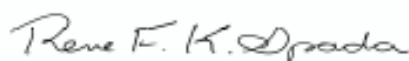


Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica e Molecular.

Lineide Alves de Lima

**ESTUDO TERMOQUÍMICO E DE CAMINHOS
REACIONAIS DA FORMAÇÃO DE
ACETONITRILA NA ATMOSFERA DE TITÃ**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada

Orientador

Prof^a. Dr^a. Emília Villani

Pró-Reitora de Pós-Graduação

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2022

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

Lima, Lineide Alves de
Estudo Termoquímico e de Caminhos Reacionais da Formação de Acetonitrila na Atmosfera de Titã / Lineide Alves de Lima.
São José dos Campos, 2022.
48f.

Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2022. Orientador: Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada.

1. Atmosfera de Titã. 2. Acetonitrila. 3. Estrutura Eletrônica. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

LIMA, Lineide Alves de. **Estudo Termoquímico e de Caminhos Reacionais da Formação de Acetonitrila na Atmosfera de Titã**. 2022. 48f. Dissertação de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DA AUTORA: Lineide Alves de Lima

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo Termoquímico e de Caminhos Reacionais da Formação de Acetonitrila na Atmosfera de Titã.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2022

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a autorização da autora.

Lineide Alves de Lima
Praça Marechal Eduardo Gomes, 50
12.228-900 – São José dos Campos-SP

ESTUDO TERMOQUÍMICO E DE CAMINHOS REACIONAIS DA FORMAÇÃO DE ACETONITRILA NA ATMOSFERA DE TITÃ

Lineide Alves de Lima

Composição da Banca Examinadora:

Prof.Dr.	Manuel Máximo Bastos Malheiro de Oliveira	Presidente	-	ITA
Prof. Dr.	Rene Felipe Keidel Spada	Orientador	-	ITA
Prof.Dr.	Ivan Guilhon Mitoso Rocha	Membro Interno	-	ITA
Prof.Dr.	Paulo de Tarso Cavalcante Freire	Membro Externo	-	UFC

Pois dEle, por meio dEle e para Ele são todas as coisas. A ele seja a gloria. Obrigado, Jesus!! Romanos 11:36

Agradecimentos

Queria deixar registrado nesses agradecimentos a imensa gratidão que sinto por minha família em especial minha mãe, irmã e ao pai da minha filha, Gilvan, que foram meus pilares nessa jornada. Sou muito grata também ao meu Orientador Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada por sua dedicação, profissionalismo e paciência em me acompanhar e orientar neste trabalho.

Agradeço a todos os professores que ministraram disciplinas nesse período tão difícil que atravessamos nos últimos dois anos. Deixo aqui registrado o meu agradecimento a minha companheira de turma e amiga, Vitória, pela parceria e amizade nessa etapa da minha vida.

Agradeço também a agencia CAPES pelo financiamento que ajudou a fazer este sonho possível. E, por fim, agradeço a instituição ITA que me proporcionou ensino de excelência que vai muito além de conteúdos acadêmicos.

Dedico este trabalho a minha família, que foi minha base e meu sustento.

Resumo

O interesse na atmosfera de Titã deve-se ao fato de sua atmosfera apresentar semelhanças com a atmosfera primitiva de nosso planeta. Entender como os componentes químicos dessa atmosfera se comportam pode nos ajudar a entender a formação de vários compostos orgânicos importantes para geração de componentes básicos na formação de vida como a conhecemos. As reações R1 ($\text{CH}_2\text{CN} + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$) e R2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), possivelmente presentes na atmosfera de Titã, foram analisadas usando métodos de estrutura eletrônica. Foi realizado neste trabalho um estudo para entender como essas reações se desenvolvem e quais os melhores métodos para descrevê-las. Em resumo estávamos interessados em saber como os reagentes e produtos destas reações se conectavam. Considerando o sistema reacional da reação R1, o método que melhor descreve o sistema é o método M06-2X, associado ao conjunto base aug-cc-pVDZ. Para essa reação os resultados de ΔE e ΔH_0° foram respectivamente $-101,9$ kcal/mol e $-93,1$ kcal/mol. A reação R1 é uma reação que não possui barreira de ativação, para chegarmos a essa conclusão submetemos a reação R1 a técnica de scan-relaxado que permitiu a visualização do caminho de reação sendo possível a visualização da curva que liga reagentes e produtos de interesse. Um procedimento semelhante foi aplicado à reação R2 e os valores de ΔE e ΔH_0° obtidos foram respectivamente $-77,3$ kcal/mol e $-72,9$ kcal/mol.

Abstract

The interest in Titan's atmosphere is due to the fact that its atmosphere has similarities with the primitive atmosphere of our planet. Understanding how the chemical components of this atmosphere behave can help us understand the formation of several important organic compounds for generating basic components in the formation of life as we know it. The reactions R1 ($\text{CH}_2\text{CN} + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$) and R2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), possibly present in Titan's atmosphere, were analyzed using electronic structure methods. A study was carried out in this work to understand how these reactions develop and what are the best methods to describe them. In short, we were interested in how the reactants and products of these reactions are connected. Considering the reaction system of the R1 reaction, the method that best describes the system is the M06-2X method associated with the base set aug-cc-pVDZ. For this reaction the results of ΔE and ΔH_0° were respectively -101.9 (kcal/mol) and -93.1 (kcal/mol). The reaction R1 is a reaction that does not have an activation barrier, to reach this conclusion we submitted the reaction R1 to the relaxed-scan technique that allowed the visualization of the reaction path connecting reactants and products of interest. A similar procedure was applied to the reaction R2 and the values of ΔE and ΔH_0° obtained were respectively -77.3 (kcal/mol) and -72.9 (kcal/mol).

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 – Esquema ilustrativo de excitação.	26
FIGURA 2.2 – Exemplo de curva de energia potencial a partir do sistema de uma molécula diatômica, onde D_e é a posição de equilíbrio	30
FIGURA 2.3 – Figura esquemática do processo de otimização de geometria de um sistema simples como uma molécula diatômica. Onde, $P(E_i, D_i)$ é um ponto dado a partir de uma estrutura aproximada e $P(E_m, D_m)$ é o ponto depois da otimização.	31
FIGURA 2.4 – Exemplo de um caminho de reação em uma dimensão.	33
FIGURA 3.1 – Caminho reacional para o sistema $\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$. As Distâncias selecionadas foram calculadas com metodologia M06-2X/aVDZ na unidade de Å	37
FIGURA 3.2 – Curva de energia potencial da reação R1 partindo de $\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$ indo para CH_3CN	38
FIGURA 3.3 – Possíveis reagentes para o produto CH_3CN	40
FIGURA 3.4 – Curva de energia potencial da reação R1 partindo de $\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$ e tendo como produto CH_3CN	40
FIGURA 3.5 – Caminho reacional para o sistema $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N}$. As distâncias selecionadas foram calculadas com metodologia M06-2X/aVDZ e estão em ângstrom.	41
FIGURA 3.6 – Curva de energia potencial da reação R2 que liga $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N}$ ao produto $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$	43

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 – Frequências harmônicas (cm^{-1}) para os estados estacionários envolvidos nas reações R1 e R2 calculada pelo método CCSD com o conjunto base aVDZ.	36
TABELA 3.2 – Propriedades termoquímicas (kcal/mol) para as reações R1.	38
TABELA 3.3 – Valores de energias em (kcal/mol) para R1. Os valores de E^* (com um asterisco) representa os valores que encontramos mas que não estavam corretos para o produto que estávamos interessados. Os valores de ΔE são os valores que foram obtidos calculando cada fragmento da reação separadamente.	39
TABELA 3.4 – Energia(kcal/mol) para as reações R1 no conjunto base aVDZ. Tendo como referencia os pontos de maior e menor nível no gráfico que mede a variação de energia em comparação com os valores de energias ΔE que foram obtidos calculando cada fragmento de reação separadamente.	41
TABELA 3.5 – Propriedades Termoquímicas (kcal/mol) para as reações R2 no conjunto base aVDZ.	42
TABELA 3.6 – Energia em (kcal/mol) para as reações R2 no conjunto base aVDZ. Tendo como referencia os pontos de maior e menor nível no gráfico que mede a variação de energia.	43

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
2	METODOLOGIA	17
2.1	Princípios de Mecânica Quântica	17
2.1.1	Método Variacional	18
2.2	Método <i>ab-initio</i>	19
2.2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	19
2.2.2	Determinante de Slater	20
2.2.3	Método Hartree-Fock	21
2.2.4	Métodos de Correlação Eletrônica	26
2.2.5	Métodos de Interação de Configuração (CI)	27
2.2.6	Métodos Coupled Cluster	27
2.2.7	Teoria de Perturbação de Moller-Plesset	27
2.2.8	Teoria do Funcional da Densidade	28
2.3	Superfície de energia potencial	29
2.3.1	Otimização de Geometria Molecular	30
2.4	Varreduras (scans) na Superfície de Energia Potencial	32
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1	Reação (R1)	36

SUMÁRIO	xii
3.2 Reação R2	41
4 CONCLUSÕES	44
REFERÊNCIAS	46

1 Introdução

Titã foi observado pela primeira vez em 1655 pelo astrônomo Christian Huygens (1), em 1944 Kuiper publicou um trabalho mostrando a detecção de metano na atmosfera desse astro (2). No ano de 1997 é dado início um projeto conjunto entre NASA (National Aeronautics and Space Administration) e ESA (European Space Agency) chamado de missão Cassini-Huygens, uma missão espacial não tripulada que tinha como objetivo estudar as luas de saturno (3). Essa missão trouxe ricas informações que validaram dados já existente e apresentaram novas perspectivas sobre a constituição de Titã que geraram muito interesse na comunidade científica (4).

