



Universidade Federal de Pernambuco

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-graduação em Química

José Carlos de Freitas Paula

**MODELO CINÉTICO PARA A FORMAÇÃO DO
OZÔNIO ESTRATOSFÉRICO**

Recife

setembro de 2008

José Carlos de Freitas Paula

Modelo Cinético para a Formação do Ozônio
Estratosférico

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Química Fundamental do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Profº Dr. Antonio Carlos Pavão

Recife

setembro de 2008

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Paula, José Carlos de Freitas.

Modelo cinético para a formação do Ozônio
extratossférico / José Carlos de Freitas Paula. –
Recife: O Autor, 2008.

x, 60 f.: fig. tab.

Orientador: Antonio Carlos Pavão.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2008.

Inclui bibliografia e anexo.

1.Cinética química. 2.Ozônio atmosférico. 3.Polímeros
de oxigênio. I.Pavão, Antonio Carlos (orientador). II.
Título.

541.394

(22. ed.)

FQ 2011-048

Tese 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 Doutor em Química.

Aprovada:

Prof. Antonio Carlos Pavão
(Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Ana Paula Silveira Palm
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Mozart Neves Ramos
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Graciela Arbilla de Klochquin
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Nivaldo Bezerra da Costa Junior
Departamento de Química
Universidade Federal de Sergipe

"Modelo Cinético para a Formação do Ozônio Estratosférico".

por

Jose Carlos de Freitas Paula

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

AGRADECIMENTOS

A Deus, responsável maior por estas linhas.

À minha mãe, por ter-me ensinado a respeitar e amar as pessoas ao meu redor.

À minha querida esposa Joneide *pelo amor e companheirismo constantes*.

A Kiko, Memeu, Anna, Elvira, Jú e Lila, pela união e apoio de verdadeiros irmãos.

A meu pai, pela educação e valorização do conhecimento.

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 Ricardo Longo e João Bosco por terem me dispensado minutos do seu precioso tempo.

Ao professor Carlton Antonie Taft do CBPF – RJ pela atenção e apoio nos cálculos das estruturas eletrônicas.

A amiga Cláudia Maranhão, por sua preocupação e apoio de uma verdadeira amiga.

Aos colegas do grupo de Química Quântica do profº Pavão, do qual faço parte, e aos demais colegas de pós-graduação pelo apoio e espírito de solidariedade.

Aos funcionários e técnicos do DQF e CCEN - UFPE em especial a Joanna (bibliotecária) e Maurílio.

A Patrícia Santa Rosa por sua valiosa atenção e cuidados para com todos os alunos da pós-graduação.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro da bolsa de mestrado.

“A criação, a aplicação e a propagação do conhecimento químico são as chaves do progresso...”

Atílio Vanin

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mostra a ilustração da Unidade Dobson para a medição da concentração de ozônio.....	11
Figura 2: Mapeamento da concentração de ozônio no globo em unidades Dobson. Valores não são constantes e variam com a época do ano (Meteorological Service of Canadá (MSC))..	12
Figura 3: Ilustração de um procedimento Self Consistent Field.	20
Figura 4: Esquema de um orbital atômico duplo-zeta.	23
Figura 5: Formação de uma função polarizada a partir da mistura de funções s e p _x , provocando um deslocamento ao longo do eixo x.	23
Figura 6: Esquema de uma função difusa do tipo s.	24
Figura 7: Esquema para ilustrar a determinação do espaço ativo em um procedimento CASSF. No exemplo A temos um espaço ativo (CAS) com 4 elétrons e 4 orbitais (4,4) dos quais dois são o HOMO e HOMO-1; No caso B temos o CAS um CAS mínimo de 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).....	27
Figura 8: Perfil do caminho de energia mínima de uma reação, mostrando duas superfícies dividindo a superfície na região da barreira por uma distancia δ	33
Figura 9: Esquema da rotina de propagação do CKS.	38
Figura 10: Tela do CKS evidenciando os detalhes do esquema de uma reação.	39
Figura 11: Ressonância Sincronizada de Kekulé para a estrutura de Li ₄	44
Figura 12: Ressonância não-Sincronizada de Pauling para a estrutura de Li ₄	44
Figura 13: Mecanismo RVB de transferência de elétron para a formação do O ₄	45
Figura 14: Curva de energia pot. para a formação do O ₄ (¹ A ₁) geometria D _{2h}	46
Figura 15: Perfil de concentração de O ₃ com o tempo. Valor médio para a concentração de O ₃ nos passos de equilíbrio é de $1,91 \times 10^{13}$	51
Figura 16: Perfil de concentração de O ₃ com o tempo. Valor médio para a concentração de O ₃ nos passos de equilíbrio é de $1,98 \times 10^{13}$	51
Figura 17: Concentração do O ₃ (moléculas/cm ³) em função do tempo para os modelos Chapman e Chapman + O ₄	52
Figura 18: Perfil de concentração de O ₃ em função da temperatura (K).	53
Figura 19: Perfil da concentração de O ₃ em função do número de partículas.	53
Figura 20: Comparação para a concentração do O ₃ nos diferentes modelos cinéticos.	54
Figura 21: Concentração do ozônio de acordo com modelos e valores experimentais.	55
Figura 22: Concentração do ozônio de acordo com diferentes modelos e comparados ao modelo de Chapman.	56
Figura 23: Conformações para o <i>hexacicloxigênio</i> (O ₆). A) Estrutura cadeira; B) bote; C) Plana; D) meia-cadeira e E) Estrutura torcida.	57
Figura 24: Estrutura cúbica para <i>octacicloxigênio</i> (O ₈). As distâncias maiores são equivalentes e medem 4,32 Å. As ligações possuem um comprimento próximo à de uma molécula de O ₂ e medem 1,22 Å.	58
Figura 25: Estrutura plana para o O ₈ . As distâncias maiores são equivalentes e medem 4,32 Å. As ligações possuem comprimento próximo à molécula de O ₂ e medem 1,22 Å.	58
Figura 26: Perfil da energia das diferentes conformações para o O ₆ em diferentes multiplicidades.	59
Figura 27: Perfil da energia das diferentes conformações para o O ₆ com M=1.	59
Figura 28: Perfil energia das diferentes conformações e função base 6-311++G* para o O ₈ com M=1,3. Onde C1 e 3 significam estrut. cúbica com M=1 e 3, P1 e 3 estrutura plana com M=1 e 3, Cr1=1 e 3 estrut. coroa com M=1 e 3.	60
Figura 29: Perfil da energia das diferentes conformações e função base 6-31G para o O ₈ com M =13. Onde C1 e C3 significam estrut. cúbica com M = 1 e 3, P1 e P3 estrutura plana com M = 1 e 3, Cr1 e 3 estrut. coroa com M = 1 e M = 3.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distâncias R1 (curta) e R2 (longa) e energias de dissociação (De) do O_4 ($^1A_1 D_{2h}$) $\rightarrow 2 O_2$ ($^3\Sigma^-_g$).	42
Tabela 2: Modelo para a reação do ozônio na estratosfera.	48
Tabela 3: Esquemas e constantes de velocidade para as reações 2 e 4.	48
Tabela 4: Comparações das concentrações de ozônio calculadas usando diferentes modelos.	50

RESUMO

Propomos um mecanismo de transferência de elétrons pela ressonância da ligação de valência (RVB) de duas moléculas de O_2 para formar a molécula de O_4 . Foram realizados cálculos de espaço ativo completo com teoria da perturbação e correção para o erro de superposição de base, que indicaram uma molécula diamagnética estável com simetria D_{2h} e uma fraca ligação entre os monômeros, em boa concordância com os resultados experimentais.

O modelo clássico para a descrição da formação e decomposição do ozônio estratosférico envolve três espécies O , O_2 e O_3 , em um conjunto de quatro equações interconectadas formando o chamado mecanismo de Chapman proposto em 1930. O problema é que esse mecanismo simples superestima a concentração do O_3 .

Nesse trabalho incluímos a reação $O_2 (^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_4 (^1A_1)$ no mecanismo de Chapman. Calculamos a constante de velocidade para a reação utilizando a teoria do estado de transição, obtendo os valores das funções de partição a partir dos dados termoquímicos das espécies envolvidas. Os parâmetros cinéticos foram empregados no software de simulação cinética CKS.

O resultado final mostra uma melhoria no modelo de Chapman. Também analisamos os polímeros O_6 e O_8 mas que não são estáveis e não foram incluídos na cinética.

Palavras-chave: Modelo cinético; ozônio estratosférico; tetracicloxigênio.

ABSTRACT

We propose a mechanism of transfer of electrons for the resonance of the valence bond (RVB) of two molecules of O_2 to form the molecule of O_4 . There were carried out calculations of complete active space with perturbation theory and correction for the basis set error superposition, which they indicated a diamagnetic stable molecule with symmetry D_{2h} and a weak connection between monomer, in good agreement with the experimental results.

The classic model for the description of the formation and decomposition of the stratospheric ozone considers three species O , O_2 and O_3 , in a set of four interconnected equations forming the called Chapman's mechanism proposed in 1930. The problem is that this simple mechanism overestimates the concentration of the O_3 .

In this work we include the reaction $O_2 (^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_4 (^1A_1)$ in the mechanism of Chapman. We calculate the rate constant for the reaction using the transition state theory, obtaining the values of the partition functions from the thermochemicals of the involved species. The kinetic parameters were employed in the software of kinetic simulation CKS.

The final result shows an improvement in the model of Chapman. Also we analyses the polymers O_6 and O_8 but what are not stable and they were not included in the kinetic one.

Key-words: Kinetics model; stratospheric ozone; tetracicloxygen.

SUMÁRIO

Página

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Cinética para o ozônio estratosférico	10
1.1.1. O ozônio na atmosfera	10
1.1.2. Mecanismo de Chapman	13
1.1.3. Nossa proposta: Mecanismo Chapman + O ₄	16
2. PROCEDIMENTO TEÓRICO	17
2.1. Teoria de Hartree-Fock	17
2.2. Conjunto de Funções de Base	20
2.3. Métodos de correlação eletrônica – CI e CASSCF	25
2.4. Teoria do Funcional da Densidade	28
2.5. Teoria do Estado de Transição	31
2.6. Simulação da cinética do O ₄ na estratosfera	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1. Estabilidade do O ₄	41
3.2. Formação do O ₄ segundo a teoria RVB	43
3.3. O ₄ : uma nova molécula para Chapman	46
3.4. A cinética do O ₄ na estratosfera	49
3.5. Modelo de Chapman + O ₄	50
3.6. Polímeros de O ₂	56
4. CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS	63
ANEXOS	69

1. INTRODUÇÃO

1.1. Cinética para o ozônio estratosférico

1.1.1. O ozônio na Atmosfera

A história da atmosfera terrestre teve início há aproximadamente 4,5 bilhões de anos. Nos primeiros 500 milhões de anos uma atmosfera densa de vapor e de gases, emergiu do interior do planeta sendo expedidos num processo de degasificação. Estes gases eram constituídos de hidrogênio, vapor de água, metano e óxidos de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio e hidrogênio. A característica mais importante do ambiente primitivo era a ausência de oxigênio livre e uma evidência disso está “escondida” nas formações de rochas que contêm muitos elementos, tais como o ferro e o urânio, em seus estados reduzidos. Os elementos neste estado não são encontrados nas rochas de idades médio-precambrianas e mais novas, menos de três bilhões de anos de idade.

Há um bilhão de anos, os organismos aquáticos mais complexos chamados algas verdes azuis, começaram a usar a energia do sol para quebrar moléculas de H_2O e de CO_2 e recombina-los em compostos orgânicos e em oxigênio molecular (O_2) num processo de fotossíntese. Alguns átomos de oxigênio criados fotossinteticamente combinaram-se com carbono orgânico para recriar moléculas de CO_2 . O oxigênio restante acumulou-se na atmosfera, dando a uma nova estrutura ecológica com respeito aos organismos anaeróbicos existentes. Enquanto o oxigênio na atmosfera aumentou, o CO_2 diminuiu. A elevação na atmosfera e uma quantidade de energia absorvida por moléculas de oxigênio (O_2), de acordo com a reação $\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}$, na região ultravioleta (UV) vinda do sol, disponibilizaram uma grande quantidade de oxigênio atômico numa região de maior altitude na atmosfera¹. Hoje, uma fina camada com cerca de $4,0 \times 10^{12}$ moléculas/cm³ protege a terra da radiação UV na região entorno de 240 e 320 nm, que é letal para os organismos unicelulares (algas, bactérias, protozoários) e de células superficiais de plantas e animais, através da decomposição da molécula de ozônio, de acordo com a reação $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ e da reação de decomposição do O_2 com absorção de radiação solar com comprimento de onda de 220 nm. Estima-se que a quantidade de ozônio necessária inicialmente para proteger a terra da radiação UV e permitir a “explosão” de vida e desenvolvimento de espécies em nosso planeta ocorreu há

600 milhões de anos. Neste tempo, o nível de oxigênio era aproximadamente 10% de sua concentração atmosférica atual. Antes deste período, a vida foi restringida aos oceanos¹.

Os átomos de oxigênio nascente combinaram-se com o oxigênio molecular restante para formar as moléculas do ozônio, que são muito eficazes em absorver radiação eletromagnética na região do ultra-violeta. A partir desse momento dá-se início a um processo dinâmico que ocorre até os dias atuais que é a formação da chamada *camada de ozônio*.

A unidade de medida básica na pesquisa do ozônio é a Unidade Dobson (DU). Esta unidade recebeu esse nome em homenagem a G.M.B. Dobson, um dos primeiros cientistas a investigar o ozônio estratosférico entre 1920 a 1960². Ele projetou o “Espectrômetro de Dobson”, o instrumento padrão usado para medir a concentração do ozônio. O espectrômetro de Dobson mede a intensidade da radiação solar UV em quatro comprimentos de onda, dois dos quais são absorvidos pelo ozônio e dois não são.

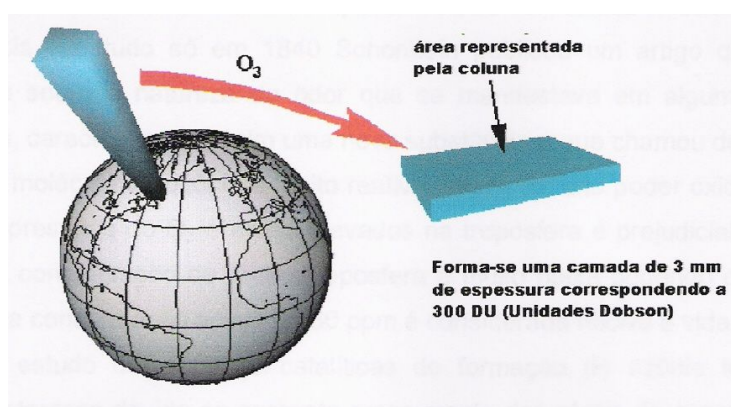


Figura 1: Ilustração da Unidade Dobson para a medição da concentração de ozônio.

A ilustração da Figura 1 mostra uma coluna de ar, 10 graus por 5 graus sobre Labrador, Canadá. A quantidade de ozônio sobre esta área a 0 °C e 1atm de pressão é medida em DU. Uma DU é definida como 0,01 mm de espessura nas condições de temperatura e pressão citadas anteriormente². Portanto, sobre o Labrador, por exemplo, teríamos uma quantidade aproximada de 300 DU.

O termo *camada* deve ser utilizado com cuidado, pois o que existe na verdade é uma região na atmosfera, mais especificamente na estratosfera, onde o

ozônio apresenta uma concentração maior que em outras regiões da atmosfera. A figura 2 mostra a concentração do ozônio estratosférico para o dia 03 de setembro de 2008 no globo³. Existem atualmente equipamentos e sondas capazes de fornecer dados diários sobre a concentração do ozônio estratosférico em qualquer parte do planeta^{2,3}. Estes institutos disponibilizam um programa que fornece a coluna total de ozônio bastando apenas ao usuário informar as coordenadas geográficas do local de interesse³.

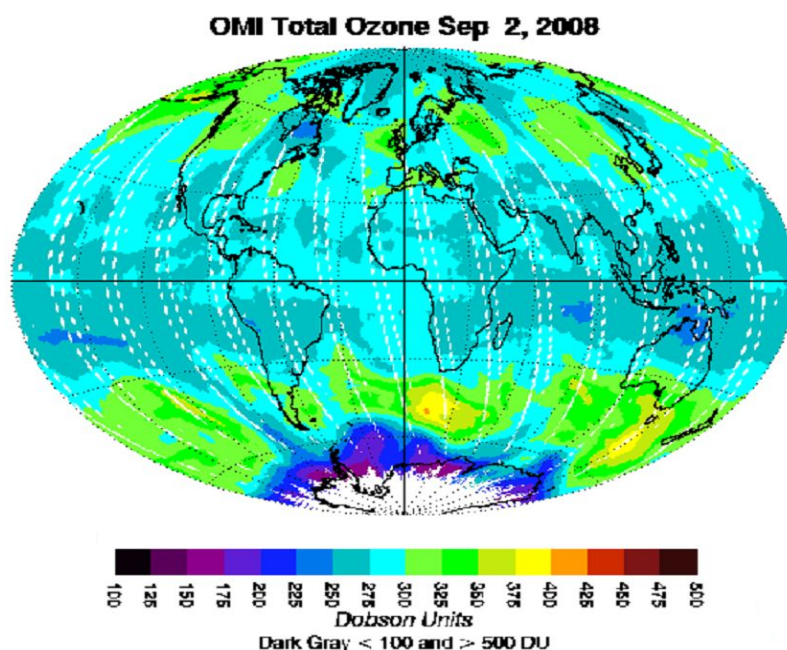


Figura 2: Mapeamento da concentração de ozônio no globo em unidades Dobson. Esses valores não são constantes e variam com a época do ano (Meteorological Service of Canadá (MSC)).

De acordo com Rubin, há relatos sobre ozônio por volta de 1785 quando van Marum⁴ aplicou uma descarga elétrica numa amostra de ar e detectou um odor bem característico do ozônio apesar de não caracterizá-lo como uma nova substância. Contudo, só em 1840 Schönbein publicou um artigo que relata a pesquisa sobre a natureza do odor que se manifestava em algumas reações químicas, caracterizando assim uma nova substância a que chamou de ozônio⁴.

A molécula de ozônio é muito reativa, tendo um alto poder oxidante, desta forma a presença do O_3 em níveis elevados na troposfera são prejudiciais à flora e fauna. A concentração de O_3 na troposfera é muito baixa podendo chegar a 20 ppb, uma concentração acima de 80 ppb é considerada nociva à vida na terra^{5,6}.

As reações catalíticas de formação do ozônio têm interessado muitos pesquisadores devido ao aumento preocupante dos níveis de concentração do ozônio nos grandes centros urbanos no mundo inteiro. A queima de combustíveis fósseis tem sido apontada como a principal causa dessa anomalia, devido ao lançamento de grandes quantidades de gases que funcionam como precursores na formação de ozônio como os compostos orgânicos voláteis (VOC's) cuja reação é catalisada pelo grupo OH na presença de óxidos de nitrogênio e enxofre².

