

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.

Ghuerda Lima Mayr

**ESTUDO TERMOQUÍMICO E CINÉTICO DA
FORMAÇÃO DE CH_3NH_2 RELEVANTE PARA A
ATMOSFERA DE TITÃ**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

Documento assinado digitalmente
 **RENE FELIPE KEIDEL SPADA**
Data: 30/01/2025 08:41:40-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada
Orientador

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2024

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

Lima Mayr, Ghuerta
Estudo termoquímico e cinético da formação de CH_3NH_2 relevante para a atmosfera de Titã /
Ghuerta Lima Mayr.
São José dos Campos, 2024.
80f.

Dissertação de Mestrado – Curso de Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto
Tecnológico de Aeronáutica, 2024. Orientador: Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada.

1. Metilamina. 2. Titã. 3. Astroquímica. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

LIMA MAYR, Ghuerta. **Estudo termoquímico e cinético da formação de CH_3NH_2 relevante para a atmosfera de Titã.** 2024. 80f. Dissertação de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DA AUTORA: Ghuerta Lima Mayr

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo termoquímico e cinético da formação de CH_3NH_2 relevante para a atmosfera de Titã.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2024

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.



Ghuerta Lima Mayr
Praça Marechal Eduardo Gomes, 50
12.228-900 – São José dos Campos–SP

ESTUDO TERMOQUÍMICO E CINÉTICO DA FORMAÇÃO DE CH_3NH_2 RELEVANTE PARA A ATMOSFERA DE TITÃ

Ghuerda Lima Mayr

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Marques	Presidente	-	ITA
Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada	Orientador	-	ITA
Prof. Dr. Filipe Matusalém de Souza	Membro Interno	-	ITA
Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão	Membro Externo	-	CEFET/MG

À Ivaneide, Marcelo, Aurélio e Raphael Mayr, minha família, pelo apoio em toda a minha jornada acadêmica. À Rene Spada pela paciência, apoio, conhecimento, Fabrício Sensato, Marlete Assunção, Marcelo Marques, Nadja Simão, Manuel Malheiro, Alessandro Rodrigues, Leonardo Siqueira e todos os professores que fizeram parte desta jornada; sem vocês, este trabalho não seria possível.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à Deus em primeiro lugar pela vida, à minha mãe Ivaneide, pai Raphael (em memória) e irmãos Marcelo e Aurélio por todo apoio na minha jornada acadêmica e sonhos. Quero destacar minha experiência pessoal com a educação desde os dois anos de idade quando fui alfabetizada por uma professora, aprendendo a ler e escrever bem nova, o que me despertou o interesse pela leitura e pelos estudos. Deixar aqui registrado toda a minha admiração, respeito e gratidão à todos os professores(as) que fizeram e fazem parte da minha educação e na transmissão do conhecimento. É uma honra poder contar com pessoas dedicadas e apaixonadas pelo que fazem. Ao longo desses 28 anos de estudo pude conhecer profissionais que fizeram a diferença na minha vida e o resultado é este aqui presente. Sem vocês nada disso estaria se concretizando. Deixo aqui meus agradecimentos destacando alguns nomes que me recordo: professora Sílvia, Celso, Stela da escola cooperativa de Cotia, Cássio e a todos os professores do colégio Objetivo e COC, Fabrício, Alessandro, Nadja, Leonardo e Marlete da Unifesp - Diadema, aos professores do ITA, meu orientador Rene, Marcelo, Manuel (em memória), Ivan, Francisco e Luiz Ferrão e todos os amigos que fiz nesta jornada: Isabela, Diana, Tainara, Ana, Victor, Igor, Augusto, Júlio, Filipe, Letícia Carolaine, Letícia Vetrano, Victória, Gustavo, Denys, Estevão, Renata, Flávia, Kássio, Jéssica, Ana Gabrielle, Júlia... Obrigada por todo apoio e suporte. Agradeço também ao Lab-CCAM do Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA pelos recursos computacionais e ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior(CAPES).

*“Nothing in life is to be feared; it is only to be understood.
Now is the time to understand more, so that we may fear less.”*

— MARIE CURIE

Resumo

A Atmosfera de Titã é majoritariamente composta por nitrogênio (98%), metano e hidrocarbonetos e possui uma temperatura média de aproximadamente 100 K. Tais elementos quando expostos a fontes energéticas podem produzir compostos orgânicos como a metilamina (CH_3NH_2 - ainda não detectada em Titã), assim como promover sua fotodissociação. Reações, processos físicos e químicos são estudados via modelagem atmosférica, onde destacamos o trabalho de Krasnopolsky, um modelo fotoquímico que considera a química neutra e iônica, além de sugerir duas reações para a molécula de interesse: uma de formação e outra de decomposição da metilamina. A metilamina é uma molécula que participa da síntese de aminoácidos e outras biomoléculas; está presente em nuvens moleculares, regiões de formação estelar, cometas, nebulosas. Estudá-la pode nos ajudar a compreender a formação de elementos orgânicos complexos e a evolução química dos ambientes na qual está presente. O objetivo desse trabalho foi estudar as propriedades termoquímicas e cinéticas, para temperaturas de 70 K a 2000 K, de etapas elementares sugeridas envolvendo a formação e a decomposição da metilamina empregando métodos de estrutura eletrônica e cinética química. O primeiro caminho reacional (R_a) começa com os reagentes CH_2 , NH_2 e NH formando CH_2NH_2 e NH (sem barreira) que podem reagir e formar CH_3NH_2 e N com uma barreira de $6,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. O segundo caminho (R_b) tem como reagentes CH_3 e 2NH que também sem barreira formam CH_3NH e NH que reagindo também formam CH_3NH_2 e N se vencerem uma barreira de $3,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Onde para a estabilização das espécies CH_2NH_2 e CH_3NH é necessário um corpo inerte para dissipar energia. Os coeficientes de velocidade a 100 K são, $3,6 \times 10^{-9}(R_{a1})$, $2,5 \times 10^{-18}(R_{a2})$, $4,7 \times 10^{-47}(R_{a3})$ e $3,8 \times 10^{-9}(R_{b1})$, $6,5 \times 10^{-17}(R_{b2})$, $3,1 \times 10^{-60}(R_{b3})$ em $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. As reações com barreira apresentam a ordem de grandeza de $10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 2000 K. A partir dos resultados obtidos, chegamos à conclusão de que os caminhos reacionais propostos podem ser incluídos no mecanismo da modelagem da atmosfera de Titã, gerando sua devida contribuição.

Abstract

Titan's atmosphere is primarily composed of nitrogen (98%), methane, and hydrocarbons, with an average temperature of approximately 100 K. When exposed to energy sources, these elements can produce organic compounds such as methylamine (CH_3NH_2 - which has not yet been detected on Titan), as well as induce its photodissociation. Reactions, as well as physical and chemical processes, are studied through atmospheric modeling. Notably, Krasnopolsky's photochemical model considers both neutral and ionic chemistry and suggests two reactions involving the molecule of interest: one for the formation and another for the decomposition of methylamine. Methylamine is a molecule that participates in the synthesis of amino acids and other biomolecules; it is found in molecular clouds, star-forming regions, comets, and nebulae. Studying it can help us understand the formation of complex organic compounds and the chemical evolution of the environments where it is present. The objective of this work was to study the thermochemical and kinetic properties of suggested elementary steps involving the formation and decomposition of methylamine, for temperatures ranging from 70 K to 2000 K, using electronic structure methods and chemical kinetics. The first reaction pathway (R_a) starts with the reactants CH_2 , NH_2 , and NH , forming CH_2NH_2 and NH (without a barrier), which can react to form CH_3NH_2 and N , with an energy barrier of $6.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. The second pathway (R_b) involves CH_3 and 2 NH as reactants, which also form CH_3NH and NH (without a barrier); these can further react to form CH_3NH_2 and N , with a $3.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ barrier. Where the stabilization of the species CH_2NH_2 and CH_3NH requires an inert body to dissipate energy. The rate coefficients at 100 K are 3.6×10^{-9} (R_{a1}), 2.5×10^{-18} (R_{a2}), 4.7×10^{-47} (R_{a3}), and 3.8×10^{-9} (R_{b1}), 6.5×10^{-17} (R_{b2}), 3.1×10^{-60} (R_{b3}) in $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Reactions with barriers have a magnitude on the order of $10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at 2000 K. From the results obtained, we concluded that the proposed reaction pathways can be included in the modeling mechanism of Titan's atmosphere, generating their due contribution.

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Camadas atmosféricas de Titã.	19
FIGURA 1.2 – Estrutura interna de Titã.	20
FIGURA 2.1 – Curva de energia potencial para uma molécula genérica X-X.	30
FIGURA 2.2 – Ciclo de autoconsistência para o modelo de cálculo DFT.	46
FIGURA 2.3 – Meios para especificar geometrias moleculares.	49
FIGURA 2.4 – PES para uma molécula hipotética ABC em função das distâncias r_1 e r_2 (à esquerda) e recorte mantendo r_1 fixo e variando r_2 (à direita).	50
FIGURA 2.5 – PES com o caminho de mínima energia (à esquerda) e diagrama da coordenada reacional (à direita).	51
FIGURA 2.6 – A natureza de uma reação unimolecular na TST.	54
FIGURA 2.7 – Efeitos não clássicos.	57
FIGURA 3.1 – a) Caminho de energia eletrônica e b) Caminho de energia adiabática.	58
FIGURA 4.1 – Caminho reacional para R_a : $\text{CH}_2 + \text{NH}_2 + \text{NH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{N}$, e R_b : $\text{CH}_3 + 2\text{NH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH} + \text{NH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{N}$, com comprimentos de ligação selecionados (Å). Os primeiros valores foram obtidos com o nível de cálculo MP2/cc-pVTZ e entre parêntesis $\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$	62
FIGURA 4.2 – Perfil de energia eletrônica exibido em vermelho para (Ra) e em azul para (Rb). As energias foram calculadas com a abordagem CCSD(T)/CBS//MP2/cc-pVTZ e dadas em $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Para a estabilização das espécies CH_2NH_2 e CH_3NH é necessário um corpo inerte para dissipar energia.	63

- FIGURA 4.3 – a) Curvas de energia potencial eletrônica V_{mep} e adiabática V_a^G para as reações R_a em vermelho e R_b em azul, obtidas pela metodologia dual-level considerando o método ω B97X/def2-TZVP como low-level e CCSD(T)/CBS// ω B97X/def2-TZVP como high-level. b) Scan Relaxado CH_2+NH_2 e c) NEB CH_3+NH 66
- FIGURA 4.4 – Gráfico de Arrhenius ($\ln(k) \times 1000 \cdot T^{-1}$) para as reações R_a e R_b . 68

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Moléculas detectadas na atmosfera neutra de Titã.	20
TABELA 1.2 – Processos na atmosfera de Titã.	21
TABELA 4.1 – Frequências Harmônicas em cm^{-1} calculadas em $\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$	63
TABELA 4.2 – Dados Termoquímicos ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para os caminhos reacionais R_a e R_b	64
TABELA 4.3 – Coeficientes de velocidade para o caminho reacional R_a em $\text{cm}^3 \cdot$ $\text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, obtidos pela abordagem $\text{CCSD(T)}/\text{CBS}/\omega\text{B97X}/\text{def2-}$ TZVP	69
TABELA 4.4 – Coeficientes de velocidade para o caminho reacional R_b em $\text{cm}^3 \cdot$ $\text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, obtidos pela abordagem $\text{CCSD(T)}/\text{CBS}/\omega\text{B97X}/\text{def2-}$ TZVP	70

Lista de Abreviaturas e Siglas

C_2H_2	Acetileno
CH_3CN	Acetonitrila
C_2H_3CN	Acrilonitrila
CH_3C_3N	Metilcianoacetileno
HCN	Cianeto de hidrogênio
HNCO	Ácido isociânico
CH_2CCH_2	Aleno
ASI	Agenzia Spaziale Italian
LDA	Aproximação de densidade local
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizada
ALMA	Atacama Large Millimeter/submillimeter Array
C_6H_6	Benzeno
C_4H_2	1,3-Butadieno
MEP	Caminho de mínima energia
C	Carbono
C_3H_7CN	Cianeto de isopropila
C_2H_5CN	Cianeto de etila
C_3H_2	Ciclopropino
C_3H_6	Ciclopropano
Huygens ACP	Coletor e Pirolizador de Aerossóis da Huygens
CI	Configuration Interaction - Interação de Configuração
CBS	Complete Basis Set extrapolation - Extrapolação no limite de base completa
$C_{12}H_{10}$	Composto aromático bifenil
cc-pVDZ	Conjunto base com correlação dupla-zeta
cc-pVTZ	Conjunto base com correlação tripla-zeta
cc-pVQZ	Conjunto base com correlação quádrupla-zeta
def2-SVP	Conjunto base com funções de polarização
def2-TZVP	Conjunto base com valência tripla e polarização eletrônica
def2-QZVP	Conjunto base com valência quádrupla e polarização eletrônica

STO-3G	Conjunto base com orbitais de 3 funções gaussianas tipo Slater
6-31G	Conjunto base que inclui orbitais tipo gaussiana
6-31+G	Conjunto base que inclui orbitais tipo gaussiana e funções de polarização
6-31G(d)	Conjunto base que inclui polarização para orbitais d
6-311G	Conjunto base que considera tripla zeta para os elétrons de valência
6-311+G(d,p)	Conjunto base de valência tripla-zeta com função de polarização e difusa
aug-cc-pVDZ	Conjunto base com correlação de valência dupla-zeta aumentada
aug-cc-pVTZ	Conjunto base, correlação consistente e valência polarizada tripla zeta
CC	Coupled-Cluster
CCSD	Coupled-Cluster com simples e duplas adicionadas
CCSD(T)	Coupled-Cluster com excitação simples, duplas, e triplas perturbativas
IRC	Coordenada de reação intrínseca
M	Corpo inerte
DFT	Density Functional Theory - Teoria do funcional de densidade
D	Deutério
CO ₂	Dióxido de carbono
EPZ	Energia do ponto zero
RHF	Equação de Hartree-Fock-Roothan
UHF	Equação de Pople-Nesbet
CIRS	Espectrômetro Composto no Infravermelho
INMS	Espectrômetro de Massa de Íons e Neutros
C ₂ H ₆	Etano
C ₂ H ₄	Etileno
C ₂ N ₂	Etanodinitrila
ESA	European Space Agency
B3LYP	Funcional híbrido DFT
ω B97X	Funcional DFT híbrido GGA
ω B97X - D3	Funcional DFT híbrido GGA
H ₂	Gás hidrogênio
CRAHCN	HCN produzido por Reações de Cadeia Atômica
HF	Hartree-Fock
HNO	Hidreto de nitrosila
PAHs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
H	Hidrogênio
ISPE	Interpolated Single-Point Energies
IRAM	Institut de Radioastronomie Millimétrique
C ₁₀ H ₁₁ ⁺	Íon tolueno catiônico
O ⁺	Íon de oxigênio positivo
HNC	Isocianeto de hidrogênio

JPL	Jet Propulsion Laboratory
ISM	Interstellar Medium - Meio Interestelar
CH ₄	Metano
CH ₃ NH ₂	Metilamina
CH ₂	Metileno
SCF	Método do Campo Auto-Consistente
H ₂ O	Molécula de água
CO	Monóxido de carbono
NASA	National Aeronautics and Space Administration
N	Nitrogênio
N ₂	Nitrogênio molecular/ Gás nitrogênio
CH ₃ NHCH ₂ OH	N- metilaminometanol
NEB	Nudged Elastic Band
N ₂ O	Óxido nitroso
NO	Óxido nítrico
C ₃ H ₈	Propano
CH ₃ CCH	Metilacetileno
UV	Radiação eletromagnética ultravioleta
NH	Radical amidogênio
NH ₂	Radical amino
CH ₃	Radical metil
C ₃ N	Radical cianoetnil
OH	Radical hidroxila
¹³ C/ ¹² C	Razão carbono 13, 12
NGC 6334I	Região de formação estelar
SCT	Small-Curvature Tunneling - Tunelamento de Pequena Curvatura
ORCA 5.0	Software de química quântica de cálculos de estrutura eletrônica
PES	Superfície de Energia Potencial
APEX	Telescópio submilimétrico
CVT	Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica
MP	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset
MP2	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem
TST	Transition State Theory - Teoria do estado de transição
1D	Uma dimensão

Lista de Símbolos

$\Delta V_a^{G,\ddagger}$	Barreira adiabática vibracional
V^\ddagger	Barreira clássica da reação
V_{mep}	Caminho de mínima energia
R_a	Caminho reacional R_a
R_b	Caminho reacional R_b
$k(T)$	Coefficiente de velocidade
k_b	Constante de Boltzmann
π	Constante matemática - Pi
h	Constante de Planck
$\hbar = h/2\pi$	Constante de Planck reduzida
r	Coordenada espacial r
V_a^G	Curva de potencial adiabático
e^-	Elétron
E	Energia
ΔE	Energia eletrônica da reação
ΔE_{a1}	Energia eletrônica da reação R_{a1}
ΔE_{a2}	Energia eletrônica da reação R_{a2}
ΔE_c	Energia eletrônica do complexo
ΔE_{b1}	Energia eletrônica da reação R_{b1}
ΔE_{b2}	Energia eletrônica da reação R_{b2}
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔH	Entalpia da reação
ΔH_{a1}	Entalpia da reação R_{a1}
ΔH_{a2}	Entalpia da reação R_{a2}
ΔH_c	Entalpia do complexo
ΔH_{b1}	Entalpia da reação R_{b1}
ΔH_{b2}	Entalpia da reação R_{b2}
R_{a1}	Etapa elementar R_{a1}
R_{a2}	Etapa elementar R_{a2}
R_{a3}	Etapa elementar R_{a3}

R_{b1}	Etapa elementar R_{b1}
R_{b2}	Etapa elementar R_{b2}
R_{b3}	Etapa elementar R_{b3}
ν	Frequência
Ψ	Função de onda
$\Gamma(x)$	Função gamma
Δp_x	Incerteza na medição do momento linear da partícula
Δx	Incerteza na medida da posição da partícula
K	Kelvin
m^3	Metro cúbico
\hat{T}	Operador de cluster
\hat{H}	Operador Hamiltoniano
PS_a	Ponto de sela no caminho R_a
PS_b	Ponto de sela no caminho R_b
kg	Quilograma
$kJ \cdot mol^{-1}$	Quilojoule por mol
km	Quilômetro
t	Tempo
bar	Unidade de pressão
ΔEPZ	Variação de energia do ponto zero

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
2	METODOLOGIA	28
2.1	Mecânica Quântica	28
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	29
2.3	Métodos ab-initio	30
2.3.1	Método Hartree-Fock	31
2.3.2	Teoria do Funcional de Densidade- DFT	38
2.3.3	Conjuntos base	47
2.4	Superfície de energia potencial	48
2.4.1	Otimização da geometria molecular	51
2.5	Cinética Química	52
2.5.1	Teoria do estado de transição	52
3	DETALHES COMPUTACIONAIS	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5	CONCLUSÕES	71
	REFERÊNCIAS	74

1 Introdução

Em 1655, Christiaan Huygens apontou seu telescópio para o céu e descobriu que Saturno, além de possuir anéis, contém uma grande lua – Titã, fato por ele descrito pela primeira vez em: *De Saturni Luna Observatio Nova*, publicado no ano seguinte (1). Pouco tempo depois, um jovem nascido em Perinaldo, Itália, em 1625, conhecido por Giovanni Domenico Cassini, realizou estudos sobre Saturno e suas luas, como Titã, caracterizando-a como a maior, além de descobrir outras quatro: Júpiter (1671), Reia (1672), Tétis (1684) e Dione (1684). Cassini, que tinha formação em matemática e astronomia, era professor, trabalhou no desenvolvimento de instrumentos de medição e ficou conhecido por suas observações astronômicas. Foi convidado pelo rei Luís XIV da França para se tornar o primeiro diretor do Observatório de Paris, onde pôde realizar seus estudos e as descobertas citadas acima. Uma de suas descobertas mais importantes foi observar que existe uma densidade menor de partículas entre os anéis A e B de Saturno devido a forças gravitacionais exercidas por uma de suas luas – Mimas, o que foi chamado de Divisão de Cassini (2).

Os próximos avanços científicos sobre Titã vieram a ocorrer anos depois com alguns marcos importantes: em 1907 Josep Comas i Solà, astrônomo, realizando observações de Júpiter e Titã, foi o primeiro a sugerir que a lua tivesse uma atmosfera (3); porém somente em 1944 o astrônomo Gerard P. Kuiper utilizando espectroscopia descobre a presença de metano em Titã indicando de fato uma atmosfera substancial (4); em 1980 a sonda Voyager 1 sobrevoou a lua e obteve dados importantes sobre a atmosfera como composição, temperatura e pressão (5). Em 1994, o telescópio espacial Hubble registrou imagens de Titã que indicavam que a superfície é heterogênea.

A próxima missão foi lançada em 1997 para explorar Saturno e suas luas, a missão Cassini-Huygens (uma colaboração entre as agências espaciais: NASA/JPL-National Aeronautics and Space Administration/Jet Propulsion Laboratory (EUA), ESA-European Space Agency (Europa) e a ASI- Agenzia Spaziale Italiana (Itália), nomeada em homenagem aos dois grandes cientistas já citados). A nave Cassini chegou em Saturno em 2004 e sua sonda Huygens chegou em Titã em 2005. O conjunto de dados obtidos pela sonda revelou fatos surpreendentes sobre a atmosfera e superfície da lua, como a presença de nitrogênio na atmosfera, presença de lagos e mares de metano e etano líquidos na superfície,

além de outros compostos orgânicos (6–8).

De acordo com dados da missão Cassini, foi possível identificar e prever qual a composição de Titã e sua estrutura interna. De acordo com Brown (7) Titã possui uma atmosfera majoritariamente composta por N_2 , por metano CH_4 e outros compostos em menor quantidade, como argônio e hidrocarbonetos, sendo que foi constatado que a razão isotópica de carbono $^{13}C/^{12}C$ em hidrocarbonetos é semelhante ao valor da Terra, podendo indicar que estes foram recentemente liberados do interior da lua. Na Figura 1.1 está ilustrado um diagrama das camadas atmosféricas de Titã de acordo com a altitude em km, pressão em bar e temperatura em Kelvin. Na figura, é possível verificar os componentes presentes nas diferentes regiões de Titã, como a presença de metano e nitrogênio na baixa atmosfera, o ciclo hidrológico de nuvens de metano, lagos, sedimentos orgânicos na superfície e compostos nitrogenados (9–11).

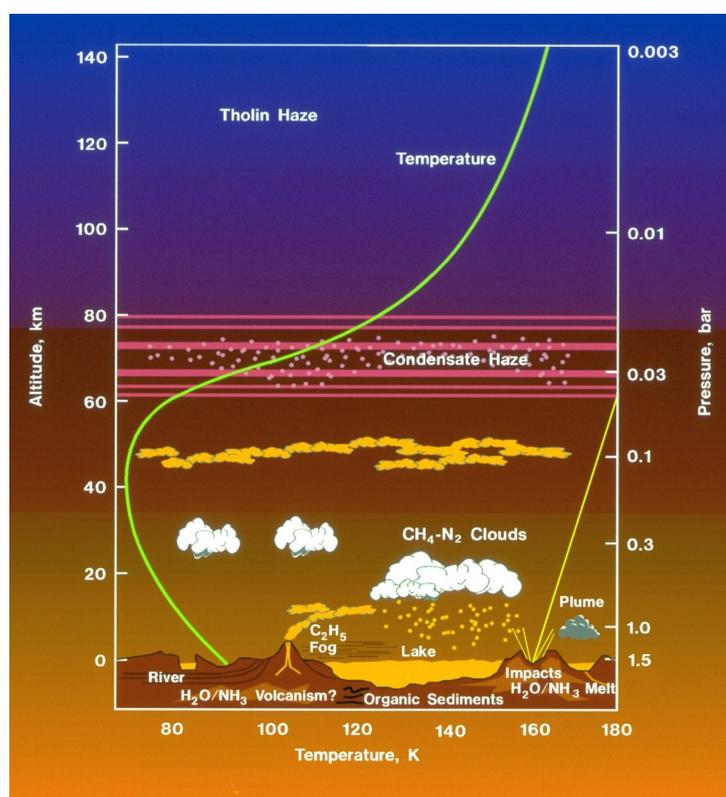


FIGURA 1.1 – Camadas atmosféricas de Titã (12).