Esse astro possui uma atmosfera densa sendo também o único a apresentar evidências da existência de porções líquidas e estáveis em sua superfície (5). Titã abriga características privilegiadas como a existência de lagos de hidrocarbonetos, canais de rios e dunas volumosas. Essas características são possíveis devido as condições de pressão e temperaturas na superfície, aproximadamente 1,5 atm e 123K, respectivamente. Apenas três lugares no sistema solar tiveram condições de abrigar um ciclo hidrológico ativo: Titã, Terra e Marte.

A existência de lagos e mares formam um complexo sistema hidrológico que tem como composto principal o metano seguido por outros componentes em menores concentração como cianeto de hidrogênio (HCN) e acetonitrila (CH_3CN) (5). Essas características são bastantes semelhantes às condições de nosso planeta em eras primitivas (6) e formam um ambiente propício à química organizada pré-biótica.

A atmosfera de Titã é composta majoritariamente por nitrogênio e metano, com presença mais rara de outros compostos ricos em carbono. Neste ambiente, moléculas de metano e nitrogênio são separadas pela luz ultravioletas do sol, atraídas e aceleradas pelo campo magnético de Saturno. Pedacos dessas moléculas se recombina para formar

outras moléculas nas altas camadas da atmosfera. A interação dessas partículas com a atmosfera do astro provoca a ionização dos principais componentes presentes nessa atmosfera. O N_2 é uma das espécies mais abundante nesse local. As reações envolvendo N_2 e luz ultravioleta contribuem para a presença massiva de nitrogênio atômico. Nesse contexto, a molécula de N_2 pode ser quebrada através dos seguintes processos: interação com raios cósmicos, elétrons magnetosféricos na alta atmosfera de Titã ou através da incidência de radiação UV abaixo de 80 nm (7). A fotoquímica do nitrogênio e do metano leva à formação de hidrocarbonetos e nitrilos complexos (8).

Esse cenário faz com que essa atmosfera seja um ambiente que potencializa condições para a formação de compostos químicos orgânicos (9). A busca pelo entendimento de como se dá a formação de moléculas em ambiente astrofísico nos ajuda a entender sobre a evolução e disseminação de compostos capazes de se organizar quimicamente gerando espécies químicas mais complexas (10).

Modelos fotoquímicos para simular as possíveis reações químicas na atmosfera de Titã vem sendo desenvolvidos com o objetivo de trazer um melhor entendimento de como essas reações se combinam. Um trabalho bem detalhado nesse contexto foi realizado por Krasnopolsky (4) que propôs um modelo com 415 reações reunindo informações de vários trabalhos já publicados na área, incluindo 83 espécies neutras e 33 íons além de efeitos magnetosféricos, prótons e raios cósmicos. Esse modelo mostra que reações envolvendo hidrocarbonetos, nitrilas e íons são fortemente acopladas em Titã.

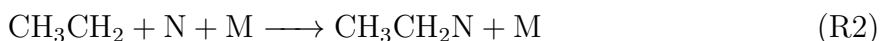
Algumas das reações citadas no artigo de Krasnopolsky (4) estão com valores estimados e que carecem de referências na literatura, entre elas, reações envolvendo acetonitrila (CH_3CN). Esta molécula forma um líquido transparente de odor aromático também conhecido como cianeto de metila, metanocarbonitrila e etanetrila. Suas aplicações mais comuns são na fabricação de produtos farmacêuticos pesticidas, produtos feitos com borracha (11) além de ser um composto amplamente utilizado em laboratórios analíticos que utilizam a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. É um composto que pertence à classe das nitrilas. Nitrilas são espécies químicas encontradas com frequência no ambiente interestelar.

Com a missão Cassini-Huygens foi possível detectar também CO_2 , C_2N_2 , C_2H_6 e benzeno (8). Essas moléculas podem se recombinar em reações de fotólise e contribuir

nas reações de formação de compostos orgânicos mais complexos como alguns aminoácidos (12).

O principal objetivo deste trabalho é obter as propriedades termoquímicas e de estrutura eletrônica de reações elementares envolvendo a acetronitrila (CH_3CN) que contribuam com um melhor entendimento a respeito das ligações químicas dos reagentes e produtos. A busca de metodologia adequada para o desenvolvimento desse estudo também é um objetivo desse trabalho que pretende contribuir com dados que ainda não estão disponíveis. Esses dados podem contribuir com cientistas experimentais servindo de guia para suas observações.

A solução de cálculos de estrutura eletrônica complexos que antes eram extremamente complicados vem sendo possível e com resultados bem precisos devido aos significativos avanços na capacidade de processamento de informações pelos computadores modernos. É a partir do uso dessa tecnologia que analisaremos reações elementares que possuem como produto a formação de CH_3CN . Para isso, utilizaremos elementos da teoria quântica e química computacional que abrangem várias técnicas de investigação eficientes para tratar problemas químicos através de simulações. Abaixo nas reações R1 e R2 são apresentadas as reações químicas de interesse:



onde “M” é um gás inerte que participa do balanço energético do sistema. A escolha do método que utilizaremos para resolver o problema é uma parte importante do trabalho. Iremos fazer o levantamento de informações a respeito das propriedades físico-químicas, parâmetros energéticos e termoquímicos em termos moleculares. A densidade de distribuição eletrônica também é uma informação importante a ser investigada pois seu conhecimento nos ajuda na predição de importantes fenômenos como o momento de dipolo, ordem de ligação e formação de orbitais moleculares. Para isso, precisamos de um método que descreva bem o nosso sistema a partir de suas peculiaridades. A precisão química associada ao método e o custo computacional também são parâmetros importantes (13).

Esperamos desenvolver uma pesquisa que seja capaz de contribuir com informações a respeito de quantidades e valores que permitam um melhor entendimento a respeito dessas substância no contexto do ambiente astrofísico assim como buscar entender um pouco mais sobre as ferramentas de estrutura eletrônica que nos possibilitem obter esses resultados.

2 Metodologia

2.1 Princípios de Mecânica Quântica

Em 1900 Max Plank inicia um novo entendimento a respeito da física do mundo microscópico. Ao explicar a radiação de corpo negro, ele afirmou que a emissão de energia era limitada a certos valores e portanto seria quantizada. Essa abordagem era diferente das explicações clássicas a respeito desse fenômeno que apresentava espectros de energia contínuos.

Dessa forma foi proposta uma nova fundamentação teórica capaz de explicar tais fenômenos que não se limitava apenas à luz. Elétrons ligados a átomos também apresentavam um comportamento diferenciado tendo energias discretas (14). O momento era desafiador para físicos e químicos que tinham um número significativo de fenômenos desconhecidos que não podiam mais ser explicados à luz da conhecida mecânica newtoniana. Um caminho possível para iniciar a nova fundamentação teórica vinha da mecânica ondulatória, uma vez que ondas estacionárias também apresentam aspectos quantizados. Quem nos forneceu um ferramental robusto para esclarecer o problema foi o físico austríaco Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger com a equação,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

em que o operador Hamiltoniano (\hat{H}) assume diferentes formas dependendo do sistema que se está analisando. Essa equação deve respeitar o princípio da incerteza e a limitação que acompanha essa generalidade que é o fato de não podermos encontrar a localização exata do elétron. O que podemos ter como solução é uma distribuição de probabilidade que mapeia uma região possível para que esse elétron seja encontrado. Essa região é

possível de ser localizada mediante a resolução da função de onda.

Entretanto, não podemos obter uma solução exata para a maioria dos problemas de interesse. Por isso, utilizamos soluções aproximadas que vem a cada dia se tornando mais eficientes devido aos avanços de hardware e software. A solução exata para equação de Schrödinger pode ser aplicada a sistemas simples, com aplicações limitadas, mas que constituem um ferramental indispensável para a fundamentação teórica que serve como base para a formulação de métodos aproximados para resolver sistemas mais complexos como os sistemas analisados nesse trabalho.

2.1.1 Método Variacional

Nosso desafio agora consiste em encontrar métodos aproximados que nos ajudem a resolver a equação de Schrödinger e encontrar boas estimativas para quantidades físicas. Ao aplicarmos \hat{H} na função de onda Ψ teremos como resultado da operação o valor referente a energia E como está representado na equação 2.1.

Se multiplicarmos a equação 2.1 por Ψ obteremos;

$$\Psi^* \hat{H} \Psi = \Psi^* E \Psi \quad (2.2)$$

sabendo que E é uma constante e integrando a função 2.2 em todo o espaço τ teremos;

$$\int_{\tau} \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau \quad (2.3)$$

que resulta em:

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (2.4)$$

De acordo com o método variacional, se Ψ é a solução para o estado fundamental, E é a energia do estado fundamental do sistema. Se Ψ é aproximado, E será superior ao valor exato da energia. Se tivermos dois valores para E o maior estará mais longe do valor

exato de E .

$$E_{var} = \frac{\int \Psi_{var}^* \hat{H} \Psi_{var} d\tau}{\int \Psi_{var}^* \Psi_{var} d\tau} \geq E_{ex} \quad (2.5)$$

em que E_{var} é a energia obtida pelo método variacional e E_{ex} é a energia do estado fundamental do sistema.

2.2 Método *ab-initio*

Cálculos utilizando o método *ab-initio* (do latim, “desde o início,”) baseiam-se na resolução da equação de Schrödinger (15) através de métodos de aproximação, já que, como estamos falando de átomos com vários elétrons a solução exata para a equação de Schrödinger não é possível. O método resolve a equação de Schrödinger de forma aproximada e retorna estimativas para os prováveis valores de energia da molécula e a função de onda que a descreve. Com a função de onda podemos calcular a distribuição eletrônica e calcular qualquer outra propriedade da molécula (16).

