

O Centenário da Mecânica Quântica: Reflexões Sobre Seus Impactos na Química

The Centennial of Quantum Mechanics: Reflections on Its Impact on Chemistry

Aline S. Bozzi,^a Willian R. Rocha^{b,*}

^a Duke University, 3Department of Chemistry, Durham, NC 27708, United States

^b Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte-MG, CEP 31270-901, Brasil

*E-mail: wrochaufmg@gmail.com

Submissão: 11 de Outubro de 2025

Aceite: 8 de Dezembro de 2025

Publicado online: 15 de Dezembro de 2025

The year 2025 marks the centennial of Werner Heisenberg's formulation of quantum mechanics. Beyond explaining a wide range of natural phenomena, many of the technologies that define modern life became possible thanks to the advances brought by quantum mechanics. Examples include diodes and transistors, which are essential components of computers and smartphones, as well as light-based technologies such as LEDs and optical fibers, which are vital for data transmission and telecommunications. Medical imaging devices and navigation systems like GPS also rely on quantum principles. Today, disruptive technologies such as quantum computing, quantum communication systems, and quantum sensors are emerging from the ability to manipulate individual quantum systems and harness inherently quantum phenomena like superposition and entanglement. This review article presents and discusses several examples illustrating the impact of quantum mechanics on the different fields related to chemistry, ranging from theoretical models used to study the electronic structure of atoms and molecules to the design of new materials.

Keywords: Quantum mechanics; quantum technologies; electronic structure; quantum confinement; tunneling; spectroscopy.

1. Introdução

A UNESCO (Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura) escolheu 2025 como o Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quântica.¹ A escolha do ano veio para celebrar o centenário do artigo publicado em 1925 por Werner Heisenberg² (Figura 1) contendo a formulação matricial da mecânica quântica. Também no mesmo ano, Max Born e Pascual Jordan, contribuíram para o desenvolvimento de uma abordagem matemática mais sólida da teoria.³ É importante destacar que os fenômenos quânticos já eram conhecidos bem antes desta data, mas, com os trabalhos de Heisenberg, Born e Jordan, foi possível uma formulação teórica bem-sucedida fornecida pela mecânica quântica (termo que apareceu pela primeira vez em 1924 com Max Born!) e, portanto, 1925 é reconhecido como o ano de nascimento da chamada Mecânica Quântica em sua formulação matricial. É interessante notar, entretanto, que um ano depois Erwin Schrödinger formulou o que é conhecido como mecânica quântica ondulatória,⁴ que foi a formulação de maior sucesso da mecânica quântica devido ao fato de ser



Figura 1. Werner Heisenberg em 1933. Fonte: Bundesarchiv, Bild 183-R57262. Autor desconhecido. Reproduzido com permissão de CC-BY-SA 3.0

matematicamente mais intuitiva do que a versão matricial proposta por Heisenberg.

Tudo o que está ao nosso redor, desde o ar que respiramos até a luz que observamos, é constituído por partículas microscópicas, que formam os átomos, moléculas e a própria luz. Portanto, uma teoria que explique o comportamento destas partículas certamente tem um impacto importante na maneira como compreendemos a natureza ao nosso redor. Apesar de certamente não ter sido previsto inicialmente por seus desenvolvedores, a mecânica quântica possibilitou o desenvolvimento de tecnologias disruptivas e teve um grande impacto em várias áreas da ciência. Além de possibilitar o entendimento em nível fundamental de vários fenômenos naturais como, por exemplo, o espectro de emissão de átomos e moléculas, várias tecnologias que hoje fazem parte do nosso cotidiano como, por exemplo, diodos e transistores, essenciais em computadores e telefones celulares, tecnologias baseadas na luz (LED, fibras óticas), essenciais para a transmissão de dados e telecomunicações, equipamentos médicos de imagem, dispositivos de navegação como o GPS, entre outras tecnologias, só foram possíveis devido aos avanços proporcionados pela mecânica quântica. Atualmente, estamos vivendo a era da chamada segunda revolução quântica, onde tecnologias como computação quântica, sistemas de comunicação e sensores quânticos estão emergindo como resultantes da manipulação individual de sistemas quânticos e da utilização de fenômenos como superposição e emaranhamento quânticos.

A Química é a ciência que lida com átomos, moléculas e suas transformações. Desta forma, é de se esperar que uma teoria que venha a explicar a formação de átomos e moléculas, a maneira como interação e reação, bem como suas propriedades elétricas, magnéticas e espectroscópicas, certamente venha a ter um grande impacto para o desenvolvimento desta ciência. E foi exatamente isso que a mecânica quântica proporcionou à química. O propósito deste artigo é apresentar algumas contribuições da mecânica quântica para o desenvolvimento da química. Não é o propósito deste artigo fazer um compêndio das infinitas contribuições dadas pela mecânica quântica à química, mas sim, como o título já diz, fazer uma reflexão, através de exemplos, sobre algumas das duas principais contribuições para o desenvolvimento da área, na opinião dos autores.

2. Mecânica Quântica e o Entendimento da Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas

Se pudéssemos resumir em uma única frase qual foi a principal contribuição da mecânica quântica para a química, poderíamos dizer, sem receio, que foi proporcionar um entendimento em nível fundamental da estrutura eletrônica de átomos e moléculas. A química está relacionada com as transformações associadas à quebra e formação de ligações químicas. Desta forma, entender a natureza da ligação

química, isto é, como as ligações são formadas entre dois ou mais átomos é uma questão fundamental para os químicos, com impacto importante no entendimento e controle das reações químicas em diferentes estados eletrônicos, entendimento das propriedades moleculares e de como as moléculas interagem com o meio e respondem a campos externos (magnético, elétrico, luz etc.), entre outros.

A mecânica quântica nos proporcionou duas grandes teorias para se entender a estrutura eletrônica de átomos e moléculas: a teoria da ligação de valência (VB: *Valence Bond Theory*) introduzida em 1927 por Heitler e London⁵ e a teoria de orbitais moleculares (MO: *Molecular Orbital Theory*) introduzida em 1928 por Mulliken⁶ e Hund.⁷ Aqui é importante destacar que uma década antes do desenvolvimento formal da mecânica quântica, em 1916, Lewis publicou um artigo pioneiro intitulado “O Átomo e a Molécula” onde discute o conceito de moléculas polares e não polares e propõem um modelo para representar a estrutura molecular através dos elétrons de valência,⁸ bem como introduziu a chamada regra do octeto. Este modelo é conhecido como modelo de ligação por pares de elétrons e ainda hoje é utilizado e conhecido como modelo de Lewis ou estruturas de Lewis. Notem que em 1916 o modelo utilizado para se explicar a estrutura eletrônica era o modelo de Bohr,⁹ que funcionava muito bem para explicar as propriedades de átomos hidrogenóides, com somente um elétron. O Modelo de Lewis foi, portanto, uma das primeiras formulações para descrever a ligação química e serviu de base para a generalização da VB. Também cabe destacar o trabalho pioneiro de Langmuir, que em 1919 aplicou o modelo de Lewis para toda a tabela periódica em sua teoria concêntrica da estrutura atômica, publicado em seu artigo “O Arranjo de Elétrons em Átomos e Moléculas”.¹⁰

Anteriormente ao desenvolvimento da mecânica quântica, entender como dois átomos neutros poderiam se atrair fortemente para formar uma ligação química estável era um mistério. A aplicação das leis da eletrostática clássica não conseguia explicar este fenômeno, pois produzia energias de ligação inconsistentes. O primeiro artigo fundamentado na mecânica quântica para estudo da ligação química foi publicado por Heitler e London e veio exatamente para explicar a ligação química sob tais condições. Com o título “*Wechselwirkung neutraler Atome und Homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik*”, ou em tradução livre “Interação de Átomos Neutros e Ligação Homopolar de Acordo com a Mecânica Quântica”, os autores aplicaram a mecânica quântica para explicar a ligação química na molécula de hidrogênio.⁵ Este artigo é tido por muitos como sendo o nascimento da chamada Química Quântica, que é a aplicação da mecânica quântica ao estudo de problemas químicos e marcou o nascimento da VB. Neste modelo, a função de onda molecular é construída a partir das funções de onda dos átomos individuais, como exemplificado na Figura 2.

Para a molécula de H₂ Heitler e London propuseram que as autofunções fossem descritas como produto de

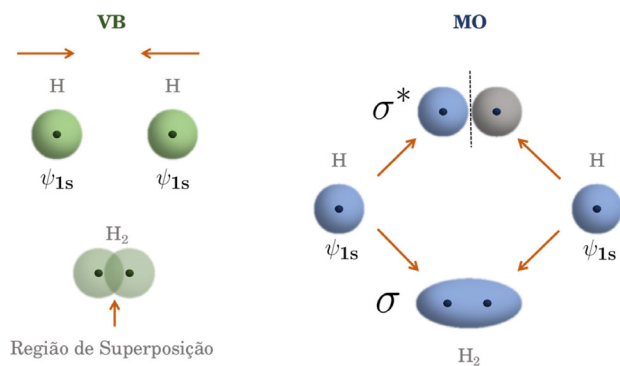


Figura 2. Representação das teorias de ligação de valência (VB), à esquerda, e do orbital molecular (MO), à direita, na formação de uma molécula de H_2

autofunções, ψ e ϕ de átomos de hidrogênio, do tipo:

$$\psi = \phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (1)$$

Os autores mostraram que existem duas autofunções equivalentes, $\psi_1\phi_2$ e $\psi_2\phi_1$, que possuem a mesma energia e que qualquer combinação linear normalizada das duas poderia ser considerada uma autofunção. Demonstraram ainda que para a molécula de H_2 , as combinações lineares apropriadas das duas autofunções são:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\psi_1\phi_2 + \psi_2\phi_1) \quad (2)$$

$$\Psi_B = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\psi_1\phi_2 - \psi_2\phi_1) \quad (3)$$