Em relação a sua estrutura interna, Titã possui um raio de 2.575 km, uma temperatura média de 100 K, uma densidade de 1.881 kg/m^3 e uma pressão de 1,5 bar (7). Acredita-se que sua divisão interna seja constituída por um núcleo de silicato hidratado, um manto formado por uma camada de gelo de alta pressão, a existência de um oceano subterrâneo de água líquida com amônia entre o manto e a crosta, uma crosta de gelo e hidrocarbonetos e uma atmosfera de nitrogênio em maior proporção (aproximadamente 98%), metano, argônio e hidrocarbonetos ilustrado na Figura 1.2 (13, 14). Mais detalhes sobre o interior de Titã ainda precisam ser esclarecidos, como a química prebiótica e assi-

naturas bioquímicas. Para isso a NASA em 2028 planeja lançar a missão Dragonfly onde um equipamento do tipo helicóptero pousará em Titã para coletar amostras e realizar medições científicas da atmosfera e da superfície (15).

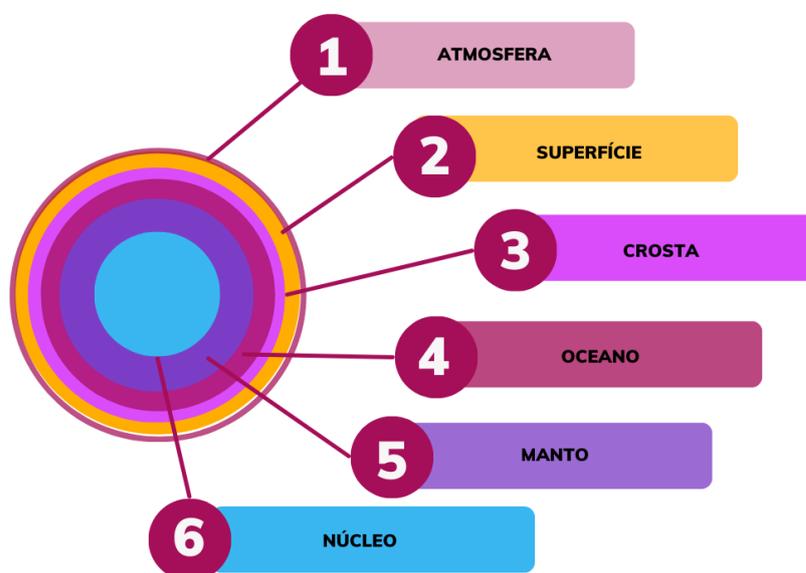


FIGURA 1.2 – Estrutura interna de Titã. Adaptado de (14).

Titã é um local do nosso sistema solar que possui semelhanças com a Terra, como por exemplo a pressão atmosférica similar, atmosfera densa, ciclo hidrológico de evaporação, condensação e precipitação, presença de rios, lagos, mares e uma rica composição química. Titã também possui estações, pois sua órbita está próxima ao plano equatorial de Saturno com uma inclinação de aproximadamente 27° (16). Estudar Titã nos ajuda na compreensão sobre nosso planeta e outros ambientes semelhantes, como evoluíram e podem evoluir.

A partir dos dados obtidos nas missões anteriores, foi possível a detecção de diversos compostos, entre eles 24 moléculas neutras na baixa atmosfera, mostradas na Tabela 1.1, assim como a previsão de outras que ainda não foram detectadas e os principais processos relevantes para a atmosfera de Titã, apresentados na Tabela 1.2.

TABELA 1.1 – Moléculas detectadas na atmosfera neutra de Titã (16).

Hidrogênio	H_2							
Hidrocarbonetos	C_2H_2	CH_4	C_3H_2	C_2H_4	C_4H_2	CH_3CCH	CH_2CCH_2	C_2H_6
	C_3H_6	C_3H_8	C_6H_6					
Compostos de nitrogênio	N_2	HCN	HNC	C_2N_2	HC_3N	CH_3CN	C_2H_3CN	C_3H_3CN
	C_2H_5CN							
Compostos de oxigênio	CO	H_2O	CO_2					

Alguns cientistas desde o começo deste século realizam modelagens dessa atmosfera como Lavvas, Hebrard, Lara, Dobrijevic, Loison, Krasnopolsky, entre outros (citados a

TABELA 1.2 – Processos na atmosfera de Titã (16). As espécies X e X' são moléculas que se reorganizam em uma estrutura diferente sem alteração de sua composição.

	1.1 Fotodissociações e dissociações de impacto
	$h\nu + XY \longrightarrow X + Y$
1) Quebras moleculares	$e^- + XY \longrightarrow X + Y + e^-$
	1.2 Recombinação dissociativa
	$e^- + XY^+ \longrightarrow X + Y$
	1.3 Ionização dissociativa
	$h\nu + XY \longrightarrow X^+ + Y^-$
	1.4 Ligação eletrônica dissociativa
	$e^- + XY \longrightarrow X^- + Y$
	2.1 Fotoionização
	$h\nu + X \longrightarrow X^+ + e^-$
2) Reorganizações moleculares	2.2 Transferência de carga
	$X^+ + Y \longrightarrow X + Y^+$
	2.3 Abstração de hidrogênio
	$HX + Y \longrightarrow X + HY$
	2.4 Isomerização de colisão
	$X + M \longrightarrow X' + M$
	3.1 Reações de inserção
	$XHX + Y \longrightarrow XYX + H$
3) Reações de construção de moléculas	3.2 Associação radioativa
	$X + Y \longrightarrow XY + h\nu$
	3.3 Reações de associação de três corpos
	$X + Y + M \longrightarrow XY + M$
	3.4 Polimerização
	$X + X + h\nu \longrightarrow X'X'$

seguir), que descrevem um modelo fotoquímico (17–23). Descrevendo sobre os modelos, o modelo de Lavvas (17, 18) considera a fotoquímica com formação de neblina cujo objetivo é compreender a produção de gás e a transformação de partículas na atmosfera de Titã e acrescenta cálculos de transferência de radiação para a descrição dos fluxos de ondas que fornecem a estrutura vertical do campo de radiação e o perfil de temperatura. Usando tais cálculos para a geração da fotoquímica dentro da atmosfera de Titã a partir da fotólise dos seus principais constituintes, nitrogênio N_2 e metano CH_4 . Através do modelo, foi possível obter hidrocarbonetos e nitrilas que são usados para a produção dos precursores de neblina, onde sua evolução é descrita pela microfísica do modelo, além de dados sobre o perfil de mistura turbulenta, a composição química e o papel dos diferentes precursores de neblina, bem como a sensibilidade dos resultados ao esquema de fotoionização de nitrogênio molecular e o impacto dos raios cósmicos na química atmosférica.

Em seguida temos o modelo de Hebrard (19) que relaciona a previsibilidade dos modelos da atmosfera de Titã com a precisão e exatidão dos coeficientes de velocidade das reações e como uma grande incerteza afeta a extrapolação das leis de coeficiente de velocidade para baixas temperaturas, onde a previsibilidade do modelo foi melhorada e as espécies são previstas com fatores de incerteza mais baixos.

Em relação à origem da H_2O na estratosfera de Titã, Lara *et al.* (20) realizaram um estudo de um modelo fotoquímico dependente do tempo, onde a presença de compostos de oxigênio (CO , CO_2 e H_2O) nessa região implica uma fonte externa de oxigênio cuja natureza ainda não é conhecida. Os dados observacionais bem como a modelagem fotoquímica de estado estacionário indicam valores inconsistentes do fluxo de entrada de $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ de acordo com as quantidades de CO_2 e H_2O na estratosfera de Titã. Através do modelo, eles calcularam as vidas úteis efetivas e a resposta dos compostos de oxigênio em Titã às mudanças no fluxo de entrada de oxigênio considerando duas variantes para o mecanismo químico, sendo possível descobrir que a vida útil efetiva de H_2O na atmosfera de Titã é menor do que a de CO_2 por apenas um fator de seis e excede 10 anos abaixo de 200 km. Além de que a produção de CO_2 e seu excesso na estratosfera de Titã poderiam ser explicados pela ocorrência de um impacto de um cometa que ocorreu a aproximadamente 300 anos, porém pelas estimativas que os autores chegaram, este fato é pouco provável. Dobrijevic *et al.* (21) também realizou um estudo fotoquímico da atmosfera de Titã com foco no oxigênio e também introduziu um acoplamento entre os processos químicos de hidrocarbonetos, oxigênio e nitrogênio, mostrando que algumas abundâncias de compostos de oxigênio são sensíveis à natureza dos átomos de oxigênio (O^+ , OH e H_2O) e à fonte do fluxo (ablação de micrometeoritos ou atividade da pluma de Enceladus). O modelo prevê a presença de novos compostos ainda não detectados, como NO (óxido nítrico), HNO (hidreto de nitrosila), HNCO (ácido isociânico) e N_2O (óxido nitroso), que se detectados futuramente, será possível discriminar entre as diferentes hipóteses para a natureza e a fonte de compostos de oxigênio na atmosfera de Titã.

Outros autores destacaram em seus modelos a produção de compostos nitrogenados como: Loison *et al.* (22) estudaram a fotoquímica neutra de nitrilas, aminas e iminas na atmosfera de Titã com o objetivo de melhorar a compreensão da produção de compostos de nitrogênio e prever as abundâncias daqueles com alta massa molar com melhor precisão. Onde foi realizada uma investigação da fotoquímica do nitrogênio neutro para melhorar os modelos químicos atuais, incluindo as espécies mais abundantes e as reações mais eficientes, propondo um modelo fotoquímico com 124 espécies, 60 das quais são compostos contendo nitrogênio, e 1141 reações. Resultando em dados que estão em razoável concordância com os dados da Cassini/INMS na atmosfera superior e algumas novas espécies como $\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}$ e $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ podem ser relativamente abundantes na atmosfera de Titã. Já Vuitton *et al.* (24) em seu modelo mais recente simulou a densidade de espécies orgânicas na atmosfera de Titã utilizando um modelo fotoquímico íon-neutro acoplado, incluindo reações entre hidrocarbonetos, nitrogênio e espécies portadoras de oxigênio, levando em conta íons neutros, positivos e negativos. Além de adicionar seções transversais de foto-absorção isotópica e fotodissociação de alta resolução para N_2 e novas razões de ramificação de fotodissociação para CH_4 e C_2H_2 . Neste estudo eles realizaram cálculos da teoria do estado de transição partindo de métodos ab initio para estimar os coeficientes

de velocidade e os produtos para as principais reações. Os resultados obtidos sugerem que para as espécies pequenas a maioria dos processos químicos na atmosfera e ionosfera de Titã são bem descritos e compreendidos. Outro pesquisador que realizou um modelo fotoquímico da atmosfera de Titã considerando a formação de moléculas que contêm nitrogênio foi Willacy (25). Neste modelo, a altitude considerada foi de até 1500 km, onde os efeitos da condensação e sublimação foram estimados usando um método contínuo e numericamente estável acoplado a tratamentos parametrizados da sedimentação dos aerossóis e condensados, além da formação de partículas de neblina, pois tais processos afetam as abundâncias de espécies mais pesadas, como as moléculas nitrogenadas. Como resultado eles obtiveram uma boa concordância com as proporções de mistura detectada de C_2H_5CN , com a condensação desempenhando um papel importante na determinação da abundância desta molécula abaixo de 500 km. Também foi estudada a química da acrilonitrila (C_2H_3CN), que foi sugerida por Stevenson *et al.* (26) como uma molécula que poderia formar membranas biológicas em um ambiente com deficiência de oxigênio, que ao adicionar a formação de névoa ao modelo, foi encontrada uma boa concordância das previsões com as observações disponíveis.

E Pearce *et al.* (27) que destaca a produção de compostos nitrogenados, principalmente HCN, molécula que colabora com a construção de biomoléculas importantes e relevantes para a origem da vida. Em seu modelo, foi desenvolvida uma técnica usando química quântica computacional, dados experimentais e simulações numéricas atmosféricas, onde as simulações de química quântica foram utilizadas para explorar todo o campo de reações possíveis para uma lista de espécies primárias como N_2 , CH_4 e H_2 , resultando na descoberta de 33 novas reações sem coeficientes de velocidade previamente conhecidos. Em seguida, eles desenvolveram uma rede química híbrida atmosférica reduzida consistente (CRAHCN) com valores experimentais e com os coeficientes de velocidade calculados, acoplando CRAHCN a um modelo cinético químico 1D para calcular a abundância de HCN como uma função da profundidade atmosférica em Titã, onde foi possível verificar que o perfil de HCN atmosférico simulado concorda muito bem com as observações da Cassini. CRAHCN contém 104 reações, porém o perfil de HCN atmosférico simulado pode ser obtido usando uma rede reduzida de 19 reações dominantes. Como principal resultado, o grupo obteve uma imagem completa da química de HCN na atmosfera de Titã, desde a dissociação das principais espécies atmosféricas, até a produção direta de HCN ao longo de quatro canais principais onde um desses canais foi descoberto e caracterizado pela primeira vez.

Por fim, é importante destacar os trabalhos de Krasnopolsky, onde o primeiro a ser mencionado é um modelo fotoquímico da atmosfera e ionosfera de Titã envolvendo uma difusão ambipolar e escape de íons, escape hidrodinâmico de espécies leves e que calcula as densidades de H_2 e CO perto da superfície (23). O modelo considera a química de

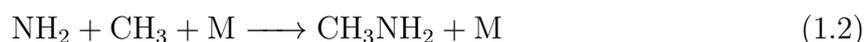
hidrocarbonetos que foi estendida para $C_{12}H_{10}$ para neutros e $C_{10}H_{11}^+$ para íons, porém não inclui PAHs, envolve 415 reações de 83 neutros e 33 íons, efeitos de elétrons magnetosféricos, prótons e raios cósmicos, a absorção de UV pela névoa de Titã, bem como o acoplamento da química de hidrocarbonetos, nitrila e íons que foram calculados separadamente. A partir deste modelo, os resultados obtidos foram que as densidades de várias espécies estão em boa concordância com as observações, exceto perfis verticais na estratosfera que são mais íngremes do que os dados do limbo CIRS, as densidades de CO são suportadas pelo fluxo de O^+ da magnetosfera de Saturno, as densidades dos principais íons concordam com os dados do INMS, além da química de íons dominar a produção de hidrocarbonetos aromáticos bicíclicos acima de 600 km apresentando estimativas de íons positivos e negativos pesados em razoável concordância com os resultados da Cassini. Em relação à neblina, a maior produção está nas reações $C_6H + C_4H_2$, $C_3N + C_4H_2$ e a condensação de hidrocarbonetos abaixo de 100 km. Foram calculadas a taxa de precipitação dos produtos fotoquímicos, a profundidade média global dos sedimentos orgânicos, as taxas de escape de metano e hidrogênio, porém o modelo não suporta a baixa relação C/N observada pelo Huygens ACP na neblina de Titã.

Posteriormente ele adicionou ao seu modelo uma versão sem escape hidrodinâmico, que pode afetar a estrutura e composição da atmosfera e sua evolução (28). Sendo assim, as químicas de hidrocarbonetos, nitrila e íons são fortemente acopladas em Titã, e tentativas de calculá-las separadamente podem resultar em erros significativos. Por tanto, neste modelo nenhum escape hidrodinâmico foi considerado, sendo o único modelo autoconsistente de química neutra e iônica acoplada após Cassini, até o momento de sua publicação. Também foram consideradas as perdas de metano e nitrogênio, a produção e a deposição na superfície de hidrocarbonetos e nitrilas, bem como os tempos de vida e aspectos evolutivos. Em seguida, em seu próximo modelo fotoquímico de Titã, Krasnopolsky (29) adiciona espécies de oxigênio e faz uma comparação com Tritão e Plutão. Ele faz uso da aproximação de Troe (30) para reações termomoleculares e inclusão de quatro reações de associação radiativa daquelas calculadas por Vuitton *et al.* (31). A química do oxigênio em Titã é iniciada por influxos de H_2O de meteoritos e O^+ de interações magnetosféricas com os anéis de Saturno e Encélado, sendo que duas versões do modelo foram calculadas, com e sem o fluxo de O^+ . O modelo calculado com o fluxo de O^+ concorda com as observações de CO, CO_2 e H_2O , incluindo observações recentes do limbo CIRS de H_2O e medições pelo Observatório Espacial Herschel. Em relação a Tritão e Plutão as espécies atmosféricas básicas N_2 , CH_4 e CO são semelhantes, porém as propriedades de suas atmosferas são muito diferentes, com espécies atômicas e íons dominando na atmosfera superior e ionosfera de Tritão, opostas à composição molecular em Plutão.

Por fim, vamos também considerar seu artigo de 2009 (23), onde ele compara dados observacionais básicos sobre hidrocarbonetos, nitrilas e íons em Titã com previsões do

modelo fotoquímico. As principais reações de produção e perda para cada espécie são quantitativamente avaliadas e discutidas, bem como a formação de névoa por polimerização de hidrocarbonetos e nitrilas. A recombinação de íons pesados foi calculada junto com a condensação de várias espécies perto da tropopausa. Como resultado, o modelo reproduz os dados observacionais básicos, descrevendo adequadamente os processos, podendo ser usados como referência à composição química da atmosfera e ionosfera de Titã (32).

Neste artigo, Krasnopolsky (23) considerou em sua modelagem a fotodissociação da molécula de metilamina (CH_3NH_2) em CH_3 e NH_2 , e também o processo reverso na presença de um terceiro corpo inerte (indicado por M), ambos processos descritos pelas seguintes reações:



No entanto, outros caminhos para a decomposição e formação dessa molécula não foram considerados. Recentemente, essa decomposição assistida por átomos de hidrogênio foi estudada por Kerkeni e Clary (33), por Zhang *et al.* (34) e Gonzalez *et al.* (35). Nossa investigação teve como principal motivação o trabalho de Krasnopolsky (23), e tem como a principal intenção descrever de forma detalhada reações elementares para a produção de metilamina (CH_3NH_2) de forma que nossos resultados possam ser utilizados para aprimorar modelos para a atmosfera de Titã.

A metilamina foi detectada pela primeira vez no meio interestelar pelo radiotelescópio Parkes. Sua detecção ocorreu pela sua transição de estado $2_{02} \longrightarrow 1_{10}$, sendo observada em emissão na direção da nuvem molecular Sagitário B2 e Orion A. Foi detectado um multiplete de quatro componentes na direção de Sagitário B2, mas apenas a linha principal em 8777,38 MHz foi detectada na direção de Orion A. Fourikis (36) também discute as temperaturas de excitação das nuvens moleculares e suas densidades de coluna correspondentes, bem como as dificuldades que surgem nos cálculos.

Por estar presente em diferentes regiões como em nuvens moleculares, um estudo experimental realizado por Yasuhiro Oba *et al.* (37) sobre reações de substituição de hidrogênio (H) por deutério (D) de metilamina sólida (CH_3NH_2) foi realizado em condições astrofisicamente relevantes, obtendo um resultado da barreira de energia de mais de $18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Isso sugere que a reação de substituição H–D prossegue por meio de tunelamento quântico. A conclusão do grupo é de que a metilamina tem potencial para enriquecimento de D por meio de reações de superfície atômica em grãos interestelares, em temperaturas

muito baixas em nuvens moleculares, sendo que o enriquecimento de D ocorreria em particular no grupo metil da metilamina.

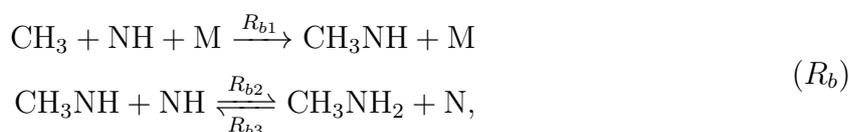
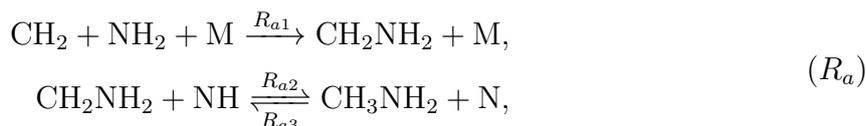
Outro fator de grande importância é a busca pelos blocos de construção da vida como moléculas portadoras de nitrogênio, visto que podem formar aminoácidos e estruturas biológicas maiores. Assim, a molécula de CH_3NH_2 é considerada uma espécie pré-biótica essencial. Ela foi detectada por Bogelund *et al.* (38) junto com outras espécies simples que contêm nitrogênio em três núcleos quentes associados à região de formação de estrelas massivas, a nebulosa NGC 6334I. Minamoto (39) em seu trabalho também destaca a busca e possível detecção de metilamina usando os dados do ALMA Cycle 2 em direção à nebulosa Orion Kleinmann-Low (Orion-KL), onde encontraram 5 emissões candidatas na região do núcleo quente.

Observações de espectros de ondas milimétricas e submilimétricas de CK Vulpeculae (Nova 1670) com os telescópios IRAM e APEX revelam a presença de CH_3NH_2 na Nova (40). Está também presente em cometas como, por exemplo, o cometa 81P/Wild 2 (41) e na coma do cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko (42).

É possível também realizar estudos sobre moléculas de interesse astrofísico em laboratório, sendo assim simulando em laboratório análogos de gelo interestelar, Vinogradov *et al.* (43) estudou a reatividade de formaldeído e metilamina nestes análogos de gelo usando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, espectrometria de massa e cálculos de teoria do funcional de densidade (B3LYP) para investigar a reação térmica entre formaldeído e metilamina com o objetivo de consolidar o conhecimento da evolução do gelo durante o processo de formação de estrelas, investigando a influência de reações térmicas como fonte de complexidade molecular no ISM. Após o estudo, foi possível demonstrar que a metilamina e o formaldeído reagem rapidamente em análogos de gelo de água para temperaturas astronomicamente relevantes e formam N-metilaminometanol ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$). Isso ocorre em objetos estelares jovens, em regiões de fotodissociação ou em cometas, logo é provável que $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{OH}$ seja encontrado nestes objetos, hipótese que é confirmada por simulações numéricas que mostram claramente que a formação de N-metilaminometanol é provável em baixas temperaturas.

Como exposto, a metilamina pode estar presente em diversos locais do universo, como atmosfera de planetas que contenham as moléculas básicas para sua formação, como por exemplo atmosfera de Júpiter (44–46), exoplanetas rochosos (47) e em luas como Titã (23, 48–50). Além destes locais pode também ser produzida em ambientes protoestelares (51) onde desenvolve um importante papel na síntese da glicina interestelar (52, 53). Por ser um precursor na formação de aminoácidos proteínogênicos sua identificação no meio interestelar ajuda a promover um melhor entendimento da formação de moléculas orgânicas complexas.