2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em 1927 Born e Oppenheimer proporam uma aproximação para a equação de Schrödinger aplicada a moléculas. Nessa aproximação a equação de Schrödinger é separada em uma equação eletrônica e uma equação nuclear. Esta aproximação mostra-se razoável pois os núcleos tem uma movimentação mínima quando comparadas com o movimento dos elétrons. Para a equação eletrônica, considera-se que os núcleos de uma molécula estão em estado estacionário em relação aos elétrons. Nesse caso, teremos que resolver a equação de Schrödinger eletrônica e adicionar a energia de repulsão internuclear (17).

Como consequência dessa aproximação podemos estabelecer uma forma espacial bem definida para moléculas e é possível ter uma relação entre posição e energia. O Hamiltoniano para os elétrons de uma molécula pode ser apresentado da seguinte forma:

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^M \sum_j^N \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i < j}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}}; \quad (2.6)$$

em que o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a atração dos elétrons em relação aos núcleos, Z_i é o número atômico referente ao átomo “i”, e o terceiro termo é a repulsão entre os elétrons. A letra “N” refere-se ao número de elétrons e a letra “M” ao número de núcleos. A repulsão entre os núcleos é adicionada ao final do cálculo. Sendo determinada a função de onda, qualquer propriedade individual da molécula pode ser obtida tomando o valor esperado do operador da referida propriedade.

2.2.2 Determinante de Slater

Slater construiu uma função de onda usando funções de um elétron (orbitais) de modo que a comutação de dois elétrons nos traga uma função antissimétrica. As funções de Slater levam em consideração a presença do spin e é composta por um determinante cujos elementos são funções que chamamos de spinorbitais. O spinorbital $\chi_\alpha(\vec{x}_1)$ é um produto de um orbital espacial e uma função de spin, α ou β . Matematicamente teremos as seguintes expressões:

$$\chi_\alpha(\vec{x}_1) = \phi_p(\vec{r}_1)\alpha(1) \quad (2.7)$$

ou

$$\chi_\beta(\vec{x}_1) = \phi_p(\vec{r}_1)\beta(1) \quad (2.8)$$

onde α e β representam, respectivamente, spin $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. Os ϕ 's são funções somente das coordenadas espaciais de um elétron, chamadas orbitais moleculares. neste modelo, a função de muitos elétrons pode ser escrita na forma de um determinante como segue;

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \langle x_1|\chi_1\rangle & \langle x_2|\chi_1\rangle & \dots & \langle x_N|\chi_1\rangle \\ \langle x_1|\chi_2\rangle & \langle x_2|\chi_2\rangle & \dots & \langle x_N|\chi_2\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle x_1|\chi_N\rangle & \langle x_2|\chi_N\rangle & \dots & \langle x_N|\chi_N\rangle \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

O determinante de Slater respeita o princípio da exclusão de Pauli que proíbe quaisquer dois elétrons em um sistema ter dois números quânticos idênticos, isto é, garante que não haja mais que dois elétrons em cada orbital espacial, pois para cada orbital espacial existe apenas duas funções de spin de um elétron e assegura também que $\chi_1(\vec{x}_1)$ seja

antissimétrico pois trocar dois elétrons equivale a trocar duas colunas do determinante e essa operação muda o sinal da função.

O determinante de Slater “mistura” probabilidades para todos os elétrons, em todos os orbitais igualmente, para encontrar o orbital molecular $\chi_1(x_{1,2,3,\dots,n})$, o que faz com que não se possa diferenciar as partículas respeitando o princípio da indistinguibilidade. Em resumo, o determinantes de Slater satisfaz aos seguintes princípios fundamentais da física quântica, a indistinguibilidade, a antissimetria na troca de férmions e o princípio de exclusão de Pauli. Podemos reescrever ϕ_0 usando ρ_i .

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{(\rho_i)} \rho_i \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N) \quad (2.10)$$

onde ρ_i é o operador que cria a i -ésima permutação dos índices de \vec{x} .

2.2.3 Método Hartree-Fock

Hartree e Fock, propuseram um modelo auto consistente, ou seja, que melhora seu resultado através de sucessivas interações a partir de uma função inicial dada. O método se propõe a descrever um sistema de N elétrons interagindo entre si e trás como resultado a energia do sistema em questão. A ideia inicial é que a partir de uma Hamiltoniana sugerida com razoável aproximação possamos ir aproximando as equações de maneira auto consistente que descrevam os orbitais atômicos que compõe a função de onda. Podemos calcular o valor esperado do operador Hamiltoniano \hat{H} assumindo que o mesmo pode ser separado em uma parte onde encontramos os operadores somente de um elétron e outra onde aparecem operadores de 2 elétrons da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2 \quad (2.11)$$

onde

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) \quad (2.12)$$

Trabalharemos inicialmente com o termo \hat{O}_1 e posteriormente com o termo \hat{O}_2 da equação 2.11 para facilitar a compreensão.

Sendo assim, $\hat{h}(i)$ da equação 2.12 é definido como:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{iA}} \quad (2.13)$$

Onde o primeiro termo da equação 2.16 quando aplicado a uma função é relacionado a energia cinética do elétron e o segundo termo é a repulsão entre os elétrons e o núcleo.

Tendo em mente a equação 2.6 podemos obter a energia de cada partícula pela equação que segue;

$$\langle \Phi_0 | h(i) | \Phi_0 \rangle = -\langle \Phi_0 | \frac{1}{2}\nabla_i^2 | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | \frac{Z_A}{r_{iA}} | \Phi_0 \rangle \quad (2.14)$$

sabendo que os elétrons são indistinguíveis é válida a igualdade;

$$\langle \Phi_0 | h(1) | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | h(2) | \Phi_0 \rangle = \dots = \langle \Phi_0 | h(N) | \Phi_0 \rangle \quad (2.15)$$

observando que $h(i)$ atua apenas no elétron i podemos escrever:

$$\langle \Phi_0 | h(i) | \Phi_0 \rangle = \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(i) | h(i) | \chi_a(i) \rangle \quad (2.16)$$

Assim, $(N-1)$ elétrons podem ser organizados de $(N-1)!$ formas diferentes nos $(N-1)$ orbitais diferentes de $|\chi_a(i)\rangle$ (18). Como consequência dessas equações podemos obter o valor esperado para o operador de um elétron.

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(i) | h(i) | \chi_a(i) \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(i) | h(i) | \chi_a(i) \rangle \quad (2.17)$$

considerando a equação 2.15 podemos definir a notação:

$$\langle \chi_a(i) | h(i) | \chi_a(i) \rangle = \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle = \langle a | h | a \rangle \quad (2.18)$$

que nos permite concluir que:

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle \quad (2.19)$$

A equação 2.19 trás uma forma mais compacta para o termo que representa o operador de um elétron. Dando sequência temos que analisar o termo que depende de dois elétrons.

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.20)$$

considerando a integral para dois elétrons teremos:

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots | \Phi_0 \rangle \quad (2.21)$$

lembrando que os elétrons são indistinguíveis, podemos escrever;

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \langle \Phi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_0 \rangle \quad (2.22)$$

Com $\frac{N(N-1)}{2}$ sendo o número de pares de elétrons que aparece na equação 2.16. Portanto, o calculo do termo que depende de dois elétrons resulta em;

$$\langle \Phi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_0 \rangle = \frac{(N-2)!}{N!} [\langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle - \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(2) \chi_b(1) \rangle] \quad (2.23)$$

onde $(N-2)!$ é o número de possibilidades de permutar os $N-2$ elétrons restantes em $N-2$ orbitais diferentes de $|\chi_a\rangle$ e $|\chi_b\rangle$. Para facilitar a notação definiremos;

$$\langle ab | cd \rangle = \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_c(1) \chi_d(2) \rangle \quad (2.24)$$

Assim podemos escrever;

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle) \quad (2.25)$$

definindo a notação;

$$\langle ab||ab \rangle = \langle ab|ab \rangle \langle ab|ba \rangle \quad (2.26)$$

Com essa nova notação podemos escrever;

$$\langle \Phi_0|\hat{O}_2|\Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle \quad (2.27)$$

assim o valor esperado do operador \hat{H} é dado por;

$$E = \langle \Phi_0|\hat{H}|\Phi_0 \rangle = \langle a|\hat{h}|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle \quad (2.28)$$

Usando o teorema variacional é possível obter uma equação de autovalor para os spins-orbitais moleculares. Para isso, utilizaremos o teorema variacional que afirma que, a partir de uma função de onda normalizada, Φ , o valor esperado do operador Hamiltoniano é um limite superior para o valor exato da energia no estado fundamental. Matematicamente podemos escrever;

$$\langle \Phi|\hat{H}|\Phi \rangle \geq E_{exata} \quad (2.29)$$

Se Φ é solução exata para o hamiltoniano a equação 2.29 se torna;

$$\langle \Phi_{exata}|\hat{H}|\Phi_{exata} \rangle = E_{exata} \quad (2.30)$$

O método de Hartree-Fock combina o princípio variacional com a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater. Podemos concluir que a função de onda mais adequada para nosso problema seria aquela que nos conduz a um mínimo do valor esperado de \hat{H} . Não podemos esquecer contudo que essas funções possuem um vínculo que é a ortonormalização dos spin-orbitais, isto é, $\langle \chi_i|\chi_j \rangle = \delta_{ij}$. Nessas condições precisamos utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange. O

operador a ser minimizado ganha seguinte forma:

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{a,b} \epsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}), \quad (2.31)$$

Calculando a variação em relação a $\langle \chi_a(1) |$ como segue;

$$\frac{dL[\chi]}{d\langle \chi_a |} = 0 \quad (2.32)$$

é possível identificar os operadores de Coulomb e de troca;

$$J_b |\chi_a(1)\rangle = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(2) \chi_a(1) \rangle \quad (2.33)$$

$$K_b |\chi_a(1)\rangle = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(2) \chi_b(1) \rangle, \quad (2.34)$$

em posse desses resultados podemos escrever a equação de Hartree-Fock;

$$\left\{ h(1) + \sum_b [J_b - K_b] \right\} |\chi_a(1)\rangle = \epsilon |\chi_a(1)\rangle \quad (2.35)$$

entre chaves está o operador de Fock, um operador de energia de um elétron, que descreve a energia cinética de um elétron e a repulsão em relação a todos os elétrons por meio dos operadores J_b e K_b . É importante ressaltar que o operador de Fock está associado à variação de energia total.

As equações de Hartree-Fock formam um conjunto completo de equações de “pseudo-autovalor”, pois o operador Fock depende de todos os orbitais moleculares ocupados. Um orbital de Fock específico só pode ser determinado se todos os orbitais forem conhecidos, portanto, métodos iterativos devem ser aplicados.

Os orbitais moleculares canônicos podem ser considerados como um conjunto conveniente de orbitais para a realização do cálculo variacional. A energia total depende apenas da função de onda que é um determinante de Slater escrito em termos de orbitais moleculares.

2.2.4 Métodos de Correlação Eletrônica

Métodos de correlação eletrônica são métodos que se propõem a ir além do SCF (Pós-SCF) na tentativa de tratar adequadamente fenômenos que envolvem a correlação eletrônica decorrente de pares de elétrons com mesmo spin. Métodos pós-SCF se concentram em expressar a função de onda como uma combinação de múltiplos determinantes correspondentes a diferentes configurações em relação ao Hartree-Fock.

A figura 2.1 ilustra de três excitações em relação a função de onda Hartree-Fock.

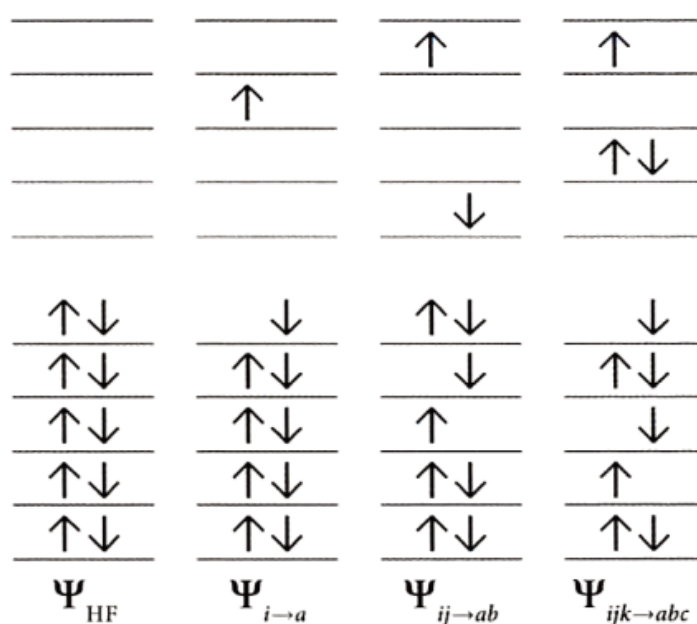


FIGURA 2.1 – Esquema ilustrativo de excitação.

Na figura 2.1 os subscritos (i, j, k, \dots) representam orbitais ocupados e (a, b, c, \dots) representam orbitais desocupados de um cálculo Hartree-Fock. A figura trás uma configuração particular simples ($\Psi_{i \rightarrow a}$), dupla ($\Psi_{ij \rightarrow ab}$) e tripla ($\Psi_{ijk \rightarrow abc}$) como configurações excitadas.

Podemos definir energia de correlação (E_{corr}) como a diferença entre a energia de Hartree-Fock em um conjunto de infinito de bases e a solução exata da equação de Schrödinger.

$$\hat{H}\Psi = E_{exat}\Psi \quad (2.36)$$

$$E_{corr} = E_{exat} - E_{HF} \quad (2.37)$$

Diferentes abordagem se propõe a investigar a energia de correlação, apresento aqui um resumo de algumas abordagem que utilizamos neste trabalho.

2.2.5 Métodos de Interação de Configuração (CI)

Nessa abordagem a função de onda é expressada como uma expansão começando com a função de onda de Hartree-Fock e adicionando sistematicamente determinantes para várias excitações.

2.2.6 Métodos Coupled Cluster

Neste método também temos determinantes de excitação eletrônica mas usando um operador de cluster que é uma exponencial. Esta abordagem tem o mesmo objetivo geral do CI mostrado anteriormente contudo sua formulação é diferente, apresentando truncamentos da expansão em vários níveis que fornecem métodos computacionais úteis, evitando o custo computacional proibitivo dos métodos CI completos.

2.2.7 Teoria de Perturbação de Moller-Plesset

A teoria de perturbação, nesse contexto, consiste em dividir o hamiltoniano em duas partes. Uma parte cuja solução exata é conhecida e outra parte cuja contribuição será aproximada. Chamamos a solução exata de problema de ordem zero ou não-perturbada, a parte desconhecida é acrescentada como uma perturbação ao sistema exato.

Na teoria de Moller-Plesset dividimos o hamiltoniano em duas partes na qual a soma dos operadores de Fock torna-se o problema de ordem zero, o restante dos termos da equação de Schrödinger completa constitui a perturbação. Assim teremos a seguinte equação:

$$\hat{H}_{MP} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.38)$$

onde;

$$\hat{H}_0 = \sum \hat{F}_v \quad (2.39)$$

e \hat{F}_v é o operador de Fock definido na equação 2.35 e \hat{V} é a perturbação adicionada.

A teoria de perturbação de Moller-Plesset define uma série para correções de energia baseada em excitações. Representamos por sigla da forma MPn onde “n” indica a ordem de perturbação. Teremos MP2 para a segunda ordem, MP3 para terceira ordem e assim sucessivamente.

A seguir apresento um resumo para as energias de referencias de ordem zero $E^{(0)}$ e as primeiras ordens de teoria MP ($E^{(1)}$ e $E^{(2)}$), apresentando assim, as correções de energia do método MP2 (19).

A ordem zero é a soma das energias orbitais.

$$E^{(0)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle = \sum_i \epsilon_i \quad (2.40)$$

A partir da primeira ordem conseguimos encontrar a energia de Hartree-Fock;

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.41)$$

$$E^{(HF)} = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (2.42)$$

Para a segunda ordem os termos de excitação simples são iguais a zero, por isso a expressão final contem apenas excitações duplas.

$$E^{(2)} = E^{(HF)} - \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_s \rangle|^2}{E_s - E_o} \quad (2.43)$$

2.2.8 Teoria do Funcional da Densidade

Atualmente uma das ferramentas mais utilizadas no calculo de estrutura molecular é conhecida como teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês Density Functional

Theory). Essa técnica apresenta uma eficiência computacional melhor do que teorias baseadas em função de onda e apresenta boa aproximação com os dados experimentais.

Na DFT, nossa atenção se volta para a densidade eletrônica, ρ , em vez da função de onda ψ . O termo funcional é devido a energia de uma molécula ser uma função da densidade eletrônica que representaremos por $\rho(r)$. Matematicamente uma função de uma função é denominado funcional. Nessa abordagem os orbitais ocupados são usados para construir a densidade eletrônica a partir da expressão;

$$\rho(r) = \sum_m |\Psi_m(r)|^2 \quad (2.44)$$

Podemos calcular $\rho(r)$ usando a equação de Kohn-Sham que é semelhante em sua forma a equação de Hartree-Fock apresentando um termo a mais, V_{xc} , que representa o potencial de troca-correlação (20). Para o caso de dois elétrons temos:

$$\left\{ h(1) + j_0 \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} d\tau_2 + V_{xc}(1) \right\} \Psi_m(1) = \epsilon_m \Psi_m(1) \quad (2.45)$$

onde o primeiro termo á esquerda é a energia cinética de um elétron mais a contribuição para a energia potencial. O segundo termo é devido a energia de repulsão entre os elétrons 1 e 2.

Para resolver as equações de Kohn-Sham usamos processos iterativos e auto-consistentes. Uma forma para a densidade eletrônica é definida. Para isso, utilizamos a sobreposição de densidade eletrônica atômica. Em seguida as equações de Kohn-Sham são resolvidas para obtermos um conjunto inicial de orbitais que posteriormente serão utilizado como uma melhor aproximação da densidade eletrônica.

2.3 Superfície de energia potencial

A superfície de energia potencial descreve a maneira como a energia total varia com pequenas mudanças na estrutura que está sendo descrita. Matematicamente nos fornece uma relação entre as variações das coordenadas e a energia do sistema.

Para uma molécula diatômica com liberdade de movimento apenas na direção x te-

remos a variação de energia na direção y . O gráfico de energia potencial em relação ao comprimento da ligação é um exemplo de curva de energia potencial.

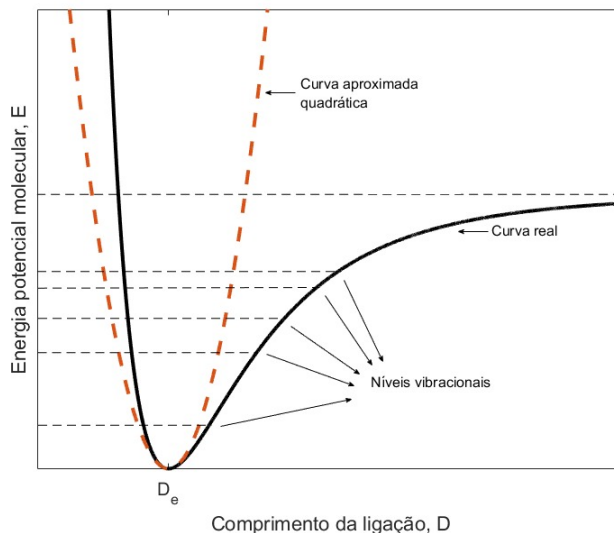


FIGURA 2.2 – Exemplo de curva de energia potencial a partir do sistema de uma molécula diatômica, onde D_e é a posição de equilíbrio

Para sistemas maiores, teremos uma superfície ao invés de uma curva que terá tantas dimensões quantos são os graus de liberdades disponíveis para a molécula. Cada ponto em uma superfície de energia potencial corresponde a diferentes valores para várias distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros dentro da molécula.

