

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO DO CO₂
COM Mg E COM O ÍON Mg⁺

MARCUS VINICIUS SANTOS DE LIMA

Rio de Janeiro

Julho de 2009

ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO DO CO₂
COM Mg E COM O ÍON Mg⁺

MARCUS VINICIUS SANTOS DE LIMA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química, Departamento
de Físico-Química, Instituto de Química,
da Universidade Federal do Rio de Janeiro,
em cumprimento às exigências para a obtenção
do título de Mestre em Ciências, em Físico-Química.

Orientador: Prof. D.Sc. Edílson Clemente da Silva

Orientadora: Prof. D.Sc. Maria Cristina R. da Silva

Rio de Janeiro

Julho de 2009.

ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO DO CO₂ COM Mg E COM O ÍON Mg⁺

Marcus Vinicius Santos de Lima

Orientador: Prof. D.Sc. Edílson Clemente da Silva

Orientadora: Prof. D.Sc. Maria Cristina R. da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, em Físico-Química.

Aprovada em 30 de julho de 2009 por:

Prof. D.Sc. Edílson Clemente da Silva (IQ/UFRJ) (Presidente/Orientador)

Prof. D.Sc. Maria Cristina Rodrigues da Silva (IQ/UFRJ) (Orientadora)

Prof. D.Sc. Itamar Borges Júnior (IQ/IME)

Prof. D.Sc. Carlos Eduardo Fellows (IF/UFF)

Prof. D.Sc. Cássia Curan Turci (IQ/UFRJ)

Rio de Janeiro

Julho de 2009.

FICHA CATALOGRÁFICA

Lima, Marcus Vinicius Santos de
Estudo Teórico da Reação do CO₂ com Mg e o Íon Mg⁺/Marcus Vinicius Santos de Lima. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2009.
xvi, 98.:il; 31 cm.
Orientador: Edílson Clemente da Silva
Orientadora: Maria Cristina Rodrigues da Silva
Dissertação (Mestrado) – UFRJ/Instituto de Química/Departamento de Físico-Química/Pós-Graduação em Química, 2009.
Referências Bibliográficas; f. 83-86
1. Caminho de Reação. 2. Reforma do CO₂. 3. Entalpia de Formação do MgO e Mg⁺O. I. Silva, Edílson Clemente da II. Silva, Maria Cristina Rodrigues da III. Universidade Federal do Rio de Janeiro/Instituto de Química/Departamento de Físico-Química/Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, minha esposa e a meu filho Esdras Vaccari de Lima.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Edílson Clemente da Silva e Maria Cristina Rodrigues da Silva, pela oportunidade, orientação e por todo apoio para viabilização deste trabalho.

Aos amigos Claudinei, Fábio Costa, Leonardo, Marília, Fábio Gonzalez e Daniel que me ajudaram nesta caminhada.

À Rita, gerente do Departamento de Garantia da Qualidade de Bio-Manguinhos - Fiocruz, que me liberou para fazer este Mestrado.

À Vitória e à equipe da Divisão de Auditoria e Treinamento de Bio-Manguinhos – Fiocruz, pela compreensão e apoio em relação à minha ausência em alguns momentos.

Aos meus pais Tadeu e Erli pelo eterno incentivo para meu crescimento.

À minha esposa, Adriana, por todo apoio, amor e dedicação nos momentos difíceis.

RESUMO

Neste trabalho foi determinado o caminho de reação das reações do íon Mg^+ e do Mg neutro com o CO_2 , $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$ e $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, respectivamente. As estruturas dos reagentes, produtos, intermediários e estruturas de transição pertinentes foram obtidas por meio de cálculos teóricos de estrutura eletrônica em diferentes níveis de teoria: MP2/6-311+G(d), MP2/cc-pVTZ, CCSD/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ. Para caracterizar os pontos estacionários ao longo do caminho de reação, foram realizados cálculos de otimização de geometria e de frequências vibracionais harmônicas. Cálculos de coordenada de reação intrínseca (IRC) foram subsequentemente realizados para confirmar as conectividades entre esses pontos estacionários. A energia dos reagentes e dos produtos foi corrigida pela energia de ponto zero, ZPE, e por correções térmicas padrão para determinar a energética da reação no zero absoluto e a 298 K, respectivamente. Os resultados mostram que, em ambas as reações, a etapa inicial é a formação de um complexo entre o metal ou íon do metal e o CO_2 . Entretanto, a interação eletrostática entre o íon e o CO_2 altera substancialmente a geometria e a energia do complexo carregado face ao complexo neutro. As etapas restantes do caminho de reação da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$ são semelhantes qualitativa e quantitativamente às descritas na literatura. O caminho da reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$, no entanto, é distinto do da reação com as espécies neutras e é obtido pela primeira vez neste trabalho. Os cálculos permitiram

ainda a obtenção de valores consistentes com os valores experimentais para as entalpias de reação das reações investigadas e para a primeira energia de ionização do Mg e do MgO. Os valores obtidos estão em acordo com outros cálculos teóricos de boa qualidade.

ABSTRACT

The reaction paths for the reactions of Mg^+ ion and neutral Mg with CO_2 , $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$, and $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, respectively, have been determined in this study. Structures of reactants, products, intermediates, and relevant transition structures were obtained by means of theoretical electronic structure calculations at different theory levels, namely, MP2/6-311+G(d), MP2/cc-pVTZ, CCSD/cc-pVTZ, and CCSD(T)/cc-pVTZ. Geometry optimizations and harmonic vibrational frequencies were computed in order to characterize the stationary points along the reaction paths. Intrinsic Reaction Coordinate calculations were subsequently carried out in order to confirm connectivities between the stationary points. The energies for reactants and products were corrected by zero-point energies, ZPE, and standard thermal corrections so as to determine the energetics of the reactions at both absolute zero and 298 K, respectively. The results show that in both reactions the starting step is the formation of a complex between the metal or metal ion and CO_2 . However, the electrostatic interaction between the ion and CO_2 substantially changes the geometry and energy of the charged complex before the neutral complex. The remaining steps in the $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$ reaction path are qualitatively and quantitatively similar to those described in the literature. The $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$ reaction path, however, is different than that of the reaction with the neutral species and was first obtained in this study. The calculations also enabled to obtain consistent values with the

experimental values for reaction enthalpies of the reactions under investigation and the first ionization energy for Mg and MgO. The values obtained are in agreement with other top-quality theoretical calculations.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Espectro de fotodissociação do complexo $Mg^+(CO_2)$ obtido por Duncan [1].....	4
Figura 2: Diagrama de níveis de energia para o sistema $Mg^+ + CO_2$ extraído do artigo de Duncan [1].....	5
Figura 3: Diagrama de energia relativa, em kcal/mol, das estruturas participantes do caminho de reação da reação $Mg^+ + CO_2 \rightarrow Mg^+O + CO$	41
Figura 4: Otimização das estruturas participantes do caminho de reação da reação $Mg^+ + CO_2 \rightarrow Mg^+O + CO$	47
Figura 5: Caminho de reação entre o complexo cíclico e o complexo linear 2, via TS2.....	49
Figura 6: Entalpias de reação para a reação $Mg^+ + CO_2 \rightarrow Mg^+O + CO$ a 0 K	57
Figura 7: Entalpias de reação para a reação $Mg^+ + CO_2 \rightarrow Mg^+O + CO$ a 298 K e 1 atm.	58
Figura 8: Diagrama de níveis de energia para o sistema $Mg^+ + CO_2$	60
Figura 9: Diagrama de energia relativa, em kcal/mol, das estruturas participantes do caminho de reação da reação $Mg^+ + CO_2 \rightarrow Mg^+O + CO$	63
Figura 10: Diferença entre as energias eletrônicas dos produtos e reagentes da reação $Mg + CO_2 \rightarrow MgO + CO$	65
Figura 11: Otimização das estruturas participantes do caminho de reação da reação $Mg + CO_2 \rightarrow MgO + CO$	68

Figura 12: Entalpias de reação para a reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, a 0 K 76

Figura 13: Entalpias de reação para a reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$ a 298 K..

..... 77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Energias relativas da reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$	43
Tabela 2: Freqüências harmônicas dos reagentes, produtos e intermediários da reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$	50
Tabela 3: Entalpias absolutas dos reagentes e produtos da reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$, a 298 K e a 1 atm.	54
Tabela 4: Entalpias absolutas dos reagentes e produtos da reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$, a 0 K.....	54
Tabela 5: Entalpias de formação experimentais das espécies participantes da reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$	56
Tabela 6: Energias relativas da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$	65
Tabela 7: Freqüências harmônicas dos reagentes, produtos e intermediários da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$	70
Tabela 8: Entalpias absolutas dos reagentes e produtos da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, a 298 K e a 1 atm.	73
Tabela 9: Entalpias absolutas dos reagentes e produtos da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, a 0 K.	73
Tabela 10: Entalpias de formação experimentais das espécies participantes da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$	75
Tabela 11: Energias eletrônicas do Mg e Mg^+ e energia de ionização do Mg. .	78
Tabela 12: Energias eletrônicas com correção de ponto zero do MgO e Mg^+O e potencial de ionização adiabático do MgO.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS

CC – *Coupled Cluster*

CCSD – *Coupled Cluster* com excitações Simples e Duplas

CCD – *Coupled Cluster* com excitação Dupla

CCSD(T) – *Coupled Cluster* com excitações Simples, Duplas e correção para Triplas

EI – Energia de Ionização

HF – Hartree-Fock

IRC – *Intrinsic Reaction Coordinate*

MPn – Método de Møller-Plesset com correção em ordem n (n = 2, 3 ou 4)

PI – Potencial de Ionização

RHF – *Restricted* Hartree-Fock

SEP – Superfície de Energia Potencial

TS – *Transition Structure* (Estrutura de Transição)

UHF – *Unrestricted* Hartree-Fock

ZPE – *Zero Point Energy*

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo.....	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	14
2.2 Método Hartree-Fock.....	17
2.3 Método Hartree-Fock não restrito	23
2.4 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	26
2.5 Método Coupled Cluster (CC).....	32
3. DETALHES COMPUTACIONAIS.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 Reação do CO ₂ com Mg ⁺	40
4.1.1 Mecanismo de Reação.....	40
4.1.2 Estruturas de Equilíbrio	45
4.1.3 Freqüências Vibracionais	50
4.1.4 Entalpia de Reação.....	53
4.1.5 Reação de fotodissociação do complexo Mg ⁺ (CO ₂).....	59

4.2 Reação do CO ₂ com Mg	62
4.2.1 Mecanismo de Reação.....	62
4.2.2 Estruturas de Equilíbrio	67
4.2.3 Freqüências Vibracionais	70
4.2.4 Entalpia de Reação	72
4.3 Energias de ionização do Mg e MgO	78
5. CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
APÊNDICE 1	87
APÊNDICE 2	93

1. INTRODUÇÃO

A interação de metais em fase gasosa com pequenas moléculas tem sido objeto de estudo de vários grupos que têm usado abordagens diversas, sejam estas de natureza teórica ou experimental. A abordagem experimental é altamente favorecida quando esses metais são ionizados, pois técnicas como a espectrometria de massa podem ser usadas para identificar as espécies positivamente carregadas formadas. O cátion monovalente do magnésio, Mg^+ , em particular, apresenta uma espectroscopia eletrônica simples devido ao fato desse cátion ser isoeletrônico ao sódio neutro, com um único elétron no orbital 3s. A excitação desse elétron para o orbital 3p leva a uma transição $^2S - ^2P$ muito intensa, análoga à da raia *D* do sódio. A associação de técnicas experimentais altamente seletivas como fontes de feixes moleculares, espectrometria de massa e fontes de radiação laser tem sido utilizada por uma série de grupos para investigar as propriedades de ligação de complexos formados pelo cátion Mg^+ a uma variedade de moléculas [1-16]. Muitos desses experimentos mostram que a excitação ótica do cátion Mg^+ pode levar não só à dissociação do complexo formado como também à abertura de outros canais de reação.

Investigações teóricas sobre a formação de complexos de Mg^+ com pequenos ligantes [17-24] têm sido realizadas e vêm sendo freqüentemente utilizadas no auxílio à interpretação de resultados experimentais. Aliás, muitos dos trabalhos experimentais mais recentes neste campo de pesquisa apresentam seus próprios cálculos teóricos. No trabalho apresentado nesta

dissertação, focamos nossa atenção na reação entre Mg^+ e CO_2 levando à formação de Mg^+O e CO , na qual o complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ é o canal de entrada. Trata-se de uma investigação teórica que encontra no trabalho de Duncan e colaboradores [1-3] uma fonte de dados experimentais obtidos sob condições muito específicas. Para efeito de clareza, prosseguimos descrevendo os resultados teóricos de Bauschlicher e colaboradores que foram utilizados por Duncan para montar o diagrama de energia que ilustra o processo de fotodissociação aqui discutido.

Cálculos teóricos realizados por Bauschlicher e colaboradores [21] para o complexo formado entre o cátion Mg^+ e o CO_2 , $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$, descrevem-no como um complexo linear, ligado por uma interação do tipo íon-quadrupolo, ou seja, entre a carga positiva do íon e o momento de quadrupolo elétrico do CO_2 (que não apresenta momento de dipolo elétrico), com uma distância relativamente pequena entre o metal e o ligante (2,1 Å). Cálculos realizados em nível Hartree-Fock (SCF) estipulam que a energia de dissociação desse complexo é de 14,8 kcal/mol. Outras estimativas obtidas no mesmo trabalho, baseadas em métodos de cálculos multirreferenciais (CASSCF e MRCI) levam os mesmos autores a adotar o valor de 16,4 kcal/mol como a melhor estimativa para a energia do processo de dissociação do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ em seus reagentes iniciais: Mg^+ e CO_2 .

Ainda utilizando métodos multirreferenciais, Bauschlicher e colaboradores determinaram as energias de excitação correspondentes à transição $^2\text{S} - ^2\text{P}$ no Mg^+ e no $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$. No complexo, esta transição dá origem a duas conformações devido às duas possíveis orientações não-

equivalentes dos orbitais p no Mg^+ . O estado $^2\Sigma^+$, de maior energia, resulta da interação do Mg^+ com um elétron no orbital $3p$ alinhado paralelamente ao eixo do complexo, enquanto que o estado $^2\Pi$ resulta da ocupação dos orbitais $3p$ perpendiculares a esse eixo. As energias de excitação verticais estimadas por Bauschlicher indicam que a transição $X\ ^2\Sigma^+ - A\ ^2\Pi$ necessita de menos energia que a transição atômica $^2S - ^2P$ correspondente, enquanto a transição $X\ ^2\Sigma^+ - B\ ^2\Sigma^+$ necessita de mais.

Duncan e colaboradores [1-2] exploraram a espectroscopia eletrônica do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ utilizando técnicas de espectroscopia de fotodissociação. No arranjo experimental adotado o complexo era formado no interior de uma câmara de uma válvula supersônica contendo CO_2 e uma barra de magnésio. O cátion Mg^+ era produzido por vaporização, seguido de ionização, mediante incidência de radiação laser sobre a barra de magnésio. O feixe molecular era então admitido num espectrômetro de massas por tempo de voo do tipo reflectron. Após selecionar por massa o complexo desejado no primeiro ramo do espectrômetro, este era excitado pela radiação proveniente de um laser de corante sintonizável. O espectro de fotodissociação era então registrado mediante monitoramento da intensidade do sinal dos íons detectados no segundo ramo do espectrômetro em função do comprimento de onda da radiação incidente.

A Figura 1 mostra o espectro de fotodissociação do $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ obtido pelo grupo de Duncan monitorando o sinal do cátion Mg^+ nas vizinhanças da linha de ressonância atômica do Mg^+ . Este espectro revela dois estados eletrônicos com origens próximas a 338 nm e 266 nm, respectivamente.

Enquanto o estado de menor energia mostra uma progressão bem estruturada, o estado de maior energia mostra uma banda sem estrutura definida. Ainda de acordo com as observações de Duncan, o cátion Mg^+ é o único fragmento iônico observado no estado de menor energia. Já no estado de maior energia, ambos os íons Mg^+ e Mg^+O foram detectados, indicando que o canal reativo é aberto nesse estado. Duncan reporta ainda que o aumento de energia da radiação incidente nesse estado favorece a produção do íon Mg^+O em relação ao íon Mg^+ .

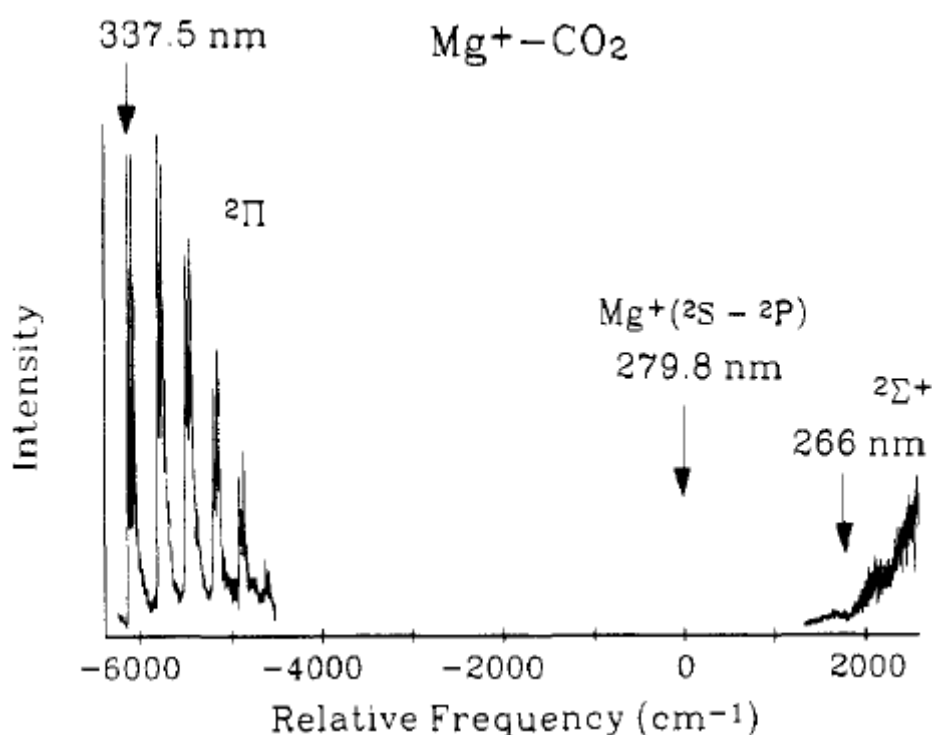


Figura 1: Espectro de fotodissociação do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ obtido por Duncan [1] nas vizinhanças da transição atômica $^2\text{S} - ^2\text{P}$ mediante monitoramento da intensidade do sinal do fragmento iônico Mg^+ . A linha de ressonância atômica é o zero de energia na escala de frequências relativas. A transição $X \ ^2\Sigma^+ - A \ ^2\Pi$, que apresenta estrutura vibracional, apresenta uma energia cerca de 6000 cm^{-1} menor que a da linha de ressonância atômica. A transição $X \ ^2\Sigma^+ - B \ ^2\Sigma^+$ apresenta uma energia cerca de 2000 cm^{-1} maior.

A Figura 2 mostra o diagrama de energia para o sistema $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2$ elaborado por Duncan com base parte em seus dados experimentais (energia da linha de ressonância atômica do Mg^+ , mostrada à esquerda), parte nos resultados teóricos de Bauschlicher [21] (energias relativas do complexo mostradas na parte central) e parte na estimativa de $\Delta_r H^\circ$ para a reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$ [25] (mostrada à direita).

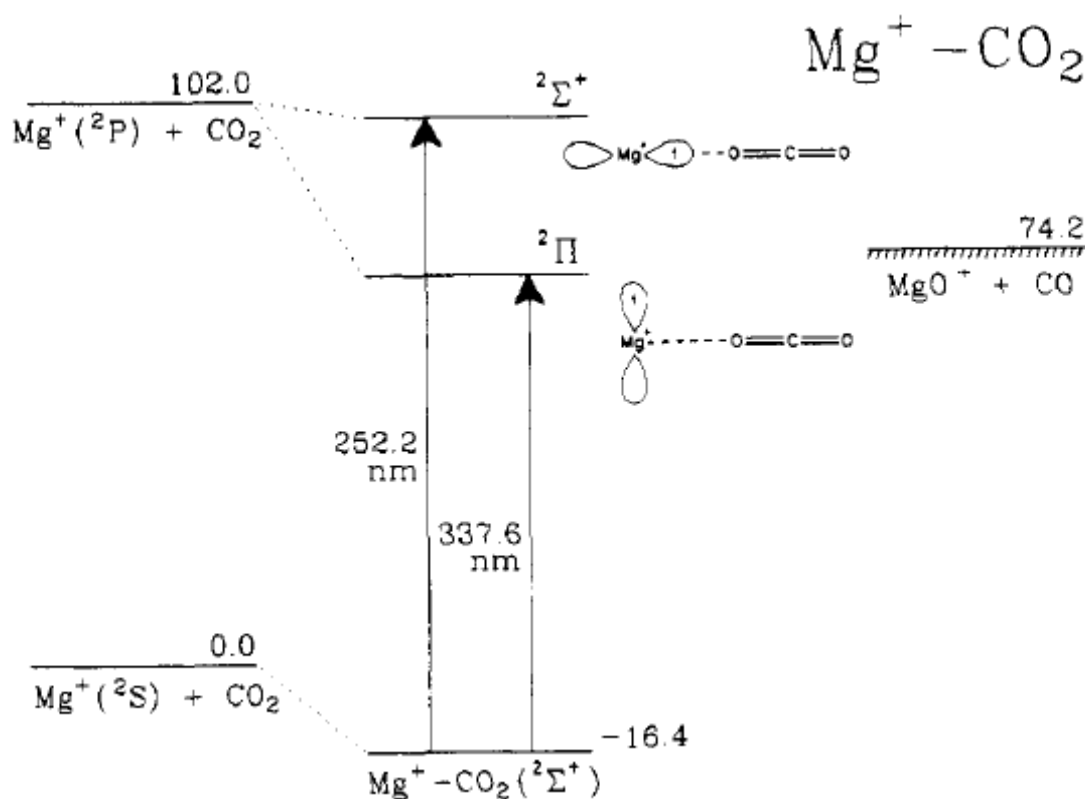


Figura 2: Diagrama de níveis de energia para o sistema $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2$ extraído do artigo de Duncan [1] e utilizado por ele para identificar as transições observadas no espectro de fotodissociação mostrado na Figura 1. A parte esquerda mostra o estado fundamental e o primeiro estado excitado do Mg^+ . A parte central mostra os níveis de energia do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ obtidos por Bauschlicher [21]. Os produtos da reação, Mg^+O e CO , são mostrados à direita. O valor informado, em kcal/mol, é o da entalpia de reação.