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi estudar as propriedades termoquímicas e cinéticas para os caminhos reacionais R_a e R_b que envolvem etapas elementares da formação e a decomposição da metilamina (CH_3NH_2), considerando o intervalo de temperaturas de 70 K a 2000 K (visto que esta molécula pode estar presente em diferentes locais do universo), empregando métodos de estrutura eletrônica e cinética química. Foi realizado um estudo termoquímico e cinético das seguintes reações que podem levar à formação e decomposição de CH_3NH_2 , através das etapas elementares a seguir,



em que R_a e R_b ocorrem em uma superfície quarteto e o símbolo M é uma espécie inerte necessária para termalizar (dissipar energia) e estabilizar os produtos CH_2NH_2 e CH_3NH . De acordo com Nixon (16) todas as espécies iniciais foram encontradas na atmosfera de Titã, porém a metilamina ainda não foi detectada. Alguns dos fatores que podem ocorrer e contribuir para isso são: concorrência de outros caminhos reativos que desviam os precursores para formar diferentes compostos nitrogenados, a metilamina pode sofrer fotodissociação e se decompor em espécies menores antes de se acumular em concentrações detectáveis, limitações instrumentais das missões já realizadas. Uma missão futura já está em andamento, a Dragonfly (NASA), onde instrumentos mais sensíveis poderão explorar melhor a química orgânica e detectar moléculas como a metilamina. Além disso, os estudos em laboratório que simulam reações em ambientes astrofísicos e de modelagem química podem ajudar a prever suas possíveis concentrações e localização em Titã.

As reações propostas neste trabalho não foram consideradas por Krasnopolsky, o que torna uma via interessante de estudo. O estudo dessas reações e seus cálculos visa contribuir com a detecção de moléculas nitrogenadas e, principalmente, com a modelagem da atmosfera de Titã.

2 Metodologia

Esta seção apresenta os princípios fundamentais dos métodos teóricos utilizados neste trabalho, cujas referências incluem os seguintes livros: Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular (54) de Nelson H. Morgon e Kaline Coutinho; Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos (55) de José D. M. Vianna, Alberto Fazzio e Sylvio Canuto; Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics (56) de Errol G. Lewars; Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models (57) de Christopher J. Cramer e Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (58) de Robert G. Parr e Yang Weitao.

2.1 Mecânica Quântica

Podemos considerar que a mecânica quântica surgiu no início do século XX, tendo como um marco importante as publicações de Werner Heisenberg e Erwin Schrödinger, que surgiram a partir da necessidade de se descrever o comportamento da matéria agora em nível atômico. Seu desenvolvimento ocorreu a partir de uma série de eventos na ciência que colaboraram para tal.

A equação de Schrödinger descreve como o estado quântico de um sistema físico evolui no tempo. A função de onda Ψ contém toda a informação sobre o sistema quântico e é representada por:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t) \quad (2.1)$$

sendo a representação dependente do tempo, onde i é a unidade imaginária, \hbar é a constante de Planck reduzida, $\Psi(r, t)$ é a função de onda que depende das coordenadas espaciais r e do tempo representado por t , e \hat{H} é o operador Hamiltoniano, que representa a energia total do sistema (energia cinética + energia potencial). Porém, quando queremos calcular a energia para os estados estacionários de um sistema (onde a energia não muda com o tempo) podemos usar a equação de Schrödinger independente do tempo:

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

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano, E é a energia do sistema e $\Psi(r)$ é a função de onda que depende somente das coordenadas espaciais e a solução depende do sistema físico que estamos analisando. Considerando o contexto da interpretação probabilística da função de onda exposto a seguir, é aplicável o princípio da incerteza de Heisenberg, que diz que não é possível medir simultaneamente, com precisão, a posição e o momento linear de uma partícula. Esse princípio é representado pela equação:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.3)$$

onde Δx é a incerteza na medida da posição da partícula, Δp_x é a incerteza na medição do momento linear da partícula e \hbar é a constante de Planck reduzida.

A função de onda não tem uma representação física direta, porém o quadrado da função de onda $|\Psi(r)|^2$ representa a densidade de probabilidade associada a encontrar uma partícula em uma determinada posição no espaço. Esta região é possível de ser encontrada a partir da resolução da função de onda. Porém, a equação de Schrödinger só nos fornece soluções analíticas para sistemas simples, como, por exemplo, o átomo de hidrogênio.

Para sistemas mais complexos, foi necessário o desenvolvimento de outros métodos. Em problemas em que a equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente, faz-se necessário a utilização de métodos aproximativos. Um dos métodos utilizados é o método variacional, que realiza o cálculo da energia através da aproximação de uma função de onda a um hamiltoniano conhecido, onde começamos com uma função de onda teste e o método mostra como otimizá-la.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Ao invés de resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas simultaneamente, nesta aproximação as coordenadas dos núcleos são separadas das coordenadas dos elétrons e a equação de Schrödinger é resolvida primeiramente para os elétrons no potencial eletrostático que surge dos núcleos naquele arranjo específico. Considerando:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (2.4)$$

onde a parte eletrônica do Hamiltoniano molecular é dada por:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.5)$$

em que m representa a massa do elétron, Z_A é o número atômico do núcleo A , r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j , r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A , N são os números de elétrons do sistema, bem como M são os números de núcleos do sistema. Por convenção, podemos reescrever o Hamiltoniano utilizando unidades atômicas, em que a distância é expressa em raios de Bohr, a energia em hartree e a carga elétrica adquire um valor unitário, que ficará na forma a seguir:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

O conjunto de soluções obtido permite construir a curva de energia potencial molecular de uma molécula, como por exemplo a Figura 2.1 que ilustra a curva de energia potencial para uma molécula genérica diatômica, que permite identificar a configuração de equilíbrio da molécula, sendo o ponto de mínimo nesta curva.

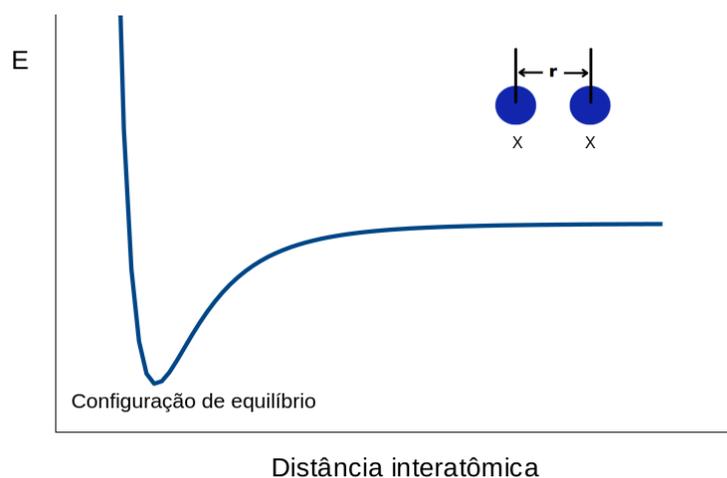


FIGURA 2.1 – Curva de energia potencial para uma molécula genérica X-X.

2.3 Métodos ab-initio

Nesses métodos, o objetivo é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo e determinar as estruturas eletrônicas de átomos e moléculas utilizando técnicas computacionais. Pelas equações, é possível descrever algumas das aproximações que tornam os cálculos viáveis. Partindo da aproximação de Born-Oppenheimer, o objetivo é a solução da equação eletrônica de Schrödinger. As duas principais abordagens para a solução da equação de Schrödinger são:

1) Cálculos ab initio, em que é escolhido um modelo para a função de onda eletrônica e a equação é resolvida usando apenas os valores das constantes fundamentais, os números

atômicos dos núcleos e suas posições iniciais. Porém, para moléculas grandes, isso pode se tornar computacionalmente inviável;

2) Métodos semi-empíricos, desenvolvidos para tratar uma variedade maior de espécies químicas, simplificam os cálculos na resolução da equação de Schrödinger ao parametrizar as integrais de dois elétrons, utilizando valores ajustáveis obtidos de dados experimentais.

Além dessas técnicas, existe uma mais recente que é a teoria do funcional da densidade (DFT- *Density Functional Theory*) onde a principal variável é a densidade eletrônica em vez da função de onda total do sistema. A seguir são detalhadas estas e outras técnicas computacionais (59).

2.3.1 Método Hartree-Fock

O método leva o nome de dois cientistas que colaboraram para o seu desenvolvimento. O primeiro, Douglas Hartree, estudou e desenvolveu um método autoconsistente para resolver a equação de Schrödinger para sistemas com muitos elétrons, considerando que a aproximação de uma função de onda de um sistema com muitos elétrons pode ser escrita como um produto de funções de onda de elétrons individuais. E o segundo, Vladimir Fock, adicionou ao método de Hartree o princípio de exclusão de Pauli, que considera que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico, e implementou funções de onda antissimétricas usando determinantes de Slater. O método Hartree-Fock (HF) é uma ferramenta em cálculos de estrutura eletrônica cujo objetivo é calcular as funções de onda e obter as energias de sistemas com muitos elétrons, e se baseia na aproximação de que cada elétron em um átomo ou molécula sente o potencial médio dos outros elétrons, resultando em um conjunto de equações acopladas (equações de Hartree-Fock), que são resolvidas de forma iterativa até se atingir uma solução autoconsistente. Este método serve de base para outros métodos mais avançados como, por exemplo, a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP) e o método de interações de configuração (CI), que tentam melhorar as limitações do Hartree-Fock em relação à correlação eletrônica.

Partindo do fato de que para um sistema com muitos elétrons a função de onda eletrônica precisa ser antissimétrica, pode ser escrita como um determinante, chamados de determinantes de Slater. Uma primeira aproximação se dá utilizando um único determinante, podendo a função de onda ser escrita como:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

sendo que χ é um spin-orbital, que depende das coordenadas espaciais e de spin. Mediante que a troca de coordenada de dois elétrons está de acordo com o vínculo de antissimetria, já que faz com que a função de onda troque de sinal, e com o Princípio de exclusão de Pauli, visto que dois elétrons em um mesmo estado geraria duas linhas iguais no determinante fazendo com que ele se anule.

Em relação aos spin-orbitais moleculares, a parte espacial e de spin podem ser escritas de forma separada:

$$\chi_a(x_1) = \phi_p(r_1)\alpha(1) \quad (2.8)$$

ou

$$\chi_a(x_1) = \phi_p(r_1)\beta(1) \quad (2.9)$$

onde o índice p é utilizado para diferenciar orbitais moleculares ou funções espaciais específicas no sistema, ϕ são funções das coordenadas espaciais de um elétron, α representa o spin *up* ($+\frac{1}{2}$) e β o spin *down* ($-\frac{1}{2}$).

Se não houver restrições quanto aos orbitais moleculares, o método é classificado como Hartree-Fock não restrito e no caso em que o sistema possui a restrição de que a parte espacial dos respectivos orbitais α e β sejam iguais, usualmente aplicada quando o sistema possui um número par de elétrons e camada fechada, este método é chamado Hartree-Fock restrito. As soluções da equação de Hartree-Fock são os spin-orbitais e sua função de onda pode ser escrita da forma:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} P_i \{ \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \cdots \chi_N(x_N) \} \quad (2.10)$$

representando a forma determinantal, sendo P_i o operador que gera a i -ésima permutação dos índices de x , e p_i representa o número de trocas necessárias para transformar a sequência original na i -ésima permutação.

A equação de autovalor para os spin-orbitais moleculares (equação de Hartree-Fock) é obtida a partir da combinação do teorema variacional e da suposição de que a função de onda seja um determinante de Slater, sendo necessário também assumir a ortogonalidade dos spin-orbitais. Utilizando a notação de Dirac, se uma função de onda Φ é normalizada e satisfaz as condições de contorno, o valor do operador Hamiltoniano será dado por:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_{exata} \quad (2.11)$$

Sendo Φ_{exata} a solução exata, logo:

$$\langle \Phi_{exata} | H | \Phi_{exata} \rangle = E_{exata} \quad (2.12)$$

assim, entre duas funções de onda tentativas, a melhor função de onda será a mais próxima da função exata e que leva ao menor valor médio do Hamiltoniano, sendo este um funcional dos spin-orbitais moleculares que necessita ser minimizado considerando que as soluções permaneçam ortonormais. Uma das técnicas que pode ser aplicada é a dos multiplicadores de Lagrange sob a equação do valor médio esperado do operador Hamiltoniano com minimização do funcional:

$$E[\chi] = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (2.13)$$

sob a condição de ortonormalidade,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (2.14)$$

Assim, o funcional a ser minimizado é dado por:

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{a,b} \epsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (2.15)$$

em que ϵ_{ba} são coeficientes e multiplicadores de Lagrange, onde é válido que:

$$\epsilon_{ab}^* = \epsilon_{ba} \quad (2.16)$$

As soluções da equação de Hartree-Fock resultam nos spin-orbitais moleculares que minimizam $L[\chi]$. Se cada um sofrer uma variação de $\delta\chi$ e considerando que os operadores são hermitianos, logo:

$$\begin{aligned} \delta L = \sum_a \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a,b} \{ \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \} - \sum_{a,b} \epsilon_{ba} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle \\ + \text{complexo conjugado} \quad (2.17) \end{aligned}$$

A equação 2.17 pode ser escrita em termos de operadores de Coulomb \hat{J}_b e operadores de troca \hat{K}_b , como a seguir:

$$\delta L = \sum_a \langle \delta \chi_a(1) | \left\{ \left[h(1) + \sum_b \left[\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right] \right] | \chi_a(1) \rangle - \sum_b \epsilon_{ba} | \chi_b(1) \rangle \right\} + \text{complexo conjugado} \quad (2.18)$$

onde a quantidade entre colchetes é chamada de operador de Fock.

Como $\delta L = 0$ para que $L[\chi]$ seja mínimo podemos reescrever a equação em termos de operador do Fock:

$$\hat{F}(1) | \chi_a(1) \rangle = \sum_b \epsilon_{ba} | \chi_b(1) \rangle \quad (2.19)$$

utilizando a propriedade de que o operador de Fock é invariante sob transformações unitárias, podemos escolher uma base na qual $\hat{F}(1)$ seja diagonal, resultando na forma canônica (Equação 2.20) da equação de HF:

$$\hat{F}(1) | \chi_a(1) \rangle = \epsilon_a | \chi_a(1) \rangle. \quad (2.20)$$

A partir dessa equação de Hartree-Fock podemos obter uma expressão da energia dos orbitais realizando uma multiplicação pela esquerda por $\langle \chi_a(1) |$ resultando em:

$$\epsilon_a = \langle \chi_a(1) | \left(h(1) + \sum_b \left[\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right] \right) | \chi_a(1) \rangle \quad (2.21)$$

e utilizando uma notação mais enxuta para os spin-orbitais e para os operadores de Coulomb e de troca, teremos:

$$\epsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_b \langle ab || ab \rangle \quad (2.22)$$

sendo a energia:

$$E = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle. \quad (2.23)$$

No método Hartree-Fock a energia eletrônica total não é igual à soma das energias orbitais (autovalores) obtidas pelo método. Ainda notamos que existe uma equação para cada orbital e que o operador de Fock depende das soluções da própria equação, acarretando em uma resolução de forma autoconsistente. Posteriormente surgiram duas propostas para solucionar este problema, a equação Hartree-Fock-Roothaan (RHF) e Pople-Nesbet (UHF) que consideram a expansão da parte espacial dos spin-orbitais moleculares de acordo com um conjunto de funções-base. Existem algumas limitações no método Hartree-Fock como

a imprecisão associada à expansão de um conjunto finito de funções-base e a consideração de que a função de onda pode ser representada por um único determinante de Slater. A diferença entre a energia exata e a energia obtida pelo método Hartree-Fock é conhecida como energia de correlação eletrônica (Equação 2.24) e não pode ser desconsiderada para o cálculo de propriedades termoquímicas.

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (2.24)$$

Sendo assim, outros métodos surgiram, que são os métodos de correlação eletrônica utilizados para obtenção de uma descrição mais precisa da interação entre elétrons em um sistema molecular. A correlação eletrônica se refere às interações entre os movimentos dos elétrons, que não são completamente tratadas pelo método de Hartree-Fock.

Um dos métodos é a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) que é utilizada para corrigir a aproximação de Hartree-Fock (HF) incluindo efeitos de correlação eletrônica de forma sistemática. Esta abordagem melhora a precisão dos cálculos da energia eletrônica de moléculas aprimorando as interações entre os elétrons. É baseada na teoria de Rayleigh-Schrödinger que considera o hamiltoniano como sendo:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.25)$$

sendo \hat{H}_0 o hamiltoniano não perturbado, nesse caso:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu=1}^N \hat{F}(\mu) = \sum_{\mu=1}^N \left\{ \hat{h}(\mu) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}(\mu) - \hat{K}_j(\mu)] \right\}. \quad (2.26)$$

A base de soluções não perturbadas é formada pela função referência $|\Phi_0\rangle$ e as correções perturbativas são calculadas considerando excitações eletrônicas sobre essa referência, sendo possível calcular as correções para um sistema com N elétrons, sendo a correção de primeira ordem igual a:

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \quad (2.27)$$

em que $|\psi_i\rangle$ e $|\psi_j\rangle$ são as funções de onda que representam estados excitados de um ou mais elétrons em diferentes configurações eletrônicas. Logo, a energia corrigida em primeira ordem coincide com a energia obtida pelo método HF para o estado fundamental:

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle = E_{HF}. \quad (2.28)$$

Como o método HF é correto até a primeira ordem, é necessária a correção a partir da segunda ordem, em que teremos que a energia de correlação será:

$$E_{corr} = E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + \dots \quad (2.29)$$

Para a correção de segunda ordem devemos incluir as excitações duplas:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a<b,r<s} \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab,rs}^{(0)}} \quad (2.30)$$

em que $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ é um determinante de Slater com os elétrons que estavam originalmente nos orbitais moleculares a e b , promovidos para os orbitais moleculares r e s , $E_0^{(0)}$ (Equação 2.31) é a soma da energia de todos os orbitais moleculares ocupados no estado fundamental e $E_{ab,rs}^{(0)}$ (Equação 2.32) é a soma das energias dos orbitais ocupados em $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$

$$E_0^{(0)} = \sum_i \epsilon_i \quad (2.31)$$

e

$$E_{ab,rs}^{(0)} = \sum_n \epsilon_n. \quad (2.32)$$

Após a aplicação das regras de Slater-Condon e considerando que a soma é simétrica em a e b , em r e s , bem como podemos anular se $a = b$ e $r = s$, a correção de segunda ordem pode ser escrita da seguinte forma de Brandow (Equação 2.33):

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ab,rs} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (2.33)$$

Logo a correção de energia em MP2 será:

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)}. \quad (2.34)$$

As aproximações mais usuais vão até a quarta ordem, ou seja, MP4.

Uma alternativa ao método MP é o método coupled cluster (CC) que trata o sistema de muitos elétrons serapando-o em clusters com poucos elétrons, calculando as interações entre os elétrons de cada cluster e em seguida entre os clusters, a função de onda pode ser definida como:

$$|\Phi\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (2.35)$$

com \hat{T} sendo o operador de cluster, definido como:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots \hat{T}_p \quad (2.36)$$

onde:

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r r^\dagger a \quad (2.37)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{a<b} \sum_{r<s} t_{ab}^{rs} r^\dagger s^\dagger ab \quad (2.38)$$

sendo que os operadores com forma i^\dagger criam uma partícula no spin-orbital i , assim como os operadores com forma i aniquilam uma partícula no estado i . As letras a e b , representam os spin-orbitais ocupados no determinante HF e r , s , representam os spin-orbitais virtuais, onde os coeficientes t são reais e conhecidos como amplitudes de cluster. A função do operador \hat{T}_1 é gerar determinantes simplesmente substituídos, \hat{T}_2 gera determinantes duplamente substituídos e assim por diante. Sendo Φ_0 uma solução da equação de Schrödinger:

$$H e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (2.39)$$

podemos multiplicar ambos os lados por $e^{-\hat{T}}$ e obter:

$$e^{-\hat{T}} H e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E |\Phi_0\rangle \quad (2.40)$$

onde as equações para energia podem ser obtidas multiplicando a equação 2.40 por $\langle \Phi_0 |$. A aproximação mais simples dentro do método CC é a que inclui apenas o termo T_2 no operador de cluster sendo conhecido como CCD, onde não apenas as substituições duplas são consideradas bem como a quarta, sexta e etc. Sendo assim a equação de Schrödinger será descrita por:

$$e^{-\hat{T}_2} H e^{\hat{T}_2} |\Phi_0\rangle = E |\Phi_0\rangle \quad (2.41)$$

porém não contempla substituições simples e triplas que aparecem a partir da quarta ordem em MP. Para resolver este problema é necessário incluir no operador de cluster as substituições simples (além das duplas), dando origem à aproximação CCSD, onde a função de onda pode ser escrita como:

$$\Phi_{CCSD} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |\Phi_0\rangle \quad (2.42)$$

A aproximação CCSDT que inclui substituições simples, duplas e triplas onde a função

de onda é representada por:

$$|\Phi_{CCSDT}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3} |\Phi_0\rangle \quad (2.43)$$

e assim por diante.

Outro método muito útil é o método de interação de configurações (CI) que é uma extensão do método de HF, onde se utiliza uma função de onda como configuração de referência (usualmente a solução do método HF) para gerar uma função de onda em forma de combinações lineares de determinantes de Slater, sendo os termos dessa expansão configurações derivadas de excitações eletrônicas sob a configuração de referência. Dessa forma, a função de onda total é a superposição linear da configuração de referência e de todas as configurações excitadas e a energia eletrônica total é obtida resolvendo a equação de Schrödinger usando essa função de onda total.

Obter resultados de alto nível para as energias moleculares é até hoje um dos problemas a ser resolvido na química quântica. As principais dificuldades vem de descrever a correlação eletrônica e de trabalhar com conjunto de bases grandes que se aproximem de um conjunto de bases completa (sigla do inglês, *Complete Basis Set* - CBS). O método CBS faz uso de bases menores em seus cálculos com uma proximidade de resultados semelhante ao de uma base completa. Uma das bases utilizadas neste trabalho foi desenvolvida por Dunning, em que é criada uma hierarquia de bases onde a cada etapa são incluídas todas as funções que contribuem em quantidades relativamente iguais na correlação eletrônica de valência. Detalhes sobre conjuntos de funções base serão explorados mais adiante neste capítulo.

2.3.2 Teoria do Funcional de Densidade- DFT

A teoria do funcional de densidade (sigla do inglês, *Density Functional Theory* - DFT) tem como seus precursores Llewellyn H. Thomas (60) e Enrico Fermi (61) que perceberam que considerações estatísticas podem ser usadas para aproximar a distribuição de elétrons em um átomo. Thomas considera que os elétrons são distribuídos uniformemente no espaço de seis dimensões na taxa de dois para cada h^3 de volume e que há um campo potencial efetivo que é determinado pela carga nuclear e distribuição de elétrons.

Vamos considerar a divisão de um espaço em muitos cubos pequenos de lado l (células) e com volume $\Delta V = l^3$, cada um contendo um número fixo de elétrons ΔN e assumimos que os elétrons em cada célula se comportam como férmions independentes na temperatura 0 K. Assim teremos que os níveis de energia de uma partícula em um poço infinito tridimensional serão dados pela fórmula:

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2, n_y^2, n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2 \quad (2.44)$$

com n_x, n_y e n_z igual a 1,2,3 ...

