrônicas e é uma contribuição constante para a energia numa configuração nuclear particular.

A mais importante tarefa do estudo teórico da estrutura eletrônica é resolver, com o mínimo de aproximação, a equação eletrônica de Schrödinger (2.4) e então encontrar a função potencial nuclear efetiva  $E^{efetiva}(R)$ . A partir deste ponto omitiremos as notações sobrescritas, tendo implícita a dependência de  $\Psi$  e  $E$ , apenas nas coordenadas nucleares,  $R$ .

### 2.3. Teoria do Orbital Molecular

A teoria do Orbital Molecular (MO) é uma aproximação para a mecânica quântica molecular que utiliza funções de um elétron ou *orbitais* para aproximar a função de onda total. Um orbital molecular,  $\psi(x, y, z)$ , é uma função das coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  e  $z$  de um único elétron. Seu quadrado,  $\psi^2$ , é interpretado como densidade de probabilidade do elétron no espaço. Para descrever completamente a distribuição de um elétron, a dependência das coordenadas de spin,  $\xi$ , também deve ser incluída. Esta coordenada apresenta um dos dois valores possíveis ( $\pm 1/2$ ), e expressa a componente do momento angular de spin ao longo do eixo  $z$  em unidades de  $h/2\pi$ . Para o spin alinhado ao longo do eixo positivo de  $z$ , a função de onda é escrita como  $\alpha(\xi)$ . Similarmente, no eixo negativo de  $z$ , a função de onda é  $\beta(\xi)$ . Logo, a função de onda completa para um elétron é o produto do orbital molecular pela função de spin,  $\psi(x, y, z)\alpha(\xi)$  ou  $\psi(x, y, z)\beta(\xi)$ . Este é chamado de spin-orbital,  $\chi(x, y, z, \xi)$ .

Pode-se obter uma função de onda apropriada para a descrição de um sistema de  $n$  elétrons na forma de um produto de spin-orbitais,

$$\Psi = \chi_1(1)\chi_2(2) \dots \chi_n(n), \quad (2.8)$$

em que  $\chi_i(i)$ , escrito por  $\chi_i(x_i, y_i, z_i, \xi_i)$ , é o spin orbital do elétron  $i$ . Portanto, uma função de onda não é aceita se esta não atender ao princípio da anti-simetria. Se as coordenadas dos elétrons  $i$  e  $j$  são trocadas nesta função de onda, o produto

...  $\chi_i(i)$  ...  $\chi_j(j)$  torna-se. . .  $\chi_i(j)$  . . .  $\chi_j(i)$ . ..., o que não é equivalente a multiplicar por  $-1$ . Para garantir a anti-simetria, os spin-orbitais podem ser representados na forma de determinante.

$$\Psi_{determin} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

O determinante (2.9) é chamado de *determinante de Slater*.

A função de onda determinantal (2.9) tem a propriedade da anti-simetria. Isto é garantido porque a mudança de coordenadas dos elétrons  $i$  e  $j$  são equivalentes à mudança das linhas  $i$  e  $j$  no determinante, o que tem o efeito de mudar o sinal da função. Na expansão, o determinante transforma-se numa soma de produtos de spin-orbitais.

$$\Psi_{de.term.} = \sum_P (-1)^P P[\chi_1(1) \chi_2(2) \cdots \chi_n(n)] \quad (2.10)$$

em que  $P$  é um operador de permutação que muda as coordenadas,  $1, 2, \dots, n$  em  $n!$  possíveis permutações.

Na construção de uma função de onda determinantal, a prática usual é escolher um conjunto de orbitais moleculares,  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ , e indicar elétrons de spin  $\alpha$  ou  $\beta$  para estes orbitais. Desta forma, seguindo o *princípio da exclusão de Pauli*<sup>16</sup>, os orbitais podem ser classificados como duplamente ocupados, ocupados por um único elétron ou vazios.

Uma das propriedades dos orbitais moleculares é que eles devem ser ortogonais uns com os outros, isto é,

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j dx dy dz = \delta_{ij} \quad \delta_{ij} = 0 \text{ para } i \neq j \text{ e } 1 \text{ para } i = j. \quad (2.11)$$

As funções de spin,  $\alpha$  e  $\beta$ , são ortogonais pela integração no espaço de spin:

$$\sum_{\xi} \alpha(\xi) \beta(\xi) = \alpha(+\frac{1}{2}) \beta(+\frac{1}{2}) + \alpha(-\frac{1}{2}) \beta(-\frac{1}{2}) = 0 \quad (2.12)$$

Os orbitais moleculares podem ser normalizados, isto é,

$$S_{ii} = \int \psi_i^* \psi_i dx dy dz = 1 \quad (2.13)$$

pela multiplicação do  $\psi_i$  individual por uma constante. A normalização corresponde à exigência de que a probabilidade de se encontrar o elétron em qualquer lugar no espaço seja unitária.

Com estas características, podemos escrever uma função de onda (orbital molecular) para o estado fundamental de uma molécula com  $n$  elétrons ocupando  $n/2$  orbitais:

$$\Psi = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \cdots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \psi_2(n)\alpha(n) & \cdots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

## 2.4. Conjuntos de Funções de Base

O orbital molecular é expresso como uma combinação linear de um conjunto pré-definido de funções de um elétron conhecido como *funções de base*. Estas *funções de base* são usualmente centradas sobre o núcleo atômico e assumem alguma semelhança com o orbital atômico. Se as funções de base são  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ , então um orbital individual  $\psi_i$  pode ser escrito como:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.15)$$

em que  $c_{\mu i}$  são os coeficientes de expansão do orbital molecular. Estes coeficientes fornecem uma descrição do orbital, embora a descrição completa só seja possível quando  $\phi_{\mu}$  define um conjunto completo. Portanto, o problema de procurar os orbitais é encontrar um conjunto finito de coeficientes lineares para cada orbital. Em algumas versões da teoria MO, os orbitais atômicos dos átomos constituintes são usados como funções de base. Tais tratamentos são muitas vezes descritos como *teoria da combinação linear dos orbitais atômicos* (LCAO). Para fornecer um conjunto de funções de base que seja bem definido para qualquer configuração nuclear e, portanto útil para um modelo, é conveniente definir um conjunto particular de funções de base associado a cada núcleo. Tais funções podem ter as propriedades de simetria de orbitais atômicos, e podem ser classificados como s, p, d, f, etc. de acordo com suas propriedades angulares<sup>17</sup>.

Historicamente as primeiras funções de base utilizadas nos programas computacionais foram as *funções hidrogenóides*, obtidas como soluções exatas da equação de Schrödinger para átomos monoelétrônicos. Para átomos monoelétrônicos com carga nuclear  $Z$ , as funções hidrogenóides em coordenadas polares apresentam a seguinte forma:

$$\zeta_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.16)$$

Sendo:

$$R_{nl}(r) = r^l \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \mathcal{G}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) \quad (2.17)$$

As funções  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  correspondem aos conhecidos harmônicos esféricos,  $\mathcal{G}$  são os polinômios associados de Laguerre,  $n$  e  $l$  são números inteiros denominados de números quânticos e  $Z$  a carga nuclear. As funções hidrogenóides formam um conjunto de base ortogonal e foram pouco utilizadas devido à dificuldade de se resolver eficientemente certas integrais de energia.

Outros dois tipos de funções de base atômicas têm uso muito difundido. Uma delas, chamadas de orbitais atômicos Tipo Slater (STOs), tem a parte radial exponencial como os orbitais atômicos hidrogenóides 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, . . . , etc. A forma normalizada, para o orbital 1s é:

$$\phi_{1s} = \left(\frac{\xi^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\xi_1 r) \quad (2.18)$$

em que  $\xi_1$  é uma constante que determina o tamanho do orbital.

Um segundo tipo de funções de base bastante empregado são as funções atômicas tipo Gaussianas. Estas são potências de  $x$ ,  $y$  e  $z$  multiplicadas por  $\exp(-\alpha r^2)$ , sendo  $\alpha$  uma constante que determina a extensão radial da função de onda. A forma normalizada da função 1s é:

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2) \quad (2.19)$$

A combinação linear destas gaussianas primitivas formará as funções de base, ou Gaussianas contraídas, e tem forma:

$$\phi_\mu = \sum_s d_{\mu s} g_s \quad (2.20)$$

em que onde os  $d_{\mu s}$ 's são constantes fixadas dentro de um dado conjunto de base<sup>16,17</sup>.

Conjuntos de base com um número elevado de funções primitivas descrevem melhor o orbital por impor poucas restrições sobre a localização dos elétrons no espaço. Na estrutura da mecânica quântica, os elétrons possuem uma probabilidade finita de existirem em qualquer lugar no espaço. Este limite corresponde a uma expansão infinita do conjunto de bases.

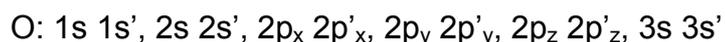
Conjuntos de base padrão para cálculo de estrutura eletrônica em geral utilizam combinações lineares de funções Gaussianas para formar os orbitais de acordo com a equação (2.20). Os programas computacionais que utilizamos, *Gaussian/98*<sup>18</sup> e *MOLCAC/5.2*<sup>19</sup>, oferecem um conjunto pré-definido de funções de base, que podem ser classificadas pelo *número* e tipo de *funções* que eles

contém. Um conjunto de base mínima contém um número mínimo de funções base necessário para cada átomo. Assim, para um átomo de oxigênio teremos:



Conjuntos de bases mínimas usam orbitais atômicos de tamanho fixo. A base STO-3G é um conjunto de base mínima. Ele usa três Gaussianas primitivas por função de base.

O primeiro passo para melhorar um conjunto de base é aumentar o número de função base por átomo. Conjuntos como 3-21G e 6-31G, têm duas, ou mais, funções base para cada orbital de valência. No caso de um átomo de oxigênio teremos



onde os orbitais primários e os secundários diferem no tamanho. Os conjuntos de base duplo-zeta (figura 3), como as de Dunning<sup>20</sup>, formam os orbitais moleculares a partir de combinações lineares de duas funções para cada orbital atômico. Da mesma forma 6-311G, utiliza três funções gaussianas contraídas de tamanhos diferentes para cada orbital, seis descrevendo os elétrons do caroço (camadas mais internas) e cinco (3, 1 e 1 gaussianas) descrevendo os elétrons de valência.

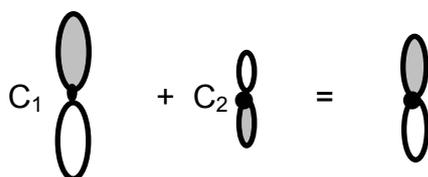


Figura 3. Esquema de um orbital atômico duplo-zeta

Conjuntos de base polarizada adicionam orbitais com momento angular além do que é requerido pelo estado fundamental para a descrição de cada

átomo. Estes conjuntos de base são representados por asteriscos, 6-311G\*, ou com a especificação da função adicionada, 6-311G(d); 6-311G\*\* ou 6-311G(d,p).