Quando descrevemos sistemas moleculares temos que ter em mente que moléculas reais nunca se encontram paradas, ou seja, estão em constante movimento. O estado que mais se aproxima de um estado “parado” para átomos e moléculas é o estado cuja energia contida é a energia de ponto zero (ZPE), ou seja, um estado que apresenta uma energia mínima para aquela configuração. Outro ponto importante a se destacar é o fato de que átomos e moléculas ocupam níveis de energias específicos.

2.3.1 Otimização de Geometria Molecular

A superfície de energia potencial possui pontos estratégicos que orientam nossos estudos e são chamados de pontos estacionários. Para obtermos esses pontos precisamos propor uma geometria inicial das moléculas estudadas para que o computador tenha um ponto de partida para iniciar os cálculos. Essa geometria precisa ter valores prováveis e a cada

interação temos um refinamento desses valores. O mecanismo que nos permite ter uma geometria mais próximo do real é conhecido como otimização de geometria.

Estamos interessados em geometrias que reduzam a energia do sistema, pois a natureza costuma buscar esse arranjo em seus processos. Fisicamente falando, o processo de minimização de energia é a busca por encontrar uma geometria em que uma coleção de átomos apresente um arranjo de forças interatômicas o mais próximo possível de zero (21).

Podemos utilizar um sistema de coordenadas para representar a geometria de um conjunto de átomos e moléculas a partir de um conjunto de comprimentos de ligação, ângulos diédricos e ângulos de ligação (22). Considerando a existência desse conjunto de átomos podemos definir um vetor \vec{r} que descreve a posição de cada átomo e definir a energia em função da posição $E(\vec{r})$ que cada átomo ocupa nesse sistema. Otimizar uma geometria é, portanto, encontrar o valor de \vec{r} a qual o $E(\vec{r})$ está em um local de mínimo, ou seja, estamos procurando o valor da energia em relação a posição cuja $\frac{\partial E}{\partial \vec{r}}$ é o vetor nulo (21). Podemos montar um esquema para tentar visualizar a busca por um local de mínimo na curva de energia potencial. A figura 2.3 mostra um gráfico onde podemos localizar dois pontos, o ponto $P(E_i, D_i)$ que está próximo ao mínimo desejado e outro ponto no centro da curva que é o ponto de mínima energia.

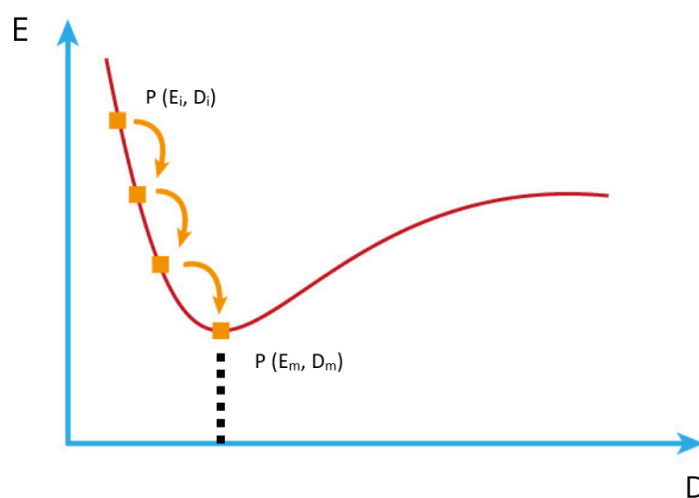


FIGURA 2.3 – Figura esquemática do processo de otimização de geometria de um sistema simples como uma molécula diatômica. Onde, $P(E_i, D_i)$ é um ponto dado a partir de uma estrutura aproximada e $P(E_m, D_m)$ é o ponto depois da otimização.

A primeira interação gera um ponto que por sua vez gera um outro ponto que se aproxima cada vez mais do mínimo desejado. A maioria dos métodos de otimização de energia mais modernos são capazes de usar informações de primeira e de segunda derivada que variam ponto a ponto na superfície de energia potencial (PES, do inglês Potential Energy Surface) à medida que o processo de otimização avança.

2.4 Varreduras (scans) na Superfície de Energia Potencial

Algoritmos de otimização de energia permitem encontrar pontos de interesse em uma superfície de energia potencial (PES), como mínimos e máximos correspondentes às estruturas de equilíbrio e pontos de sela. A apresentação simples de uma PES nas regiões de interesse já nos permite fazer estudos relevantes. Esse tipo de cálculo é chamado de varredura (scan). Existem duas formas mais usadas para fazer varreduras em uma PES: varredura rígida ou varredura relaxada.

Na varredura rígida uma determinada estrutura é congelada em todas as coordenadas, exceto para a coordenada de interesse que está variando para criar várias estruturas cuja única diferença é o valor dessa coordenada. Assim um cálculo de energia de ponto único é executado para cada estrutura (19).

A varredura relaxada consiste na otimização parcial em cada ponto da varredura, congelando a coordenada de interesse e otimizando todas as outras. Cada processo de otimização localiza a geometria de energia mínima com os parâmetros de interesse definidos para valores específicos (19). A análise feita desta forma pode fornecer uma aproximação para o caminho que liga reagentes e produtos. Caso a reação possua um ponto de sela, é usual utilizar o cálculo de coordenada de reação intrínseca para calcular esse caminho reacional. Esse cálculo possui a vantagem de utilizar as informações do ponto de sela que definem o caminho de mínima energia.

Dessa forma podemos definir IRC como o caminho de mínima energia que conecta os mínimos de reagentes e produtos por meio de uma geometria de estado de transição, geralmente correspondendo a um ponto de sela de primeira ordem (23).

Em resumo, podemos conhecer a inclinação em algum ponto da PES a partir do cálculo das primeiras derivadas em relação às coordenadas nucleares (gradiente). É importante observar que o negativo do gradiente em uma PES é a força. Ao calcularmos a segunda derivada conhecemos a curvatura no local e combinando as duas informações podemos nos guiar nessa superfície (16). Outra informação importante a se destacar é que máximos e mínimos podem ser distinguidos a partir das derivadas segundas da energia em relação às coordenadas atômicas. Na figura 2.4 (24) apresentamos um esquema que diferencia alguns pontos importantes na PES.

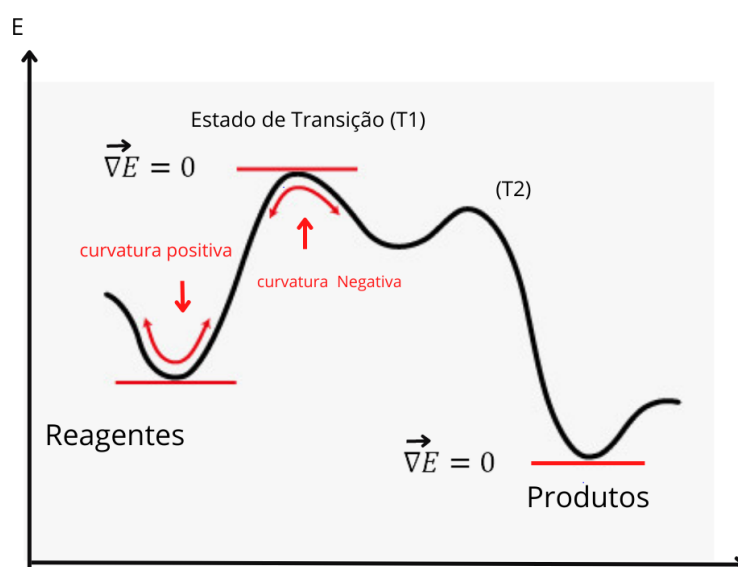


FIGURA 2.4 – Exemplo de um caminho de reação em uma dimensão.

Um ponto estacionário é aquele em que a primeira derivada da energia potencial em relação a cada parâmetro geométrico é igual a zero;

$$\frac{\partial E}{\partial r_1} = \frac{\partial E}{\partial r_2} \dots = \vec{0} \quad (2.46)$$

o caminho de mínima energia ligando dois mínimos é o caminho que seria seguido por uma molécula ao ir de um mínimo a outro, caso adquirisse apenas energia suficiente para superar a barreira de ativação, passando pelo estado de transição e alcançando o outro mínimo. Mínimos e máximos podem ser distinguidos da seguinte forma: Para uma região

de mínimo;

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}^2} > 0 \quad (2.47)$$

para todo \vec{r} . Para um estado de transição

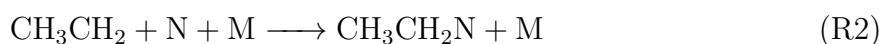
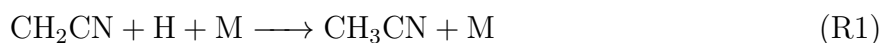
$$\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}^2} > 0 \quad (2.48)$$

para todos os \vec{r} exceto ao longo da coordenada de reação. E por fim; Ao longo da coordenada de reação

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}^2} < 0 \quad (2.49)$$

3 Resultados e Discussão

Este trabalho tem como objetivo usar as ferramentas de estrutura eletrônica que foram apresentadas no capítulo anterior para caracterizar as reações R1 e R2 e obter informações a respeito da energia de formação, mapeando o caminho de reação que une reagentes e produtos.



Foi realizado um estudo para identificar o processo de formação e espontaneidade assim como fazer o levantamento de informações importantes que possibilite entender melhor o sistema estudado.

Todos os nossos esforços tem o objetivo de resolver a equação de Schrödinger para os sistemas analisados de forma que consigamos a melhor relação entre qualidade do resultado e custo computacional. As propriedades termoquímicas das reações R1 e R2 analisadas foram as energias de reação eletrônica ΔE (diferença de energia eletrônica dos reagentes e produtos) e a entalpia de reação à 0K (ΔH_0° , $\Delta E + \Delta ZPE$).

Nas reações R1 e R2 iniciamos os trabalhos com a aplicação de vários métodos baseados em funções de onda e funcionais DFT para obter as propriedades de cada componente da reação. Dividimos as reações em reagentes e produtos e calculamos as energias de cada fragmento.

As geometrias foram otimizadas utilizando os métodos M05-2X (25), M06-2X, B3LYP

(26), MP2 e CCSD. Todos os métodos foram aliados ao conjunto base aug-cc-pVDZ (aVDZ). A geometria foi ajustada até que o ponto estacionário na superfície de energia potencial fosse alcançado. Os pontos de mínimo foram reconhecidos por análise vibracional das frequências harmônicas presentes na Tabela 3.1

TABELA 3.1 – Frequências harmônicas (cm^{-1}) para os estados estacionários envolvidos nas reações R1 e R2 calculada pelo método CCSD com o conjunto base aVDZ.

	CH ₂ CN	C ₂ H ₅	CH ₃ CH ₂ N	CH ₃ CN
Frequência	3309	3267	3136	3159
	3190	3161	3132	3159
	2130	3115	3049	3070
	1455	3072	3027	2356
	1033	2991	2985	1469
	1031	1485	1492	1469
	626	1474	1482	1402
	407	1464	1442	1055
	364	1392	1395	1055
		1191	1319	927
		1073	1247	361
		978	1070	361
		804	1044	
		462	1039	
		162	905	
			768	
			384	
			230	

Para facilitar o entendimento e a descrição dos nossos resultados iremos dividir a análise de cada reação em seções.

3.1 Reação (R1)

Iniciamos os trabalhos com a reação R1 que está citada no artigo de Krasnopolsky (4). Este artigo faz um levantamento da fotoquímica na atmosfera de Titã. Observamos que essa reação no artigo apresentava um valor estimado para a constante de velocidade igual a $10^{-29} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dessa forma, o estudo de propriedades termoquímicas se faz necessário e será utilizado para o futuro cálculo dessa constante de velocidade que está com valor estimado no artigo. Utilizamos o programa Gaussian (27) para obter os resultados referentes aos cálculos termoquímicos e assim contribuir com dados que o artigo não

encontrou na literatura até a época da publicação.

A figura 3.1 mostra um esquema ilustrativo com o caminho reacional para a reação R1. O caminho reacional é um corte na superfície de energia potencial que nos traz a informação a respeito de como a energia varia em relação a mudança espacial das coordenadas que formam o sistema.

Essa figura mostra a aproximação do átomo de hidrogênio com a molécula de CH_2CN . É importante observar como as distâncias interatômicas vão se modificando e os átomos vão se rearranjando para a configuração do produto CH_3CN . Na figura destacamos a mudança na distância entre o carbono e os átomos de hidrogênio que se afastam de uma distância de 1,085 Å no reagente para 1,095 Å no produto.

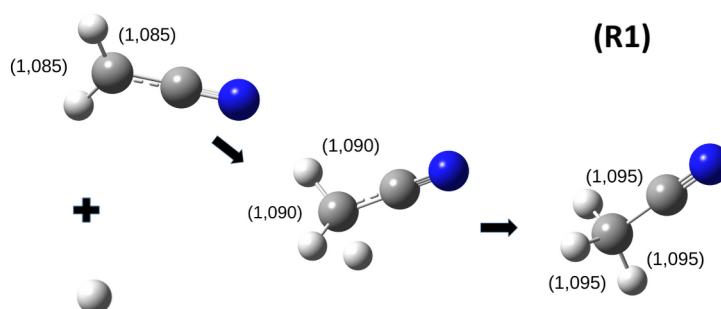


FIGURA 3.1 – Caminho reacional para o sistema $\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$. As Distâncias selecionadas foram calculadas com metodologia M06-2X/aVDZ na unidade de Å

As propriedades termoquímicas da reação R1 foram calculados otimizando a geometria dos pontos estacionários (reagentes e produtos), que foram reconhecidos pela análise de frequências que se encontra na Tabela 3.1.

Calculamos os valores de energia de cada porção da reação e ao final obtivemos a diferença de energia entre reagentes e produtos. Os resultados estão presentes na tabela 3.2. Os valores de ΔH_0° foram comparados com os dados do Argonne National Laboratory (28). Esse site possui um banco de dados com valores de energias de varias reações baseados em artigos publicados na literatura. Para a reação R1 o valor obtido para ΔH_0° é de -95,2 kcal/mol a temperatura de 0K. Em nossos resultados o método que mais se aproxima desse valor é o método M06-2X (-93,1 kcal/mol), seguido do método M05-2X (-91,9 kcal/mol).

TABELA 3.2 – Propriedades termoquímicas (kcal/mol) para as reações R1.

R1		
Método	ΔE	ΔH_0°
M06-2X/aVDZ	-101,9	-93,1
M05-2X/aVDZ	-100,8	-91,9
B3LYP/aVDZ	-98,7	-89,9
MP2/aVDZ	-109,4	-101,8
CCSD/aVDZ	-99,6	-90,6

Para essa reação foram feitas várias tentativas de se encontrar o ponto de sela que conecta os reagentes e produtos de interesse, sem obter sucesso. Dessa forma, partimos para o cálculo do scan relaxado, para verificarmos se tal ponto de sela existia.

Nossa ideia inicial foi fazer o cálculo a partir do produto CH_3CN e ir afastando o átomo de H para obter os reagentes $\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$. A curva de energia obtida está mostrada na figura 3.2. Ao fazer a diferença do primeiro e último ponto na curva de superfície potencial, com o intuito de verificar se a curva apresenta os reagentes e produtos de interesse, percebemos que os valores eram incompatíveis com os resultados presentes na Tabela 3.2, que são os resultados de termoquímica esperados para essa reação. Os valores obtidos para essa diferença pelo gráfico e os valores esperados estão listados na Tabela 3.3. Esse fato fez nos questionar se a metodologia que escolhemos para analisar o problema era realmente a metodologia adequada.

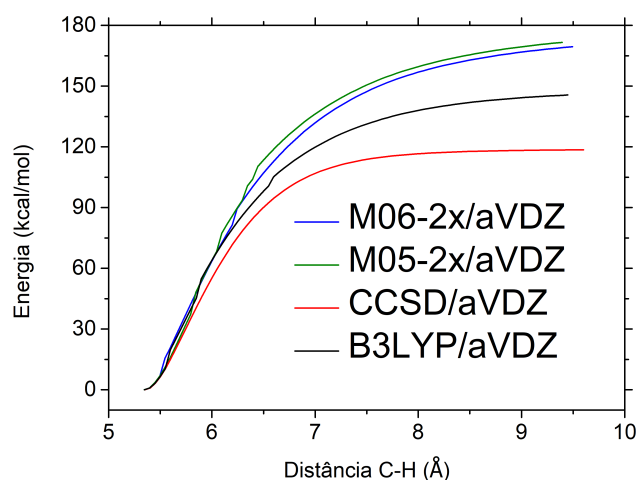
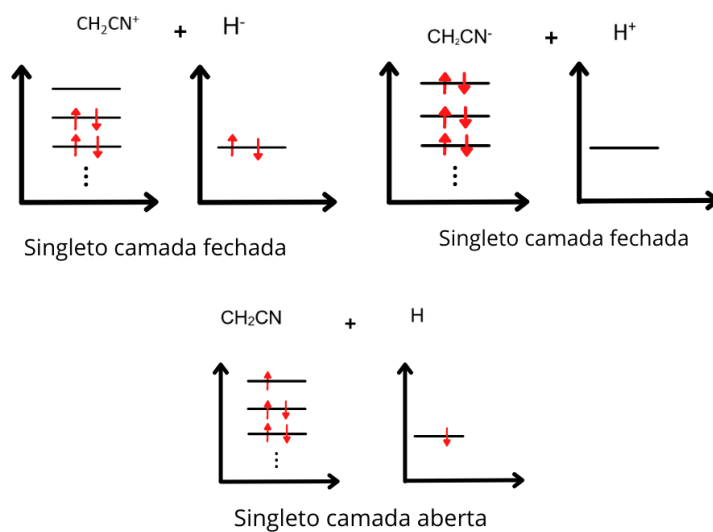
FIGURA 3.2 – Curva de energia potencial da reação R1 partindo de $\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$ indo para CH_3CN .

TABELA 3.3 – Valores de energias em (kcal/mol) para R1. Os valores de E^* (com um asterisco) representa os valores que encontramos mas que não estavam corretos para o produto que estávamos interessados. Os valor de ΔE são os valores que foram obtidos calculando cada fragmento da reação separadamente.