Para números quânticos altos (R grande), o número de níveis de energia distintos (Φ) com energia menor que ε pode ser aproximado pelo volume de um octante de uma esfera com raio R no espaço (n_x, n_y, n_z) podendo ser descrito como:

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (2.45)$$

O número de níveis de energia entre ε e $\varepsilon + \delta\varepsilon$ é descrito na equação onde a função $g(\varepsilon)$ é a densidade de estados na energia ε como segue:

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon + O((\delta\varepsilon)^2) \quad (2.46)$$

e $O((\delta\varepsilon)^2)$ refere-se à ordem de erro de um termo na expansão de energia ou funcional e indica que o erro no cálculo ou na aproximação é da ordem do quadrado da variação $\delta\varepsilon$.

Precisamos então calcular a energia total para a célula com ΔN , para isso é necessário saber a probabilidade do estado ocupado com energia ε ($f(\varepsilon)$), conhecida como distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad (2.47)$$

Onde a constante β é definida como:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (2.48)$$

Levando em consideração a 0 K a equação 2.47 se torna:

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}, \text{ com } \beta \rightarrow \infty \quad (2.49)$$

onde ε_F é a energia de Fermi. Aqui todos os estados com energia menor que ε_F são ocupados e os com energia maior que ε_F são desocupados, sendo que ε_F é o limite de temperatura zero do potencial químico μ . O próximo passo é encontrar a energia total dos elétrons nesta célula somando as contribuições dos diferentes estados de energia através da equação:

$$\Delta E = 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{5/2} \quad (2.50)$$

O fator 2 é inserido na equação pois cada nível de energia é duplamente ocupado, por um elétron com spin α e outro com spin β . Na célula a energia de Fermi ε_F está relacionada ao número de elétrons ΔN segundo:

$$\Delta N = 2 \int f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{3/2} \quad (2.51)$$

e comparando as equações 2.50 e 2.51 podemos obter a equação para variação de energia:

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \varepsilon_F = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3} \quad (2.52)$$

que é uma relação entre a energia cinética total e a densidade eletrônica $\rho = \Delta N/l^3 = \Delta N/\Delta V$ para cada célula no espaço. A energia cinética total pode ser encontrada somando as contribuições de todas as células (em unidades atômicas):

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) d(r), \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2,871. \quad (2.53)$$

A equação acima representa o funcional de energia cinética de Thomas-Fermi que descreve a aproximação de densidade local (LDA), onde as propriedades eletrônicas são determinadas como funcionais da densidade eletrônica, aplicando relações localmente apropriadas para um sistema eletrônico homogêneo. Ela realiza a aproximação da energia cinética eletrônica em termos da densidade $\rho(r)$ (em que (r) representa a posição no espaço tridimensional). Se negligenciarmos os termos de troca e correlação a partir de uma formulação simplificada da teoria de Thomas-Fermi, podemos obter:

$$E = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 \rho_1(r' - r) \right]_{r'=r} dr + \int v(r) \rho(r) dr + \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.54)$$

onde $v(r)$ é o potencial externo aplicado ao sistema e a equação acima (2.54) representa a equação para energia considerando a energia cinética eletrônica, a energia potencial nuclear-elétron e a energia potencial elétron - elétron, sendo que esta última, se fosse puramente clássica, seria a energia de todos os elétrons interagindo uns com os outros e a energia de autorrepulsão de uma distribuição $\rho(r)$, onde:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.55)$$

levando em consideração apenas as energias eletrostáticas clássicas de atração elétron-núcleo e repulsão elétron-elétron, obtemos, usando a equação 2.55, uma fórmula de energia para um átomo apenas em termos de densidade eletrônica:

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) d(r) - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.56)$$

que é o funcional de energia da teoria de átomos de Thomas-Fermi, onde r é a distância até o núcleo. Para moléculas, o segundo termo é modificado.

Para o estado fundamental de um átomo de interesse a densidade eletrônica minimiza o funcional de energia $E_{TF}[\rho]$, considerando:

$$N = N[\rho(r)] = \int \rho(r) dr \quad (2.57)$$

com N sendo o número total de elétrons no átomo. Para essa minimização, é necessário o uso do segundo teorema de Hohenberg-Kohn que será detalhado mais adiante. A densidade eletrônica do estado fundamental deve satisfazer o princípio variacional de acordo com:

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left(\int \rho(r) dr - N \right) \right\} = 0 \quad (2.58)$$

com μ_{TF} sendo:

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(r) - \phi(r), \text{ com } \phi(r) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(r_2)}{|r - r_2|} dr_2 \quad (2.59)$$

A equação 2.59 pode ser resolvida em conjunto com a equação 2.57, e a densidade eletrônica resultante então inserida na equação 2.56 para então obter a energia total. Este modelo simples, infelizmente, fracassa para obter resultados acurados para sistemas de interesse; no entanto, retém muito valor histórico devido ao ineditismo da ideia. O reconhecimento da teoria do funcional de densidade foi consagrado quando foi publicado o artigo de Hohenberg e Kohn que forneceram os teoremas fundamentais mostrando que, para estados fundamentais, o modelo de Thomas-Fermi pode ser considerado uma aproximação de uma teoria exata, chamada de teoria do funcional da densidade. Atualmente, é uma técnica computacional muito utilizada em física atômica e molecular e física do estado sólido para estudar as propriedades eletrônicas de sistemas de muitos corpos. A teoria é baseada na função densidade de probabilidade eletrônica ou densidade eletrônica total $\rho(r)$, onde a equação de Schrödinger de N elétrons possui uma função de onda com

$3N$ variáveis que pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com apenas três coordenadas espaciais. Essa técnica pode ser usada para determinar as propriedades fundamentais do sistema, como a energia total e a distribuição de carga. Como citado, tem como princípios os teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham (KS), podendo também ser formulada sem a necessidade de orbitais de Kohn-Sham, o que é chamado de DFT orbital-free (OF-DFT); este último não entraremos em detalhes.

O primeiro teorema diz que o potencial externo $v(r)$ é determinado, apesar de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica $\rho(r)$ que determina o número de elétrons e também a função de onda do estado fundamental (Ψ), e conseqüentemente todas as outras propriedades eletrônicas do sistema. Neste teorema é empregado o princípio da mínima energia para o estado fundamental, onde é considerada a densidade eletrônica $\rho(r)$ para o estado fundamental não degenerado de um sistema de N elétrons.

Considerando dois potenciais externos $v(r)$ e $v'(r)$ diferindo por mais de uma constante e considerando que cada um obtém o mesmo $\rho(r)$ para seu estado fundamental, teríamos dois Hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' com densidades do estado fundamental sendo as mesmas, mesmo que as funções de onda normalizadas Ψ e Ψ' fossem diferentes. Considerando Ψ como uma função de teste para o problema determinado por \hat{H} e usando a seguinte equação:

$$E(\Psi) \geq E_0 \quad (2.60)$$

Temos que:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \quad (2.61)$$

em que E_0 e E'_0 são as energias do estado fundamental para \hat{H} e \hat{H}' , respectivamente. O mesmo vale para \hat{H}' onde:

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 - \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \quad (2.62)$$

Somando as equações 2.61 e 2.62 podemos obter:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.63)$$

a partir deste resultado chegamos a conclusão de que não pode haver dois potenciais externos diferentes que possuem o mesmo $\rho(r)$ para seus estados fundamentais. Este resultado exige considerar $\Psi = \Psi'$, onde a densidade do estado fundamental deve possuir as mesmas informações que a função de onda do estado. Sendo assim $\rho(r)$ determina

todas as propriedades do estado fundamental como a energia cinética, potencial e total. Podemos ainda escrever a equação a seguir através da equação 2.56 de forma a mostrar a dependência de v :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (2.64)$$

onde F_{HK} é descrito por:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \text{ com } V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{ termo não clássico.} \quad (2.65)$$

O segundo teorema afirma que para a densidade $\rho(r)$ exata, a energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima, sendo esta representada por:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.66)$$

Onde \hat{T} é o operador energia cinética dos elétrons, \hat{U} é o operador energia potencial de interação eletrônica (repulsão elétron-elétron) e \hat{V} é o operador energia potencial externa. Isto representa que $E[\rho]$ é um funcional de densidade onde o valor mínimo é obtido pela densidade eletrônica do estado fundamental. Logo, a equação 2.66 pode ser escrita como:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \text{ ou } E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.67)$$

em que $F[\rho]$ é um funcional universal para qualquer sistema coulombiano, em que para o estado fundamental podemos escrever:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (2.68)$$

Aplicando o teorema variacional:

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad (2.69)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.70)$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.71)$$

ou simplesmente:

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.72)$$

Devido à natureza bem definida das interações de Coulomb, é possível separar o funcional $F[\rho]$ em uma contribuição Coulombiana explícita, resultando na seguinte expressão para a energia:

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (2.73)$$

onde $G[\rho]$ é um funcional que pode ser escrito como:

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.74)$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons fictícios que não interagem, e E_{xc} engloba a energia de troca, a energia de correlação de um sistema de elétrons interagentes e a correção à energia cinética real do sistema interagente.

Sendo o funcional de energia:

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + \int \rho(r)E_{xc}(\rho(r))d^3r \quad (2.75)$$

e considerando o teorema variacional, além da carga eletrônica total fixa (Equação 2.76) e a condição de extremo (Equação 2.77):

$$\int \rho(r)d^3r = N \quad (2.76)$$

$$\delta(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r)d^3r - N \right]) = 0 \quad (2.77)$$

é possível obter:

$$\int \delta\rho(r) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3r = 0 \quad (2.78)$$

com v_{xc} (potencial de troca-correlação):

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad (2.79)$$

Como $T_0[\rho]$ e a densidade de carga $\rho(r)$ são:

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r \quad (2.80)$$

e

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2. \quad (2.81)$$

As equações 2.80 e 2.81, dadas acima, são válidas apenas para o sistema fictício de elétrons não interagentes. Na DFT, a energia total de um sistema de muitos corpos é descrita como um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$, mas a forma explícita do funcional $F[\rho]$ que contém a energia cinética e os efeitos de troca-correlação não é conhecida, o que torna a solução do problema eletrônico difícil para sistemas reais. O método de Kohn-Sham resolve essa dificuldade ao introduzir um sistema fictício de elétrons não interagentes, que possui a mesma densidade eletrônica $\rho(r)$ do sistema real interagente. Nesse sistema fictício, os elétrons se movem em um potencial efetivo $v_{eff}(r)$ (Equação 2.82), que é projetado para reproduzir exatamente a densidade do sistema real.

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (2.82)$$

onde $v_{ext}(r)$ é o potencial externo devido ao núcleo ou outras fontes externas, $v_H(r)$ é o potencial de Hartree, que representa a repulsão clássica de Coulomb entre os elétrons e $v_{xc}(r)$ é o potencial de troca-correlação. As equações de Kohn-Sham descrevem esse sistema fictício e permitem calcular a densidade $\rho(r)$ a partir dos orbitais $\psi_i(r)$, como mostrado na equação 2.81. A energia cinética associada a esses orbitais é o funcional $T_0[\rho]$ (Equação 2.80). Sendo assim, o funcional $F[\rho]$ pode ser escrito como:

$$F[\rho] = T_0[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.83)$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética dos elétrons não interagentes, $U[\rho]$ é a energia de repulsão clássica de Coulomb em Hartree, e $E_{xc}[\rho]$ é o funcional de troca-correlação que contém todas as correções devido às interações eletrônicas e às diferenças na energia cinética entre os sistemas real e fictício.

A solução da equação 2.78 pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula onde o $v^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham. Sendo assim, a equação de Kohn-Sham é dada como:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.84)$$

ou, simplesmente:

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.85)$$

em que \hat{h}^{KS} é o Hamiltoniano de KS. A resolução da equação envolve um ciclo auto-consistente como mostrado na Figura 2.2.

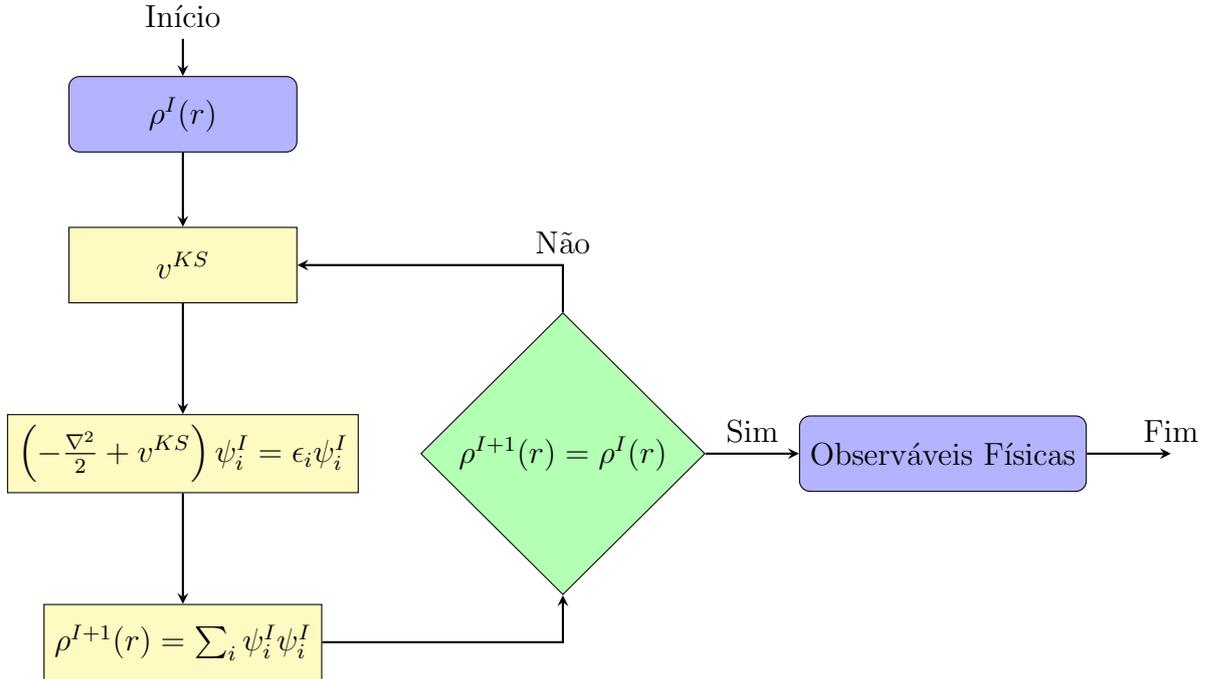


FIGURA 2.2 – Ciclo de autoconsistência para o modelo de cálculo DFT.

Em DFT, o funcional toma a densidade eletrônica $\rho(r)$ de um sistema como entrada e retorna a energia total do sistema. Como a energia total de um sistema de muitos elétrons é muito difícil de ser calculada, em DFT esse problema é simplificado usando o funcional de energia, que depende apenas da densidade eletrônica, e o objetivo passa a ser encontrar a densidade de menor energia que corresponde ao estado fundamental do sistema. Os funcionais mais utilizados são construídos com contribuições divididas em funcional de energia cinética, que faz uma aproximação da energia cinética dos elétrons, funcional de energia de troca e correlação, que lida com os efeitos quânticos associados às interações eletrônicas. A interação elétron-núcleo é descrita exatamente pelo potencial externo $v_{ext}(r)$, e as escolhas feitas para as aproximações de E_{xc} determinam a precisão dos cálculos de DFT. Geralmente são aproximados por modelos, como os:

- LDA (Local Density Approximation): Aproximação que considera a densidade eletrônica localmente homogênea.
- GGA (Generalized Gradient Approximation): Inclui o gradiente da densidade para melhorar a precisão sobre o LDA.
- Meta-GGA: Utiliza a densidade, gradiente de densidade e a energia cinética local.
- Funcional Híbrido: Combina DFT com uma fração de troca exata da Teoria de Hartree-Fock.

- Funcional Híbrido com Correção de Dispersão: Inclui termos adicionais para tratar interações de dispersão (Van der Waals).
- Funcionais Range-Separated: Separação da troca a curto e longo alcance para melhorar descrições.
- Funcionais Double-Hybrid: Combina DFT com uma porção de correção de correlação explícita de pós-HF.

Neste trabalho utilizamos os funcionais ω B97X (funcional híbrido range-separated) e ω B97X-D3 (adiciona correção de dispersão).

2.3.3 Conjuntos base

Um conjunto de funções matemáticas utilizadas para representar os orbitais moleculares em átomos e moléculas é conhecido como conjunto de bases (basis set). São funções que ajudam a resolver a equação de Schrödinger aproximada para sistemas moleculares, contribuindo para o cálculo de propriedades eletrônicas e energias. Os conjuntos de bases são compostos por funções que podem ser do tipo Gaussiano ou do tipo de Slater e são utilizadas para expandir os orbitais moleculares em uma soma de contribuições mais simples.

Tais conjuntos permitem uma aproximação da função de onda eletrônica do sistema com um grau de precisão que depende do tamanho e da qualidade do conjunto escolhido. Existem vários conjuntos de bases e sua escolha depende do tipo de cálculo que se quer realizar. Para cálculos mais rápidos podem ser usadas um número mínimo de funções necessárias para descrever os elétrons de valência de cada átomo utilizando o conjunto base STO-3G; já nos conjuntos 6-31G e 6-311G é possível dividir as funções de valência em múltiplos conjuntos, o que gera uma maior flexibilidade na descrição das funções de onda. Existem também os conjuntos que incluem funções de polarização para melhor descrever a forma dos orbitais em diferentes ambientes químicos que são 6-31G(d) e 6-311+G(d,p). Para uma maior precisão, os conjuntos cc-pVTZ e cc-pVQZ adicionam funções para descrever a região de valência de forma mais completa. É importante ressaltar que a sigla “cc” desses conjuntos de bases significam *correlated consistent*, ou seja, a adição de correlação é consistente com a hierarquia dos conjuntos. Esse fato permite que os resultados sejam extrapolados para valores obtidos a partir de um conjunto base completo. Essa expansão é conhecida como expansão para o conjunto base completo ou CBS. Se deseja-se a inclusão de funções de baixa energia que capturam as interações em sistemas com elétrons espalhados, como ânions e estados excitados, podemos utilizar os conjuntos base 6-31+G e aug-cc-pVDZ que adicionam funções difusas na base.

Por fim, podemos destacar a família de conjuntos de bases desenvolvida por Frank Weigend e Reinhart Ahlrichs, a def2. Possui diferentes tamanhos e precisões que incluem def2-SVP (*Split Valence Polarized*) - inclui funções de polarização para capturar melhor a forma dos orbitais, def2-TZVP (*Triple Zeta Valence Polarized*) - possui uma precisão maior do que o SVP, com três zetas para descrever a região de valência e funções de polarização adicionais, def2-QZVP (*Quadruple Zeta Valence Polarized*) - oferece mais funções para descrever a região de valência e maior precisão.

Neste trabalho, utilizamos as bases cc-pVTZ, cc-pVQZ e def2-TZVP.

2.4 Superfície de energia potencial

A informação mínima necessária para especificar uma molécula é sua fórmula molecular, ou seja, os átomos dos quais ela é composta e como esses átomos estão conectados. Portanto, é necessário saber as posições relativas de todos os átomos no espaço. A disposição desses átomos no espaço é uma propriedade que está aberta à determinação, onde tal determinação da “melhor” estrutura a partir de um palpite razoável é muito comum e pode ser definida como tendo a menor energia possível, dada uma conectividade geral ditada aproximadamente pelas posições iniciais dos átomos. Se tratando da modelagem de uma molécula única e isolada, isso é aparentemente fácil, porém lidar com uma mistura em equilíbrio de um número grande de moléculas em alguma temperatura diferente de zero é um desafio. Assim, as propriedades medidas irão refletir a qualidade do palpite inicial.

Buscamos fazer com que a teoria chegue o mais de perto do experimento, para isso é necessário considerar não apenas uma estrutura para uma dada fórmula química, mas todas as estruturas possíveis, caracterizando completamente a superfície de energia potencial (sigla do inglês, PES- *Potential Energy Surface*). A PES é uma hipersuperfície definida pela energia potencial de uma coleção de átomos sobre todos os arranjos atômicos possíveis, possuindo $3N - 6$ dimensões com N sendo o número de átomos ≥ 3 . Para cada estrutura em um espaço cartesiano, que representa um ponto na PES, pode ser definida por um vetor \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} \equiv (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad (2.86)$$

onde x , y e z são as coordenadas cartesianas dos átomos. Ainda para melhor definição da estrutura, podemos reduzir a dimensionalidade removendo as três dimensões associadas à translação nas direções x , y e z de modo que o centro de massa molecular esteja na origem, e pode-se ainda remover as três dimensões associadas à rotação em torno dos eixos x , y e z forçando que os principais momentos de inércia se alinhem ao longo desses eixos em

ordem crescente.

Uma maneira de “observar” essa dimensionalidade reduzida é imaginar a construção de um vetor de estrutura átomo por átomo como na Figura 2.3 que mostra os diferentes meios para especificar geometrias moleculares. Em 1, não há graus de liberdade porque temos apenas o átomo “a”. Em 2, há um único grau de liberdade, o comprimento da ligação, isso corresponde a $3N - 5$. Em 3, a localização do átomo “c” requer dois graus de liberdade adicionais, dois comprimentos de ligação ou um comprimento de ligação e um ângulo. Em 4 temos representadas várias maneiras de especificar a localização do átomo “d”, onde três novos graus de liberdade devem ser especificados. A partir de quatro átomos, cada átomo adicional necessita da adição de mais três graus de liberdade.

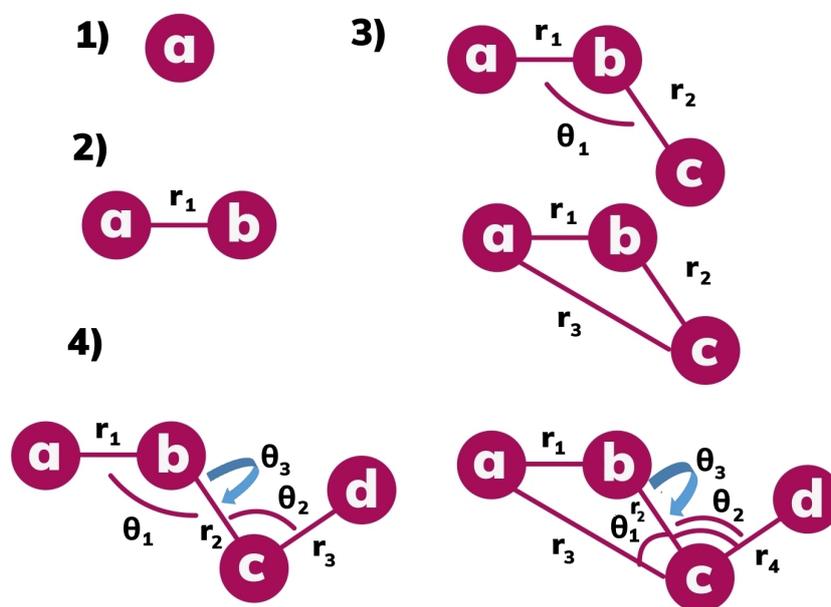


FIGURA 2.3 – Meios para especificar geometrias moleculares.