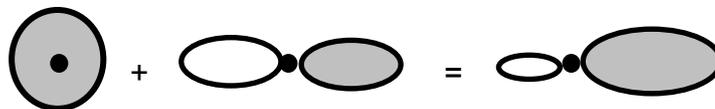


Figura 4. Formação de uma função polarizada a partir da mistura de uma função s e  $p_x$ .

Como apresentado na figura 4, a mistura de s com  $p_x$  provoca um deslocamento ao longo do eixo x. O conjunto de base que incorpora funções de alto momento angular, como a adição de funções d e funções p, desloca a carga eletrônica do centro nuclear, isto é, polariza a carga e é chamada de *base polarizada*.

Funções difusas são, de uma forma simplificada, versões de tamanhos maiores das funções s (figura 5) e p. Isto possibilita que os orbitais ocupem uma região maior no espaço. Estes conjuntos de base são importantes para sistemas onde os elétrons estão *distantes dos núcleos* tais como moléculas com pares de elétrons livres, ânions e sistemas em seus estados excitados. Também são eficazes na descrição de sistemas com elétrons fracamente ligados como moléculas de van der Waals, que é o caso do tetracícloxigênio ( $O_4$ ).



Figura 5. Esquema de uma função difusa do tipo s.

Assim, por exemplo, no conjunto de base 6-31G o “6” da base nos diz que

os orbitais 1s sobre os átomos de oxigênio são representados por uma combinação linear de seis funções gaussianas. O “31” nos diz que os orbitais 2s e 2p sobre os átomos de oxigênio são representados por um conjunto de bases *double-zeta*, com os orbitais menores representados pela combinação linear de três funções gaussianas e os orbitais maiores por uma função gaussiana única. O conjunto de base 6-31++G adiciona uma função difusa (s,p) aos elementos do terceiro período, inclusive o oxigênio, e uma função difusa s para o hidrogênio.

As bases correlacionadas de Dunning<sup>20</sup> são conjuntos de base representadas por cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ e cc-pV5Z, com duplo, triplo, quádruplo e quádruplo-zeta, respectivamente. Estes conjuntos de bases incluem funções de polarização. Estes conjuntos de base podem ser aumentados quando forem consideradas funções difusas.

A inclusão de efeitos de correlação eletrônica é fundamental para uma descrição mais precisa da estrutura eletrônica de um sistema, corrigindo a deficiência introduzida pelo método de Hartree-Fock ao assumir a aproximação do campo médio. Uma das maneiras de corrigir os efeitos de correlação eletrônica é através da combinação de determinantes de Slater de diferentes configurações eletrônicas. Esta mistura de configurações permite a obtenção de um termo, denominado de matriz densidade de primeira ordem, que pode ser convenientemente manipulado para produzir coeficientes de combinação linear das funções de base, não em termos de um único determinante de Slater, mas em termos da mistura de diversas configurações eletrônicas. Estes coeficientes de combinação linear resgatam a lembrança nesses cálculos

multiconfiguracionais da imagem dos orbitais de Hartree-Fock e, portanto são denominados de orbitais naturais. O conjunto de funções base de Orbitais Atômicos Naturais (ANO) está baseado em simples e duplas interações de configuração da valência atômica. Estados eletrônicos adicionais podem ser incluídos para alguns átomos. Por exemplo, no caso do oxigênio, o estado singlete D foi incluído nos cálculos. O conjunto de gaussianas primitivas para a primeira fila de elementos está baseado no conjunto aumentado (13s,8p) com uma camada extra de funções difusas. Os conjuntos de funções base para a segunda fila foram derivados de um conjunto (16s,11p). As primitivas para os metais de transição foram baseadas sobre o conjunto (20s,12p,9d). Considerando-se esta informação podem-se utilizar os coeficientes provenientes de orbitais naturais para realizar contrações de conjuntos de base. Normalmente, o uso de orbitais naturais tem sido acompanhado do esquema de contração de Raffanetti<sup>21</sup>. Neste caso, o número de conjuntos contraídos pode ser definido em termos de uma medida do número de ocupação eletrônico em cada orbital natural. A escolha do limite para esta população é arbitrária e o controle do tamanho do conjunto de base contraído é determinado em função da proximidade dos resultados calculados com o conjunto de base contraído e descontraído.

## **2.5. Método Variacional e Teoria de Hartree-Fock**

Já descrevemos como uma função de onda determinantal pode ser construída por orbitais moleculares, e como os orbitais podem ser expandidos em

termos de um conjunto de funções base.

A teoria Hartree-Fock é baseada no *método variacional*. Se  $\Phi$  é qualquer função normalizada anti-simétrica das coordenadas eletrônicas, então um valor esperado da energia correspondente a esta função pode ser obtido pela integral,

$$E' = \int \Phi^* H \Phi d\tau \quad (2.21)$$

em que a integral está sobre as coordenadas de todos os elétrons. Se acontecer de  $\Phi$  ser a função de onda exata,  $\psi$ , para o estado fundamental eletrônico, ele será satisfatório para a equação de Schrödinger (2.0). Desde que  $\psi$  esteja normalizado,  $E'$  será, portanto a energia exata  $E$ ,

$$E' = \int \Psi^* H \Psi d\tau = E \quad (2.22)$$

Portanto, se  $\Phi$  é outra função normalizada anti-simétrica qualquer, pode-se mostrar que  $E'$  é maior que  $E$ ,

$$E' = \int \Phi^* H \Phi d\tau > E \quad (2.23)$$

Segue-se então que se  $\Phi$  é a função orbital molecular anti-simétrica (equação 2.14) a energia  $E'$  calculada por (2.21) será também alta.

O método variacional pode ser aplicado para determinar os melhores orbitais em funções de onda de simples determinantes. Seleccionamos um conjunto para a expansão, e o coeficiente  $c_{\mu i}$  (como na equação 2.22) pode então ser ajustado para minimizar o valor esperado da energia  $E'$ . O valor resultante de  $E'$  estará de acordo com o valor exato da energia  $E$  como é possível dentro das limitações impostas pela: a) função de onda deve ser um determinante simples, e

b) conjunto de função de bases utilizado. Então, a melhor função de onda determinante, é encontrada minimizando  $E'$  com respeito aos coeficientes  $c_{\mu i}$ . Isto implica nas equações variacionais,

$$\frac{\partial E'}{\partial c_{\mu i}} = 0 \quad (\text{para todo } \mu, i). \quad (2.24)$$

A condição variacional (2.24) leva a um conjunto de equações algébricas para  $c_{\mu i}$ . Elas foram derivadas independentemente por Roothaan e por Hall<sup>15</sup>. As equações de Roothaan-Hall são,

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (2.25)$$

com a condição de normalização

$$\sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N C_{\mu i}^* S_{\mu\nu} C_{\nu i} = 1 \quad (2.26)$$

Aqui,  $\epsilon_i$  é a energia de um elétron do orbital molecular  $\psi_i$ ,  $S_{\mu\nu}$  são os elementos de uma matriz  $N \times N$  chamada de *matriz de overlap*,

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) dx_1 dy_1 dz_1 \quad (2.27)$$

e  $F_{\mu\nu}$  são os elementos da outra matriz  $N \times N$ , a matriz Fock:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{caroço} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (2.28)$$

Nesta expressão,  $H_{\mu\nu}^{caroço}$  é uma matriz representando a energia de um único elétron em um campo mais próximo do núcleo. Seus elementos são:

$$H_{\mu\nu}^{caroço} = \int \phi_{\mu}^*(1) H^{caroço}(1) \phi_{\nu}(1) dx_1 dy_1 dz_1 \quad (2.29)$$

$$H^{caroço}(1) = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

em que  $Z_A$  é o número atômico do átomo A, e a soma é feita sobre todos os átomos. As quantidades  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  da equação (2.28) são as integrais de repulsão de dois elétrons:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iiint \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (2.30)$$

Elas são multiplicadas pelos elementos da *matriz de densidade*,  $P_{\lambda\sigma}$ ,

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{ocupados} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \quad (2.31)$$

A soma é feita apenas sobre todos os orbitais moleculares ocupados. O fator dois indica que dois elétrons ocupam cada orbital molecular.

A energia eletrônica,  $E^{ee}$ , é agora dada por,

$$E^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} \left( F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{caroço} \right) \quad (2.32)$$

que, quando adicionada à equação 2.33, descrevendo a repulsão inter-nuclear,

$$E^{rep.nuc.} = \sum_A^M \sum_{<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.33)$$

(em que  $Z_A$  e  $Z_B$  são os números atômicos A e B, e  $R_{AB}$  é sua distância) produz uma expressão para a energia total.

As equações de Roothaan-Hall (2.25) não são lineares uma vez que a própria matriz Fock depende dos coeficientes,  $c_{\mu i}$ . A solução envolve necessariamente um processo iterativo. Visto que os orbitais moleculares são resultantes de seus próprios potenciais efetivos, a técnica é freqüentemente chamada de *teoria do campo auto-consistente* (SCF).

## 2.6. Interação de Configuração e Espaço Ativo Completo

Quando a teoria de Hartree-Fock garante que  $|\Psi|^2$  é invariante com respeito à mudança de qualquer elétron por antissimetrizar a função de onda, ele automaticamente inclui o efeito de correlação proveniente de pares eletrônicos de mesmo spin. Contudo o movimento de elétrons de spin opostos, permanece sem correlação na teoria de Hartree-Fock. O método de Interação de Configuração

(CI) constrói outros determinantes pela substituição de um ou mais orbitais ocupados dentro do determinante Hartree-Fock com um orbital virtual. Em uma simples substituição, um orbital virtual  $\phi_a$ , substitui um orbital ocupado  $\phi_i$  dentro do determinante. Isto equivale a excitar o elétron a um orbital com energia mais alta. Da mesma forma, em uma dupla substituição, dois orbitais ocupados são substituídos por orbitais virtuais:  $\phi_a \leftarrow \phi_i$  e  $\phi_b \leftarrow \phi_j$ . Tripla substituição mudará três orbitais e assim por diante. O método de Interação de Configuração Completa (Full CI) toma a função de onda  $\Psi$  como uma combinação linear dos determinantes de Hartree-Fock com todos os possíveis determinantes substituídos:

$$\Psi = b_0 \psi_0 + \sum_{s>0} b_s \psi_s \quad (2.34)$$

em que o índice zero expressa o nível Hartree-Fock, e estende-se sobre todas as possíveis substituições e os  $b$ 's são os coeficientes a serem determinados variacionalmente até se obter um mínimo na energia. Uma desvantagem de todas estas variantes CI é que elas não são *size-consistent*, ou seja, não são consistentes com os valores da energia para um dado estado na medida em que este apresenta uma variação dos parâmetros físicos com a distância. Por exemplo, a energia de ligação para a molécula de oxigênio em torno da distância de equilíbrio deve ser mais baixa que a distâncias muito grandes, onde os átomos estão praticamente separados. Este é o problema de consistência do método CI. Dentro da metodologia CI temos a interação de configuração com simples

excitação (CIS), limitada aos estados eletrônicos excitados unicamente substituídos. Outro método é o de interação de configuração de apenas duplas excitações (CID), onde as configurações incluídas são as de Hartree-Fock e todas as configurações derivadas de duplas substituições. A CISD envolve interação de configuração onde as configurações incluídas são as Hartree-Fock e todas as configurações derivadas de simples e duplas substituições.