A progressão vibracional observada pelo grupo de Duncan no estado $A\ ^2\Pi$ foi atribuída à progressão do modo vibracional correspondente ao estiramento da ligação Mg^+-CO_2 . A análise desta progressão permitiu ao grupo estimar a energia de dissociação no estado $A\ ^2\Pi$ ($D_0' = 32,0$ kcal/mol) mediante uma extrapolação de Birge-Spooener. Com esse resultado e com o valor da energia correspondente à transição $^2S - ^2P$ no Mg^+ , a energia de dissociação no estado fundamental $X\ ^2\Sigma^+$ (D_0'') pôde ser estimada em 14,7 kcal/mol.

Armentrout e colaboradores [26], utilizando a técnica de dissociação induzida por colisão, investigaram a estabilidade de uma série de complexos do cátion Mg^+ com pequenos ligantes. O valor obtido por eles para a energia de dissociação do complexo $Mg^+(CO_2)$ em seu estado fundamental, $13,8 \pm 1,4$ kcal/mol, é um pouco menor que o estimado por Duncan.

Outras estimativas da energia de dissociação do complexo $Mg^+(CO_2)$, de natureza teórica, incluem valores que variam de 12,9 kcal/mol em nível MP2 com base de qualidade *double-zeta* [24] a 16,4 kcal/mol (melhor estimativa de Bauschlicher [21], já mencionada acima). Cabe ainda comentar sobre o trabalho de Petrie e Dunbar [24]. Esses autores utilizaram a teoria do funcional de densidade para estimar as energias de ligação de complexos do cátion Mg^+ com alguns ligantes, utilizando duas metodologias distintas. Os valores reportados para o $Mg^+(CO_2)$, 12,9 e 14,5 kcal/mol, são pequenos quando comparados com os de muitos outros ligantes. De um modo geral, esses cálculos mostram que o $Mg^+(CO_2)$ pode ser considerado como um complexo fracamente ligado. Comparado aos demais complexos formados pelo cátion

Mg^+ , o $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ é apenas mais estável do que complexos formados com átomos de gases nobres e com pequenas moléculas como H_2 e CO .

Outro dado experimental relevante para o presente trabalho, obtido por Duncan e seu grupo [3], diz respeito à espectroscopia vibracional do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ em seu estado fundamental, $X^2\Sigma^+$. O aparato experimental utilizado nesse novo experimento é similar àquele utilizado nos experimentos de fotodissociação do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ comentado anteriormente [1-2], exceto pela fonte de radiação empregada. Enquanto os experimentos já descritos utilizavam uma fonte de radiação laser sintonizável na região do ultravioleta, a investigação ora citada sobre a espectroscopia vibracional de aglomerados de $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)_n$ e $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)_n\text{Ar}$ (onde $n = 1, 2, 3, \dots$) faz uso de uma fonte de radiação laser sintonizável no entorno da frequência do estiramento assimétrico do CO_2 na região do infravermelho. Os múltiplos complexos formados pelo cátion Mg^+ no interior da câmara de uma válvula supersônica contendo dióxido de carbono e argônio eram então selecionados, pelos respectivos tempos de voo, no primeiro ramo do espectrômetro. Eram então excitados vibracionalmente na região localizada entre o primeiro e o segundo ramo, e os produtos de dissociação eram selecionados no segundo ramo do espectrômetro. O espectro de fotodissociação obtido, intensidade de sinal detectado do cátion Mg^+ versus frequência da radiação incidente, mostra que o complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ apresenta uma linha de ressonância centrada em 2381 cm^{-1} , valor cerca de 30 cm^{-1} superior ao da frequência observada para o estiramento assimétrico das ligações CO no CO_2 livre [27].

Conforme foi mencionado no início dessa seção, muitas das investigações experimentais modernas apresentam também suas próprias contribuições oriundas de investigações teóricas. O trabalho de Duncan aqui citado conta com a contribuição de um estudo teórico realizado por H. F. Schaefer utilizando métodos de funcional de densidade (B3LYP e B86), co-autor do artigo ora citado [3]. Esses cálculos fornecem valores de D_0 de 15,4 e 14,7 kcal/mol, respectivamente, para a energia de dissociação do complexo $Mg^+(CO_2)$. Outros valores estimados nesse trabalho (tais como frequências vibracionais e distâncias de equilíbrio) serão oportunamente comentados na discussão dos resultados do trabalho que aqui se apresenta.

Levando-se em consideração que o CO_2 é um dos gases responsáveis pelo efeito estufa, é compreensível que muitos grupos tenham se dedicado a investigar possíveis reações de reforma desse gás. Hwang e Mebel [28-33] realizaram uma série de estudos teóricos sobre possíveis reações de metais com o CO_2 . A reação de reforma do dióxido de carbono mediante interação com magnésio neutro, em fase gasosa, resultando na formação de óxido de magnésio e monóxido de carbono ($Mg + CO_2 \rightarrow MgO + CO$) foi investigada por esses autores [29], que determinaram o caminho de reação na superfície de energia potencial do estado fundamental dessas espécies. Cálculos de otimização de geometria e de frequências vibracionais, realizados em nível MP2, com base de qualidade *double-zeta*, foram seguidos de cálculos de energia em nível QCISD(T), com base de qualidade *triple-zeta*, visando obter valores mais acurados de energia.

De acordo com Hwang e Mebel, a reação se inicia com a formação de um complexo triangular fraco entre o magnésio neutro e o CO₂, no qual o átomo de magnésio interage com ambos os átomos de oxigênio do CO₂. A energia de dissociação desse complexo, estimada em nível QCISD(T)/6-311+G(3df)//MP2/6-31G(d), é de apenas 0,34 kcal/mol. Este complexo sofre um rearranjo estrutural e se transforma em um outro complexo, de estrutura cíclica, após passar por uma estrutura de transição. A energia do complexo cíclico suplanta em 14,31 kcal/mol a dos reagentes. Um segundo rearranjo estrutural, que também passa por uma estrutura de transição, leva à formação dos produtos finais. A energia necessária para a formação dos produtos, a partir dos reagentes, é de 66,07 kcal/mol. Cálculos de coordenada intrínseca de reação (IRC) foram realizados para confirmar a conectividade entre reagentes, estruturas de transição e produtos de cada etapa da reação.

A entalpia de reação, $\Delta_r H_{0K}^\circ$, da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, também foi calculada por Hwang e Mebel nesse trabalho. O cálculo dessa grandeza foi realizado subtraindo-se as entalpias absolutas dos reagentes das dos produtos. Para comparar o resultado obtido com valores experimentais, os autores utilizaram os valores da entalpia de formação, $\Delta_f H^\circ$, dos reagentes e do CO, que estão bem estabelecidos na literatura [27]. Entretanto, há considerável incerteza na determinação experimental da entalpia de formação do MgO, com diferenças de até 20 kcal/mol com relação aos resultados experimentais encontrados [25, 27, 34, 35]. Cálculos em nível MRCI com correção de Davidson para excitações quádruplas e extrapolação para base completa foram realizados pelos autores para determinar a entalpia de

formação do MgO. Nesses cálculos, foi obtido o valor de 31,8 kcal/mol para a entalpia de formação do MgO. Este valor é próximo do obtido experimentalmente por Freiser e colaboradores [25], que é de 36 ± 5 kcal/mol, mas cerca de 20 kcal/mol maior que o citado em outras fontes [27, 34, 35]. Com esse resultado, Hwang e Mebel obtiverem uma entalpia de reação de 66,0 kcal/mol. Este resultado é próximo do encontrado por Bauschlicher e colaboradores [36], 63,4 kcal/mol.

Outros cálculos realizados por Hodošček e colaboradores [37], utilizando diversas variantes dos métodos G2 e G3 [38, 39] forneceram valores de entalpia de reação, $\Delta_r H_{0K}^\circ$, para a reação considerada variando entre 63,1 e 69,5 kcal/mol, dependendo da variante do método G2 ou G3 escolhida. Esses mesmos autores determinaram também a entalpia de formação do MgO pelos mesmos métodos, obtendo valores entre 29,8 e 36,1 kcal/mol também conforme a variante G2 ou G3 utilizada. Radom e colaboradores [40] também realizaram cálculos em diversos níveis de teoria com o objetivo de determinar a entalpia de formação de óxidos e hidróxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, bem como o de determinar os respectivos comprimentos de ligação desses compostos. Esses autores estavam particularmente interessados em mostrar a deficiência do método G2 em descrever corretamente propriedades desses tipos de compostos. Curiosamente, os autores obtiverem um valor de 34,9 kcal/mol para o $\Delta_f H^\circ$ do MgO, que é próximo ao valor experimental relatado por Freiser [25]. Entretanto, os valores obtidos para vários outros óxidos apresentam discrepâncias de até 400% em relação aos valores experimentais listados pelos autores.

Uma análise dos resultados teóricos obtidos pelos autores acima referidos, quer para a entalpia da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, quer para a entalpia de formação do MgO, mostra inconsistências nas metodologias utilizadas. No trabalho de Hwang e Mebel [29], a energética da reação é determinada em nível QCISD(T)/6-311+G(3df), mas os pontos estacionários da superfície de energia potencial e as frequências vibracionais harmônicas são obtidos em nível MP2/6-31+G(d). Isso implica em utilizar os valores de ZPE (energias de ponto zero) obtidos em um nível inferior de cálculo para calcular $\Delta_r H_{0K}^\circ$ da reação (tomada como as diferenças de energia + ZPE entre os produtos e os reagentes). Embora este procedimento seja muito utilizado em sistemas de tamanho médio ou grande, sua utilização é pouco justificada para moléculas diatômicas, onde é possível realizar-se cálculos de grande precisão, com bases de alta qualidade. Por outro lado, os trabalhos de Hodošček e colaboradores [37] e Radom e colaboradores [40] utilizam os métodos G2 e G3, sabidamente conhecidos por conter extrapolações empíricas para ajustar os resultados a um conjunto padrão de moléculas pequenas. Este fato é, inclusive, reconhecido por Radom e colaboradores, que utilizaram uma série de variantes dos métodos G2 e G3 para aproximar os resultados teóricos aos experimentais.

A discussão acima sobre as incertezas na determinação da entalpia de formação do MgO nos remete de volta aos experimentos de fotodissociação do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ realizados por Duncan [1-2], comentados no início da introdução. Duncan utiliza uma variedade de dados (experimentais e teóricos) para montar o diagrama mostrado na Figura 2: seus próprios dados

experimentais para a energia de excitação do Mg^+ ; dados teóricos de Bauschlicher [21] para a energia relativa do complexo e para as energias de excitação do complexo (ainda que o grupo de Duncan tenha seus próprios valores experimentais); e valores experimentais [25] da entalpia de reação dos produtos finais. Conforme exposto acima, existe uma considerável incerteza no valor de $\Delta_f H^\circ$ do Mg^+O . O que se percebe em uma leitura atenta do artigo original [1] é que o grupo evita descartar, por uma questão meramente energética, a possibilidade de dissociação mediante excitação do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ ao estado $A \ ^2\Pi$ face à existência de uma incerteza (experimental e teórica) da energia de ligação do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$. Além disso, nada se sabe sobre a existência, ou não, de barreiras de energia ao longo do caminho de reação. Essa questão, aliás, não foi explorada em nenhum dos trabalhos encontrados sobre o assunto e aqui citados.

Duncan e colaboradores discutiram alguns possíveis mecanismos pelos quais a reação de fotodissociação por eles observada, resultando no produto Mg^+O , pudesse ocorrer. Alguns mecanismos de transferência carga do CO_2 para o Mg^+ foram apresentados, mas foram, em seguida, descartados com base em considerações sobre a energética do sistema. Uma última consideração feita por esses autores diz respeito à correlação entre as simetrias do estado do produto Mg^+O e dos estados excitados do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$. É que o Mg^+O em seu estado fundamental $X \ ^2\Pi$ se correlaciona com o estado $A \ ^2\Pi$ do complexo. O fato do estado $B \ ^2\Sigma^+$ do complexo apresentar uma simetria diferente daquela do produto Mg^+O em seu estado fundamental sugere que a reação possa ocorrer mediante um mecanismo de cruzamento de

curvas de energia potencial, ou seja, devido à existência de uma interseção cônica. O cruzamento entre curvas de energia potencial só é possível quando tais curvas apresentam diferentes simetrias. Se este for, efetivamente, o mecanismo da reação fotoquímica, a reação só poderia realmente ocorrer mediante excitação do complexo ao estado $B \ ^2\Sigma^+$, independentemente da existência ou não de barreiras de energia ao longo do caminho de reação.

Toda essa análise mostra que, enquanto existem algumas lacunas e inconsistências nos resultados apresentados para a reação do Mg neutro com o CO_2 , nenhum estudo teórico sobre os possíveis caminhos de reação do cátion Mg^+ com o CO_2 , seja no estado excitado (dissociação fotoquímica) ou no estado fundamental (dissociação térmica), foi efetuado. Essa afirmação justifica o trabalho apresentado nesta dissertação.

1.1 Objetivo

Investigar os caminhos de reação do Mg e do Mg^+ com o CO_2 , na superfície de energia potencial do estado fundamental dos reagentes (reação térmica), utilizando métodos teóricos de boa e alta precisão, com bases de boa e alta qualidade, visando caracterizar as estruturas e as energias das espécies existentes ao longo do caminho de reação.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Considere um sistema com N elétrons e M núcleos. O operador Hamiltoniano deste sistema, em unidades atômicas, é

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

O primeiro e segundo termos da equação (1) representam a energia cinética dos núcleos e a energia cinética dos elétrons, respectivamente. O terceiro termo representa a atração coulombiana entre os elétrons e núcleos. O quarto e quinto termos representam a repulsão entre os elétrons e entre os núcleos, respectivamente.

Considerando-se que o movimento dos núcleos é bem mais lento que o movimento dos elétrons, uma boa aproximação é fixar os núcleos e considerar somente o movimento dos elétrons. Admitindo-se esta aproximação, o primeiro termo da equação (1) passa a ser negligenciado e o último termo desta equação torna-se constante. Esta aproximação é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, permitindo que a equação (1) seja reduzida à equação (2)

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

A solução da equação de Schrödinger envolvendo o Hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (3)$$

é a função de onda eletrônica, que descreve o movimento dos elétrons e que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas, mas depende parametricamente das coordenadas nucleares

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (4)$$

bem como a energia eletrônica

$$E_{el} = E_{el}(\{R_A\}) \quad (5)$$

A energia eletrônica como uma função das coordenadas nucleares pode ser mapeada resolvendo-se a equação de eletrônica de Schrödinger para um grande número de configurações nucleares diferentes. A função que surge é chamada superfície de energia potencial, SEP.

A SEP depende de $3N - 6$ coordenadas internas independentes para uma molécula não linear com N átomos, sendo, desta forma, uma superfície

multidimensional. Para visualizar uma SEP deve-se considerar as coordenadas de interesse, no máximo duas, e fixar as demais coordenadas.

Os pontos de maior interesse na SEP são os pontos de mínimo e pontos de sela de primeira ordem. A diferenciação entre esses pontos estacionários se faz através do cálculo da derivada segunda da energia potencial em relação às coordenadas nucleares. A derivada segunda é sempre positiva em um ponto de mínimo, enquanto a derivada segunda no ponto de sela é negativa em uma das coordenadas e positiva nas demais. Isso implica em serem positivas as frequências vibracionais harmônicas (em número de $3N-6$ para uma molécula não linear) num ponto de mínimo; num ponto sela de primeira ordem, uma destas frequências é imaginária.

Através da SEP obtém-se o caminho de reação s , ou caminho de menor energia, que conecta os reagentes aos produtos através de uma trajetória que passa por um ponto de sela. Reagentes e produtos correspondem aos pontos de mínimo da SEP, enquanto que os pontos de sela correspondem a estruturas de transição que se conectam aos reagentes e produtos (ou intermediários). Uma das metodologias utilizadas para se obter este caminho é a coordenada intrínseca de reação (IRC, *intrinsic reaction coordinate*) [43]. A coordenada ou caminho de reação intrínseco pode ser encontrada procedendo a deslocamentos sutis, infinitesimais, a partir do ponto de sela em direção aos pontos de mínimo seguindo o valor negativo do gradiente em coordenadas cartesianas de massa-ponderada.

2.2 Método Hartree-Fock

A equação eletrônica só tem solução exata para sistemas de um elétron. Para moléculas com mais de elétron é preciso recorrer a técnicas aproximadas. Usualmente estas técnicas são baseadas no método variacional ou nas teorias perturbativas.

Segundo o método variacional, a energia de um sistema descrito por uma função de onda aproximada, Ψ_{ap} , é dada pela integral variacional

$$E_{ap} = \frac{\langle \Psi_{ap} | \hat{H} | \Psi_{ap} \rangle}{\langle \Psi_{ap} | \Psi_{ap} \rangle} \quad (6)$$

Pelo princípio variacional, a energia obtida para um dado sistema é superior à energia exata do estado fundamental.

Para resolver a equação (2), que depende principalmente de solucionar o problema das interações intereletrônicas, presentes no termo de repulsão entre os elétrons, $\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$, utiliza-se como ponto de partida o método de Hartree-Fock.

O princípio da indistinguibilidade para sistemas de férmions exige que a função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons seja anti-simétrica em relação a uma troca das coordenadas de dois desses elétrons. Para que esta exigência seja cumprida, a função de onda eletrônica é expandida em um conjunto completo de funções determinantis, os determinantes de Slater. No

método de Hartree-Fock, utiliza-se como função aproximada um único determinante de Slater:

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (7)$$

onde os χ 's são os spin-orbitais moleculares ou seja, o produto de uma função espacial ϕ_i e uma função spin α_i ou β_i . A função de onda Ψ_{el} é normalizada pelo fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ [41]

$$\chi_i = \phi_i \alpha_i \quad \text{ou} \quad \chi_i = \phi_i \beta_i \quad (8)$$

O objetivo do método Hartree-Fock é o de encontrar o melhor conjunto de spin-orbitais tais que o determinante formado por eles

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle \quad (9)$$

seja a melhor aproximação para o estado de menor energia, o estado fundamental de um sistema.

A energia eletrônica de um sistema polieletrônico descrito pela equação (9) pode ser escrita como

$$E_{el} = \sum_{i=1}^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (10)$$

onde

$$h_{ii} = \langle \chi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} | \chi_i(1) \rangle \quad (11)$$

corresponde à energia cinética dos elétrons e à energia potencial de atração destes elétrons pelos núcleos da molécula. Os termos J_{ij} e K_{ij} são as integrais de Coulomb e de troca, definidas pelas equações (12) e (13)

$$J_{ij} = \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle \quad (12)$$

$$K_{ij} = \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_j(2) \chi_i(1) \rangle \quad (13)$$

A equação que define os melhores spin-orbitais é conhecida como a equação integro-diferencial de Hartree-Fock

$$h(1) \chi_i(1) + \sum_{j \neq i} \left[\int dx_2 |\chi_j(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_i(1) - \sum_{j \neq i} \left[\int dx_2 \chi_j^*(2) \chi_i(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_i(1) = \varepsilon_i \chi_i(1) \quad (14)$$

onde a energia do spin-orbital χ_i é ε_i .

A equação (14) pode ser escrita na forma

$$\hat{F}(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1) \quad (15)$$

onde \hat{F} é o operador de Fock, que é definido pela equação

$$\hat{F}(1) = h_1 + \sum_{i=1}^N [\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)] \quad (16)$$

Nesta expressão o termo h_1 é o operador correspondente à energia cinética do elétron 1 e o potencial de atração deste elétron com todos os núcleos, \hat{J}_i é o operador Coulombiano, relativo à repulsão intereletrônica, e \hat{K}_i corresponde ao operador de troca.

No método Hartree-Fock restrito, RHF, impõem-se que cada orbital seja ocupado por dois elétrons. Assim, a forma dos orbitais α é igual à forma dos orbitais β . Este método é adequado para descrever sistemas de subcamadas fechadas.

As equações RHF podem ser escritas em termos de orbitais, como

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1), \quad 0 \text{ com } i=1,2,\dots,\frac{N}{2} \quad (17)$$

Em 1951, Roothaan propôs transformar as equações íntegro-diferenciais de Hartree-Fock em um conjunto de equações algébricas e resolve-las utilizando técnicas padrão de matrizes. Neste procedimento, cada orbital seria representado como uma combinação linear de funções matemáticas fixas e linearmente independentes, ou seja, um conjunto de funções conhecidas $\{g_v(1)\}$

$$\phi_i(1) = \sum_{v=1}^k C_{vi} g_v(1) \quad (18)$$

onde k é o número de funções do conjunto e os termos C_{vi} são os coeficientes a serem determinados.