1.1.2. Mecanismo de Chapman

O ozônio presente na atmosfera absorve a radiação solar com um comprimento de onda 240 e 320 nm dentro de uma região entre 10 e 50 km. O ozônio alcança sua maior concentração, aproximadamente $4,0 \times 10^{12}$ moléculas/cm³, a 25 km de altura com uma espessura de 10 km formando a chamada camada de ozônio⁷⁻¹⁴.

A atmosfera terrestre é um sistema dinâmico, podendo transportar por quilômetros vários de seus constituintes através de correntes de ar. Dessa forma, a concentração do ozônio estratosférico não é a mesma para todos os pontos do planeta, sendo o valor máximo medido de $4,0 \times 10^{12}$ moléculas/cm³. Esses valores são obtidos através de técnicas espectrométricas, utilizando-se aparelhos como o espectrômetro de Dobson e de Brewer¹⁵.

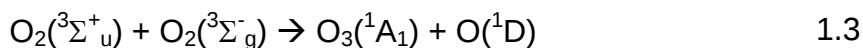
O espectrômetro Dobson tem sido usado como um dos principais instrumentos de observação da camada de ozônio. As observações do ozônio total, isto é, de sua integral numa coluna vertical de área unitária, desde a superfície até o limite da atmosfera, e também de um perfil aproximado, são feitas em base rotineira e contínua em uma grande quantidade de estações no mundo inteiro. No Brasil o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) possui várias estações localizadas no Brasil, Chile e Bolívia operando com aparelhos tipo Dobson e Brewer. Informações mais completas sobre o monitoramento e concentração de ozônio

estão disponíveis no INPE¹⁵, National Aeronautics and Space Administration (NASA)³ ou Centre for Atmospheric Science².

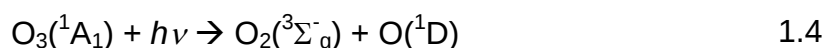
A descrição pioneira para a formação do ozônio estratosférico é o mecanismo de Chapman (1930), que é um modelo cinético envolvendo as espécies O, O₂ e O₃ em uma seqüência de reações^{7,9-15}. Chapman considera que o processo preliminar para a formação de O₃ é a fotodissociação do oxigênio molecular em dois átomos de oxigênio, com uma radiação de comprimento de onda entre 121 e 240 nm¹²⁻¹⁴, conforme mostra a equação 1.1:



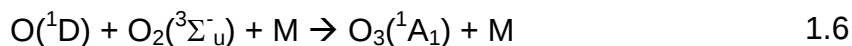
No entanto, nem sempre as moléculas de O₂ se dissociam, sendo capazes de assumir um nível de excitação elevado e reagir com outras moléculas de O₂ no estado fundamental.



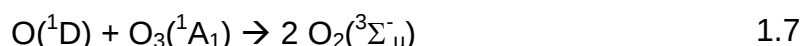
As reações 1.2 e 1.3, não contribuem significativamente por que uma grande parte da radiação é absorvida por moléculas de O₂ nas camadas superiores¹³. Durante a fotodecomposição de O₃ a radiação é absorvida com um comprimento de onda entre 195 e 250 nm produzindo átomos de oxigênio de acordo com a reação 1.4:



Os átomos de oxigênio produzidos nas reações 1.1, 1.3, 1.4 podem, na presença de uma terceira molécula, tal como nitrogênio (N₂) ou outra molécula de O₂, produzir uma molécula de oxigênio.



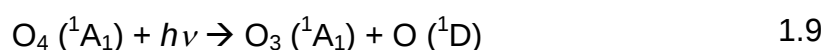
O ozônio produzido na reação 1.6 se combinar com um átomo de oxigênio para formar duas moléculas de O_2 ,



A reação 1.7 representa a decomposição do O_3 a partir da reação com oxigênio nascente formando outra vez duas moléculas O_2 . As reações 1.1, 1.3, 1.4 e 1.7 representam o mecanismo de Chapman^{7,8,12,14,16}. Este mecanismo sugere uma concentração de O_3 de $2,0 \times 10^{13}$ moléculas/cm³, valor muito acima do experimental⁷ que é de $4,0 \times 10^{12}$ moléculas/cm³, a aproximadamente 25 km da superfície da terra. Desde então o conhecimento a respeito da fotoquímica atmosférica aumentou. Um outro passo foi dado por Bates e Nicolet¹⁷, em 1950 com a inclusão dos HO_x e por Crutzen¹⁸ com a inclusão dos NO_x , bem como Stolaski e Cicerone em 1974 com a inclusão dos ClO_x também no mecanismo de Chapman¹⁹. Sabe-se hoje que mesmo as espécies de menor concentração na atmosfera participam de reações catalíticas com o O_3 , O e O_2 incluindo também os compostos de enxofre^{20,21}. Modelos mais complexos podem incluir mais de 40 espécies em quase 100 reações^{7,22}. Os resultados obtidos com estes modelos reduzem para 9% a discordância entre a previsão teórica e o valor experimental para a concentração de ozônio.

1.1.3. Nossa proposta: Mecanismo Chapman + O₄

Nenhum dos modelos citados anteriormente prevê a participação de polímeros de O₂ na química do ozônio estratosférico. Neste trabalho pretendemos incluir as reações de formação e decomposição do O₄, conforme mostram as equações 1.8 e 1.9,



no mecanismo de Chapman a fim de buscar uma melhoria no cálculo da concentração de ozônio²³. Nossa proposta envolve um estudo da estabilidade de polímeros de oxigênio, iniciando pelo (O₂)₂, e a partir daí uma análise de sua influência na formação do O₃ estratosférico. No capítulo 2 apresentamos a metodologia utilizada e no capítulo 3 discutimos os resultados dos cálculos de orbitais moleculares e de cinética química utilizados na construção do modelo para a formação do ozônio estratosférico.

2. PROCEDIMENTO TEÓRICO

2.1. Teoria de Hartree-Fock

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

$$E' = \int \Phi^* H \Phi d\tau \quad 2.0$$

onde H é o hamiltoniano do sistema e a integral está definida sobre as coordenadas de todos os elétrons. Se acontecer de Φ ser a função de onda exata para o estado fundamental eletrônico, e desde que esteja normalizada, E' será a energia exata E ,

$$E' = \int \Phi^* H \Phi d\tau = E \quad 2.1$$

Entretanto, se Φ é outra função normalizada anti-simétrica qualquer, pode-se mostrar que E' é maior que E ,

$$E' = \int \Phi^* H \Phi d\tau > E \quad 2.2$$

Para o caso geral de N elétrons e N spinorbitais a função Φ assume a seguinte forma determinantal

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

O método variacional pode ser aplicado para determinar as melhores funções de onda que descrevem o sistema a ser estudado. Para sistemas como átomos e moléculas, as funções podem ser expandidas em um conjunto de funções conhecidas. Vários tipos de funções de base podem, em princípio, serem utilizadas: exponenciais, gaussianas, polinomiais, etc. Há duas linhas para escolha da função de base. Uma é se ela possui um comportamento que concorde com a física do problema, isto assegura que a convergência é alcançada rapidamente. A segunda linha é prática: a escolha das funções pode ser feita pela facilidade de se calcular as integrais solicitadas. O primeiro critério sugere o uso de funções exponenciais localizadas sobre o núcleo, tais funções são conhecidas por terem soluções exatas para o átomo de hidrogênio. Infelizmente, funções exponenciais são computacionalmente custosas enquanto as gaussianas são mais fáceis de manusear, e embora elas sejam pobres ao descrever a estrutura eletrônica, a vantagem computacional compensa²⁴.

Será considerado cada orbital molecular Φ_i expandido em termos de funções de base χ_i , convencionalmente chamadas de orbitais atômicos, embora geralmente elas não resolvam o problema atômico.

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad 2.3$$

Aplicando o método variacional à equação 2.4,

$$H_i^{eff} \phi_i = \varepsilon \phi_i \quad 2.4$$

onde H^{eff} representa o operador Hamiltoniano com um potencial médio, obtemos as equações de Hartree-Fock-Roothaan:

$$F_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} = \varepsilon_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad 2.4$$

Estas equações podem ser agrupadas numa notação matricial.

$$\begin{aligned} \mathbf{FC} &= \mathbf{SC}\varepsilon \\ F_{\alpha\beta} &= \langle \chi_{\alpha} | \mathbf{F} | \chi_{\beta} \rangle \\ S_{\alpha\beta} &= \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle \end{aligned} \quad 2.5$$

A matriz **S** possui os elementos de recobrimento entre funções de base, e a matriz **F** contém os elementos da matriz de Fock. Cada elemento $F_{\alpha\beta}$ contém duas partes do operador de Fock, integrais envolvendo os operadores de um elétron, e a soma sobre os coeficientes dos orbitais moleculares ocupados multiplicados com as integrais de dois elétrons envolvendo o operador repulsão elétron-elétron. O último termo é muitas vezes escrito como o produto da matriz de densidade e as integrais de dois elétrons²⁴.

Para determinar os coeficientes desconhecidos $c_{\alpha i}$, a matriz de Fock deve ser diagonalizada. No entanto a matriz de Fock só é determinada se todos os orbitais moleculares são conhecidos. O procedimento começa com algumas suposições: formar e diagonalizar a matriz F. O novo conjunto de coeficientes é então usado para calcular uma nova matriz de Fock e etc. como ilustrado na Figura 3.

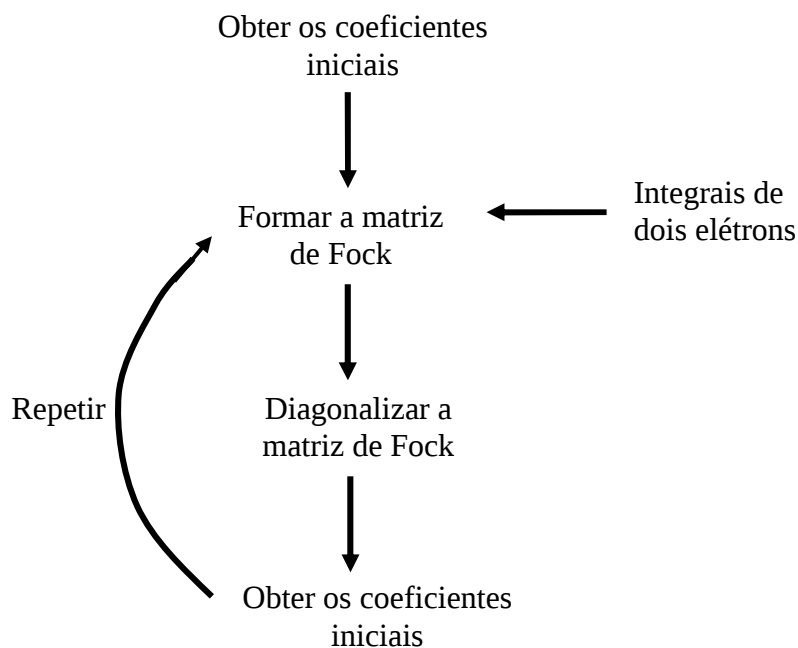


Figura 3: Ilustração de um procedimento SCF.

Este processo continua até que um conjunto de coeficientes usados para construir a matriz de Fock seja igual àquele resultante de uma diagonalização (dentro de um certo limite). Este conjunto de coeficientes determina uma solução auto-consistente (SCF).

2.2. 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, usualmente centradas sobre o núcleo atômico, assumem alguma semelhança com o orbital atômico. Os coeficientes fornecem uma descrição do orbital, embora a descrição completa só seja possível quando $\{\chi_i\}$ define um conjunto completo. Portanto, o problema de procurar os orbitais, é encontrar um

conjunto de coeficientes para cada orbital. Para fornecer um conjunto de funções de base que seja bem definido em qualquer configuração nuclear e, portanto útil para um modelo, é conveniente definir um conjunto particular de funções de base associado à 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 as suas propriedades angulares^{24,25}. 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 com carga nuclear Z . As funções hidrogenóides em coordenadas polares apresentam a seguinte forma:

$$\zeta_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad 2.6$$

Sendo:

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

As funções $Y_{lm}(\theta, \phi)$ correspondem aos conhecidos harmônicos esféricos, $\mathcal{G}$ são os polinômios associados de Laguerre, n , m 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 tipo Slater (STO), tem a parte radial exponencial como os orbitais hidrogenóides 1s, 2s, 2p_x, . . ., etc. A forma normalizada, para o orbital 1s é:

$$\phi_{1s} = \left(\frac{\xi^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\xi_1 r) \quad 2.7$$

Em que ξ_1 é uma constante que determina o tamanho do orbital.

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

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2) \quad 2.8$$

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

$$\phi_\mu = \sum_s d_{\mu s} g_s \quad 2.9$$

onde os $d_{\mu s}$'s são constantes fixadas dentro de um dado conjunto de base.

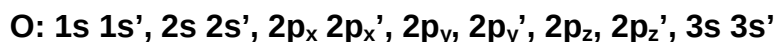
Um conjunto de base com número elevado de funções primitivas descreve melhor o orbital por impor poucas restrições sobre a localização dos elétrons no espaço. Na estrutura da mecânica quântica, os elétrons possuem uma probabilidade finita de existirem em qualquer lugar no espaço. Este limite corresponde 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 (2.9). Os programas computacionais que foram utilizados, *Gaussian-03*²⁶ e *MOLCAS-5.2*²⁷, 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 necessária para cada átomo. Assim, para um átomo de oxigênio tem-se:

O: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s_s

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 tem-se:



onde os orbitais primários e os secundários diferem no tamanho. Os conjuntos de base duplo-zeta (Figura 4), como as de Dunning^{28,29}, 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.

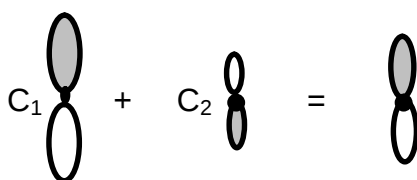


Figura 4. Esquema de um orbital atômico duplo-zeta.

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).

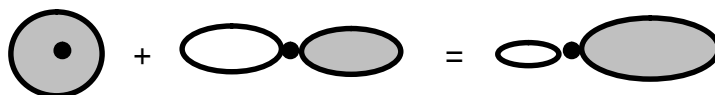


Figura 5. Formação de uma função polarizada a partir da mistura de uma função s e p_x .

Como apresentado na Figura 5, 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 6) 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 com elétrons fracamente ligados como moléculas de van der Waals, que é o caso do tetraciclooxigênio (O₄).

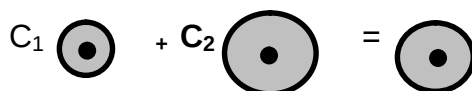


Figura 6. Esquema de uma função difusa do tipo *s*.

Assim, por exemplo, no conjunto de base 6-31G o “6” da base nos diz que os orbitais 1s sobre 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^{24,29,30} são conjuntos de base representados por cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pV4Z, com duplo, triplo e quádruplo-zeta, respectivamente. Estes conjuntos de bases incluem funções difusas.

A inclusão de efeitos da correlação eletrônica é fundamental para uma descrição mais precisa de uma estrutura eletrônica de um sistema, corrigindo a deficiência introduzida pelo método de Hartree-Fock-Roothaan 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 de mistura de diversas configurações eletrônicas. Estes coeficientes de combinação linear resgatam lembranças nesses cálculos multiconfiguracionais de imagem dos orbitais de Hartree-Fock e, portanto, são denominados de orbitais

naturais. O conjunto de funções de Orbitais Atômicos Naturais (ANO) está baseado em simples e duplas interações de configuração da valência atômica. Estados eletrônicos adicionais podem ser incluídos por alguns átomos. Por exemplo, no caso do oxigênio, o estado singleto 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 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 Raffanetti³¹. Neste caso, o número de conjuntos contraídos pode ser definido em termos de 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 descontraído²⁸.

2.3. Métodos de Correlação Eletrônica – CI e CAS-SCF

Quando a teoria de Hartree-Fock garante que $|\Phi|^2$ 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 com 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 por um orbital virtual em uma simples substituição, um orbital virtual χ_a substitui um orbital ocupado dentro do determinante. Isto equivale a excitar um elétron a um orbital com energia mais alta. Da mesma forma, em uma dupla substituição, dois orbitais ocupados são substituídos por orbitais virtuais: $\chi_a \leftarrow \chi_i$ e $\chi_b \leftarrow \chi_j$. Tripla substituição mudará três

órbitas e assim por diante. O método de Interação de Configuração Completa (Full CI) toma a função de onda Φ como uma combinação linear dos determinantes de Hartree-Fock com todos os possíveis determinantes substituídos.

Uma desvantagem de todas essas 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 próximo da distância de equilíbrio deve ser mais baixa que as distâncias muito grandes, onde os átomos estão praticamente separados, contudo verifica-se que mesmo a distâncias tão grandes – átomos praticamente separados – não se tem uma correta descrição da energia do sistema que deveria aumentar até que se obtivesse o dobro da energia de um átomo de oxigênio isolado. Este é o problema de consistência do método CI. Dentro da metodologia CI tem-se 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 o 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 multieletrônicos, e em particular para o sistema em estudo, molécula de oxigênio, 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 o efeito das triplas são aproximados usando uma aproximação perturbativa, o método resultante e *size-consistent* é conhecido como QCISD(T)^{24,32}.

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 *Espaço Ativo* (Figura 7). 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^{24,33,34}.

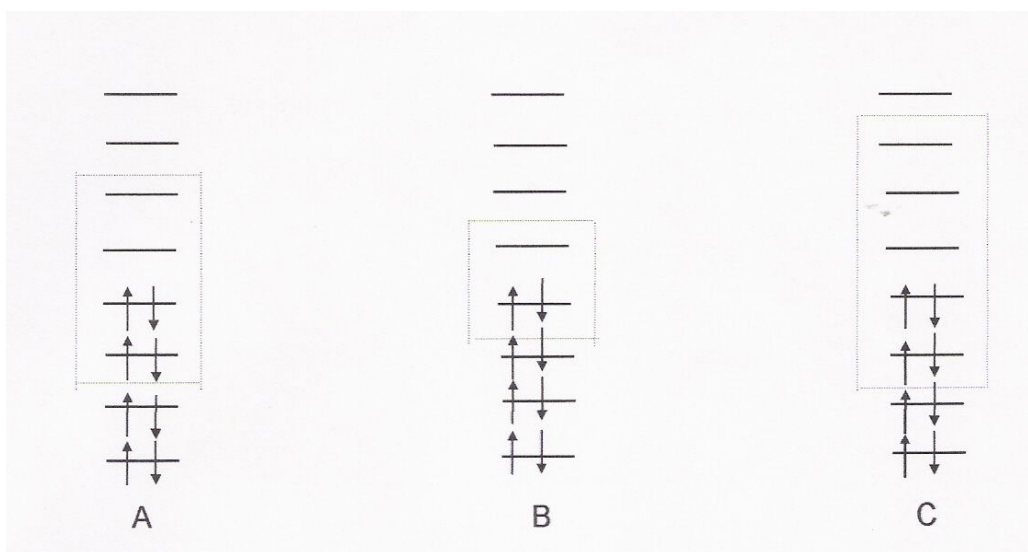


Figura 7. Esquema para ilustrar a determinação do espaço ativo em um procedimento CASSF. No exemplo A temos um espaço ativo (CAS) com 4 elétrons e 4 orbitais (4,4) dos quais dois são o HOMO e HOMO-1; No caso B temos o CAS um CAS mínimo de dois elétrons e dois orbitais (2,2) permitindo a excitação do HOMO para o LUMO e no exemplo C temos 4 elétrons e 5 orbitais (4,5).