Uma maneira de corrigir problema da *size-consistent*, é adicionar excitações quadráticas ao CID ou CISD. A metodologia QCI adiciona várias excitações quadráticas às expansões lineares das funções de onda CID ou CISD, garantindo que o resultado é rigorosamente *size-consistent*. QCID e QCISD significam respectivamente interação de configuração quadrática dupla e interação de configuração quadrática simples e dupla. Apesar de ser *size-consistent*, o método QCI não é variacional. O QCISD também não faz uma descrição adequada para configurações triplamente excitadas, o que pode ser muito importante para sistemas multi-eletrônicos, e em particular para o nosso sistema que possui camada aberta. Contudo, a inclusão direta de triplas, ou seja, o método QCISDT, não é vantajoso para sistemas muito grandes. Ao invés disso, os efeitos das triplas são aproximados usando uma aproximação perturbativa, o método resultante e *size-consistent* é conhecido como QCISD(T).

O método CASSCF é uma combinação do método SCF com o método FULL CI envolvendo um subconjunto de orbitais. Os orbitais envolvidos no CAS são conhecidos como o *Espaço Ativo* (figura 6). Desta maneira, o método CASSCF otimiza os orbitais apropriadamente para o estado excitado, ao contrário

do simples CI que usa os mesmos orbitais do estado de referência ou fundamental para o estado excitado. O procedimento CASSCF requer como dados de entrada o número de elétrons e o número de orbitais no espaço ativo. O espaço ativo é definido com um número específico de elétrons, e os orbitais requeridos são os orbitais ocupados de maior energia e os desocupados de mais baixa energia, dependendo do número de orbitais que participam do espaço ativo<sup>18</sup>.

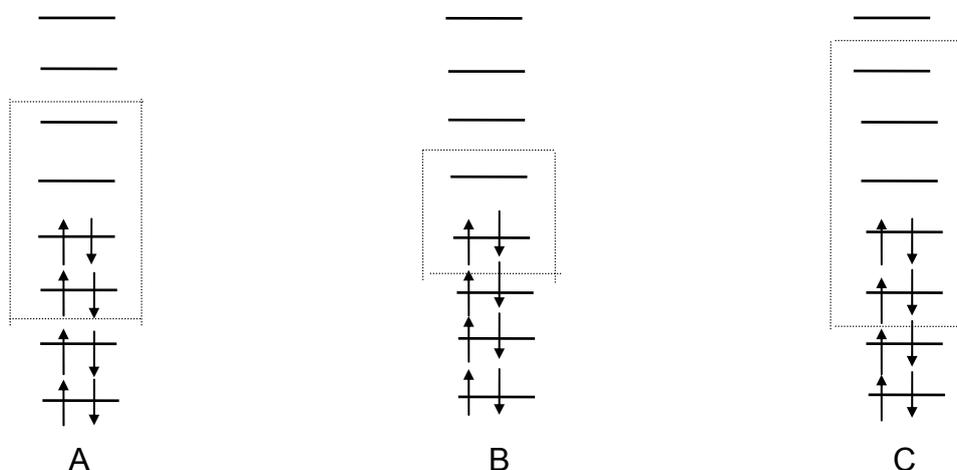


Figura 6. Esquemas para ilustrar a determinação do espaço ativo em um procedimento CASSCF. No exemplo A temos um espaço ativo (CAS) com 4 elétrons e 4 orbitais (4,4) dos quais dois são o HOMO e o HOMO-1; No caso B temos um CAS mínimo com dois elétrons e dois orbitais (2,2) permitindo a excitação do HOMO para o LUMO e no exemplo C temos 4 elétrons e 5 orbitais (4,5).

Por exemplo, em um dos nossos cálculos da molécula de O<sub>4</sub>, utilizamos o nível CASSCF(8,8), ou seja, considerando 8 elétrons e oito orbitais (HOMO, HOMO-1, HOMO-2 e HOMO-3 duplamente ocupados e os orbitais virtuais LUMO, LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+3). Para a molécula de oxigênio usamos CASSCF(4,4) com quatro elétrons e 4 orbitais ativos: HOMO, HOMO-1 e os LUMO, LUMO+1.

## 2.7. Teoria da Ressonância da Ligação de Valência

A teoria da Ressonância das Ligações de Valência de Pauling, chamada de RVB<sup>22-25</sup>, foi utilizada neste trabalho na descrição do processo de formação do O<sub>4</sub> a partir de duas moléculas de oxigênio no estado fundamental. O principal conceito na teoria da ressonância é que uma estrutura é estabilizada – diminui sua energia – pela mudança constante de posição das ligações entre os átomos.

As ligações covalentes são formadas por dois elétrons com spins opostos e ocupando orbitais em átomos vizinhos. Estas ligações podem apresentar algum caráter iônico a depender da eletronegatividade dos átomos envolvidos. As ligações podem ressoar entre os átomos mais próximos de dois modos: sincronizado e não-sincronizado<sup>26,27</sup>. A ressonância sincronizada, como aquela que ocorre na molécula de benzeno, popularizou-se principalmente na descrição da estrutura de compostos orgânicos. Embora menos familiar, a ressonância não-sincronizada das ligações covalentes também provou ser um conceito útil para o entendimento de vários fenômenos químicos. Inicialmente aplicada para explicar propriedades metálicas das substâncias e a condutividade dos metais<sup>28</sup>, a RVB tem sido aplicada para explicar vários fenômenos como o magnetismo do ferro<sup>29</sup>, a dissociação do CO sobre superfícies metálicas<sup>30-31</sup>, fotocondutividade de haletos de níquel<sup>32</sup>, supercondutividade em YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> dopado com NiS<sup>33</sup>, interação de agentes carcinogênicos com bases do DNA<sup>28,34,35</sup> e também neste trabalho de mestrado para a formação do O<sub>4</sub> através de um mecanismo simples de transferência de elétron (anexo e referência 36).

A diferença entre os dois tipos de ressonância pode ser ilustrada pelas figuras abaixo. Na ressonância sincronizada ou ressonância tipo Kekulé, todas as ligações ressonantes deslocam-se simultaneamente de uma a outra posição. A ocorrência deste processo nos metais pode ser vista através das duas estruturas ressonantes simplificadas do cristal do metal M mostrada na figura 7.



Figura 7. Esquema mostrando a ressonância sincronizada

Na ressonância não-sincronizada as ligações deslocam-se de modo independente umas das outras, transferindo elétron de um átomo a outro. Este elétron irá ocupar um orbital vazio e momentaneamente haverá uma redistribuição de cargas como visto na figura 8.



Figura 8. Esquema mostrando a ressonância não-sincronizada.

Neste processo da *ressonância não-sincronizada* é possível fazer muito mais arranjos de ligação que na *ressonância sincronizada*, na qual todos os átomos ficam neutros. A estabilidade de um sistema pode ser aumentada em grande

quantidade pelo aumento na energia de ressonância correspondente ao maior número de arranjos das ligações na ressonância não-sincronizada.

O orbital vazio que recebe o elétron propiciando a ressonância não-sincronizada das ligações foi denominado de *orbital metálico* por Pauling em 1949 por considerá-lo como a característica essencial dos metais<sup>22,37</sup>.

## 2.8. Detalhes Computacionais

Os programas Gaussian<sup>18</sup>98 e o MOLCAS/5.2<sup>41</sup> foram utilizados para realizar cálculos de otimização de geometria para a molécula de O<sub>4</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) em diferentes níveis da teoria. A maioria dos resultados é obtida com um nível de teoria CASSCF<sup>38</sup> (16,12) para um grupo pontual D<sub>2h</sub>. Para calcular a energia de dissociação e preservar um nível consistente de teoria, o CASSCF(8,6) é usado para obter o O<sub>2</sub> no estado molecular <sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>. Conjuntos de funções base de Pople<sup>19</sup> (6-311G, 6-311+G(d), 6-311+G(2d) e 6-11+G(2df)), conjuntos de funções base de Dunning<sup>20</sup> (cc-pVDZ, cc-pVTZ e aug-cc-pVDZ) e conjunto de funções de base orbitais naturais (ANO-L: [3s2p], [4s3p2d] e [5s4p3d1f])<sup>39</sup> são utilizados para todos os passos preliminares de otimização CASSCF da geometria.

A baixa energia de ligação do dímero e a característica eletrônica do sistema sugerem a inclusão de dois procedimentos no cálculo. Realizamos inicialmente um cálculo de interação de configuração e depois um CASSCF. A interação de configuração foi executado no Gaussian/98 e o CASSCF com teoria

de perturbação de segunda-ordem (CASPT2)<sup>40</sup> é executado no MOLCAS/5.2<sup>41</sup>. Os cálculos CASPT2 são realizados com espaço ativo CAS (16,12) e nenhum orbital interno é congelado. O segundo aspecto importante é a inclusão da correção do erro de superposição de base (BSSE).

A curva de energia potencial para os estados moleculares (previstos no mecanismo RVB) na formação do O<sub>4</sub> pela transição D<sub>2h</sub> → C<sub>2v</sub> → D<sub>∞h</sub> foi calculada com conjunto de funções de base ANO [4s3p2d], bastante preciso e de baixo custo computacional. O resultado com este conjunto particular de base prevê geometrias e energia de dissociação em boa concordância com os resultados experimentais. A transição de D<sub>2h</sub> para D<sub>∞h</sub> mantém o O<sub>4</sub> em um plano molecular com os ângulos de ligação fixos e permitindo apenas a otimização das distâncias de ligação para cada estrutura selecionada. O BSSE também foi considerado para a curva de energia potencial.

## CAPÍTULO 3

### Resultados e Discussão

#### 3.1. Estado Magnético do O<sub>4</sub>

Realizamos cálculos de interação de configuração em nível QCISD(T) com vários conjuntos de funções base para analisar três estados de spin diferentes da molécula de tetracícloxigênio (O<sub>4</sub>). Os resultados para as multiplicidades de spin M = 1, 3 e 5 estão agrupados na Tabela 2.

Tabela 2. Energia calculada da molécula de O<sub>4</sub> com diferentes multiplicidades de spin.