A representação exata de um orbital requer um conjunto infinito de funções. Na prática, utiliza-se um número finito de funções, que deve ser grande o suficiente para representar o orbital ϕ_i de forma adequada.

A equação matricial desenvolvida para obter os coeficientes C_{vi} se constrói pela substituição do termo ϕ_i da equação (18) na equação de Hartree-Fock, equação (17),

$$\hat{F}(1) \sum_v C_{vi} g_v(1) = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} g_v(1) \quad (19)$$

Multiplicando os dois lados da equação (19) por $g_\mu^*(1)$ e integrando, tem-se

$$\sum_v C_{vi} \langle g_\mu(1) | f(1) | g_v(1) \rangle = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \langle g_\mu(1) | g_v(1) \rangle \quad (20)$$

onde são definidos os termos de superposição e da matriz de Fock, termos (21) e (22) respectivamente

$$S_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | g_\nu(1) \rangle \quad (21)$$

$$F_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | f(1) | g_\nu(1) \rangle \quad (22)$$

Substituindo os termos (21) e (22) na equação (20), obtém-se

$$\sum_v F_{\mu\nu} C_{vi} = \varepsilon_i \sum_v S_{\mu\nu} C_{vi} \quad (23)$$

Na forma matricial a equação (23) é chamada equação de Hartree-Fock-Roothan

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (24)$$

onde ε é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais. As equações de Hartree-Fock-Roothan devem ser resolvidas por um processo iterativo devido à relação de dependência entre o termo $F_{\mu\nu}$ e os orbitais ϕ_i , que

dependem dos coeficientes C_{vi} . Este processo gera os orbitais autoconsistentes.

2.3 Método Hartree-Fock não restrito

A metodologia de cálculo Hartree-Fock não restrito (UHF) aplica-se a sistemas que apresentam uma ou mais subcamadas abertas, ou seja, a íons, radicais e estados excitados. Neste caso, a forma dos orbitais α não tem a restrição de ser igual à forma dos orbitais β , como o método RHF impõe para sistemas de subcamadas fechadas.

No caso do método UHF um spin-orbital será χ_i^α ou χ_i^β conforme o orbital molecular considerado seja ϕ_i^α ou ϕ_i^β , que por sua vez depende diretamente do spin α ou β do elétron:

$$\chi_i^\alpha = \phi_i^\alpha \alpha_i \quad \text{ou} \quad \chi_i^\beta = \phi_i^\beta \beta_i \quad (25)$$

A equação de Hartree-Fock, que produz os melhores spin-orbitais para um sistema de camadas abertas é definida separadamente para elétrons com spin α e para elétrons com spin β

$$\hat{F}^\alpha(1)\chi_i^\alpha(1) = \varepsilon_i^\alpha \chi_i^\alpha(1) \quad (26)$$

$$\hat{F}^\beta(1)\chi_i^\beta(1) = \varepsilon_i^\beta \chi_i^\beta(1) \quad (27)$$

Os operadores de Fock \hat{F}^α e \hat{F}^β das equações (26) e (27) são respectivamente definidos pelas equações

$$\hat{F}^\alpha(1) = h_1 + \sum_{i=1}^{N^\alpha} [\hat{J}_i^\alpha(1) - \hat{K}_i^\alpha(1)] + \sum_{i=1}^{N^\beta} \hat{J}_i^\beta \quad (28)$$

$$\hat{F}^\beta(1) = h_1 + \sum_{i=1}^{N^\beta} [\hat{J}_i^\beta(1) - \hat{K}_i^\beta(1)] + \sum_{i=1}^{N^\alpha} \hat{J}_i^\alpha \quad (29)$$

O operador de Fock $\hat{F}^\alpha(1)$, equação (28), contém a energia cinética dos elétrons e de atração dos elétrons pelo núcleo, representados pelo termo h_1 , e o potencial efetivo de um elétron de spin α . As interações efetivas de um elétron de spin α incluem as interações Coulombiana e de troca com todos os elétrons de spin α , representadas pelo termo $\sum_{i=1}^{N^\alpha} [\hat{J}_i^\alpha(1) - \hat{K}_i^\alpha(1)]$, e a interação Coulombiana com elétrons de spin β , representada pelo termo $\sum_{i=1}^{N^\beta} \hat{J}_i^\beta$ [41].

Raciocínio análogo se faz para analisar o operador de Fock $\hat{F}^\beta(1)$, assegurando as devidas trocas de spin, conforme a equação (29).

Os orbitais Hartree-Fock não-restritos também podem ser representados como uma combinação linear de funções matemáticas fixas e linearmente independentes, conforme Roothaan definira para sistemas de subcamadas fechadas

$$\chi_i^\alpha(1) = \sum_{v=1}^k C_{vi}^\alpha g_v(1) \quad (30)$$

$$\chi_i^\beta(1) = \sum_{v=1}^k C_{vi}^\beta g_v(1) \quad (31)$$

onde k é o número de funções do conjunto e os termos C_{vi}^α e C_{vi}^β são os coeficientes a serem determinados.

Procedendo à correta substituição dos termos $\chi_i^\alpha(1)$ e $\chi_i^\beta(1)$, definidos pelas equações (30) e (31), nas equações (26) e (27) obtém-se as duas equações não-restritas descritas por Pople e Nesbet, originadas da equação restrita de Roothaan

$$F^\alpha C^\alpha = S C^\alpha \epsilon^\alpha \quad (32)$$

$$F^\beta C^\beta = S C^\beta \epsilon^\beta \quad (33)$$

Uma desvantagem da função de onda Hartree-Fock não-restrita (UHF) é que ela não é, em geral, autofunção de S^2 . Tal fato ocorre porque as funções UHF podem receber contribuições não relacionadas com o sistema de interesse. Por exemplo, uma função UHF singleto pode conter também contribuições de maior ordem como tripleto e quinteto. De igual forma, uma função de onda UHF dubleto pode conter contribuições de maior ordem como de quarteto e sexteto, entre outras [43].

2.4 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

O método Hartree-Fock, conforme explicitado na seção 2.2, é variacional. Este método é capaz de fornecer até 99% da energia total do sistema quando for utilizada uma base grande. Contudo, o 1% de energia que o método não fornece tem grande relevância para o estudo de sistemas químicos. Este percentual de energia não recuperada pelo método Hartree-Fock corresponde à energia de correlação eletrônica. Pode-se entender a correlação eletrônica como o movimento dos elétrons no sentido de se evitarem mais do que o método HF pode expressar, já que este considera os elétrons movendo-se em um campo potencial médio. Desta forma, a energia de correlação pode ser definida como a diferença entre energia Hartree-Fock e a energia real do sistema [43].

A energia de correlação pode ser obtida a partir da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, onde o operador Hamiltoniano H total corresponde à soma de um operador Hamiltoniano de ordem zero, H^0 , e uma perturbação V

$$H\Psi = (H^0 + V)\Psi = E\Psi \quad (34)$$

$$H^0\psi^0 = E^0\psi^0 \quad (35)$$

Se a perturbação for pequena espera-se que E e Ψ assumam valores próximos aos de E^0 e ψ^0 . Com objetivo de se aproximar E e Ψ dos

autovalores e autofunções de H^0 , utiliza-se um parâmetro λ que determina a magnitude da perturbação V .

$$H = H^0 + \lambda V \quad (36)$$

A expressão (36) mostra a dependência paramétrica da energia e da função de onda perturbada em relação ao parâmetro λ , ou seja,

$$E = E(\lambda) \quad (37)$$

$$\psi = \psi(\lambda, q) \quad (38)$$

onde q representa o conjunto de coordenadas da função de onda. Quando $\lambda = 0$, o Hamiltoniano reduz-se ao Hamiltoniano não perturbado. Por outro lado, quando λ assume valores maiores que zero, a função de onda e a energia mudarão continuamente de forma que podem ser expressos por uma série de Taylor.

$$E = E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \dots \quad (39)$$

$$\Psi = \psi^0 + \lambda \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 + \dots \quad (40)$$

As correções na energia e na função de onda são obtidas fazendo-se a substituição das equações (39), (40) e (36) na equação de Schrödinger perturbada (34) e igualando-se os termos de mesma ordem em λ [42].

$$\begin{aligned}
\lambda^0 &\rightarrow H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0 \\
\lambda^1 &\rightarrow (H^0 - E^0) \psi^1 = (E^1 - V) \psi^0 \\
\lambda^2 &\rightarrow (H^0 - E^0) \psi^2 = (E^1 - V) \psi^1 + E^2 \psi^0 \\
\lambda^3 &\rightarrow (H^0 - E^0) \psi^3 = (E^1 - V) \psi^2 + E^2 \psi^1 + E^3 \psi^0 \\
&\vdots \\
\lambda^n &\rightarrow (H^0 - E^0) \psi^n = (E^1 - V) \psi^{n-1} + E^2 \psi^{n-2} + \dots + E^n \psi^0
\end{aligned} \tag{41}$$

Multiplicando as equações da expressão (41) por $\langle \psi^0 |$ e usando o resultado

$$\langle \psi^0 | (H^0 - E^0) = 0, \text{ obtém-se}$$

$$\begin{aligned}
E^1 &= \langle \psi^0 | V | \psi^0 \rangle \\
E^2 &= \langle \psi^0 | (V - E^1) | \psi^1 \rangle \\
E^3 &= \langle \psi^0 | (V - E^1) | \psi^2 \rangle - E^2 \langle \psi^0 | \psi^1 \rangle \\
&\vdots \\
E^n &= \langle \psi^0 | (V - E^1) | \psi^{n-1} \rangle - E^2 \langle \psi^0 | \psi^{n-2} \rangle - \dots - E^{n-1} \langle \psi^0 | \psi^1 \rangle
\end{aligned} \tag{42}$$

Através do conjunto das equações (42) obtém-se as correções em qualquer ordem, tanto na função de onda quanto na energia. As expressões para as correções na energia podem ser simplificadas utilizando-se a normalização intermediária, que consiste em impor que as correções na função

de onda não tenham nenhum componente da solução não-perturbada, através da condição $\langle \psi^0 | \Psi \rangle = 1$.

Com a normalização intermediária as equações para as correções na energia se simplificam para

$$\begin{aligned}
 E^1 &= \langle \psi^0 | V | \psi^0 \rangle \\
 E^2 &= \langle \psi^0 | V | \psi^1 \rangle \\
 E^3 &= \langle \psi^0 | V | \psi^2 \rangle \\
 &\vdots \\
 E^n &= \langle \psi^0 | V | \psi^{n-1} \rangle
 \end{aligned} \tag{43}$$

Por se tratarem de equações diferenciais não-homogêneas, e não mais de equações de autovalores, torna-se difícil resolver o conjunto de equações (42) e (43). Expandir a função de onda torna-se boa opção para resolver o conjunto de equações. Como as soluções do problema não-perturbado ψ^0 constituem um conjunto completo, é possível expandir ψ^n nesta base

$$\psi^1 = \sum_{i \neq 0} c_i^1 \psi^0 \tag{44}$$

Substituindo esta expressão na equação (41), obtém-se

$$\sum_{i \neq 0} c_i^1 (H^0 - E^0) \psi^0 = (E^1 - V) \psi^0 \tag{45}$$

Multiplicando a equação (45) por $\langle \psi_j^0 |$ e usando a condição de ortonormalidade

$\langle \psi_i^0 | \psi_j^0 \rangle = \delta_{ij}$, obtém-se

$$c_j^1 = \frac{\langle \psi_j^0 | V | \psi^0 \rangle}{E^0 - E_j^0} \quad (46)$$

A partir da equação (46) a correção de primeira ordem na função de onda corresponde a

$$\psi^1 = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \psi_i^0 | V | \psi^0 \rangle}{E^0 - E_i^0} \psi_i^0 \quad (47)$$

Substituindo a equação (47) na equação (43), obtém-se a correção de segunda ordem na energia

$$E^2 = \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \psi^0 | V | \psi_i^0 \rangle|^2}{E^0 - E_i^0} \quad (48)$$

A partir da Teoria das Perturbações, Møller-Plesset propuseram um modelo para recuperar a energia de correlação eletrônica considerando o Hamiltoniano não-perturbado, H^0 , como sendo a soma de operadores de Fock

$$H^0 = \sum_{i=1}^n F(i) \quad (49)$$

onde a soma em i é sobre os elétrons do sistema. Este procedimento é conhecido como partição de Møller-Plesset.

A correção na energia é dada pela substituição de spin-orbitais ocupados $a, b, c \dots$ por spin-orbitais desocupados $r, s, t \dots$. Tal substituição gera determinantes excitados, sendo o número de substituições o fator responsável pelo nível de excitação em relação ao determinante do estado fundamental.

O operador Hamiltoniano não-perturbado atuando sobre a autofunção duplamente substituída ψ_{ab}^{rs} gera a equação

$$H^0 \psi_{ab}^{rs} = \left(\sum \varepsilon_c - \varepsilon_a - \varepsilon_b + \varepsilon_r + \varepsilon_s \right) \psi_{ab}^{rs} \quad (50)$$

A energia total do sistema, equação (36), é obtida definindo também a perturbação V

$$V = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (51)$$

onde $v^{HF}(i)$ corresponde a

$$v^{HF}(i) = \sum_c [J_c(i) - K_c(i)] \quad (52)$$

O primeiro termo de V corresponde à interação elétron-elétron exata, enquanto o segundo conta esta interação duas vezes na forma de uma média. Portanto V tem o papel de corrigir a contagem dupla da interação elétron-elétron em H^0 e, ao mesmo tempo, dar uma descrição detalhada das interações individuais entre os elétrons [42].

A partir dos conceitos definidos nesta seção pode-se obter a correção de segunda ordem para a energia, definida por Møller-Plesset, através da expressão

$$E^2 = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle \psi | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s} \quad (53)$$

O método perturbativo com correção de segunda ordem, MP2, pode recuperar entre 80% a 90% da energia de correlação, dependendo da base. Este método é o mais econômico para inclusão de correlação eletrônica [43].

2.5 Método Coupled Cluster (CC)

A idéia do método CC é tratar um sistema de muitos elétrons separando-o em vários aglomerados, clusters, com poucos elétrons. Calcula-se as interações entre os elétrons de um mesmo aglomerado e depois entre diferentes aglomerados [42]. A função de onda *Coupled Cluster* é representada pela equação

$$\Phi = e^T \Phi_0 \quad (54)$$

Nesta expressão, Φ_0 é a função de onda Hartree-Fock, HF, e e^T é um operador dado pela expansão em série de potências de T

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k \quad (55)$$

onde T é chamado operador de cluster e definido como

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N \quad (56)$$

e n corresponde ao número de elétrons. Quando os operadores T_1 e T_2 atuam sobre uma função de onda HF, Φ_0 , geram as configurações monossubstituídas e duplamente substituídas respectivamente

$$T_1 \Phi_0 = \sum_a^{\text{ocup}} \sum_r^{\text{virt}} t_a^r \Phi_a^r \quad (57)$$

$$T_2 \Phi_0 = \sum_{a < b}^{\text{ocup}} \sum_{r < s}^{\text{virt}} t_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} \quad (58)$$

Os coeficientes t são reais e chamados de amplitudes de cluster. Estas amplitudes devem ser tais que a função de onda Φ , da equação (54), seja uma solução da equação de Schrödinger [42].

$$He^T \Phi_0 = Ee^T \Phi_0 \quad (59)$$

Para que seja factível a aplicação da metodologia CC é preciso truncar o operador de cluster em um nível de excitação tal que não inviabilize o cálculo para o sistema considerado. O operador T_1 não gera nenhuma melhora em relação ao resultado HF, pois elementos de matriz entre os estados HF e os de excitação simples são nulos. O nível de mais baixa aproximação é obtido fazendo-se $T=T_2$, chamado de CCD. A utilização de $T=T_1+T_2$ leva ao modelo CCSD, que é apenas levemente mais dispendioso que o modelo CCD, contudo é mais completo. O próximo nível tem $T=T_1+T_2+T_3$, chamado de modelo CCSDT [43].

No método CCSD o operador exponencial é representado pela seguinte equação

$$e^T = e^{T_1+T_2} = 1 + T_1 + (T_2 + \frac{1}{2}T_1^2) + (T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3) + (\frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4) \dots \quad (60)$$

O primeiro termo gera o estado de referência HF e o segundo termo todos os estados monoexcitados. Os termos contidos no primeiro parênteses geram todos os estados duplamente excitados, que podem ser considerados como *conectados* T_2 ou *desconectados* T_1^2 . Os do segundo parênteses geram os estados triplamente excitados T_2T_1 e T_1^3 , contudo, não aparece o termo T_3

(triplas verdadeiras). Os estados de excitações quádruplas também aparecem no operador exponencial: $T_2T_1^2$, T_1^4 e o termo T_2^2 .

A energia CCSD é calculada pela seguinte expressão

$$E = E_0 + \sum_{a < b} \sum_{r < s}^{\text{ocup virt}} (t_{ab}^{rs} + t_a^r t_b^s - t_a^s t_b^r) \langle \phi_a \phi_b | \phi_r \phi_s \rangle - \langle \phi_a \phi_b | \phi_s \phi_r \rangle \quad (61)$$

O método CC está intimamente ligado à teoria de perturbações MP. A expansão em série infinita do operador exponencial garante que as contribuições de um dado nível de excitação estejam incluídas em ordem infinita. A teoria de perturbações indica que as duplas são as contribuições mais importantes para MP2 e MP3. Em quarta ordem, há contribuições de simples, duplas, triplas e quádruplas. A contribuição das quádruplas na teoria MP vem, na verdade dos termos T_2^2 na linguagem CC, e a contribuição das triplas vem dos termos gerados por T_3 . Isto é consistente com a análise acima, de que o termo mais importante é T_2 , seguido por T_3 . A energia CCD é equivalente a $MP_\infty(D)$, onde todas as contribuições desconectadas de produtos de duplas estão incluídas. Se a série perturbativa for razoavelmente convergente em quarta ordem, espera-se que $CCD \sim MP4(DQ)$ e que $CCSD \sim MP4(SDQ)$. Os resultados MP2, MP3 e MP4(SDQ) podem ser obtidos na primeira iteração para as amplitudes CCSD, permitindo-se assim um teste direto da convergência da série MP. Este fato também aponta a principal limitação do método CCSD, que é a de não considerar as triplas conectadas. A

inclusão de T_3 no operador *cluster* resulta no método CCSDT, que é de alta demanda computacional, salvo para sistemas muito pequenos [43].

3. DETALHES COMPUTACIONAIS

Os pontos estacionários ao longo da superfície de energia potencial que conecta os reagentes aos produtos das reações $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$ e $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, foram localizados e caracterizados utilizando-se três métodos distintos de cálculo: MP2, CCSD e CCSD(T).

As bases adotadas neste trabalho foram de qualidade *triple-zeta*. A base de Pople 6-311+G(d) foi escolhida por ter sido utilizada no trabalho de Mebel e colaboradores [29] para o estudo teórico do mecanismo de reação do CO_2 com Mg. A outra base de qualidade *triple-zeta* utilizada foi a cc-pVTZ, *Correlation Consistent Polarized Valence Triple Zeta*, desenvolvida por Dunning [43].

Todos os cálculos de otimização de geometria e de frequências vibracionais harmônicas foram realizados com as seguintes combinações de método e base: MP2/6-311+G(d), MP2/cc-pVTZ, CCSD/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ.

Através dos cálculos de otimização de geometria, foram determinados os parâmetros geométricos para os pontos estacionários ao longo das SEP que representam as reações $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$ e $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$. Cálculos de frequências vibracionais harmônicas foram realizados para caracterizar os pontos estacionários como pontos de mínimo ou de sela, de acordo com a presença ou não de uma frequência imaginária. Nos pontos de mínimo, todas as frequências obtidas são positivas; para os pontos de sela de primeira ordem, há sempre uma frequência imaginária, sendo as demais positivas. Os valores de ZPE (energia de ponto zero) foram adicionados aos

valores de energia em cada ponto estacionário para a obtenção da entalpia absoluta de cada espécie no zero absoluto. Correções térmicas foram adicionadas à energia de cada ponto estacionário para a obtenção dos valores de entalpia absoluta de cada espécie a 298 K segundo as expressões padrão da termodinâmica estatística, ou seja,

$$H = U + pV = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (62)$$

Em que k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, V é o volume do sistema e Q é a função de partição canônica, $Q = Q(N, V, T)$. Para um sistema de N partículas independentes e indistinguíveis (um gás ideal), Q é dado por

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (63)$$

onde $q(V, T)$ é a função de partição molecular, definida de forma semelhante a Q :

$$q(V, T) = \sum_j e^{-\varepsilon_j / k_B T} = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / k_B T} \quad (64)$$

e com o somatório sobre todos os estados moleculares com energia ϵ_j ou sobre os níveis de energia molecular ϵ_i , com degenerescência g_i . Desta forma, o problema resume-se à obtenção da função de partição molecular. Esta é obtida conhecendo-se os parâmetros estruturais da molécula em questão: sua massa, momento de inércia e frequências vibracionais. Estes dados foram obtidos através dos cálculos de estrutura eletrônica realizados.

A conectividade entre cada estrutura de transição (TS) e os correspondentes mínimos ao longo do caminho de reação foi investigada utilizando-se o método IRC em nível MP2/6-311+G(d). Cada um dos cálculos IRC parte de uma estrutura de transição encontrada, descendo ao longo do caminho de menor energia em ambos os sentidos em direção a cada um dos dois mínimos associados ao TS considerado.