Por exemplo, em um dos cálculos realizados com a molécula de O_4 , utilizou-se o nível CASSF (8,8), ou seja, considerou-se oito elétrons e oito orbitais (HOMO, HOMO-1, HOMO-2 E HOMO-3 duplamente ocupados e os orbitais desocupados LUMO, LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+3). Para a molécula de O_2 aplicou-se o CASSF (4,4) com quatro elétrons e quatro orbitais ativos: HOMO, HOMO-1 e os LUMO e LUMO+1.

2.4. Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do Funcional da Densidade está alicerçada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn^{24,35,36} que podem ser provados de uma forma simples. Considere um sistema com N elétrons sendo $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ o vetor posição do i-ésimo elétron³⁶.

TEOREMA 1: O potencial externo $v(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$.

Prova: Seja Ψ o estado fundamental do sistema, caracterizado por um hamiltoniano $\hat{H}$ com um potencial externo $v(r)$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ (energia cinética + energia de interação elétron-elétron + energia potencial). Suponha que exista um outro potencial externo $v'(r)$, resultando em $\hat{H}'$ e um estado fundamental ψ' . Por hipótese será considerado que os dois potenciais levam à mesma densidade $\rho(r)$. Será tratado aqui dos estados não degenerados, porém a prova pode ser estendida para sistemas degenerados.

Tem-se pelo teorema variacional que:

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle \quad 2.10$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle$$

Lembrando que:

$$\rho(r) = \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right| \psi \right\rangle \quad \text{e} \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(r_i)$$

Tem-se

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \psi^*(r_1, \dots, r_N) v(r_i) \psi(r_1, \dots, r_N)$$

ou

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i \delta(r - r_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \psi^* \psi = \int \rho(r) v(r) d^3 r.$$

Utilizando o resultado da equação anterior no operador de energia potencial, tem-se:

$$E < E' + \int [v(r) - v'(r)] \rho(r) d^3 r$$

Se for repetido o procedimento para $\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle$, tem-se:

$$E < E' + \int [v'(r) - v(r)] \rho(r) d^3 r$$

ou seja

Então, como se assume a mesma densidade $\rho(r)$ para $v \neq v'$, obtém-se um incoerência decorrente do fato que $\psi^* \neq \psi$. Para evitar esta incoerência, pode-se concluir que a unidade de $\rho(r)$ exige considerar $\psi^* = \psi$. Concluindo, o primeiro teorema indica que a densidade $\rho(r)$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda em questão. Do ponto de vista prático, um observável físico designado pelo operador $\hat{O}$ é determinado da seguinte forma:

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(r)]$$

Assim, este será um funcional único da densidade.

TEOREMA 2: a energia do estado fundamental

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad 2.11$$

Prova: Aqui $\rho(r)$ é a densidade de um determinado estado ψ ; não necessariamente a densidade proveniente de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ que é ρ_0 . Então

$$\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0, \text{ ou seja, } E > E_0$$

$$\rho = \rho_0 \Rightarrow \psi = \psi_0, \text{ ou seja, } E = E_0.$$

Dito de outra forma, o segundo teorema expressa que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(r)$, cujo valor mínimo é obtido da densidade eletrônica do estado fundamental.

Considerando que a equação 2.11 pode ser escrita na forma:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad 2.12$$

Em (6.46) $F[\rho]$ é um funcional universal válido para qualquer sistema coulômbico e o termo $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende do sistema em questão.

Analogicamente à equação 2.12, tem-se:

$$E[\rho_0] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle.$$

Onde ψ_0 é a função do estado fundamental. Como ρ_0 determina ψ_0 e ρ determina ψ , assumindo que tanto ρ_0 como todos os ρ são determinados por algum potencial externo, isto é, que são v -representáveis, então pode-se aplicar o teorema variacional, isto é

$$E[\psi_0] < E[\psi]$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]$$

2.5. Teoria do Estado de Transição

Embora a teoria de distribuição de Maxwell-Boltzmann tenha sido publicada em 1860, só em 1912 essa teoria foi aplicada pela primeira vez por Berthoud à velocidade de reações químicas. Em 1914, Marcelin desenvolveu a idéia que a reação é o movimento de um ponto em um espaço de fases e aplicou métodos de

mecânica estatística para obter uma expressão para a concentração de espécies presentes numa superfície crítica no espaço de fases³⁷.

Antes do nascimento da Teoria do Estado de Transição (TST) em 1935³⁷, um importante trabalho foi feito em 1919 por Herzfeld que para a reação de dissociação de uma molécula diatômica, desenvolveu a expressão mostrada na equação 2.13:

$$k_1 = \frac{KT}{h} \left(1 - e^{-hv/KT}\right) e^{-Q/RT} \quad 2.13$$

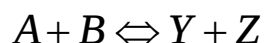
onde k é a constante de velocidade para a reação, Q é a energia de dissociação e ν é a frequência vibracional. Esta equação utiliza pela primeira vez o termo $\frac{KT}{h}$ que é uma característica essencial da Teoria do Estado de Transição (TST).

Em 1935 Eyring, Polanyi e Evans, publicaram simultaneamente a *teoria do estado de transição*. Eyring e Polanyi publicaram pela primeira vez em 1931 uma superfície de energia potencial para a reação $H + H_2$ ³⁷.

As principais considerações da TST são:

- i. Um sistema molecular que tenha atravessado a superfície divisória na direção dos produtos não pode retornar e formar reagentes novamente;
- ii. A distribuição da energia entre as moléculas reagentes obedece a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Além disso, assume-se que até mesmo quando o sistema inteiro não estiver em equilíbrio, pode-se determinar a concentração do estado de transição, que está se convertendo em produtos, fazendo a suposição de que é estabelecido um quase-equilíbrio entre os reagentes e o estado de transição;
- iii. É permitido separar o movimento do sistema sobre a barreira de outros movimentos associados com o estado de transição;
- iv. A reação química pode ser satisfatoriamente tratada em termos de movimento clássico sobre a barreira, com os efeitos quânticos desprezados.

Além disso, a TST envolve algumas considerações e aproximações que são feitas nos cálculos das constantes de equilíbrio usando mecânica estatística. Para uma melhor compreensão das considerações assumidas pela TST considera-se a reação genérica.



A TST assume que existe um certo tipo de equilíbrio, que também é chamado de quasi-equilíbrio, entre reagentes e estado de transição. Isto significa que o processo da esquerda para a direita está à mesma velocidade que da direita para a esquerda. Na TST a atenção está centrada na barreira da superfície de energia potencial. De acordo com a ilustração da Figura 8, os sistemas que entram na região compreendida entre as duas superfícies paralelas e de espessura δ são considerados estados de transição.

De acordo com a consideração *i*, aquele sistema que entra em δ pela esquerda será transformado em produto e aquele que entrar em δ pela direita se transformará em reagente.

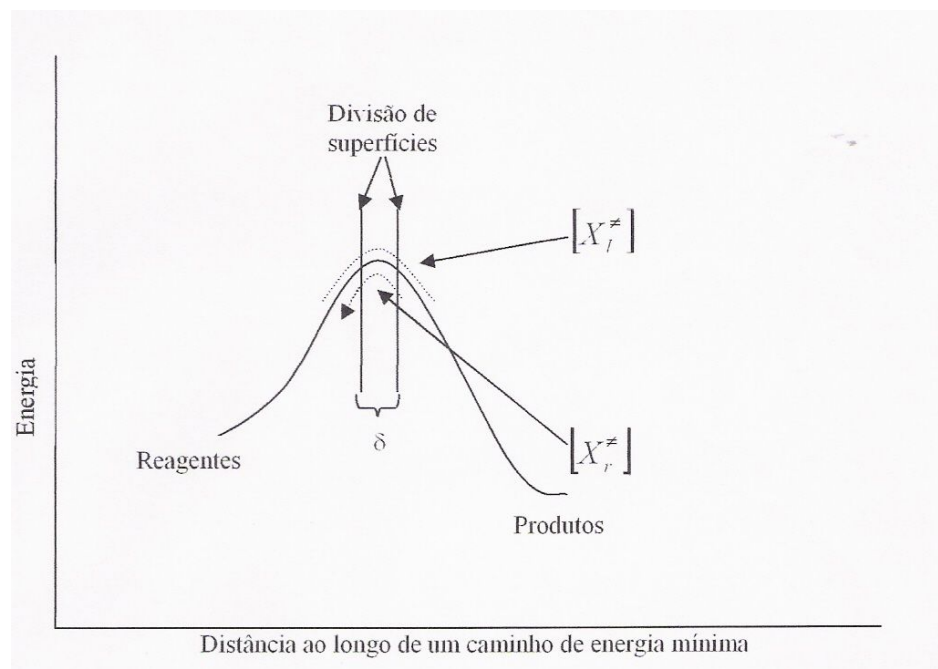


Figura 8: Perfil do caminho de energia mínima de uma reação, mostrando duas superfícies dividindo a superfície na região da barreira por uma distancia δ .

Na Figura 8, o sistema que entra em δ pelo lado dos reagentes se movendo para a direita é denominado de $[X_l^\ddagger]$. E as espécies que entrarem em $[X_r^\ddagger]$ pelo lado dos produtos movendo-se para a esquerda é denominado de $[X_r^\ddagger]$. Na situação em que o sistema está em equilíbrio a velocidade da reação em qualquer das direções é a mesma, logo $[X_l^\ddagger]$ e $[X_r^\ddagger]$ são iguais. Os estados de transição devem estar em equilíbrio então, com os reagentes e produtos, de maneira que pode-se escrever:

$$[X_l^\ddagger] + [X_r^\ddagger] = [X^\ddagger] = K_c^\ddagger [A][B] \quad 2.14$$

Onde $[X^\ddagger]$ é a concentração total do estado de transição e $K_c^\ddagger$ é a constante de equilíbrio. A equação 2.14 pode ser rescrita da seguinte maneira

$$[X_l^\ddagger] = \frac{1}{2} K_c^\ddagger [A][B] \quad 2.15$$

ou

$$K_c^\ddagger = \frac{2[X_l^\ddagger]}{[A][B]} \quad 2.16$$

Para incluir a reação $2 \text{O}_2 (^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{O}_4 (^1\text{A}_1)$ no modelo de Chapman, precisa-se determinar o valor da concentração de tetracíclooxygenio a aproximadamente 25 km de altitude e uma temperatura típica em torno de 225 K. A determinação da concentração de O_4 foi realizada utilizando a equação 2.16, onde tem-se as funções de partição do estado de transição e reagentes.

Para definir a função de partição considera-se que a energia total de uma molécula é a soma das contribuições dos diferentes modos de movimento

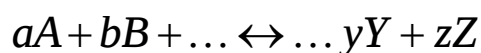
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_t + \mathcal{E}_r + \mathcal{E}_v + \mathcal{E}_e$$

em que t é a componente translacional, r é a componente rotacional, v é a componente vibracional e o termo ϵ a componente eletrônica. Esta separação é aproximada, exceto para translação, pois os modos são completamente independentes uns dos outros. A separação entre os movimentos eletrônicos e vibracionais se dá pela aproximação de Born-Oppenheimer. A separação de vibração e rotação dá-se quando a molécula se comporta como um rotor rígido. Se a energia é a soma das contribuições independentes, a função de partição se decompõe em fatores, cada um com sua contribuição. A expressão para a função de partição total q para uma molécula pode então ser definida como

$$q \equiv \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/KT}$$

Onde o somatório é dado sobre todos os níveis de energia. ϵ_i é a energia do i ésimo nível de energia em relação à energia do ponto-zero, e g_i é a degenerescência, o que corresponde ao número de estados de energia correspondente ao i ésimo nível de energia.

De acordo com a mecânica estatística, a constante de equilíbrio molecular para a reação:



é dada por:

$$K_c = \frac{\dots q_Y^y q_Z^z}{q_A^a q_B^b} e^{-E_0/RT} \quad 2.17$$

Onde os q 's são as funções de partição por unidade de volume. E_0 é a variação de energia molar a 0,0 K quando a mol da substância A reage com b mol da substância B e assim por diante formam os produtos.

A forma da função de partição translacional q_t , por unidade de volume, é dada a seguir:

$$q_t = \frac{(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3}$$

Para a rotação de uma molécula linear tem-se

$$q_r = \frac{(8\pi^2 IKT)^{3/2}}{\sigma h^2}$$

e para uma molécula não-linear tem-se

$$q_r = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C KT)^{1/2} (KT)^{3/2}}{\sigma h^3}$$

Onde m é a massa da molécula, I é o momento de inércia da molécula linear, I_A , I_B e I_C são os três momentos de inércia de uma molécula não linear sobre três eixos de um ângulo ao outro.

Para o movimento de vibração tem-se por normal.

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-hv/KT}}$$

ν é a frequência do modo normal de vibração. K é a constante de Boltzmann, h a constante de Planck, T é a temperatura absoluta e σ , o número de simetria.

2.6. Simulação da Cinética do O₄ na Estratosfera

Foi utilizado o software de simulação cinética Chemical Kinetics Simulator (CKS) da IBM corporation³⁸, que é um software de simulação estocástica que permite calcular concentrações de todos os reagentes e produtos no sistema químico em função do tempo. Isto é feito representando o sistema de reação com um volume que contém um número adequado de partículas. As partículas são divididas entre reagentes que se apresentam no início da simulação, de acordo com suas concentrações iniciais.

Assim, cada partícula representa um conjunto de moléculas do mesmo tipo. Usando seu mecanismo e sua constante de velocidade, a reação é simulada permitindo ao sistema de partículas se desenvolver.

O estado físico do sistema - pressão, temperatura e volume – cada um desses estados pode mudar ou ser mantido constante, conforme o usuário especifique. CKS calcula essas propriedades usando dados materiais (calor de formação, capacidade calorífica e densidades) para componentes químicos de um sistema.

As simulações que usam o CKS seguem características, como por exemplo:

- i) Reagentes e produtos no esquema de reação não precisam ser moléculas reais.

Os cálculos significativos podem ser executados mesmo se a identidade química de várias espécies é desconhecida. Além disso, a informação única pode ser obtida na simulação de reação se as pseudo-espécies são usadas para seguir a pista da característica do sistema;

- ii) Passos de reação podem ser adicionados e apagados enquanto o esquema de reação é desenvolvido.

Nenhuma limitação é imposta pelo simulador. Um mecanismo é facilmente armazenado e testado por etapas;

- iii) O tamanho de simulação é limitado só pela memória de computador.

O tamanho de uma simulação (isto é, o número de passos de reação e número de espécies químicas) é limitado pela memória disponível no computador, assim o espaço necessário para uma determinada simulação é reservado quando o esquema de reação é definido;

iv) A curva concentração versus tempo, tem ruído aleatório estatístico.

Este efeito é devido ao número relativamente pequeno de partículas usado para representar espécies químicas no sistema. A proporção sinal-ruído pode ser aumentada com o aumento do número de partículas; o custo é o aumento do tempo do computador para executar a simulação;

v) O CKS pode emular o equilíbrio.

O processo de seleção de evento usado por CKS pode levar a uma simulação direta muito ineficiente do equilíbrio parcial, devendo este surgir durante uma reação. A maior parte do tempo de computador seria gasto mantendo o equilíbrio, com apenas uma seleção ocasional de outros passos. A opção Detecção do Equilíbrio e a rotina de emulação fazem a simulação do equilíbrio de forma muito eficiente.

A ilustração da Figura 9 mostra um ciclo de simulação usado no programa.

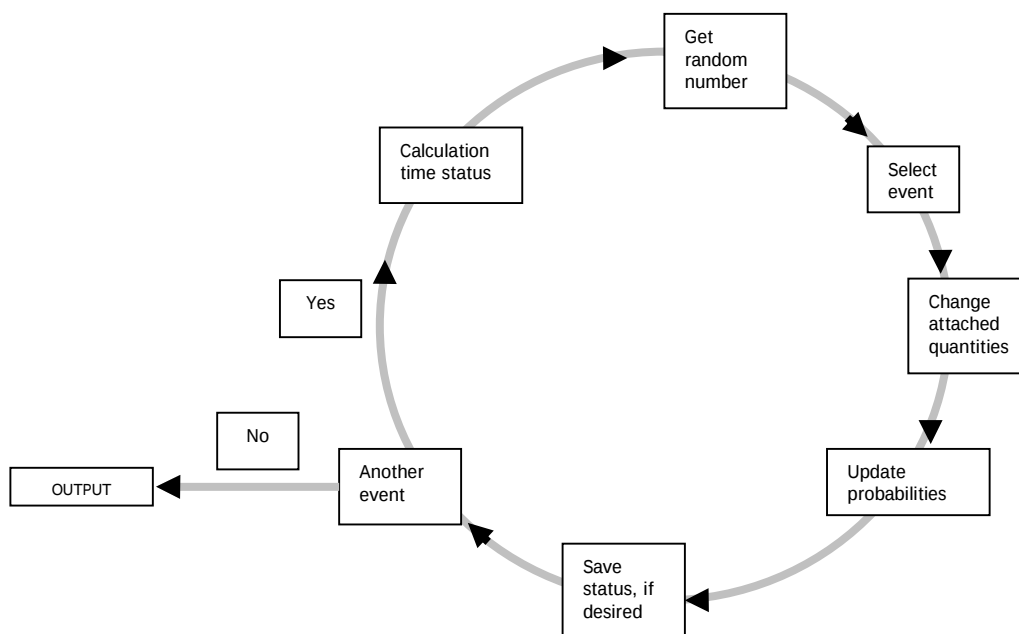


Figura 9: Esquema da rotina de propagação do CKS.

O método estocástico não coloca nenhuma restrição sobre os processos que ocorrem durante uma reação química e é altamente preciso. O algoritmo é outra vantagem do método: ele usa uma aritmética simples e não requer qualquer programação do usuário, é compacto e bastante rápido de maneira que mecanismos complicados podem ser simulados em computadores pessoais.

A Figura 10 ilustra uma janela de entrada do esquema de reação com alguns parâmetros.