Nível de Cálculo	Energia (u.a.)		
	M = 1	M=3	M = 5
QCISD(T)/6-31G	-299,6932	-298,8276	-299,5672
QCISD(T)/6-31G*	-299,9574	-298,9596	-299,9225
QCISD(T)/6-311G*	-300,0897	-299,0409	-300,0767
QCISD(T)/cc-pVDZ	-299,9980	-298,9863	-299,9721

Trata-se de uma investigação preliminar acerca da multiplicidade de spin associada ao estado de mais baixa energia do O<sub>4</sub>. Podemos perceber, analisando a Tabela 2, que a multiplicidade de spin M = 1 corresponde ao estado fundamental da molécula de O<sub>4</sub>. Também se observa que o acréscimo de uma função d nos orbitais atômicos, i.e., indo do conjunto de base 6-31G para o 6-31G\*, melhora a descrição do sistema, especialmente para o estado paramagnético M = 5. Isto se dá pelo fato de termos mais elétrons

desemparelhados, e um conjunto de base polarizada é mais apropriado para descrevê-los. A base correlacionada de Dunning (cc-pVDZ), mesmo sendo duplo-zeta, forneceu uma energia menor que a triplo-zeta anterior (6-311G\*) não-correlacionada. Todos os resultados da Tabela 2 são coerentes com a conclusão de que a multiplicidade de spin da molécula de  $O_4$  no estado fundamental é  $M = 1$ .

### 3.2. Energia de Dissociação $O_4$

Confirmado o estado de spin da molécula, partimos para a determinação da geometria e da estabilidade do dímero  $(O_2)_2$ . Recentemente, uma superfície de energia potencial foi construída por Aquilant et al<sup>13</sup> para quatro geometrias do dímero, utilizando colisão de feixe molecular com um alinhamento controlado das moléculas de  $O_2$ .

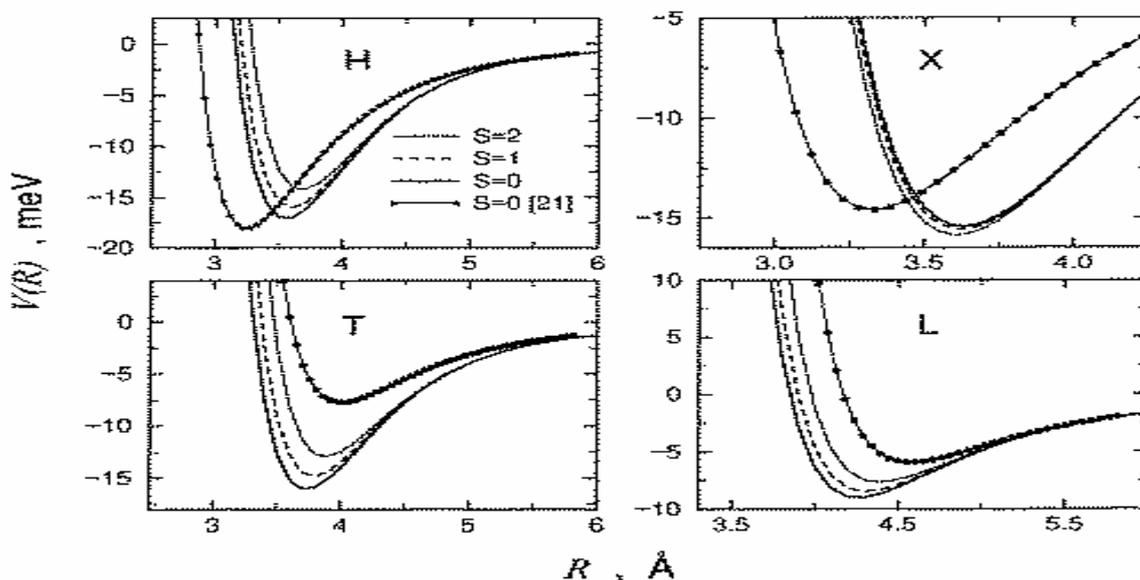


Figura 9. Cortes da superfície de energia potencial para as mais importantes geometrias do dímero de  $O_2$  e incluindo a interação spin-spin ( $S=0$  estado singleto,  $S=1$  tripleto e  $S=2$  quinteto), extraído da referência 13.

Na figura 9 temos um corte destas superfícies de potencial considerando as seguintes geometrias: a primeira, representada pela letra H, corresponde ao grupo pontual de simetria  $D_{2h}$ , a segunda, letra X, corresponde de simetria  $D_{2d}$ , a terceira, letra T, à simetria  $C_{2v}$  e a quarta, letra L, à simetria  $D_{\infty h}$ , todas representadas na figura 10.

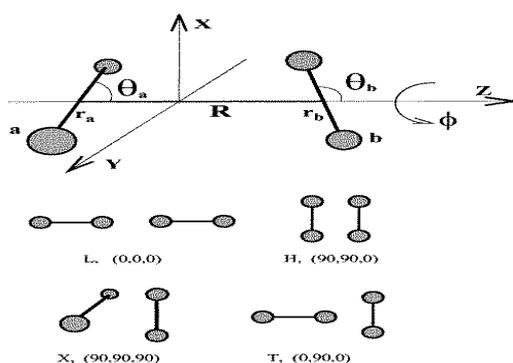


Figura 10. Ângulos de orientação  $\theta_a, \theta_b$  e  $\phi$  e as principais geometrias (L 0,0,0; H 90,90,0; X 90,90,90 e T 0,90,0) para o dímero de  $O_4$ .

Usando um nível de cálculo QCISD(T)/6-31G\*, calculamos todas estas quatro estruturas e os resultados estão resumidos na Tabela 3. A geometria H é a preferida enquanto que as outras geometrias podem corresponder a estados preliminares da formação do dímero.

Tabela 3. Energias para as diferentes geometrias da molécula de  $O_4$  nos estados singlete e quinteto.

Geometria	Energia (a.u.)	
	Multiplicidade 1	Multiplicidade 5
H	-299,9574	-299,9225
T	-299,0614	-299,2318
L	-299,0615	-299,2317
X	-298,4356	-299,2315

Os resultados obtidos apresentam grande concordância qualitativa com os resultados experimentais de Aquilanti et al que apontam para a geometria H com estado de spin singlete como a de maior energia de ligação (392,02 cal/mol)<sup>13</sup>.

Considerando a geometria H, realizamos cálculos para a descrição da interação das duas unidades monoméricas formando um retângulo ( $D_{2h}$ ) ou um quadrado ( $D_{4h}$ ). Como esperado e de acordo com cálculos anteriores, obtivemos a simetria  $D_{2h}$  como a de mais baixa energia para o dímero (tabela 4).

Tabela 4. Energia QCISD(T) para o  $O_4$  com distâncias otimizadas.

<b>**6-311G*</b>		<b>cc-pVTZ</b>	
<b>D<sub>2h</sub></b>	<b>D<sub>4h</sub></b>	<b>D<sub>2h</sub></b>	<b>D<sub>4h</sub></b>
-300,01	-299,8977	-300,2387	-300,1018

Para refinar nossos resultados, realizamos também vários cálculos CASSCF com teoria de perturbação de segunda ordem, utilizando vários conjuntos de funções de base e correção do BSSE (Tabela 5). Os resultados, além de serem mais confiáveis, estão em melhor concordância com os resultados experimentais mais recentes<sup>13</sup> (ver Tabela 6).

Tabela 5. Distâncias e energia de dissociação do  $O_4$  ( $^1A_1 D_{2h}$ )  $\rightarrow$   $2 O_2$  ( $^3\Sigma_g^-$ )

Método	R <sub>1</sub> (Å)	R <sub>2</sub> (Å)	D <sub>e</sub> (kcal/mol)
CAS(8,8)/6-311+G(d)	1.17	3.83	-0.193
CAS(8,8)/6-311+G(2d)	1.17	3.85	-0.139
CAS(16,12)/6-311+G(2d)	1.22	3.75	-0.167
CAS(16,12)/ANO(3s2p)	1.30	3.41	-0.563
CĀS(16,12)/ANO(4s3p2d)	1.22	3.58	-0.297
CASPT2(16,12)/6-311+G(d)	1.21 <sup>a</sup>	3.75 <sup>b</sup>	-1.001
CASPT2(16,12)/6-311+G(2d)	1.22 <sup>a</sup>	3.75 <sup>b</sup>	-0.994
CASPT2(16,12)/ANO(3s2p)	1.30 <sup>a</sup>	3.41 <sup>b</sup>	-3.442
CASPT2(16,12)/ANO(4s3p2d)	1.22 <sup>a</sup>	3.58 <sup>b</sup>	-2.617
CAS(16,12)/6-311+G(d)+BSSE	1.21 <sup>a</sup>	3.75 <sup>b</sup>	0.051
CAS(16,12)/6-311+G(2d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	3.75 <sup>b</sup>	0.034
CAS(16,12)/ANO(3s2p)+BSSE	1.30 <sup>a</sup>	3.41 <sup>b</sup>	0.172
CAS(16,12)/ANO(4s3p2d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	3.58 <sup>b</sup>	0.051
CAS(16,12)/ANO(5s4p3d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	4.32 <sup>b</sup>	0.003
CASPT2(16,12)/6-311+G(2d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	3.75 <sup>b</sup>	-0.610
CASPT2(16,12)/ANO(3s2p)+BSSE	1.30 <sup>a</sup>	3.41 <sup>b</sup>	-0.635
CASPT2(16,12)/ANO(4s3p2d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	3.58 <sup>b</sup>	-0.794

R1. distância menor R2. distância entre os monômeros

a. geometria otimizada CAS(8,6) b. geometria otimizada CAS(16,12)

Os cálculos com CAS (8,8) mostram que para conjuntos de funções base muito grandes o comprimento de ligação tende a diminuir em aproximadamente 0,04 Å. Por outro lado, exceto para o conjunto de funções base cc-pVDZ, todos os outros cálculos num mesmo nível apresentam uma distância maior para o dímero. A energia de dissociação apresenta algumas tendências peculiares. As funções base de Pople<sup>19</sup> sugerem uma maior estabilidade para o dímero do que

as funções base correlacionadas. A única tendência para estes resultados é que conjuntos de funções base maiores prevêm maiores distâncias entre os monômeros<sup>36</sup>. Os cálculos sistemáticos usando funções base ANO de diferentes tamanhos, mostram que as energias de dissociação tendem a ser menos positivas com o aumento das funções base. O mesmo procedimento aplicado ao CASPT2 fornece resultados entre  $-0,45$  e  $-0,8$  kcal mol<sup>-1</sup>, em boa concordância com as determinações experimentais de Long e Ewing<sup>6</sup> e de Aquilanti et al<sup>13</sup>. Embora a concordância com estas referências seja bastante animadora, devemos levar em conta que tratamentos mais refinados são possíveis e podem reduzir a energia de dissociação calculada. Como é mostrado na tabela 5, a correção BSSE é pequena para conjunto de funções base grandes, mas o comprimento de ligação é consideravelmente aumentado. Se esta tendência é seguida, pode-se esperar que as distâncias de ligação calculadas a um nível CAS serão maiores que as esperadas.