A mistura $\psi_1\phi_2$ e $\psi_2\phi_1$ resulta em um novo termo na expressão da energia que causa um desdobramento entre as funções de onda Ψ_A e Ψ_B

$$E_A = E_{11} - (E_{11}S - E_{12})/(1 + S) \quad (4)$$

$$E_B = E_{11} + (E_{11}S - E_{12})/(1 - S) \quad (5)$$

O termo E_{11} , que aparece nas equações acima, fornece as interações coulombianas (integral de dois elétrons e um centro) e o termo E_{12} é hoje conhecido como integral de ressonância (integral de dois elétrons e dois centros) que, conforme dito pelos autores, é um termo cuja interpretação não seria simples. Heitler e London concluíram que a atração observada em moléculas homopolares era um efeito quanto mecânico característico que não era baseado somente nas interações coulombianas (termo E_{11} das equações 4 e 5). O trabalho de Heitler e London teve um impacto muito grande na comunidade e serviu de inspiração para vários outros cientistas da época. Entre eles, podemos citar Linus Pauling, que foi agraciado com uma bolsa da Fundação Guggenheim para estudos das novas ideias da mecânica quântica durante um ano sabático que passou na Europa de 1926 a 1927, e decidiu dedicar a sua carreira ao estudo da natureza da

ligação química. Em 1928 Pauling publicou o artigo “*The Shared-Electron Chemical Bond*”¹¹ que já em sua introdução dizia: “com o desenvolvimento da mecânica quântica ficou evidente que os principais fatores responsáveis pela valência química são o princípio de exclusão de Pauli e o fenômeno de ressonância de Heisenberg-Dirac”. Diz ainda que no caso da molécula de hidrogênio “esta ressonância pode ser interpretada como envolvendo a intertroca na posição dos dois elétrons formando a ligação, de tal forma que cada elétron está parcialmente associado a um núcleo e parcialmente associado ao outro núcleo”. No início dos anos 1930 Pauling publicou uma série de artigos intitulados “*The Nature of the Chemical Bond*” onde aplica a VB para o estudo de diferentes tipos de ligações químicas e estabeleceu os conceitos da teoria de superposição covalente-iônica, teoria de hibridização e teoria de ressonância.^{12–18} Todos estes conceitos estão em seu livro, talvez uma das mais importantes obras da química, intitulado “*The Nature of the Chemical Bond*” publicado em 1939.¹⁹ Outro importante cientista que contribuiu para o desenvolvimento da VB foi John C. Slater que em 1929 introduziu o hoje conhecido determinante de Slater, e generalizou o modelo de Heitler e London para n -elétrons em 1931.^{20–22} O Método VB é também conhecido como método Heitler-London-Pauling-Slater em referência a estes cientistas que contribuíram para o seu desenvolvimento.

Na mesma época e em paralelo ao desenvolvimento da VB, outra teoria para o estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas foi se desenvolvendo, por meio dos trabalhos de Robert Mulliken e Friedrich Hund — a teoria de orbitais moleculares (MO). Nesta teoria, os elétrons em uma molécula ocupam orbitais deslocalizados por toda a molécula constituídos pela combinação linear de orbitais atômicos. É interessante notar que esta teoria teve sua origem na tentativa de se explicar os espectros moleculares atribuindo-se números quânticos aos elétrons em um ambiente molecular e derivando-se os termos eletrônicos, como pode ser visto em artigos publicados por Mulliken⁶ e Hund,⁷ ambos de 1928. Em 1932 Mulliken publicou o primeiro de uma série de artigos intitulados “*Electronic Structure of Polyatomic Molecules and Valence*”^{23–27} onde, já no primeiro parágrafo, diz que “a estrutura eletrônica de moléculas poliatômicas pode provavelmente ser melhor entendida expressando-a em termos de funções de onda de um elétron”. Diz ainda no abstract que “muitos dos fenômenos de valência podem ser entendidos usando estas funções de onda e regras simples baseadas no princípio de Pauli”.²³ Neste artigo, a teoria foi aplicada às moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 , CF_4 , Cl_4 , ClO_4 , SO_4^{2-} , ClO_3^- , SO_3^{2-} e CO_2 . É interessante dizer que esta nova teoria conseguia explicar vários fenômenos em que a teoria VB falhava, como, por exemplo, o fato da molécula de O_2 ser paramagnética, a estabilidade de alguns hidrocarbonetos cíclicos insaturados, além de várias propriedades espectrais de moléculas.

Um avanço metodológico importante que apareceu na década de 1930 e que ajudou a impulsionar a teoria de

orbitais moleculares, foi a contribuição de Erich Hückel para o hoje conhecido Hückel Molecular Orbital (HMO). Em 1930, Hückel publicou o artigo “Zur Quantentheorie der Doppelbindung” ou, em tradução livre, “Sobre a Teoria Quântica da Ligação Dupla” onde discute a estabilidade da ligação dupla e propõem a separação dos elétrons σ e π para explicar a rotação restringida ao redor das ligações duplas, explicando a existência dos isômeros *cis-trans*.²⁸ Mais adiante, Hückel utilizou esta aproximação para estudar a estrutura eletrônica do benzeno^{29,30} propondo que a mesma consistia de uma rede de ligações σ e os elétrons π ocupando três orbitais moleculares deslocalizados por toda a molécula. Este estudo permitiu o entendimento da estabilidade extra da molécula de benzeno quando comparada com três ligações duplas isoladas, a chamada energia de deslocalização. O modelo semiempírico HMO foi estendido para o estudo de moléculas com ligações duplas conjugadas e serviu de base para as chamadas regras de Hückel que preveem a estabilidade de moléculas aromáticas contendo $4n+2$ elétrons π . Em 1963, Road Hoffmann ampliou o método de Hückel no que é conhecido como Extended Hückel Molecular Orbital Theory (EHMO)³¹ para moléculas orgânicas em geral, não apenas as planares. Este método proporcionou o entendimento da reatividade e estabilidade de vários compostos orgânicos e serviu de base para o estabelecimento das regras de Woodward-Hoffmann para a estereoquímica e as reações pericíclicas,³² que teve como precursora a teoria dos orbitais moleculares de fronteira, proposta por Kenich Fukui.³³ Este método EHMO ainda é utilizado com grande sucesso para explicar interações entre orbitais presentes nas reações orgânicas.

A teoria de orbitais moleculares também foi amplamente beneficiada pelos avanços tecnológicos e metodológicos ocorridos no final dos anos 1940 e no início de 1950. Na parte tecnológica podemos citar o surgimento do primeiro computador digital eletrônico de grande escala no mundo, o ENIAC (Electronic Integrator and Computer). Este computador foi criado pelos Estados Unidos para fins bélicos durante a segunda guerra mundial e entrou em funcionamento em 1946.³⁴ Quatro anos mais tarde foi desenvolvido o UNIVAC (Universal Automatic Computer) que foi o primeiro computador comercial fabricado nos Estados Unidos e comercializado em 1951.³⁵ Nesta mesma época ocorreu um avanço metodológico importante quando Clemens Roothann publicou seu artigo intitulado “New Developments in Molecular Orbital Theory” onde propôs expandir os orbitais atômicos em um conjunto de base de funções matemáticas, as chamadas funções de base, gerando um procedimento baseado em matrizes e abrindo caminho para a implementação da teoria de orbitais moleculares em computadores.³⁶ Em 1954, um outro avanço metodológico importante foi o aparecimento do FORTRAN (Formula Translation), a primeira linguagem de programação científica de alto nível, desenvolvida por uma equipe da IBM liderada por John W. Backus em 1953.³⁷ Estes avanços permitiram a implementação, principalmente, da Teoria

de Orbitais Moleculares no formalismo Hartree-Fock-Slater em computadores e contribuiu enormemente para a consolidação da área de Química Quântica computacional.

Na década de 1960, tivemos um outro avanço teórico importante para o estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Em 1964, Walter Kohn e Pierre Hohenberg desenvolveram as bases teóricas formais para a Teoria do Funcional de Densidades (DFT)³⁸ e, um ano depois, Kohn e Lu Sham desenvolveram as bases para os cálculos de estrutura eletrônica utilizando a DFT.³⁹ Neste método, a variável principal é a densidade eletrônica do sistema, que é um observável e depende somente de 3 coordenadas espaciais, ao contrário da função de onda, que depende de três coordenadas espaciais para cada elétron. Duas décadas depois, Erich Runge e Eberhard Gross desenvolveram a versão dependente do tempo da DFT, a chamada TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory).⁴⁰ A DFT é hoje o método de escolha para estudo de materiais, sistemas biológicos e demais sistemas moleculares com elevado número de átomos, devido ao seu “custo computacional” e à precisão dos resultados. O reconhecimento das contribuições dos estudos envolvendo estrutura eletrônica e seus impactos na ciência vem em 1998 com o Prêmio Nobel de Química concedido a Walter Kohn por sua contribuição no desenvolvimento formal da DFT e a John Pople por seu desenvolvimento de métodos computacionais na Química Quântica. A implementação computacional dos métodos para cálculos em estrutura eletrônica teve um impacto importante em todas as áreas da ciência, permitindo hoje o planejamento teórico de novos materiais, novos fármacos, dispositivos para armazenamento de energia, aplicações em catálise, nanotecnologias, bioquímica/biofísica, sistemas de interesse ambiental, espectroscopias, entre outras possibilidades. Para se ter uma ideia do impacto dos estudos de estrutura eletrônica no desenvolvimento da ciência, a Figura 3 mostra o número de artigos publicados envolvendo este tipo de estudo, fazendo uma pesquisa básica no banco de dados Web of Science com as palavras-chave: “ab initio or DFT or Density Functional Theory or Electronic Structure Calculations or Theoretical Calculations”. Obtemos um total de 950.571 artigos (que, a nosso ver, é um número subestimado!) e podemos ver que as aplicações estão em todas as áreas da química, como mostrado na Figura 4. Como se pode ver, a área tomou um grande impulso a partir da década de 1980, quando começaram a surgir os chamados supercomputadores, como o Cray X-MP.⁴¹ Nesta mesma época, vários programas para cálculos de estrutura eletrônica começaram a se popularizar, como por exemplo o Gaussian,⁴² o GAMESS-US⁴³ e o MOPAC.⁴⁴ Atualmente, temos vários programas que implementam a DFT, MO e VB e que são utilizados em diferentes áreas da ciência. Um sumário de alguns destes programas pode ser visto na Figura 5. Por tudo que foi dito aqui, podemos ver que é inegável a grande contribuição que estas teorias, fundamentadas na mecânica quântica, deram para o avanço da ciência e, em particular, da química.