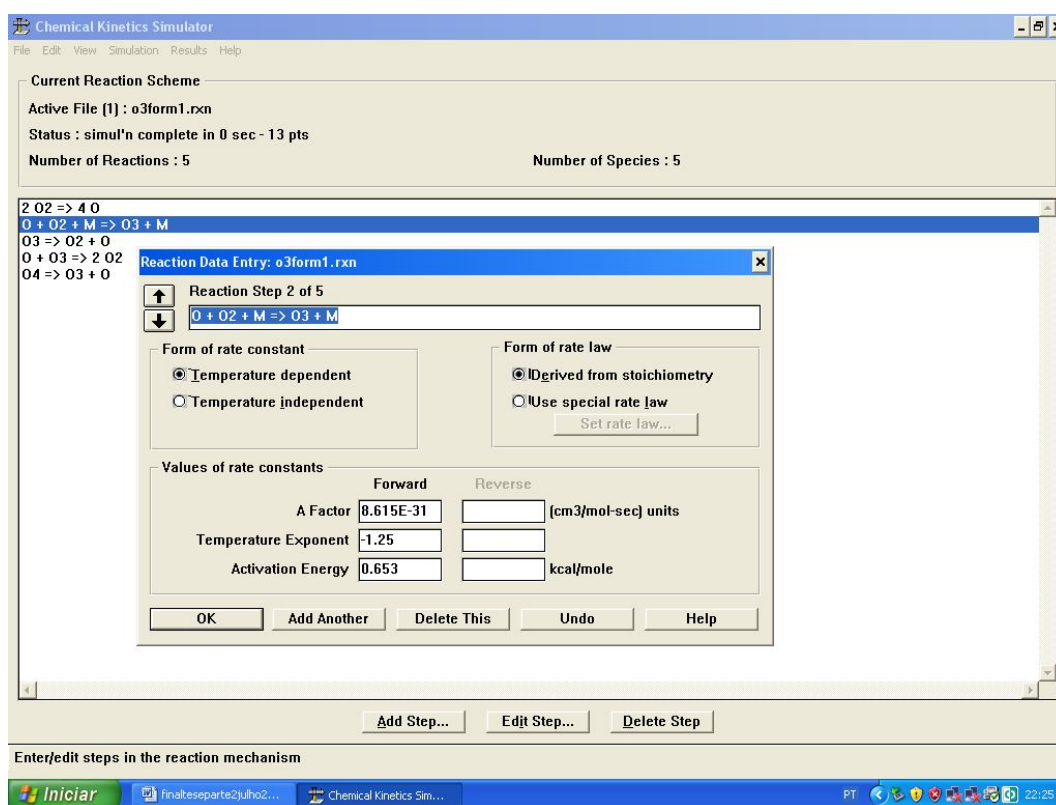


Figura 10: Tela do CKS evidenciando os detalhes do esquema de uma reação.

Dois métodos computacionais muito diferentes são usados para simulações. O mais comumente usado é o de aproximação determinística, no qual a dependência do tempo para as concentrações das espécies é escrita como um conjunto de equações diferenciais acopladas que em seguida são integradas. Um modelo determinístico presume que uma reação seja suficientemente bem entendida e que o conjunto de solução dependência temporal de um sistema esteja

contida numa solução de equações diferenciais.

Na resolução destes sistemas, os dois métodos mais utilizados são o Runge-Kutta 4 semi-implícito 4³⁹ e o de Gear⁷.

Existem vários pacotes comerciais desenvolvidos especialmente para resolver problemas cinéticos, baseados métodos numéricos. Os mais conhecidos são CHEMKIN (Kee et. al., 1980), BELLCHEM (Edelson, 1976), SENKIN (Lutz et. al., 1988), e KINAL (Turányi. 1990)⁷. Estes pacotes são relativamente fáceis de usar, mas, para muitas aplicações são muito inflexíveis. Assim, muitas vezes, é melhor utilizar uma subrotina de integração numérica já otimizada, em combinação com um programa escrito pelo próprio usuário, que possa ser modificado quando necessário.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estabilidade do O₄

A ocorrência da molécula de O₄ foi considerada por Lewis (1924)⁴⁰ a fim de explicar uma anomalia aparente das propriedades magnéticas do oxigênio líquido, que não obedece à lei de Curie. Analisando a variação da susceptibilidade magnética com a variação da concentração do O₂ em uma mistura de N₂ em três temperaturas diferentes, Lewis descobriu que um dímero diamagnético formado por duas moléculas de O₂ no estado de tripleto poderia adquirir estabilidade formando ligações fracas, com uma entalpia de dissociação de 128 cal/mol. Segundo Wulf⁴¹, a existência de polímeros de oxigênio havia sido proposta anteriormente por Dolezalek em 1910. Em 1928, Wulf^{41,42}, sugeriu que o O₄ absorve radiação solar na região entre 200 e 220 nm.

Desde então alguns estudos experimentais para o O₄ foram feitos usando técnicas de espectroscopia⁴³⁻⁴⁶ e mais recentemente Aquilant *et al*⁴⁷ realizaram experimentos de espalhamento de colisão de feixe molecular com moléculas de O₂, enquanto Cacace *et al* investigaram o O₄ usando espectroscopia de infravermelho próximo (NIR)⁴⁸. Vários estudos teóricos confirmam a existência do dímero de O₂⁴⁹⁻⁵⁷. Nos resultados CASPT2³³ também concordam com a estabilidade do O₄ diamagnético na simetria D_{2h}. A Tabela 1 mostra energias e distâncias obtidas em diferentes níveis de teoria.

Tabela 1: Distâncias R1 (curta) e R2 (longa) e energias de dissociação (De) do $O_4(^1A_1 D_{2h}) \rightarrow 2 O_2(^3\Sigma_g^-)$.

Método	R1 (Å)	R2 (Å)	De (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	3,75	0,051
CAS(16,12)/6-311+G(2d)+BSSE	1,22	3,75	0,034
CAS(16,12)/ANO(3s2p)+BSSE	1,30	3,41	0,172
CAS(16,12)/ANO(4s3p2d)+BSSE	1,22	3,58	0,051
CAS(16,12)/ANO(5s4p3d)+BSSE	1,22	4,32	0,003
CASPT2(16,12)/6-311+G(d)+BSSE	1,21	3,75	-0,495
CASPT2(16,12)/6-311+G(2d)+BSSE	1,22	3,75	-0,610
CASPT2(16,12)/ANO(3s2p)+BSSE	1,30	3,41	-0,635
CASPT2(16,12)/ANO(4s3p2d)+BSSE	1,22	3,58	-0,794
CASPT2(16,12)/ANO(5s4p3d)+BSSE	1,22	4,32	-0,580
Long e Ewing [67] ^a	1,20	3,41	-0,530
Aquilanti et al. [50] ^b	-	3,56	-0,392

^{a, b} são valores experimentais.

A distância menor (R1) da molécula de O_4 no estado singleto é muito próxima do comprimento de ligação da molécula livre de O_2 (1,21Å). Por outro lado, a distância maior (R2) é cerca de três vezes a distância menor, de modo que a O_4 molécula se assemelha a duas moléculas de O_2 interagindo a longo alcance, talvez melhor representada como $(O_2)_2$. A energia de dissociação é baixa em todos os cálculos. A expansão do espaço ativo do CAS(8,8) para o CAS(16,12) conduz a uma mudança significativa nos comprimentos e na energia de dissociação. Observa-se um aumento em R1 e uma diminuição em R2, numa melhor concordância com os resultados experimentais. Uma base mais estendida proporciona maiores distâncias entre monômeros e diminui a energia de

dissociação. Cálculos usando conjuntos de base ANO de tamanhos diferentes mostram que a energia de dissociação tende a ser menos positiva com o aumento do tamanho da base, em concordância com a previsão anterior de Harcourt⁵⁹. O BSSE é de fundamental importância para este sistema. Verifica-se que a correção BSSE para o CAS (16,12) não conduz a um estado ligado do O₄. No entanto, CASPT2 mais BSSE dá uma energia de dissociação entre 0,5 e 0,8 Kcal/mol, em boa concordância com o valor experimental de Long and Ewing e Aquilant et al.

Embora tal concordância seja de certa forma estimulante, os tratamentos devem ser mais refinados a fim de se obter uma melhor energia de dissociação. Como apresentado na Tabela 1, conjuntos de base ANO maiores, a distância mais longa é consideravelmente aumentada. Se esta tendência for seguida, pode-se esperar que as distâncias calculadas sejam ainda maiores do que aquelas apresentadas na Tabela 1. Então, fica evidente que uma pesquisa mais detalhada da superfície de energia potencial deve ser realizada. Contudo, os cálculos CASPT2 com a correção BSSE dá fortes evidências em favor de uma molécula O₄ estável com simetria D_{2h}.

3.2. Formação do O₄ segundo a teoria RVB

A teoria da ressonância da ligação de valência de Linus Pauling⁵⁸⁻⁶¹ (RVB) fornece explicações bastante consistentes e simples de vários fenômenos moleculares. A RVB, tal como foi originalmente formulada, refere-se a dois tipos de ressonâncias: sincronizada e não-sincronizada. A ressonância sincronizada ficou muito popular, aparecendo na maior parte dos manuais de química. Embora menos familiar, a ressonância não-sincronizada de ligações covalentes em um metal também mostrou ser um conceito muito útil para entender a condutividade elétrica, o magnetismo 3d e outras propriedades metálicas. Pavão et⁶² al desenvolveu aplicações da RVB para uma grande variedade de fenômenos, como a descrição do magnetismo no Ferro, a dissociação de CO e outras moléculas diatômicas em

superfícies metálicas 3d, a fotocondutividade em haletos de níquel, a supercondutividade em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado com NiS e a carcinogênese química⁶².

A teoria RVB geral admite não só vários esquemas de acoplamento de spin, que pontuam regiões de uma molécula ou de um cristal onde as ligações químicas são formadas, mas também as mudanças na configuração do orbital que surgem da transferência de elétrons entre orbitais, de maneira que alguns átomos ficam carregados negativamente e outros carregados positivamente. A teoria RVB considera que dois elétrons com spins opostos e ocupando orbitais em átomos adjacentes formam uma ligação covalente, que pode ter algum caráter iônico, e que essas ligações covalentes apresentam ressonância entre posições alternadas em um metal. Consideremos o exemplo apresentado por Pauling para o Lítio^{58,59}. Mais do que as estruturas ressonantes sincronizadas (Figura 11), o que é determinante para a estabilização de um cristal de Li são as estruturas ressonantes não-sincronizadas (Figura 12), onde a ligação muda independentemente de uma posição para outra.

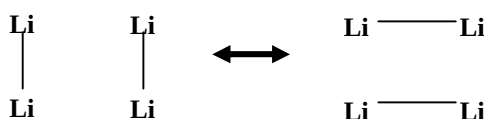


Figura 11: Ressonância Sincronizada de Kekulé para a estrutura do Li_4 .

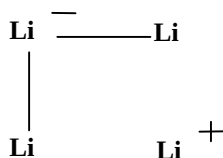


Figura 12: Ressonância não-Sincronizada de Pauling para a estrutura do Li_4 .

A ressonância não-sincronizada requer, no entanto, que o átomo que recebe uma ligação (Li^+ ou Li) tenha um orbital disponível para receber o elétron. A existência deste orbital, o chamado orbital metálico, em conjunto com os orbitais ocupados pelos elétrons desemparelhados e elétrons ligantes, é que torna possível

a ressonância não-sincronizada da ligação de valência e permite o surgimento das propriedades metálicas. Devido a uma sucessão de transferência de ligações simples, uma carga negativa é vista movendo-se numa direção apropriada de um átomo para outro dentro do cristal. Pode-se observar que a ressonância sincronizada na verdade descreve o estado isolante, pois, não leva à separação de cargas. Já a ressonância não-sincronizada descreve o estado condutor, uma vez que conduz à separação de cargas.

Neste estudo aplicou-se a RVB na construção de um mecanismo simples para a formação do O_4 como um processo de transferência de elétron. Este mecanismo envolve a transferência de elétron entre moléculas de oxigênio em duas etapas, conforme é mostrado pela Figura 13. O primeiro passo do mecanismo é a transferência de elétron $O_2 \rightarrow O_2$. O átomo de oxigênio de uma molécula de O_2 adquire carga positiva enquanto o átomo de oxigênio de outra molécula adquire uma carga negativa. Esta primeira transferência de elétrons cria a ligação $O_2^+ - O_2^-$.

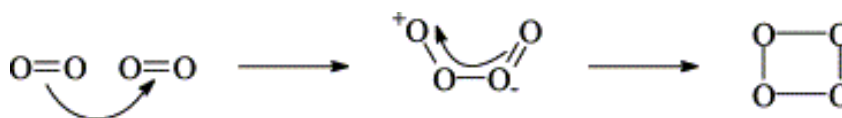


Figura 13. Mecanismo RVB de transferência de elétron para a formação do O_4 .

A teoria RVB requer que o centro receptor da ligação possua um orbital capaz de receber o elétron, o chamado orbital metálico. Na molécula de ${}^3\Sigma_g^- O_2$ o orbital metálico é identificado com o orbital molecular $2\pi^*$. Com a ocupação deste orbital, de caráter antiligante, a ligação $O - O$ na unidade O_2^- é enfraquecida enquanto a ligação $O - O$ em O_2^+ é fortalecida, devido à perda de um elétron do orbital molecular antiligante. Essa transferência de elétron está em concordância com os cálculos de orbitais moleculares (MO) que mostram uma distribuição de carga entre dois átomos de oxigênio centrais com valores negativos, $-0,11e$. O segundo passo do mecanismo é a retrodoação $O_2^- \rightarrow O_2^+$. Para a transferência da ligação π da unidade O_2^- para a unidade O_2^+ a molécula irá buscar uma geometria angular como mostrada na Figura 14. Esta segunda etapa é semelhante à primeira no sentido de que o orbital que recebe o elétron, o orbital metálico, é um $2\pi^*$

antiligante. Dessa forma, o elétron completa um ciclo e restaura a neutralidade dos átomos na molécula.

Os cálculos mostram que essas etapas do mecanismo podem ser corretamente descritas através de uma curva de energia potencial (Figura 14) para a formação do $O_4 (^1A_1)$ a partir de duas moléculas de $O_2 (^3\Sigma_g^-)$. Utilizou-se um nível de cálculo CASSCF³⁴ (16,12) e grupo pontual de simetria D_{2h} . Com o objetivo de calcular as energias de ativação e dissociação, procuramos manter o mesmo nível de teoria, aplicando CASSCF(8,6) para obter o estado molecular $^3\Sigma_g^-$ do O_2 . Utilizou-se a função base de Pople 6-311+G(d).

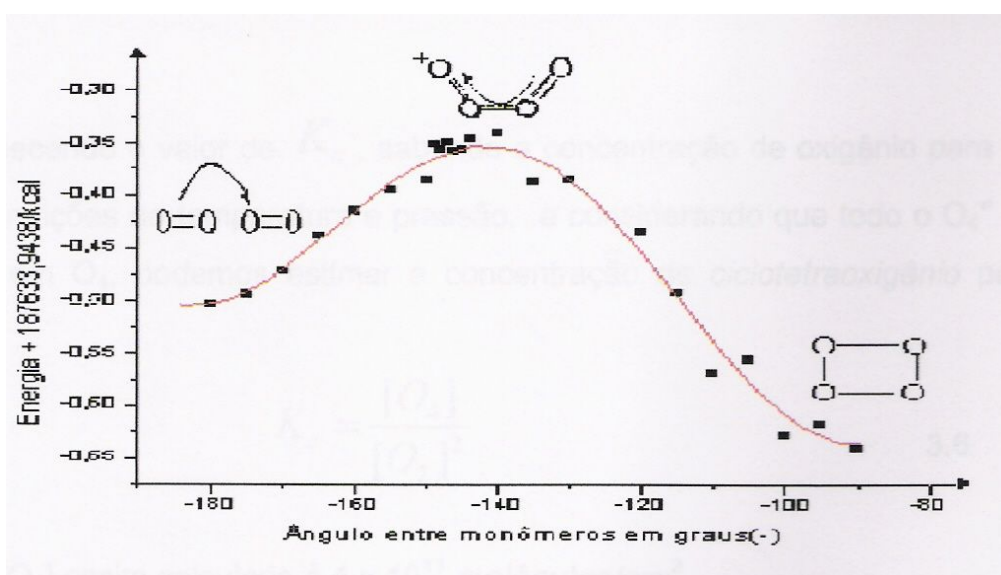


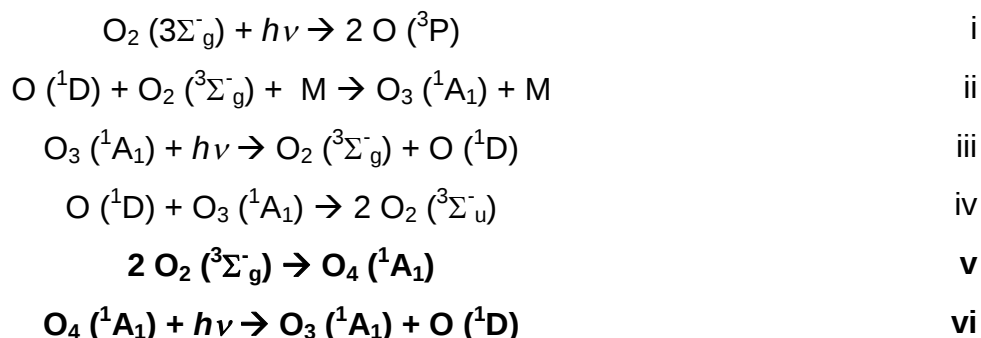
Figura 14. Curva de energia potencial para a formação do $O_4 (^1A_1)$ na geometria D_{2h}

3.3. O_4 : uma nova molécula para Chapman

Inicialmente, usando o CKS, foram reproduzidas corretamente as concentrações de O_3 relatados na literatura através do modelo de Chapman (tabela 2). A estrutura e as mudanças físicas da atmosfera podem modificar a distribuição dos resultados das reações químicas, mas para a estratosfera considerou-se um

valor médio de concentração das espécies em um sistema estacionário a uma temperatura de 225K. As constantes para estas reações foram obtidas das referências 7 e 8.

A proposta é acrescentar as reações de formação e decomposição do O₄



(reações **v** e **vi**) neste mecanismo.

A constante de velocidade para a reação $2 \text{O}_2 ({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{O}_4 ({}^1\text{A}_1)$ foi obtida usando a Teoria do Estado de Transição (TST) e as funções de partição para o O₄ e O₄[‡] (‡ indica a estrutura do estado de transição com simetria C₂V) determinadas a partir de cálculos *ab initio* CASSCF/6-311+G(d). A energia de ativação para a dissociação do O₄ foi de 152 cal/mol, conforme mostrada na Figura 13. Os parâmetros para o modelo de Chapman são conhecidos na literatura^{7,8,11,22}, contudo, para a nova reação $2 \text{O}_2 ({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{O}_4 ({}^1\text{A}_1)$ proposta nesse trabalho, os valores precisam ser determinados. Incluímos também a reação de volta $\text{O}_4 ({}^1\text{A}_1) + h\nu \rightarrow \text{O}_3 ({}^1\text{A}_1) + \text{O} ({}^1\text{D})$, cujo valor para a constante de velocidade foi possível determinar via TST como fizemos com a reação **v**. Como a reação **vi** é uma reação de decomposição fotoquímica consideramos que sua constante de velocidade seria parecida com a constante da reação **i** que é a decomposição fotoquímica do oxigênio molecular.