Os cálculos realizados neste trabalho foram efetuados com o pacote computacional Gaussian 2003 [44]. A interface gráfica GaussView foi também utilizada na construção e visualização das estruturas dos pontos estacionários e animação das frequências vibracionais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Reação do CO₂ com Mg⁺

A reação do CO₂ com o íon magnésio monopositivo descrita pela equação (65) foi investigada utilizando-se cálculos de estrutura eletrônica em níveis MP2, CCSD e CCSD(T), com bases de qualidade *Triple-Zeta* 6-311+G(d) e cc-pVTZ.



4.1.1 Mecanismo de Reação

A reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$ inicia-se pela aproximação do magnésio a um dos oxigênios do CO₂, formando o complexo Mg⁺OCO Linear 1. Este complexo se transforma no complexo Mg⁺OCO Cíclico, passando pela estrutura de transição TS1. O complexo Mg⁺OCO Cíclico transforma-se no outro complexo linear, OMg⁺-OC Linear 2, passando pela estrutura de transição TS2. A reação é finalizada com a dissociação direta do Complexo OMg⁺-OC Linear 2 nos fragmentos Mg⁺O e CO.

A Figura 3 ilustra as energias relativas das espécies (energias eletrônicas somadas aos respectivos ZPE), em kcal/mol, ao longo do caminho de reação, obtidas pelo método CCSD(T) e base cc-pVTZ.

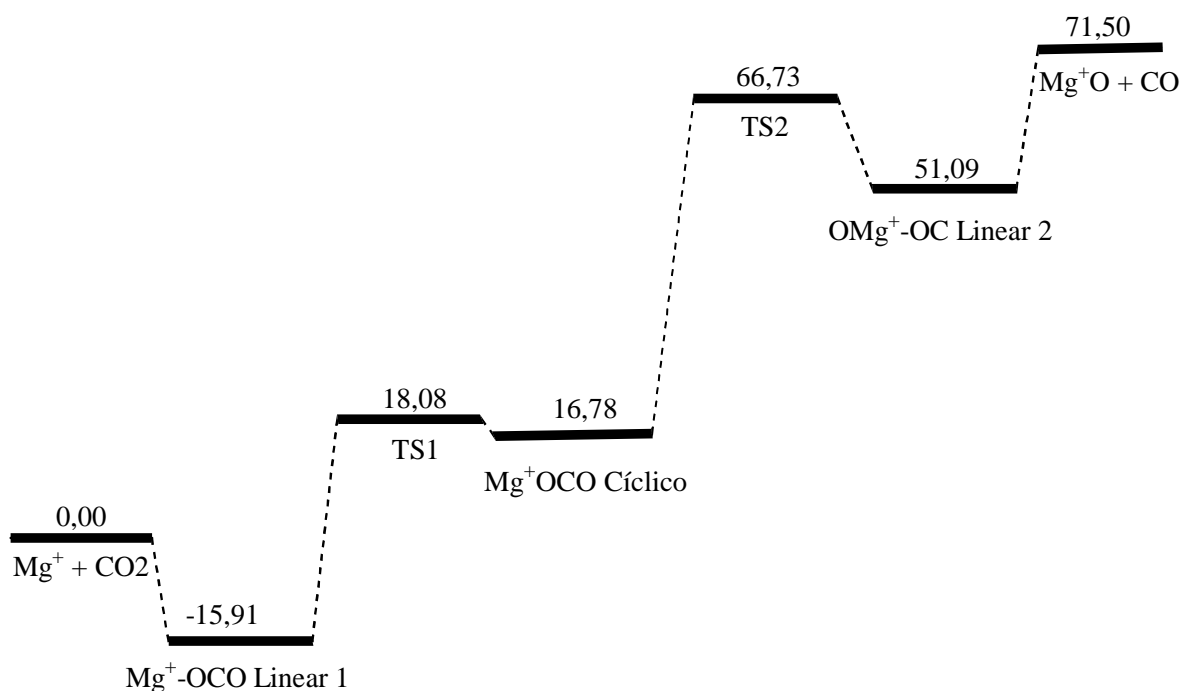


Figura 3: Diagrama de energia relativa (energias eletrônicas + ZPE), em kcal/mol, obtida em nível CCSD(T)/cc-pVTZ.

A Tabela 1 apresenta os valores de energias relativas das espécies, em kcal/mol, considerando a soma das energias dos reagentes como zero de energia. As energias eletrônicas obtidas em todos os cálculos, com e sem correção de ponto zero, encontram-se listadas no Apêndice 1. As estruturas de equilíbrio obtidas nesses cálculos são mostradas mais adiante na Figura 4. Os resultados mostrados na Tabela 1 indicam que a reação necessita algo entre 70 e 90 kcal/mol para ocorrer, de acordo com os diferentes níveis de cálculo.

As energias relativas obtidas nos quatro níveis de cálculo para o complexo Mg^+OCO Linear 1 diferem entre si em menos de 2 kcal/mol, sendo a energia mais baixa a obtida em nível CCSD/cc-pVTZ. Para as demais espécies, as energias relativas obtidas os níveis MP2/6-311+G(d) e MP2/cc-pVTZ são superiores às obtidas nos níveis CCSD/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ. As maiores variações na energia, considerando os resultados de cada espécie, foram observadas entre os níveis MP2/6-311+G(d) e CCSD/cc-pVTZ, cujos valores variaram de 12 kcal/mol para a espécie TS1, a 23 kcal/mol para a espécie TS2. Considerando-se o nível de cálculo CCSD(T)/cc-pVTZ como o mais acurado e tomando-se este nível como referência, verifica-se que as energias dos produtos da reação obtidas nos níveis MP2/6-311+G(d) e MP2/cc-pVTZ, são cerca de 14 kcal/mol e 12 kcal/mol maiores em relação àquele nível, respectivamente, e cerca de 3 kcal/mol mais baixas em nível CCSD/cc-pVTZ. Ambos os cálculos MP2 indicam que a estrutura de transição TS2 é a espécie de maior energia ao longo do caminho de reação. Os cálculos CCSD e CCSD(T), por outro lado, mostram que o ponto de maior energia corresponde aos produtos da reação.

Tabela 1: Energias relativas (energias eletrônicas + ZPE), em kcal/mol, obtidas pelo método MP2, utilizando as bases 6-311+G(d) e cc-pVTZ, e pelos métodos CCSD e CCSD(T), utilizando a base cc-pVTZ.

Espécies	E_{rel} MP2/ 6-311+G(d)	E_{rel} MP2/cc-pVTZ	E_{rel} CCSD/cc- pVTZ	E_{rel} CCSD(T)/cc- pVTZ
Mg ⁺ + CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg ⁺ -OCO Linear 1	-14,29	-15,29	-16,03	-15,91
TS1	32,01	24,03	19,72	18,08
Mg ⁺ OCO Cíclico	31,55	22,56	16,90	16,78
TS2	89,60	83,70	66,27	66,73
OMg ⁺ -OC Linear 2	66,91	64,98	47,91	51,09
Mg ⁺ O + CO	85,23	83,12	68,97	71,50

A reação iniciada pela aproximação frontal do átomo de Mg⁺ ao CO₂ é resultado de uma interação eletrostática proporcionada pelo momento de quadrupolo elétrico negativo do CO₂ e a carga positiva do íon magnésio [21]. O complexo linear formado, Mg⁺-OCO Linear 1, é cerca de 16 kcal mais estável que os reagentes, de acordo com os resultados obtidos com os métodos *coupled-cluster*. Contudo, os valores obtidos pelo método MP2 correspondem a 14,3 kcal/mol e 15,3 kcal/mol. Este complexo, como mostra a Tabela 1 e a Figura 3, é a espécie mais estável de todo o caminho de reação. O resultado teórico proposto neste trabalho apresenta bom acordo com os valores teóricos de Bauschlicher e Partridge [21], de 14,8 kcal/mol e 16,4 kcal/mol, de Petrie [24], 12,9 kcal/mol e 14,5 kcal/mol, e de Duncan [3], 14,7 kcal/mol e 15,4

kcal/mol. O mesmo ocorre com relação aos resultados experimentais de Duncan [1], 14,7 kcal/mol, e de Armentrout [26], $13,8 \pm 1,4$ kcal/mol.

O complexo $\text{Mg}^+\text{-OCO}$ Linear 1 se transforma no complexo Mg^+OCO Cíclico, após passar por uma estrutura de transição, TS1, que apresenta energia e estrutura próximas às do complexo cíclico. Neste processo, o CO_2 assume uma forma angular que permite que o Mg^+ interaja com ambos os átomos de oxigênio. A energia necessária para transpor a barreira TS1 e obter o complexo cíclico corresponde a 34 kcal/mol, calculada em nível CCSD(T)/cc-pVTZ. A energia relativa do TS1, calculada nos quatro níveis, cai sensivelmente (cerca de 8 kcal/mol) do nível MP2/6-311+G(d) para o MP2/cc-pVTZ. O valor obtido em nível CCSD(T)/cc-pVTZ mostra diferença significativa de 14 kcal/mol em relação ao nível MP2/6-311+G(d).

Verifica-se, como no TS1, efeito de base bem pronunciado em relação à energia relativa do complexo cíclico, com diferença de 9 kcal/mol do nível MP2/6-311+G(d) para o nível MP2/cc-pVTZ; do nível MP2/6-311+G(d) para o nível CCSD(T)/cc-pVTZ a diferença é de aproximadamente 15 kcal/mol. O complexo cíclico, de simetria C_{2v} , conecta-se ao complexo $\text{OMg}^+\text{-OC}$ Linear 2 após passar por uma estrutura de transição, TS2, em um processo de distorção no qual uma das distâncias CO se alonga, de modo que os fragmentos CO e Mg^+O começam a se destacar.

A energia necessária para a etapa Mg^+OCO Cíclico \rightarrow TS2 é de 50 kcal/mol, de acordo com o nível CCSD(T)/cc-pVTZ. Neste mesmo nível de cálculo, constata-se a liberação de 16 kcal/mol para a reação TS2 \rightarrow $\text{OMg}^+\text{-OC}$ Linear 2, como mostra a Figura 3. A reação de reforma do dióxido de carbono

em presença de Mg^+ em fase gasosa é finalizada através do rompimento da ligação $\text{OMg}^+\text{-OC}$ entre o magnésio e o oxigênio ligado ao carbono, necessitando de 20 kcal/mol, conforme o resultado obtido em nível CCSD(T)/cc-pVTZ. Tendo-se como referência os reagentes iniciais, Mg^+ e CO_2 , a energia requerida para obtenção dos produtos, Mg^+O e CO , conforme o cálculo CCSD(T)/cc-pVTZ, é de 71,5 kcal/mol.

Tomando-se como referência o complexo $\text{Mg}^+\text{-OCO}$ Linear 1, a energia necessária para alcançar os produtos finais da reação, de acordo com os cálculos CCSD(T)/cc-pVTZ, é de 87,4 kcal/mol. Esse valor corresponde à nossa melhor estimativa da energia mínima para a reação de fotodissociação observada por Duncan [1]. Essa questão será oportunamente explorada na Seção 4.1.5, apresentada ao término da discussão sobre a reação de reforma do CO_2 pelo Mg^+ , ao longo da superfície de energia potencial do estado fundamental, aqui discutida.

4.1.2 Estruturas de Equilíbrio

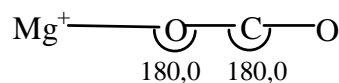
Os parâmetros geométricos que caracterizam as estruturas de equilíbrio, obtidas nos quatro níveis de cálculo utilizados neste trabalho estão sumarizados na Figura 4. Esta figura mostra que, de uma forma geral, o aumento da base no método MP2 leva a uma diminuição nas distâncias de equilíbrio das espécies estudadas e que os menores valores de distância de equilíbrio são, em geral, aqueles obtidos com o método CCSD. Esta figura

mostra também que a inclusão de excitações triplas aos cálculos CCSD provoca um ligeiro aumento nas distâncias de equilíbrio. Os resultados CCSD são os que melhor reproduzem as distâncias de equilíbrio das espécies que apresentam estruturas bem estabelecidas, o CO e o CO₂. Para o CO, a distância de equilíbrio R_{CO} obtida em nível CCSD/cc-pVTZ, 1,129 Å, é bem próxima da distância experimental, 1,1281 Å [27]. O mesmo ocorre para a distância R_{CO} obtida nesse nível no CO₂, 1,159 Å. O valor experimental reportado na literatura é 1,16 Å [27].

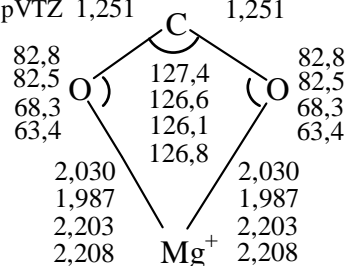
Os cálculos para o complexo linear, Mg⁺-OCO Linear 1, mostram a distância de equilíbrio Mg⁺O variando de 2,093 Å a 2,152 Å, o que corrobora os resultados teóricos de Bauschlicher [21], bem como o trabalho experimental de Duncan com desenvolvimento teórico de Schaefer [3]. Neste complexo, as distâncias CO diferem cerca de 0,04 Å. Esta diferença ocorre devido à interação entre o O e o Mg⁺ que atrai o oxigênio para si, distendendo uma das ligações CO. A outra ligação CO, por sua vez, é encurtada para acomodar este efeito.

Em todos os níveis de cálculo, a simetria da estrutura de transição TS1 é, essencialmente, C_{2v}, salvo em nível MP2/6-311+G(d), que apresenta valores de distância CO distintos, com 1,226 e 1,216 Å, e diferença de 4° entre os ângulos MgOC, conforme mostrado na Figura 4.

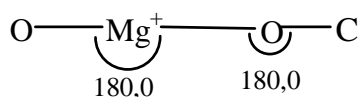
MP2/6-311+G(d)	2,152	1,189	1,151
MP2/cc-pVTZ	2,110	1,188	1,150
CCSD/cc-pVTZ	2,093	1,182	1,137
CCSD(T)/cc-pVTZ	2,098	1,187	1,145

Mg⁺-OCO Linear 1

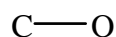
MP2/6-311+G(d)	1,250	1,250
MP2/cc-pVTZ	1,253	1,253
CCSD/cc-pVTZ	1,246	1,246
CCSD(T)/cc-pVTZ	1,251	1,251

Mg⁺OCO Cíclico

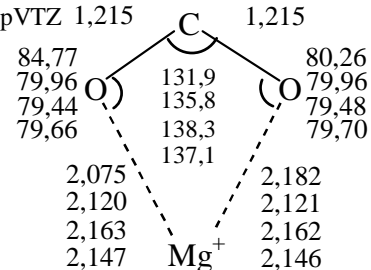
MP2/6-311+G(d)	1,855	2,120	1,154
MP2/cc-pVTZ	1,832	2,096	1,152
CCSD/cc-pVTZ	1,829	2,071	1,147
CCSD(T)/cc-pVTZ	1,834	2,078	1,153

OMg⁺-OC Linear 2

MP2/6-311+G(d)	1,140
MP2/cc-pVTZ	1,138
CCSD/cc-pVTZ	1,129
CCSD(T)/cc-pVTZ	1,136

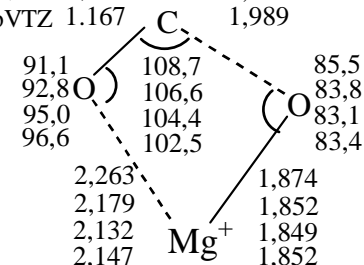


MP2/6-311+G(d)	1,226	1,216
MP2/cc-pVTZ	1,218	1,218
CCSD/cc-pVTZ	1,204	1,204
CCSD(T)/cc-pVTZ	1,215	1,215



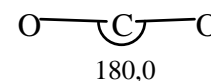
TS1

MP2/6-311+G(d)	1,164	1,902
MP2/cc-pVTZ	1,165	1,922
CCSD/cc-pVTZ	1,162	1,943
CCSD(T)/cc-pVTZ	1,167	1,989



TS2

MP2/6-311+G(d)	1,170	1,170
MP2/cc-pVTZ	1,169	1,169
CCSD/cc-pVTZ	1,159	1,159
CCSD(T)/cc-pVTZ	1,166	1,166



MP2/6-311+G(d)	1,854
MP2/cc-pVTZ	1,827
CCSD/cc-pVTZ	1,823
CCSD(T)/cc-pVTZ	1,833

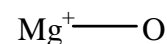


Figura 4: Estruturas otimizadas nos níveis MP2/6-311+G(d), MP2/cc-pVTZ, CCSD/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ. Distâncias em angstroms.

A estrutura do complexo cíclico, de simetria C_{2V} , é bastante similar à do TS1. Os valores do ângulo MgCO obtidos pelo método MP2 (níveis MP2/6-311G(d) e MP2/cc-pVTZ) diferem em 14° e 19° comparados com os níveis CCSD/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ, respectivamente. A diminuição deste ângulo provoca o aumento da distância entre o Mg^+ e os oxigênios em cerca de $0,2 \text{ \AA}$.

O TS2 é uma estrutura plana de simetria C_s . Apresenta distâncias CO radicalmente distintas, uma próxima da distância de equilíbrio do CO_2 , em torno de $1,16-1,17 \text{ \AA}$, e outra bem mais alongada, próxima de 2 \AA . Uma das distâncias Mg^+O apresenta valores próximos daqueles exibidos neste fragmento final, enquanto a outra é apenas $0,1 \text{ \AA}$ maior que a do complexo linear, o que favorece a reaproximação do Mg^+ à esse átomo de oxigênio para formar o complexo OMg^+-OC Linear 2. A energia absorvida pelo complexo cíclico na formação do TS2, além de alterar as distâncias de ligação, promove uma mudança significativa do ângulo OCO, com diminuição em torno de 24° , em nível CCSD(T)/cc-pVTZ.

A formação do complexo OMg^+-OC Linear 2 ocorre devido ao aumento da distância da ligação CO mais curta do TS2, associada à reaproximação do Mg^+ ao átomo de oxigênio mais distante devido à atração eletrostática promovida pela carga positiva efetiva do magnésio e pela carga parcialmente negativa deste oxigênio. Este rearranjo estrutural foi verificado pelas otimizações realizadas pelos cálculos IRC, como mostra a Figura 5. Neste complexo, as distâncias Mg^+O desiguais, porém menores que as do TS2, garantem uma maior estabilidade à esta espécie.

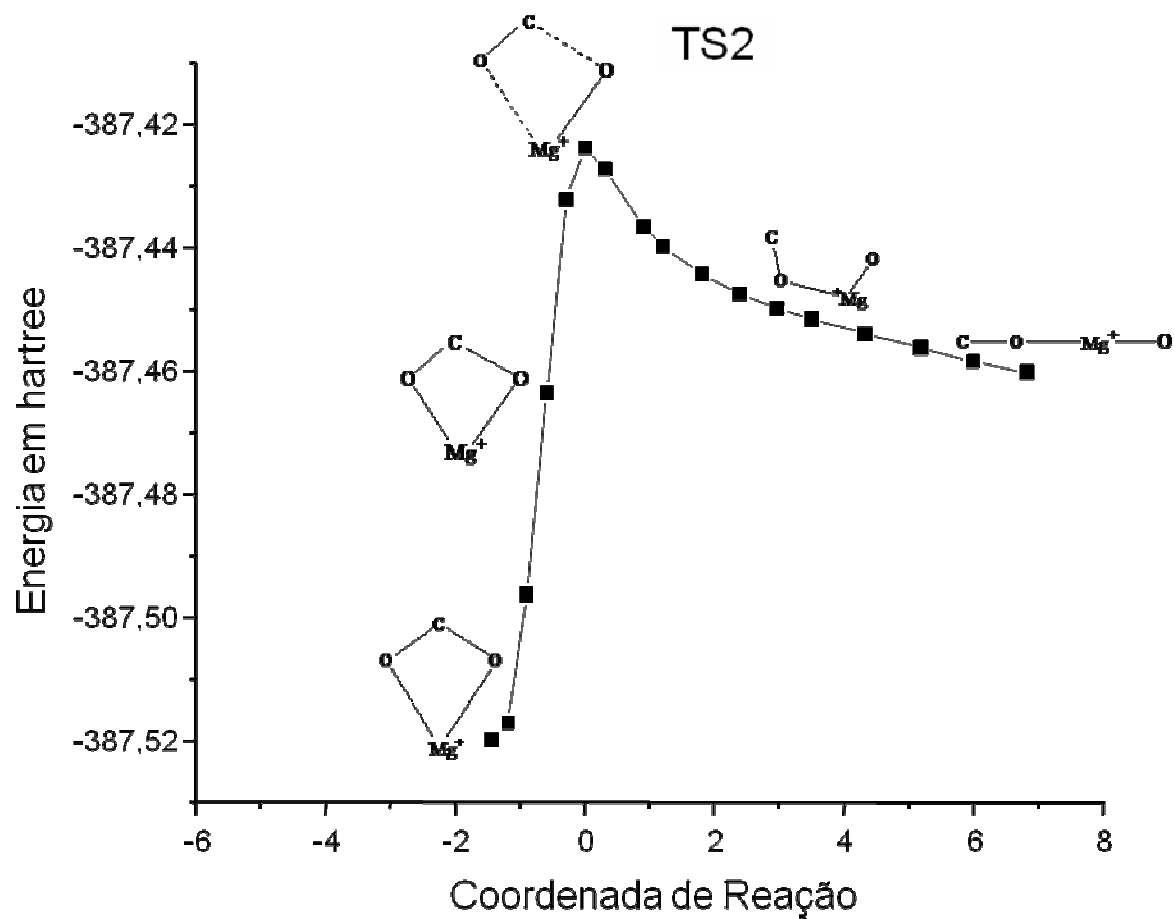


Figura 5: Caminho de reação entre o complexo cíclico e o complexo linear 2, via TS2, em função da coordenada de reação, calculado em nível MP2/6-311+G(d).

Para o Mg⁺O os resultados em todos os níveis mostram uma variação máxima de 0,03 Å em relação ao comprimento de ligação.

4.1.3 Freqüências Vibracionais

As freqüências vibracionais das espécies estudadas neste trabalho, calculadas em nível CCSD(T)/cc-pVTZ, são mostradas na Tabela 2. Os resultados de freqüências obtidos pelos outros métodos e bases estão listados no Apêndice 1.

Tabela 2: Freqüências harmônicas, em cm^{-1} , obtidas em nível CCSD(T)/cc-pVTZ.

Espécies	Freqüências
CO ₂	660, 660, 1346, 2397
Mg ⁺ -OCO Linear 1	60, 60, 257, 631, 631, 1350, 2425
TS1	i719, 204, 491, 577, 1172, 1880
Mg ⁺ OCO Cíclico	386, 430, 471, 814, 1264, 1609
TS2	i497, 206, 262, 298, 709, 1904
OMg ⁺ -OC Linear 2	40, 41, 160, 161, 287, 755, 2033
Mg ⁺ O	731
CO	2154

A freqüência calculada para o estiramento da ligação CO nessa espécie, 2154 cm^{-1} , é 16 cm^{-1} menor que a freqüência harmônica experimental relatada na literatura, $\omega_e = 2170 \text{ cm}^{-1}$ [27]. As freqüências obtidas para o CO₂ também mostraram pequenos desvios, de 1 a 2%, em relação às freqüências vibracionais experimentais. A freqüência relacionada à deformação angular calculada, 660 cm^{-1} , é cerca de 1% menor que o valor experimental, $\omega_e = 667$

cm^{-1} [27], enquanto que o estiramento assimétrico, 2397 cm^{-1} , é apenas 2% maior que o valor experimental, $\omega_e = 2349 \text{ cm}^{-1}$ [27].

As duas estruturas de transição pertencentes ao caminho de reação apresentam uma frequência imaginária, como é esperado para pontos de sela de primeira ordem. A Tabela 2 mostra que ambos os complexos lineares, $\text{Mg}^+\text{-OCO}$ Linear 1 e $\text{OMg}^+\text{-OC}$ Linear 2, apresentam frequências vibracionais muito baixas. As duas frequências mais baixas no complexo $\text{Mg}^+\text{-OCO}$ Linear 1, que são duplamente degeneradas, correspondem à deformação do ângulo Mg-O-C . A próxima mais baixa é atribuída ao estiramento do Mg^+ em relação à molécula de CO_2 . O valor baixo é consistente com a pequena barreira de dissociação deste complexo. As quatro demais frequências vibracionais estão relacionadas aos movimentos do CO_2 em um ambiente perturbado pela presença do Mg^+ ligado a um átomo de oxigênio. A correlação destes modos com os do CO_2 livre é simples. Segundo os cálculos, a deformação angular do CO_2 requer menos energia enquanto que o estiramento assimétrico requer mais energia neste ambiente perturbado do que no CO_2 livre. A frequência do estiramento simétrico, por sua vez, é apenas um pouco maior que a do CO_2 .

Duncan e colaboradores [3] obtiveram dados experimentais relativos às frequências vibracionais do complexo $\text{Mg}^+\text{-OCO}$ Linear 1. Usando fontes de infravermelhos sintonizáveis, eles foram capazes de determinar a frequência vibracional do estiramento assimétrico do CO_2 neste complexo, 2381 cm^{-1} . A discrepância com o valor calculado em nível CCSD(T)/cc-pVTZ , 2425 cm^{-1} , deve-se ao fato das frequências calculadas serem harmônicas. De forma geral, os cálculos de frequências realizados por Schaefer usando métodos de

funcional de densidade reportados no artigo de Duncan [3] encontram-se em bom acordo com os aqui apresentados.

No complexo cíclico, as frequências a 386 cm^{-1} e 471 cm^{-1} correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico dos oxigênios em relação ao Mg^+ , respectivamente. A frequência a 431 cm^{-1} denota a torção angular da molécula de CO_2 fora do plano e a frequência em 814 cm^{-1} está associada à torção angular no plano do complexo cíclico. As frequências a 1264 cm^{-1} e 1609 cm^{-1} correspondem aos estiramentos simétrico e assimétrico da molécula de CO_2 , no complexo. O efeito que o Mg^+ provoca nas frequências do CO_2 no complexo é bastante evidente. As frequências relativas aos estiramentos das ligações OCO são mais baixas no complexo do que no CO_2 , com cerca de 6% e 33% de diferença para o simétrico e assimétrico, respectivamente. Para a torção angular, verifica-se uma diminuição da ordem de 35% da frequência associada à torção fora do plano, e de 20% da frequência relacionada com a torção angular das ligações OCO no plano do complexo cíclico.

O complexo $\text{OMg}^+\text{-OC}$ Linear 2 apresenta quatro frequências baixas que correspondem a torções angulares. As duas frequências menores, a 40 cm^{-1} e 41 cm^{-1} , estão associadas à torção do ângulo $\text{O-Mg}^+\text{-OC}$, sendo os movimentos perpendiculares entre si. As frequências a 160 cm^{-1} e 161 cm^{-1} estão relacionadas à flexão angular $\text{OMg}^+\text{-O-C}$, que também são perpendiculares entre si. Podemos ressaltar que essas frequências são duplamente degeneradas: apesar de não serem iguais, apresentam valores muito próximos. Além disso, o programa de interface gráfica demonstrou a

perpendicularidade dos modos associados ao par de frequências a 40 cm^{-1} e a 160 cm^{-1} . As frequências a 755 cm^{-1} e 2033 cm^{-1} correspondem aos estiramentos dos fragmentos OMg^+ e CO no complexo $\text{OMg}^+\text{-OC}$ Linear 2, respectivamente. Nota-se que os fragmentos no complexo exibem frequências bem próximas às dos fragmentos isolados, com desvio de 3% para menos em relação ao OMg^+ , e desvio de 6% para mais em relação ao fragmento CO . A frequência a 287 cm^{-1} está associada com o estiramento da ligação Mg^+O . O rompimento desta ligação no complexo $\text{OMg}^+\text{-OC}$ Linear 2 corresponde à ultima etapa do processo, finalizando o caminho de reação com a formação dos fragmentos isolados, Mg^+O e CO .

4.1.4 Entalpia de Reação

A Tabela 3 apresenta os valores das entalpias absolutas dos reagentes e produtos da reação, a 298 K e 1 atm, em hartrees, calculadas nos níveis: MP2/6-311+G(d), MP2/cc-pVTZ, CCSD/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ. Já a Tabela 4 apresenta os valores das entalpias absolutas dos reagentes e produtos da reação a 0 K, em hartrees, também obtidas nos mesmos quatro níveis de cálculos. A entalpia absoluta a 298 K e 1 atm é calculada pela soma da energia eletrônica de cada espécie com o correspondente termo de correção térmica da entalpia. Por outro lado, a entalpia absoluta a 0 K é calculada pela soma da energia eletrônica de cada espécie com o correspondente termo de correção da energia do ponto zero, ZPE, pois a 0 K a entalpia da espécie se torna igual à energia interna, $H_{0K}^o = U_{0K}^o$. As Tabelas 3 e

4 apresentam ainda as respectivas entalpias de reação em kcal/mol, que são obtidas pela diferença entre a soma das entalpias absolutas dos produtos e a soma das entalpias absolutas dos reagentes, conforme a equação

$$\Delta_r H_T^{\circ} = \sum H_{T, \text{produtos}}^{\circ} - \sum H_{T, \text{reagentes}}^{\circ} \quad (66)$$

Tabela 3: Entalpias absolutas dos reagentes e produtos a 298 K e a 1 atm, em hartrees, calculadas pelo método MP2 utilizando as bases 6-311+G(d) e cc-pVTZ, e os métodos CCSD e CCSD(T) utilizando a base cc-pVTZ. *Entalpias de reação, em kcal/mol.

Espécies	$H_{\text{MP2/6-311+G(d)}}$	$H_{\text{MP2/cc-pVTZ}}$	$H_{\text{CCSD/cc-pVTZ}}$	$H_{\text{CCSD(T)/cc-pVTZ}}$
Mg ⁺	-199,361532	-199,368170	-199,368170	-199,368170
CO ₂	-188,191410	-188,293236	-188,283291	-188,312108
Mg ⁺ O	-274,346328	-274,400675	-274,410577	-274,418192
CO	-113,070025	-113,127514	-113,130180	-113,147367
$\Delta_r H_{298 K}^{\circ}$ *	85,71*	83,59*	69,47*	71,99*

Tabela 4: Entalpias absolutas dos reagentes e produtos a 0 K, em hartrees, calculadas pelo método MP2 utilizando as bases 6-311+G(d) e cc-pVTZ, e pelos métodos CCSD e CCSD(T) utilizando a base cc-pVTZ. *Entalpias de reação, em kcal/mol.

Espécies	$H_{\text{MP2/6-311+G(d)}}$	$H_{\text{MP2/cc-pVTZ}}$	$H_{\text{CCSD/cc-pVTZ}}$	$H_{\text{CCSD(T)/cc-pVTZ}}$
Mg ⁺	-199,363893	-199,370531	-199,370531	-199,370531
CO ₂	-188,194988	-188,296814	-188,286841	-188,315681
Mg ⁺ O	-274,349725	-274,404070	-274,413978	-274,421598
CO	-113,073330	-113,130819	-113,133485	-113,150672
$\Delta_r H_{0 K}^{\circ}$ *	85,23*	83,07*	68,97*	71,50*

Na Tabela 5 são apresentadas as entalpias experimentais de formação, $\Delta_f H^\circ$, dos reagentes e produtos da reação estudada, tanto a 0 K quanto a 298 K. As entalpias de formação das espécies CO_2 e CO estão bem estabelecidas, não havendo discrepância entre as referências [27], [34] e [35]. Para a espécie Mg^+ , há uma variação de 0,1 kcal/mol a 0 K, e variação máxima de 1,5 kcal/mol a 298 K, para a entalpia de formação considerando as três referências citadas. O valor da entalpia de formação da espécie Mg^+O encontra-se tabelado apenas na referência [35]. No entanto, Freiser e colaboradores [25] determinaram algumas propriedades termoquímicas da espécie Mg^+O em fase gasosa, incluindo a sua entalpia de formação. O valor de $\Delta_f H^\circ$ proposto para esta espécie é 218 ± 3 kcal/mol. Este resultado é 20 kcal/mol menor que o apresentado na referência [35]. A última linha da Tabela 5 contém os valores de entalpia de reação a 0 K e 298 K, obtidos a partir dos valores experimentais de $\Delta_f H^\circ$ dos participantes da reação. Foi escolhido o valor obtido por Freiser e colaboradores para $\Delta_f H^\circ$ do Mg^+O , salvo nos dois últimos resultados mostrados nesta linha, onde foi utilizado o valor experimental de $\Delta_f H^\circ$ do Mg^+O obtido na referência [35].

A entalpia de reação é obtida pela expressão

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum \Delta_f H_{T, \text{produtos}}^\circ - \sum \Delta_f H_{T, \text{reagentes}}^\circ \quad (67)$$

Tabela 5: Entalpias de formação experimentais das espécies participantes da reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$, em fase gasosa. *Entalpia de reação calculada a partir das entalpias de formação das espécies, expressa em kcal/mol.

Espécies	[27] NIST-JANAF		[34] NBS		[35] G.P.I.N.T.	
	0 K	298 K	0 K	298 K	0 K	298 K
CO_2	-93,96	-94,05	-93,96	-94,05	-93,96	-94,05
Mg^+	211,20	212,96	211,34	213,11	211,30	211,60
CO	-27,20	-26,42	-27,20	-26,42	-27,20	-26,42
Mg^+O	218 ± 3^a	218 ± 3^a	218 ± 3^a	218 ± 3^a	236 ± 8	236 ± 8
$\Delta_r H_{TK}^\circ$ *	73,56*	72,67*	73,42*	72,52*	93,46*	92,03*

^a referência [25]

Considerando as entalpias de formação experimentais da referência [35], a entalpia da reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$ corresponde a 93,46 kcal/mol a 0 K e 92,03 kcal/mol a 298 K. Considerando os resultados das referências [27] e [34], e o valor de 218 kcal/mol obtido por Freiser e colaboradores [25] para $\Delta_f H^\circ$ do Mg^+O , as entalpias de reação ficam, em média, 73,5 kcal/mol a 0 K e 72,6 kcal/mol a 298 K.

Na Figura 6 ilustra-se graficamente os resultados obtidos para $\Delta_r H_{0K}^\circ$ da reação em nível teórico. A fim de comparação, foi tomado como resultado experimental a média dos valores obtidos usando-se os dados das referências [27] e [34], juntamente com o valor de $\Delta_f H^\circ$ do Mg^+O obtido na referência [25]. Observa-se nesta figura que, no melhor nível de cálculo realizado, CCSD(T)/cc-

pVTZ, o valor de $\Delta_r H_{0K}^\circ$ teórico difere do experimental em apenas 2 kcal/mol, o que corrobora o resultado experimental para $\Delta_f H^\circ$ do Mg^+O obtido por Freiser e colaboradores. Deve-se salientar ainda que Duncan e colaboradores [1-2] propuseram que a energia máxima para a reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$ deve ser em torno de 74,2 kcal/mol, considerando o limite superior da energia de dissociação do Mg^+O .

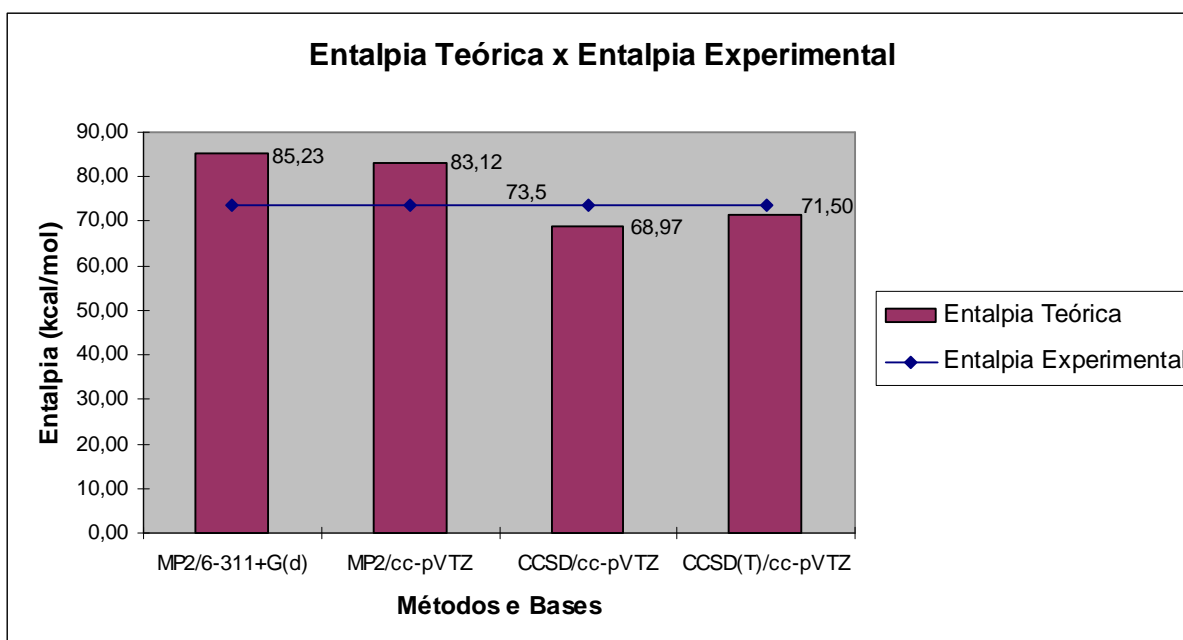


Figura 6: Entalpias de reação para a reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$ obtidas: nos níveis teóricos indicados na figura a 0 K, comparadas à entalpia de reação experimental obtida a partir das entalpias de formação dos produtos e reagentes, a 0 K. Valores experimentais retirados das referências [25] e [27].

Na Figura 7 ilustra-se graficamente os resultados obtidos para $\Delta_r H_{298K}^\circ$ da reação em nível teórico. A fim de comparação, foi tomado como resultado experimental a média dos valores obtidos usando-se os dados das referências [27] e [34], juntamente com o valor de $\Delta_f H^\circ$ do Mg^+O obtido na referência [25]. Observa-se nesta figura que, no melhor nível de cálculo realizado, CCSD(T)/cc-

pVTZ, o valor de $\Delta_r H_{298 K}^\circ$ difere do experimental em apenas 0,6 kcal/mol. Esta diferença está, novamente, dentro dos limites do erro experimental. Esta concordância também corrobora o resultado experimental para $\Delta_f H^\circ$ do Mg^+O obtido por Freiser e colaboradores.

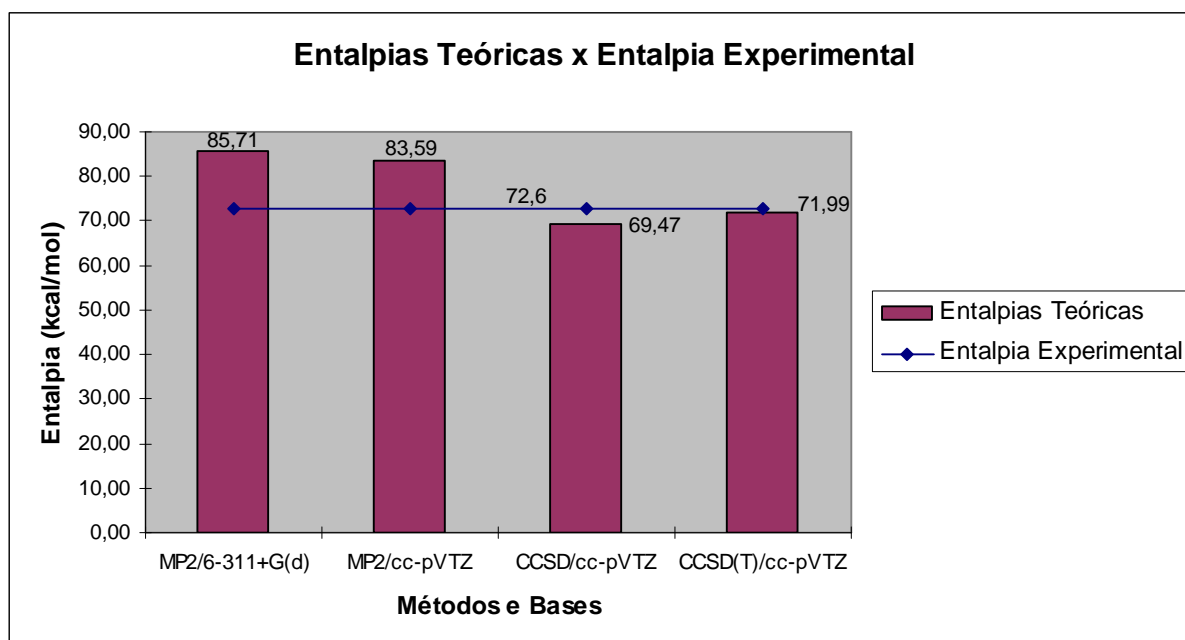


Figura 7: Entalpias de reação para a reação $Mg^+ + CO_2 \rightarrow Mg^+O + CO$ obtidas nos níveis teóricos indicados na figura a 298 K e 1 atm, comparadas à entalpia de reação experimental obtida a partir das entalpias de formação dos produtos e reagentes, a 298 K e 1 atm. Valores experimentais retirados das referências [25] e [27].

4.1.5 Reação de fotodissociação do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$

A reação de fotodissociação do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ levando à formação de Mg^+O e CO , observada experimentalmente por Duncan [1], é aqui discutida face aos resultados teóricos apresentados nessa dissertação e aos resultados experimentais de Duncan. A Figura 8 mostra um diagrama de níveis de energia para a reação fotoquímica em questão, $\text{Mg}^+(\text{CO}_2) \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$, construído com base nas melhores estimativas de energias entre reagentes e produtos aqui obtidas. Trata-se de uma adaptação da Figura 2 e, como tal, apresenta uma mescla de informações teóricas e experimentais.

As energias do complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ (-15,9 kcal/mol) e dos produtos da reação (71,5 kcal/mol) informadas na Figura 8 são as obtidas em nível CCSD(T)/cc-pVTZ. Os demais valores de energia informados nessa figura decorrem das energias de excitação experimentais fornecidas por Duncan [1] somados às energias dos reagentes iniciais da reação global ou à energia do complexo. Conforme essa figura mostra, a origem do estado $A^2\Pi$ apresenta uma energia cerca de 3 kcal/mol inferior à dos produtos da reação.

De acordo com Duncan, a energia dos níveis vibracionais mais altos observados no estado $A^2\Pi$ é de 89,0 kcal/mol: 84,7 kcal/mol (correspondente à radiação necessária para atingir a origem desse estado) + 4,3 kcal/mol (cerca de 1500 cm^{-1} de extensão das bandas vibracionais observadas).

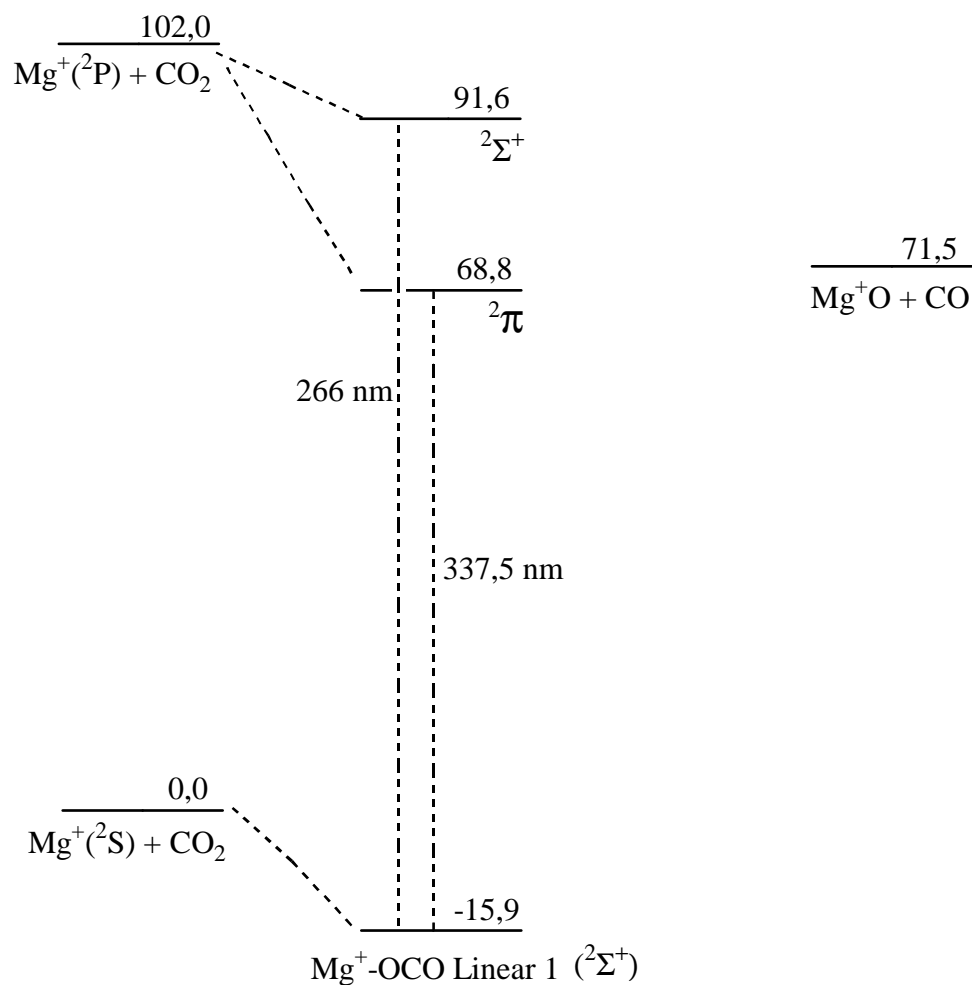


Figura 8: Diagrama de níveis de energia para o sistema $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2$. Os valores de energias relativas listados (em kcal/mol) para o estado fundamental do complexo e para os produtos da reação são os obtidos neste trabalho em nível CCSD(T)/cc-pVTZ. As energias dos estados excitados são decorrentes dos resultados experimentais de Duncan [1].

De acordo com os cálculos CCSD(T)/cc-pVTZ, a energia necessária para alcançar os produtos finais da reação tomando-se como ponto de partida o complexo inicialmente formado é de 87,4 kcal/mol (15,9 + 71,5), valor um pouco inferior aos 89,0 kcal/mol cobertos por Duncan no estado A ${}^2\Pi$. Esses valores estabelecem que a reação fotoquímica poderia, a princípio, ocorrer a partir da excitação ao estado A ${}^2\Pi$, desde que o caminho de reação nesse

estado não apresente uma barreira de energia superior a 1,6 kcal/mol. Entretanto, o produto Mg^+O da reação não foi detectado mediante excitação a esse estado.

Por outro lado, como mostrado na Figura 8, a excitação ao estado $B \ ^2\Sigma^+$ deixa o complexo num estado excitado com cerca de 20 kcal/mol de excesso de energia sobre os produtos finais da reação. Como discutido na Seção 4.1.1, ambos os cálculos *coupled-cluster* estabelecem que o ponto de maior energia da reação corresponde aos produtos finais. Desta forma, se a curva de energia potencial do complexo nesse estado excitado cruzar com alguma curva de energia potencial do estado fundamental de uma das espécies presentes ao longo do caminho de reação, a relaxação para o estado fundamental poderá ocorrer e a reação prosseguir na direção dos produtos, posto que há energia suficiente para atingi-los.

Essas considerações levam-nos à conclusão de que somente cálculos nos estados excitados do complexo podem levar a uma definição do mecanismo da reação fotoquímica observada por Duncan e seu grupo. Esse tópico é deixado como sugestão para trabalhos futuros.

4.2 Reação do CO₂ com Mg

A reação do CO₂ com o magnésio descrita pela equação (68) foi investigada utilizando-se cálculos de estrutura eletrônica em níveis MP2, CCSD e CCSD(T), com as bases de qualidade *Triple-Zeta* 6-311+G(d) e cc-pVTZ.



4.2.1 Mecanismo de Reação

A reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$ inicia-se pela aproximação frontal do magnésio ao átomo central da molécula de CO₂, formando o complexo Mg-OCO - T (o nome é devido à disposição dos átomos em forma de T neste complexo). Verificou-se que a aproximação frontal do Mg a um dos átomos de oxigênio do CO₂ resulta na formação do complexo MgOCO Linear. Esse complexo, porém, não participa do caminho de reação. O complexo T se transforma no complexo MgOCO Cíclico passando pela estrutura de transição TS3. O complexo cíclico se dissocia nos produtos CO e MgO após passar por uma estrutura de transição TS4, finalizando a reação.

A Figura 9 ilustra as energias relativas das espécies (energias eletrônicas somadas aos respectivos ZPE), em kcal/mol, ao longo do caminho de reação, obtidas pelo método CCSD(T) e base cc-pVTZ.

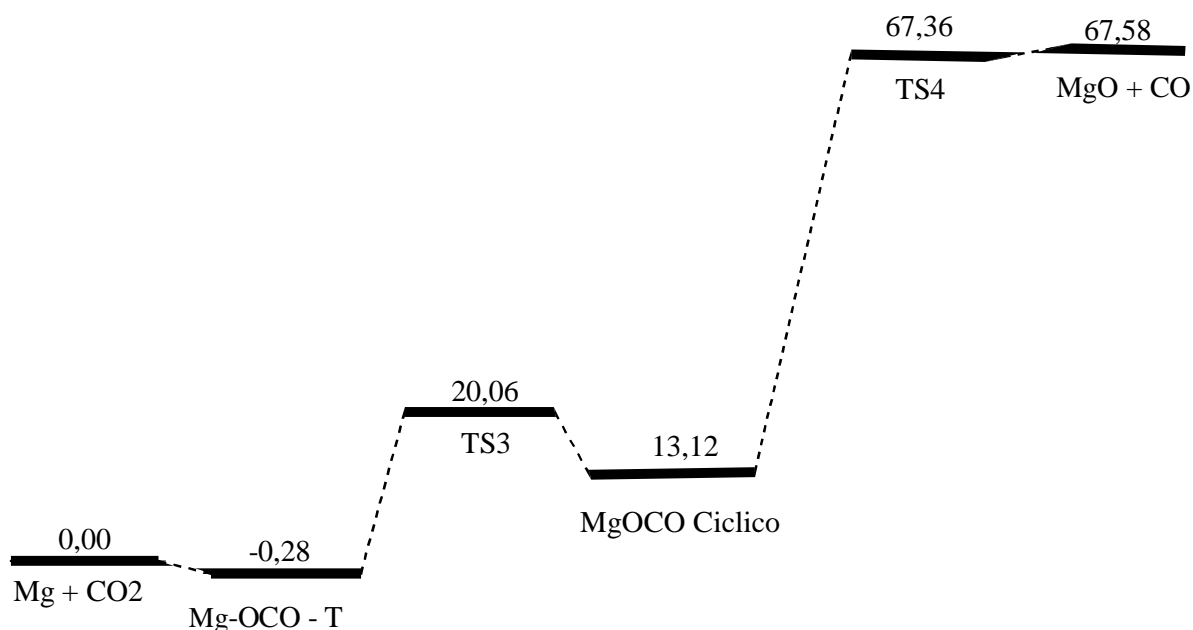


Figura 9: Diagrama de energia relativa (energias eletrônicas + ZPE), em kcal/mol, obtida em nível CCSD(T)/cc-pVTZ.

A Tabela 6 apresenta os valores de energias relativas das espécies, em kcal/mol, considerando a soma das energias dos reagentes como o zero de energia. As energias eletrônicas obtidas em todos os cálculos, com e sem correção de ponto zero, encontram-se listadas no Apêndice 2. As estruturas de equilíbrio obtidas nesses cálculos são mostradas na Figura 11. Os resultados mostrados na Tabela 6 indicam que a reação necessita algo entre 66 e 75 kcal/mol para ocorrer, de acordo com os diferentes níveis de cálculo.

As energias relativas obtidas nos quatro níveis de cálculo para o complexo Mg-OCO - T diferem entre si em menos de 0,3 kcal/mol, sendo a energia mais baixa a obtida em nível MP2/cc-pVTZ. De forma geral, o nível de cálculo CCSD/cc-pVTZ superestimou as energias das espécies participantes da reação. Como consequência, verifica-se clara discrepância entre os resultados obtidos nos níveis de cálculo MP2/6-311+G(d), MP2/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ em relação ao nível CCSD/cc-pVTZ, conforme demonstram a Tabela 6 e a Figura 10. A maior diferença de energia observada foi entre os níveis de cálculo MP2/cc-pVTZ e CCSD/cc-pVTZ para a espécie MgOCO Cíclico, com cerca de 12 kcal/mol entre eles. Para as estruturas de transição TS3 e TS4 foram observadas diferenças de 7,7 kcal/mol e 9 kcal/mol, respectivamente, entre os níveis de cálculo MP2/cc-pVTZ e CCSD/cc-pVTZ, conforme pode ser verificado na Tabela 6.

Considerando-se o nível de cálculo CCSD(T)/cc-pVTZ como o mais acurado e tomando-se este nível como referência, verifica-se que as energias dos produtos da reação obtidas nos níveis MP2/6-311+G(d) e MP2/cc-pVTZ, são cerca de 2 kcal/mol a 3 kcal/mol menores que as calculadas naquele nível, ao passo que o nível CCSD/cc-pVTZ superestimou a energia dos produtos em cerca de 7 kcal/mol. Ambos os cálculos MP2 e o cálculo CCSD indicam que a estrutura de transição TS4 é a espécie de maior energia ao longo do caminho de reação. O cálculo CCSD(T), por outro lado, mostra que o ponto de maior energia corresponde aos produtos da reação.

Tabela 6: Energias relativas (energias eletrônicas + ZPE) obtidas no nível MP2 utilizando as bases 6-311+G(d) e cc-pVTZ, e pelos métodos CCSD e CCSD(T) utilizando a base cc-pVTZ, expressas em kcal/mol.

Espécies	E_{rel} MP2/6-311+G(d)	E_{rel} MP2/cc-pVTZ	E_{rel} CCSD/cc-pVTZ	E_{rel} CCSD(T)/cc-pVTZ
Mg + CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg-OCO - T	-0,25	-0,38	-0,16	-0,28
TS3	20,16	18,37	26,06	20,07
MgOCO Cíclico	15,72	10,05	22,01	13,12
TS4	69,20	66,12	75,18	67,36
MgO + CO	65,87	64,21	74,67	67,58

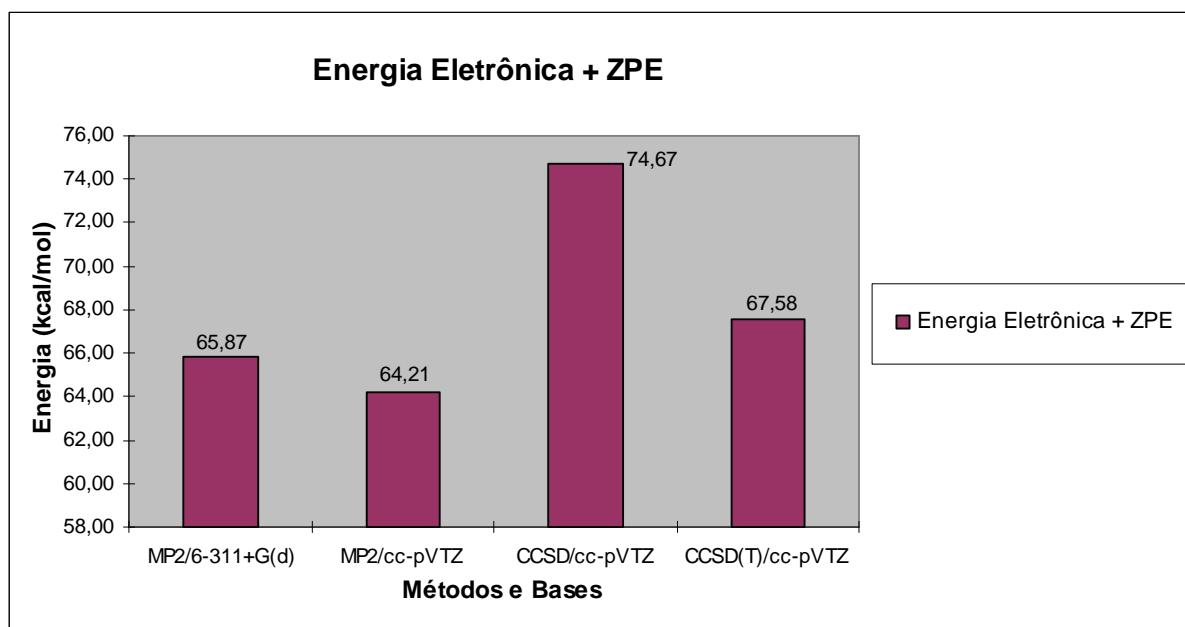


Figura 10: Diferença entre as energias eletrônicas dos produtos e reagentes da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, somadas às respectivas energias de ponto zero, ZPE. Energias obtidas nos níveis teóricos indicados na figura e expressas em kcal/mol.

O complexo Mg-OCO - T, de simetria C_{2v} , é um complexo triangular fraco que é o ponto de mínimo global da superfície de energia potencial da reação. Sua formação, a partir dos reagentes, é acompanhada pela liberação de 0,28 kcal/mol, conforme resultado obtido pelo método CCSD(T)

A transformação do complexo Mg-OCO - T no complexo cíclico é uma etapa que requer cerca de 20 kcal/mol, de acordo com o cálculo CCSD(T)/cc-pVTZ, para ultrapassar a barreira de energia representada pela estrutura de transição TS3. Essa etapa envolve a angulação do CO_2 . Uma vez transposta a barreira de energia representada pela estrutura TS3, o processo de formação do complexo MgOCO Cíclico ocorre com liberação de aproximadamente 7 kcal/mol, ainda conforme o nível CCSD(T)/cc-pVTZ.

O complexo cíclico, de simetria C_{2v} , conecta-se aos produtos através da estrutura de transição TS4, em um processo de distorção no qual uma das distâncias CO se alonga, de modo que os fragmentos CO e MgO começam a se destacar. Essa é a etapa que requer mais energia no processo, cerca de 54 kcal/mol, conforme o método CCSD(T).

A existência de uma barreira de energia para a reação MgOCO Cíclico \rightarrow MgO + CO foi confirmada pelos cálculos nos níveis MP2/6-311+G(d), MP2/cc-pVTZ e CCSD/cc-pVTZ. Por outro lado, o resultado obtido em nível CCSD(T)/cc-pVTZ demonstra que os produtos estão cerca de 0,2 kcal/mol acima da estrutura de transição TS4, observação inconsistente com a proposta da existência de uma estrutura de transição ao longo de uma etapa da reação (uma estrutura de transição deve ser um ponto de máximo local ao longo da etapa da reação). Essa pequena diferença de energia, entretanto, pode ser

explicada pelo fato de que uma estrutura de transição apresenta uma frequência imaginária que é excluída do cálculo de ZPE, o que influencia diretamente na energia final desta estrutura. Os resultados aqui apresentados indicam que o aumento da qualidade do cálculo implica numa diminuição da diferença de energia entre o TS4 e os produtos finais, MgO e CO: MP2/6-311+G(d) = 3,33 kcal/mol; MP2/cc-pVTZ = 1,91 kcal/mol; CCSD/cc-pVTZ = 0,51 kcal/mol; e CCSD(T)/cc-pVTZ = -0,22 kcal/mol. Estes resultados podem indicar a inexistência de uma barreira a ser transposta, ou seja, que o TS4 pode não ser a estrutura de maior energia do caminho de reação em questão, como observado por Hwang e Mebel [29].

4.2.2 Estruturas de Equilíbrio

Os parâmetros geométricos que caracterizam as estruturas de equilíbrio obtidas nos quatro níveis de cálculo utilizados para a reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$ estão sumarizados na Figura 11. Esta figura mostra que, de uma forma geral, o aumento da base no método MP2 leva a uma diminuição nas distâncias de equilíbrio das espécies estudadas e que os menores valores de distância de equilíbrio são, em geral, aqueles obtidos com o método CCSD. Esta figura mostra também que a inclusão de excitações triplas aos cálculos CCSD provoca um ligeiro aumento nas distâncias de equilíbrio. Tais verificações também foram observadas na reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$.

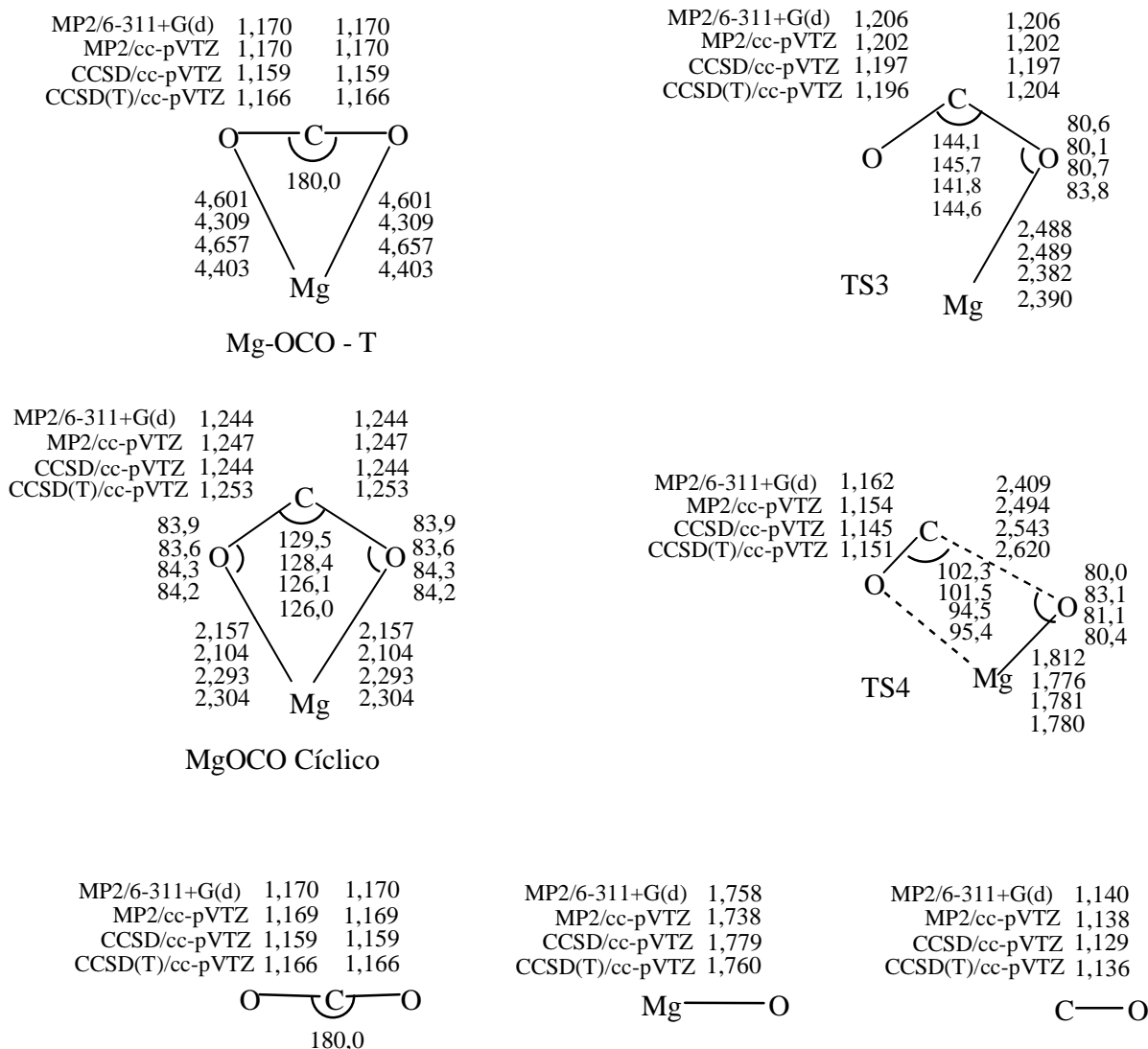


Figura 11: Estruturas otimizadas nos níveis MP2/6-311+G(d), MP2/cc-pVTZ, CCSD/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ. Distâncias em angstroms.

Os cálculos para o complexo Mg-OCO - T mostram a distância de equilíbrio Mg-O em torno de 4,5 Å. Neste complexo, as distâncias CO são exatamente iguais às distâncias observadas no CO₂ isolado, assim como o ângulo OCO de 180°, conforme ilustrado na Figura 11. Como comentado no início da Seção 4.2.1, o Mg também forma um complexo linear com o CO₂, mas este complexo não participa do caminho de reação. A distância Mg-O no complexo linear, calculada em nível CCSD/cc-pVTZ, é de 4,375 Å, valor um

pouco inferior à da distância Mg-O no complexo T. Cabe ressaltar, entretanto, que essa distância é substancialmente maior que a encontrada no complexo $\text{Mg}^+(\text{CO}_2)$ Linear 1 discutido na Seção 4.1.2. Como discutido naquela Seção, a distância $\text{Mg}^+\text{-O}$ (em torno de 2,1 Å) é relativamente curta por conta da interação eletrostática.

De acordo com os cálculos, a simetria da estrutura de transição TS3 é, essencialmente, C_{2V} , exceto pela descrição CCSD(T)/cc-pVTZ, que apresenta valores de distância CO distintos, com 1,196 e 1,204 Å. Em uma aproximação menos acurada, pode-se dizer que ambas as distâncias CO são próximas de 1,20 Å.

A estrutura do complexo MgOCO Cíclico, de simetria C_{2V} , é bastante similar à do TS3. O ângulo OCO é mais fechado no complexo, em torno de 15 a 18°, e as distâncias CO são um pouco maiores, em torno de 0,04 Å.

O TS4 é uma estrutura plana de anel distorcido, de simetria C_S . Apresenta distâncias CO radicalmente distintas, uma próxima da distância de equilíbrio do CO_2 , em torno de 1,15 a 1,16 Å, e outra bem mais alongada, próxima de 2,5 Å. Uma das distâncias MgO no TS4 apresenta valores próximos, ou até mesmo igual, considerando o método CCSD, daqueles exibidos neste fragmento isolado.

Para o MgO os resultados dos níveis MP2/cc-pVTZ e CCSD/cc-pVTZ mostram uma variação máxima na ordem de 0,04 Å em relação ao comprimento da ligação. Os níveis MP2/6-311G(d), MP2/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ, reproduziram o valor experimental do comprimento da ligação MgO (1,749 Å [27]) com diferença de cerca de 0,01 Å.

4.2.3 Freqüências Vibracionais

As freqüências vibracionais das espécies participantes da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, obtidas em nível CCSD(T)/cc-pVTZ são mostradas na Tabela 7. Os resultados de freqüências obtidos pelos outros métodos e bases estão listados no Apêndice 2.

Tabela 7: Freqüências harmônicas, em cm^{-1} , obtidas em nível CCSD(T)/cc-pVTZ.

Espécies	Freqüências
CO_2	660, 660, 1346, 2397
Mg-OCO - T	17, 28, 656, 659, 1346, 2394
TS3	i521, i4, 460, 469, 1226, 1244
MgOCO Cíclico	323, 394, 403, 807, 1264, 1623
TS4	i101, 107, 126, 249, 747, 2029
MgO	785
CO	2154

As freqüências do CO e CO_2 já foram discutidas na seção 4.1.3 deste trabalho.

O complexo Mg-OCO - T apresenta duas freqüências vibracionais muito baixas que correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico dos oxigênios em relação ao Mg. O baixo valor é consistente com a diminuta

barreira para a dissociação deste complexo. As outras quatro frequências vibracionais estão relacionadas aos movimentos do CO₂ em um ambiente ligeiramente perturbado pela presença do Mg ligado aos átomos de oxigênio. A correlação destes modos com os do CO₂ livre é imediata, posto que as frequências vibracionais neste complexo são praticamente idênticas às do CO₂ livre.

Como mencionado anteriormente, uma estrutura de transição ao longo de um caminho de reação é um ponto de sela de primeira ordem, devendo assim apresentar uma única frequência imaginária. Isto de fato ocorre para o TS4, mas não para o TS3. Esta estrutura apresenta duas frequências imaginárias no nível de cálculo CCSD(T)/cc-pVTZ, tendo a segunda frequência valor igual a -4 cm⁻¹. Cabe notar, entretanto, que isto só ocorre nesse nível de cálculo. Nos demais níveis de cálculo utilizados neste trabalho, os valores da segunda frequência vibracional, em ordem crescente de energia, são: MP2/6-311+G(d) = 64 cm⁻¹; MP2/cc-pVTZ = 37 cm⁻¹ e CCSD/cc-pVTZ = 76 cm⁻¹. Sabendo que os resultados obtidos nos três níveis menos acurados são positivos, apesar de pequenos, e que o cálculo IRC em nível MP2/6-311+G(d) confirmou a conexão dos complexos Mg-OCO - T e MgOCO cíclico através do TS3, entendemos que a segunda frequência negativa obtida em nível CCSD(T)/cc-pVTZ não descaracteriza esta estrutura como uma das estruturas de transição participantes do caminho da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$.

No complexo cíclico, as frequências a 323 cm⁻¹ e 394 cm⁻¹ correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico dos oxigênios em relação ao Mg, respectivamente. As quatro frequências restantes estão

associadas ao CO₂. A frequência a 403 cm⁻¹ é a da torção angular fora do plano e a frequência a 807 cm⁻¹ está associada à torção angular no plano do complexo. As frequências a 1264 cm⁻¹ e 1623 cm⁻¹ correspondem aos estiramentos simétrico e assimétrico da molécula de CO₂, no complexo. Cabe notar que ambas são menores que no CO₂ livre.

A frequência do fragmento MgO isolado, 785 cm⁻¹, obtida em nível CCSD(T)/cc-pVTZ, apresenta excelente concordância com o valor experimental ($\omega_e = 785 \text{ cm}^{-1}$) [27].

4.2.4 Entalpia de Reação

A Tabela 8 apresenta os valores das entalpias absolutas dos reagentes e produtos da reação, a 298 K e 1 atm, em hartrees, calculadas em quatro níveis: MP2/6-311+G(d), MP2/cc-pVTZ, CCSD/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ. A Tabela 9 apresenta os valores das entalpias absolutas dos reagentes e produtos da reação a 0 K, em hartrees, também obtidas nos mesmos quatro níveis de cálculos. O cálculo da entalpia absoluta a 298 K e 1 atm e a 0 K foi realizado conforme descrito no item 4.1.4. As tabelas 8 e 9 apresentam ainda as respectivas entalpias de reação em kcal/mol, que são obtidas pela diferença entre a soma das entalpias absolutas dos produtos e a soma das entalpias absolutas dos reagentes, conforme a equação (66).

Tabela 8: Entalpias absolutas dos reagentes e produtos a 298 K e a 1 atm, em hartrees, calculadas pelo método MP2 utilizando as bases 6-311+G(d) e cc-pVTZ, e pelos os métodos CCSD e CCSD(T) utilizando a base cc-pVTZ. *Entalpias de reação, em kcal/mol.

Espécies	$H_{MP2/6-311+G(d)}$	$H_{MP2/cc-pVTZ}$	$H_{CCSD/cc-pVTZ}$	$H_{CCSD(T)/cc-pVTZ}$
Mg	-199,626292	-199,634512	-199,644717	-199,644717
CO ₂	-188,191410	-188,293236	-188,283291	-188,312108
MgO	-274,641998	-274,697205	-274,678038	-274,700999
CO	-113,070025	-113,127514	-113,130180	-113,147367
$\Delta_r H_{298 K}^\circ$ *	66,31*	64,65*	75,17*	68,06*

Tabela 9: Entalpias absolutas dos reagentes e produtos a 0 K, em hartrees, calculadas pelo método MP2 utilizando as bases 6-311+G(d) e cc-pVTZ, e os métodos CCSD e CCSD(T) utilizando a base cc-pVTZ. *Entalpias de reação, em kcal/mol.

Espécies	$H_{MP2/6-311+G(d)}$	$H_{MP2/cc-pVTZ}$	$H_{CCSD/cc-pVTZ}$	$H_{CCSD(T)/cc-pVTZ}$
Mg	-199,628653	-199,636872	-199,647077	-199,647077
CO ₂	-188,194988	-188,296814	-188,286841	-188,315681
MgO	-274,645340	-274,700542	-274,681442	-274,704387
CO	-113,073331	-113,130819	-113,133485	-113,150672
$\Delta_r H_{0 K}^\circ$ *	65,87	64,21	74,67	67,58

Na Tabela 10 são apresentadas as entalpias experimentais de formação, $\Delta_f H^\circ$, dos reagentes e produtos da reação estudada, tanto a 0 K quanto a 298 K. As entalpias de formação das espécies CO_2 e CO estão bem estabelecidas, como mencionado no item 4.1.4. Para a espécie Mg , há uma variação de 0,15 kcal/mol tanto à temperatura de 0 K quanto a 298 K, entre os valores de entalpia de formação apresentados nas referências [27], [34] e [35]. Para a espécie MgO , a entalpia de formação apresentou uma variação de 0,6 kcal/mol à temperatura de 0 K e uma variação máxima de 3,5 kcal/mol à 298 K, também entre os valores apresentados três referências citadas. Freiser e colaboradores [25] determinaram algumas propriedades termoquímicas da espécie MgO em fase gasosa, incluindo a sua entalpia de formação. O valor de $\Delta_f H^\circ$ proposto para esta espécie é 36 ± 5 kcal/mol. Este resultado é 19 kcal/mol maior que o apresentado na referência [34], considerando a temperatura de 298 K. A última linha da Tabela 5 contém os valores de entalpia de reação a 0 K e 298 K, obtidos a partir dos valores experimentais de $\Delta_f H^\circ$ dos participantes da reação. Nas duas últimas colunas da Tabela 10 estão registrados os valores médios dessa última grandeza para as espécies CO_2 , Mg e CO , considerando as referências [27], [34] e [35], nas temperaturas de 0 K e 298 K. Para a espécie MgO adotou-se o valor obtido por Freiser e colaboradores para $\Delta_f H^\circ$ do MgO .

A entalpia de reação é obtida pela equação (67), como já mencionado.

Tabela 10: Entalpias de formação experimentais das espécies participantes da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, em fase gasosa. *Entalpia de reação calculada a partir das entalpias de formação das espécies, expressa em kcal/mol.

Espécies	[27] NIST-JANAF		[34] NBS		[35] G.P.I.N.T.		Outros Valores	
	0 K	298 K	0 K	298 K	0 K	298 K	0 K	298 K
CO ₂	-93,96	-94,05	-93,96	-94,05	-93,96	-94,05	-93,96 ^a	-94,05 ^a
Mg	34,87	35,16	35,01	35,30	35,0	35,3	34,96 ^a	35,25 ^a
CO	-27,20	-26,42	-27,20	-26,42	-27,20	-26,42	-27,20 ^a	-26,42 ^a
MgO	14,00	13,90	--	17	13,4	13,5	36 ± 5 ^b	36 ± 5 ^b
$\Delta_r H_{TK}^\circ$ *	45,89	46,38	--	49,33	45,16	45,83	67,80	68,38

^a média dos valores das referências [27], [34] e [35]; ^b referência [25]

Considerando as entalpias de formação experimentais das referências [27], [34] e [35], a entalpia da reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$ corresponde, em média, a 45,52 kcal/mol a 0 K e 47,18 kcal/mol a 298 K. Considerando a média dos valores das entalpias experimentais de formação das espécies CO₂, Mg e CO, obtidos das referências [27], [34] e [35], e o valor de 36 kcal/mol obtido por Freiser e colaboradores [25] para $\Delta_f H^\circ$ do MgO, a entalpia de reação fica 67,80 kcal/mol a 0 K e 68,38 kcal/mol a 298 K.

Na Figura 12 ilustra-se graficamente os resultados obtidos para $\Delta_r H_{0K}^\circ$ da reação em nível teórico. A fim de comparação, foi tomado como resultado experimental o valor de 67,80 kcal/mol a 0 K. Observa-se nesta figura que, no melhor nível de cálculo realizado, CCSD(T)/cc-pVTZ, o valor de $\Delta_r H_{0K}^\circ$ teórico difere do experimental em apenas 0,22 kcal/mol. Este resultado corrobora o

resultado experimental para $\Delta_f H^\circ$ do Mg^+O obtido por Freiser e colaboradores.

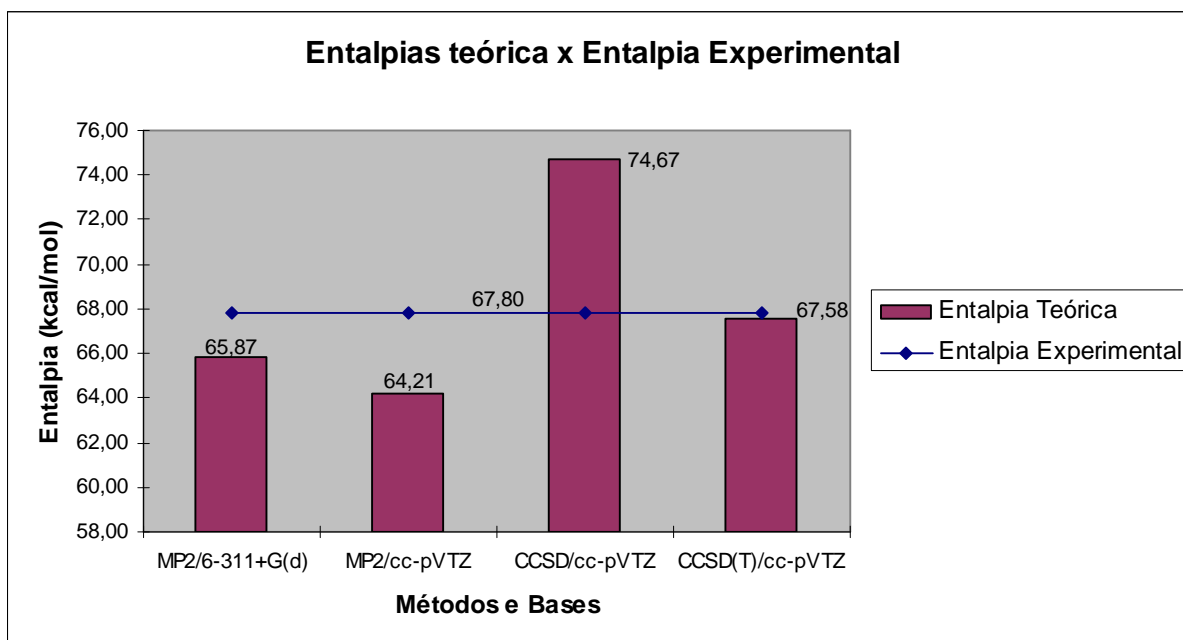


Figura 12: Entalpias de reação para a reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$ obtidas nos níveis teóricos indicados na figura a 0 K, comparadas à entalpia de reação experimental obtida a partir das entalpias de formação dos produtos e reagentes, a 0 K. Valores experimentais retirados das referências [25], [27], [34] e [35].

Na Figura 13 ilustra-se graficamente os resultados obtidos para $\Delta_r H_{298 K}^\circ$ da reação em nível teórico. A fim de comparação, foi tomado como resultado experimental o valor de 68,38 kcal/mol a 298 K. Observa-se nesta figura que, no melhor nível de cálculo realizado, CCSD(T)/cc-pVTZ, o valor de $\Delta_r H_{298 K}^\circ$ difere do experimental em apenas 0,32 kcal/mol, o que também corrobora o resultado experimental para $\Delta_f H^\circ$ do MgO obtido por Freiser e colaboradores.

Mebel e colaboradores [29] obtiveram para a entalpia de reação em nível teórico o valor de 66,06 kcal/mol a 298 K, que no caso desta referência foi descrita como a soma da energia eletrônica e ZPE, em nível QCISD(T)/6-311+G(3df)//MP2/6-31+G(d).

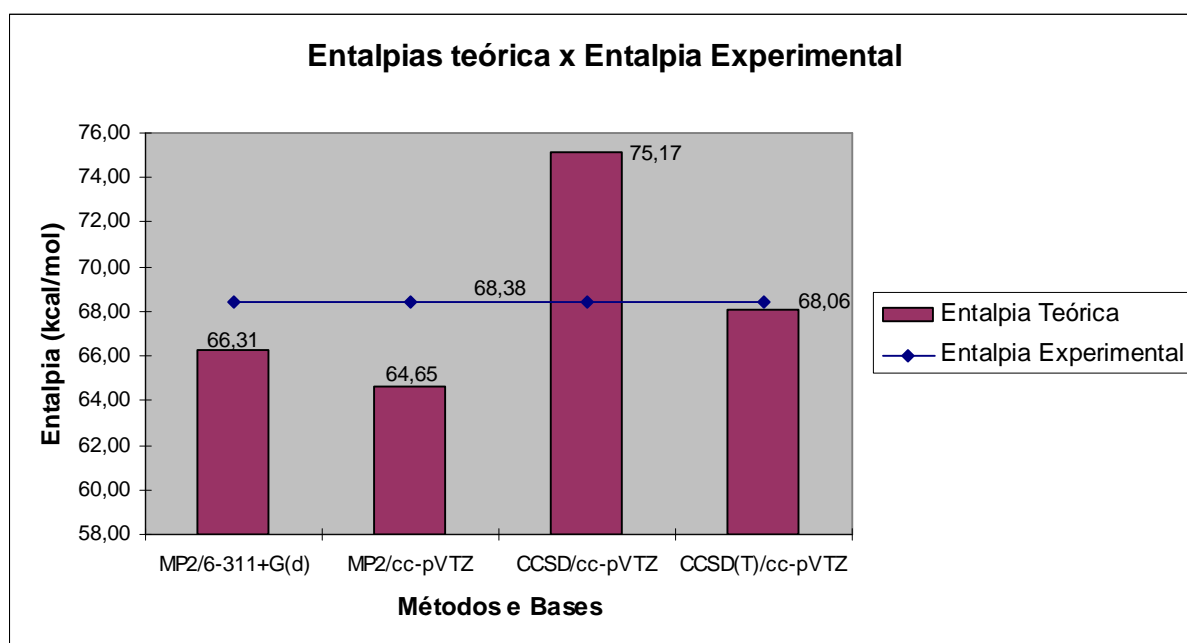


Figura 13: Entalpias de reação para a reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$ obtidas nos níveis teóricos indicados na figura a 298 K, comparadas à entalpia de reação experimental obtida a partir das entalpias de formação dos produtos e reagentes, a 298 K. Valores experimentais retirados das referências [25], [27], [34] e [35].

4.3 Energias de ionização do Mg e MgO

Os dados coletados nesse trabalho nos permitem ainda estimar as energias de ionização (EI) do Mg e do MgO. Os valores das energias eletrônicas do Mg e Mg⁺ encontram-se listados na Tabela 11, assim como a energia de ionização calculada pela diferença de energia das duas espécies. A Tabela 12 lista as energias eletrônicas acrescidas da energia de ponto zero do MgO e do Mg⁺O (em hartree) e o potencial de ionização adiabático, PI_{ad} (em eV) do MgO.

Tabela 11: Energias eletrônicas do Mg e Mg⁺ (em hartree) e energia de ionização (em eV) do Mg.

Nível Teórico	E _{Ele} Mg (hartree)	E _{Ele} Mg ⁺ (hartree)	EI Mg (eV)
MP2/6311+G(d)	-199,628653	-199,363893	7,20
MP2/cc-pVTZ	-199,636872	-199,370531	7,25
CCSD/cc-pVTZ	-199,647077	-199,370531	7,52
CCSD(T)/cc-pVTZ	-199,647077	-199,370531	7,52

Tabela 12: Energias eletrônicas com correção de ponto zero (ZPE) do MgO e Mg⁺O (em hartree) e potencial de ionização adiabático (em eV) do MgO.

Nível Teórico	$E_{\text{Ele} + \text{ZPE}} \text{ MgO}$ (hartree)	$E_{\text{Ele} + \text{ZPE}} \text{ Mg}^+\text{O}$ (hartree)	$PI_{\text{ad}} \text{ MgO}$ (eV)
MP2/6311+G(d)	-274,645340	-274,349725	8,04
MP2/cc-pVTZ	-274,700542	-274,404070	8,07
CCSD/cc-pVTZ	-274,681442	-274,413978	7,28
CCSD(T)/cc-pVTZ	-274,704387	-274,421600	7,70

As energias de ionização do Mg calculadas com os métodos *coupled-cluster* são as que melhor reproduzem o valor experimental (7,646 eV [35]) apresentando um erro da ordem de 0,13 eV. Já para a energia de ionização (potencial de ionização adiabático) do MgO, os métodos MP2 são os que melhor reproduzem o valor experimental dessa propriedade, $8,0067 \pm 0,0009$ eV [45], apresentando erros inferiores a 0,06 eV. A grande discrepância entre o resultado CCSD/cc-pVTZ e o experimental (desvio da ordem de 0,7 eV) é consequência do fato de que esse nível de cálculo superestimou as energias das espécies ao longo do caminho da reação do Mg neutro com o CO₂, conforme discutido na Seção 4.2.1. Dessa forma, a energia do produto MgO também foi superestimada. Como o mesmo não ocorreu com a reação do cátion Mg⁺ com o CO₂, a energia do produto Mg⁺O não foi superestimada, resultando numa energia de ionização substancialmente menor que as obtidas pelos outros métodos.

5. CONCLUSÕES

O estudo teórico da reação do CO_2 com o íon Mg^+ e com o Mg neutro apresentado neste trabalho permitiu chegar às seguintes conclusões:

- Em ambas as reações, a etapa inicial é a formação de um complexo entre o metal e o CO_2 . Na reação com o Mg neutro, este complexo é plano, em forma de T e com simetria C_{2v} , com energia muito próxima da dos reagentes; já na reação com o Mg^+ , o complexo é linear e bastante estabilizado pelas interações eletrostáticas.
- Em ambas as reações, o caminho subsequente consiste na formação de um complexo cíclico de simetria C_{2v} e com uma angulação do CO_2 . Na reação com o Mg neutro este complexo, através de uma estrutura de transição de simetria C_s , leva à formação dos produtos. Entretanto, na reação com o Mg^+ , a interação eletrostática favorece a formação de um novo complexo linear que se quebra nos produtos.
- Os parâmetros geométricos do complexo inicial formado entre a espécie metálica e o CO_2 são bastante distintos em cada uma das reações. À medida que ambas as reações avançam, as diferenças nas geometrias dos intermediários formados diminuem, levando finalmente aos produtos; nestes, a variação na geometria ocorre apenas na distância Mg-O nas espécies Mg^+O e MgO .

- As frequências vibracionais harmônicas para o CO e para o CO₂, obtidas no melhor nível de cálculo (CCSD(T)/cc-pVTZ), diferem de, no máximo, 2% em relação aos valores experimentais. As frequências das espécies formadas ao longo do caminho de ambas as reações refletem claramente as mudanças no ambiente químico que levam, por fim, aos produtos finais.
- A reação entre o Mg⁺ e o CO₂ é apenas 3,9 kcal/mol mais endotérmica que a correspondente reação do Mg neutro com o CO₂, segundo o nível de cálculo mais acurado (CCSD(T)/cc-pVTZ).
- Os resultados para as entalpias de reação das reações consideradas estão de acordo com os obtidos por outros autores em cálculos de boa qualidade.
- Os resultados de entalpia de reação corroboram os resultados experimentais de Freiser e colaboradores, que fornecem valores de entalpia de formação do MgO e do Mg⁺O distintos dos encontrados em bases padrão de dados termoquímicos.
- Os produtos Mg⁺O e CO estão em um nível de energia compatível com o previsto por Ducan para a dissociação fotoquímica do complexo Mg⁺-OCO Linear formado no início da reação entre Mg⁺ e CO₂. Portanto, conclui-se ser possível um cruzamento entre as superfícies de energia potencial do estado

excitado $^2\Sigma^+$ com a do estado $^2\Pi$ do produto Mg^+O . Cálculos multirreferenciais nos estados excitados são necessários para esclarecer o mecanismo da reação fotoquímica.

- As primeiras energias de ionização do Mg e do MgO obtidas através dos cálculos estão em bom acordo com os valores experimentais. Para o Mg, o melhor resultado difere apenas em 0,13 eV do experimental. Para o MgO, as discrepâncias variam de 0,06 eV a 0,7 eV em relação ao experimental, dependendo do nível de cálculo. O resultado mais discrepante (em nível CCSD/cc-pVTZ) pode ser explicado pelo fato de serem as energias da reação com o Mg neutro superestimadas neste nível de cálculo ao longo do caminho de reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YEH, C. S.; WILLEY, K. F.; ROBBINS, D. L.; DUNCAN, M. A., **J. Phys. Chem.**, 96, 7833, 1992.
- [2] YEH, C. S.; WILLEY, K. F.; ROBBINS, D. L.; PILGRIM, J. S.; DUNCAN, M. A., **J. Chem. Phys.**, 98, 1867, 1993.
- [3] GREGOIRE, G.; BRINKMANN, N. R.; HEIJNSBERGEN, D.; SCHAEFER, H. F.; DUNCAN, M. A., **J. Phys. Chem. A**, 107, 218, 2003.
- [4] WILLEY, K. F.; YEH, C. S.; ROBBINS, D. L.; PILGRIM, J. S.; DUNCAN, M. A., **J. Chem. Phys.**, 97, 8886, 1992.
- [5] PILGRIM, J. S.; YEH, C. S.; BERRY, K. R.; DUNCAN, M. A., **J. Chem. Phys.**, 100, 7945, 1994.
- [6] ROBBINS, D. L.; BROCK, L. R.; PILGRIM, J. S.; DUNCAN, M. A., **J. Chem. Phys.**, 102, 1481, 1995.
- [7] DUNCAN, M. A., **Annu. Rev. Phys. Chem.**, 48, 69, 1997.
- [8] DUNCAN, M. A., **Int. J. Mass Spec.**, 200, 545, 2000.
- [9] LU, W. -Y.; KLEIBER, P. D., **J. Chem. Phys.**, 114, 10288, 2001.
- [10] LU, W. -Y.; WONG, T. -H.; SHENG, Y.; KLEIBER, P. D., **J. Chem. Phys.**, 117, 6970, 2002.
- [11] ABATE, Y.; KLEIBER, P. D., **J. Chem. Phys.**, 125, 184310-1, 2006.
- [12] KLEIBER, P. D.; LU, W.; ABATE, Y.; **Int. J. Mass Spec.**, 269, 1, 2008.

- [13] HU, Y.; CHEN, R.; CHE, L.; WANG, X.; LIU, H.; YANG, S., **Chem. Phys. Lett.**, 430, 255, 2006.
- [14] HU, Y.; LIU, H.; YANG, S., **Chem. Phys.**, 332, 66, 2007.
- [15] LEE, J. I.; SPERRY, D. C.; FARRAR, J. M., **J. Chem. Phys.**, 114, 6180, 2001.
- [16] LEE, J. I.; SPERRY, D. C.; FARRAR, J. M., **J. Chem. Phys.**, 121, 8375, 2004.
- [17] PARTRIDGE, H.; LANGHOFF, S. R.; BAUSCHLICHER JR, C. W., **J. Chem. Phys.**, 84, 4489, 1986.
- [18] BAUSCHLICHER JR, C. W.; PARTRIDGE, H., **J. Phys. Chem.**, 95, 3946, 1991.
- [19] BAUSCHLICHER JR, C. W.; PARTRIDGE, H., **Chem. Phys. Lett.**, 181, 126, 1991.
- [20] PARTRIDGE, H.; BAUSCHLICHER JR, C. W., **J. Phys. Chem.**, 96, 8827, 1992.
- [21] SODUPE, M.; BAUSCHLICHER JR, C. W.; PARTRIDGE, H., **Chem. Phys. Lett.**, 192, 185, 1992.
- [22] BAUSCHLICHER JR, C. W.; LANGHOFF, S. R.; PARTRIDGE, H., **J. Chem. Phys.**, 101, 2644, 1994.
- [23] GUO, C.; CAO, Z.; ZHANG, Q., **Chem. Phys. Lett.**, 386, 448, 2004.
- [24] DUNBAR, R. C.; PETRIE, S., **J. Phys. Chem. A**, 109, 1411, 2005.
- [25] OPERTI, L.; TEWS, E. C.; MACMAHON, T. J.; FREISER, B. S., **J. Am. Chem. Soc.**, 111, 9152, 1988.

- [26] ANDERSEN, A.; MUNTEAN, F.; WALTER, D.; RUE, C.; ARMENTROUT, P. B., **J. Phys. Chem. A**, 104, 692, 2000.
- [27] CHASE, M. W., NIST-JANAF THERMOCHEMICAL TABLES, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, Mon 9, 4^oEd, 1998
- [28] HWANG, D. -Y.; MEBEL, A. M., **Chem. Phys. Lett.**, 325, 639, 2000.
- [29] HWANG, D. -Y.; MEBEL, A. M., **J. Phys. Chem. A**, 104, 7646, 2000.
- [30] HWANG, D. -Y.; MEBEL, A. M., **J. Phys. Chem. A**, 104, 11622, 2000.
- [31] HWANG, D. -Y.; MEBEL, A. M., **Chem. Phys. Lett.**, 331, 526, 2000.
- [32] HWANG, D. -Y.; MEBEL, A. M., **Chem. Phys. Lett.**, 357, 51, 2002.
- [33] HWANG, D. -Y.; MEBEL, A. M., **J. Chem. Phys.**, 116, 13, 2002.
- [34] WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H.; PARKER, V. B.; SCHUMM, R. H.; HALOW, I.; BAILEY, S. M.; CHURNEY, K. L.; NUTTALL, R. L., THE MBS TABLE OF CHEMICAL THERMODYNAMIC PROPERTIES, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, 11, Suppl 2, 1982
- [35] LIAS, S. G.; BARTMESS, J. E.; LIEBMAN, J. F.; HOLMES, J. L.; LEVIN, R. D.; MALLARD, W. G., GAS-PHASE ION AND NEUTRAL THERMOCHEMISTRY, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, 17, Suppl 1, 1988.
- [36] Langhoff, S. R.; Bauschlicher Jr., C. W.; Partridge, H. In **Comparison of Ab Initio Quantum Chemistry with Experiment for Small Molecules**; D. Reidel: Dordrecht, The Netherlands, 1985; pp 357-407.
- [37] LESAR, A.; PREBIL, S.; HODOŠČEK, M., **J. Chem. Inf. Comput. Sci.**, 42, 853, 2002
- [38] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K. R.; Trucks, G. W.; Pople, J. A., **J. Chem. Phys.**, 94, 7221, 1991.

[39] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A., **J. Chem. Phys.**, 109, 7764, 1998.

[40] SCHULZ, A.; SMITH, B. J.; RADOM, L., **J. Phys. Chem. A**, 103, 7522, 1999.

[41] SZABO, A.; OSTLUND, N. S., **Modern Quantum Chemistry**, New York, 1996.

[42] MORGON, N. H.; COUTINHO, K., **Métodos de Química teórica e Modelagem Molecular**, 1ª edição, São Paulo, Livraria da Física, 2007.

[43] JENSEN, F., **Introduction to Computational Chemistry**, New York: John Wiley & Sons, 1999.

[44] 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.; C. BURANT, J.; 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.; GOMPERS, 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.; CIOSLOWSKI, 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.; J. A. POPLER, Pittsburgh PA, **Gaussian 2003**, Revisão B.04.

[45] BELLERT, D.; BURNS, K. L.; WAMPLER, R.; BRECKENRIDGE, W.H., **Chem. Phys. Lett.**, 322, 41, 2000.

APÊNDICE 1

Tabela 13: Energias eletrônicas com e sem correção de ponto zero (ZPE), em hartree, obtidas em nível MP2/6-311+G(d). Energias relativas, em kcal/mol, dos vários compostos em relação a $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2$.

Espécies	E_{Ele} (hartree)	$E_{\text{Ele} + \text{ZPE}}$ (hartree)	E_{rel} (kcal/mol)
Mg^+	-199,363893	-199,363893	-
CO_2	-188,206558	-188,194988	-
$\text{Mg}^+ + \text{CO}_2$	-387,570451	-387,558881	0,00
Mg^+OCO Linear 1	-387,593853	-387,581495	-14,19
TS1	-387,517620	-387,507873	32,01
Mg^+OCO Cíclico	-387,519840	-387,508595	31,55
TS2	-387,423688	-387,416096	89,60
OMg^+OC Linear 2	-387,460100	-387,452105	67,00
Mg^+O	-274,351451	-274,349725	-
CO	-113,078169	-113,073330	-
$\text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$	-387,429620	-387,423055	85,23

Tabela 14: Energias eletrônicas com e sem correção de ponto zero (ZPE), em hartree, obtidas em nível MP2/cc-pVTZ. Energias relativas, em kcal/mol, dos vários compostos em relação a $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2$.

Espécies	E_{Ele} (hartree)	$E_{\text{Ele} + \text{ZPE}}$ (hartree)	E_{rel} (kcal/mol)
Mg^+	-199,370531	-199,370531	-
CO_2	-188,308364	-188,296814	-
$\text{Mg}^+ + \text{CO}_2$	-387,678895	-387,667345	0,00
$\text{Mg}^+ \text{-OCO}$ Linear 1	-387,704038	-387,691717	-15,29
TS1	-387,638748	-387,629043	24,03
$\text{Mg}^+ \text{OCO}$ Cíclico	-387,642896	-387,631396	22,56
TS2	-387,549197	-387,533957	83,70
$\text{OMg}^+ \text{-OC}$ Linear 2	-387,571710	-387,563792	64,98
$\text{Mg}^+ \text{O}$	-274,405804	-274,404070	-
CO	-113,135652	-113,130819	-
$\text{Mg}^+ \text{O} + \text{CO}$	-387,541456	-387,534889	83,12

Tabela 15: Energias eletrônicas com e sem correção de ponto zero (ZPE), em hartree, obtidas em nível CCSD/cc-pVTZ. Energias relativas, em kcal/mol, dos vários compostos em relação a $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2$.

Espécies	E_{Ele} (hartree)	$E_{\text{Ele} + \text{ZPE}}$ (hartree)	E_{rel} (kcal/mol)
Mg^+	-199,370531	-199,370531	-
CO_2	-188,298672	-188,286841	-
$\text{Mg}^+ + \text{CO}_2$	-387,669203	-387,657372	0,00
$\text{Mg}^+\text{-OCO}$ Linear 1	-387,695575	-387,682925	-16,03
TS1	-387,636027	-387,625950	19,72
Mg^+OCO Cíclico	-387,642110	-387,630446	16,90
TS2	-387,559702	-387,551761	66,27
$\text{OMg}^+\text{-OC}$ Linear 2	-387,589126	-387,581026	47,91
Mg^+O	-274,415667	-274,413978	-
CO	-113,138549	-113,133485	-
$\text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$	-387,554216	-387,547463	68,97

Tabela 16: Energias eletrônicas com e sem correção de ponto zero (ZPE), em hartree, obtidas em nível CCSD(T)/cc-pVTZ. Energias relativas, em kcal/mol, dos vários compostos em relação a $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2$.

Espécies	E_{Ele} (hartree)	$E_{\text{Ele} + \text{ZPE}}$ (hartree)	E_{rel} (kcal/mol)
Mg^+	-199,370531	-199,370531	-
CO_2	-188,327218	-188,315681	-
$\text{Mg}^+ + \text{CO}_2$	-387,697749	-387,686212	0,00
$\text{Mg}^+\text{-OCO}$ Linear 1	-387,723909	-387,711571	-15,91
TS1	-387,667286	-387,657434	18,08
Mg^+OCO Cíclico	-387,670810	-387,659475	16,78
TS2	-387,587568	-387,579871	66,73
$\text{OMg}^+\text{-OC}$ Linear 2	-387,612719	-387,604797	51,09
Mg^+O	-274,423262	-274,421600	-
CO	-113,155579	-113,150672	-
$\text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$	-387,578841	-387,572272	71,50

Tabela 17: Freqüências Vibracionais, em cm^{-1} , das espécies pertencentes à reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$, em nível MP2/6311+G(d).

Espécies	Freqüências
CO_2	655, 655, 1335, 2433
$\text{Mg}^+\text{-OCO Linear 1}$	67, 67, 234, 630, 630, 1342, 2455
TS1	i785, 250, 480, 574, 1152, 1823
$\text{Mg}^+\text{OCO Cíclico}$	363, 440, 450, 800, 1253, 1630
TS2	i706, 200, 213, 281, 696, 1943
$\text{OMg}^+\text{-OC Linear 2}$	50, 61, 166, 172, 270, 743, 2045
Mg^+O	758
CO	2124

Tabela 18: Freqüências Vibracionais, em cm^{-1} , das espécies pertencentes à reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$, em nível MP2/CC-PVTZ.

Espécies	Freqüências
CO_2	656, 656, 1332, 2426
$\text{Mg}^+\text{-OCO Linear 1}$	59, 59, 250, 627, 627, 1339, 2444
TS1	i1230, 248, 508, 554, 1103, 1846
$\text{Mg}^+\text{OCO Cíclico}$	395, 429, 494, 828, 1287, 1612
TS2	i651, 199, 259, 275, 716, 1929
$\text{OMg}^+\text{-OC Linear 2}$	41, 42, 154, 155, 275, 762, 2044
Mg^+O	761
CO	2121

Tabela 19: Freqüências Vibracionais, em cm^{-1} , das espécies pertencentes à reação $\text{Mg}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}^+\text{O} + \text{CO}$, em nível CCSD/cc-pVTZ.

Espécies	Freqüências
CO_2	684, 684, 1390, 2434
$\text{Mg}^+\text{-OCO Linear 1}$	63, 63, 259, 654, 654, 1388, 2470
TS1	i735, 180, 511, 572, 1214, 1944
$\text{Mg}^+\text{OCO Cíclico}$	400, 438, 499, 844, 1315, 1625
TS2	i573, 212, 287, 317, 719, 1950
$\text{OMg}^+\text{-OC Linear 2}$	41, 43, 162, 162, 290, 765, 2091
Mg^+O	741
CO	2223

APÊNDICE 2

Tabela 20: Energias eletrônicas com e sem correção de ponto zero (ZPE), em hartree, obtidas em nível MP2/6-311+G(d). Energias relativas, em kcal/mol, dos vários compostos em relação a Mg + CO₂.

Espécies	E_{Ele} (hartree)	E_{Ele + ZPE} (hartree)	E_{rel} (kcal/mol)
Mg	-199,628653	-199,628653	-
CO ₂	-188,206558	-188,194988	-
Mg + CO ₂	-387,835211	-387,823641	0,00
Mg-OCO - T	-387,835650	-387,824045	-0,25
TS3	-387,801294	-387,791502	20,16
MgOCO Cíclico	-387,809982	-387,798584	15,72
TS4	-387,721122	-387,713371	69,20
MgO	-274,647611	-274,645340	-
CO	-113,078169	-113,073331	-
MgO + CO	-387,725780	-387,718671	65,87

Tabela 21: Energias eletrônicas com e sem correção de ponto zero (ZPE), em hartree, obtidas em nível MP2/cc-pVTZ. Energias relativas, em kcal/mol, dos vários compostos em relação a Mg + CO₂.

Espécies	E_{Ele} (hartree)	E_{Ele + ZPE} (hartree)	E_{rel} (kcal/mol)
Mg	-199,636872	-199,636872	-
CO ₂	-188,308364	-188,296814	-
Mg + CO ₂	-387,945236	-387,933686	0,00
Mg-OCO - T	-387,945919	-387,934294	-0,38
TS3	-387,914173	-387,904411	18,37
MgOCO Cíclico	-387,929211	-387,917667	10,05
TS4	-387,836003	-387,828315	66,12
MgO	-274,702896	-274,700542	-
CO	-113,135652	-113,130819	-
MgO + CO	-387,838548	-387,831361	64,21

Tabela 22: Energias eletrônicas com e sem correção de ponto zero (ZPE), em hartree, obtidas em nível CCSD/cc-pVTZ. Energias relativas, em kcal/mol, dos vários compostos em relação a Mg + CO₂.

Espécies	E_{Ele} (hartree)	E_{Ele + ZPE} (hartree)	E_{rel} (kcal/mol)
Mg	-199,647077	-199,647077	-
CO ₂	-188,298672	-188,286841	-
Mg + CO ₂	-387,945749	-387,933918	0,00
Mg-OCO - T	-387,946059	-387,934178	-0,16
TS3	-387,902374	-387,892383	26,06
MgOCO Cíclico	-387,910011	-387,898838	22,01
TS4	-387,821763	-387,814103	75,18
MgO	-274,683117	-274,681442	-
CO	-113,138549	-113,133485	-
MgO + CO	-387,821666	-387,814927	74,67

Tabela 23: Energias eletrônicas com e sem correção de ponto zero (ZPE), em hartree, obtidas em nível CCSD(T)/cc-pVTZ. Energias relativas, em kcal/mol, dos vários compostos em relação a Mg + CO₂.

Espécies	E_{Ele} (hartree)	E_{Ele + ZPE} (hartree)	E_{rel} (kcal/mol)
Mg	-199,647077	-199,647077	-
CO ₂	-188,327218	-188,315681	-
Mg + CO ₂	-387,974295	-387,962758	0,00
Mg-OCO - T	-387,974832	-387,963212	-0,28
TS3	-387,940342	-387,930777	20,07
MgOCO Cíclico	-387,952824	-387,941856	13,12
TS4	-387,862837	-387,855412	67,36
MgO	-274,706174	-274,704387	-
CO	-113,155579	-113,150672	-
MgO + CO	-387,861753	-387,855059	67,58

Tabela 24: Freqüências Vibracionais, em cm^{-1} , das espécies pertencentes à reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, em nível/6311+G(d).

Espécies	Freqüências
CO_2	655, 655, 1335, 2433
Mg-OCO - T	i5, 22, 651, 653, 1335, 2432
TS3	i516, 64, 459, 459, 1209, 2106
MgOCO Cíclico	257, 376, 433, 822, 1370, 1745
TS4	i159, 147, 156, 320, 817, 1963
MgO	997
CO	2124

Tabela 25: Freqüências Vibracionais, em cm^{-1} , das espécies pertencentes à reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, em nível MP2/CC-PVTZ.

Espécies	Freqüências
CO_2	656, 656, 1332, 2426
Mg-OCO - T	14, 31, 650, 654, 1331, 2422
TS3	i556, 37, 443, 461, 1212, 2129
MgOCO Cíclico	291, 408, 430, 840, 1390, 1708
TS4	i150, 96, 120, 272, 878, 2007
MgO	1033
CO	2121

Tabela 26: Freqüências Vibracionais, em cm^{-1} , das espécies pertencentes à reação $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$, em nível CCSD/cc-pVTZ

Espécies	Freqüências
CO_2	684, 684, 1390, 2434
Mg-OCO - T	6, 21, 682, 684, 1389, 2433
TS3	i480, 76, 477, 528, 1270, 2033
MgOCO Cíclico	338, 381, 425, 818, 1283, 1660
TS4	i125, 124, 147, 288, 725, 2078
MgO	735
CO	2223