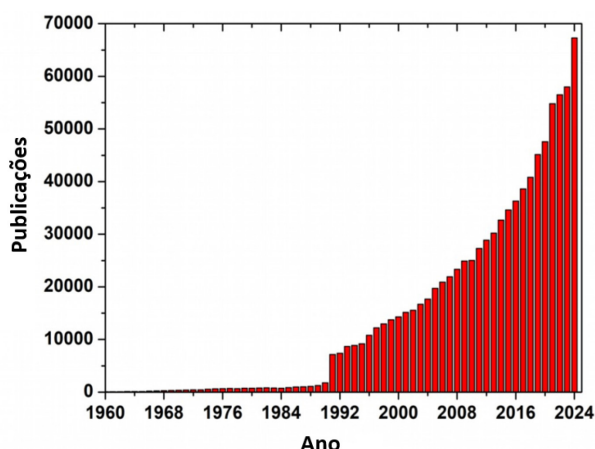


Figura 3. Número de publicações de artigos científicos ao longo dos anos contendo cálculos de estrutura eletrônica. Fonte: Web of Science

3. Fenômenos Quânticos e os Impactos na Química

Após cem anos do estabelecimento da mecânica quântica, é fácil reconhecer que o alicerce da química é o estudo da matéria e suas transformações, o que torna inegável a profunda revolução que o entendimento sobre a estrutura e o comportamento de partículas, átomos, moléculas e sólidos significou para a ciência química como um todo. Os avanços da química pré-século XX ocorreram em meio ao completo desconhecimento das propriedades microscópicas dessas entidades. Os avanços realizados foram pautados em observações de fenômenos de natureza macroscópica, e as teorias eram, em sua maioria, heurísticas, baseadas em analogias.⁴⁵ Com o gradual avanço da Química Quântica, como mostrado acima, muitos fenômenos puderam ser compreendidos, o que levou a um

entendimento mais amplo da química como um todo. Alguns fenômenos, como a interação luz-matéria, o confinamento de partículas e o tunelamento, são responsáveis por diversos desdobramentos que vão desde reações bioquímicas até o desenvolvimento de materiais cada vez mais tecnológicos, com propriedades amplamente customizáveis. A seguir, são reunidos alguns exemplos desses fenômenos, bem como algumas aplicações e descobertas a fim de ilustrar a imensurável importância do desenvolvimento da mecânica quântica e, conseqüentemente, da química quântica.

3.1. Espectroscopia

A origem da espectroscopia remonta ao século XVII, quando *Sir* Isaac Newton propôs-se a determinar a origem das cores por meio do estudo da natureza da luz. Em 1666, Newton arquitetou um experimento simples que abriria uma janela para a investigação da natureza da luz, bem como marcaria o início do estudo de espectros da luz solar, fundando, assim, o campo da ciência espectroscópica.

Em 1859, Kirchhoff propôs a teoria da absorção e emissão para explicar as linhas escuras do espectro da luz solar estudadas por Joseph von Fraunhofer (Figura 6). Essa teoria propunha que qualquer substância capaz de emitir luz em determinado comprimento de onda também seria capaz de absorvê-la no mesmo comprimento de onda. Dessa forma, ele concluiu que as linhas escuras no espectro se deviam às substâncias na atmosfera solar que absorveriam a luz correspondente a determinados comprimentos de onda. De fato, essa era uma teoria muito próxima do fenômeno de absorção e de excitação de átomos e moléculas, amplamente conhecidos hoje.⁴⁶ É interessante perceber que, embora a teoria atômica estivesse ganhando forma à época, os conceitos que viriam a formar a teoria quântica ainda não haviam sido formulados. A teoria de Kirchhoff abriu



Figura 4. Número de artigos publicados por área de concentração envolvendo aplicação de cálculos de estrutura eletrônica. Fonte: Web of Science



Figura 5. Exemplo de softwares capazes de executar cálculos de mecânica quântica para diversas aplicações em química e física



Figura 6. Joseph von Fraunhofer demonstrando o espectroscópio. À esquerda, Joseph von Utzschneider, e à direita, Georg Friedrich von Reichenbach. Fotogravura de uma pintura de Richard Wimmer. Fonte: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fraunhofer_spectroscope.JPG, domínio público

espaço para investigações e análises químicas, levando à descoberta de novos átomos, como o célio e o rubídio.⁴⁷ O hélio também foi descoberto a partir da observação de linhas espectrais durante um eclipse solar, tendo sido o primeiro elemento descoberto no meio interestelar antes mesmo de ser detectado na Terra.⁴⁸ Em 1885, J. J. Balmer foi capaz de observar o espectro de linhas do hidrogênio.⁴⁹

Todos esses experimentos iniciais, desde o século XVII, originados das pesquisas de Newton, até a observação e a descoberta de novos elementos por meio dos espectros de linha, indicavam que os átomos não emitiam um espectro completo e contínuo, mas que cada elemento possuía um espectro único, formado por linhas em frequências específicas. Essas descobertas fomentaram a ideia de que a espectroscopia poderia viabilizar o entendimento da estrutura atômica. Balmer⁴⁹ e, posteriormente, Rydberg⁵⁰ publicaram cálculos e relações matemáticas que explicavam e previam as linhas do espectro de hidrogênio. Em 1913, Niels Bohr propôs que os elétrons —recentemente descobertos por J.J.

Thompson — existiam em estados estacionários de energia constante e poderiam ser promovidos de um estado para outro pela absorção ou emissão de luz correspondente à diferença de energia entre os dois estados. Portanto, Bohr conseguiu racionalizar os espectros atômicos com as novas teorias propostas por Planck e Einstein.⁹ Dessa forma, quaisquer interações entre luz e matéria levando à absorção, emissão e espalhamento passaram a ser compreendidas e estudadas sob o ponto de vista da espectroscopia,⁴⁸ que é a manifestação mais clara de fenômenos quânticos e que está associada à estrutura da matéria.

A espectroscopia moderna é capaz de compreender e descrever os diferentes fenômenos decorrentes da interação luz-matéria em diversas regiões do espectro eletromagnético, como mostrado na Figura 7. Muitas das técnicas espectroscópicas são utilizadas na análise e descrição de problemas químicos. Em especial, destacam-se a espectroscopia no infravermelho (IV) e Raman, a espectroscopia no ultravioleta/visível (UV-Vis) e a ressonância magnética nuclear (RMN).

3.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Raman

Ambas as técnicas espectroscópicas de infravermelho (IV) e Raman são caracterizadas por utilizarem radiação na região entre 14000 cm^{-1} e 10 cm^{-1} , distribuída entre IV próximo, médio e distante. A radiação eletromagnética dessa região do espectro interage com a matéria de forma que sua absorção por sistemas químicos leva à vibração molecular em modos normais e é amplamente utilizada, entre outras coisas, como técnica analítica para a identificação de compostos e grupos funcionais. A versatilidade dessas técnicas também permite que amostras sejam analisadas tanto no estado sólido quanto no líquido e no gasoso.⁵¹

Além de sua utilização como técnica de caracterização aplicada a compostos orgânicos e inorgânicos, tanto o Raman quanto a espectroscopia no IV são amplamente utilizados na indústria cosmética e farmacêutica, bem como na ciência forense e na caracterização e identificação de pigmentos em obras de arte.^{51,52} Uma grande vantagem dessas técnicas é a possibilidade de realizar análises *in situ* sem destruir a amostra. Por exemplo, Hernanz e colaboradores utilizaram essa estratégia para investigar a composição química e caracterizar crostas interestratificadas com pinturas pré-históricas preservadas em abrigos de arte rupestre a céu aberto.⁵³ Eles investigaram cinco sítios de arte rupestre no leste da Península Ibérica utilizando espectroscopia micro-Raman *in situ* e espectroscopia por transformada de Fourier no IV por refletância difusa, aliadas a técnicas de raios X e microscopia. Eles foram capazes de identificar gesso, calcita, argila, dolomita, α -quartzo, anatase e hematita na superfície dos painéis de pintura ou em camadas estratificadas nas crostas. Hematita e carbono amorfo foram detectados em pictogramas vermelhos e pretos, respectivamente.⁵³ Um outro exemplo da versatilidade dessas técnicas foi demonstrado por meio da espectroscopia no infravermelho por transformada de

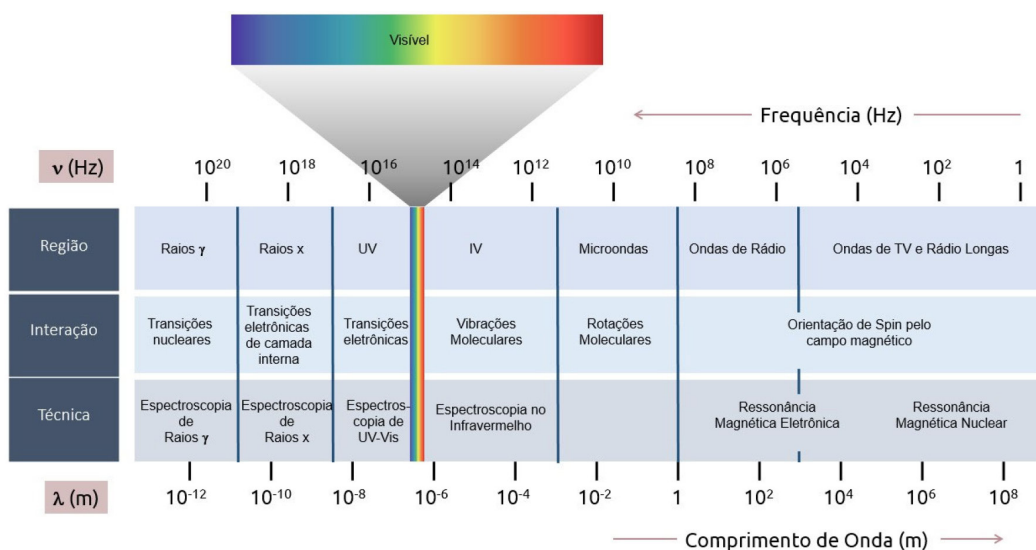


Figura 7. Espectro eletromagnético distribuído em suas diferentes regiões com base nas interações com a matéria e as técnicas espectroscópicas modernas associadas

Fourier com refletância total atenuada (ATR-FTIR) na caracterização de materiais artísticos e de seus processos de degradação em pinturas na parede exterior da igreja principal do Mosteiro de Rila, na Bulgária.⁵⁴ A Figura 8 mostra parte da pintura de Santa Sofia e o espectro de ATR-FTIR do pigmento amarelo. Foi possível identificar a composição como uma mistura de oxalato, calcita, gipso e amarelo ocre. No mesmo trabalho, são apresentadas outras análises de pigmentos azul, rosa, vermelho e preto, que revelam que os pigmentos usados nas pinturas dos murais da igreja da Natividade de Maria, no Mosteiro de Rila, na galeria externa, são semelhantes aos do interior: ocre amarelo e vermelho, terra verde, vermelhão, múnio, ultramarino e verde-esmeralda. Porém, nas pinturas externas, os efeitos de degradação são muito mais visíveis devido à chuva, poluição atmosférica e microbiológica. A comparação com outras pinturas ortodoxas da região balcânica e da atual Turquia indica que a decoração segue a tradição pós-bizantina, mas

incorpora novos materiais decorrentes do desenvolvimento industrial do século XIX.⁵⁴

A espectroscopia Raman é hoje uma importante técnica para a análise de materiais, especialmente, compostos nanoestruturados de carbono. Por exemplo, Jorio e colaboradores⁵⁵ utilizaram a técnica de nano-Raman na investigação de grafeno em bicamada torcida, que é formado ao girar levemente uma das camadas de grafeno sobre a outra, criando uma rede periódica que modifica suas propriedades eletrônicas e vibracionais. Nestes estudos, com base em um modelo atomístico, foi possível avaliar a densidade local de estados eletrônicos e vibracionais, evidenciando a importância dos pontos topológicos nas propriedades do material, especialmente em pequenos ângulos de torção. Esses resultados representam um avanço importante na compreensão dos efeitos relacionados a fônons em escalas atômicas e nanométricas, como os efeitos de Jahn–Teller e o pareamento eletrônico tipo Cooper, e