Os PESs incluem mínimos, que correspondem a estruturas moleculares ótimas, e pontos de sela que são pontos caracterizados por também não terem inclinação em nenhuma direção, curvatura para baixo para uma única coordenada (máximo) e curvatura para cima para todas as outras coordenadas (mínimo). Os cálculos permitem identificar os pontos de sela de primeira ordem, que representam as barreiras de energia mais baixas ao longo dos caminhos que conectam dois mínimos. Esses pontos podem ser relacionados ao conceito químico de estado de transição. Logo, podemos dizer que uma PES completa fornece, para um determinado conjunto de átomos, informações completas sobre todas as estruturas possíveis e todas as vias de isomerização que as interconectam. Porém, PESs completas para moléculas poliatômicas são muito difíceis de calcular e visualizar porque envolvem um grande número de dimensões. São utilizados recortes através de superfícies

de energia potencial que envolvem apenas uma única coordenada, como por exemplo, um comprimento de ligação, ou duas coordenadas onde mostramos as curvas ou superfícies de energia de dimensionalidade reduzida relevantes como pode ser visto na Figura 2.4 que representa uma PES para uma molécula hipotética ABC que requer quatro dimensões para ser exibida, $3N - 6 = 3$ graus de liberdade de coordenadas mais uma dimensão para energia. O gráfico tridimensional à esquerda representa um recorte através da PES mostrando a energia como uma função de duas dimensões de coordenadas, os comprimentos de ligação AB (r_1) e BC (r_2), enquanto toma um valor fixo para o ângulo ABC. Uma escolha típica pode ser o valor que caracteriza o mínimo global na PES completa. Já um outro recorte desta superfície está representado à direita e fornece a energia como uma função de uma única dimensão, o comprimento da ligação BC, onde o comprimento da ligação AB agora também é tratado como fixo, usualmente no valor de equilíbrio para o mínimo global.

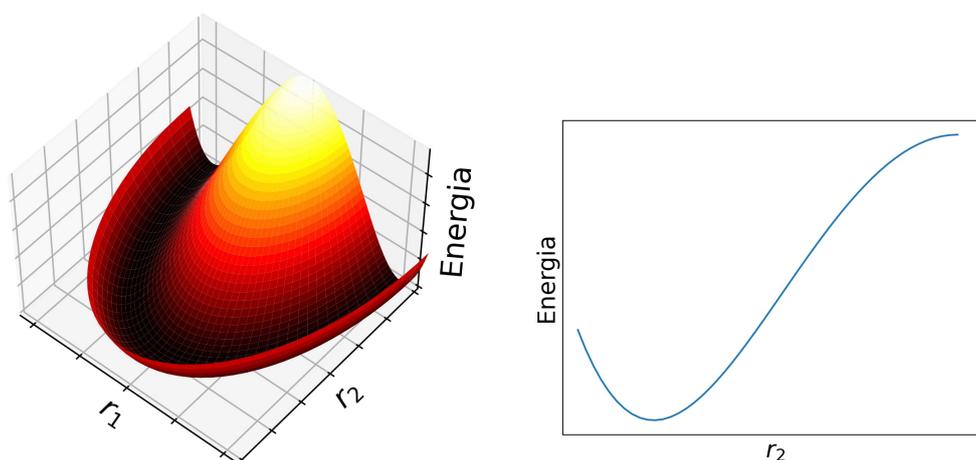


FIGURA 2.4 – PES para uma molécula hipotética ABC em função das distâncias r_1 e r_2 (à esquerda) e recorte mantendo r_1 fixo e variando r_2 (à direita).

Em uma única dimensão, a curva tenta ilustrar o caminho de mínima energia associado à variação da coordenada visualizada. Ao escolher arbitrariamente usar um ponto de menor energia para cada valor da coordenada variada, podemos gerar descontinuidades nas estruturas reais, mesmo a curva parecendo suave (ver Figura 2.5). Logo, gerar e interpretar tais curvas de energia potencial ‘parcialmente relaxadas’ deve envolver uma verificação das estruturas individuais para garantir que tal situação não tenha surgido.

Na Figura 2.5 à esquerda, a linha em vermelho traça um caminho de mínima energia conectando dois mínimos de energia e o ponto preto em destaque representa o ponto de sela. A coordenada r_1 inicialmente aumenta suavemente enquanto a coordenada r_2 sofre pouca mudança, porém por causa do acoplamento entre as duas coordenadas, a coordenada r_1 começa a diminuir enquanto a coordenada r_2 muda, onde o ponto de sela é alcançado. Nesta figura é possível observar que se o caminho for projetado em

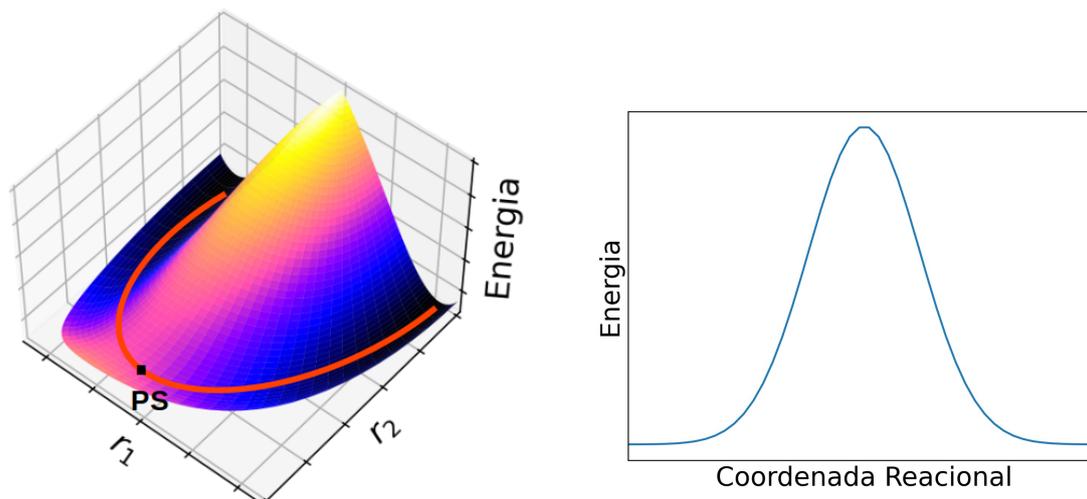


FIGURA 2.5 – PES com o caminho de mínima energia (à esquerda) e diagrama da coordenada reacional (à direita).

duas dimensões, pode-se assim gerar um diagrama de energia potencial em função da coordenada reacional (figura à direita), considerando apenas estruturas de menor energia.

Um dos métodos de calcular o caminho de mínima energia é conhecido como Scan relaxado onde para cada valor específico da coordenada como distância de ligação, ângulo de ligação ou torção, a geometria da molécula é otimizada, o que gera uma minimização da energia total do sistema enquanto esta coordenada específica é mantida fixa. Para o cálculo é necessário primeiro definir a coordenada interna que irá variar e em qual intervalo, pois conforme a coordenada de scan muda, as outras coordenadas internas podem variar também. Dessa forma é feita a otimização da geometria em cada ponto do scan com todas as outras coordenadas livres com exceção da coordenada que está sendo realizada a varredura, garantindo que se obtenha a configuração de energia mais baixa possível para cada valor da coordenada. Assim é possível obter os resultados de energia para cada passo e construir a curva de energia ao longo da coordenada de reação, ou seja, o caminho de mínima energia na PES. Existem outras formas de se obter o caminho de mínima energia que também foram aplicadas neste trabalho sendo eles o cálculo de *Nudged Elastic Band* (NEB) e o cálculo de coordenada de reação intrínseca (IRC).

2.4.1 Otimização da geometria molecular

É um processo computacional utilizado para encontrar a configuração de menor energia de uma molécula. A geometria molecular otimizada corresponde à disposição dos átomos que minimiza a energia potencial do sistema. É feito através de métodos numéricos que ajustam as posições dos átomos com base em informações sobre a energia total e as forças ou gradientes agindo sobre eles. O ponto de mínima energia encontrado corresponde a um mínimo local na PES, que representa uma configuração estável da molécula sendo o

resultado da otimização a geometria de equilíbrio da molécula.

O processo envolve escolher uma função de base e o método computacional para realizar a otimização. O cálculo parte de uma geometria inicial da molécula, onde a energia é calculada usando o método e conjunto de bases escolhidos. As forças que atuam nos átomos derivam do gradiente da energia em relação às coordenadas atômicas, indicando a direção e a magnitude necessárias para a otimização geométrica.

A partir das forças calculadas, os átomos são movidos na direção em que a energia potencial da molécula é reduzida. O processo de cálculo da energia e ajuste das posições atômicas é repetido até que um critério de convergência seja atendido, ou seja, as forças internas sejam pequenas o suficiente para serem consideradas nulas. Nesse ponto, a molécula está em equilíbrio e representa a configuração mais estável termodinamicamente. Além dos pontos mínimos, é possível encontrar os máximos e pontos de sela.

2.5 Cinética Química

2.5.1 Teoria do estado de transição

O primeiro passo para entender o comportamento de um processo químico complexo é decompor o sistema geral em seus processos elementares constituintes. Teoricamente, a provável importância de vários processos pode ser avaliada qualitativamente a partir das superfícies de energia potencial de reações hipotéticas. Reações com barreiras muito altas terão menos probabilidade de desempenhar um papel importante, enquanto reações de baixa barreira terão maior probabilidade. A PES ajuda a definir o desígnio de cada reação elementar, como, por exemplo, uma adição bimolecular que envolve a formação de duas novas ligações entre as espécies reagentes pode prosseguir por apenas um único ponto de sela, ou pode prosseguir como um processo de duas etapas consecutivas por dois pontos de sela. Em um sistema se movendo em uma PES, um caminho particular é chamado de caminho de mínima energia (sigla do inglês, *Minimum Energy Path* - MEP) ou podemos nos referir à coordenada de reação intrínseca (sigla do inglês, *Intrinsic Reaction Coordinate* - IRC). Um exemplo de tal caminho é descrito na Figura 2.5.

Seguir um MEP ajuda a entender a natureza de uma estrutura de transição, quando um ponto de sela tem uma única frequência imaginária. A visualização do modo normal correspondente não necessariamente torna óbvia qual é a coordenada da reação, pode acontecer que o ponto de sela que foi localizado corresponda a algum processo diferente daquele de interesse. Sendo assim, seguir o MEP nos conduzirá, em cada direção, às estruturas de energia mínima final conectadas pela estrutura do ponto de sela.

Vale lembrar que os equilíbrios e a cinética dos sistemas reagentes são quase sempre

governados pela energia livre de populações de moléculas e não pela energia potencial de moléculas individuais. Enquanto a estrutura do ponto de sela, em virtude de ser um ponto estacionário na PES, pode ser informativa sobre a altura da barreira a ser superada e a topologia local, ela é apenas uma representante da população de moléculas que passam de reagentes para produtos. Também não podemos confundir a estrutura do ponto de sela, que é o ponto estacionário, com o estado de transição, que pode ser definido de forma um pouco mais rigorosa para um sistema de N -átomos como uma superfície com $3N - 7$ graus de liberdade através do qual o fluxo reativo é maximizado. Para entendermos a distinção entre a estrutura do ponto de sela e o estado de transição, é essencial lembrar o conceito de complexo ativado. O complexo ativado, que representa uma configuração intermediária, transitória e instável, é formado no topo da barreira de energia ao longo do caminho de reação. Essa configuração é caracterizada por um estado em que as ligações químicas estão parcialmente formadas e parcialmente quebradas, representando o ponto crítico em que o sistema pode evoluir tanto para os produtos quanto retornar aos reagentes. A energia associada ao ponto de sela, que corresponde ao complexo ativado na superfície de energia potencial, desempenha um papel fundamental na cinética da reação. Reações com pontos de sela de alta energia devem prosseguir mais lentamente do que reações com pontos de sela de baixa energia. No entanto, uma análise mais detalhada da relação entre as propriedades do complexo ativado e a cinética da reação exige modelos teóricos mais sofisticados. Um desses modelos é a Teoria do Estado de Transição (TST), que descreve quantitativamente como o sistema cruza a barreira de energia e fornece ferramentas para calcular constantes de velocidade e entender a dinâmica do processo reacional.

A TST foi desenvolvida em 1935 por Eyring e por Evans e Polanyi (62). Ao focar a atenção nos complexos ativados que são assumidos como estando em “quase equilíbrio” com os reagentes, fornece uma maneira simples de calcular as constantes de velocidade. Suas equações fundamentais podem ser derivadas de várias maneiras. Considerando uma reação unimolecular simples, onde o objetivo é calcular a constante de velocidade direta k_1 , a TST supõe que a natureza do complexo ativado (A^\ddagger) é tal que representa uma população de moléculas em equilíbrio umas com as outras e também em equilíbrio com o reagente A. Essa abordagem considera ainda que o sistema atinge um ponto estacionário, no qual a taxa de formação de A^\ddagger a partir de A é igual à taxa de desativação de A^\ddagger de volta para A. A partir desse ponto, a população de A^\ddagger permanece constante, permitindo que a reação prossiga de forma irreversível para produzir B. Assim, o complexo ativado cruza a barreira de energia livre no ponto de sela, formando o produto com uma constante de velocidade associada k^\ddagger . A constante de velocidade na qual as moléculas de A são ativadas para A^\ddagger é k_{at} e na desativação de A^\ddagger de volta para A, é k_{des} , como ilustrado na Figura 2.6. Utilizando as equações cinéticas de primeira ordem para a constante na qual B é produzido, k_1 será igual a:

$$k_1 [A] = k^\ddagger [A^\ddagger] \quad (2.87)$$

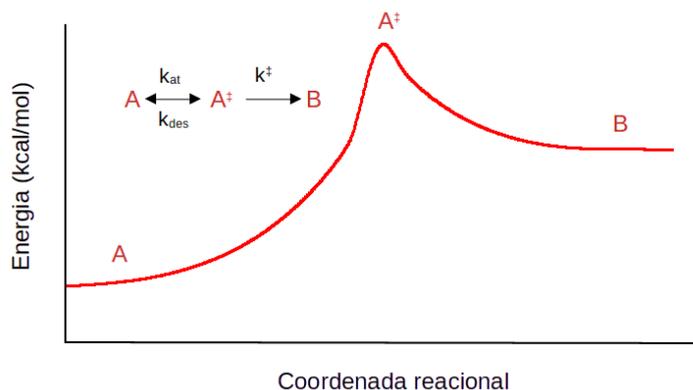


FIGURA 2.6 – A natureza de uma reação unimolecular na TST.

rearranjando a equação 2.87:

$$k_1 = \frac{k^\ddagger [A^\ddagger]}{[A]} = k^\ddagger K^\ddagger \quad (2.88)$$

sendo K^\ddagger a constante de equilíbrio entre o complexo ativado e os reagentes. Podemos então usar a relação entre energia livre e a constante de equilíbrio, dada pela Equação 2.89:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.89)$$

onde, para o equilíbrio entre o complexo ativado e os reagentes, podemos escrever:

$$G^\ddagger - G_A = -RT \ln K^\ddagger \quad (2.90)$$

para então obter:

$$K^\ddagger = e^{\frac{-(G^\ddagger - G_A)}{k_b T}} \quad (2.91)$$

onde G^\ddagger representa a diferença na energia livre entre o complexo ativado e os reagentes (energia livre de ativação). Sendo assim, podemos escrever a energia livre de uma espécie como sendo:

$$G = U_0 + PV + k_b T \ln Q \quad (2.92)$$

com Q sendo a função de partição, U_0 a energia interna, P a pressão, V o volume e T a temperatura. Utilizando as equações 2.91 e 2.92, e assumindo que as mudanças de PV são desprezíveis na ativação de A, podemos obter:

$$K^\ddagger = e^{-\frac{[(U_{A,0}^\ddagger - PV_{A,0}^\ddagger - K_b T \ln Q^\ddagger) - (U_{A,0} - PV_A - K_b T \ln Q_A)]}{k_b T}} = \frac{Q^\ddagger}{Q_A} e^{-\frac{U_{A,0}^\ddagger - U_{A,0}}{k_b T}} e^{-\frac{-(PV_{A,0}^\ddagger - PV_A)}{k_b T}} \approx \frac{Q^\ddagger}{Q_A} e^{-\frac{U_{A,0}^\ddagger - U_{A,0}}{k_b T}} \quad (2.93)$$

Podemos ainda combinar as equações 2.88 e 2.93, obtendo:

$$k_1 = k^\ddagger \frac{Q^\ddagger}{Q_A} e^{-\frac{(U_{A,0}^\ddagger - U_{A,0})}{k_b T}}. \quad (2.94)$$

Agora vamos definir os componentes eletrônicos, translacionais e rotacionais da função de partição associada à estrutura do ponto sela. Para o componente vibracional, separaremos a função de partição para o grau de liberdade da coordenada de reação e escrever:

$$k_1 = \frac{k^\ddagger}{1 - e^{-h\omega^\ddagger/k_b T}} \frac{Q^\ddagger}{Q_A} e^{-\frac{(U_{A,0}^\ddagger - U_{A,0})}{k_b T}} \quad (2.95)$$

onde Q^\ddagger é a função de partição reduzida sobre os $3N - 7$ graus de liberdade e ω^\ddagger é a "frequência vibracional" associada à coordenada de reação. Usando uma expansão de série de potências para a função exponencial de ω^\ddagger da equação acima, podemos obter:

$$k_1 = \frac{k^\ddagger}{1 - (1 - \frac{h\omega^\ddagger}{K_b T})} \frac{Q^\ddagger}{Q_A} e^{-\frac{(U_{A,0}^\ddagger - U_{A,0})}{k_b T}} = \frac{k^\ddagger k_b T}{h\omega^\ddagger} \frac{Q^\ddagger}{Q_A} e^{-\frac{(U_{A,0}^\ddagger - U_{A,0})}{k_b T}} \quad (2.96)$$

restando as duas incógnitas k^\ddagger e ω^\ddagger . A frequência vibracional ω^\ddagger não pode ser considerada como a frequência imaginária, e sim a constante de tempo inversa real associada ao movimento ao longo da coordenada de reação, sendo exatamente este o movimento ao longo da coordenada de reação que converte o complexo ativado no produto B, logo $k^\ddagger = \omega^\ddagger$. A eliminação de sua razão de unidade da equação 2.96 nos leva à equação para TST canônica abaixo:

$$k_1 = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A} e^{-\frac{(U_{A,0}^\ddagger - U_{A,0})}{K_b T}} \quad (2.97)$$

e para uma reação bimolecular envolvendo os reagentes A e B, podemos escrever:

$$k_1 = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\frac{(U_{A,0}^\ddagger - U_{A,0} - U_{B,0})}{K_b T}} \quad (2.98)$$

fazendo uso do estado padrão, de forma geral, a equação canônica pode ser escrita como:

$$k = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} \frac{Q_R^0}{Q^{\ddagger,0}} e^{\frac{-\Delta V^\ddagger}{k_b T}} \quad (2.99)$$

em que, os termos Q^0 têm valores de um e carregam as unidades de volume de estado padrão usadas para a função de partição translacional, R se refere genericamente a reagentes unimoleculares ou bimoleculares e ΔV^\ddagger é a diferença nas energias potenciais considerando a energia de ponto zero entre os reagentes e o estado de transição. Em quantidades molares a equação fica:

$$k = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} \frac{Q_R^0}{Q^{\ddagger,0}} e^{\frac{-\Delta V^\ddagger}{RT}} \quad (2.100)$$

que absorvendo as funções de partição de estado padrão de volta ao exponencial fica:

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{-\Delta G^{0,\ddagger}}{RT}} \quad (2.101)$$

onde $\Delta G^{0,\ddagger}$ é a energia livre de ativação.

A TST canônica define a energia livre do complexo ativado com base na estrutura do ponto de sela, porém não há garantia de que a energia livre associada ao ponto de sela seja realmente a energia livre mais alta ao longo do MEP. Sendo assim, a teoria do estado de transição variacional (VTST ou CVT) move variacionalmente a posição de referência ao longo do MEP que é empregado para o cálculo da energia livre, para trás ou para frente da estrutura do ponto de sela até que a constante de velocidade seja minimizada. Logo,

$$k^{VTST}(T, s) = \min_s \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger(T, s)}{Q_R} \frac{Q_R^0}{Q^{\ddagger,0}} e^{\frac{-\Delta V^\ddagger(s)}{k_b T}} \quad (2.102)$$

onde s é a coordenada reacional ao longo do MEP na qual k^{VTST} é avaliado e $s = 0$ se refere ao ponto de sela, sendo que valores negativos e positivos são deslocados para as direções do reagente e produto, respectivamente. Como podemos ver, as funções de partição dependem de s e T , e logo mudanças em T podem levar a mudanças no valor de s minimizando a equação 2.102. Assim, o estado de transição variacional pode mudar com mudanças de temperatura.

A expressão TST convencional é simplesmente o caso especial de VTST onde a avaliação é feita exclusivamente para $s = 0$. Logo, a constante de velocidade VTST será sempre menor ou igual à constante de velocidade TST convencional, ou seja, quando superfícies de energia potencial muito precisas estão disponíveis, a constante de velocidade TST convencional é tipicamente uma superestimativa da constante de velocidade clássica exata.

Os efeitos não clássicos são incluídos nas constantes de velocidade, aumentando a

precisão dos resultados. O Tunelamento (Figura 2.7) se refere à capacidade de um sistema quântico com uma energia abaixo do ponto de sela passar através da barreira para o lado dos produtos, enquanto reflexão não clássica se refere à possibilidade de que um sistema quântico acima da energia do ponto de sela sofra interferência destrutiva de uma forma que o impeça de cruzar para os produtos.

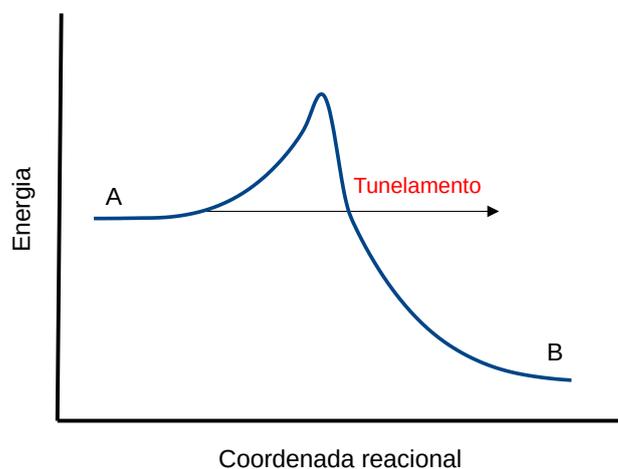


FIGURA 2.7 – Efeitos não clássicos.

Na medida em que o tunelamento aumenta a constante de velocidade ao permitir que sistemas de menor energia sejam reativos, a reflexão não clássica diminui a constante de velocidade ao reduzir a reatividade de sistemas de maior energia. Porém, uma população de Boltzmann termicamente equilibrada apresenta uma porcentagem muito maior de sistemas de baixa energia do que de alta energia. Conseqüentemente, os efeitos de tunelamento tendem a predominar sobre a reflexão não clássica, e a sua inclusão se faz necessária para prever constantes de velocidade precisas. A equação sobre esses efeitos pode ser representada por:

$$k = \kappa(T) \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} \frac{Q_R^0}{Q_{\ddagger,0}^0} e^{\frac{-\Delta V^\ddagger}{k_b T}} \quad (2.103)$$

onde κ é o coeficiente de transmissão que é uma função da temperatura. No limite clássico $\kappa = 1$, mas particularmente em baixas temperaturas, κ pode se tornar arbitrariamente grande. A aproximação utilizada nesse trabalho é denominada tunelamento de pequena curvatura (SCT), onde os dois efeitos não clássicos considerados são o tunelamento e a reflexão não clássica.

3 Detalhes computacionais

As propriedades termoquímicas foram obtidas pela resolução da equação de Schrödinger para moléculas, através de cálculos de estrutura eletrônica que foram realizados utilizando os métodos MP2 com o conjunto base cc-pVTZ (63, 64), e os métodos ω B97X (65) e ω B97X-D3 (66), esses utilizando o conjunto base def2-TZVP (67). As geometrias de todos os pontos estacionários (reagentes, pontos de sela, produtos e complexos) foram otimizadas com o conjunto de métodos acima citados e devidamente reconhecidas por análise das frequências harmônicas, que foram utilizadas para calcular a energia do ponto zero (EPZ). A conexão desses pontos foi verificada pelo cálculo da coordenada de reação intrínseca (IRC) (68, 69).