A Tabela 6 mostra uma comparação das energias de dissociação do  $O_4$  ( $^1A_1$  D<sub>2h</sub>)  $\rightarrow$  2  $O_2$  ( $^3\Sigma_g^-$ ) experimentais e as obtidas com cálculos em diferentes níveis de teoria.

Tabela 6. Comparação das distâncias pequena (R1) e longa (R2) e energias de dissociação do O<sub>4</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1</sub> D<sub>2h</sub>) → 2 O<sub>2</sub> (<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>).

Referência	Método	R <sub>1</sub> (Å)	R <sub>2</sub> (Å)	D <sub>e</sub> (kcal/mol)
Lewis <sup>5</sup>	Análise Termodinâmica	-	-	-0.128
Long e Ewing <sup>6</sup>	Espectroscopia de IV	1.20	3.41	-0.530
Bussery e Wormer <sup>42</sup>	Teoria de Perturbação / GTO	1.21	3.22	-0.072
Harcourt <sup>11</sup>	VB / 2pπ (DZ)	1.21	3.41	-0.026
Harcourt e Pyper <sup>12</sup>	VB / STO-6G	1.21	3.29	-0.040
Aquilant et al <sup>13</sup>	Espalhamento de Feixe Molecular	-	3.56	-0.392
Pavão et al <sup>10</sup>	MCSCF / 6-31G*	1.23	3.30	-0.183
Nosso resultado	CAS(8,8) / 6-31++G	1.21	3.69	-0.427
Nosso resultado	CAS(8,8)/ 6-31++G sem contração	1.21 <sup>a</sup>	3.69 <sup>b</sup>	-0.401
Nosso resultado	CASPT2(16,12)/6-311+G(d)+BSSE	1.21 <sup>a</sup>	3.75 <sup>b</sup>	-0.495
Nosso resultado	CASPT2(16,12)/ANO(5s4p3d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	4.32 <sup>b</sup>	-0.580

R1. distância menor R2. distância entre os monômeros

a. geometria otimizada CAS(8,6) b. geometria otimizada CAS(16,12)

Os nossos melhores resultados foram obtidos com os níveis de teoria CASPT2(16,12)/6-11+G(d)+BSSE e CASPT2(16,12)/ANO(5s4p3d)+BSSE. O primeiro está em melhor concordância com o valor experimental de Long e Ewing<sup>6</sup> para a energia de dissociação e menor distância de ligação, enquanto que o segundo resultado está em boa concordância com o valor experimental mais recente (Aquilanti et al).

### 3.3. Mecanismo RVB de Formação do O<sub>4</sub>

Uma etapa fundamental em nosso trabalho consiste em descrever o processo de formação da molécula de O<sub>4</sub>. Utilizando a teoria da ressonância não-sincronizada (RVB) propomos um mecanismo em duas etapas de transferência de elétron. Não é difícil de imaginar que existam várias orientações possíveis de colisão entre duas moléculas de oxigênio, como vimos na figura 10. Contudo nossos cálculos (Tabela 3) apontam para a simetria D<sub>∞h</sub> como uma orientação inicial para a primeira transferência de elétron. De acordo com a RVB, o processo de dimerização acontece em duas etapas como mostrado na figura 11.

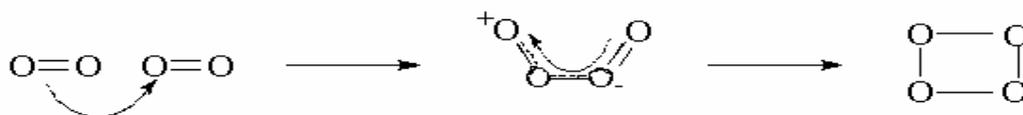


Figura 11. Esquema da formação do dímero de O<sub>2</sub> a partir de duas moléculas de O<sub>2</sub>, aplicando a teoria da ressonância não-sincronizada.

O primeiro passo do mecanismo é a transferência de elétrons O<sub>2</sub> → O<sub>2</sub> (donation) com uma correspondente transferência de ligação de um átomo de O de uma molécula O<sub>2</sub> (que adquire carga positiva) para um átomo de O (que adquire carga negativa) de outra molécula de O<sub>2</sub>. A unidade O<sub>2</sub><sup>-</sup> recebeu o elétron no orbital molecular 2π\*, identificado aqui como o orbital metálico. Neste primeiro processo, a transferência de elétron cria a ligação O<sub>2</sub><sup>+</sup>—O<sub>2</sub><sup>-</sup>. A ligação O—O no monômero O<sub>2</sub><sup>-</sup> é enfraquecida devido à ocupação de um orbital antiligante enquanto a ligação O—O no monômero O<sub>2</sub><sup>+</sup> é fortalecida devido à retirada de um

elétron do orbital antiligante. O segundo passo do mecanismo é a transferência de elétron  $O_2^- \rightarrow O_2^+$  (back-donation). Esta segunda etapa é semelhante à primeira, no sentido de que o orbital que participa da interação é um orbital molecular  $2\pi^*$  antiligante. Neste esquema o elétron fecha o ciclo e forma uma nova ligação (Figura 11). Em nosso estudo, determinamos os possíveis estados moleculares intermediários previstos neste mecanismo, desde a colisão colinear, passando pelo estado de transição “inclinado”, até o estado final  $D_{2h}$  (Figura 12).

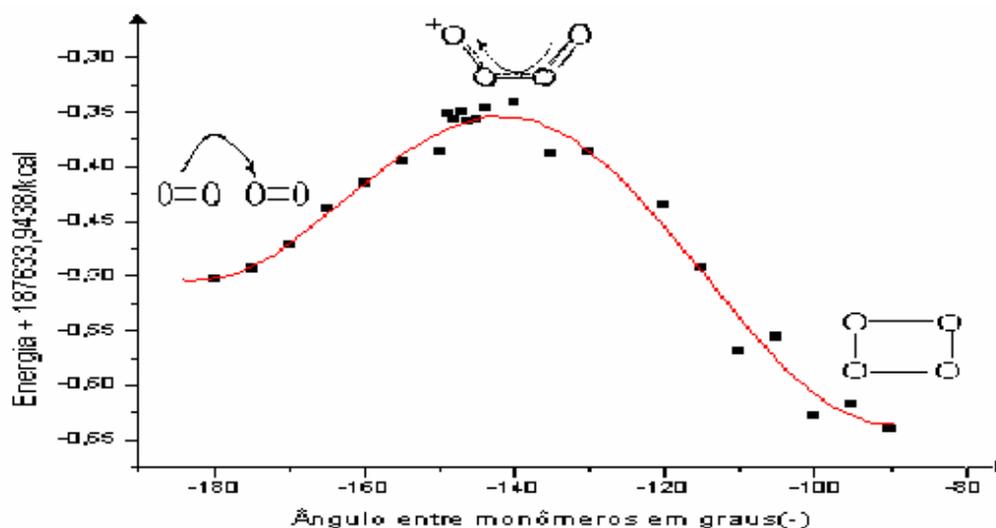


Figura 12. Curva de energia potencial para o processo de dimerização do  $O_2$ .

### 3.4. Energia de Ativação

Descrevemos neste trabalho as etapas de dimerização  $2 O_2 (^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_4 (^1A_1 D_{2h})$  aplicando os níveis de teoria CASSCF(8,8)/6-31++G (sem contração) e o CASPT2/ANO. Selecionamos estes cálculos por serem aqueles que estão mais

próximos do valor experimental de Aquilanti et al. Utilizando CASSCF(8,8)/6-31++G (sem contração), caracterizamos o estado de transição com ângulo  $O_2 - O_2$  de  $147^\circ$ , e calculamos a energia de ativação em aproximadamente 152 cal/mol (figura 12).

Outro nível de teoria, CASPT2/ANO (4s3p2d) com correção de BSSE, é mostrado na figura 13. As curvas de energia para a interconversão do  $O_2 - O_2$  linear para o  $O_4$  ( $D_{\infty h} \rightarrow D_{2h}$ ) são mostradas nas três figuras distintas abaixo. A figura 13a é a energia CASPT2 versus o ângulo entre as estruturas dos monômeros e mostra que a estrutura  $D_{2h}$  é mais estável que a linear por aproximadamente 220 cal/mol. O estado de transição é encontrado ao redor de  $130^\circ$  e está a aproximadamente 650 cal/mol mais alto que a estrutura  $D_{2h}$ .

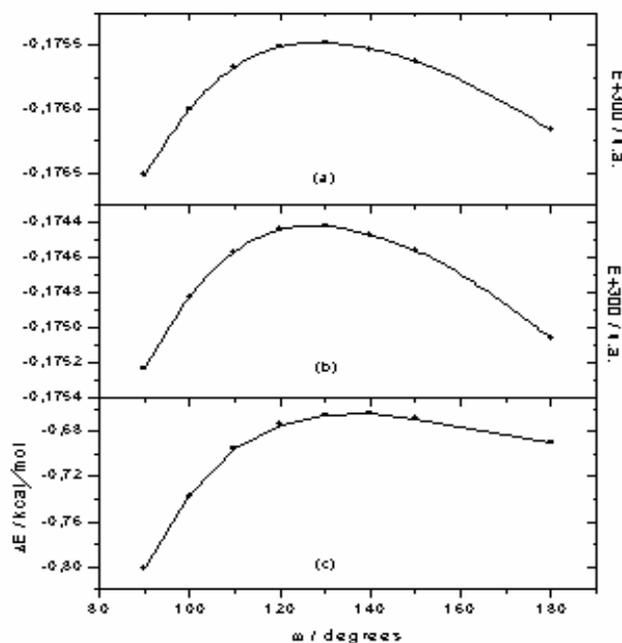


Figura 13. **Energia potencial versus ângulo entre monômeros:** a) Energia total pelo CASPT2/ANO, b) BSSE para os monômeros e c) CASPT2/ANO corrigido pelo BSSE.

O comportamento da energia com correção (BSSE) para os monômeros, mostrado na figura 13b, curiosamente apresenta a mesma tendência da energia total CASPT2. Obtém-se, em ambos os casos, uma energia mais negativa para os monômeros. A dissociação do  $O_4$  com a correção BSSE pode ser observada na figura 13c. Apesar da mesma tendência da curva de energia potencial mostrada nas figuras 12a e 12b, a energia CASPT2 corrigida com o efeito BSSE indica mais claramente que a estrutura  $D_{2h}$  é mais estável que a linear. A estabilidade da estrutura  $D_{2h}$  com respeito á linear é reduzida aproximadamente de 100 cal/mol e o estado de transição é mudado para  $140^\circ$  com energia 150 cal/mol mais alta que a estrutura  $D_{2h}$ .