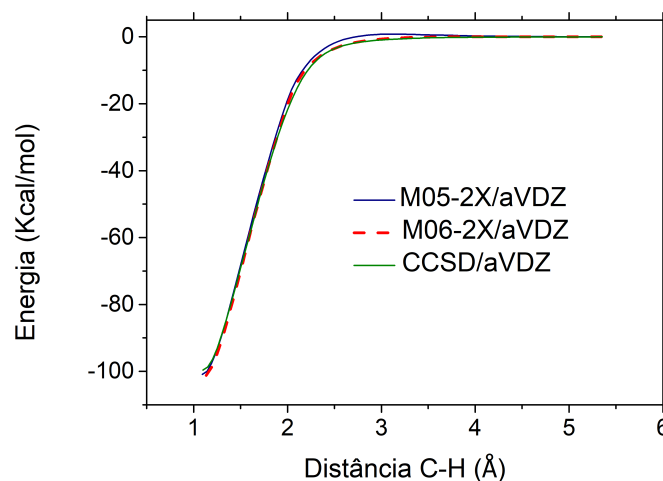
Método	ΔE (R1*)	ΔE (R1)
M06-2X	-169,4	- 101,9
M05-2X	-171,6	-100,8
B3LYP	-132,8	-98,7
CCSD	-132,5	-99,6

A curva conectava o produto CH_3CN a reagentes diferentes do nosso interesse ($\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$). Os possíveis reagentes dessa curva são $\text{CH}_2\text{CN}^+ + \text{H}^-$ e $\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}^+$. Tal comportamento aconteceu porque o cálculo da curva foi realizado iniciando com o produto CH_3CN que é singlete e possui todos os elétrons emparelhados e foi feito um scan relaxado variando a distância C-H. Devido à implementação do cálculo, a curva se conectou a um produto também com camada fechada. Nesse contexto foi necessário analisar a disposição dos spins dos elétrons nos orbitais moleculares e corrigir a instabilidade RHF/UHF da função de onda.

O método Hartree-Fock não restrito (UHF) em geral é conveniente para sistemas de camada aberta. Para sistemas que possui um número par de elétrons e apresenta estado eletrônico de camada fechada o método mais indicado é o Hartree-Fock restrito (RHF) (29). Foi necessário utilizar cálculos UHF para o sistema singlete para permitir que a função de onda representasse um sistema singlete de camada aberta. Na figura 3.3 está um esquema simplificado da disposição dos spins em camada aberta e camada fechada para a reação R1.

FIGURA 3.3 – Possíveis reagentes para o produto CH₃CN

O gráfico da figura 3.4 apresenta os resultados obtidos quando decidimos fazer o caminho inverso e analisar a reação a partir dos reagentes e ir aproximando o átomo de hidrogênio simulando uma adição. Feito isso, obtivemos resultados que eram compatíveis com os métodos M05-2X, M06-2X e CCSD. Os cálculos realizados com métodos B3LYP e MP2 não apresentaram convergência adequada.

FIGURA 3.4 – Curva de energia potencial da reação R1 partindo de CH₂CN+H e tendo como produto CH₃CN.

Como é possível perceber no gráfico da figura 3.4 as curvas que representam as variações de energia com os métodos M05-2X, M06-2X e CCSD coincidem em quase todo o

gráfico. Com a cor azul temos o método M05-2X, logo em seguida com a cor vermelha o método M06-2X e por fim com a cor verde o resultado para o método CCSD.

TABELA 3.4 – Energia(kcal/mol) para as reações R1 no conjunto base aVDZ. Tendo como referencia os pontos de maior e menor nível no gráfico que mede a variação de energia em comparação com os valores de energias ΔE que foram obtidos calculando cada fragmento de reação separadamente.

R1		
Método	ΔE^{**}	ΔE
M06-2X/aVDZ	-101,7	-101,9
M05-2X/aVDZ	-101,0	-100,8
B3LYP/aVDZ		-98,7
MP2/aVDZ		-109,4
CCSD	-99,1	-99,6

Dessa forma, como o scan relaxado retornou como resultado um caminho que conecta reagentes e produtos sem passar por um ponto de sela (3.4), concluímos que a reação R1 não possui ponto de sela.

3.2 Reação R2

Com o conhecimento adquirido a partir do estudo da reação R1, realizamos os cálculos da reação R2 partindo da aproximação do átomo de nitrogênio. A análise da existência de um ponto de sela e o cálculo das propriedades termoquímicas da reação também foram realizados. Assim como na reação R1, na reação R2 também fizemos vários testes com o objetivo de localizar o ponto de sela. A reação R2 também não possui ponto de sela. A figura 3.5 mostra um esquema que ilustra a reação R2.

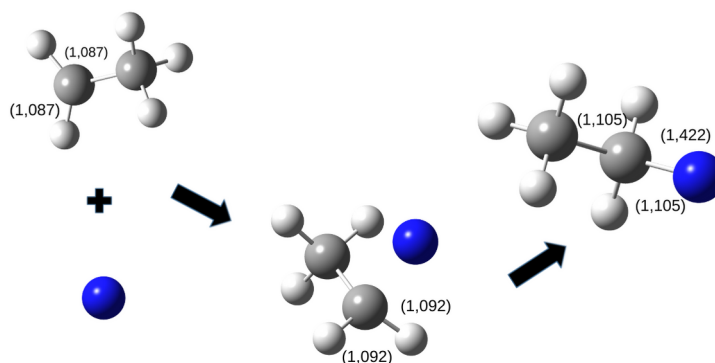


FIGURA 3.5 – Caminho reacional para o sistema $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N}$. As distâncias selecionadas foram calculadas com metodologia M06-2X/aVDZ e estão em ângstrom.

Na figura 3.5 podemos observar como a estrutura da molécula vai se reorganizando para receber o átomo de nitrogênio que é adicionado ao sistema. No início do processo temos a molécula de CH₂ com os átomos de hidrogênio ligados ao carbono com distâncias de 1,087Å, após a incorporação do átomo de nitrogênio a distância C-H muda para 1,105Å. A seguir na Tabela 3.5 estão disponíveis os valores de energia ΔE que obtemos fazendo os cálculos de cada parte da reação de forma separada e tirando a diferença de reagente e produtos. Na coluna ao lado temos os resultados para a variação de entalpia na reação R2 (ΔH_0°)

TABELA 3.5 – Propriedades Termoquímicas (kcal/mol) para as reações R2 no conjunto base aVDZ.

R2		
Método	ΔE	ΔH_0°
M06-2X/aVDZ	-77,3	-72,9
M05-2X/aVDZ	-77,2	-72,7
B3LYP/aVDZ	-77,4	-73,2
MP2/aVDZ	-67,2	-62,8
CCSD	-63,9	-59,4

O gráfico da figura 3.6 mostra o caminho reacional da reação R2. Este gráfico descreve a mudança do valor de energia do sistema a medida que as moléculas vão se movendo em seus arranjos. A linha vermelha no gráfico trás o resultado usando o método M06-2X com o valor de $\Delta E = -77,2$ kcal/mol logo em seguida com linha vermelha o método M05-2X e com linha laranja o método B3LYP com variações de energias de -77,4 kcal/mol e -77,2 kcal/mol respectivamente. Os métodos CCSD e MP2 se distanciam em relação ao método M06-2X e tem valores de -63,9 kcal/mol e -67,2 kcal/mol respectivamente.

Para a reação R2 não encontramos dados para realizar comparativos mas acreditamos que por se tratar de um processo semelhante a reação R1 o método que mais se aproxima da situação real é o método M06-2X. No artigo de Krasnopolsk (4) citado anteriormente encontramos a reação $N + C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + NH$ que apresenta os mesmos reagentes mas que levam a produtos diferentes. Essa reação apresenta constante de velocidade igual a $7 \cdot 10^{-11} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$. Por ser uma reação que se desenvolve sem barreira de ativação é possível que a reação R2 exista em uma quantidade considerável no ambiente da atmosfera de Titã, visto que, todos os elementos para a sua formação são encontrados neste ambiente.

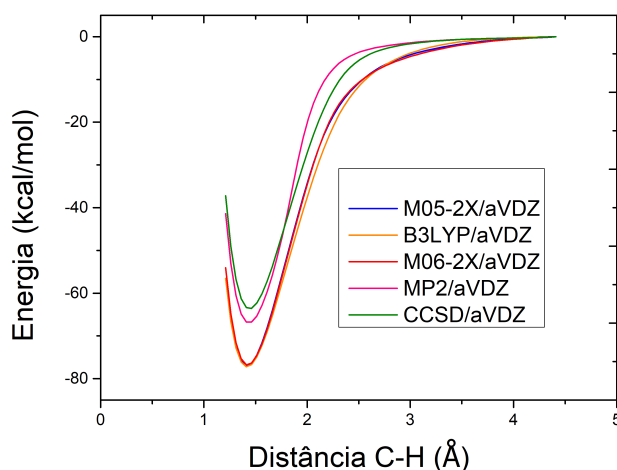


FIGURA 3.6 – Curva de energia potencial da reação R2 que liga $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N}$ ao produto $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$

Analisando o gráfico da figura 3.6 podemos obter os valores de energia de forma diferente da tabela 3.5, observando os pontos de menor energia próximo a 1,4 Å e o ponto mais a direita do gráfico, considerado como aproximação de supermolécula dos reagentes.

TABELA 3.6 – Energia em (kcal/mol) para as reações R2 no conjunto base aVDZ. Tendo como referencia os pontos de maior e menor nível no gráfico que mede a variação de energia.

R2		
Método	ΔE^*	ΔE
M06-2X/aVDZ	-77,2	-77,3
M05-2X/aVDZ	-77,2	-77,2
B3LYP/aVDZ	-77,2	-77,4
MP2/aVDZ	-63,1	-67,2
CCSD	-63,4	-63,9

Os valores de ΔE^* na Tabela 3.6 foram obtidos a partir do gráfico da Figura 3.6, esses valores quando comparados com os resultados de ΔE da tabela 3.5 nos fornecem valores semelhantes mas que foram obtidos de formas diferentes reforçando a consistência de nossos resultados. O método MP2 é o método que apresenta maior diferença quando comparado com os valores de ΔE^* e ΔE .

Da mesma forma que foi observado para R1, o cálculo de scan relaxado retornou um caminho que conecta reagentes e produtos sem um ponto de sela (3.6). Assim também concluímos que não existe ponto de sela para R2.

4 Conclusões

Este trabalho teve como principal objetivo estudar as reações R1 e R2 usando ferramentas de estrutura eletrônica e contribuir com a obtenção de dados a respeito dessas reações que até esta data não foram encontrado na literatura.