As propriedades termoquímicas obtidas foram a energia de reação eletrônica (ΔE , diferença de energia eletrônica entre produtos e reagentes), a entalpia da reação a 0 K (ΔH , $\Delta E + \Delta EPZ$), altura de barreira clássica (V^\ddagger , diferença da energia eletrônica entre o ponto de sela e reagentes) e barreira adiabática ($\Delta V_a^{G,\ddagger}$, $V^\ddagger + \Delta EPZ^\ddagger$), que caracterizam os caminhos de energia eletrônica e energia adiabática, descritas na Figura 3.1. Para os complexos, as propriedades obtidas foram ΔE_c (diferença de energia eletrônica entre os complexos e os produtos) e ΔH_c (entalpia dos complexos).

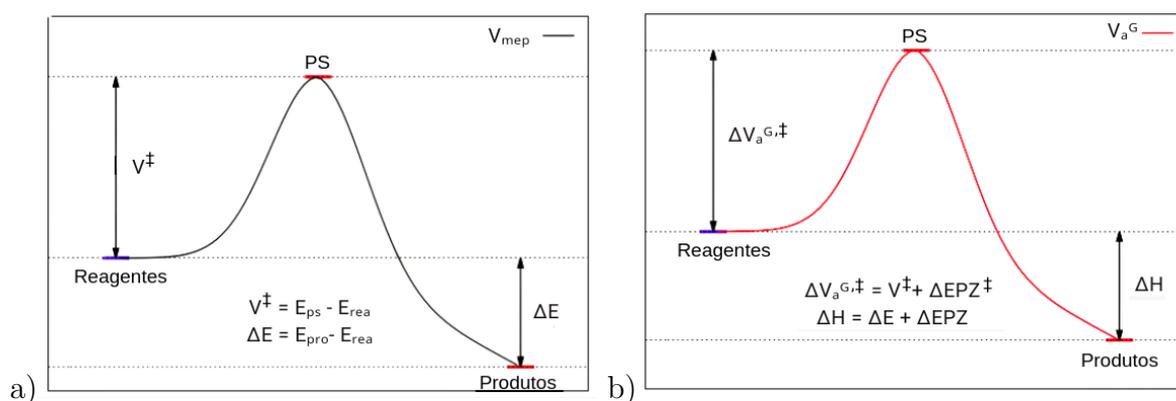


FIGURA 3.1 – a) Caminho de energia eletrônica e b) Caminho de energia adiabática.

A confiabilidade dos resultados obtidos pelas técnicas anteriores foi avaliada pela comparação com os resultados de cálculos de geometria fixa utilizando a metodologia CCSD(T)/CBS//MP2/cc-pVTZ, em que a extrapolação para o limite do conjunto base

completo (CBS) foi feita utilizando os conjuntos base cc-pVTZ e cc-pVQZ. As extrapolações para o limite CBS foram feitas como implementado no pacote ORCA 5.0 (70, 71). A extrapolação para os dados obtidos pelo método SCF (*self-consistent field*) foi baseada no formato proposto por Zhong et al. (72) e a extrapolação de energia de correlação foi calculada usando o procedimento de Helgaker et al. (73). Ambas as extrapolações utilizaram os expoentes propostos por Neesse e Valeev (74).

Para os cálculos de cinética química das etapas elementares que possuem ponto de sela (R_{a2} e R_{b2}) foi utilizado o pacote Pilgrim (75, 76), onde as constantes de velocidade de R_a e R_b foram obtidas através da teoria do estado de transição (sigla do inglês, TST) (77, 78) e da teoria variacional do estado de transição, em particular a teoria variacional canônica (sigla do inglês, CVT) (79, 80) para a faixa de temperatura de 70 K a 2000 K. Para a construção do caminho de mínima energia (V_{mep}) e a curva de potencial adiabático (V_a^G) para R_{a2} e R_{b2} , foi utilizado o método ω B97X/def2-TZVP, para calcular as propriedades ao longo do caminho reacional e os resultados eletrônicos fornecidos pela extrapolação CCSD(T)/CBS// ω B97X/def2-TZVP foram empregados para aprimorar esta superfície. Sendo assim, os pontos estacionários ao longo da coordenada de reação são caracterizados por valores de entalpia e energia de Gibbs dados pela soma das energias eletrônicas obtidas pelo método CCSD(T)/CBS (high-level) com o ponto zero e as correções térmicas obtidas no nível ω B97X/def2-tzvp (low-level). É importante ressaltar que o pacote Pilgrim permite que outras configurações ao longo do caminho de mínima energia além das geometrias de equilíbrio também tenham suas energias eletrônicas corrigidas pela metodologia high-level, assim aproximando ainda mais a superfície de um caminho calculado pela metodologia mais rigorosa. Nesses cálculos, seis configurações ao longo do caminho reacional foram selecionadas para tal procedimento. Também foram calculados os efeitos não clássicos ao longo da coordenada reacional pela aproximação de pequena curvatura (sigla do inglês, SCT)(79).

As reações R_{a1} e R_{b1} apresentaram um decaimento direto da energia dos reagentes para os produtos, sem passar por um ponto de sela associado à mesma. Sendo assim, aplicamos a teoria de captura para estimar seus coeficientes de velocidade. A teoria aplicada em reações bimoleculares neutras considera como principal interação intermolecular forças de dispersão. A expressão para os coeficientes é dada por,

$$k(T) = \pi \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2C}{k_b T} \right)^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right). \quad (3.1)$$

em que $\Gamma(x)$ representa a função gamma, μ a massa reduzida do sistema, e k_b a constante de Boltzmann. C é conhecido como coeficiente de dispersão associada à teoria e seu valor foi estimado através de um ajuste da superfície de energia potencial calculada para a expressão $V_{mep} = -\frac{C}{R^6}$, onde R é a distância entre os centros de massa das moléculas

envolvidas na reação. É importante salientar que essa teoria é usualmente aplicada em reações que ocorrem em meio interestelar e sua aplicabilidade está restrita a temperaturas ultra-baixas (≈ 5 K) até temperatura ambiente (≈ 300 K). Também foram calculados ΔE_{a1} (variação de energia eletrônica da etapa R_{a1}), ΔH_{a1} (variação de entalpia da etapa R_{a1}), ΔE_{b1} (variação de energia eletrônica da etapa R_{b1}) e ΔH_{b1} (variação da entalpia da etapa R_{b1}). Para essas etapas que não apresentaram ponto de sela (R_{a1} e R_{b1}), o caminho de mínima energia foi obtido pela metodologia Scan Relaxado e *Nudged Elastic Band* (NEB) (81), respectivamente.

4 Resultados e Discussão

A reação de formação de metilamina foi estudada por dois caminhos reacionais R_a e R_b contendo duas etapas elementares cada. As primeiras etapas R_{a1} e R_{b1} correspondem a formação dos compostos CH_2NH_2 e CH_3NH e ocorrem sem que o caminho reacional passe por um ponto de sela e as segundas etapas R_{a2} e R_{b2} ocorrem através de um ponto de sela. A reação de desidrogenação da metilamina foi também estudada pelos dois caminhos reacionais R_{a3} e R_{b3} . Inicialmente foram empregados os métodos MP2/cc-pVTZ, $\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$, $\omega\text{B97X-D3}/\text{def2-TZVP}$. Os pontos estacionários envolvidos nessas reações, otimizados e reconhecidos pela análise das frequências harmônicas, estão ilustrados na Figura 4.1 (listando as distâncias interatômicas envolvidas diretamente na reação) e suas respectivas frequências listadas na Tabela 4.1. O cálculo de IRC foi realizado para verificar a conexão entre reagentes, produtos e pontos de sela e essa investigação resultou na caracterização dos complexos $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \cdot \text{NH}$ e $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \cdot \text{NH}$ entre os estados de transição e da formação das estruturas não interagentes para R_a e R_b , respectivamente.

Segundo o postulado de Hammond (82) reações que possuem o ponto de sela mais próximo dos produtos, devem possuir uma barreira mais alta e ser endotérmicas, assim como reações que possuem o ponto de sela mais próximo dos reagentes tendem a apresentar uma barreira baixa e ser exotérmicas. Para essa análise, consideraremos as geometrias obtidas pelo método $\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$ (Figura 4.1). Primeiro analisando R_{a2} , a distância N–H nos reagentes é igual a 1,037 Å e no ponto de sela é igual a 1,252 Å variando de 0,215 Å entre os reagentes e o PS_a , e a distância C–H varia de 0,306 Å do PS_a para os produtos. Assim podemos considerar que o ponto de sela está mais próximo dos reagentes e esperamos uma reação exotérmica. Agora analisando R_{b2} , a ligação N–H que é quebrada entre os reagentes e o ponto de sela apresenta uma variação de 0,144 Å entre essas duas estruturas, enquanto a ligação N–H formada nos produtos varia 0,345 Å. Portanto, o PS_b também está mais perto dos reagentes e essa reação também deve ser exotérmica. Ainda, considerando as variações de distância da ligação N–H sendo quebrada entre reagentes e ponto de sela, essa variação é maior para R_a (0,215 Å) do que para R_b (0,144 Å). Dessa forma esperamos que a barreira para R_b seja menor do que para R_a .

Para confirmar a confiabilidade dos valores obtidos para as propriedades termoquímicas (presentes na tabela 4.2), foram realizados cálculos de geometria fixa com o método

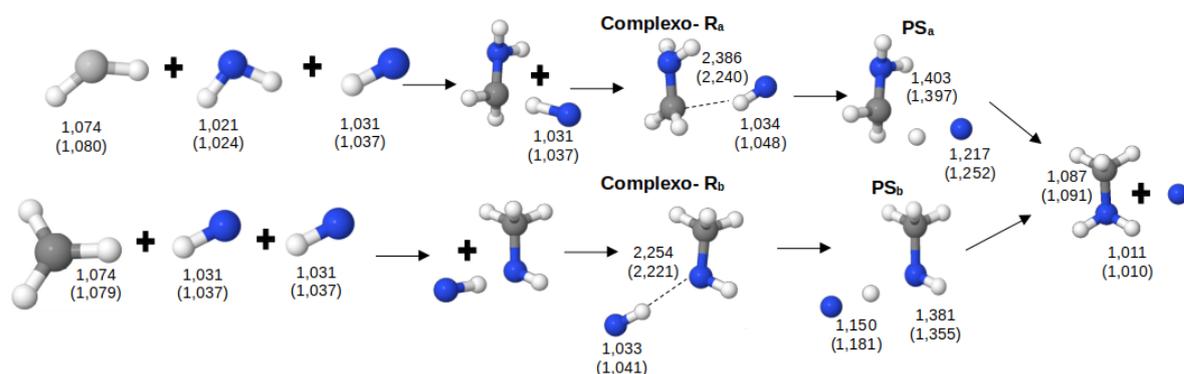


FIGURA 4.1 – Caminho reacional para R_a : $\text{CH}_2 + \text{NH}_2 + \text{NH} \rightarrow \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NH} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{N}_2$ e R_b : $\text{CH}_3 + 2\text{NH} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{N}$, com comprimentos de ligação selecionados (Å). Os primeiros valores foram obtidos com o nível de cálculo MP2/cc-pVTZ e entre parêntesis $\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$

CCSD(T)/CBS considerando primeiramente a geometria otimizada pelo método MP2/cc-pVTZ. Essa abordagem obteve resultados dentro da precisão química de $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Para verificarmos, comparamos os valores calculados neste método para a entalpia a 0 K (ΔH) que foram de $-13,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $-20,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (R_{a2} e R_{b2} , respectivamente) com os valores encontrados no banco de dados *Active Thermochemical Tables* (83) mantido pelo *Argonne National Laboratory* para essa mesma propriedade, iguais a $-12,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $-19,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, ou seja, diferenças de $0,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para ambos os caminhos. Desta forma utilizaremos os valores calculados pela abordagem CCSD(T)/CBS como referência. O perfil de energia eletrônico para os caminhos reacionais R_a e R_b obtidos por essa abordagem está representado na Figura 4.2. Segundo esse método, a diferença de energia eletrônica entre reagentes e produtos é igual a $-17,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para R_{a2} e $-24,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para R_{b2} . Considerando os complexos em relação às moléculas separadas, esses possuem estabilização de $-3,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para R_a e $-4,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para R_b .

As propriedades termoquímicas obtidas utilizando os métodos MP2, ωB97X e $\omega\text{B97X-D3}$ estão listadas na Tabela 4.2. Primeiramente considerando a barreira adiabática, para R_{a2} , nosso resultado de referência obteve o valor de $5,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. A metodologia que obteve resultados mais próximos desse valor foram MP2 ($6,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), seguido por ωB97X ($4,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) e $\omega\text{B97X-D3}$ ($3,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Para R_{b2} , o valor de referência obtido foi $3,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, sendo o funcional ωB97X ($2,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) o mais próximo, seguido pelos métodos MP2 ($4,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) e $\omega\text{B97X-D3}$ ($2,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Para ΔE , o valor de referência é igual a $-17,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o caminho reacional R_{a2} , enquanto o valor mais próximo foi obtido pelo funcional $\omega\text{B97X-D3}$ ($-14,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). No entanto, o funcional ωB97X também obteve um valor muito próximo ($-14,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), estando apenas $0,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ mais distante do valor de referência se comparado ao resultado do funcional $\omega\text{B97X-D3}$. O método MP2 obteve o valor mais distante da referência, sendo

TABELA 4.1 – Frequências Harmônicas em cm^{-1} calculadas em $\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$

CH_2	CH_3	NH_2	CH_3NH_2	PSa	CH_2NH_2	NH	PSb	CH_3NH
1069	525	1530	277	1822i	433	3323	1825i	263
3155	1406	3416	818	127	588		140	955
3384	1409	3511	973	264	657		147	1011
	3142		1097	493	936		507	1089
	3322		1172	522	1251		724	1337
	3323		1348	700	1325		983	1401
			1464	968	1488		1011	1484
			1504	1067	1661		1066	1487
			1518	1184	3181		1091	3001
			1671	1194	3293		1190	3050
			3017	1252	3602		1352	3140
			3105	1354	3702		1434	3453
			3144	1480			1478	
			3561	1673			1507	
			3640	3113			3031	
				3202			3091	
				3595			3149	
				3688			3474	

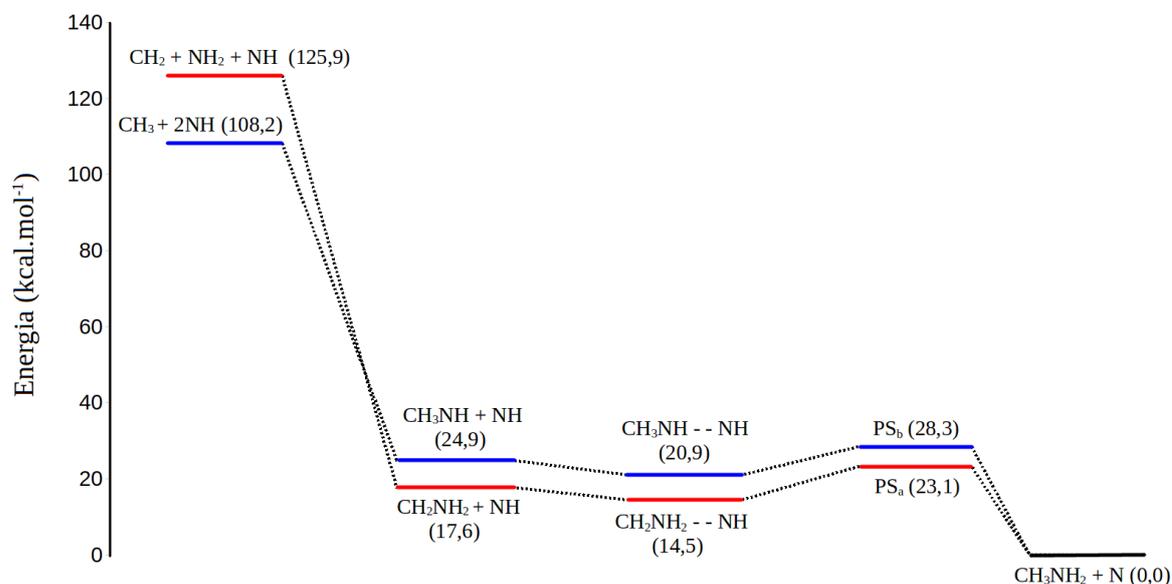


FIGURA 4.2 – Perfil de energia eletrônica exibido em vermelho para (Ra) e em azul para (Rb). As energias foram calculadas com a abordagem $\text{CCSD(T)}/\text{CBS}/\text{MP2}/\text{cc-pVTZ}$ e dadas em $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Para a estabilização das espécies CH_2NH_2 e CH_3NH é necessário um corpo inerte para dissipar energia.

igual a $-22,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Para o caminho reacional R_{b2} o valor de referência é igual a $-24,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, sendo o valor mais próximo obtido pelo funcional $\omega\text{B97X-D3}$ ($-21,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) e, assim como para R_{a2} , o valor encontrado para o funcional ωB97X foi bem próximo ($-21,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), uma diferença de $0,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ entre eles. O funcional MP2 foi o que obteve o valor mais distante do valor de referência, sendo $-31,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $6,8$

TABELA 4.2 – Dados Termoquímicos ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para os caminhos reacionais R_a e R_b .

	R_a							
	ΔE_{a2}	ΔH_{a2}	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G,\ddagger}$	ΔE_c	ΔH_c	ΔE_{a1}	ΔH_{a1}
MP2/cc-pVTZ	-22,5	-18,7	6,4	7,4	-3,0	-1,6	109,4	100,8
ω B97X/def2-TZVP	-14,3	-10,2	4,1	4,7	-4,1	-2,5	111,5	102,8
ω B97X-D3/def2-TZVP	-14,4	-10,3	3,5	4,2	-3,9	-2,3	111,1	102,4
CCSD(T)/cc-pVTZ ^a	-20,3	-16,5	5,1	6,0	-3,0	-1,6	104,8	96,1
CCSD(T)/cc-pVQZ ^a	-18,6	-14,7	5,5	6,4	-3,0	-1,6	106,9	98,3
CCSD(T)/CBS ^a	-17,6	-13,7	5,5	6,5	-3,1	-1,6	108,3	99,7
CCSD(T)/cc-pVTZ ^b	-20,3	-16,2	5,0	5,6	-2,9	-1,3	104,6	96,0
CCSD(T)/cc-pVQZ ^b	-18,6	-14,5	5,4	6,0	-2,9	-1,3	106,8	98,2
CCSD(T)/CBS ^b	-17,6	-13,5	5,5	6,1	-2,9	-1,4	108,3	99,7
	R_b							
	ΔE_{b2}	ΔH_{b2}	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G,\ddagger}$	ΔE_c	ΔH_c	ΔE_{b1}	ΔH_{b1}
MP2/cc-pVTZ	-31,7	-27,2	4,2	4,8	-4,4	-1,8	83,0	76,0
ω B97X/def2-TZVP	-21,3	-16,6	2,8	3,3	-4,8	-3,4	85,7	78,2
ω B97X-D3/def2-TZVP	-21,6	-16,9	2,2	2,8	-4,4	-2,7	85,3	77,9
CCSD(T)/cc-pVTZ ^a	-26,5	-22,1	2,9	3,6	-4,2	-1,7	79,6	72,7
CCSD(T)/cc-pVQZ ^a	-25,5	-21,1	3,3	3,9	-4,0	-1,4	112,1	105,1
CCSD(T)/CBS ^a	-24,9	-20,5	3,4	4,0	-4,0	-1,4	83,3	76,4
CCSD(T)/cc-pVTZ ^b	-26,4	-21,7	2,8	3,4	-4,2	-2,8	79,5	72,1
CCSD(T)/cc-pVQZ ^b	-25,5	-20,7	3,2	3,8	-4,0	-2,6	81,8	74,3
CCSD(T)/CBS ^b	-24,9	-20,2	3,3	3,8	-4,0	-2,5	83,3	75,8

^a A geometria considerada foi otimizada pelo método MP2/cc-pVTZ.

^b A geometria considerada foi otimizada pelo método ω B97X/def2-TZVP.

$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ de diferença.

Uma vez calculadas as propriedades termoquímicas para essas reações, por nossa análise determinamos que o método ω B97X apresentou os melhores valores se comparados aos resultados obtidos com cálculos de geometria fixa realizados com o método CCSD(T)/CBS//MP2/cc-pVTZ, e será utilizado para os cálculos seguintes de cinética química. Nesse contexto, também consideramos a geometria otimizada pelo funcional ω B97X para cálculos de geometria fixa utilizando o método CCSD(T)/CBS e os resultados também estão listados na Tabela 4.2. Tomando ambos os resultados obtidos pela abordagem CCSD(T)/CBS, esses valores não diferem por mais de $1,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ΔH_c de R_b).

Em relação a formação da metilamina temos que para a etapa elementar R_{a1} nas diferentes metodologias aplicadas encontramos os valores de ΔE_{a1} sendo $109,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ utilizando MP2, $111,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para ω B97X/def2-TZVP e $111,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para ω B97X-D3/def2-TZVP que diferem no máximo por $2,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Também foram calculados os valores de ΔH_{a1} que são $100,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $102,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $102,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, valores que diferem em no máximo $2,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Usando abordagem CCSD(T)/CBS//MP2/cc-pVTZ e CCSD(T)/CBS// ω B97X/def2-TZVP os valores de ΔE_{a1} calculados foram de $108,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e ΔH_{a1} $99,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ em ambas metodologias. Dessa forma considerando os cálculos CCSD(T)/CBS como referência a metodologia MP2 obteve o me-

lhor resultado para ΔE ($109,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Para a etapa elementar R_{b1} os valores encontrados para ΔE_{b1} foram $83,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $85,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $85,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, esses valores diferem em no máximo $2,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Para ΔH_{b1} os valores encontrados foram $76,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $78,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $77,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, tais valores diferem no máximo em $2,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Para as abordagens CCSD(T)/CBS//MP2/cc-pVTZ e CCSD(T)/CBS// ω B97X/def2-TZVP o ΔE_{b1} calculado foi de $83,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para ambas as metodologias e o ΔH_{b1} para CCSD(T)/CBS//MP2/cc-pVTZ foi de $76,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e para CCSD(T)/CBS// ω B97X/def2-TZVP foi de $75,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, que diferem no máximo em $0,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Considerando os cálculos CCSD(T)/CBS como referência, a metodologia MP2 obteve o melhor resultado para ΔE ($83,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), porém como ω B97X também obteve bons resultados e por isonomia com os outros caminhos será usado para o cálculo do caminho de mínima energia.

As curvas V_{mep} e V_a^G necessárias para o cálculo CVT para R_{a2} e R_{b2} foram obtidas pelo procedimento *dual-level*, em particular o método ISPE (sigla do inglês, *Interpolated Single-Point Energies*). Nessa abordagem se utiliza em conjunto duas metodologias, i) uma de baixo custo computacional (*low-level*) para se obter as propriedades termoquímicas e informações ao longo do caminho reacional e ii) uma metodologia considerada *high-level*, em que se aprimora as energias eletrônicas utilizadas para calcular as propriedades termoquímicas desse caminho inicialmente obtidas pelo método *low-level*. Como os resultados de R_{a2} e R_{b2} se mostraram mais adequadamente descritos pelo funcional ω B97X, ele foi utilizado como o *low-level* para os cálculos de cinética química para obter as constantes de velocidade para essas reações. O método *high-level* foi escolhido como os cálculos de geometria fixa no nível CCSD(T)/CBS e considerando a geometria otimizada com o mesmo método utilizado como *low-level*. Para aplicar a abordagem de *dual-level* e para melhorar o V_{mep} , os resultados de energia eletrônica do método utilizado como *high-level* são geralmente empregados apenas para os pontos estacionários (reagentes, produtos e ponto de sela), porém o Pilgrim permite o uso das informações obtidas pelo método *high-level* de outros pontos ao longo do caminho de reação para chegar o mais próximo possível de uma superfície calculada usando apenas o método de *high-level*. Assim, além dos pontos estacionários, foram empregados os dados de *high-level* para mais 6 pontos ao longo do caminho de reação. Os modos vibracionais de reação R_{a2} e R_{b2} foram projetados para coordenadas internas, conforme implementado no pacote Pilgrim. Os caminhos reacionais resultantes (V_{mep} e V_a^G) estão exibidos na Figura 4.3a.