## CAPÍTULO 4

---

### Conclusões e Perspectivas

A utilização de um método correlacionado como o CASSCF, com um espaço ativo que inclui todos os orbitais degenerados de cada átomo de oxigênio, mostrou-se bastante apropriado ao estudo da molécula de  $O_4$ . A expansão do espaço ativo leva a algumas mudanças significativas nos comprimentos das ligações e as energias de dissociação. A comparação entre os resultados indica que o aumento do espaço ativo aumenta o comprimento da ligação O-O na unidade de  $O_2$  e reduz a distância de ligação do dímero  $O_2-O_2$ , fornecendo uma melhor concordância com resultados experimentais. Assim, combinado com uma seleção criteriosa da função base, os cálculos CASSCF(16,12) nos conduziram a resultados suficientemente confiáveis. Vários conjuntos de base foram analisados, mas as funções base tipo orbitais atômicos naturais (ANO) forneceram os melhores resultados. Também observamos que o melhor nível de teoria só é obtido com a inclusão da correção do erro de superposição de base. Apesar do problema do  $O_4$  ainda não estar totalmente resolvido, ou seja, os cálculos de distâncias de ligação e de energia de dissociação ainda precisam chegar mais próximos dos valores experimentais, este trabalho representa um avanço na elucidação da geometria e da estabilidade do  $O_4$ .

A RVB fornece uma descrição simples do mecanismo de transferência de elétrons na formação do  $O_4$ . A utilização de um sofisticado nível de cálculo, como o desenvolvido neste trabalho, nos permitiu caracterizar corretamente os estados moleculares do mecanismo RVB e elucidar a natureza da fraca ligação do dímero. Com isso pudemos identificar o estado de transição do processo e determinar a energia de ativação para reação de dimerização, que além de ser um resultado inédito, é de extrema importância para o estudo cinético que pretendemos realizar no futuro. Uma das aplicações que antevemos é a inclusão do  $O_4$  no esquema de Chapman de 1930<sup>43</sup>. Sabemos que este esquema superestima a concentração do  $O_3$  estratosférico, prevendo apenas metade do ozônio observado<sup>44</sup>. A partir da década de 1950 foram consideradas outras espécies como participantes no processo formação-consumo do  $O_3$ , diminuindo o erro na concentração de  $O_3$  para aproximadamente 10%. O que nenhum destes modelos prevê é a possível participação do  $O_4$  no ciclo do ozônio estratosférico. Na seqüência deste trabalho, pretendemos incluir o  $O_4$  nas reações de consumo e formação do ozônio na baixa e média atmosfera, de forma a contribuir para elucidar a complexa química do oxigênio na atmosfera.

## Referências

- [1] B. Bensaude-Vincent e I. Stengers; Histoire de la Chimie. Éditions La Découverte, Paris. 1995 p. 24. Tradução para Português: Prof. Francisco de Oliveira Magalhães, Deptº de Química/UFRPE
- [2] M. N. Hugles, The Inorganic Chemistry of Biological Processes, Second Edition; JOHN WILEY & SONS F, Londres, Second edition, 1990, p. 212
- [3] Dolezalec, Z. Physik Chem. 71, 191 (1910)
- [4] O. R. Wulf, J. Am. Chem. Soc. 50, 2596 (1928); Phys. Rev 41, 375 (1932)
- [5] G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 46 2027 (1924)
- [6] C. A. Long and G. E. Ewing, J. Chem. Phys. 58, 4824 (1973)
- [7] J. Goodman and L. E. Brus, J. Chem. Phys. 67, 4398 (1977); 67, 4408 (1977)
- [8] V. Adamantides, D. Neisius and G. Verhaegen, Chem. Phys. 48, 215(1980); V. Adamantides, Chem. Phys. 48, 221 (1980)
- [9] W. L. Feng and O. Novaro, Int. J. Quant. Chem. 26 521 (1984)
- [10] A. C. Pavão, G. M. Seabra, C. A. Taft, J. Mol. Structure (THEOCHEM) 335, 59 (1995)
- [11] R. D. Harcourt, Int. J. Quant. Chem. 63, 547 (1997)
- [12] R. D. Harcourt and N. Pyper, Int. J. Quant. Chem. 68 129 (1998)
- [13] V. Aquilanti, D. Ascenzi, M. Bartolomei, D. Cappelletti, S. Cavalli, M. C. Vitores, F. Pirani, J. Am. Chem. Soc. 121, 10794 (1999)
- [14] R. Hernández, R. Toumi, and D. C. Clary, J. Chem. Phys. 102, 9544 (1995)
- [15] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer and J. A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital

Theory, Ed. J. W. & Sons; New York, 1985, p. 10

[16] D. A. MacQuarrie and Jhon D. Simon; Physical Chemistry *Molecular Approach*; Ed. University Science Books, Sausalito Califórnia, 1997, p. 282

[17] J. B. Foresman e Aeleen Frisch, *Exploring Chemistry with Eletronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian, Inc. Pittsburg, PA, 1996, p. 96 e 264

[18] Gaussian 94 User`s Reference; Michael J. Frisch, Aelee Frisch and James B. Foresman; Ed. Gaussian Inc. Pittsburg, PA 15106, Pittsburg 1994, p. 40

[19] J.D. Dill and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 62, 2921 (1975)

[20] T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989)

[21] J. C. de Andrade e R. Custódio, *www.ChemKeys.com*, site web em química quântica e computacional

[22] L. Pauling, Uniones Químicas, Buenos Aires, Ed. Kapelusz 1965, 403

[23] L. Pauling. Physica, 15 23 (1949)

[24] L. Pauling, Phys. Rev. 54, 899 (1938)

[25] L. Pauling, Proc. R. Soc. Lond. A. 356, 433 (1977)

[26] L. Pauling, *Proc. R. Soc.* 196, 343 (1949)

[27] L. Pauling, *The Unsynchronized-Ressonanting-Bond Theory of Metals, alloys, and intermetallic compounds* in Z. B. Maksi (ed.) Modeling of Structure and Properties of Molecules. Chichester, England : Ellis Horwood Ltd, 1987. p.5

[28] A. C. Pavão, C. A. Taft, T. C. F. Guimarães, M. B. C. Leão, J. R. Mohallen and W. A. Lester, Jr; J. Phys. Chem. A, 105, 5 (2001)

[29] A.C.Pavão, B.L.Hammond, and W. A. Lester, Jr. Phys.Rev. B 40, 2879 (1991)

[30] A.C.Pavão, M.Braga, C.A.Taft, B.L.Hammond, and W.A.Lester, Jr. Phys.Rev.

B 44, 1910 (1991)

[31] A.C.Pavão, M.Braga, C.A.Taft, B.L.Hammond, and W.A.Lester, Jr. Phys.Rev.

B 43, 6962 (1991)

[32] A.C. Pavão and J.B.P. da Silva, J. Phys. Chem. Solids 50, 669 (1989)

[33] J.A. Aguiar, J.M. Ferreira, M.T. de Melo, C. Schettini, F. Schneider, M.V.S. Barbosa, L.R.M. Melo, A.C. Pavão and J.M. van Ruitenbeek, J. Mag. Mag. Mat. 104, 547 (1992)

[34] A.C. Pavão, L. A. S. Neto, J. F. Neto, M. B. C. Leão. J. Mol. Est. 337,57 (1995)

[35] M. B. C. Leão, A. C. Pavão. Int. J. Quantum Chem. 62, 323 (1997)

[36] A. C. Pavão, J. C. de F. Paula, R. Custódio e C. A. Taft. Chem. Phys. Let., 370 (5 - 6): 789 – 794 (2003)

[37] L. Pauling, J. Solid State Chem. 54, 297 (1984)

[38] B. O. Roos, The complet active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations, Lund Sweden, Ed. John Wiley & Sons Ltd, 1987, p. 399

[39] P. O. Widmark, B. J. Persson and B. Roos, Theor. Chim. Acta, 79, 419 (1991)

[40] Andersson K, Malmqvist P-Å Roos B O, Sadlej A J, Wolinski K. J. Phys. Chem. 94, 5483 (1990)

[41] Molcas 5.2, K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, Y. Carissan, D. L. Cooper, M. Cossi, T. Fleig, M. P. Fülcher, L. Gagliardi, T. Fleig, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, M. Wierzbowska,

and P.-O. Widmark.

[42] B. Bussey and P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* 99, 1230 (1993)

[43] S. Chapman, *Phil. Mag.* 10, 369 (1930)

[44] A. de A. Fonseca, M. de A. Campinho, G. Arbilla, S. M. Corrêa; *Química Nova*, 19, 108 (1996); 19, 361 (1996).



# An electron transfer mechanism of O<sub>4</sub> formation

Antonio Carlos Pavão<sup>a</sup>, José Carlos de F. Paula<sup>a</sup>, Rogério Custodio<sup>b</sup>,  
Carton A. Taft<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901 Recife, Pernambuco, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

<sup>c</sup> Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF, R. Dr. Xavier Sigaud, 150 URCA, Rio de Janeiro, RJ 22290-180, Brazil

Received 3 June 2002; in final form 17 January 2003

## Abstract

A resonating valence bond electron transfer mechanism of combining two O<sub>2</sub> molecules to form an O<sub>4</sub> molecule is presented. The predicted molecular states of the reaction path D<sub>∞h</sub> → C<sub>2v</sub> → D<sub>2h</sub> are supported by the present ab initio molecular orbital calculations. The CASPT2 BSSE calculations yield a stable diamagnetic D<sub>2h</sub> O<sub>4</sub> molecule with a very weak chemical bond between the monomers, in good agreement with experiments. A low activation barrier energy of ~26 cal/mol for the O<sub>4</sub> formation is found.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Assuming that two O<sub>2</sub> molecules can combine to form an O<sub>4</sub> molecule, chemically and magnetically saturated, Lewis [1] could explain the apparent anomaly in the magnetic properties of liquid oxygen which do not obeys Curie's law. By analysis of the magnetic susceptibility variation against O<sub>2</sub> concentration in a N<sub>2</sub> mixture at three different temperatures, he found that the dimer formed from two triplet state molecules could gain stability from electron pairing in order to form a weak chemical bond, with an emission of 128 cal/mol of O<sub>4</sub> formed. The O<sub>4</sub> molecule had already

been proposed by Dolezalek in 1910 [2]. In 1928, Wulf's theory of the atmospheric ozone suggested that the absorption of light by the O<sub>4</sub> molecule in the Earth's atmosphere could account for the observed failure of radiation in the region of 2200–2000 Å [3,4]. Long and Ewing's spectroscopic investigations in gaseous oxygen at temperatures around 90 K showed the presence of a (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> van der Waals molecule and accordingly there is no need to suggest a Lewis pairing of the electrons [5]. They obtained dimer dissociation energy of 530 ± 70 cal/mol. Their visible and infrared spectra suggest that in some (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> molecules each O<sub>2</sub> is undergoing hindered rotation against the weak van der Waals bond [5]. However, the polarised high resolution O<sub>4</sub> spectra in solid neon host at 4.2 K is consistent with D<sub>2h</sub> structure, and less likely with D<sub>2d</sub> structure [6,7]. Adamantides et al. [8,9]

\* Corresponding author. Fax: +55-21-586-7400.