Os valores para as constantes de velocidade para um modelo de Chapman com as reações de formação e decomposição do O₄ são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Modelo para a reação do ozônio na estratosfera.

Reação	Constantes de velocidade (cm ³ , molec.,s)
1- $O_2 + h\nu \rightarrow 2 O$	$6,2 \times 10^{-13}$
2- $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$1,0 \times 10^{-33}$
3- $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$	$8,0 \times 10^{-5}$
4- $O + O_3 \rightarrow 2 O_2$	$5,2 \times 10^{-16}$
5- $2 O_2 \rightarrow O_4$	$2,5 \times 10^{-12}$
6- $O_4 + h\nu \rightarrow O_3 + O$	$1,0 \times 10^{-13}$

As reações 2 e 4 são apresentadas na literatura⁸ como reações com k (constante de velocidade) dependentes da temperatura. Daí precisa-se entrar com os parâmetros A (fator pré-exponencial), n (expoente da temperatura) e (E_a) energia de ativação para resolver a equação de Arrhenius. A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros necessários à obtenção da constante de velocidade das reações 2 e 4.

Tabela 3: Esquemas e constantes de velocidade para as reações 2 e 4.

Esquema de reação	A	n*	E _a (Kcal/mol)
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$8,62 \times 10^{-31}$	0,00	0,653
$O + O_3 \rightarrow 2 O_2$	$2,14 \times 10^{-11}$	-1,25	4,654

A metodologia para a determinação do fator A e energia de ativação para as reações acima é simples, basta considerarmos dois valores de temperatura e substituir na equação da constante de velocidade conhecida na literatura⁸. Com duas temperaturas diferentes podemos determinar dois valores para k(constante de velocidade). Com a razão entre esses dois valores podemos determinar o valor da energia de ativação, E_a.

3.4. A cinética do O₄ na estratosfera

Uma vez identificada a geometria do estado de transição, obtém-se, através de cálculos de orbitais moleculares, o valores das funções de partição translacional, rotacional, vibracional e eletrônica^{24,25,37} que são utilizadas para os reagentes e produtos o que rendeu, segundo a equação 2.18, a constante de equilíbrio K_c .

$$K_c = \frac{q_{O_4}}{q_{O_2}^2} e^{-E_a/RT} \quad 2.18$$

E_a é a energia de ativação para a reação de dimerização, que foi determinada pela primeira vez por Pavão e co-autores em 2003³³ com o valor de 627 J/mol. Substituindo-se esses valores na equação de reação v teremos o valor para a constante de equilíbrio K_c :

$$K_c = 1,1856 \times 10^{-6}$$

Conhecendo o valor de K_c , sabendo a concentração de oxigênio para as mesmas condições de temperatura e pressão e considerando que todo O₄[‡] se converterá em O₄, podemos estimar a concentração de tetracícloxigênio pela expressão:

$$K_c = \frac{[O_4]}{[O_2]^2} \quad 2.19$$

Daí estimou-se que a concentração O₄ será de $4,0 \times 10^{11}$ moléculas/cm³.

Para o cálculo da constante de velocidade da reação v utilizamos a equação

$$k = \frac{K_B T}{h} \frac{q_{O_4}^{\ddagger}}{q_{O_2}^2} e^{-E_a/RT} \quad 2.20$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, R é a constante dos gases ideais e E_a é a energia de ativação para a reação. Os parâmetros $q_{O_4^\ddagger}$ e q_{O_2} foram obtidos com o software Gaussian informando na linha de input a palavra-chave *thermochemistry*. Substituindo os valores na equação 2.20 tem-se um valor para a constante de velocidade de $2,5 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$.

3.5. Modelo Chapman+O₄

Com os estudos para o O₄ realizados, partiu-se para a inclusão dessa espécie no modelo de Chapman. Conhecendo k , T , E_a , [O₂], [O₄], [M] = [N₂] e considerando a [O₃] inicial igual a zero, pode-se determinar a concentração resultante do [O₃] no equilíbrio. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 4. Comparações das concentrações de ozônio calculadas usando diferentes modelos.

Modelo	Concentração a 25 km (moléculas.cm ⁻³)
Experimental [8]	$4,0 \times 10^{12}$
Chapman+ciclos (NO _x , HO _x , ClO _x) [22]	$5,0 \times 10^{12}$
Modelo completo (83 reações) [22]	$4,4 \times 10^{12}$
Chapman [22]	$2,0 \times 10^{13}$
Chapman+O ₄	$1,9 \times 10^{13}$

A Figura 15 mostra o perfil da concentração de O₃ com o tempo para o modelo de Chapman. A concentração para o O₃ na região de equilíbrio é de $2,0 \times 10^{13}$ moléculas/cm³, superestimando a concentração de O₃ na altura da camada de ozônio e reproduzindo bem os valores obtidos na literatura²².

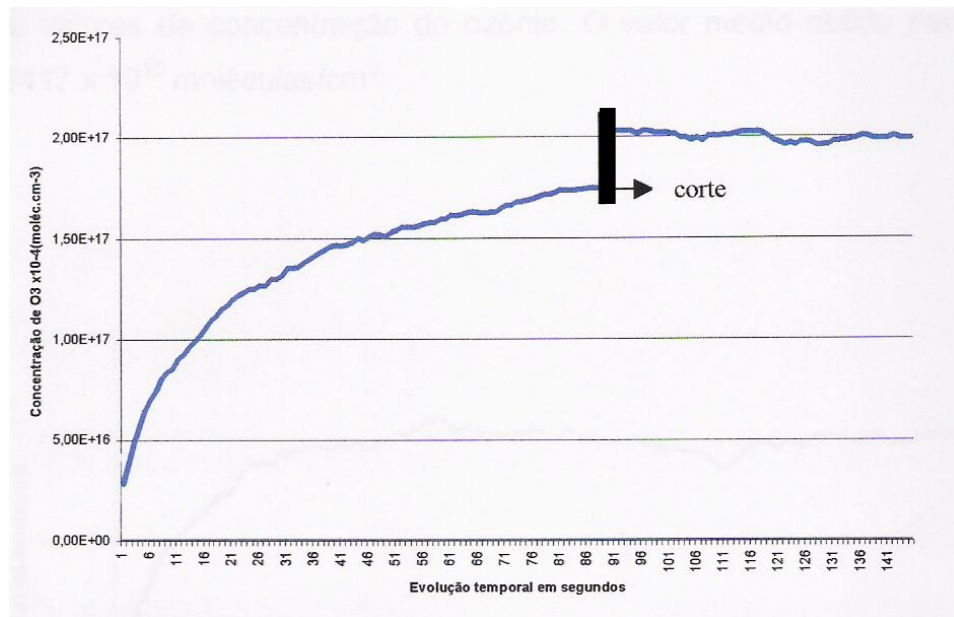


Figura 15. Perfil de concentração de O₃ com o tempo. Valor médio para a concentração de O₃ nos passos de equilíbrio é de $1,91 \times 10^{13}$.

Na Figura 16 mostramos o comportamento da concentração do ozônio [O₃] com o tempo para nosso modelo, isto é, o modelo de Chapman+O₄. Os cálculos foram feitos usando um tempo de $6,0 \times 10^8$ segundos para que [O₃] alcançasse a estabilidade.

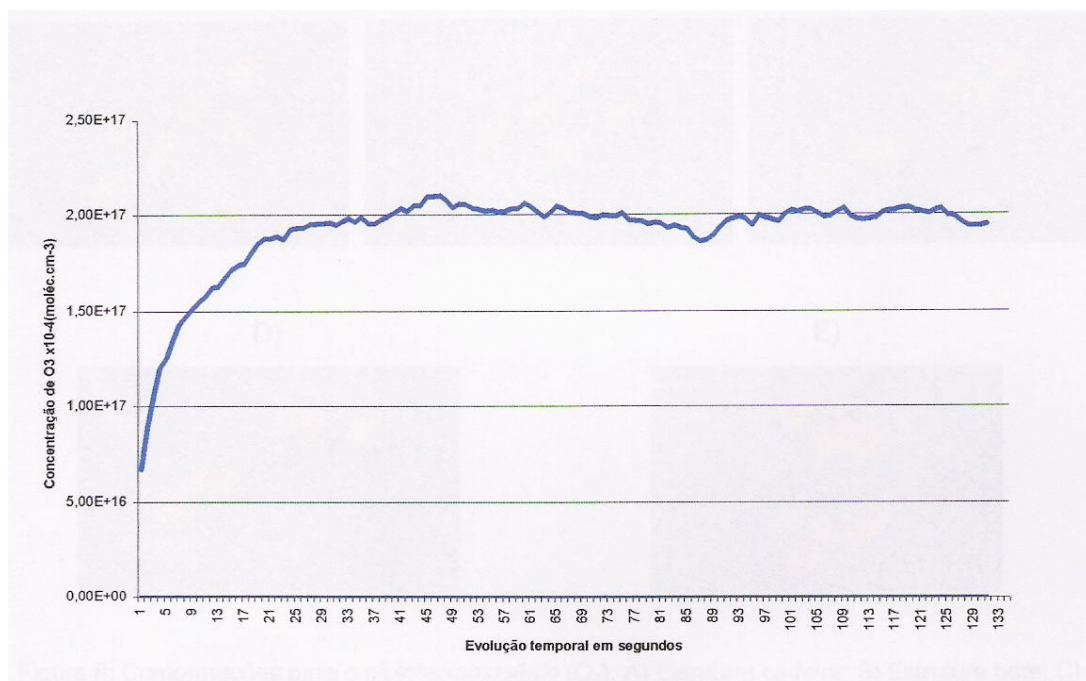


Figura 16. Perfil de concentração de O₃ com o tempo. Valor médio para a concentração de O₃ nos passos de equilíbrio é de $1,98 \times 10^{13}$.

O tempo de calculo não foi estabelecido previamente, mas foi esse o tempo decorrido até que não houvesse uma variação nos valores da concentração do ozônio. O valor médio obtido para $[O_3]$ foi de $1,92 \times 10^{13}$ moléculas/cm³.

Os resultados mostram que o valor da concentração de O_3 diminui com a inclusão de O_4 .

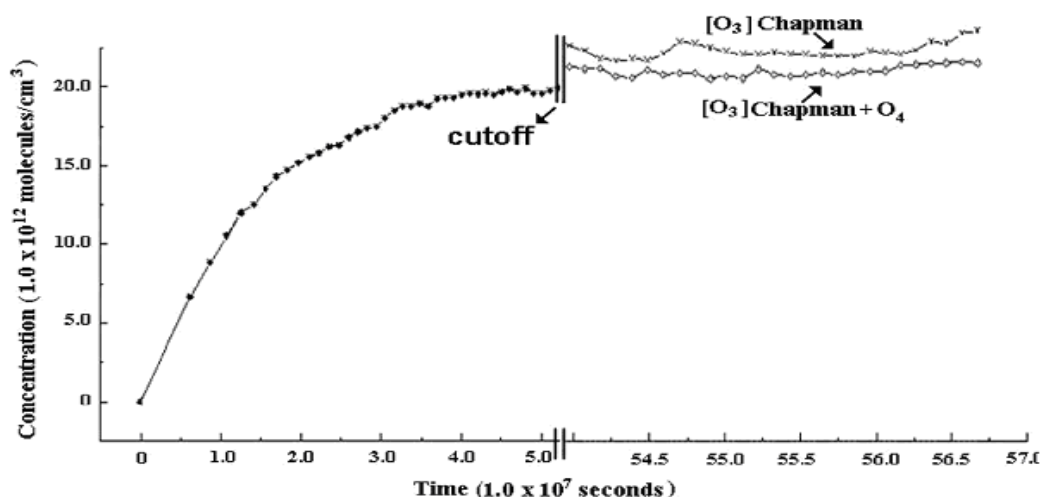


Figura 17. Concentração do O_3 (moléculas/cm³) em função do tempo para os modelos Chapman e Chapman + O_4 .

A Figura 17 compara a variação da concentração do ozônio para os dois modelos. O modelo é muito simples e mostra a necessidade de ser utilizado em outros modelos^{22,63,64} cinéticos que buscam explicar a natureza da formação e consumo do ozônio.

Foram realizadas várias simulações em que os diferentes parâmetros sofreram alterações em torno dos valores aplicados na simulação do mecanismo e Chapman + O_4 . O parâmetro *temperatura absoluta* foi variando entre 210 K e 240 K, em intervalos de 5 K. Os resultados obtidos geraram o gráfico representado na Figura 18:

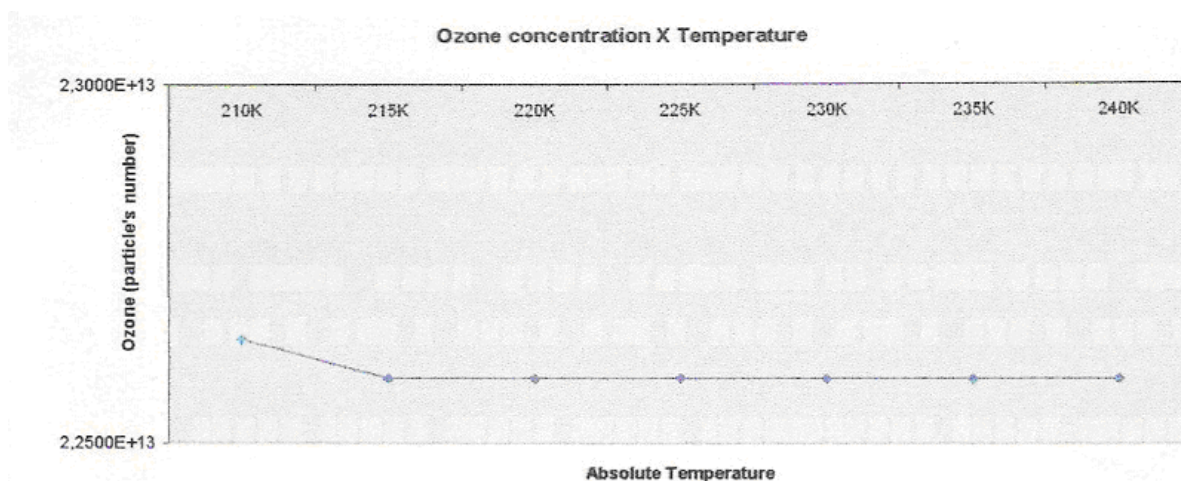


Figura 18. Perfil de concentração de O_3 em função da temperatura (K).

O percentual de variação para o valor da concentração de O_3 é de $\pm 0,1\%$. A concentração de ozônio mostrou uma dependência maior com o parâmetro número total de partículas. Os resultados obtidos geram o gráfico da Figura 19:

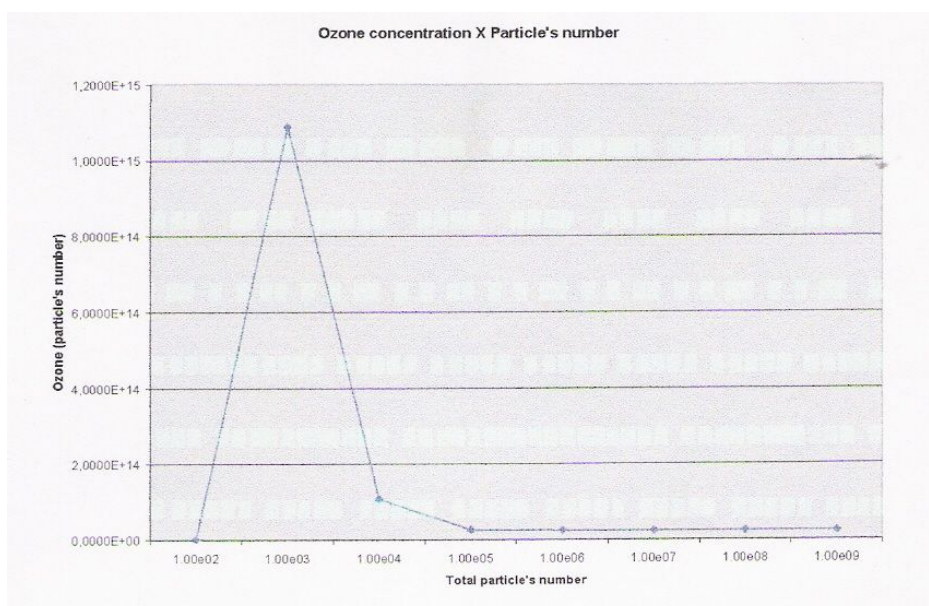


Figura 19. Perfil da concentração de O_3 em função do número de partículas.

Na Figura 19 a abscissa mostra o número total de partículas que foram consideradas em cada simulação, neste caso oito simulações. Temos uma variação na ordem de 10^1 para cada passo, ou seja, consideramos na primeira simulação $1,0 \times 10^2$ partículas e na última simulação $1,0 \times 10^9$ partículas no total. O número total de partículas é um dos parâmetros cinéticos solicitados pelo software CKS. O pico mostra-nos que os valores para a concentração de ozônio são mais confiáveis e constantes quando consideramos no mínimo $1,0 \times 10^5$ partículas na simulação.

A Figura 20 mostra os diferentes resultados para a concentração do O_4 usando os sete modelos testados e propostos aqui neste trabalho. Podemos perceber que a inclusão das reações de formação e decomposição do O_4 aponta para uma diminuição na discrepância entre os valores experimental e o mecanismo de Chapman + duas reações.

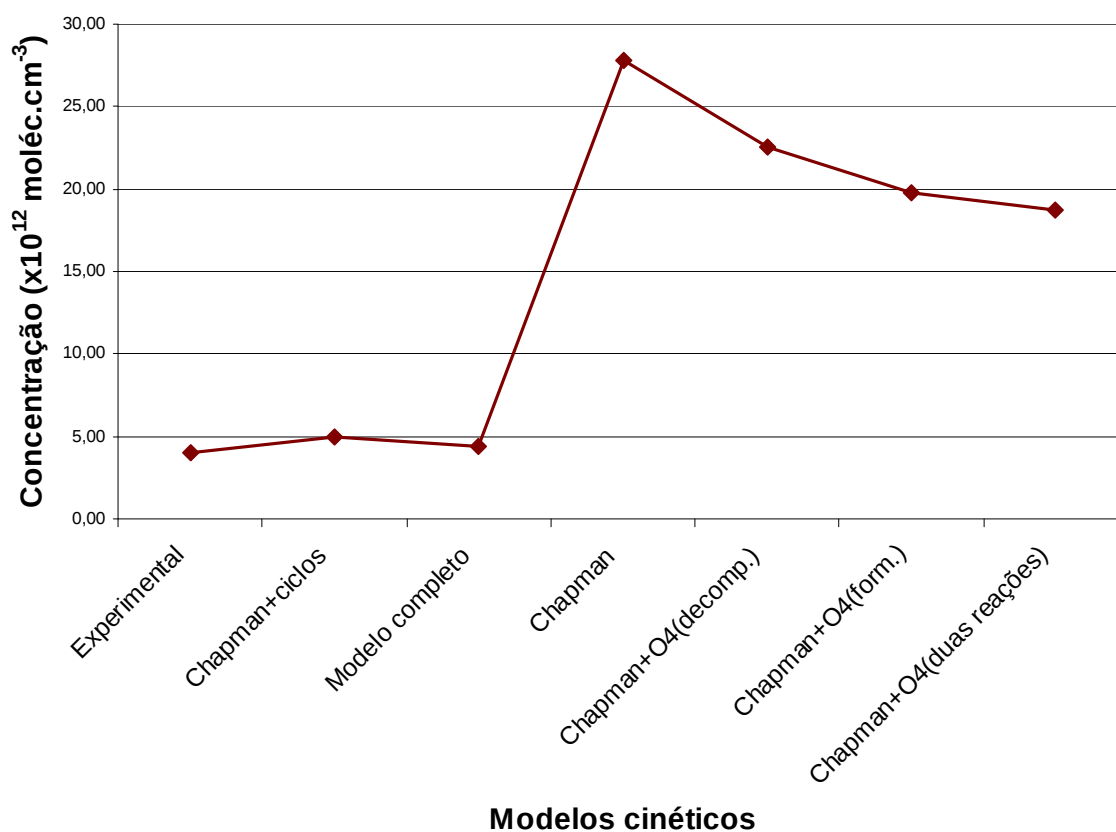


Figura 20: Comparação para a concentração do O_3 nos diferentes modelos cinéticos

Estes resultados deixam uma perspectiva para a inclusão destas reações nos modelos Chapman mais ciclos do NO_x , ClO_x e HO_x , além do modelo mais completo que considera mais de 40 espécies em mais 80 reações.

A Figura 21 mostra uma comparação entre os perfis da concentração do ozônio com a altitude para nossos três modelos comparados com o perfil dos valores experimentais.

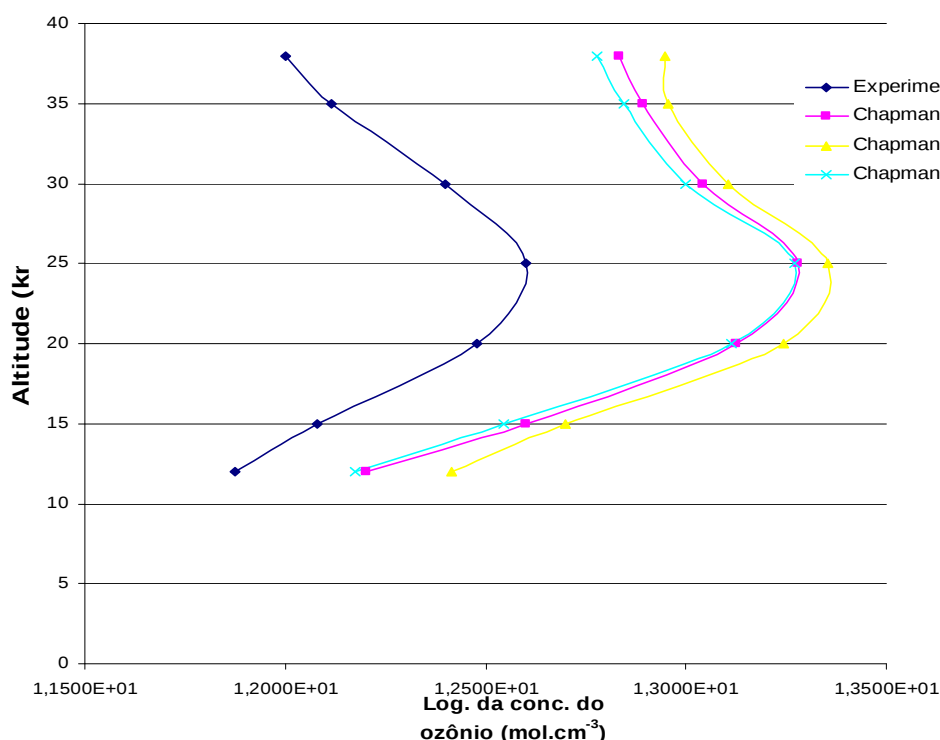


Figura 21: Concentração do ozônio de acordo com modelos.

Os valores para cada valor da concentração foram obtidos variando a concentração das espécies e a temperatura para cada altitude. Quando variamos a temperatura como input para o simulador, devemos também fazer pequenas correções para os valores das constantes de velocidades das reações dependentes da temperatura.

A Figura 22 mostra uma comparação entre os perfis da concentração do ozônio com a altitude para nossos três modelos comparados com o perfil do modelo de Chapman.

Podemos perceber um bom comportamento entre as curvas dando uma diminuição média para cada ponto na variação com a altitude.

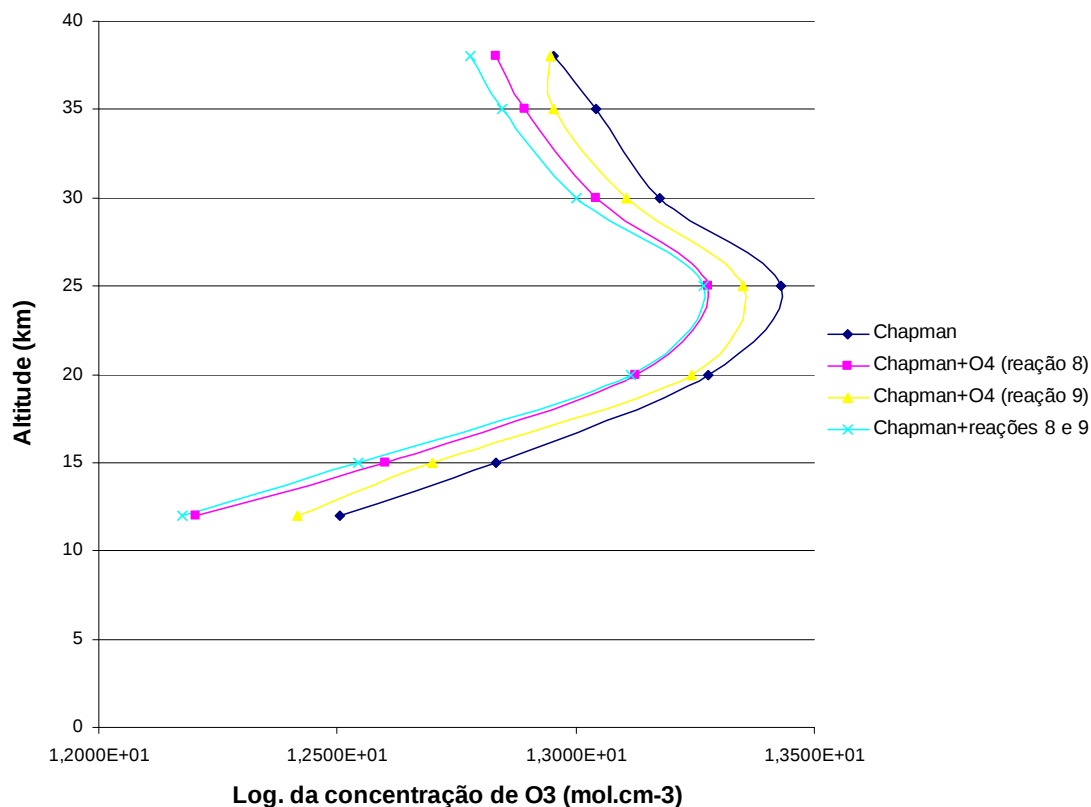


Figura 22: Concentração do ozônio de acordo com modelos.

3.6. Polímeros de O₂

Todas as estruturas de enxofre cristalino contêm arranjos cíclicos, os quais podem ter de 6 a 20 átomos⁶⁵, além de cadeias de átomos de enxofre conhecidas como *catenasulfur* (S_∞). A semelhança química entre o enxofre e oxigênio sugeriu a possibilidade da existência de polímeros semelhantes de oxigênio. Os dados de entrada para a geometria foram os mesmos para as estruturas equivalentes ao enxofre em diferentes conformações. Os níveis de cálculo foram CASSCF/6-311+G(d) e DFT todos com otimização de geometria com Gaussian 03. Em todos os

casos considera-se a carga igual a zero, mas com diferentes possibilidades de multiplicidade de spin. Calculou-se os dímeros *hexacicloxiênio* (O_6) e *octacicloxiênio* (O_8) em diferentes conformações. Para O_6 considerou-se as conformações bote, cadeira, plana, meia-cadeira e torcida, de acordo com a Figura 23.

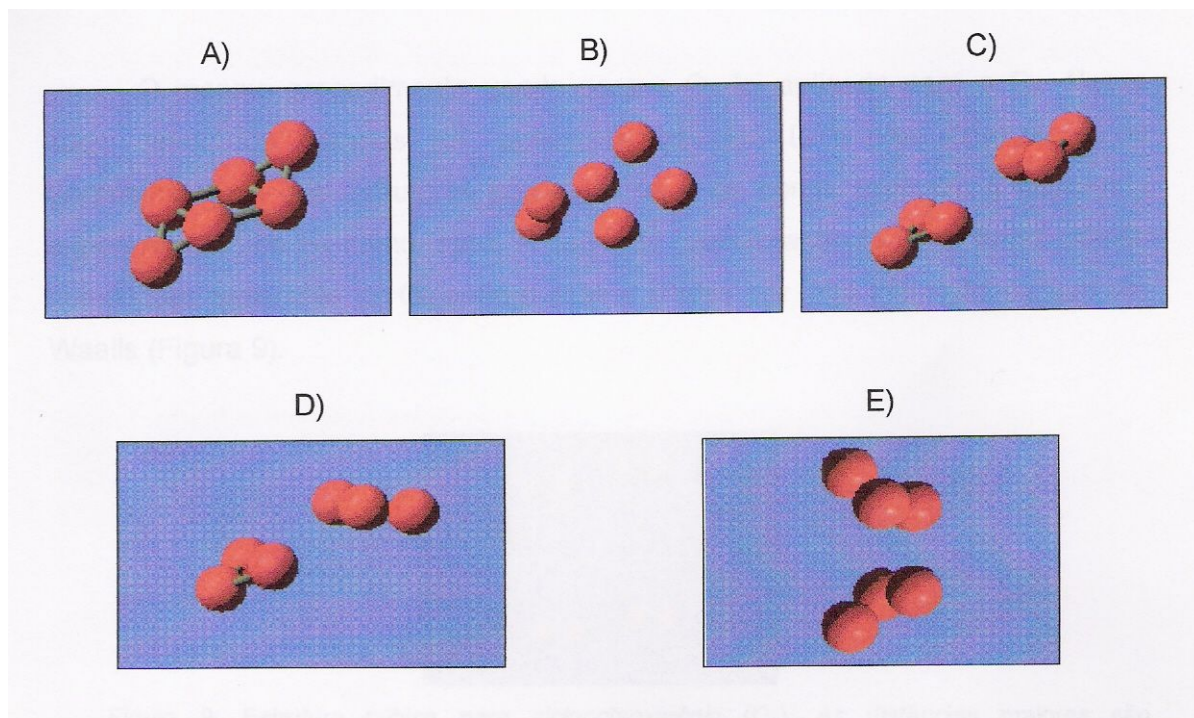


Figura 23: Conformações para o *hexacicloxiênio* (O_6). A) Estrutura cadeira; B) Estrutura bote; C) Estrutura Plana; D) Estrutura meia-cadeira e E) Estrutura torcida.

Para todos os casos do O_6 , incluímos otimização de geometria com nível de cálculo B3LYP/6-31G e consideramos duas multiplicidades de spin $M = 1$ e $M = 2$, singlete e tripleto, respectivamente.

O mesmo procedimento de cálculo usado para o O_6 foi aplicado para o O_8 . Uma das estruturas preferidas foi a de coroa, tomando a geometria experimental⁶⁵ do S_8 como *input*. A segunda conformação foi uma forma cúbica como duas moléculas de O_4 sobrepostas e unidas por uma interação de van der Waals (Figura 24)

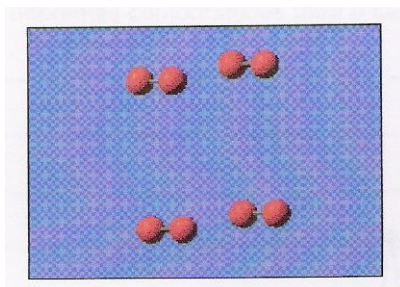


Figura 24: Estrutura cúbica para *octacicloxiênio* (O₈). As distâncias maiores são equivalentes e medem 4,32 Å. As ligações possuem um comprimento próximo à de uma molécula de O₂ e medem 1,22 Å.

A terceira conformação é a plana, de acordo com a Figura 25:

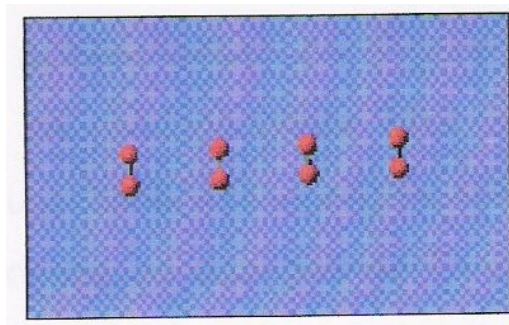


Figura 25: Estrutura plana para o O₈. As distâncias maiores são equivalentes e medem 4,32 Å . As ligações possuem um comprimento próximo à de uma molécula de O₂ e medem 1,22 Å .

Para as estruturas do *hexacicloxiênio*, realizou-se cálculos em nível de teoria CASSF/6-31G com otimização para $M = 1$ em todas as estruturas e *single point* para as demais multiplicidades. Tentou-se fazer otimização de todas as estruturas e multiplicidades, mas em alguns sistemas não se conseguiu convergência. Dessa forma foram realizados cálculos de estabilidade relativa entre as estruturas e sua multiplicidade. Na Figura 26, C1 é a conformação cadeira com multiplicidade $M = 1$, C3 é cadeira para $M = 3$, e assim por diante para B1, B3, etc até T7 que significa conformação torcida com multiplicidade 7.

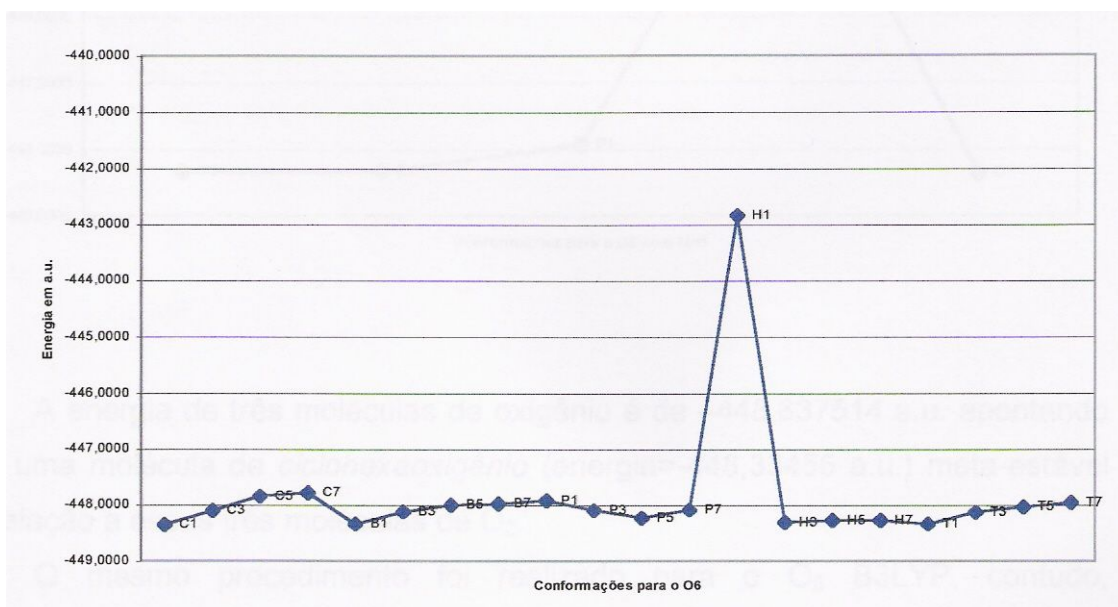


Figura 26: Perfil da energia das diferentes conformações para o O₆ em diferentes multiplicidades.

Dentre as estruturas apresentadas na Figura 26, as que apresentam energia mais baixas são as de multiplicidade $M = 1$, exceto H1. Dessa forma apresenta-se na Figura 27 um perfil das energias relativas nas estruturas com $M=1$. Apesar de estarem próximas, as energias de T1 e B1 são -448,33455 a.u. e -448,33298 a.u. respectivamente, indicando que a estrutura para o O₆ mais estável seria torcida com multiplicidade $M = 1$.

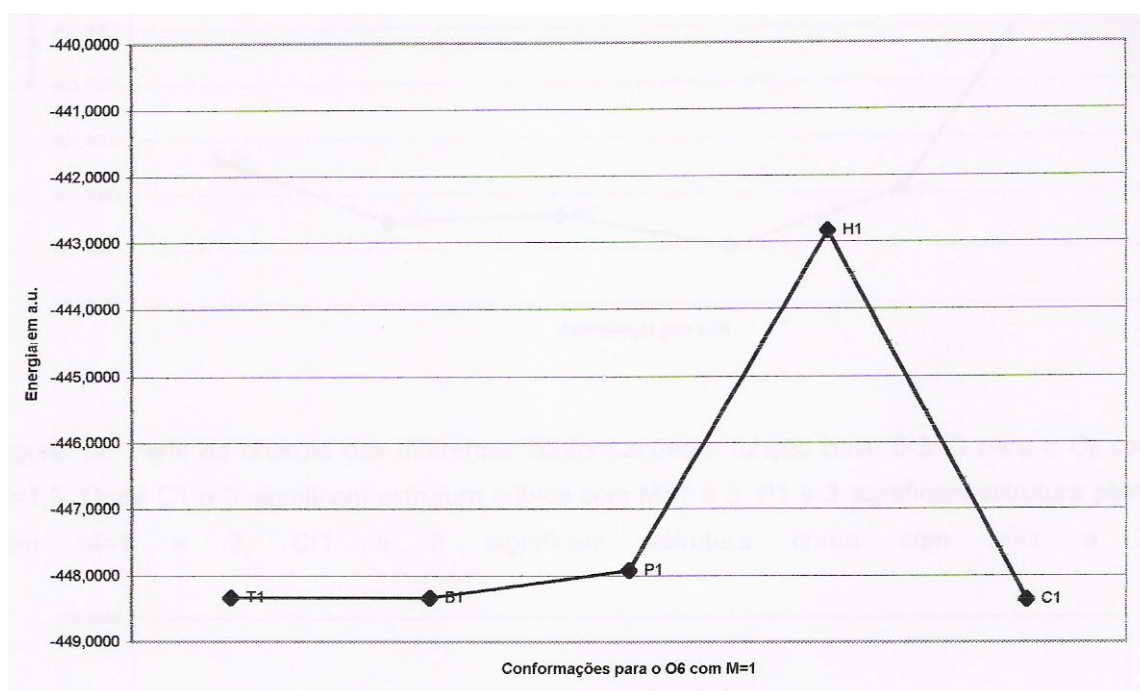


Figura 27. Perfil da energia das diferentes conformações para o O₆ com $M=1$.