A superfície de R_{a1} foi estimada com um cálculo de scan relaxado, que permite encontrar o caminho de mínima energia variando as coordenadas internas da molécula. Sendo assim, selecionamos variar a distância entre o átomo de carbono e o de nitrogênio (ver Figura 4.3b) de $7,39 \text{ \AA}$ a $1,39 \text{ \AA}$ em 600 pontos mantendo os diedros entre os átomos H3, C1, N2 e H6; H4, C1, N2 e H5 fixos e os ângulos entre os átomos α C1, N2 e H6, β C1,

N2 e H5; δ N2, C1 e H4; γ N2, C1 e H3 fixos também. Os ângulos α , β , δ e γ são de aproximadamente 115,7°, 115,7°, 116,8° e 116,8° respectivamente.

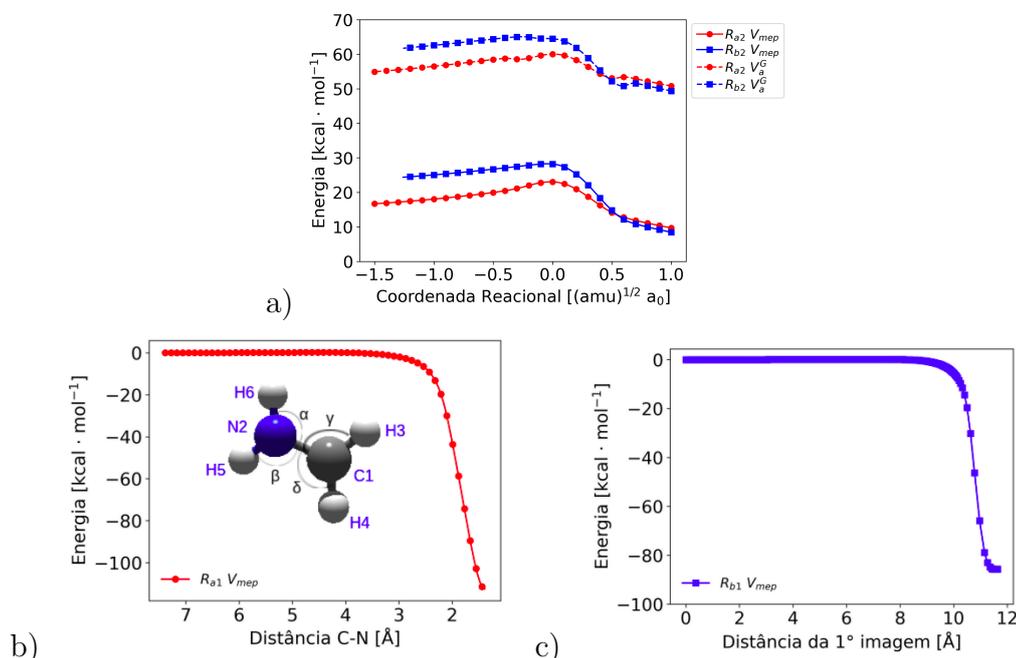


FIGURA 4.3 – a) Curvas de energia potencial eletrônico V_{mep} e adiabática V_a^G para as reações R_a em vermelho e R_b em azul, obtidas pela metodologia dual-level considerando o método $\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$ como low-level e $\text{CCSD(T)}/\text{CBS}/\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$ como high-level. b) Scan Relaxado $\text{CH}_2 + \text{NH}_2$ e c) NEB $\text{CH}_3 + \text{NH}$.

Para R_{b1} a superfície foi estimada pela metodologia *Nudged Elastic Band* que também permite encontrar o caminho de mínima energia entre a estrutura final e inicial (ver Figura 4.3c). Para tal, foi realizado o cálculo de supermolécula das moléculas $\text{CH}_3 + \text{NH}$, e essa estrutura foi conectada pelo caminho de mínima energia à molécula CH_3NH , e para esse cálculo foram consideradas 500 imagens. Ambos os caminhos de mínima energia foram calculados com a metodologia $\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$.

As constantes de velocidade direta (k_{a2} e k_{b2}) e reversa (k_{a3} e k_{b3}) para ambas as reações R_{a2} e R_{b2} são dadas nas Tabelas 4.3 e 4.4 que foram obtidas através dos métodos TST, CVT e CVT/SCT nas temperaturas de 70 K a 2000 K, considerando a presença de metilamina em diferentes regiões: Nuvens moleculares (50-300 K) (84), nebulosas (~ 70 K) (38, 39), e possíveis locais como: exoplanetas rochosos (1000-1500 K) (47), Titã (~ 100 K) (23, 48–50), atmosfera de planetas jovianos (100-200 K) (46). Esses resultados também são apresentados na forma de gráficos de Arrhenius na Figura 4.4. Segundo Arrhenius, através de seus estudos sobre o efeito da temperatura e velocidade de reações, o gráfico de $\ln k$ é linearmente proporcional a $\frac{1}{T}$ e assim se obtém uma reta com uma inclinação dada pela energia de ativação.

Na metodologia TST a barreira a ser superada pelos reagentes (ΔG^\ddagger) é a diferença da energia livre de Gibbs a cada temperatura entre o ponto de sela (considerado como

estado de transição) e reagentes. O método CVT é empregado a fim de melhorar esta aproximação considerando os efeitos variacionais, onde são obtidos os máximos na superfície livre de Gibbs (melhorando a aproximação para o estado de transição) o que resulta em constantes de velocidade menores se comparados com os resultados obtidos por TST. Considerando o efeito variacional, que pode ser analisado pelo quociente dos valores das constantes de velocidade obtidas pelos métodos CVT e TST, a 100 K essa razão é igual a 1,00 (R_{a2}), ou seja, o efeito é negligível e as curvas na Figura 4.4 coincidem. Para R_{b2} a razão é 0,06, sendo esse efeito importante pois apresentam valores de constantes diferentes e é possível ver que no gráfico de Arrhenius a curva obtida pelo método CVT está abaixo da curva do método TST. Esse efeito fica menos relevante a altas temperaturas visto que as curvas se aproximam, sendo a razão 0,86 para R_{b2} a 2000 K.

Os efeitos quânticos estimados através da abordagem SCT foram aplicados às constantes obtidas pelo método CVT para incluir a possibilidade de os reagentes se tornarem produtos, mesmo sem a energia necessária para atravessar termicamente o estado de transição. O quociente dos valores das constantes de velocidade obtidas pelos métodos CVT/SCT e CVT a 100 K é igual a $7,1 \times 10^7$ para R_{a2} e $4,6 \times 10^5$ para R_{b2} . Os dados completos para a faixa de temperatura de 70 K a 2000 K se encontram também nas Tabelas 4.3 e 4.4.

A teoria de captura foi aplicada para estimar os coeficientes de velocidade de R_{a1} e R_{b1} . Para isso, utilizamos as superfícies de V_{mep} e V_a^G as quais foram ajustadas para um potencial atrativo no formato $-\frac{C}{R^6}$ resultando em um valor de $\sim 2,25 \times 10^3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Å}^6$ e $\sim 2,8 \times 10^3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Å}^6$ para a constante C considerando as etapas elementares R_{a1} e R_{b1} respectivamente. Os pontos utilizados no cálculo de scan relaxado compreendem o intervalo de 30 a 507 para R_{a1} e, para o cálculo na metodologia NEB, foi utilizado o intervalo de pontos de 10 a 450 para R_{b1} . Este resultado nos permite reportar os coeficientes de velocidade das reações R_{a1} e R_{b1} , como está disposto nas Tabelas 4.3 e 4.4. Para ambos os caminhos reacionais no intervalo de 70 a 300 K não houve uma grande variação nas constantes de velocidade, todas são da ordem de 10^{-9} . A razão entre as constantes a 300 e 70 K é de 1,26 para R_{a1} e de 1,28 para R_{b1} .

De acordo com a modelagem da atmosfera de Titã realizada por Krasnopolsky (23), onde são reportadas as reações: $\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2$ foi apresentada uma eficiência de $1,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e para $\text{NH}_2 + \text{CH}_3 + \text{M} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{M}$ um coeficiente de velocidade igual a $6 \times 10^{-18} \text{ T}^{-3,85}$, 6×10^{15} (com T=temperatura, considerando T=170 K), onde o primeiro valor descreve a constante de velocidade de baixa pressão (k_0) em $\text{cm}^6 \cdot \text{molécula}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, e o segundo valor (6×10^{15}) é a constante de velocidade de alta pressão (k_∞) em $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Propomos outros caminhos reacionais para a formação e decomposição da metilamina R_a e R_b , utilizando o nitrogênio atômico visto que é um elemento presente na atmosfera de Titã (85–87). Considerando os dados termoquí-

micos e cinéticos de ambos os caminhos reacionais, é possível verificar que a formação de $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{N}$ é mais favorável que a sua decomposição. Para os caminhos reacionais R_{a1} e R_{b1} as constantes de velocidade calculadas a 100 K foram $3,6 \times 10^{-9}$ e $3,8 \times 10^{-9}$ em $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Essas reações de adição estocam 99,7 kcal $\cdot \text{mol}^{-1}$ e 75,8 kcal $\cdot \text{mol}^{-1}$ nos respectivos produtos. Consideramos que a atmosfera de Titã é densa o suficiente para que exista um terceiro corpo inerte para termalizar e estabilizar os produtos CH_2NH_2 e CH_3NH , assim as barreiras subsequentes a serem vencidas são de 6,1 e 3,8 kcal $\cdot \text{mol}^{-1}$ para a formação da metilamina. O caso menos provável é o terceiro corpo ser a molécula de NH, porém essa energia estocada pode ser utilizada para superar essas barreiras e o excesso de energia pode ser liberado nas duas espécies que formam o produto final. Os valores encontrados da constante de velocidade foram: $2,5 \times 10^{-18}$ e $6,5 \times 10^{-17}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, na temperatura de 100 K, para R_{a2} e R_{b2} , respectivamente. Na presença do radical nitrogênio no estado fundamental, a constante de velocidade calculada a 100 K para R_{a3} foi de $4,7 \times 10^{-47}$ e para R_{b3} $3,1 \times 10^{-60}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. E a 2000 K os valores encontrados foram $8,6 \times 10^{-13}$ e $2,1 \times 10^{-13}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para R_{a3} e R_{b3} respectivamente. Dado que a decomposição possa ocorrer, é mais favorecida a altas temperaturas de acordo com os valores de constantes de velocidade calculados.

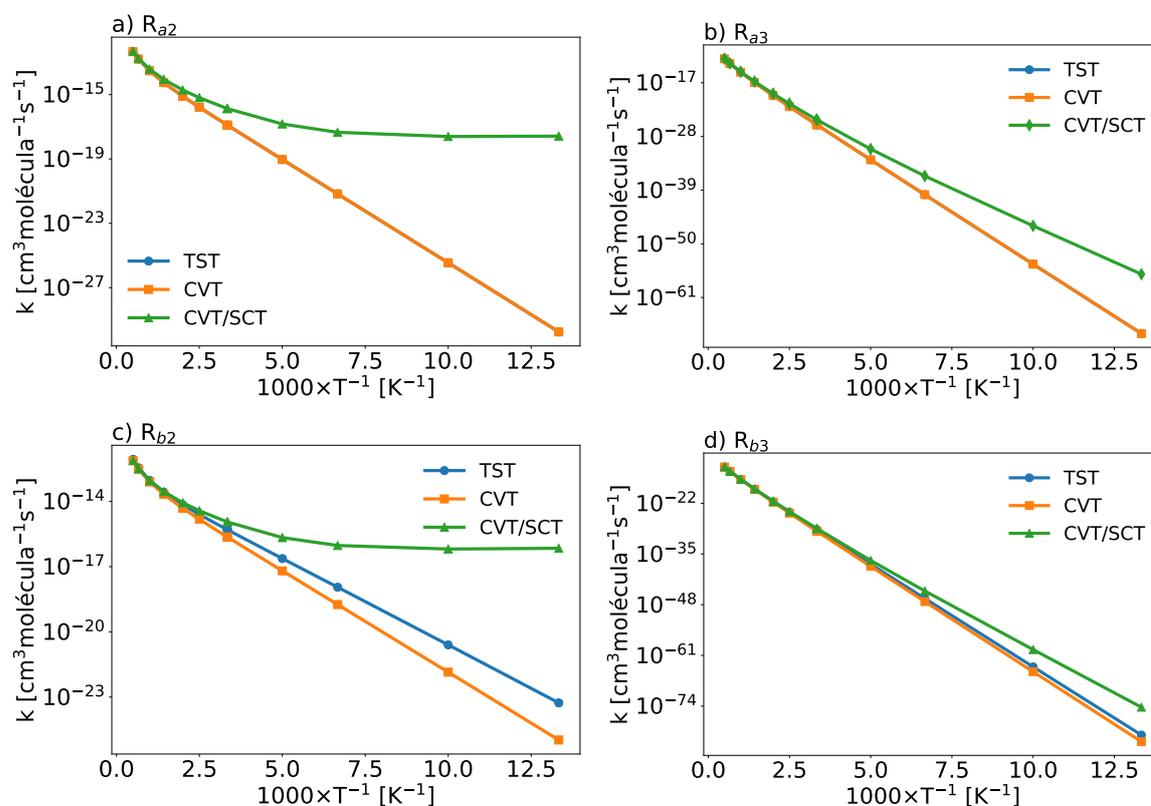


FIGURA 4.4 – Gráfico de Arrhenius ($\ln(k) \times 1000 \cdot T^{-1}$) para as reações R_a e R_b

TABELA 4.3 – Coeficientes de velocidade para o caminho reacional R_a em $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, obtidos pela abordagem CCSD(T)/CBS// ω B97X/def2-TZVP

R_{a1}			
T(K)	k_{cap}		
70	$3,4 \times 10^{-9}$		
100	$3,6 \times 10^{-9}$		
150	$3,8 \times 10^{-9}$		
200	$4,0 \times 10^{-9}$		
250	$4,1 \times 10^{-9}$		
298	$4,3 \times 10^{-9}$		
300	$4,3 \times 10^{-9}$		
R_{a2}			
T(K)	k_{TST}	k_{CVT}	$k_{CVT/SCT}$
75,0	$1,8 \times 10^{-30}$	$1,8 \times 10^{-30}$	$2,6 \times 10^{-18}$
100,0	$3,5 \times 10^{-26}$	$3,5 \times 10^{-26}$	$2,5 \times 10^{-18}$
150,0	$6,7 \times 10^{-22}$	$6,7 \times 10^{-22}$	$4,5 \times 10^{-18}$
200,0	$9,3 \times 10^{-20}$	$9,3 \times 10^{-20}$	$1,5 \times 10^{-17}$
298,15	$1,2 \times 10^{-17}$	$1,2 \times 10^{-17}$	$1,3 \times 10^{-16}$
300,0	$1,3 \times 10^{-17}$	$1,3 \times 10^{-17}$	$1,4 \times 10^{-16}$
400,0	$1,6 \times 10^{-16}$	$1,6 \times 10^{-16}$	$6,4 \times 10^{-16}$
500,0	$7,9 \times 10^{-16}$	$7,9 \times 10^{-16}$	$1,9 \times 10^{-15}$
700,0	$5,6 \times 10^{-15}$	$5,6 \times 10^{-15}$	$8,9 \times 10^{-15}$
1000,0	$3,0 \times 10^{-14}$	$3,0 \times 10^{-14}$	$3,8 \times 10^{-14}$
1500,0	$1,6 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-13}$	$1,8 \times 10^{-13}$
2000,0	$4,7 \times 10^{-13}$	$4,7 \times 10^{-13}$	$5,0 \times 10^{-13}$
R_{a3}			
T(K)	k_{TST}	k_{CVT}	$k_{CVT/SCT}$
75,0	$4,1 \times 10^{-69}$	$4,1 \times 10^{-69}$	$6,1 \times 10^{-57}$
100,0	$6,8 \times 10^{-55}$	$6,8 \times 10^{-55}$	$4,7 \times 10^{-47}$
150,0	$1,2 \times 10^{-40}$	$1,2 \times 10^{-40}$	$7,9 \times 10^{-37}$
200,0	$1,7 \times 10^{-33}$	$1,7 \times 10^{-33}$	$2,7 \times 10^{-31}$
298,15	$2,2 \times 10^{-26}$	$2,2 \times 10^{-26}$	$2,4 \times 10^{-25}$
300,0	$2,8 \times 10^{-26}$	$2,8 \times 10^{-26}$	$2,9 \times 10^{-25}$
400,0	$1,3 \times 10^{-22}$	$1,3 \times 10^{-22}$	$5,2 \times 10^{-22}$
500,0	$2,4 \times 10^{-20}$	$2,4 \times 10^{-20}$	$5,9 \times 10^{-20}$
700,0	$1,1 \times 10^{-17}$	$1,1 \times 10^{-17}$	$1,8 \times 10^{-17}$
1000,0	$1,5 \times 10^{-15}$	$1,5 \times 10^{-15}$	$1,9 \times 10^{-15}$
1500,0	$8,8 \times 10^{-14}$	$8,8 \times 10^{-14}$	$9,8 \times 10^{-14}$
2000,0	$8,1 \times 10^{-13}$	$8,1 \times 10^{-13}$	$8,6 \times 10^{-13}$

TABELA 4.4 – Coeficientes de velocidade para o caminho reacional R_b em $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, obtidos pela abordagem CCSD(T)/CBS// ω B97X/def2-TZVP

		R_{b1}	
T(K)	k_{cap}		
	70	$3,6 \times 10^{-9}$	
	100	$3,8 \times 10^{-9}$	
	150	$4,1 \times 10^{-9}$	
	200	$4,3 \times 10^{-9}$	
	250	$4,4 \times 10^{-9}$	
	298	$4,6 \times 10^{-9}$	
	300	$4,6 \times 10^{-9}$	
		R_{b2}	
T(K)	k_{TST}	k_{CVT}	$k_{CVT/SCT}$
75,0	$5,4 \times 10^{-24}$	$1,1 \times 10^{-25}$	$7,0 \times 10^{-17}$
100,0	$2,5 \times 10^{-21}$	$1,4 \times 10^{-22}$	$6,5 \times 10^{-17}$
150,0	$1,1 \times 10^{-18}$	$1,8 \times 10^{-19}$	$9,4 \times 10^{-17}$
200,0	$2,4 \times 10^{-17}$	$6,4 \times 10^{-18}$	$2,2 \times 10^{-16}$
298,15	$4,9 \times 10^{-16}$	$2,2 \times 10^{-16}$	$1,1 \times 10^{-15}$
300,0	$5,1 \times 10^{-16}$	$2,3 \times 10^{-16}$	$1,1 \times 10^{-15}$
400,0	$2,5 \times 10^{-15}$	$1,5 \times 10^{-15}$	$3,7 \times 10^{-15}$
500,0	$7,0 \times 10^{-15}$	$4,8 \times 10^{-15}$	$8,7 \times 10^{-15}$
700,0	$2,7 \times 10^{-14}$	$2,1 \times 10^{-14}$	$2,8 \times 10^{-14}$
1000,0	$9,3 \times 10^{-14}$	$7,9 \times 10^{-14}$	$9,0 \times 10^{-14}$
1500,0	$3,5 \times 10^{-13}$	$3,0 \times 10^{-13}$	$3,2 \times 10^{-13}$
2000,0	$8,7 \times 10^{-13}$	$7,5 \times 10^{-13}$	$7,6 \times 10^{-13}$
		R_{b3}	
T(K)	k_{TST}	k_{CVT}	$k_{CVT/SCT}$
75,0	$4,0 \times 10^{-82}$	$7,8 \times 10^{-84}$	$5,2 \times 10^{-75}$
100,0	$1,2 \times 10^{-64}$	$6,7 \times 10^{-66}$	$3,1 \times 10^{-60}$
150,0	$3,9 \times 10^{-47}$	$6,3 \times 10^{-48}$	$3,3 \times 10^{-45}$
200,0	$2,4 \times 10^{-38}$	$6,6 \times 10^{-39}$	$2,2 \times 10^{-37}$
298,15	$1,3 \times 10^{-29}$	$6,1 \times 10^{-30}$	$3,1 \times 10^{-29}$
300,0	$1,7 \times 10^{-29}$	$7,9 \times 10^{-30}$	$3,9 \times 10^{-29}$
400,0	$5,2 \times 10^{-25}$	$3,1 \times 10^{-25}$	$7,7 \times 10^{-25}$
500,0	$2,8 \times 10^{-22}$	$1,9 \times 10^{-22}$	$3,5 \times 10^{-22}$
700,0	$4,5 \times 10^{-19}$	$3,5 \times 10^{-19}$	$4,7 \times 10^{-19}$
1000,0	$1,4 \times 10^{-16}$	$1,2 \times 10^{-16}$	$1,4 \times 10^{-16}$
1500,0	$1,8 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^{-14}$	$1,6 \times 10^{-14}$
2000,0	$2,3 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-13}$	$2,1 \times 10^{-13}$

5 Conclusões

Neste trabalho o objetivo foi estudar propriedades termoquímicas e cinéticas de dois caminhos reacionais propostos para investigar a viabilidade da formação e decomposição da metilamina dentro do contexto da atmosfera de Titã. Este estudo é de grande importância visto que a molécula é um precursor na formação de aminoácidos proteínogênicos, ajudando a promover um melhor entendimento da formação de moléculas orgânicas complexas no meio interestelar. Pelos dados obtidos na Missão Cassini-Huygens, Titã possui uma composição favorável para a formação da metilamina.

Alguns trabalhos como o de Krasnopolsky geram modelos desta atmosfera, porém ressaltamos que em seu trabalho ele considerou apenas duas etapas elementares envolvendo a metilamina, onde a primeira envolve a fotodissociação da metilamina formando os radicais CH_3 e NH_2 e a segunda envolve a sua formação através destes mesmos radicais na presença de um corpo inerte. Neste trabalho apresentamos dois caminhos reacionais contendo mais etapas elementares. O primeiro caminho R_a possui duas etapas para a formação da metilamina, a primeira R_{a1} se inicia com uma reação sem barreira onde os radicais CH_2 , NH_2 e NH formam CH_2NH_2 e NH , a seguir este produto que contém energia suficiente para sobrepor a barreira da segunda etapa elementar R_{a2} (de $6,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) pode formar então os produtos: a metilamina e o nitrogênio atômico. Já para o segundo caminho R_b temos outros radicais envolvidos na formação da metilamina. Neste caminho na primeira etapa também sem barreira R_{b1} temos a reação dos radicais CH_3 e NH formando CH_3NH e NH . A partir dos produtos formados para a segunda etapa elementar R_{b2} é necessário superar uma barreira de $3,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ levando aos mesmos produtos do caminho reacional R_a . Onde para a estabilização das espécies CH_2NH_2 e CH_3NH em ambos os caminhos reacionais, é necessário um corpo inerte para dissipar energia. Também estudamos o processo inverso: a decomposição da metilamina, onde nos caminhos reacionais estão indicados por R_{a3} e R_{b3} que pelos cálculos cinéticos ficou demonstrada sua inviabilidade.