E-mail address: [taft@cbpf.br](mailto:taft@cbpf.br) (C.A. Taft).

pioneer ab initio calculations of the  $O_4$  molecule suggested a metastable covalent quasi-square  ${}^1A_1$   $O_4$  molecule ( $r(O-O) \sim 1.4 \text{ \AA}$ ) corresponding to the  $D_{2d}$  symmetry group. Nevertheless, Feng and Novaro [10] showed that  $O_4$  could not form a structure with near-equal bond lengths, according to the previous prediction of Murrell [11]. In fact, studies with configuration interaction using singly and doubly excited determinants (CISD) [12] and coupled cluster with singly and doubly excited determinants (CCSD) [13] predict the  $O_4$  (square geometry) minimum to lie above the asymptotic limit of two  $O_2$  molecules. Bussery and Wormer [14], using a simple analytic form of the perturbation theory to describe the intermolecular potential of the  $O_2$  dimer, found that  $D_{2h}$  geometry is the most stable ground state configuration of the molecule. Also, our previous MCSCF molecular orbital calculations confirm a  $D_{2h}$   $O_4$  molecule with very weak chemical bond between the monomers [15]. The ground and excited states of the  $D_{2h}$   $O_4$  have been calculated at different levels of the theory, but discrepancies remain in the dimer binding energy. Ab initio valence-bond procedure have been used by Harcourt to examine some theories of origin of the stability of the  $D_{2h}$  isomer of  $O_4$  [15,16]. With single-zeta and  $\pi$ -electron double-zeta basis sets, resonance between covalent-type (i.e.,  $O_2-O_2$ ) valence-bond structures does not lead to a stabilization of the dimer relative to the separated monomers. When basis sets of the same size are used to construct wave functions for covalent and ionic structures, covalent-ionic resonances (i.e.,  $O_2-O_2 \leftrightarrow O_2^+-O_2^- \leftrightarrow O_2^--O_2^+$ ) are also unable to stabilize the dimer. Without consideration of the basis-set superposition error (BSSE), stability is obtained when the size of AO basis is increased for the dimer relative to the monomer, either via the basis set for ionic structures or by the inclusion of mid-bond functions [16]. The results of some minimal basis set valence bond calculations, with an antibonding mid-bond molecular orbital ( $\pi_m^*$ ) included, are reported for the  $D_{2h}$  isomer of  $O_4$ . The in-plane  $\pi_m^* \leftarrow \pi^*$  excitations describe the charge transfer from each monomer, while the  $\pi^* \leftarrow \pi$  excitations on each monomer partially describe the intermolecular dispersive attractions. It is found that the charge-

transfer interactions by themselves are insufficient to stabilize the singlet  $D_{2h}$   $O_4$  relative to two  $O_2$  monomers when a correction is included for basis sets superposition error. The inclusion of both the charge transfer and dispersion terms yields an estimate of 40 cal/mol for the binding energy at an equilibrium separation of 3.29  $\text{\AA}$  [15]. Recently Aquilanti et al. [17] reported molecular beam experiments for collisions between oxygen molecules. Total integral cross sections have been measured as a function of the collision energy with the control of the molecular alignment. The low collision energy (in the thermal and sub-thermal range) and the high angular resolution allow an accurate probe of the intermolecular interactions. This first complete experimental characterization of the  $O_2 + O_2$  interaction yields a ground (singlet) state bond energy of 392 cal/mol for the most stable dimer geometry (the two oxygen molecules lying parallel at a distance of 3.56  $\text{\AA}$ ). The splitting among the singlet, triplet and the quintet surfaces are obtained, and a full representation of their angular dependence is reported via a novel harmonic expansion functional form for diatomic-diatom interactions. It is calculated that most of the bonding in the dimer comes from van der Waals forces, but chemical (spin-spin) contributions in this open shell/open-shell system are not negligible ( $\sim 15\%$  of the van der Waals component of the interaction) [17]. According to Pauling, in general the weak van der Waals forces between molecules are not considered chemical bond, but in exceptional cases, such as that of the  $O_4$  molecule, it is convenient to describe the corresponding intermolecular interaction as bond formation [17,18]. Then, Aquilanti et al. results confirm, perhaps less than anticipated by Pauling, the importance of the chemical bond in the  $O_4$  molecule.

In this work, accurate calculations are used to describe the electronic structure of the  $O_4$  molecule. An extensive search with the CASPT2 method along with the BSSE correction predicts the ground state  $D_{2h}$  diamagnetic  $O_4$  molecule with dimer dissociation energy around half of a kcal/mol, in good agreement with experiments. Furthermore, a two-step electron transfer mechanism for the  $O_4$  formation is analyzed by using the unsynchronized resonating valence bond theory combined with the

high-level ab initio molecular orbital calculations. Our results suggest that the path reaction  $2\text{O}_2$  ( $^3\Sigma_g^-$ )  $\rightarrow$   $\text{O}_4$  ( $^1A_1$ ) results from a collinear collision of two  $\text{O}_2$  molecules followed by the formation of a tilted transition state. Such a potential energy curve for  $\text{O}_4$  formation from the transition  $\text{D}_{\infty h} \rightarrow \text{C}_{2v} \rightarrow \text{D}_{2h}$  is obtained and the very low activation energy barrier of 26 cal/mol is calculated. The activation energy barrier for the inverse reaction of the dimer dissociation is 137 cal/mol.

## 2. Computational details

The GAUSSIAN 98 [19] and MOLCAS/5.2 [20] programs are employed to perform optimized geometry calculations of the  $\text{O}_4$  ( $^1A_1$ ) molecule at different levels of calculation. Most of the results are obtained at the CASSCF(16,12) level of theory at the  $\text{D}_{2h}$  point group. In order to calculate the dissociation energy and maintain a consistent level of the theory CASSCF(8,6) is used to obtain the  $^3\Sigma_g^-$  molecular state of  $\text{O}_2$ . Pople's basis set (6-311+G(d), 6-311+G(2df) and 6-311+G(2d)) and natural orbital basis set (ANO-L: [3s2p], [4s3p2d] and [5s4p3d] [21]) set are employed for all the preliminary steps of geometry optimization at the CAS level of theory.

The low binding energy of the dimer and the electronic characteristic of the system suggest the inclusion of two other procedures in the calculations. The first one takes into account a multireference calculation after CASSCF. Therefore the multireference second-order perturbation method (CASPT2) as implemented in MOLCAS/5.2 is used. The CASPT2 calculations are carried out from the CAS(16,12) wave function and optimized geometries and no inner orbitals are frozen. A second important aspect is the application of the BSSE correction. In this work the counterpoise method of Boys and Bernardy [22] is used for some structures.

The potential energy curve for the molecular states involved in the  $\text{O}_4$  formation from the transition  $\text{D}_{\infty h} \rightarrow \text{C}_{2v} \rightarrow \text{D}_{2h}$  was calculated with the accurate and low computational cost ANO [4s3p2d] basis set [21]. The results with this particular basis set provided geometries in good agreement with experimental and the dissociation

energy was an upper limit among the different results. The transition from  $\text{D}_{2h}$  to  $\text{D}_{\infty h}$  preserves  $\text{O}_4$  in a molecular plane with the bond angles fixed and allowing only the optimization of the bond distances for each selected structure. BSSE was also considered for the potential energy curve.

## 3. Results and discussions

Table 1 shows binding energies and distances obtained at different levels of theory. The short distance ( $R_1$ ) in the singlet  $\text{D}_{2h}$   $\text{O}_4$  molecule is typically the bond length of the free  $\text{O}_2$  molecule (1.21 Å). On the other hand, the long distance ( $R_2$ ) is about three times the short distance, so that the  $\text{O}_4$  molecule resembles two long-range interacting  $\text{O}_2$  molecules, maybe better represented as  $(\text{O}_2)_2$ . The  $\text{O}_4$  ( $^1A_1 \text{D}_{2h}$ )  $\rightarrow$   $2 \text{O}_2$  ( $^3\Sigma_g^-$ ) dissociation energy is low in all the calculations and shows some peculiar trends. The expansion of the active space from CAS(8,8) to CAS(16,12) leads to significant changes in the bond lengths and in the dissociation energies. The enlargement of the active space increases  $R_1$  and reduces  $R_2$  distances, in better agreement with the experimental results. Larger basis sets tend to provide larger distances between the monomers and lower dissociation energy. The systematic calculations using ANO basis sets of different sizes show that the dissociation energy tends to be less positive with the increase of the basis set size. According to the previous prediction of Harcourt [16], the BSSE is of fundamental importance for this system. It is found that the BSSE correction to the CAS(16,12) data dissociates  $\text{O}_4$ . However, correct results are obtained if the second order perturbation theory is used. The present CASPT2 plus the BSSE correction yields dissociation energies in the range between  $-0.5$  and  $-0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ , in good agreement with the experimental determination of Long and Ewing [5] and Aquilanti et al. [17]. Although such agreement is to a certain extent stimulating, it must be taken into account that more refined treatments are possible in order to get a better dissociation energy. As shown in Table 1, for larger ANO basis set, the long bond length is considerably increased. If this tendency is followed, it can be expected that

Table 1

Short ( $R_1$ ) and long ( $R_2$ ) distances and dissociation energy ( $D_e$ ) of  $O_4$  ( $^1A_1 D_{2h}$ )  $\rightarrow$   $2O_2$  ( $^3\Sigma_g^-$ )

Method	$R_1$ (Å)	$R_2$ (Å)	$D_e$ (kcal/mol)
CAS(8,8)/6-311+G(d)	1.17	3.83	-0.193
CAS(16,12)/6-311+G(d)	1.21	3.75	-0.221
CAS(16,12)/6-311+G(2d)	1.22	3.75	-0.167
CAS(16,12)/ANO(3s2p)	1.30	3.41	-0.563
CAS(16,12)/ANO(4s3p2d)	1.22	3.58	-0.297
CAS(16,12)/6-311+G(d)+BSSE	1.21 <sup>a</sup>	3.75 <sup>a</sup>	0.051
CAS(16,12)/6-311+G(2d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	3.75 <sup>a</sup>	0.034
CAS(16,12)/ANO(3s2p)+BSSE	1.30 <sup>a</sup>	3.41 <sup>a</sup>	0.172
CAS(16,12)/ANO(4s3p2d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	3.58 <sup>a</sup>	0.051
CAS(16,12)/ANO(5s4p3d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	4.32 <sup>a</sup>	0.003
CASPT2(16,12)/6-311+G(d)+BSSE	1.21 <sup>a</sup>	3.75 <sup>a</sup>	-0.495
CASPT2(16,12)/6-311+G(2d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	3.75 <sup>a</sup>	-0.610
CASPT2(16,12)/ANO(3s2p)+BSSE	1.30 <sup>a</sup>	3.41 <sup>a</sup>	-0.635
CASPT2(16,12)/ANO(4s3p2d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	3.58 <sup>a</sup>	-0.794
CASPT2(16,12)/ANO(5s4p3d)+BSSE	1.22 <sup>a</sup>	4.32 <sup>a</sup>	-0.580
Long and Ewing [5]	1.20	3.41	-0.530
Aquilanti et al. [17]	–	3.56	-0.392

<sup>a</sup> Optimized geometry from the respective CAS calculation using the same basis set.

the calculated bond distances will be larger than those presented in Table 1. Then, it is evident that a more extensive search of the minimum on the potential energy surface can be performed. However, the present calculations with CASPT2 along with the BSSE correction give strong evidences in favor of a stable  $D_{2h}$   $O_4$  molecule.