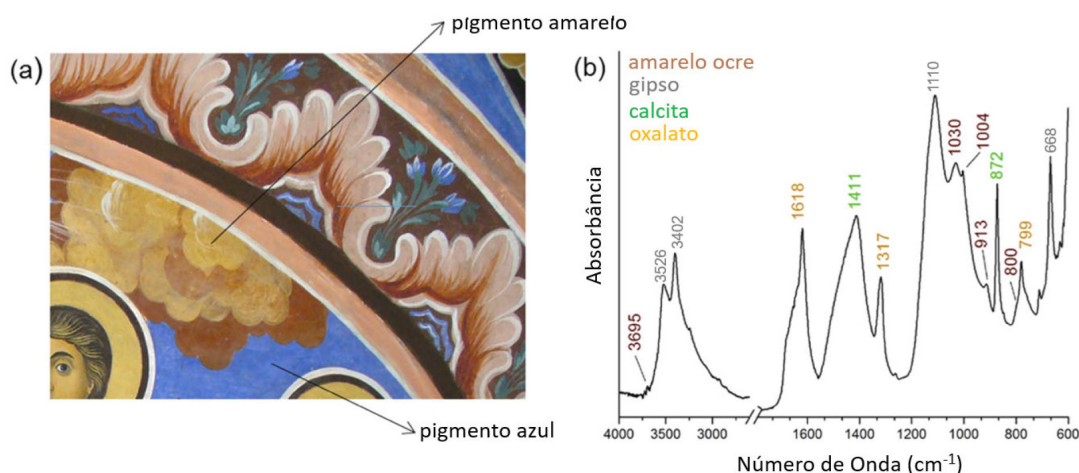


Figura 8. (a) Pigmentos azuis e amarelos da imagem de Santa Sofia e suas filhas. (b) Espectro ATR-FTIR do pigmento amarelo. Reproduzido com permissão da referência⁵⁴ sob o *Creative Commons Attribution 4.0 International License* (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

contribuem para o desenvolvimento e caracterização de dispositivos na área emergente da *twistrônica*.⁵⁵

3.1.2. Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica que utiliza radiação eletromagnética na faixa das frequências de ondas de rádio (de 4 MHz a 900 MHz). Essa técnica é baseada na reorientação de núcleos atômicos com spins nucleares diferentes de zero sob o efeito de um campo magnético externo.⁵⁶ A RMN é uma técnica bastante aplicada em várias áreas da química, como análise e resolução de estruturas de compostos orgânicos e inorgânicos, monitoramento de reações químicas,^{57,58} materiais e catálise em estado sólido,⁵⁹ química supramolecular,⁶⁰ elucidação de estruturas de biomoléculas,⁶¹ bem como mapeamento da dinâmica e cinética de proteínas.⁶²

Neste último caso, por exemplo, a técnica tem sido aplicada no estudo de mecanismos de ação de vírus do gênero Flavivírus responsáveis por doenças tropicais negligenciadas (DTN) como a dengue, a Zika e a febre amarela. Moraes *et al.* investigaram o domínio III da proteína E do vírus da dengue (DIII), responsável pelo reconhecimento de receptores celulares e por rearranjos estruturais necessários à infecção viral.⁶³ Neste trabalho, eles investigaram vários aspectos estruturais do DIII e sua relevância tanto para o mecanismo de infecção pelo vírus da dengue quanto para o reconhecimento de anticorpos, por meio de estudos de dinâmica de proteína por RMN. Foi observado, por exemplo, a troca conformacional no DIII isolado em regiões importantes para o empacotamento de dímeros da proteína E na superfície do vírus, que foi associada ao desprendimento parcial do DIII dos outros domínios da proteína E, o que é necessário para alcançar a fusão com as membranas celulares do hospedeiro e expor os epítomos de muitos anticorpos anti-DIII.⁶³

3.1.3. Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) (aproximadamente entre 200 e 750 nm) está associada à excitação eletrônica de compostos contendo grupos cromóforos. Dessa forma, a espectroscopia na região do UV-Vis é amplamente utilizada na identificação de grupos

funcionais e até mesmo de moléculas, devido à absorção e emissão de energia, o que leva à transição entre níveis eletrônicos, observada em bandas específicas do espectro. As transições eletrônicas promovidas pela radiação no UV-Vis têm sido utilizadas não apenas na identificação de grupos cromóforos, mas também na quantificação de compostos, identificação de impurezas, análise da cinética de reações químicas e enzimáticas,⁶⁴ e estudos mecanísticos.⁶⁵⁻⁶⁷ Por exemplo, Meadows *et al.* empregaram a espectroscopia UV-Vis na elucidação do mecanismo e da cinética de reações que classificaram como *Declick reaction*.⁶⁶ A reação *click* entre um derivado do ácido de Meldrum e aminas e tióis inicialmente observada em meio aquoso sob condições amenas foi revertida com o uso de ditiotreitol (DTT). Os espectros de UV-Vis com resolução temporal da reação *declick* de vários derivados de anilina mostram que o desacoplamento dos grupos funcionais é uma reação em várias etapas, na qual o grupo DTT é ligado antes da saída do grupo anilina. O estudo também determinou que as etapas de reação possuíam diferentes ordens cinéticos.⁶⁶

A interação luz-matéria na região do UV-Vis não é usufruída apenas do ponto de vista espectroscópico como técnica de análise química, mas também tem sido amplamente aplicada como força motriz de reações químicas, fenômenos de interação e de transporte de energia. Uma das grandes aplicações de reações e interações fotoinduzidas nas ciências médicas atualmente é a Terapia Fotodinâmica (TFD) aplicada ao tratamento de câncer.⁶⁸⁻⁷¹ O fotossensibilizador (PS) é a espécie central dessa técnica e consiste em um composto químico com propriedades fotofísicas bem definidas. Ao ser administrado ao paciente, o PS é distribuído no organismo e, após um período de incubação, é majoritariamente acumulado na região cancerosa, que é posteriormente irradiada com um laser de comprimento de onda específico para a excitação do PS, o que ocorre na região do UV-Vis (Figura 9). A excitação do PS localmente leva ao desencadeamento de reações de transferência de elétrons (ET) ou transferência de energia (EnT) entre o PS e o meio ao seu redor, levando à produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) que reagem com biomoléculas das células cancerosas, como, por exemplo, o DNA, culminando na apoptose celular. Muitos complexos

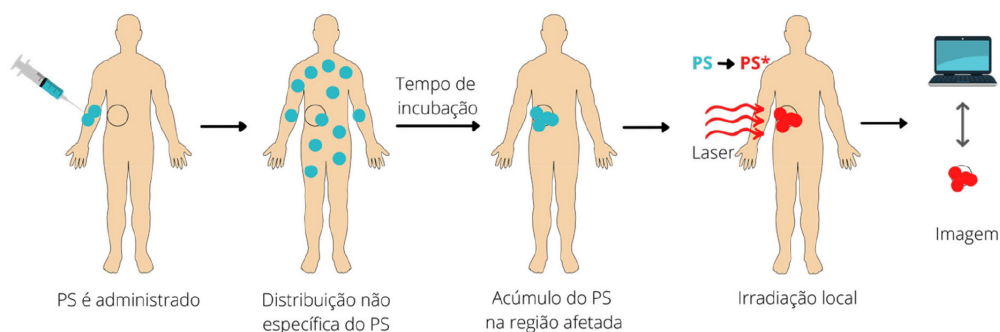


Figura 9. O princípio da Terapia Fotodinâmica (TFD). O fotossensibilizador (PS) é administrado e distribuído no corpo do paciente. Após um período de incubação, o PS é acumulado na área afetada e é irradiado com laser de comprimento de onda adequado. Adaptado da referência⁷⁶

de metais de transição, bem como porfirinas e corantes orgânicos, têm sido amplamente estudados e empregados na TFD.^{72,73} Em 2023, a TFD foi incorporada ao Sistema Único de Saúde (SUS) no Brasil para tratamento de câncer de pele basocelular utilizando uma tecnologia completamente desenvolvida pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo.^{74,75}

3.2. Confinamento quântico

Quando elétrons são aprisionados em regiões de dimensões nanométricas, níveis de energia quantizados surgem. Este fenômeno é conhecido como confinamento quântico, que usualmente é introduzido nos cursos de química quântica como o problema da partícula na caixa ou no poço de potencial. A resolução exata da equação de Schrödinger leva à solução da função de onda e aos níveis energéticos bem definidos.⁷⁷ Interessantemente, o confinamento quântico deixou de ser apenas um método de modelagem a partir da descoberta de derivados de fulereno. A partir de então, efeitos de confinamento quântico vêm sendo explorados em áreas como nanomateriais, pontos quânticos (Quantum Dots), semicondutores, elétrons em filmes finos, partículas em nanofios ou mesmo nêutrons aprisionados em armadilhas magnéticas ou gravitacionais.⁷⁷

3.2.1. Pontos quânticos ou quantum dots

Talvez a manifestação deste fenômeno de confinamento quântico que teve maior impacto na química tenha ocorrido por meio do desenvolvimento de pontos quânticos, ou quantum dots (QDs), que são nanopartículas semicondutoras com propriedades óticas e eletrônicas regidas pelo confinamento. Os QDs foram sintetizados como CuCl em matriz de vidro por Onushchenko e Ekimov em 1981, que foram os primeiros a reportar os efeitos quânticos decorrentes do tamanho. O mesmo efeito também foi reportado por Louis E. Brus em 1982, a partir do preparo de CdS em suspensão coloidal. Mais tarde, em 1993, Mounji Bawendi e colaboradores desenvolveram um método para a síntese controlada e reproduzível de QDs com tamanho definido e alta qualidade ótica. Ekimov, Bawendi e Brus foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química em 2023 pela descoberta e síntese de Quantum Dots.⁷⁸

QDs possuem dimensões e número de átomos variáveis, que vão desde os níveis atômico e molecular até materiais volumosos, com *band-gaps* que dependem de vários fatores. Uma das propriedades mais intrigantes dos QDs é a sua variação na absorção ótica, nas energias de excitação e de recombinação de par elétron-buraco, a depender do tamanho das partículas. Muitas outras propriedades dos QDs, como formato, defeito, impurezas e cristalinidade, também influenciam as propriedades dessas nanopartículas. Entretanto, as propriedades moduladas devido ao tamanho ocorrem, entre outras coisas, por efeito de confinamento quântico, fazendo com que os QDs exibam variação na cor de emissão com o tamanho da partícula. Para variações

entre 1 e 10 nm, é observado um deslocamento batocrômico progressivo, abrangendo a emissão no azul (partículas menores) até a emissão no vermelho (partículas maiores).⁷⁹ À medida que o tamanho dos QDs diminui, os efeitos do confinamento quântico ficam mais pronunciados. Isso significa que o par elétron-buraco tem seu movimento limitado ao espaço do QD. Nos sólidos grandes, a energia mínima para criar um par elétron-buraco define o *band-gap*. Mas, em QDs, como o espaço é reduzido, essa energia é elevada, o que faz com que o *band-gap* fique cada vez maior e leva ao deslocamento hipsocrômico da banda de emissão.

Os QDs têm sido amplamente aplicados em diferentes áreas como informação quântica, células solares, displays, entre outros. Na verdade, os quantum dots estão presentes em várias tecnologias que usamos no nosso cotidiano, como se vê na Figura 10. Mais recentemente, os QDs têm sido explorados como potenciais agentes terapêuticos, em bioimagem, *drug-delivery* e sensores.⁸⁰ Por exemplo, Zhang *et al.* desenvolveram QDs funcionalizados com dopamina para uso em um imunoenensaio mediado por reações redox, visando detectar o biomarcador de câncer α -fetoproteína (AFP) em amostras de soro humano. Foram produzidos QDs de CdSe/ZnS de 12 nm, funcionalizados com dopamina na superfície dos QDs via grupo sulfidril. No imunoenensaio indireto de fluorescência mediada por redox (RMFIA), a enzima tirosinase foi usada para catalisar a oxidação da dopamina na superfície dos QDs, o que causou supressão da fluorescência na presença do analito AFP. O método permitiu detectar concentrações de AFP tão baixas quanto 10 pM, o que evidencia grande potencial como técnica rápida e sensível.⁸¹ Os QDs oferecem muitas vantagens em relação aos tradicionais compostos orgânicos e inorgânicos fluorescentes. Eles apresentam uma maior janela de excitação, bandas de emissão mais estreitas e amplo deslocamento de Stokes. Também apresentam resistência maior ao efeito de *photobleaching* — um efeito que leva à degradação do composto, levando a uma menor eficiência de fluorescência.⁸⁰

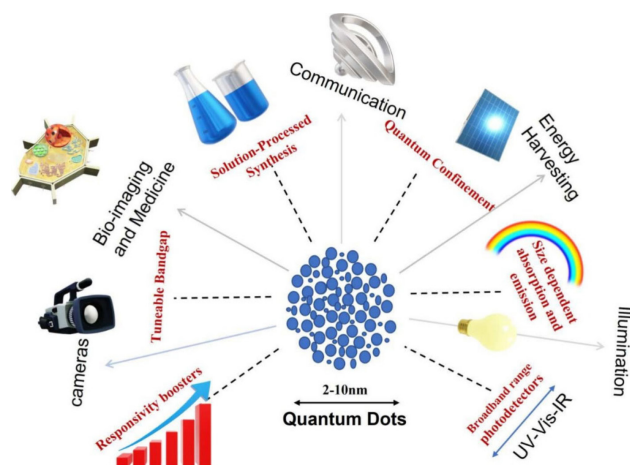


Figure 10. Representação esquemática de algumas aplicações dos quantum dots. Reproduzido com permissão da referência.⁸² Copyright © 2025 American Chemical Society

3.2.2. Catálise

Muitas reações importantes estão associadas ao uso de catalisadores. Reações de fixação de carbono para remoção de CO_2 atmosférico, por exemplo, podem gerar produtos de alto valor agregado, além de contribuir para a solução de problemas ambientais e energéticos. Entretanto, tais reações são catalisadas por metais nobres, como a platina (Pt), o que limita sua aplicação em larga escala. Reações de degradação e posterior remoção de poluentes orgânicos presentes em ambientes aquáticos são outro exemplo de reações de extrema importância que ocorrem a partir da utilização de persulfatos como catalisadores. Entretanto, problemas de lixiviação de metais estão associados à utilização desse catalisador, gerando poluição. Os Single-Atom Catalysts (SACs) surgiram em 2011 como uma nova classe de catalisadores heterogêneos com propriedades catalíticas melhores.⁸³ Os SACs são catalisadores formados por átomos ou íons isolados, depositados ou quimicamente ligados de forma homogênea a uma superfície, ao contrário dos catalisadores formados por nanoclusters. Dessa forma, a eficiência catalítica é aumentada devido, entre outras coisas, à maior área superficial. Também foi observado que o confinamento desses átomos em espaços nanométricos pode influenciar significativamente as propriedades dos SACs (Figura 11)^{84,85} através da alteração da estrutura eletrônica do material, gerando efeitos como o de transporte de carga e aumentando a performance catalítica.

O confinamento cria um ambiente reacional que age como um nano-reator, alterando os fatores cinéticos de absorção e dessorção de reagentes e produtos, entalpia e entropia de estados de transição, bem como fatores termodinâmicos.⁸⁶ Por exemplo, a reação de degradação do *p*-clorofenol a partir do catalisador de Fe_1/CN confinado em superfícies defeituosas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresenta tolerância para uma faixa maior de pH e é mais resistente a interferências do meio.⁸⁷ Também foi observado um aumento no potencial

catalítico para reações de oxidação de álcoois a partir de um catalisador de Pt_1/RuO_2 , em que o efeito de confinamento se deu através da ocupação de sítios vacantes de rutênio pela platina.⁸⁸ Além desses, muitos outros exemplos de modificações e melhorias nas propriedades e nos processos catalíticos, devido a efeitos quânticos causados pelo confinamento geométrico, podem ser encontrados na literatura.⁸⁹⁻⁹¹

3.3. Tunelamento quântico

O tunelamento quântico, ou apenas tunelamento, foi descoberto e descrito pelo físico Hund em 1927⁹² e, subsequentemente, utilizado por Gamow⁹³ e Gurney e Condon⁹⁴ em trabalhos independentes, para estudar o processo de decaimento α de núcleos atômicos. O tunelamento é um fenômeno quântico em que uma partícula, por exemplo, um elétron ou um átomo, atravessa uma barreira de potencial com energia superior à sua (Figura 12). Tal efeito está intimamente relacionado à propriedade ondulatória da matéria proposta por de Broglie. O tunelamento é um efeito probabilístico em que quanto menor a partícula e menor a largura do potencial a ser atravessado, maior é a probabilidade do efeito de túnel ocorrer.⁹⁵

Interessantemente, no exato momento em que os autores escrevem este artigo, a academia de ciências sueca acaba de agraciar o trio de físicos americanos John Clarke, Michel H. Devoret e John M. Martin com o Prêmio Nobel de Física pelo descobrimento do tunelamento quântico macroscópico e da quantização em circuitos elétricos.⁹⁶ De acordo com a academia, “seus experimentos em um chip revelaram a física quântica em ação”. Esta descoberta impulsionou o desenvolvimento de tecnologias quânticas, como computadores quânticos, criptografia quântica e sensores quânticos. O tunelamento é um fenômeno bastante presente em química, relacionado à velocidade de

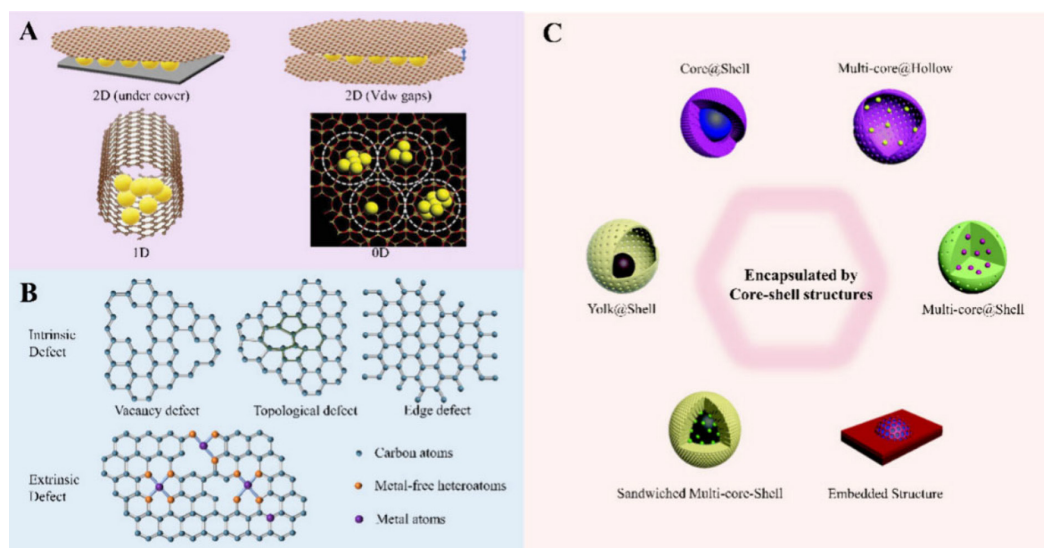


Figura 11. Características do confinamento. (A) Plataformas de confinamento. (B) Tipos de defeitos de materiais. (C) Tipos de core-shell. Reproduzido com permissão da referência.⁸⁴ Copyright © 2024 American Chemical Society

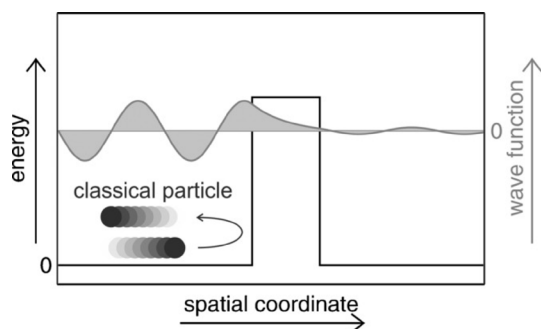


Figura 12. Comportamento da função de onda durante o tunelamento através de uma barreira retangular. Reproduzido com permissão da referência.⁹⁵ Copyright © 2016 John Wiley & Sons, Inc

reações químicas e ao cruzamento de barreiras térmicas.⁹⁷ Ao assumir-se uma barreira retangular, a probabilidade de tunelamento passa a modificar a função de onda da partícula por um fator proporcional a $\exp(-x\sqrt{mE^\ddagger})$, em que x° corresponde à largura da barreira, E^\ddagger é a altura da barreira energética e m° é a massa da partícula.⁹⁷ É notório que, dentre as três variáveis, x° exerce a maior influência sobre a probabilidade de tunelamento, o que demonstra a importância do formato da barreira. Dessa forma, é possível traçar um paralelo com a equação de Arrhenius, na qual E^\ddagger é a variável mais importante. Assim, é interessante notar que o efeito túnel é mais relevante em baixas temperaturas, em que a transição térmica entre o reagente e os produtos será menos pronunciada.^{95,97} A dependência da probabilidade sobre a massa da partícula para efeitos de tunelamento também leva a efeitos isotópicos cinéticos (EIC) significativos, embora, em temperatura ambiente, o tunelamento de átomos seja mais relevante para o hidrogênio. O EIC ocorre quando a substituição de um ou mais átomos de um reagente por seus isótopos altera a velocidade da reação química. Essa técnica está amplamente associada ao estudo da cinética de reações químicas e a determinação de sua etapa lenta.⁹⁷

3.3.1. Tunelamento quântico em bioquímica, reações orgânicas e catálise

Processos biológicos, em geral, ocorrem à temperatura ambiente, onde o tunelamento de átomos é mais frequente para átomos de hidrogênio. Muitas reações enzimáticas são caracterizadas por uma ou mais etapas de transferência de hidrogênio, seja na forma de próton (PCET: *Proton-Coupled Electron Transfer*), de hidreto ou hidrogênio radicalar. Muitos trabalhos experimentais já demonstraram que uma grande parte dessas transferências de hidrogênio ocorre através de tunelamento quântico, apresentando altos valores de EIC para a razão H/D. Dentre as enzimas mais propensas a esse fenômeno estão as α -cetoglutarato dioxigenases, as amino-desidrogenases e as lipoxigenases.^{98–103} Também é possível quantificar o efeito de tunelamento em sistemas biológicos através de estudos computacionais, especialmente através de métodos de QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics).^{104,105} Em alguns trabalhos, tanto resultados experimentais como

dados computacionais foram utilizados para determinar o fenômeno de tunelamento, como é o caso da enzima dihidrofolato redutase, em que, curiosamente, os dados de IEC se mostraram independentes da temperatura.^{106–108} O efeito da temperatura nos valores de H/D para IEC de enzimas tem sido amplamente estudado, demonstrando, na maioria dos casos, uma dependência bastante reduzida, principalmente quando se considera o pequeno intervalo de temperatura normalmente encontrado em meios biológicos. Embora o tunelamento quântico esteja presente em uma ampla gama de reações enzimáticas, raramente algum efeito catalítico é observado nesses casos.

O tunelamento quântico também está presente em reações orgânicas, especialmente em etapas de rearranjo. Nesses casos, o tunelamento será favorecido não apenas para átomos mais leves, como o caso do hidrogênio, mas também pela distância entre os átomos envolvidos, uma vez que a largura da barreira a ser tunelada também está diretamente ligada à probabilidade de ocorrência do fenômeno.⁹⁵

Grupos carbeno, em que um átomo de carbono possui um par de elétrons não-ligado, são bastante propensos a rearranjos devido à sua instabilidade relativa a outros átomos e grupos funcionais. Alguns carbenos como o hidroxycarbeno, o metilidroxycarbeno e o fenilidroxycarbeno são instáveis mesmo a temperaturas criogênicas. O metilidroxycarbeno, em particular, é capaz de se rearranjar culminando em dois produtos diferentes: o álcool vinílico e o acetaldeído (Figura 13). Enquanto o ácido vinílico é preferencialmente formado em altas temperaturas, o acetaldeído é o produto mais abundante em baixas temperaturas. É interessante ressaltar que, na primeira reação, a barreira energética é menor do que na segunda. Entretanto, a segunda barreira é mais estreita, indicando que o acetaldeído será formado a partir do rearranjo por tunelamento do átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio, enquanto, em altas temperaturas, a superação da barreira energética para a formação do álcool vinílico é mais facilmente atingida. O rearranjo do metilidroxycarbeno ilustra satisfatoriamente o conceito de controle de tunelamento para reações químicas proposto por Peter Schreiner, em que, para além do controle cinético e termodinâmico, o controle de tunelamento determina a seletividade da reação em baixas temperaturas.^{109,110}



Figura 13. Esquema de rearranjo do metilidroxycarbeno em álcool vinílico ou acetaldeído a depender das condições de temperatura

O efeito da largura de barreira já havia sido demonstrado anteriormente para a reação de rearranjo do radical 2,4,6-tris-tert-butilfenil para o radical 3,5-bis-tert-butilneofil. A transferência interna do átomo de hidrogênio ocorre a uma distância de 1,34 Å, e o tunelamento é confirmado pelo alto valor de EIC.¹¹¹ O tunelamento quântico pode ser observado

atrelado a muitos outros fenômenos químicos de grande importância para a química orgânica, como, por exemplo, isomeria e racemização. Muitos estudos experimentais e computacionais demonstraram o papel do tunelamento em reações de tautomerismo de moléculas pequenas, racemização em baixas temperaturas, isomeria *cis-trans*, entre outros.¹¹²⁻¹¹⁴

Outro exemplo clássico do efeito de tunelamento é o chamado *Umbrella Effect*, que se refere ao tunelamento do par de elétrons não-ligante de aminas, levando a uma inversão das mesmas em um equilíbrio constante. Esse efeito é responsável pela aquiralidade das aminas. Além disso, esse efeito se mostrou muito mais do que apenas uma quebra de quiralidade, demonstrando efeitos práticos sobre reações químicas e bioquímicas. Um exemplo disso é a reação da enzima dipeptidil-peptidase III humana que hidrolisa dipeptídeos do N-terminal de seus substratos, em que a inversão do nitrogênio da cadeia peptídica participa da etapa lenta da reação.¹¹⁵

O tunelamento quântico não está presente apenas em sistemas orgânicos e meios biológicos, mas também em sistemas inorgânicos e é fundamental em ciclos catalíticos, nos quais algumas etapas reacionais de transferência de hidrogênio apresentam EIC elevado.⁹⁵ Esse efeito já foi observado e reportado para diferentes reações químicas de compostos organometálicos e reações catalíticas homogêneas. Exemplos incluem a inibição de reação mediante a deuteração de complexos de titânio,¹¹⁶ altos valores de EIC para a clivagem homolítica da ligação C-H por complexos de paládio e platina¹¹⁷ e tunelamento em reação de hidroxilação utilizando porfirina de ferro.¹¹⁸

4. Conclusão

Neste artigo, mostramos como a mecânica quântica foi importante para o desenvolvimento da química, proporcionando teorias para o estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas, avanços em várias espectroscopias, planejamento de novos materiais explorando fenômenos quânticos, planejamento de novas moléculas com propriedades farmacológicas, explicação de vários fenômenos não usuais ao longo das reações químicas, entre outros. Vários avanços na química só foram possíveis devido à fundamentação proporcionada pela mecânica quântica. As novas tecnologias quânticas emergentes irão certamente demandar o planejamento de novos materiais e isso, por sua vez, certamente terá outro impacto importante na química. Desta forma, podemos dizer que a mecânica quântica realmente impactou e contribui para o desenvolvimento da química e ainda continuaremos a ver estes impactos no futuro.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

a Fundação para o Desenvolvimento da Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES – Código de financiamento 001) pelo suporte financeiro e pelas bolsas de estudo e pesquisa.

Referências Bibliográficas

1. Site da UNESCO. Disponível em: <<https://quantum2025.org/>>. Acesso em: 08 dezembro 2025.
2. Heisenberg, W.; Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. *Zeitschrift für Physik* **1925**, 33, 879. [Crossref]
3. Born, M.; Heisenberg, W.; Jordan, P.; Zur Quantenmechanik. II. *Zeitschrift für Physik* **1926**, 35, 557. [Crossref]
4. Schrödinger, E.; An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review* **1926**, 28, 1049. [Crossref]
5. Heitler, W.; London, F.; Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik* **1927**, 44, 455. [Crossref]
6. Mulliken, R. S.; The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I. *Physical Review* **1928**, 32, 186. [Crossref]
7. Hund, F.; Zur Deutung der Molekelspektren. IV. *Zeitschrift für Physik* **1928**, 51, 759. [Crossref]
8. Lewis, G. N.; Gilbert Lewis, B. N.; The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 38, 762. [Crossref]
9. Bohr, N.; I. On the constitution of atoms and molecules. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, 26, 1. [Crossref]
10. Langmuir, I.; The arrangement of electrons in atoms and molecules. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 41, 868. [Crossref]
11. Pauling, L.; The Shared-Electron Chemical Bond. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1928**, 14, 359. [Crossref] [PubMed]
12. Pauling, L.; The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society* **1931**, 53, 1367. [Crossref]
13. Pauling, L.; The nature of the chemical bond. II. The one-electron bond and the three-electron bond. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 53, 3225. [Crossref]
14. Pauling, L.; The nature of the chemical bond. III. The transition from one extreme bond type to another. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 54, 988. [Crossref]
15. Pauling, L.; The nature of the chemical bond. Iv. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 54, 3570. [Crossref]
16. Pauling, L.; Wheland, G. W.; The Nature of the Chemical Bond. V. The Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naphthalene and the Hydrocarbon

- Free Radicals. *The Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 362. [Crossref]
17. Pauling, L.; Sherman, J.; The nature of the chemical bond. VI. The calculation from thermochemical data of the energy of resonance of molecules among several electronic structures. *The Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 606. [Crossref]
 18. Pauling, L.; Sherman, J.; The nature of the chemical bond. VII. the calculation of resonance energy in conjugated systems. *The Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 679. [Crossref]
 19. Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press: Ithaca, 1960.
 20. Slater, J. C.; Molecular energy levels and valence bonds. *Physical Review* **1931**, *38*, 1109. [Crossref]
 21. Slater, J. C.; Directed valence in polyatomic molecules. *Physical Review* **1931**, *37*, 481. [Crossref]
 22. Slater, J. C.; Note on molecular structure. *Physical Review* **1932**, *41*, 255. [Crossref]
 23. Mulliken, R. S.; Electronic structures of polyatomic molecules and valence. *Physical Review* **1932**, *40*, 55. [Crossref]
 24. Mulliken, R. S.; Electronic structures of polyatomic molecules and valence. II. General considerations. *Physical Review* **1932**, *41*, 49. [Crossref]
 25. Mulliken, R. S.; Electronic structures of polyatomic molecules and valence. IV. Electronic states, quantum theory of the double bond. *Physical Review* **1933**, *43*, 279. [Crossref]
 26. Mulliken, R. S.; Electronic structures of polyatomic molecules and valence. V. molecules RX_n . *The Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 492. [Crossref]
 27. Mulliken, R. S.; Electronic structures of polyatomic molecules and valence vi. on the method of molecular orbitals. *The Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*, 375. [Crossref]
 28. Hückel, E.; Zur Quantentheorie der Doppelbindung. *Zeitschrift für Physik* **1930**, *60*, 423. [Crossref]
 29. Hückel, E.; Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem - I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. *Zeitschrift für Physik* **1931**, *70*, 204. [Crossref]
 30. Hückel, E.; Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III. *Zeitschrift für Physik* **1932**, *76*, 628. [Crossref]
 31. Hoffmann, R.; An extended Hückel theory. I. Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*, 1397. [Crossref]
 32. Woodward, R. B.; Hoffmann, R.; Stereochemistry of Electrocyclic Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 395. [Crossref]
 33. Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H.; A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics* **1952**, *20*, 722. [Crossref]
 34. Site da Britannica; ENIAC. Disponível em: <https://www.britannica.com/technology/ENIAC>. Acesso em: 08 dezembro 2025.
 35. Site da Britannica; UNIVAC. Disponível em: <https://www.britannica.com/technology/UNIVAC>. Acesso em: 08 dezembro 2025.
 36. Roothaan, C. C. J.; New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics* **1951**, *23*, 69. [Crossref]
 37. Backus, J.; The history of Fortran I, II, and III. *IEEE Annals of the History of Computing* **1998**, *20*, 68. [Crossref]
 38. Hohenberg, P.; Kohn, W.; Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **1964**, *136*, B864. [Crossref]
 39. Kohn, W.; Sham, L. J.; Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133. [Crossref]
 40. Runge, E.; Gross, E. K. U.; Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 997. [Crossref]
 41. Site da Britannica; Seymour Cray. Disponível em: <https://www.britannica.com/biography/Seymour-R-Cray>. Acesso em: 08 dezembro 2025.
 42. Hehre, W. J.; Lathan, W. A.; Ditchfield, R.; Newton, M. D.; Pople, J. A.; Gaussian 70 (Quantum Chemistry Program Exchange). Disponível em: <https://gaussian.com/glossary/g70/>. Acesso em: 08 dezembro 2025.
 43. Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A.; General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry* **1993**, *14*, 1347. [Crossref]
 44. Stewart, J. J. P.; MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. *Journal of Computer-Aided Molecular Design* **1990**, *4*, 1. [Crossref] [PubMed]
 45. Seeman, J. I.; Tantillo, D. J.; Understanding chemistry: from “heuristic (soft) explanations and reasoning by analogy” to “quantum chemistry”. *Chemical Science* **2022**, *13*, 11461. [Crossref]
 46. Kirchhoff, G.; I. On the relation between the radiating and absorbing powers of different bodies for light and heat. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1860**, *20*, 1. [Crossref]
 47. Kirchhoff, G.; Bunsen, R.; Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. *Annalen der Physik* **1860**, *186*, 161. [Crossref]
 48. Thomas, N. C.; The early history of spectroscopy. *Journal of Chemical Education* **1991**, *68*, 631. [Crossref]
 49. Balmer, J. J.; Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs. *Annalen der Physik* **1885**, *261*, 80. [Crossref]
 50. Ph.D., J. R. R.; XXXIV. On the structure of the line-spectra of the chemical elements. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1890**, *29*, 331. [Crossref]
 51. Odularu, A. T.; Worthwhile Relevance of Infrared Spectroscopy in Characterization of Samples and Concept of Infrared Spectroscopy-Based Synchrotron Radiation. *Journal of Spectroscopy* **2020**, *2020*, 8869713. [Crossref]
 52. Delaney, J. K.; Thoury, M.; Zeibel, J. G.; Ricciardi, P.; Morales, K. M.; Dooley, K. A.; Visible and infrared imaging spectroscopy of paintings and improved reflectography. *Heritage Science* **2016**, *4*, 1. [Crossref]
 53. Hernanz, A.; Ruiz-López, J. F.; Madariaga, J. M.; Gavrilenko, E.; Maguregui, M.; De Vallejuelo, S. F. O.; Martínez-Arkarazo, I.; Alloza-Izquierdo, R.; Baldellou-Martínezramón, V.; Viñas-Vallverdú, R.; Rubio I Mora, A.; Pitarch, À.; Giakoumaki, A.; Spectroscopic characterisation of crusts interstratified with prehistoric paintings preserved in open-air rock art shelters.

- Journal of Raman Spectroscopy* **2014**, *45*, 1236. [Crossref]
54. Stamboliyska, B.; Tapanov, S.; Kovacheva, D.; Atanasova-Vladimirova, S.; Rangelov, B.; Yancheva, D.; Velcheva, E.; Stoyanov, S.; Guncheva, M.; Fischer, D.; Lederer, A.; Characterization of art materials and degradation processes in the exterior wall paintings of the main church of Rila Monastery, Bulgaria. *Vibrational Spectroscopy* **2023**, *128*, 103580. [Crossref]
 55. Gadelha, A. C.; Ohlberg, D. A. A.; Rabelo, C.; Neto, E. G. S.; Vasconcelos, T. L.; Campos, J. L.; Lemos, J. S.; Ornelas, V.; Miranda, D.; Nadas, R.; Santana, F. C.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; van Troeye, B.; Lamparski, M.; Meunier, V.; Nguyen, V. H.; Paszko, D.; Charlier, J. C.; Campos, L. C.; Cançado, L. G.; Medeiros-Ribeiro, G.; Jorio, A.; Localization of lattice dynamics in low-angle twisted bilayer graphene. *Nature* **2021**, *590*, 405. [Crossref] [PubMed]
 56. Li, Q.; Xiang, J.; Applications of high-field nuclear magnetic resonance (NMR) in chemical research. *Journal of Magnetic Resonance Open* **2025**, *23*, 100199. [Crossref]
 57. Jeong, H. J.; Min, S.; Baek, J.; Kim, J.; Chung, J.; Jeong, K.; Real-Time Reaction Monitoring of Azide–Alkyne Cycloadditions Using Benchtop NMR-Based Signal Amplification by Reversible Exchange (SABRE). *ACS Measurement Science Au* **2023**, *3*, 134. [Crossref]
 58. Wang, H.; Huang, T.; Granick, S.; Using NMR to Test Molecular Mobility during a Chemical Reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12*, 2370. [Crossref] [PubMed]
 59. Atterberry, B. A.; Wimmer, E. J.; Klostermann, S.; Frey, W.; Kästner, J.; Estes, D. P.; Rossini, A. J.; Structural characterization of surface immobilized platinum hydrides by sensitivity-enhanced ¹⁹⁵Pt solid state NMR spectroscopy and DFT calculations. *Chemical Science* **2025**, *16*, 1271. [Crossref]
 60. Niu, J.; Yu, J.; Wu, X.; Zhang, Y. M.; Chen, Y.; Yu, Z.; Liu, Y.; Host–guest binding between cucurbit[8]uril and amphiphilic peptides achieved tunable supramolecular aggregates for cancer diagnosis. *Chemical Science* **2024**, *15*, 13779. [Crossref]
 61. Wang, G.; Zhang, Z. T.; Jiang, B.; Zhang, X.; Li, C.; Liu, M.; Recent advances in protein NMR spectroscopy and their implications in protein therapeutics research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2014**, *406*, 2279. [Crossref] [PubMed]
 62. Moraes, A. H.; Valente, A. P.; Conformational dynamics and kinetics of protein interactions by nuclear magnetic resonance. *Journal of Magnetic Resonance Open* **2023**, *14–15*, 100093. [Crossref]
 63. Moraes, A. H.; Simonelli, L.; Pedotti, M.; Almeida, F. C. L.; Varani, L.; Valente, A. P.; Antibody Binding Modulates Conformational Exchange in Domain III of Dengue Virus E Protein. *Journal of Virology* **2015**, *90*, 1802. [Crossref] [PubMed]
 64. Brandão, T. A. S.; Richard, J. P.; Orotidine 5'-Monophosphate Decarboxylase: The Operation of Active Site Chains Within and Across Protein Subunits. *Biochemistry* **2020**, *59*, 2032. [Crossref] [PubMed]
 65. Gu, S.; Risse, S.; Lu, Y.; Ballauff, M.; Mechanism of the Oxidation of 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine Catalyzed by Peroxidase-Like Pt Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes: A Kinetic Study. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 450. [Crossref] [PubMed]
 66. Meadows, M. K.; Sun, X.; Kolesnichenko, I. V.; Hinson, C. M.; Johnson, K. A.; Anslyn, E. V.; Mechanistic studies of a “Declick” reaction. *Chemical Science* **2019**, *10*, 8817. [Crossref]
 67. Van Niekerk, D. M. E.; Geswindt, T. E.; Gerber, W. J.; Kinetic UV–Vis Spectroscopic and DFT Mechanistic Study of the Redox Reaction of [OsVIII(OH)(OH)_n]^{n–} (n = 1, 2) and Methanol in a Basic Aqueous Matrix. *Inorganic Chemistry* **2021**, *60*, 782. [Crossref] [PubMed]
 68. van Straten, D.; Mashayekhi, V.; de Bruijn, H. S.; Oliveira, S.; Robinson, D. J.; Oncologic Photodynamic Therapy: Basic Principles, Current Clinical Status and Future Directions. *Cancers* **2017**, *9*, 19. [Crossref] [PubMed]
 69. Bacellar, I. O. L.; Tsubone, T. M.; Pavani, C.; Baptista, M. S.; Photodynamic Efficiency: From Molecular Photochemistry to Cell Death. *International Journal of Molecular Sciences* **2015**, *16*, 20523. [Crossref] [PubMed]
 70. Lange, C.; Bednarski, P.; Photosensitizers for Photodynamic Therapy: Photochemistry in the Service of Oncology. *Curr Pharm Des Current Pharmaceutical Design* **2017**, *22*, 6956. [Crossref] [PubMed]
 71. Dolmans, D. E. J. G. J.; Fukumura, D.; Jain, R. K.; Photodynamic therapy for cancer. *Nature Reviews Cancer* **2003**, *3*, 380. [Crossref] [PubMed]
 72. Pham, T. C.; Nguyen, V. N.; Choi, Y.; Lee, S.; Yoon, J.; Recent Strategies to Develop Innovative Photosensitizers for Enhanced Photodynamic Therapy. *Chemical Reviews* **2021**, *121*, 13454. [Crossref] [PubMed]
 73. Wu, Y.; Li, S.; Chen, Y.; He, W.; Guo, Z.; Recent advances in noble metal complex based photodynamic therapy. *Chemical Science* **2022**, *13*, 5085. [Crossref]
 74. Governo Brasileiro; Terapia fotodinâmica é incorporada no SUS. Disponível em: <<https://www.gov.br/conitec/pt-br/assuntos/noticias/2023/setembro/terapia-fotodinamica-e-incorporada-no-sus>>. Acesso em: 09 dezembro 2025.
 75. Governo Brasileiro; Usuários do SUS com câncer de pele basocelular serão tratados com inovação 100% nacional. Disponível em: <https://www.gov.br/conitec/pt-br/assuntos/noticias/2023/julho/usuarios-do-sus-com-cancer-de-pele-basocelular-serao-tratados-com-inovacao-100-nacional>>. Acesso em: 09 dezembro 2025.
 76. de Souza Bozzi, A.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2025. [Link]
 77. Connerade, J.-P.; Solov'ov, A.; Surdutovich, E.; A Review of Quantum Confinement. *AIP Conference Proceedings* **2009**, *1197*, 1. [Crossref]
 78. Sarma, D. D.; Kamat, P. V.; 2023 Nobel Prize in Chemistry: A Mega Recognition for Nanosized Quantum Dots. *ACS Energy Letters* **2023**, *8*, 5149. [Crossref]
 79. Alivisatos, A. P.; Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* **1996**, *271*, 933. [Crossref]
 80. Wagner, A. M.; Knipe, J. M.; Orive, G.; Peppas, N. A.; Quantum dots in biomedical applications. *Acta Biomaterialia* **2019**, *94*, 44. [Crossref] [PubMed]
 81. Zhang, W. H.; Ma, W.; Long, Y. T.; Redox-Mediated Indirect Fluorescence Immunoassay for the Detection of Disease

- Biomarkers Using Dopamine-Functionalized Quantum Dots. *Analytical Chemistry* **2016**, *88*, 5131. [Crossref] [PubMed]
82. Chauhan, K.; Pandey, A. K.; Bhattacharjee, M.; Quantum Dot-Based Flexible Photodetectors: A Review. *ACS Applied Electronic Materials* **2025**, *7*, 3632. [Crossref]
 83. Qiao, B.; Wang, A.; Yang, X.; Allard, L. F.; Jiang, Z.; Cui, Y.; Liu, J.; Li, J.; Zhang, T.; Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeOx. *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 634. [Crossref] [PubMed]
 84. Fan, X.; Li, D.; Shu, Y.; Feng, Y.; Li, F.; Confinement Effect and Application in Catalytic Oxidation-Reduction Reaction of Confined Single-Atom Catalysts. *ACS Catalysis* **2024**, *14*, 12991. [Crossref]
 85. Zhang, L.; Zhou, M.; Wang, A.; Zhang, T.; Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms. *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 683. [Crossref] [PubMed]
 86. Zhao, T.; Huang, X.; Cui, R.; Han, W.; Zhang, G.; Tang, Z.; Design of confined catalysts and applications in environmental catalysis: Original perspectives and further prospects. *Journal of Cleaner Production* **2023**, *390*, 136125. [Crossref]
 87. Zhang, L. S.; Jiang, X. H.; Zhong, Z. A.; Tian, L.; Sun, Q.; Cui, Y. T.; Lu, X.; Zou, J. P.; Luo, S. L.; Carbon Nitride Supported High-Loading Fe Single-Atom Catalyst for Activation of Peroxymonosulfate to Generate $^{1}O_2$ with 100 % Selectivity. *Angewandte Chemie* **2021**, *60*, 21751. [Crossref] [PubMed]
 88. Zhang, Z.; Liu, J.; Wang, J.; Wang, Q.; Wang, Y.; Wang, K.; Wang, Z.; Gu, M.; Tang, Z.; Lim, J.; Zhao, T.; Ciucci, F.; Single-atom catalyst for high-performance methanol oxidation. *Nature Communications* **2021**, *12*, 1. [Crossref] [PubMed]
 89. Jiao, L.; Zhang, R.; Wan, G.; Yang, W.; Wan, X.; Zhou, H.; Shui, J.; Yu, S. H.; Jiang, H. L.; Nanocasting SiO_2 into metal-organic frameworks imparts dual protection to high-loading Fe single-atom electrocatalysts. *Nature Communications* **2020**, *11*, 1. [Crossref] [PubMed]
 90. Kong, N.; Fan, X.; Liu, F.; Wang, L.; Lin, H.; Li, Y.; Lee, S. T.; Single Vanadium Atoms Anchored on Graphitic Carbon Nitride as a High-Performance Catalyst for Non-oxidative Propane Dehydrogenation. *ACS Nano* **2020**, *14*, 5772. [Crossref] [PubMed]
 91. Xiong, L.; Qi, H.; Zhang, S.; Zhang, L.; Liu, X.; Wang, A.; Tang, J.; Xiong, L.; Tang, J.; Qi, H.; Zhang, S.; Zhang, L.; Liu, X.; Wang, A.; Highly Selective Transformation of Biomass Derivatives to Valuable Chemicals by Single-Atom Photocatalyst Ni/TiO_2 . *Advanced Materials* **2023**, *35*, 2209646. [Crossref]
 92. Hund, F.; Zur Deutung der Molekelspektren. III. - Bemerkungen über das Schwingungs- und Rotationsspektrum bei Molekeln mit mehr als zwei Kernen. *Zeitschrift für Physik* **1927**, *43*, 805. [Crossref]
 93. Gamow, G.; Zur Quantentheorie des Atomkernes. *Zeitschrift für Physik* **1928**, *51*, 204. [Crossref]
 94. Gurney, R. W.; Condon, E. U.; Wave mechanics and radioactive disintegration. *Nature* **1928**, *122*, 439. [Crossref]
 95. Meisner, J.; Kästner, J.; Atom Tunneling in Chemistry. *Angewandte Chemie* **2016**, *55*, 5400. [Crossref]
 96. Nobel Prize in Chemistry 2025; Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2025/summary/>>. Acesso em: 09 dezembro 2025.
 97. Bell, R. P.; *The Tunnel Effect in Chemistry*, Springer: New York, 1980.
 98. Antoniou, D.; Schwartz, S. D.; Large kinetic isotope effects in enzymatic proton transfer and the role of substrate oscillations. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1997**, *94*, 12360. [Crossref] [PubMed]
 99. Cha, Y.; Murray, C. J.; Klinman, J. P.; Hydrogen tunneling in enzyme reactions. *Science* **1989**, *243*, 1325. [Crossref] [PubMed]
 100. Klinman, J. P.; A new model for the origin of kinetic hydrogen isotope effects. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2010**, *23*, 606. [Crossref]
 101. Markle, T. F.; Rhile, I. J.; Mayer, J. M.; Kinetic effects of increased proton transfer distance on proton-coupled oxidations of phenol-amines. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 17341. [Crossref] [PubMed]
 102. Pereira, M. S.; de Araújo, S. S.; Nagem, R. A. P.; Richard, J. P.; Brandão, T. A. S.; The role of remote flavin adenine dinucleotide pieces in the oxidative decarboxylation catalyzed by salicylate hydroxylase. *Bioorganic Chemistry* **2022**, *119*, 105561. [Crossref] [PubMed]
 103. Price, J. C.; Barr, E. W.; Glass, T. E.; Krebs, C.; Bollinger, J. M.; Evidence for Hydrogen Abstraction from C1 of Taurine by the High-Spin Fe(IV) Intermediate Detected during Oxygen Activation by Taurine: α -Ketoglutarate Dioxygenase (TauD). *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 13008. [Crossref] [PubMed]
 104. Gao, J.; Truhlar, D. G.; Quantum mechanical methods for enzyme kinetics. *Annual Review of Physical Chemistry* **2002**, *53*, 467. [Crossref] [PubMed]
 105. Truhlar, D. G.; Gao, J.; Garcia-Viloca, M.; Alhambra, C.; Corchado, J.; Sanchez, M. L.; Poulsen, T. D.; Ensemble-averaged variational transition state theory with optimized multidimensional tunneling for enzyme kinetics and other condensed-phase reactions. *International Journal of Quantum Chemistry* **2004**, *100*, 1136. [Crossref]
 106. Agarwal, P. K.; Billeter, S. R.; Hammes-Schiffer, S.; Nuclear quantum effects and enzyme dynamics in dihydrofolate reductase catalysis. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 3283. [Crossref]
 107. Pu, J.; Ma, S.; Gao, J.; Truhlar, D. G.; Small temperature dependence of the kinetic isotope effect for the hydride transfer reaction catalyzed by Escherichia coli dihydrofolate reductase. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8551. [Crossref] [PubMed]
 108. Sikorski, R. S.; Wang, L.; Markham, K. A.; Rajagopalan, P. T. R.; Benkovic, S. J.; Kohen, A.; Tunneling and Coupled Motion in the Escherichia coli Dihydrofolate Reductase Catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4778. [Crossref] [PubMed]
 109. Schreiner, P. R.; Tunneling Control of Chemical Reactions: The Third Reactivity Paradigm. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 15276. [Crossref] [PubMed]

110. Schreiner, P. R.; Reisenauer, H. P.; Ley, D.; Gerbig, D.; Wu, C. H.; Allen, W. D.; Methylhydroxycarbene: Tunneling control of a chemical reaction. *Science* **2011**, 332, 1300. [[Crossref](#)]
111. Brunton, G.; Griller, D.; Ingold, K. U.; Barclay, L. R. C.; Kinetic Applications of Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. 26. Quantum-Mechanical Tunneling in the Isomerization of Sterically Hindered Aryl Radicals. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 6803. [[Crossref](#)]
112. Fehrensén, B.; Luckhaus, D.; Quack, M.; Stereomutation dynamics in hydrogen peroxide. *Chemical Physics* **2007**, 338, 90. [[Crossref](#)]
113. Quack, M.; Willeke, M.; Stereomutation tunneling switching dynamics and parity violation in chlorineperoxide Cl-O-O-Cl. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110, 3338. [[Crossref](#)]
114. Wagner, J. P.; Reisenauer, H. P.; Hirvonen, V.; Wu, C. H.; Tyberg, J. L.; Allen, W. D.; Schreiner, P. R.; Tunnelling in carbonic acid. *Chemical Communications* **2016**, 52, 7858. [[Crossref](#)]
115. Prajapati, S. C.; Chauhan, S. S.; Dipeptidyl peptidase III: a multifaceted oligopeptide N-end cutter. *The FEBS Journal* **2011**, 278, 3256. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
116. Dunlop-Brière, A. F.; Baird, M. C.; Budzelaar, P. H. M.; $[\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{CHMe}(\text{SiMe}_3)]^+$, an alkyl-titanium complex which (a) exists in equilibrium between a β -agostic and a lower energy γ -agostic isomer and (b) undergoes hydrogen atom. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 17514. [[Crossref](#)]
117. Krämer, T.; Gyton, M. R.; Bustos, I.; Sinclair, M. J. G.; Tan, S. Y.; Wedge, C. J.; Macgregor, S. A.; Chaplin, A. B.; Stability and C-H Bond Activation Reactions of Palladium(I) and Platinum(I) Metalloradicals: Carbon-to-Metal H-Atom Transfer and an Organometallic Radical Rebound Mechanism. *Journal of the American Chemical Society* **2023**, 145, 14087. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
118. Hirao, H.; Kumar, D.; Que, L.; Shaik, S.; Two-state reactivity in alkane hydroxylation by non-heme iron-oxo comolexes. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 8590. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]