Estudar esses compostos se faz importante pelo fato de o composto base CH_3CN ser uma espécie química presente na atmosfera de Titã (4) e ser uma nitríla que pode se reorganizar com outras substâncias e produzir moléculas orgânicas com potencial pré-biótico.

O potencial probiótico na atmosfera de Titã é uma assunto recorrente em vários textos e esse interesse deve-se entre outras coisas ao fato de essa atmosfera guardar semelhanças à atmosfera primitiva da Terra. Entender a dinâmica química dessas substância pode elucidar questões relevantes a respeito da origem da vida em nosso planeta.

Para o desenvolvimento desse trabalho o levantamento bibliográfico foi essencial para estabelecer as bases de conhecimento a serem aplicados. Tópicos base como equação de Schrödinger, elementos de estrutura eletrônica e ferramentas computacionais como os programas Gaussian e Gaussview foram utilizados para o sucesso desse estudo.

As propriedades termoquímicas das reações R1 e R2 foram obtidas a partir da aplicação dos métodos M05-2X, M06-2X, B3LYP, MP2 e CCSD utilizando o conjunto base aug-cc-pVDZ. Foram obtidas as energias eletrônicas ΔE (diferença de energia eletrônica dos reagentes e produtos) e a entalpia de reação à 0K (ΔH_0° , $\Delta E + \Delta ZPE$). As reações foram divididas em reagentes e produtos e cada fragmento das reações foram analisados separadamente.

As reações R1 e R2 não possuem barreira de ativação e se processam de maneira espontânea. Para a reação R1 o método que teve melhor resultado foi o método M06-2X

com o valor de ΔH_0° igual a -93,1 kcal/mol à temperatura de 0K. O valor de ΔE para o método M06-2X foi igual a -101,9 kcal/mol. Para a reação R2 não encontramos dados na literatura para estabelecer um comparativo a respeito de qual método descreve melhor a reação. Pelo fato das reações R1 e R2 terem processos de formação semelhantes trago os valores de ΔE e ΔH_0° referentes aos métodos M06-2X que foram -77,3 kcal/mol e -72,9 kcal/mol respectivamente. A principal conclusão desse trabalho é observada nos cálculos de scan-relaxado dos caminhos reacionais R1 e R2, em que constata-se que o caminho de mínima energia que conecta reagentes a produtos não possuem um ponto de sela.

É importante ressaltar que nossos resultados foram obtidos a temperatura de 0 K, dessa forma investigamos apenas os efeitos quânticos provenientes da estrutura eletrônica do sistema. As propriedades de temperatura e pressão serão inseridos por procedimentos de mecânica estatística em trabalhos futuros.

Os resultados obtidos nesse trabalho podem servir de referência para outros estudos que venham a aprofundar mais o tema.

Referências

- 1 SOLAR System Exploration.
<https://solarsystem.nasa.gov/resources/11792/christiaan-huygens/>. Acesso em 21/08/2020. 13
- 2 KUIPER, G. P. Titan: a satellite with an atmosphere. **The Astrophysical Journal**, v. 100, p. 378, 1944. 13
- 3 SOLAR System Exploration.
<https://solarsystem.nasa.gov/missions/cassini/overview/>. Acesso em 04/10/2020. 13
- 4 KRASNOPOLSKY, V. A. A photochemical model of titan's atmosphere and ionosphere. **Icarus**, Elsevier, v. 201, n. 1, p. 226–256, 2009. 13, 14, 36, 42, 44
- 5 MITRI, G.; SHOWMAN, A. P.; LUNINE, J. I.; LORENZ, R. D. Hydrocarbon lakes on titan. **Icarus**, Elsevier, v. 186, n. 2, p. 385–394, 2007. 13
- 6 PAGANO, R. E.; WEINSTEIN, J. N. Interactions of liposomes with mammalian cells. **Annual review of biophysics and bioengineering**, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 7, n. 1, p. 435–468, 1978. 13
- 7 REDONDO F. PAUZAT, Y. E. P. Theoretical survey of the NH^+CH_3 potential energy surface in relation to titan atmospheric chemistry. **Planetary and Space Science**, v. 54, p. 181–187, 2006. 14
- 8 SAXENA, P. On the possibility of gly and ala amino acids on titan's surface. **Earth Moon Planets**, 2010. 14
- 9 SOLAR System Exploration.
<https://solarsystem.nasa.gov/moons/saturn-moons/titan/in-depth/>. Acesso em 21/08/2020. 14
- 10 COELHO, L. da S. Caminhos para a formacao de moleculas orgânicas prebioticas no meio interestelar. 14
- 11 BRACHT, F. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos. **Revista Virtual de Química**, v. 3, p. 51–52, 2011. 14
- 12 HUDSON, R.; MOORE, M. Reactions of nitriles in ices relevant to titan, comets, and the interstellar medium: formation of cyanate ion, ketenimines, and isonitriles. **Icarus**, Elsevier, v. 172, n. 2, p. 466–478, 2004. 15

- 13 ATKINS P, J. D. F. R. **Quanta, matter, and Change: A molecular approach to physical Chemistry**. [S.l.]: W.H. Freeman and Company, 2009. 15
- 14 CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013. 17
- 15 E. SCHRÖDINGER. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Physical Review Journals Archive**, v. 28, p. 1049–1070, 1926. 19
- 16 LEWARS, E. **Computational chemistry**. [S.l.]: Springer, 2003. 318 p. 19, 33
- 17 ROGERS, D. W. **Computational Chemistry using the PC**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003. 19
- 18 MORGON, N. H. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. [S.l.]: Livraria da Física, 2008. 22
- 19 FORESMAN, J.; FRISH, E. Exploring chemistry. **Gaussian Inc., Pittsburg, USA**, 1996. 28, 32
- 20 ATKINS, P.; PAULA, J. D.; FRIEDMAN, R. *Físico-química*, v. 1. **LTC: Rio de Janeiro**, 2008. 29
- 21 UL-HAQ, Z. **Introduction to Geometry Optimization**. DFT 2016. 31
- 22 CRIPPEN, G.; HAVEL, T. Distance geometry and molecular conformation. Research Studies Press, 1981. 31
- 23 TSUTSUMI, T.; ONO, Y.; ARAI, Z.; TAKETSUGU, T. Visualization of the intrinsic reaction coordinate and global reaction route map by classical multidimensional scaling. **Journal of chemical theory and computation**, ACS Publications, v. 14, n. 8, p. 4263–4270, 2018. 32
- 24 HARE, S. R.; TANTILLO, D. J. Dynamic behavior of rearranging carbocations—implications for terpene biosynthesis. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, Beilstein-Institut, v. 12, n. 1, p. 377–390, 2016. 33
- 25 ZHAO, Y.; SCHULTZ, N. E.; TRUHLAR, D. G. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **Journal of chemical theory and computation**, ACS Publications, v. 2, n. 2, p. 364–382, 2006. 35
- 26 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iv. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 104, n. 3, p. 1040–1046, 1996. 36
- 27 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; JR., J. A. M.;

PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J. V.; FOX, D. J. **Gaussian 09 Revision B.01**. 2010. Gaussian Inc. Wallingford CT 2010. 36

28 ACTIVE Thermochemical Tables. <https://www.anl.gov/>. Acesso em 23/02/2021. 37

29 ROOTHAAN, C. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, p. 69–89, 1951. 39

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p style="text-align: center;">DM</p>	2. DATA <p style="text-align: center;">08 de agosto de 2022</p>	3. REGISTRO N° <p style="text-align: center;">DCTA/ITA/DM-073/2022</p>	4. N° DE PÁGINAS <p style="text-align: center;">48</p>
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: <p>Estudo termoquímico e de caminhos reacionais da formação de acetonitrila na atmosfera de Titã.</p>			
6. AUTOR(ES): <p>Lineide Alves de Lima</p>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): <p>Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA</p>			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: <p>Atmosfera de Titã, Acetonitrila, Estrutura Eletrônica.</p>			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: <p>Tratamento térmico; Estrutura eletrônica; Titã; Atmosferas; Equações; Física nuclear; Física.</p>			
10. APRESENTAÇÃO: <p style="text-align: right;">X Nacional Internacional</p> <p>ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Rene Felipe Keidel Spada. Defesa em 11/07/2022. Publicada em 2022</p>			
11. RESUMO: <p>O interesse na atmosfera de Titã deve-se ao fato de sua atmosfera apresentar semelhanças com a atmosfera primitiva de nosso planeta. Entender como os componentes químicos dessa atmosfera se comportam pode nos ajudar a entender a formação de vários compostos orgânicos importantes para geração de componentes básico na formação de vida como a conhecemos. As reações R1 ($\text{CH}_2\text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$) e R2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), possivelmente presentes na atmosfera de Titã, foram analisadas usando métodos de estrutura eletrônica. Foi realizado neste trabalho um estudo para entender como essas reações se desenvolvem e quais os melhores métodos para descrevê-las. Em resumo estávamos interessados em saber como os reagentes e produtos destas reações se conectavam. Considerando o sistema reacional da reação, R1 o método que melhor descreve o sistema é o método M06-2X, associado ao conjunto base aug-cc-pVDZ. Para essa reação os resultados de ΔE e ΔH foram respectivamente $-101,9$ kcal/mol e $-93,1$ kcal/mol. A reação R1 é uma reação que não possui barreira de ativação, para chegarmos a essa conclusão submetemos a reação R1 a técnica de scan-relaxado que permitiu a visualização do caminho de reação sendo possível a visualização da curva que liga reagentes e produtos de interesse. Um procedimento semelhante foi aplicado à reação R2 e os valores de ΔE e ΔH obtidos foram respectivamente $-77,3$ kcal/mol e $-72,9$ kcal/mol.</p>			
12. GRAU DE SIGILO: <p style="text-align: center;">(X) OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO</p>			