Our next step is to describe the mechanism of  $O_4$  formation as an electron transfer process. A simple description of such electron transfer process can be obtained by using the Pauling's resonating-valence bond theory (RVB) [18]. In a series of papers we have used RVB theory to describe magnetism in iron, CO dissociation on 3d metal surfaces, photoconductivity in nickel halides, and superconductivity in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  doped with NiS, chemical carcinogenesis, among other applications [23]. In full generality RVB considers two types of resonance: the well-known synchronized resonance, which describes the insulator behavior, and the unsynchronized resonance, which

describes electron transfer processes. In a metal, for example, a covalent bond, formed by two electrons with opposed spins and occupying orbitals on adjacent atoms, resonate among alternative positions in the crystal. The charge transport is described by considering the unsynchronized resonance of covalent bonds, that is, transferring a bond from one atom to the next, accompanied by the creation of  $M^+$ ,  $M^0$  and  $M^-$  states:  $M-M \rightarrow M^+ M-M^-$ . By applying RVB theory, the  $O_4$  formation can be described as a two-step electron transfer process involving two  $O_2$  molecules as shown in Fig. 1.

The first step of the mechanism is the  $O_2 \rightarrow O_2$  electron transfer. The O atom of one  $O_2$  molecule acquires a positive charge while the O atom of the other molecule acquires a negative charge. This first electron transfer creates the  $O_2^+-O_2^-$  bond. The RVB theory requires that the center receiving a bond must have an orbital available for the electron reception, the so-called metallic orbital. In the

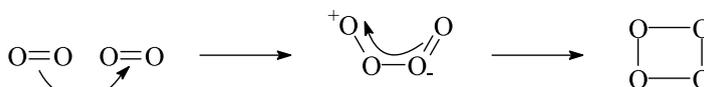


Fig. 1. The RVB electron transfer mechanism of  $O_4$  formation.

$^3\Sigma_g^-$   $O_2$  molecule the metallic orbital is clearly related with the  $2\pi^*$  spin-minority molecular orbital. With the occupation of this orbital, of antibonding character, the O–O bond in  $O_2^-$  unit is weakened while the O–O bond in  $O_2^+$  unit becomes stronger due to the loss of one electron from the antibonding molecular orbital. Such RVB electron transfer view is in agreement with the present atomic charge MO calculation which shows a charge distribution where two central oxygen atoms acquire a negative charge. For example, at the CASPT2 (16,12) 6-311+G\* level of calculation, the  $O_4$  molecule in linear structure presents the four oxygen atoms with the charge distribution of +0.11, –0.11, –0.11 and +0.11 electrons, respectively. In a VB calculation the covalent–ionic unsynchronized resonance  $2O_2 \leftrightarrow O_2^+O_2^- \leftrightarrow O_2^-O_2^+$  may help stabilize the dimer.

The second step of the mechanism is the  $O_2^- \rightarrow O_2^+$  electron back-donation. The present CASPT2 calculations show that an intermediate molecular state is formed in which the intramolecular axis of one  $O_2$  unit is tilted in relation to another molecule (Fig. 2). This second interaction is similar to the first one in the sense that in both interactions the orbital receiving the electron is a  $2\pi^*$  antibonding molecular orbital. The electron returning to the first molecule leads to the  $O_4$  molecule in the  $D_{2h}$  geometry. Again, the MO calculation correctly shows that the oxygen atomic charges is decreased in relation to the linear structure. For instance, when the internal angle is decreased from  $180^\circ$  to  $140^\circ$  the calculated charges (CASPT2 6-311+G\*) are +0.07, –0.07, –0.07 and +0.07 electrons. By this RVB mechanism the electron completes a cycle and forms two new bonds. The resulting  $O_4$  molecule must have the  $D_{2h}$  symmetry since the bonds between the  $O_2$  units,  $O_2-O_2$ , are different from the O–O bonds in each  $O_2$  unit. This prediction of the  $D_{2h}$  symmetry by the RVB theory is in agreement with theoretical and experimental results. We note, that the isolated  $O_2$  has electron affinity of  $\sim 0.5$  eV, ionization potential of  $\sim 12$  eV and ionic bond strength of  $O_2^+ O_2^- \sim 5-6$  eV. However, for  $O_4$ , investigated herewith, the activation barrier corresponding to the charge–transfer transition state refers to the energy difference of  $O_4$  with  $(1) = 180^\circ$  and

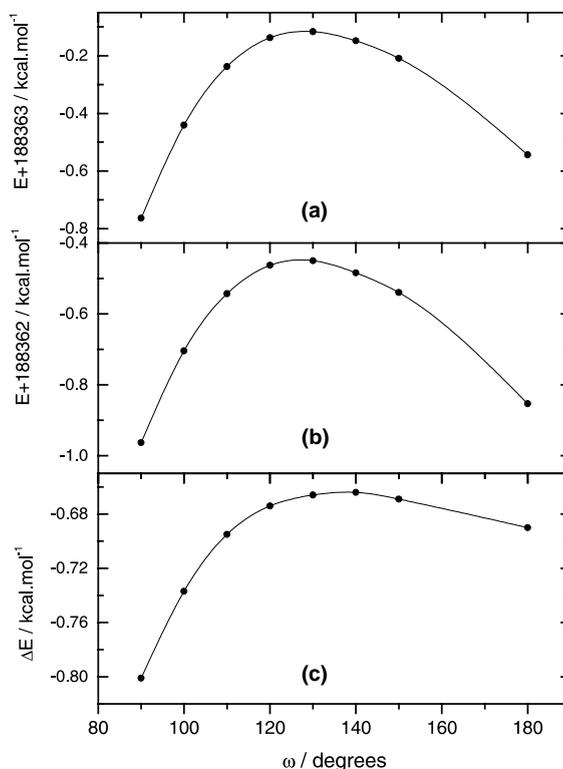


Fig. 2. Potential energy vs. angle between the monomers: (a) total energy from CASPT2, (b) BSSE for both monomers and (c) CASPT2 corrected by BSSE.

(1) =  $140^\circ$ , which is 20 cal/mol in Fig. 2c and the final molecule has an energy bonding of about half kcal/mol.

The  $O_4$  reaction path from  $D_{\infty h} \rightarrow C_{2v} \rightarrow D_{2h}$  was calculated at the CASPT2 level of theory using the (4s3p2d) ANO basis set. Fig. 2 shows three distinct pictures of the interchange from  $D_{\infty h} \rightarrow D_{2h}$ . Fig. 2a is the CASPT2 energy vs. the angle between the monomers structure and shows that the  $D_{2h}$  structure is more stable than the linear one by approximately 220 cal mol<sup>-1</sup>. A transition state is found around  $130^\circ$  and is approximately 650 cal mol<sup>-1</sup> higher than the  $D_{2h}$  structure.

The tendency of the energy of one monomer in the presence of the basis set of the other one multiplied by two (BSSE) is shown in Fig. 2b and curiously presents the same tendency of the CASPT2 total energy of the dimer. The most stable structure detected by the CASPT2 calculation

presents the most negative energy of the monomers. The dissociation of O<sub>4</sub> with the BSSE correction can be observed in Fig. 2c. Despite the same tendency of the potential energy curves shown in Fig. 2a,b, the CASPT2 energy corrected with the BSSE effect indicates that D<sub>2h</sub> structure is more stable than the linear one. The stability of the D<sub>2h</sub> regarding the linear structure is reduced to approximately 100 cal mol<sup>-1</sup> and the transition state is shifted to 140° with a 150 cal mol<sup>-1</sup> higher in energy than the D<sub>2h</sub> structure.

#### 4. Conclusions

CASPT2 along with BSSE correction calculations lead to a stable D<sub>2h</sub> O<sub>4</sub> molecule, in agreement with experimental results. This high-level ab initio calculation sheds light on previous contradictory suppositions regarding the structure and stability of the O<sub>4</sub> molecule. The RVB theory has again indicated to be a useful tool for understanding chemical process.

#### Acknowledgements

We acknowledge financial support from FAPERJ, CNPq and PRONEX (Brazil).

#### References

- [1] G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 46 (1924) 2027.
- [2] Z. Dolezalek, *J. Phys. Chem.* 71 (1910) 191.
- [3] O.R. Wulf, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1928) 2596.
- [4] O.R. Wulf, *Phys. Rev.* 41 (1932) 375.
- [5] C.A. Long, G.E. Ewing, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4824.
- [6] J. Goodman, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4408.
- [7] J. Goodman, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4398.
- [8] V. Adamantides, D. Neisius, G. Verhaegen, *Chem. Phys.* 48 (1980) 215.
- [9] V. Adamantides, *Chem. Phys.* 48 (1980) 221.
- [10] W.L. Feng, O. Novaro, *Int. J. Quantum Chem.* 26 (1984) 521.
- [11] J.N. Murrel, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1978) 1.
- [12] E.T. Seidl, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 7043.
- [13] K.M. Dunn, G.E. Scuseria, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 6077.
- [14] B. Bussery, P.E.S. Wormer, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 1230.
- [15] R.D. Harcourt, N. Pyper, *Int. J. Quantum Chem.* 68 (1998) 129.
- [16] R.D. Harcourt, *Int. J. Quantum Chem.* 63 (1997) 547.
- [17] V. Aquilanti, D. Ascenzi, M. Bartolomei, D. Cappelletti, S. Cavalli, M.D. Vitores, F. Pirani, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10794.
- [18] L. Pauling, *J. Solid State Chem.* 54 (1984) 297.
- [19] M.J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [20] K. Andersson et al., MOLCAS 5.2 (2002).
- [21] P.O. Widmark, P.A. Malmqvist, B.O. Roos, *Theor. Chim. Acta* 77 (1990) 291.
- [22] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- [23] A.C. Pavão, C.A. Taft, T.C.F. Guimaraes, M.B.C. Leão, J.R. Mohallem, W.A. Lester Jr., *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 5.