A energia de três moléculas de oxigênio é de -448,637514 a.u. apontando para uma molécula de *hexacicloxiênio* (energia=-448,33455 a.u.) meta-estável em relação a essas três moléculas de O₂.

O mesmo procedimento foi realizado para o O₈ B3LYP, contudo, assume-se apenas multiplicidade M = 1 e M = 3 para esses casos.

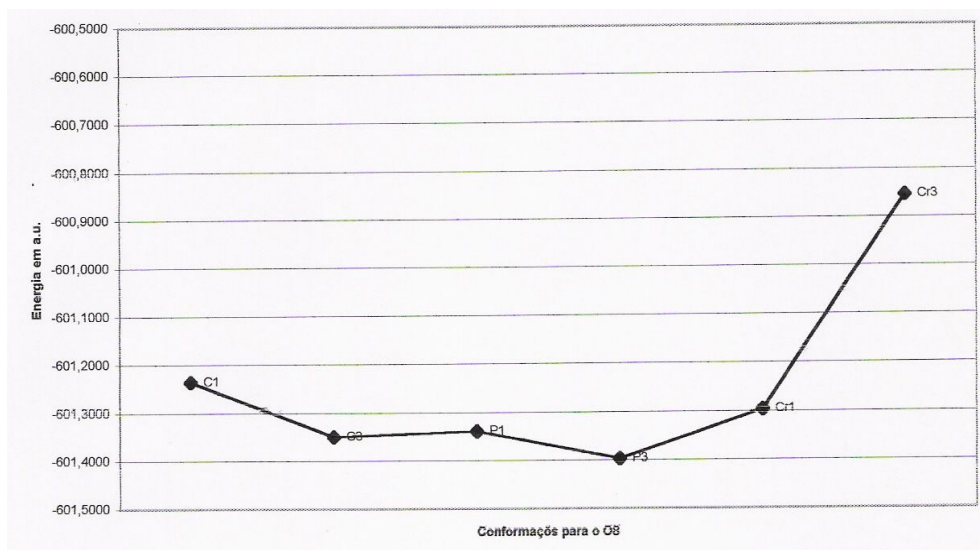


Figura 28. Perfil energia das diferentes conformações e função base 6-311++G* para o O₈ com M=1,3. Onde C1 e 3 significam estrutura cúbica com M=1 e 3, P1 e 3 significam estrutura plana com M=1 e 3, Cr1=1 e 3 significam estrutura coroa com M=1 e 3.

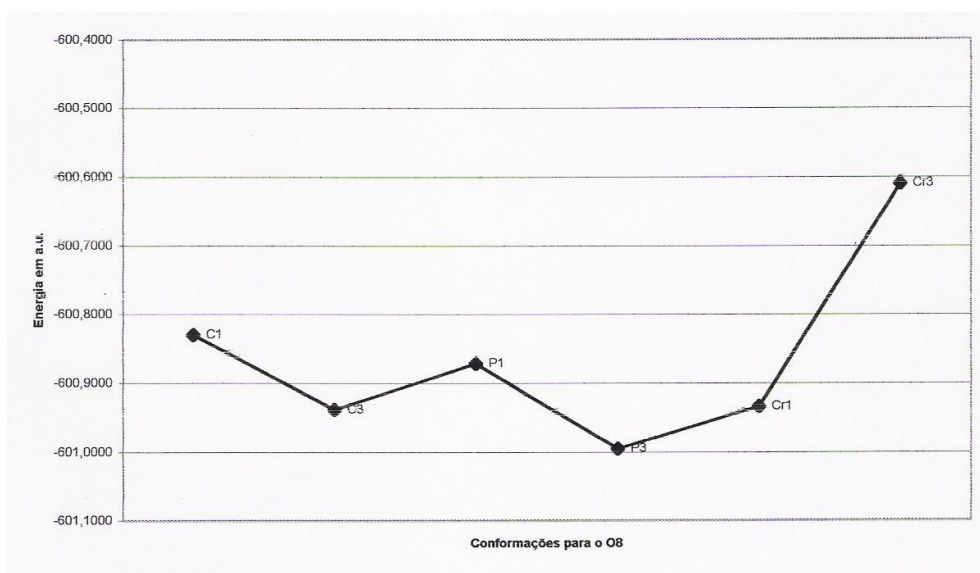


Figura 29. Perfil da energia das diferentes conformações e função base 6-31G para o O₈ com M =13. Onde C1 e C3 significam estrutura cúbica com M = 1 e 3, P1 e P3 significam estrutura plana com M = 1 e 3, Cr1 e 3 significam estrutura coroa com M = 1 e M = 3.

Os valores mais baixos de energia do O_8 são para as estruturas planas, sendo a conformação plana com $M = 3$, ou seja, paramagnética, a de mais baixa energia. A estrutura cúbica paramagnética a segunda com a energia total mais baixa.

Podemos perceber pelas Figuras 28 e 29 que as funções base 6-31G para todas as conformações aumentam a energia dos sistemas. Mas a partir do ponto em que utiliza-se funções difusas a energia diminui consideravelmente.

Todos os cálculos não apontaram estruturas estáveis para os polímeros de O_2 . Também não existe na literatura nenhum relato de estruturas cíclicas estáveis com átomos de oxigênio com mais de quatro átomos. Dessa forma não consideraremos em nenhum modelo para a cinética do ozônio.

4. CONCLUSÕES

- Nossos cálculos CASPT2 com correção BSSE conduziram a uma molécula de O_4 estável com simetria D_{2h} , em acordo com resultados experimentais. Este alto nível de cálculo ab initio esclarece algumas contradições anteriores acerca da estabilidade da estrutura do O_4 .
- A teoria RVB novamente se mostrou um instrumento útil para a compreensão de processos químicos.
- Os resultados obtidos para a concentração do O_3 com a inclusão do O_4 mostram a influência dessa espécie na química do ozônio estratosférico. Quando incluímos uma reação com o O_4 percebemos uma atenuação em torno de 10% na discrepância entre a concentração do O_3 estratosférico, prevista por Chapman e o valor experimental mais recente.
- Os cálculos mostram que, apesar das semelhanças químicas entre os elementos oxigênio e enxofre, os *ciclooxigênios* O_6 e O_8 , não apresentam estabilidade, ao contrário dos *cicloenxofres* que são moléculas estáveis mesmo a temperatura ambiente. Dessa forma não deveriam ser considerados em reações que envolvam o O_2 .

REFERÊNCIAS

- [1] KEMPLER, Steve. Historical Atmosphere. Atmospheric Composition Data & Information Services Center. Disponível em http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/acdisc/historical_atmosphere.shtml. Acesso em: 06 de setembro de 2008, 09:25:30.
- [2] CARVER, Glenn. The Ozone Hole Tour. Centre for Atmospheric Science. Disponível em <http://www.atm.ch.cam.ac.uk/tour/dobson.html>. Acesso em: 06 de setembro de 2008, 10:45:20.
- [3] MCPETERS, Richard. Ozone Monitoring Instrument (OMI) Maps and Data. Ozone Processing Team – NASA/GSFC. Disponível em <http://jwocky.gsfc.nasa.gov>. Acesso em: 06 de setembro de 2008, 11:15:10.
- [4] RUBIN, Mordecai B. **Bull. Hist. Chem.**, Washington, v. 26, n. 1, p. 40-56, 2006.
- [5] KIRCHHOFF V. W. J. H., **Geoquímica Brasiliensis**, São Paulo, v. 2, n. 1, p. 41-52, 1988.
- [6] VIANELLO R. L.; ALVES A. Rainier, **Meteorologia Básica e Aplicações**. Viçosa: UFV, 1986.
- [7] ARBILLA, G.; FONSECA A. A.; CAMPINHO A., **Química Nova**. São Paulo, v. 19, n. 2, p. 108 – 114, 1996.
- [8] BAULCH, O. L.; COX, R. A.; CRUTZEN, P. J.; HAMMON JR, R. F.; KERR, J. A.; TROE, J.; WATSON, R. T.. **J. Phys. Chem. Ref. Data**. Washington, v. 11, n. 2, p.327-337, 1982.
- [9] KIRCHHOFF, V. W. J. H. **Queimadas na Amazônia e efeito estufa**. São Paulo: Contexto, 1992.

- [10] KIRCHHOFF, V. W. J. H. **J. Geophys. Res.** V. 93, n. D2, p. 1469-1476, 1988.
- [11] WAYNE, R. P. **Atmosphere Environment**, v. 21, n. 8 , p. 1683-1694, 1987.
- [12] CHAPMAN, F.R.S, **Phil. Mag. And J. of Sci** .v. 10, n. 64, p.369-383, 1930.
- [13] CHAPMAN, F.R.S, **Rep. Prog. in Phys.**, v. 9, n. 1, p. 92-100, 1943.
- [14] CHAPMAN, F.R.S , **Phil. Mag.** v. 10, n. 63, 1930.
- [15] KIRCHHOFF, V. W. J. H. Instrumentos de medição, Laboratório do ozônio-INPE, disponível em <http://ozonio.crn.inpe.br/ozonio.htm>. Acesso em 07 de setembro de 2008, 11:10.
- [16] CARIOLLE, D. **Planet. Space Sci.**, v. 31, n. 9, p. 1033-1052, 1983.
- [17] BATES, D.R.; NICOLET, M. **J. Geophys. Res.** v. 55, n. 3, 1950.
- [18] CRUTZEN, P. J. **J. Geophys. Res.** v. 76, n. 30, p. 7311-7320, 1971.
- [19] STOLARSKI, R. S.; CICERONE, R. J. **Can. J. Chem.** v. 52, n. 8, 1974.
- [20] TILMES, S.; MÜLLER, R.; SALAWITCH, R. **Science**, v. 320, n. 5880, p. 1201-1204, 2008.
- [21] CHAKRABART, D. K.; PESHIN, S. K. **J. Atm. Solar-Terr. Phys.** v. 69, n. 12 p. 1377-1387, 2007.
- [22] ARBILLA, G.; FONSECA A. A.; CAMPINHO A., **Química Nova**. São Paulo, v. 19, n. 4, p. 361 – 372, 1996.
- [23] PAVÃO, A.C.; PAULA, J. C. de F.; TAFT, C. A. **J. of Molecular Structure: THEOCHEM.** v. 713, n. 1-3, p. 33-36, 2004.

[24] JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1999.

[25] McQUERRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A molecular approach**. Sausalito: University Science Books, 1997.

[26] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, Jr., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOŚŁOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. **Gaussian 2003**. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2003.

[27] ANDERSSON, K.; BARYSZ, M.; BERNHARDSSON, A.; BLOMBERG, M. R. A.; CARISSAN, Y.; COOPER, D. L.; COSSI, M.; FLEIG, T.; FÜLSCHER, M. P.; GAGLIARDI, L.; FLEIG, T.; GRAAF, C.; HESS, B. A.; KARLRSTRÖM, G.; LINDH, R.; MALVQVIST, P.-A.; NEOGRÁDY, P.; OLSEN, J.; ROOS, B. O.; SCHIMMELPFENNIG, B.; SCHÜTZ, M.; SEIJO, L.; SERRANO-ANDRÉS, L.; SIEGBAHN, P. E. M.; STÅNLRING, J.; THORSTEINSSON, T.; VERYAZOV, V.; WIERZBOWSKA, M.; WIDMARK, P. -O. MOLCAS-5.2, **Department of theoretical chemistry**. Sweden: University of Lund, 2002.

- [28] FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods**. Second Edition. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2000.
- [29] DUNNING, Jr, H. T. **J. Chem. Phys.** v. 55, n. 2, p. 716-723, 1971.
- [30] DUNNING, Jr, H. T.; WOON, D. E.; **J. Chem. Phys.** v. 103, n. 11, p. 4572-4585, 1995.
- [31] ROOS, B. O.; PERSON, B. J.; WIDMARK, Per-Olof. **Theor. Chim. Acta.** v. 79, n.6, p. 419-432, 1991.
- [32] POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M. **J. Chem. Phys.** v. 87, n. 10, p. 5968-5975.
- [33] PAVÃO, A.C.; PAULA, J. C. F.; CUSTÓDIO, R.; TAFT, C. A. **Chem. Phys. Letters.** v. 370, n. 5-6, p.789-794, 2003.
- [34] ROOS, B. **Ab Initio Methods in Quantum Chemistry: The CASSCF Method**. Washington: John Wiley & Sons, 1987.
- [35] Hohenberg, P.; Khon, W. **Phys. Rev.** v. 136, n. 3B, p. 864-871, 1964.
- [36] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A., CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**. São Paulo: Editora da Física, 2004.
- [37] LAIDLER, K. J. **Chemical Kinetics**. Third edition. New York: Harper & Row, New York, 1987.
- [38] HINSBERG, W.; HOULE, F.; ALLEN, F.; YOON, E. **Chemical Kinetics Simulator 1.0**, New York: International Business Machines Corporation, 1995.
- [39] BOYCE, W. E. DiPRIMA, R. C. **Equações Diferenciais Elementares e Problemas de Valores de Contorno**. Sétima Edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, Rio de Janeiro, 2002.

- [40] LEWIS, G. N. **J. Am. Chem. Soc.** v. 46, p. 2027-2033, 1924.
- [41] WULF, O. R. **J. Am. Chem. Soc.** v. 50, n. 10, p. 2596 – 2604, 1928.
- [42] WULF, O. R. **J. Phys. Rev.** v. 41, n. 3, p. 375 – 376, 1932.
- [43] LONG, C. A.; EWING, G. E. **J. Chem. Phys.** v. 58, n. 11, p. 4824-4834, 1973.
- [44] GOODMAN, J.; BRUS, L. E. **J. Chem. Phys.** v. 67, n. 10, p. 4398-4407, 1977.
- [45] GOODMAN, J.; BRUS, L. E. **J. Chem. Phys.** v. 67, n. 10, p. 4408-4413, 1977.
- [46] BEVSEK, H. M. et al. **Faraday Discuss.** v. 108, p. 131-138.
- [47] AQUILANTI, V. et al. **J. Am. Chem. Soc.** v. 121, n. 46, p. 10794 – 10802, 1999.
- [48] CACACE, F.; PETRIS, G.; TRAJANI A. **Angew. Chem. Int. Edition.** v. 40, n. 21, p. 4062-4065, p. 2001.
- [49] SEIDL, E. T.; SCHAEFER III, **J. Chem. Phys.** v. 88, n. 11, p. 7043-7049
- [50] ADAMANTIDES, V.; NEISIUS, D.; VERHAEGEN, G. **Chem. Phys.** v. 48, n. 2, p. 215-220, 1980.
- [51] ADAMANTIDES, V.; NEISIUS, D.; VERHAEGEN, G. **Chem. Phys.** v. 48, n. 2, p. 221-225, 1980.
- [52] FENG, W. L.; NOVARO, O. **Int. J. Quantum Chem.** v. 26, n. 4, p. 522-533, 1984.
- [53] MURREL, J. N. **Chem. Phys. Lett.** v. 55, n. 1, p. 1-5, 1978.
- [54] DUNN, K. M.; SCUSERIA, G. E.; SCHAEFER, H. F. **J. Chem. Phys.** v. 92, n.

10, p. 6077-6080, 1990.

[55] BUSSERY, B.; WORMER, P. E. S. **J. Chem. Phys.** v. 99, n. 2, p. 1230-1239, 1993.

[56] HARCOURT, R. D.; PYPER, N. **Int. J. Quantum Chem.** v. 68, n. 2, 129-134, 1998.

[57] R.D. Harcourt. **Int. J. Quantum Chem.** v. 63, n. 2, p. 547-555, 1997.

[58] PAULING, L. **Nature.** v. 61, p. 1019-1020, 1948.

[59] PAULING, L. **J. Solid State Chem.** v. 54, p. 297-307, 1984.

[60] PAULING, L. **J. Chem. Educ.** v. 69, p. 519-521, 1992.

[61] PAULING, L. **Phys. Rev. Lett.** v. 59, p. 225-227, 1987.

[62] PAVÃO, A. C.; et al. **J. Phys. Chem. A.** v. 105, n. 1, p. 5-11, 2001.

[63] BUNKER, D. L. **Acc. Chem. Res.** v. 7, n. 6, 195-201, 1974.

[64] BUNKER, D. L.; GARRETT, B.; KLEINDIENST, T.; LONG III, G. S. **Comb. Flame.** v. 23, p. 373-379, 1974.

[65] COTTON, F. A; WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. Fourth edition. New York: Jhon Wiley & Sons, p. 507, 1980.

ANEXOS

The influence of O₄ in Chapman's model for stratospheric ozone

J. Carlos F. de Paula^a, A.C. Pavão^a, C.A. Taft^{b,*}

^aDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50.740-540 Recife, Pernambuco, Brazil

^bCentro Brasileiro de Pesquisas Físicas—CBPF, Rua Dr Xavier Sigaud, 150 Urca, Rio de Janeiro, RJ 22290-180, Brazil

Received 27 February 2004; accepted 1 September 2004

Abstract

The Chapman's model for the explanation of stratospheric ozone involves O, O₂ and O₃ in four chemical reactions. The concentration of O₃ indicated by this model is overestimated in relation to the experimental value. The additional inclusion of different molecules like NO_x, HO_x and ClO_x in various reactions partially diminishes the large difference between theory and experiment. In this work, we have included the reaction O₄(¹A₁) → O₃(¹A₁) + O(³P) in Chapman's reaction whereas the agreement with experiment is improved.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Chapman's model; Stratospheric ozone; Electron transfer

1. Introduction

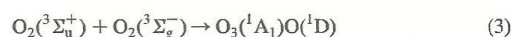
An electron transfer mechanism for the reaction of two O₂ molecules to form tetracycloxygen, O₄, was previously used with the Pauling's unsynchronized resonance theory (RVB), which has yielded qualitative and useful descriptions of a wide variety of phenomena including the stability and geometry of molecules, conductivity, photoconductivity, superconductivity, magnetism, surface catalyzed reactions, chemical carcinogenesis as well as the stability of the metallic state [1,2]. In this work we discuss the influence of O₄ on the chemistry of the stratospheric ozone (O₃).

The presence of O₃ in the atmosphere is important for life on earth because it absorbs solar radiation with a wavelength between 240 and 320 nm within a region of 10–50 km altitudes. The ozone attains its largest concentration at approximately 4.00 × 10¹² molecules/cm³ [3–7] forming a layer which is 10 km wide between 25 and 35 km high [4]. The pioneering kinetic model description of the formation of ozone is the Chapman mechanism (1930), involving O, O₂ and O₃ in a sequence of reactions [3,8–11]. Chapman considers that the primary process for

the formation of O₃ is the photo dissociation of molecular oxygen into two oxygen atoms, with a radiation wavelength between 121 and 240 nm [8,11] via reaction (1):



However, not always the O₂ molecules dissociate, being able to attain a degree of excitation and react with other O₂ molecules in the ground state



Reactions (2) and (3), do not contribute significantly because a large part of the radiation is absorbed by O₂ in the upper layers [9]. During the photolysis of O₃ the radiation is absorbed with a wavelength between 195 and 250 nm producing oxygen atoms according to reaction (4):



The oxygen atoms produced in reactions (1), (3) and (4) can, in the presence of a third molecule, such as nitrogen (N₂) or another O₂ molecule, yield an oxygen molecule



* Corresponding author. Tel.: +55 22 2141 7201; fax: +55 21 2141 7201.

E-mail address: catft@terra.com.br (C.A. Taft).

The ozone produced in reactions (3) and (6), can combine with an oxygen atom to form two O_2 molecules



Eq. (7) represents a thermal decomposition yielding again two O_2 molecules. Reactions (1), (4), (6) and (7) represent the Chapman's mechanism [3,9,11,12]. This mechanism suggests a concentration of O_3 much above the experimental value [3,13] at approximately 25 km of the earth's surface. Since then, our knowledge regarding the photochemical atmosphere has increased. Another step to clarify our comprehension of the reactions involving the stratospheric ozone was giving by Bates and Nicolet [14] in 1950 with the inclusion of the HO_x species and NO_x by Crutzen [15] in 1971 as well as by Stolaski and Cicerone in 1974 [16] with the inclusion of ClO_x . It is known today that even the species of less atmospheric concentration participate in catalytic reactions with O_3 , O and O_2 including sulphur compounds as well [4]. More complex models can include more than 40 species of almost 100 reactions [3]. The results obtained with these models reduce by 9% this agreement between theory and the experimental concentration of O_3 in regards to experimental measurements [4–7]. Notwithstanding, none of these models can predict the participation of the oxygen dimer O_4 in the chemistry of the stratospheric ozone. Consequently, our objective is the inclusion of the O_4 reaction in the Chapman mechanism in order to obtain a partial correction of the overestimated value of O_3 obtained by the Chapman model.

The occurrence of the O_4 molecule was considered by Lewis [17] in order to explain an apparent anomaly of the magnetic properties of liquid oxygen, which does not obey Curie's law. Analysing the variation of the magnetic susceptibility with the variation of the concentration of O_2 in a mixture of N_2 at three different temperatures, he discovered that the dimer formed by two molecules in the triplet state could acquire stability forming weak bonds and emitting 128 cal/mol. Earlier the existence of O_4 molecule was proposed by Dolezalek in 1910 [18]. In 1928 Wulf [19, 20] suggested that O_4 absorbed solar radiation in the region between 200 and 220 nm. Various experimental studies of O_4 were done using spectroscopic techniques [21–23] and more recently Aquilant et al. [24] made molecular beam collision experiments between O_2 molecules while Cacace et al. [25] investigated O_4 using near infrared spectroscopy.

Various theoretical studies confirm the existence of the stable O_2 dimer [21–23,26–34]. Recently Pavão et al. proposed a mechanism for the formation of O_4 applying the unsynchronized valence bond theory of Pauling (RVB) using ab initio calculations for two molecules of oxygen forming an O_4 molecule via electron transfer processes. The first step of the mechanism is the electron transfer $O_2 \rightarrow O_2^+$ (donation) with a corresponding transfer of bonds from one atom of oxygen (which acquires a positive charge) of the O_2 molecule to another oxygen atom (which acquires a negative charge) of the other O_2 molecule. In the O_2^+ unit

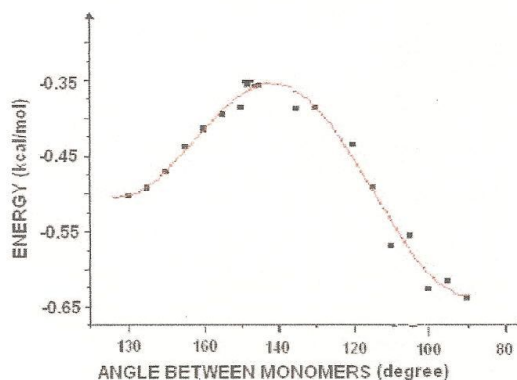


Fig. 1. The transition state for reaction (12) energy (potential energy (kcal/mol) at CASSCF level corrected by BSSE) vs angle between the monomers.

the electron occupies the $2\pi^*$ orbital, identified as the metallic orbital in the RVB view. In this first process the electron transfer creates the $O_2^+-O_2^-$ bond. The oxygen-oxygen bond in O_2^+ is strengthened due to the electron transfer from the antibonding orbital. The second step of the mechanism is the electron transfer from O_2^- unit to the next oxygen atom of the O_2^+ unit (back donation). This second stage is similar to the first since the orbital that participates in the interactions is $2\pi^*$ (antibonding). These two electron transfers results in the O_4 molecule.

2. Computational details

In this work we calculate the concentration of O_3 at an average height in the ozone layer with the software. Chemical Kinetics Simulation (CKS) version 1.0 of the IBM Corporation [35], which uses the technique of random simulation. This method places no restriction on the chemical processes that occur during the reaction and is highly accurate [4]. GAUSSIAN 98 [36] and MOLCAS/5.2 [37] were used to yield Fig. 1 at the CASSCF level [38]. Determination of the partition function for the species in

Table 1
Comparisons of the calculated concentrations of ozone using different models

Model	Concentration at 25 km (molecules/cm ³)	Shunting line of the experimental value (%)
Experimental [15,17–19]	4.00×10^{12}	–
Chapman + cycles (NO_x , HO_x , ClO_x) [2]	5.01×10^{12}	25
Complete model (83 reactions) [2]	4.35×10^{12}	9
Chapman [3,4]	2.01×10^{13}	400
Chapman + O_4 (this work)	1.92×10^{13}	380

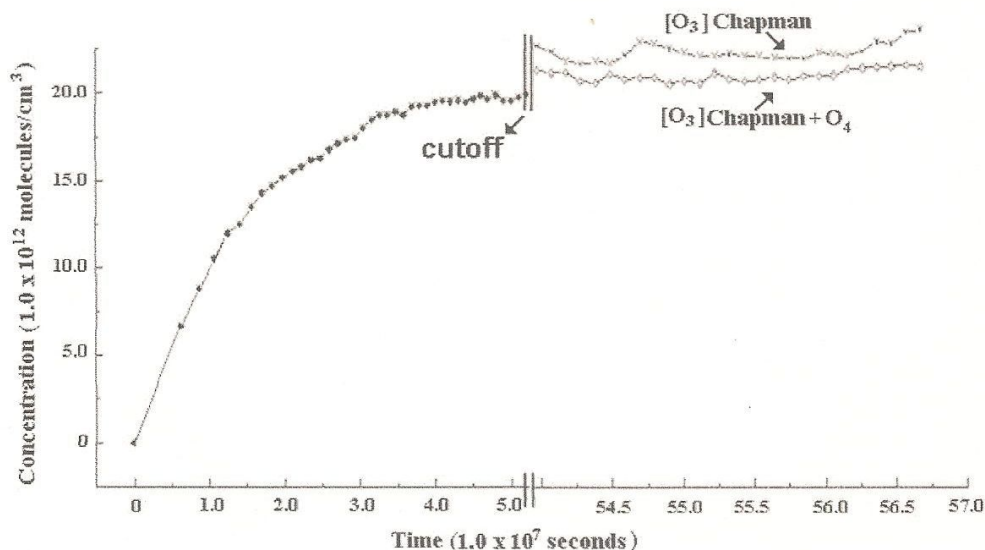


Fig. 2. Concentration of O_3 (molecules/cm³) as a function of time (s) for Chapman's and Chapman + O_4 models.

the transition state ($q^\ddagger$) and for O_4 with D_{2h} symmetry (q), were done at the CASSCF/6-311 + G(d) level.

3. Results and discussion

The structure and physical changes of the atmosphere can affect the chemical reactions therein whereas airflow and cloud formation can modify the distribution of the results of the chemical reactions. For the stratosphere we consider an average value for the concentration of the species in a stationary system. We used an average value of 225 K for the temperature of the ozone layer. Miller et al. [13] show that the reaction of two O_2 molecules can yield O_3 as well as an oxygen atom. We calculate in this work the concentration of O_3 for the model



whereas the Chapman model considers reactions (8)–(11) and the rate constants for these reactions were obtained from Refs. [15,33]. The rate constant for reaction (12) was obtained from our calculations using the transition state theory, whereas the partition functions for O_4 and $O_4^\ddagger$ ($\ddagger$ indicates O_4 at the transition state), were determined from

ab initio CASSCF/6-311 + G(d) calculations. The activation energy for the dissociation of O_4 was determined by Pavão et al. in Ref. [12]. The transition state for the O_4 formation is shown in Fig. 1 at 26 cal/mol above the linear dimer. The dissociation reaction has an activation energy of 150 cal/mol.

Initial test calculations were made which yields the amount of O_3 in accordance with the values reported in the literature (Table 1). We then calculated our new modified model with the reactions (12) included. The results of this model as well as others reported in the literature are given in Table 1.

In Fig. 2 we show the behavior of the ozone concentration of $[O_3]$ with time for Chapman's model and our modified model, i.e. the Chapman model + O_4 . The calculations were done using a time of 100×10^9 s such that $[O_3]$ attains stability. The average value obtained for $[O_3]$ with Chapman's model was 2.01×10^{13} molecules/cm³, in agreement with the Refs. [3,4]. The average value obtained with our model was 1.92×10^{13} molecules/cm³.

The model used in this work yields a reduction of the discrepancy between the Chapman model and experiment of approximately 20%. The results of the present work support the influence of O_4 in Chapman's model for stratospheric ozone.

Acknowledgements

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

References

- [1] A.C. Pavão, J.C.F. DePaula, C.A. Taft, R. Custodio, *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 789.
- [2] A.C. Pavão, C.A. Taft, T.C.F. Guimarães, M.B.C. Leão, J.R. Mohallem, W.A. Lester Jr., Invited feature international review, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 5.
- [3] A.A. Fonseca, M.A. Campinho, G. Arbilla, *Química Nova* 19 (1996) 361.
- [4] D.L. Baulch, R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr, J. Troe, R.T. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11 (1982) 327.
- [5] V.W.J.H. Kirchhoff, *Queimadas na amazônia e efeito estufa*, Contexto, São Paulo, Brasil, 1992.
- [6] V.W.J.H. Kirchhoff, *J. Geophys. Res.* 93 (1988) 1469.
- [7] R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, second ed., Oxford Science Publications, Oxford, 1991.
- [8] S. Chapman, *Phil. Mag.* S.7.10 64 (1930).
- [9] S. Chapman, *Rep. Prog. Phys.* 9 (1943) 1.
- [10] S. Chapman, *Phil. Mag.* S.7.63 63 (1930).
- [11] D. Cariolle, *Planet. Space Sci.* 31 (1982) 1033.
- [12] A.A. Fonseca, M.A. Campinho, G. Arbilla, *Química Nova* 19 (1996) 108.
- [13] B.A. Thrush, *Rep. Prog. Phys.* 51 (1988) 1341.
- [14] D.R. Bates, M. Nicolet, *J. Geophys. Res.* 55 (1950) 301.
- [15] P.J. Crutzen, *J. Geophys. Res.* 76 (1971) 7311.
- [16] R.S. Stolarski, R.J. Cicerone, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 1610.
- [17] G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 46 (1924) 2027.
- [18] Z. Dolezalek, *J. Phys. Chem.* 71 (1910) 191.
- [19] O.R. Wulf, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1928) 2596.
- [20] O.R. Wulf, *Phys. Rev.* 41 (1932) 375.
- [21] C.A. Long, G.E. Ewing, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4824.
- [22] J. Goodman, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4408.
- [23] J. Goodman, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4398.
- [24] V. Aquilanti, D. Ascenzi, M. Bartolomei, D. Cappelletti, S. Cavalli, M.D. Vitores, F. Pirani, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10794.
- [25] F. Cacace, G. Petris, A. Troiani, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 21.
- [26] V. Adamantides, D. Neisius, G. Verhaegen, *Chem. Phys.* 48 (1980) 215.
- [27] V. Adamantides, *Chem. Phys.* 48 (1980) 221.
- [28] W.L. Feng, O. Novaro, *Int. J. Quantum Chem.* 26 (1984) 52.
- [29] J.N. Murrel, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1978) 1.
- [30] E.T. Seidl, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 7043.
- [31] K.M. Dunn, G.E. Scuseria, F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 6077.
- [32] B. Bussery, P.E.S. Wormer, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 1230.
- [33] R.D. Harcourt, N. Pyper, *Int. J. Quantum Chem.* 68 (1998) 129.
- [34] R.D. Harcourt, *Int. J. Quantum Chem.* 63 (1997) 547.
- [35] *Chemical Kinetics Simulation 1.0*, Copyright International Business Machines Corporation, IBM Almaden Research Center, 1995.
- [36] *GAUSSIAN 94 User's Reference*, Michael J. Frisch, A. Frisch and James B. Foresman (Eds.), Gaussian, Inc. Pittsburg, Inc., Pit.
- [37] K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M.R.A. Blomberg, Y. Carissan, D.L. Cooper, M. Cossi, T. Fleig, M.P. Fülscher, L. Gagliardi, T. Fleig, C. de Graaf, B.A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B.O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P.E.M. Siegbahn, J. Stålnring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, M. Wierzbowska, P.-O. Widmark, *MOLCAS 5.2*, Department of theoretical chemistry, University of Lund, Sweden, 2002.
- [38] B.O. Roos, *The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations*, Wiley, Lund, Sweden, 1987. p. 399.



An electron transfer mechanism of O₄ formation

Antonio Carlos Pavão^a, José Carlos de F. Paula^a, Rogério Custodio^b,
Carton A. Taft^{c,*}

^a Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901 Recife, Pernambuco, Brazil

^b Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

^c 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 O₂ molecules to form an O₄ molecule is presented. The predicted molecular states of the reaction path D_{∞h} → C_{2v} → D_{2h} are supported by the present ab initio molecular orbital calculations. The CASPT2 BSSE calculations yield a stable diamagnetic D_{2h} O₄ 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 O₄ formation is found.

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

1. Introduction

Assuming that two O₂ molecules can combine to form an O₄ 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 O₂ concentration in a N₂ 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 O₄ formed. The O₄ 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 O₄ 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 (O₂)₂ 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 (O₂)₂ molecules each O₂ is undergoing hindered rotation against the weak van der Waals bond [5]. However, the polarised high resolution O₄ spectra in solid neon host at 4.2 K is consistent with D_{2h} structure, and less likely with D_{2d} structure [6,7]. Adamantides et al. [8,9]

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

E-mail address: 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 ($r(O-O) \sim 1.4$ Å) 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 π -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 (π_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 Å [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 Å). 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 $2\text{O}_2 (^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{O}_4 (^1\text{A}_1)$ results from a collinear collision of two O_2 molecules followed by the formation of a tilted transition state. Such a potential energy curve for O_4 formation from the transition $\text{D}_{\text{och}} \rightarrow \text{C}_{2v} \rightarrow \text{D}_{2h}$ 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 $\text{O}_4 (^1\text{A}_1)$ molecule at different levels of calculation. Most of the results are obtained at the CASSCF(16,12) level of theory at the 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 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 O_4 formation from the transition $\text{D}_{\text{och}} \rightarrow \text{C}_{2v} \rightarrow \text{D}_{2h}$ 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 D_{2h} to D_{och} preserves 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 D_{2h} O_4 molecule is typically the bond length of the free 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 O_4 molecule resembles two long-range interacting O_2 molecules, maybe better represented as $(\text{O}_2)_2$. The $\text{O}_4 (^1\text{A}_1 \text{D}_{2h}) \rightarrow 2 \text{O}_2 (^3\Sigma_g^-)$ 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 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 ^a	3.75 ^a	0.051
CAS(16,12)/6-311+G(2d)+BSSE	1.22 ^a	3.75 ^a	0.034
CAS(16,12)/ANO(3s2p)+BSSE	1.30 ^a	3.41 ^a	0.172
CAS(16,12)/ANO(4s3p2d)+BSSE	1.22 ^a	3.58 ^a	0.051
CAS(16,12)/ANO(5s4p3d)+BSSE	1.22 ^a	4.32 ^a	0.003
CASPT2(16,12)/6-311+G(d)+BSSE	1.21 ^a	3.75 ^a	-0.495
CASPT2(16,12)/6-311+G(2d)+BSSE	1.22 ^a	3.75 ^a	-0.610
CASPT2(16,12)/ANO(3s2p)+BSSE	1.30 ^a	3.41 ^a	-0.635
CASPT2(16,12)/ANO(4s3p2d)+BSSE	1.22 ^a	3.58 ^a	-0.794
CASPT2(16,12)/ANO(5s4p3d)+BSSE	1.22 ^a	4.32 ^a	-0.580
Long and Ewing [5]	1.20	3.41	-0.530
Aquilanti et al. [17]	—	3.56	-0.392

^a 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: $M-M \rightarrow M^+ M^-$. 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

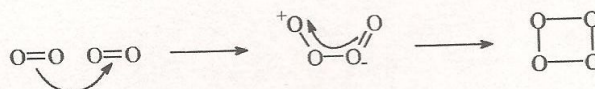


Fig. 1. The RVB electron transfer mechanism of O_4 formation.

$^3\Sigma_g^-$ 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° to 140° 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 ~ 0.5 eV, ionization potential of ~ 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

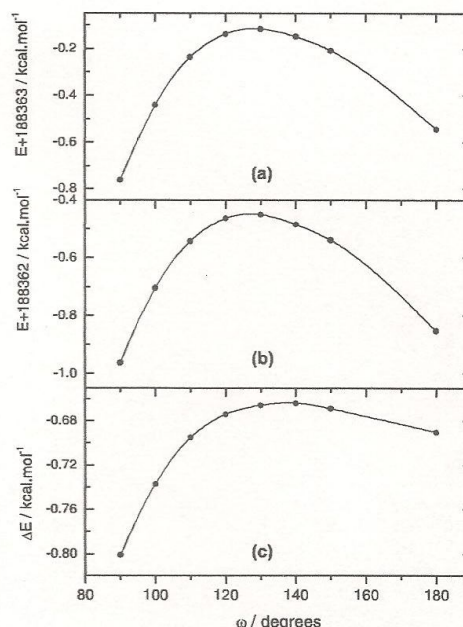


Fig. 2. Potential energy vs. angle between the monomers: (a) total energy from CASPT2, (b) BSSE for both monomers and (c) CASPT2 corrected by BSSE.

$(1) = 140^\circ$, 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^{-1} . A transition state is found around 130° and is approximately 650 cal mol^{-1} 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_4 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_{2h} structure is more stable than the linear one. The stability of the D_{2h} regarding the linear structure is reduced to approximately 100 cal mol^{-1} and the transition state is shifted to 140° with a 150 cal mol^{-1} higher in energy than the D_{2h} structure.

4. Conclusions

CASPT2 along with BSSE correction calculations lead to a stable D_{2h} O_4 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_4 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. Dolezalck, 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.