Para as propriedades termoquímicas calculadas das etapas elementares apresentadas foi realizada uma revisão dos métodos de estrutura eletrônica atrelada à física de muitos corpos, foram utilizadas as metodologias MP2, uma abordagem que visa melhorar a precisão dos cálculos de energia considerando os efeitos de correlação eletrônica, e DFT

que considera uma função densidade de probabilidade eletrônica nos cálculos de energia, foram utilizados os funcionais ω B97X (com correção de longo alcance) e ω B97X-D3 (com correção de dispersão). Aliadas às metodologias foram utilizados os conjuntos base cc-pVTZ e cc-pVQZ que possuem uma boa precisão por descreverem mais completamente a região de valência e o conjunto base def2-TZVP que também possui uma boa precisão por incluir funções de polarização para descrever a região de valência. Após as comparações ficou demonstrada a diferença da natureza dos métodos utilizados como DFT e baseados em função de onda. Dentre os métodos utilizados nós realizamos cálculos CCSD(T)/CBS//MP2/cc-pVTZ cujos resultados foram utilizados como referência para testar métodos com melhor esforço computacional. Dentre os métodos utilizados o MP2, o ω B97X e ω B97X-D3, o funcional em que se obteve os resultados mais próximos da referência foi o ω B97X, por este motivo foi utilizado nos cálculos de cinética química. A comparação dos métodos utilizados é importante para atingir uma boa razão entre confiabilidade dos resultados e custo computacional.

Para encontrarmos os caminhos de mínima energia foram utilizados para as reações sem barreira R_{a1} e R_{b1} as metodologias scan relaxado e NEB, respectivamente. E para os caminhos com barreira R_{a2} e R_{b2} foi utilizado o IRC. Em todos conseguimos obter os caminhos de mínima energia e verificar a viabilidade do sistema reacional.

Como as reações propostas possuem naturezas diferentes, onde temos duas reações sem barreira e duas com barreira, para os cálculos cinéticos agregamos diferentes métodos de cinética química para realizar o mesmo estudo. Para as etapas sem barreiras R_{a1} e R_{b1} para a obtenção dos coeficientes de velocidade foi utilizada a teoria de captura onde são consideradas as forças de dispersão porém seu uso possui uma faixa de temperatura limitada. Já para as reações com barreira utilizamos a TST, CVT e CVT/SCT onde a partir dos resultados dos coeficientes de velocidade ficou demonstrada a diferença entre eles, que se torna de muito mais visível a partir do gráfico de Arrhenius. Vale resaltar que para as análises e comparações das reações com barreira utilizamos os valores da CVT/SCT onde os efeitos não clássicos são considerados nos cálculos.

Após as análises chegamos a conclusão que as propriedades termoquímicas e cinéticas calculadas são confiáveis para ambas as etapas considerando o nível de confiabilidade das técnicas abordadas. Considerando a química atmosférica de Titã vimos que as espécies químicas iniciais CH_2 , CH_3 e NH , propostas nos caminhos reacionais se fazem presentes, sendo um primeiro indício de sua viabilidade. A partir deste fato temos que considerar a conectividade entre os reagentes, ponto de sela, complexos e produtos que a partir dos cálculos de caminho de mínima energia também são viáveis, os dados termoquímicos que nos fornecem os dados das propriedades fundamentais como por exemplo as alturas das barreiras e se há energia suficiente para que as reações ocorram, onde para os caminhos propostos identificamos sua viabilidade. Além dos cálculos cinéticos como os valores dos

coeficientes de velocidade calculados, tais valores para a formação da metilamina sob as condições de Titã (temperatura de aproximadamente 100 K) são de $2,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para R_{a2} e $6,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para R_{b2} . Bem como para o processo inverso os valores de $4,7 \times 10^{-47}$ e $3,1 \times 10^{-60} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para R_{a3} e R_{b3} , respectivamente, considerando o efeito variacional e de tunelamento. A partir destes resultados obtidos podemos concluir que a constante de velocidade de formação R_{b2} é maior que a R_{a2} , sendo as etapas viáveis e mais favoráveis que a sua decomposição (R_{a3} e R_{b3}). A partir dos resultados favoráveis à formação da metilamina considerando as condições atmosféricas de Titã podemos concluir que estas reações podem ser incluídas no mecanismo da modelagem da atmosfera de Titã gerando sua devida contribuição.

Referências

- [1] Deau, E.; Fulchignoni, M. Huygens Identifies Rings Around Saturn : 350 Years Later. In: **AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts #38**. Pasadena, CA: AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts, 2006. v. 38, p. 559.
- [2] BERNARDI, G. **Giovanni Domenico Cassini: A Modern Astronomer in the 17th Century**. Torino, Italy: Springer, 2017.
- [3] SOLÁ, J. C. Observations des satellites principaux de Jupiter et de Titan. **Astronomische Nachrichten**, v. 179, n. 18, p. 289, 1908.
- [4] KUIPER, G. P. Titan: a satellite with an atmosphere. **Astrophysical Journal**, vol. 100, p. 378, v. 100, p. 378, 1944.
- [5] LINDAL, G. F. et al. The atmosphere of Titan: An analysis of the Voyager 1 radio occultation measurements. **Icarus**, Elsevier, v. 53, n. 2, p. 348–363, 1983.
- [6] MATSON, D. L.; SPILKER, L. J.; LEBRETON, J.-P. The Cassini/Huygens mission to the saturnian system. **Space Science Reviews**, Springer, v. 104, n. 1, p. 1–58, 2002.
- [7] BROWN, R. H.; LEBRETON, J.-P.; WAITE, J. H. **Titan from Cassini-Huygens**. [S.l.]: Springer, 2009.
- [8] BOLLES, D. **Titan: Exploration**. 2024. Acesso em 10 de Setembro de 2024. Disponível em: <<https://science.nasa.gov/saturn/moons/titan/exploration/>>.
- [9] MICEK, C. **Titan: Behind the Orange Haze**. 2012. Acessado em 05 de outubro de 2024. Disponível em: <<https://attic.gsfc.nasa.gov/huygensgcms/Titan.htm>>.
- [10] HAYES, A. G.; LORENZ, R. D.; LUNINE, J. I. A post-cassini view of titan's methane-based hydrologic cycle. **Nature Geoscience**, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 5, p. 306–313, 2018.
- [11] LUNINE, J. I.; HÖRST, S. M. Organic chemistry on the surface of titan. **Rendiconti Lincei**, Springer, v. 22, p. 183–189, 2011.
- [12] SHAW, A. M. **Astrochemistry: The Physical Chemistry of the Universe**. Chennai, India: John Wiley & Sons, 2021.
- [13] FORTES, A. D. Titan's internal structure and the evolutionary consequences. **Planetary and Space Science**, Elsevier, v. 60, n. 1, p. 10–17, 2012.

- [14] FORTES/UCL/STFC, A. D. **Layers of Titan — Annotated**. 2012. Acessado em 05 de outubro de 2024. Disponível em: <<https://science.nasa.gov/resource/layers-of-titan-annotated/>>.
- [15] APL, J. H. **What Is Dragonfly?** 2024. Setembro 26, 2024. Disponível em: <<https://dragonfly.jhuapl.edu/index.php>>.
- [16] NIXON, C. A. The composition and chemistry of Titan’s atmosphere. **ACS Earth and Space Chemistry**, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 406–456, 2024.
- [17] LAVVAS, P.; COUSTENIS, A.; VARDAVAS, I. Coupling photochemistry with haze formation in Titan’s atmosphere, part I: Model description. **Planetary and Space Science**, Elsevier, v. 56, n. 1, p. 27–66, 2008.
- [18] LAVVAS, P.; COUSTENIS, A.; VARDAVAS, I. Coupling photochemistry with haze formation in Titan’s atmosphere, part II: Results and validation with Cassini/Huygens data. **Planetary and Space Science**, Elsevier, v. 56, n. 1, p. 67–99, 2008.
- [19] HÉBRARD, E. et al. How measurements of rate coefficients at low temperature increase the predictivity of photochemical models of Titan’s atmosphere. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 113, n. 42, p. 11227–11237, 2009.
- [20] LARA, L. et al. A time-dependent photochemical model for Titan’s atmosphere and the origin of H₂O. **Astronomy & Astrophysics**, EDP Sciences, v. 566, p. A143, 2014.
- [21] DOBRIJEVIC, M. et al. Coupling of oxygen, nitrogen, and hydrocarbon species in the photochemistry of Titan’s atmosphere. **Icarus**, Elsevier, v. 228, p. 324–346, 2014.
- [22] LOISON, J. et al. The neutral photochemistry of nitriles, amines and imines in the atmosphere of Titan. **Icarus**, Elsevier, v. 247, p. 218–247, 2015.
- [23] KRASNOPOLSKY, V. A. A photochemical model of Titan’s atmosphere and ionosphere. **Icarus**, Elsevier, v. 201, n. 1, p. 226–256, 2009.
- [24] VUITTON, V. et al. Simulating the density of organic species in the atmosphere of Titan with a coupled ion-neutral photochemical model. **Icarus**, Elsevier, v. 324, p. 120–197, 2019.
- [25] WILLACY, K.; ALLEN, M.; YUNG, Y. A new astrobiological model of the atmosphere of Titan. **The Astrophysical Journal**, IOP Publishing, v. 829, n. 2, p. 79, 2016.
- [26] STEVENSON, J.; LUNINE, J.; CLANCY, P. Membrane alternatives in worlds without oxygen: Creation of an azotosome. **Science advances**, American Association for the Advancement of Science, v. 1, n. 1, p. e1400067, 2015.
- [27] PEARCE, B. K. et al. HCN production in Titan’s atmosphere: Coupling quantum chemistry and disequilibrium atmospheric modeling. **The Astrophysical Journal**, IOP Publishing, v. 901, n. 2, p. 110, 2020.
- [28] KRASNOPOLSKY, V. A. The photochemical model of Titan’s atmosphere and ionosphere: A version without hydrodynamic escape. **Planetary and Space Science**, Elsevier, v. 58, n. 12, p. 1507–1515, 2010.

- [29] KRASNOPOLSKY, V. A. Titan's photochemical model: Further update, oxygen species, and comparison with Triton and Pluto. **Planetary and Space Science**, Elsevier, v. 73, n. 1, p. 318–326, 2012.
- [30] BRASSEUR, G. P.; JACOB, D. J. **Modeling of atmospheric chemistry**. UK: Cambridge University Press, 2017.
- [31] VUITTON, V. et al. Rapid association reactions at low pressure: Impact on the formation of hydrocarbons on Titan. **The Astrophysical Journal**, IOP Publishing, v. 744, n. 1, p. 11, 2011.
- [32] KRASNOPOLSKY, V. A. Chemical composition of Titan's atmosphere and ionosphere: Observations and the photochemical model. **Icarus**, Elsevier, v. 236, p. 83–91, 2014.
- [33] KERKENI, B.; CLARY, D. C. Quantum scattering study of the abstraction reactions of H atoms from CH₃NH₂. **Chemical physics letters**, Elsevier, v. 438, n. 1-3, p. 1–7, 2007.
- [34] ZHANG, Q. et al. Ab initio and variational transition state approach to β -C₃N₄ formation: Kinetics for the reaction of CH₃NH₂ with H. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 109, n. 40, p. 9112–9117, 2005.
- [35] GONZÁLEZ, D. et al. Reaction of OH radicals with CH₃NH₂ in the gas phase: experimental (11.7–177.5 K) and computed rate coefficients (10–1000 K). **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 24, n. 38, p. 23593–23601, 2022.
- [36] FOURIKIS, N.; TAKAGI, K.; MORIMOTO, M. Detection of interstellar methylamine by its 2₀₁ → 1₁₀ a_α - state transition. **The Astrophysical Journal**, v. 191, p. L139, 1974.
- [37] OBA, Y. et al. Hydrogen isotopic substitution of solid methylamine through atomic surface reactions at low temperatures: a potential contribution to the D/H ratio of methylamine in molecular clouds. **Meteoritics & Planetary Science**, Wiley Online Library, v. 49, n. 1, p. 117–132, 2014.
- [38] BØGELUND, E. G. et al. Methylamine and other simple N-bearing species in the hot cores NGC 6334I MM1–3. **Astronomy & Astrophysics**, EDP Sciences, v. 624, p. A82, 2019.
- [39] MINAMOTO, H. et al. Searching for methylamine in Orion-KL using ALMA archival data. **Proceedings of the International Astronomical Union**, Cambridge University Press, v. 14, n. S345, p. 386–387, 2018.
- [40] KAMIŃSKI, T. et al. Organic molecules, ions, and rare isotopologues in the remnant of the stellar-merger candidate, CK Vulpeculae (Nova 1670). **Astronomy & Astrophysics**, EDP Sciences, v. 607, p. A78, 2017.
- [41] SANDFORD, S. A. et al. Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the stardust spacecraft. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 314, n. 5806, p. 1720–1724, 2006.

- [42] ALTWEGG, K. et al. Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. **Science Advances**, American Association for the Advancement of Science, v. 2, n. 5, p. e1600285, 2016.
- [43] VINOGRADOFF, V. et al. Formaldehyde and methylamine reactivity in interstellar ice analogues as a source of molecular complexity at low temperature. **Astronomy & Astrophysics**, EDP Sciences, v. 549, p. A40, 2013.
- [44] KAYE, J. A.; STROBEL, D. F. Formation and photochemistry of methylamine in Jupiter's atmosphere. **Icarus**, Elsevier, v. 55, n. 3, p. 399–419, 1983.
- [45] HUNT, G. E. **Recent advances in planetary meteorology**. New York, USA: CUP Archive, 1985.
- [46] KUHN, W.; ATREYA, S.; CHANG, S. The distribution of methylamine in the Jovian atmosphere. **Geophysical Research Letters**, Wiley Online Library, v. 4, n. 5, p. 203–206, 1977.
- [47] RIMMER, P. B.; RUGHEIMER, S. Hydrogen cyanide in nitrogen-rich atmospheres of rocky exoplanets. **Icarus**, Elsevier, v. 329, p. 124–131, 2019.
- [48] CAPONE, L. A. et al. Galactic cosmic rays and N₂ dissociation on Titan. **Icarus**, Elsevier, v. 55, n. 1, p. 73–82, 1983.
- [49] EDWARDS, S. J.; FREEMAN, C. G.; MCEWAN, M. J. The ion chemistry of methylenimine and propionitrile and their relevance to Titan. **International Journal of Mass Spectrometry**, Elsevier, v. 272, n. 1, p. 86–90, 2008.
- [50] SINGH, P. C. et al. Photodissociation Dynamics of Methylamine Cation and Its Relevance to Titan's Ionosphere. **The Astrophysical Journal**, IOP Publishing, v. 710, n. 1, p. 112, 2010.
- [51] BOSSA, J.-B. et al. Methylammonium methylcarbamate thermal formation in interstellar ice analogs: a glycine salt precursor in protostellar environments. **Astronomy & Astrophysics**, EDP Sciences, v. 506, n. 2, p. 601–608, 2009.
- [52] LEE, C.-W. et al. Formation of glycine on ultraviolet-irradiated interstellar ice-analog films and implications for interstellar amino acids. **The Astrophysical Journal**, IOP Publishing, v. 697, n. 1, p. 428, 2009.
- [53] JOSHI, P. R.; LEE, Y.-P. A chemical link between methylamine and methylene imine and implications for interstellar glycine formation. **Communications Chemistry**, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 1, p. 62, 2022.
- [54] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [55] CANUTO, J.; FAZZIO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. ISBN 9788588325166. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=v16MAAAACAAJ>>.
- [56] LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. United States: Kluwer Academic Publishers, 2003.

- [57] CRAMER, C. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. Wiley, 2005. ISBN 9780470091838. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=BKJcbvzl0RsC>>.
- [58] PARR, R.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. New York, USA: Oxford University Press, USA, 1989. (Density-functional Theory of Atoms and Molecules). ISBN 9780195092769. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=8XQ8DwAAQBAJ>>.
- [59] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular quantum mechanics**. New York, USA: Oxford University Press, USA, 2011.
- [60] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.
- [61] FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. **Rend. Accad. Naz. Lincei**, v. 6, n. 602-607, p. 32, 1927.
- [62] LAIDLER, K. J.; KING, M. C. The development of transition-state theory. **J. phys. Chem**, v. 87, n. 15, p. 2657–2664, 1983.
- [63] MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Physical Review**, APS, v. 46, n. 7, p. 618, 1934.
- [64] POPLÉ, J. A.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R. Theoretical models incorporating electron correlation. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Online Library, v. 10, n. S10, p. 1–19, 1976.
- [65] CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 128, n. 8, p. 084106, 2008.
- [66] LIN, Y.-S. et al. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 9, n. 1, p. 263–272, 2013.
- [67] WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 7, p. 3297, 2005.
- [68] GONZALEZ, C.; SCHLEGEL, H. B. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates. **Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 94, n. 14, p. 5523–5527, 1990.
- [69] ISHIDA, K.; MOROKUMA, K.; KOMORNICKI, A. The intrinsic reaction coordinate. an *ab initio* calculation for $\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$ and $\text{H}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+\text{H}^-$. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 66, n. 5, p. 2153–2156, 1977.
- [70] NEESE, F. Software update: The ORCA program system—version 5.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Wiley Online Library, v. 12, n. 5, p. e1606, 2022.

- [71] NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Wiley Online Library, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
- [72] ZHONG, S.; BARNES, E. C.; PETERSSON, G. A. Uniformly convergent n -tuple- ζ augmented polarized (n ZaP) basis sets for complete basis set extrapolations. I. self-consistent field energies. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 129, n. 18, p. 184116, 2008.
- [73] HELGAKER, T. et al. Basis-set convergence of correlated calculations on water. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 106, n. 23, p. 9639–9646, 1997.
- [74] NEESE, F.; VALEEV, E. F. Revisiting the atomic natural orbital approach for basis sets: robust systematic basis sets for explicitly correlated and conventional correlated *ab initio* methods? **Journal of chemical theory and computation**, ACS Publications, v. 7, n. 1, p. 33–43, 2011.
- [75] FERRO-COSTAS, A.; TRUHLAR, D. **Pilgrim-Version 2021.5**, University of Minneapolis, Minnesota, MN, and Universidade de Santiago de Compostela, Spain. 2021.
- [76] FERRO-COSTAS, D.; TRUHLAR, D. G.; FERNÁNDEZ-RAMOS, A. Pilgrim: A thermal rate constant calculator and a chemical kinetics simulator. **Computer Physics Communications**, Elsevier, v. 256, p. 107457, 2020.
- [77] EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 3, n. 2, p. 107–115, 1935.
- [78] EVANS, M. G.; POLANYI, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. **Transactions of the Faraday Society**, Royal Society of Chemistry, v. 31, p. 875–894, 1935.
- [79] TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational transition state theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 35, n. 1, p. 159–189, 1984.
- [80] TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational transition-state theory. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 13, n. 12, p. 440–448, 1980.
- [81] JÓNSSON, H.; MILLS, G.; JACOBSEN, K. W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In: **Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations**. Lerici, Italy: World Scientific, 1998. p. 385–404.
- [82] HAMMOND, G. S. A correlation of reaction rates. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 77, n. 2, p. 334–338, 1955.
- [83] RUSCIC, B.; BROSS, D. H. **Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.122p of the Thermochemical Network**. 2020. Available at ATcT.anl.gov.
- [84] MARTÍN-PINTADO, J. et al. A hot ring in the Sgr B2 molecular cloud. In: SPRINGER. **Science with Large Millimetre Arrays: Proceedings of the ESO-IRAM-NFRA-Onsala Workshop, Held at Garching, Germany 11–13 December 1995**. Germany, 1996. p. 210–213.

-
- [85] SHEMATOVICH, V. et al. Nitrogen loss from Titan. **Journal of Geophysical Research: Planets**, Wiley Online Library, v. 108, n. E8, 2003.
- [86] VUITTON, V.; YELLE, R.; ANICICH, V. The nitrogen chemistry of Titan's upper atmosphere revealed. **The Astrophysical Journal**, IOP Publishing, v. 647, n. 2, p. L175, 2006.
- [87] SMITH, G. R. et al. Titan's upper atmosphere: Composition and temperature from the EUV solar occultation results. **Journal of Geophysical Research: Space Physics**, Wiley Online Library, v. 87, n. A3, p. 1351–1359, 1982.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 28 de janeiro de 2025	3. DOCUMENTO Nº DCTA/ITA/DM-116/2024	4. Nº DE PÁGINAS 80
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Estudo termoquímico e cinético da formação de CH_3NH_2 relevante para a atmosfera de Titã			
6. AUTORA(ES): Ghuerda Lima Mayr			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELA AUTORA: Metilamina; Titã; Astroquímica.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Tratamentos termoquímicos; Estrutura eletrônica; Titã; Atmosferas; Reações cinéticas; Físico-Químico; Física nuclear; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional <input type="checkbox"/> Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Rene Felipe Keidel Spada. Defesa em 10/12/2024. Publicada em 2024.			
11. RESUMO: A Atmosfera de Titã é majoritariamente composta por nitrogênio (98%), metano e hidrocarbonetos e possui uma temperatura média de aproximadamente 100 K. Tais elementos quando expostos a fontes energéticas podem produzir compostos orgânicos como a metilamina (CH_3NH_2 - ainda não detectada em Titã), assim como promover sua fotodissociação. Reações, processos físicos e químicos são estudados via modelagem atmosférica, onde destacamos o trabalho de Krasnopolsky, um modelo fotoquímico que considera a química neutra e iônica, além de sugerir duas reações para a molécula de interesse: uma de formação e outra de decomposição da metilamina. A metilamina é uma molécula que participa da síntese de aminoácidos e outras biomoléculas; está presente em nuvens moleculares, regiões de formação estelar, cometas, nebulosas. Estudá-la pode nos ajudar a compreender a formação de elementos orgânicos complexos e a evolução química dos ambientes na qual está presente. O objetivo desse trabalho foi estudar as propriedades termoquímicas e cinéticas, para temperaturas de 70 K a 2000 K, de etapas elementares sugeridas envolvendo a formação e a decomposição da metilamina empregando métodos de estrutura eletrônica e cinética química. O primeiro caminho reacional (R_a) começa com os reagentes CH_2 , NH_2 e NH formando CH_2NH_2 e NH (sem barreira) que podem reagir e formar CH_3NH_2 e N com uma barreira de $6,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. O segundo caminho (R_b) tem como reagentes CH_3 e 2NH que também sem barreira formam CH_3NH e NH que reagindo também formam CH_3NH_2 e N se vencerem uma barreira de $3,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Onde para a estabilização das espécies CH_2NH_2 e CH_3NH é necessário um corpo inerte para dissipar energia. Os coeficientes de velocidade a 100 K são, $3,6 \times 10^{-9} (R_{a1})$, $2,5 \times 10^{-18} (R_{a2})$, $4,7 \times 10^{-47} (R_{a3})$ e $3,8 \times 10^{-9} (R_{b1})$, $6,5 \times 10^{-17} (R_{b2})$, $3,1 \times 10^{-60} (R_{b3})$ em $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. As reações com barreira apresentam a ordem de grandeza de $10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 2000 K. A partir dos resultados obtidos, chegamos à conclusão de que os caminhos reacionais propostos podem ser incluídos no mecanismo da modelagem da atmosfera de Titã, gerando sua devida contribuição.			
12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO			