UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

TIAGO VINICIUS ALVES

ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO DO RADICAL METILA COM NITROGÊNIO ATÔMICO (^4S): ASPECTOS ESTRUTURAIS, ENERGÉTICOS, ESPECTROSCÓPICOS E CINÉTICOS

São Paulo

2008

TIAGO VINICIUS ALVES

ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO DO RADICAL METILA COM NITROGÊNIO ATÔMICO (^4S): ASPECTOS ESTRUTURAIS, ENERGÉTICOS, ESPECTROSCÓPICOS E CINÉTICOS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Química (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas

São Paulo

2008

Tiago Vinicius Alves

Estudo Teórico da Reação do Radical Metila com Nitrogênio Atômico (^4S): Aspectos Estruturais, Energéticos, Espectroscópicos e Cinéticos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Química (Físico-Química).

Aprovado em:_____

Banca examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

São Paulo, 7 de Abril de 2008

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, pela sincera amizade e pela magnífica orientação dada a este trabalho.

À Nádia, por me fortalecer e me confortar nos momentos mais necessários.

À minha família, pela motivação e apoio.

Aos colegas do grupo, Antônio, Willian, Yuri, Marina, Ana Paula e João Henrique pela força em relação a esta jornada.

Aos grandes amigos, Jamir e Vitor, pela amizade construída nestes últimos anos.

À todos que, com boa intenção, colaboraram para a realização e finalização deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

À FAPESP, pelo recurso financeiro concedido ao grupo de pesquisa.

“Se existe uma forma
de fazer melhor, descubra-a.”

Thomas Edison

ALVES, T. V. **Estudo Teórico da Reação do Radical Metila com Nitrogênio Atômico (^{4}S): Aspectos Estruturais, Energéticos, Espectroscópicos e Cinéticos.** 2008. 93p Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

RESUMO

A busca de uma melhor compreensão dos ciclos químicos que ocorrem na atmosfera de Titan, um dos satélites naturais de Saturno, tem posto em relevância a importância de reações químicas envolvendo nitrogênio atômico e hidrocarbonetos, principalmente o radical metila. Além desta ênfase astroquìmica, essa reação tem também um papel importante no estudo da decomposição de metano em plasma pós-descarga de nitrogênio e no entendimento de processos de combustão.

Neste trabalho, dando continuidade a estudos teóricos envolvendo reações de espécies atômicas com hidrocarbonetos realizados por este grupo e utilizando o estado da arte em termos de cálculos de estrutura eletrônica, realizou-se uma ampla investigação da superfície tripleto de energia potencial ^{3}[H_3, C, N] com ênfase nos aspectos estruturais, energéticos e espectroscópicos dos pontos estacionários e na cinética global da reação.

Nesta superfície de energia potencial, foram caracterizados 7 pontos estacionários, sendo 3 estados de transição e 4 mínimos. No melhor nível de cálculo, CCSD(T)/CBS, o mínimo global corresponde à formação do radical metilnitreno, 71,01 kcal/mol mais estável do que o canal de entrada N(^{4}S) + CH_3 ($^2A_2$"). Entretanto, via caminhos distintos, a reação prossegue formando H_2CN + H como o principal produto, resultado esse que não confirma uma suposição anterior de que HCN seria o produto principal. No aspecto cinético, verificou-se que a etapa determinante da reação é regida pelo canal de entrada bimolecular, sem barreira, e que o valor para a constante de velocidade global, na melhor descrição deste trabalho, de 1,93 x 10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}, é bem superior à de estudo teórico anterior. Além da boa concordância com dados experimentais, nossos resultados também mostram um aumento da constante de velocidade com a temperatura, o que não foi previsto nesse estudo anterior.

Palavras-chave: reação CH_3 + N, energética, constante de velocidade, CCSD(T)

ALVES, T. V. **Theoretical Study of Reaction between Methyl Radicals and Atomic Nitrogen (^{4}S): Structural, Energetic, Spectroscopy and Kinetic Aspects**. 2008. 93p. Master's Dissertation– Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

The search for a better understanding of chemical cycles in Titan´s atmosphere, one of Saturn´s largest natural satellite, has emphasized the importance of chemical reactions between atomic nitrogen and hydrocarbons, especially methyl radical. Besides this astrochemical relevance, this reaction also plays a key role in the study of methane decomposition in after-glow nitrogen plasma, and in combustion processes.

In this work, as another step towards theoretical studies of reactions involving atomic species with hydrocarbons carried out by this group, and using state-of-the-art electronic structure calculations, a wide investigation of the triplet potential energy surface ^{3}[H_3, C, N] was made with emphasis on structural, energetic, and spectroscopic aspects of the stationary points, and on the global kinetic description of the reaction.

In this potential energy surface, 7 stationary points were characterized: 3 transition states and 4 minima. In our best description, CCSD(T)/CBS, the global minimum corresponds to the formation of the methylnitrene radical, 71.01 kcal/mol more stable than the entrance channel N(^{4}S) + CH_3 ($^2A_2$"). However, by different paths, the reaction proceeds leading to the formation of H_2CN + H as the major product, a result that does not confirm a previous supposition that HCN would be the major product. Kinetically, we have shown that the rate determining step is the barrierless bimolecular collision of CH_3 and N(^{4}S), and that the global rate constant, in the best estimate of this work, 1.93 x 10^{-10} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}, is well superior to that of a previous theoretical study. Besides the good agreement with the experimental data, our results also show an increase of the rate constant with the temperature, a result not predicted by that previous study.

Key-words: CH_3 + N reaction, energetics, rate constant, CCSD(T)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Bases consistentes na correlação.....20

Tabela 2. Energias totais, entalpias e energias livre de Gibbs +94 (em u.a.) 46

Tabela 3. Valores esperados do operador S^2 e diagnóstico τ_1 47

Tabela 4. Geometria de equilíbrio para o radical metila (CH_3). Distâncias em Å e ângulos em graus. 48

Tabela 5. Geometria de equilíbrio para o metilnitreno (NCH_3). Distâncias em Å e ângulos em graus. 49

Tabela 6. Energia total, entalpia e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) a 298,15 K relativas ao canal de entrada $N(^4S)$ + CH_3 ($^2A_2$") para as espécies NCH_3 ($^2A_2$") e ET 1/2 51

Tabela 7. Parâmetros geométricos para o estado de transição ET 1/2. Distâncias em Å e ângulos em graus. 55

Tabela 8. Freqüências vibracionais (em cm^{-1}). Os valores experimentais referem-se às freqüências fundamentais. 56

Tabela 9. Geometria de equilíbrio para o H_2CN ($^2B_2$). Distâncias em Å e ângulos em graus. 58

Tabela 10. Parâmetros geométricos de transição ET 2/4. Distâncias em Å e ângulos em graus. 60

Tabela 11. Energia total, entalpia e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) a 298,15 K relativas ao canal de entrada $N(^4S)$ + CH_3 ($^2A_2$") para H_2CN + H e ET 2/4. 61

Tabela 12. Freqüências vibracionais (em cm^{-1}). Os valores experimentais referem-se às freqüências fundamentais. 65

Tabela 13. Geometria de equilíbrio para o H_2CNH. Distâncias em Å e ângulos em graus. 66

Tabela 14. Geometria de equilíbrio para o estado de transição ET 2/3. Distâncias em Å e ângulos em graus. 67

Tabela 15. Energia total, entalpia e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) a 298,15 K, relativas ao canal de entrada $N(^4S) + CH_3$ ($^2A_2$") para H_2CNH (^3A") e ET 2/3. 68

Tabela 16. Freqüências vibracionais (em cm^{-1}).....73

Tabela 17. Geometria do estado de transição ET 3/4. Distâncias em Å e ângulos em graus. 74

Tabela 18. Energia total, entalpia e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) a 298,15 K relativas ao canal de entrada $N(^4S) + CH_3$ ($^2A_2$") para ET 3/4. 75

Tabela 19. Freqüências vibracionais (em cm^{-1}).....78

Tabela 20. Geometria de equilíbrio para ^3HCN. Distâncias em Å e ângulos em graus. 80

Tabela 21. Geometria de equilíbrio para o H_2. Distâncias em Å e ângulos em graus. 81

Tabela 22. Energia total, entalpia e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) a 298,15 K relativas ao canal de entrada $N(^4S)$ + CH3 ($^2A_2$") para HCN (^3A') + H_2.($^1\sum_g$). 82

Tabela 23. Energias relativas estimadas por duas metodologias CBS diferentes e o erro médio da extrapolação (em kcal/mol). 82

Tabela 24. Constantes de Velocidade 85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil do caminho de energia mínima para a reação hipotética A + B → AB. 29

Figura 2. Perfil da coordenada da reação. 30

Figura 3. Esquema das trajetórias mostrando diferentes caminhos de cruzamento do estado de transição indicado pela linha sólida. A linha tracejada indica o estado de transição variacional. 36

Figura 4. Perfil energético e estruturas moleculares para os pontos estacionários da SEP tripleto para a reação N+CH_3. 45

Figura 5. Perfil energético para o passo N(^{4}S) + CH_3 ($^2A_2$") → [ET 1/2] → NCH_3 ($^3A_1$) obtido nos níveis de cálculo (a) CCSD(T)/VDZ, (b) CCSD(T)/VTZ, (c) CCSD(T)/VQZ e (d) CCSD(T)/CBS 52

Figura 6. Perfil da energia livre de Gibbs para o passo N(4S) + CH_3 ($^2A_2$") → [ET 1/2] → NCH_3 obtido nos níveis de cálculo (a) CCSD(T)/VDZ, (b) CCSD(T)/VTZ, (c) CCSD(T)/VQZ e (d) CCSD(T)/CBS. 53

Figura 7. Energia livre de Gibbs relativa ao canal de entrada em função da distância N—C para a reação CH_3 + N(^{4}S) levando ao intermediário NCH_3 utilizando (■) CCSD(T)/VDZ, (●) CCSD(T)/VTZ e (▲)CCSD(T)/VQZ. 54

Figura 8. Perfil da energia livre de Gibbs para o passo NCH_3 → [ET 2/4] → H_2CN ($^2B_2$) + H obtida nos níveis de cálculo (a) CCSD(T)/VDZ, (b) CCSD(T)/VTZ, (c) CCSD(T)/VQZ e (d) CCSD(T)/CBS. 62

Figura 9. Energia versus coordenada da reação (IRC) para a etapa NCH_3 → [ET 2/4] → H_2CN + H obtida no nível CCSD/VTZ. 64

Figura 10. Perfil da energia livre de Gibbs para o passo NCH_3 ($^3A_1$) → [ET 2/3] → H_2CNH (^{3}A") obtidas no nível de cálculo (a) CCSD(T)/VDZ, (b) CCSD(T)/VTZ, (c) CCSD(T)/VQZ e (d) CCSD(T)/CBS. 70

Figura 11. Energia versus coordenada da reação (IRC) para a etapa NCH_3 → [ET 2/3] → H_2CNH obtida no nível de cálculo CCSD/VTZ. 71

Figura 12. Perfil da energia livre de Gibbs para o passo H_2CNH ($^3A''$) → [ET 3/4] → H_2CN ($^2B_2$) + H obtido aos níveis de cálculo (a) CCSD(T)/VDZ, (b) CCSD(T)/VTZ, (c) CCSD(T)/VQZ e.....76

Figura 13. Energia total versus coordenada da reação (IRC) para a etapa H_2CNH ($^3A''$) → [ET 2/3] → H_2CN ($^2B_2$) + H calculado ao nível CCSD/VTZ.....77

Figura 14. Perfil energético para a superfície tripleto de energia potencial $^3[H_3, C, N]$ (em kcal/mol) incluindo EPZ e correção térmica no nível CCSD(T)/CBS. 80

Figura 15. Mecanismo proposto para o processo global. 84

Figura 16. Constantes de velocidade em função da temperatura. 88

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CBS *Complete Basis Set*

CGTO *Contracted Gaussian Type Orbitals*

CCSD *Coupled Cluster* com Excitações Simples e Duplas

CCSDT *Coupled Cluster* com Excitações Simples, Duplas e Triplas

CCSD(T) *Coupled Cluster* com Excitações Simples e Duplas com um Tratamento Perturbativo das Triplas Conectadas

cc-pV*n*Z *Correlation Consistent Polarized Valence n-zeta*

ESA *European Spatial Agency*

GTO Gaussian Type Orbitals

HF Hartree-Fock

IRC *Intrinsic Reaction Coordinate*

NASA *National Aeronautics and Space Administration*

PGTO *Primitive Gaussian Type Orbitals*

RRKM *Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus*

SEP Superfície de Energia Potencial

STO *Slater Type Orbitals*

TET Teoria do Estado de Transição

TETV Teoria do Estado de Transição Variacional

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

REFERÊNCIAS 6

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 10

2.1 MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA 10

2.1.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER 12

2.1.2 DETERMINANTES DE SLATER 13

2.1.3 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN 14

2.1.4 BASES ATÔMICAS 17

2.1.5 MÉTODOS DE EXTRAPOLAÇÃO CBS 20

2.1.6 O MÉTODO DE *COUPLED CLUSTER* (CC) 21

2.2 CONCEITOS BÁSICOS DE CINÉTICA QUÍMICA 24

2.2.1 VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO QUÍMICA 25

2.2.2 ORDEM E MOLECULARIDADE 25

2.2.3 APROXIMAÇÃO DO ESTADO ESTACIONÁRIO 27

2.3 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO 28

2.3.1 FORMULAÇÃO BÁSICA 28

2.3.2 FORMULAÇÃO TERMODINÂMICA DA TET 35

2.3.3 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO VARIACIONAL 36

2.4 REAÇÕES UNIMOLECULARES 37

2.4.1 A TEORIA RRKM 39

REFERÊNCIAS 40

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 43

3.1 SUPERFÍCIE TRIPLETO DE ENERGIA POTENCIAL 43

3.1.1 O CANAL DE ENTRADA: $N(^4S) + CH_3\ (^2A_2'') \rightarrow NCH_3\ (^3A_1)$ 48

3.1.2 A ISOMERIZAÇÃO DO METILNITRENO 57

3.1.3 TRANSFORMAÇÃO DO H_2CNH 73

3.1.4 PERFIL CBS E A NÃO FORMAÇÃO DE HCN (^{3}A') NA SUPERFÍCIE ^{3}[H_3, C, N] . 79
3.1.5 EXTRAPOLAÇÃO CBS 81
3.2 PROGRESSO DA REAÇÃO E CÁLCULOS CINÉTICOS 83
REFERÊNCIAS 89
4. CONCLUSÃO 92
APÊNDICE A – CONVERSÃO DE UNIDADES 93
SÚMULA CURRICULAR 95

1 INTRODUÇÃO

O surgimento de novas tecnologias de informática no século XX, concomitante com o desenvolvimento de software e novas metodologias de química quântica computacional para a descrição da correlação eletrônica, tem viabilizado o estudo de sistemas moleculares cada vez mais complexos. Desde então, tem-se tornado mais freqüente e acurado o estudo de reações químicas, de espectroscopia vibracional e eletrônica de moléculas poliatômicas e, principalmente, a descoberta de novas espécies moleculares em várias áreas da química.

Fazendo uso desses recursos, este trabalho está voltado para o estudo teórico da reação do radical metila com o átomo de nitrogênio no estado fundamental, onde uma exploração ampla da superfície de energia potencial (SEP) foi realizada seguida de um tratamento cinético apropriado.

O nitrogênio, comumente disponível na natureza como dinitrogênio, N_2, é o principal constituinte da atmosfera terrestre e é facilmente obtido pela destilação de ar líquido. Por ser de fácil obtenção, é amplamente utilizado em uma série de processos tanto em escala industrial como em laboratório.

A maior aplicação não química do nitrogênio está na sua utilização como atmosfera inerte em processos de refino de petróleo, produção de alimentos e de diversos metais. O uso extensivo de fertilizantes e o revolvimento do solo têm aumentado consideravelmente a concentração de óxidos de nitrogênio na atmosfera, espécies responsáveis pela chuva ácida [1].

Por outro lado, o metano, presente na atmosfera terrestre em menor proporção, é o hidrocarboneto mais simples. A concentração dessa espécie na atmosfera terrestre vem aumentando de forma significativa nos últimos anos em decorrência da decomposição aeróbica e anaeróbica de matéria orgânica em lixões, da extração de combustível mineral e de processos de digestão de animais herbívoros, entre outros fatores.

O estudo da dinâmica reacional de hidrocarbonetos, em particular o radical metila, com o nitrogênio atômico é de relevância na elucidação de vários problemas em astroquímica, nos mecanismos envolvidos em processos de combustão, no

estudo da decomposição de metano em plasmas pós-descarga de nitrogênio, etc.

No que diz respeito à importância astroquímica, diversos trabalhos na literatura corrente abordam o processo de formação e composição da atmosfera de Titan, o maior satélite natural de Saturno. Baseado em dados obtidos nas missões das sondas espaciais *Voyager* 1 e 2, enviadas pela NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), em meados dos anos 80, a compreensão da composição atmosférica e os respectivos ciclos químicos deste satélite foram parcialmente esclarecidos.

Descrições anteriores a essas missões propunham que a atmosfera de Titan seria basicamente composta de metano e hidrogênio, o que levou muitos pesquisadores a concluir que esta atmosfera seria um ambiente ideal para a síntese de hidrocarbonetos [2].

Após maiores análises dos resultados obtidos por equipamentos de medidas espectroscópicas pela *Voyager*, ficou evidenciado que a composição atmosférica desse satélite era massivamente composta por nitrogênio, seguido de metano e outros constituintes em menor proporção tais como: H_2, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, CH_3C_2H, C_3H_8, C_4H_2, HCN, HC_3N, C_2N_2, CH_3D, CO e CO_2 [3-4].

Yung *et al.* [5] realizaram um estudo abrangente em relação aos processos fotoquímicos na atmosfera de Titan. Nesse trabalho, uma proposta de possíveis ciclos e esquemas químicos essenciais aos processos fotoquímicos foi realizada. Outro aspecto importante nesse trabalho é a descrição dos processos primários ocorridos na termosfera e na mesosfera, indicando que a reação do radical metila com nitrogênio atômico é possivelmente uma das principais fontes de HCN. Este processo inicia-se pela quebra fotoquímica da molécula de N_2, gerando átomos de nitrogênio no estado fundamental (^4S) e estado excitado (^2D). Após a formação de nitrogênio atômico, uma reação de abstração de hidrogênio no metano pelo nitrogênio atômico gerado ocorre formando o radical metila que, por sua vez, reage novamente com átomos de nitrogênio formando HCN e outros hidrocarbonetos importantes. Dessa forma, concluiu-se na época que este canal seria a principal

fonte de HCN na atmosfera de Titan.

A parceria firmada entre a NASA e a ESA (*European Spatial Agency*) vem contribuindo de forma positiva nessa questão. Em outubro de 1997, o lançamento da sonda espacial *Cassini-Huygens*, que entrou em órbita em Saturno em julho de 2004, vem tendo um papel fundamental no esclarecimento detalhado de questões voltadas para a composição atmosférica e para a abundância isotópica de determinados elementos [6-8].

Outra descoberta importante baseada em dados recentes desta sonda, publicada recentemente por Stofan *et al*. [9], foi a detecção de lagos de hidrocarbonetos na superfície de Titan, em sua maioria composta de metano. Esta descoberta recente indica a possibilidade de ciclos de evaporação e precipitação de metano, fenômeno semelhante ao da água na superfície terrestre.

O estudo termoquímico e cinético de reações do radical metila com nitrogênio atômico também pode vir a ajudar no esclarecimento de mecanismos envolvidos em processos de combustão. A oxidação de metano e outros hidrocarbonetos na presença de nitrogênio apresenta um mecanismo complexo composto por inúmeras reações. Esse mecanismo é responsável pela formação de óxidos de nitrogênio em processos de combustão de acordo com Glarborg *et al.* [10]. Nesse estudo, propôs-se 134 reações envolvidas no mecanismo de oxidação do metano, das quais quarenta descrevem a conversão de espécies NH_i em NO e N_2. Entre essas quarenta reações, Glarborg *et al*. propuseram que a interação entre nitrogênio e hidrocarbonetos tem um papel fundamental nesta etapa do mecanismo.

A decomposição de metano em plasmas pós-descarga de nitrogênio também tem relação com o sistema de estudo deste trabalho, pois este tipo de plasma gera aproximadamente 24 espécies quimicamente ativas tais como radicais do tipo CH_x, átomos de nitrogênio excitados $N(^2D, ^2P)$, moléculas de nitrogênio vibrônicamente excitadas, e átomos de nitrogênio e carbono em seus estados fundamentais. A colisão dessas espécies geradas possibilita a formação de outras mais das quais podemos destacar os hidrocarbonetos mais pesados e moléculas

contendo nitrogênio e carbono, assim como outros radicais envolvendo estes dois átomos. Dentre essas espécies químicas, encontramos uma lista de 61 reações químicas que são geradas por este tipo de plasma [11]. Contrariamente a processos de descarga ativa, neste tipo de plasma não há a formação de espécies carregadas por não apresentarem importância nas condições pós-descarga (*afterglow*).

No que diz respeito à cinética da reação do radical metila com nitrogênio atômico e a razão da eficiência dos possíveis canais de formação de produtos, vários estudos foram realizados. Segundo Stief e colaboradores [12], a reação do radical metila com nitrogênio atômico é considerada rápida, apresentando uma constante de velocidade k = 8,5 x 10^{-11} cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1} a 298 K. Já a razão da eficiência dos possíveis canais, estudada por técnicas de espectroscopia de massa [13], apontou o canal de formação de H_2CN + H como sendo o mais favorável numa proporção de 0,9 comparado a 0,1 para o produto HCN + H_2. Contrariamente a esses dados, Safrany [14] havia proposto que HCN era o produto formado pela reação do radical metila com nitrogênio atômico.

Com o objetivo de investigar mais detalhadamente o comportamento dessa reação, Marston *et al*. [15] estudaram a dependência da sua velocidade com a temperatura. Para as temperaturas de 200, 363 e 423 K, as constantes de velocidade obtidas foram de 6,4 x 10^{-11} cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1}, 14 x 10^{-11} cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1} e 17 x 10^{-11} cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1}, respectivamente. Em particular, o valor para a constante de velocidade a 200 K tem um papel fundamental na compreensão dos processos ocorridos na atmosfera superior de Titan, pois a temperatura nessa região encontra-se numa faixa de 150 a 170 K.

Trabalhos teóricos anteriores a este estudo também foram realizados com o intuito de elucidar a estrutura, a energética e possíveis mecanismos para esta reação. Gonzalez e Schlegel [16] fizeram uma exploração parcial das superfícies de energia potencial singleto e tripleto na qual a otimização da geometria dos pontos estacionários destas superfícies foi realizada utilizando os níveis de teoria HF/6-31G** e MP2/6-31G**. As alturas de barreiras e o calor da reação foram tratados no nível PMP4(SDTQ). Nessa pesquisa, os autores propuseram a formação de HCN na

superfície singleto de energia potencial a um custo energético alto e, na superfície tripleto, isso só seria possível através de novas recombinações dos produtos formados com o nitrogênio.

Uma investigação da possível relevância da intersecção entre as superfícies de energia potencial singleto e tripleto foi realizada por Sadygov e Yarkony [17]; nesse estudo, procurou-se caracterizar um caminho de energia mínima entre as duas superfícies. A geometria de equilíbrio para a estrutura correspondente à intersecção das superfícies de energia potencial apresentou grande similaridade com o metilnitreno, um dos intermediários caracterizados na superfície de energia potencial tripleto.

Em outra investigação, realizada por Hadjebar *et al*. [18], comparou-se o desempenho de diferentes métodos de química quântica (PMP2, PMP4, Min-CASPT2, DFT/B3LYP, DFT/MPW1PW91, G2, CBS-Q), utilizando os conjuntos de bases 6-311++G(d,p) e 6-311++G(3df,2p), para a descrição da SEP desta reação. Neste estudo, os autores enfatizaram o uso de metodologias onde a contaminação de spin é pequena, tal como a abordagem da DFT. Além desse tratamento, determinou-se também que entalpia de reação e a energia de ativação do metilnitreno como sendo aproximadamente –40 kcal/mol e 37 kcal/mol, respectivamente.

Numa investigação mais recente, Cimas e Largo [19] estudaram a reação do radical metila com o átomo de nitrogênio no estado fundamental (^{4}S) e excitado (^{2}D) utilizando metodologias menos elaboradas tais como DFT e MP2, seguido de um tratamento energético mais refinado utilizando G2/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ, porém com geometrias otimizadas por uma abordagem DFT. Esses resultados enfatizam a improbabilidade de formação de HCN e a não-relevância da intersecção das superfícies singleto-tripleto na formação dos produtos. Quanto aos resultados cinéticos desse estudo, na sua melhor estimativa, eles são ainda discrepantes em cerca de uma ordem de grandeza em relação aos dados experimentais.

Neste trabalho, dando continuidade às investigações anteriores de reações

de hidrocarbonetos com espécies atômicas realizadas por este grupo [20-21], examinamos a dinâmica da reação do radical metila com o átomo de nitrogênio no estado fundamental (^4S) sobre a superfície tripleto de energia potencial. Para tal utilizamos uma abordagem de alto nível para o tratamento da correlação eletrônica, CCSD(T), juntamente com a série de conjuntos de bases cc-pV*n*Z (*n* = D, T e Q) e uma extrapolação para o limite de base completa. A seguir, usando os dados extrapolados e abordagens cinéticas apropriadas, foram calculadas as constantes de velocidade para todos os passos envolvidos e para a reação global. Por fim, uma comparação desses resultados cinéticos com trabalhos teóricos e experimentais foi realizada.

Sendo este trabalho o estudo sistemático mais rigoroso e acurado sobre esta reação realizado até o presente, é nosso desejo e expectativa que os dados quantitativos aqui descritos possam contribuir para uma melhor descrição e entendimento dos processos reativos em que o sistema aqui estudado possa participar.

REFERÊNCIAS

[1] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Nova York, 1990.

[2] D. F. Strobel, *Photochemistry of hydrocarbons in the atmosphere in Titan*, Icarus **21**, 466-470 (1974).

[3] V. G. Kunde, A. C. Aikin, R. A. Hanel, D. E. Jennings, W. C. Maguire, R. E. Samuelson, *C_4H_2, HC_3N and C_2N_2 in Titan's atmosphere*, Nature **292**, 686-688 (1981).

[4] W. C. Maguire, A. Hanel, D. E. Jennings, V. G. Kunde, R. E. Samuelson, *Propane and methyl acetylene in Titan's atmosphere,* Nature **292**, 683-686 (1981).

[5] Y. L. Yung, M. Allen, J. P. Pinto, *Photochemistry of the atmosphere of Titan: comparison between model and observation*, Astrophys. J. Supp. **55**, 465-506 (1984).

[6] H. B. Niemann, S. K. Atreya, S. J. Bauer, G. R. Carignan, J. E. Demick, R. L. Frost, D. Gautier, J. A. Haberman, D. M. Hunten, G. Israel, J. I. Lunine, W. T. Kasprzak, T. C. Owen, M. Paulkovich, F. Raulin, E. Raaen, S. H. Way, *The abundance of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe*, Nature **438**, 779-784 (2005).

[7] M. C. Liang, A. H. Heays, B. R. Lewis, S. T. Gibson, Y. L. Yung, *Source of nitrogen isotope anomaly in HCN in the atmosphere of Titan*, Astrophys. J. **664**, L115-L118 (2007).

[8] Site: http://saturn.jpl.nasa.gov/home/index.cfm, acessado em 29/01/2008.

[9] E. R. Stofan, C. Elachi, J. I. Lunine, R.D. Lorenz, B. Stiles, K. L. Mitchell, S. Ostro, L. Soderblom, C. Wood, H. Zebker, S. Wall, M. Janssen, R. Kirk, R. Lopez, F. Paganelli, J. Radebaugh, L. Wye, Y. Anderson, M. Allison, R. Boehmer, P. Callahan, P. Encrenaz, E. Flamini, G. Francescetti, Y. Gim, G. Hamilton, S. Hensley, W. T. K. Johnson, K. Kelleher, D. Muhleman, P. Paillou, G. Picardi, F. Posa, L. Roth, R. Seu, S. Shaffer, S. Vetrella, R. West, *The lakes of Titan*, Nature **445,** 61-64 (2007).

[10] P. Glarborg, J. A. Miller, R. J. Kee, *Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors*, Combust. Flame **65**, 177-202 (1986).

[11] J. C. Legrand, A. M. Diamy, R. Hrach, e V. Hrachová, *Mechanisms of methane decomposition in nitrogen afterglow plasma*, Vacuum **52,** 27-32 (1999).

[12] L. J. Stief, G. Marston, D. F. Nava, W. A. Payne, F. L. Nesbitt, *Rate constant of the reaction of atomic nitrogen (^4S) with metal at 298 K*, Chem. Phys. Lett. **147**, 570-574 (1988).

[13] G. Marston, F. L. Nesbitt, L. J. Stieff, *Branching ratios in the atomic nitrogen + methyl reaction: formation of the methylene amidogen (H_2CN) radical* , J. Chem. Phys. **91**, 3483-3491 (1989).

[14] D. R. Safrany, *Reaction of hydrocarbons mixtures of active nitrogen and hydrogen atoms*, Prog. React. Kinet. **6**, 1-49 (1971).

[15] G. Marston, F. L. Nesbitt, D. F. Nava, W. A. Payne, L. J. Stieff, *Temperature dependence of the reaction of methyl radicals*, J. Chem. Phys. **93**, 5769-5774 (1989).

[16] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *Atmospheric chemistry of Titan: ab initio study of the reaction between nitrogen atoms and methyl radicals*, J. Am. Chem. Soc. **114**, 9118-9122 (1992).

[17] R. G. Sadygov, D. R. Yarkony, *Eletronic structure aspects of the spin-forbidden reaction CH_3 ($X\ ^2A_2''$) + $N(^4S)$ → HCN ($X\ ^1\Sigma^+$) + H_2 ($X\ ^1\Sigma^+$)*, J. Chem. Phys. **107**, 4994-4999 (1997).

[18] I. Hadjebar, M. N. Achour, A. Boucekkine, G. Berthier,*Reassessment of the $N(^4S)$ + $^2CH_3$ ground state reaction by quantum chemistry methods,* Chem. Phys. **264,** 153-161 (2001).

[19] A. Cimas, A. Largo, *The reaction of nitrogen atoms with methyl radicals: are spin-forbidden channels important?*, J. Phys. Chem. *A* **110**, 10912-10920 (2006).

[20] O. Roberto-Neto, F. B. C. Machado, F. R Ornellas, *Transition state structure, energetics, and rate constants for the $F(^2P)$ + CH_4 → CH_3 + HF reaction, Chem. Phys*. **315**, 27-34 (2005).

[21] O. Roberto-Neto, F. R Ornellas, F. B. C. Machado, *Energetic, structural, and kinetic characterization of the hydrogen abstraction reaction $N(^4S)$ + CH_4 →*

NH ($X\,^3\Sigma^-$) + CH_3. Chem. Phys. Lett. **432**, 403-408 (2006).

2FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, serão destacados os principais conceitos das metodologias e dos modelos teóricos utilizados para a elaboração deste trabalho. Primeiramente, uma abordagem sucinta dos métodos de química quântica computacional tratará de seus fundamentos principais necessários para futura discussão dos resultados dos cálculos de estrutura eletrônica. Em seguida, as idéias básicas de cinética química como velocidade de reações, ordem e molecularidade serão tratadas com o objetivo de servir como base para e elaboração de teorias cinéticas avançadas, tais como teoria do estado de transição e a aproximação de *Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus* (RRKM) para o cálculo de constantes de velocidades.

O entendimento de todos os aspectos teóricos, que envolvem o estudo de reações químicas, é de fundamental importância para a compreensão e a interpretação dos resultados apresentados nos capítulos seguintes.

2.1MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

Nesta seção, pretende-se fazer uma abordagem das principais idéias relacionadas aos métodos de estrutura eletrônica. Um tratamento com maiores detalhes pode ser encontrado em vários textos-padrões de química quântica [1-5].

Se o interesse é descrever a estrutura eletrônica de átomos e moléculas, conseqüentemente, deve-se fazer uso das ferramentas da mecânica quântica. Deste modo, necessita-se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo simbolizada por:

$$H\Psi = E\Psi \tag{1}$$

Neste trabalho, estamos interessados em obter soluções da equação (1) para estados estacionários, onde o autovalor E é a energia do sistema e Ψ a função de onda, que nos permite determinar várias de suas propriedades.

Diversos métodos para a resolução da equação de Schrödinger são conhecidos e a dificuldade em resolver o problema depende de quão complexo é o hamiltoniano. Entre os diversos métodos aproximados para a resolução deste problema, o método de Hartree-Fock é o mais conhecido e de amplo uso, além de servir de ponto de partida para a formulação de outros métodos conhecidos atualmente como “pós-Hartree-Fock”.

Para um sistema molecular de N elétrons e M núcleos, o hamiltoniano, onde os efeitos relativísticos são desconsiderados, pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \tag{2}$$

onde, T_e e T_n são as energias cinéticas dos elétrons e núcleos, respectivamente, V_{ee} é a energia potencial referente à repulsão intereletrônica, V_{en} é a energia potencial de atração entre núcleos e elétrons, e V_{nn} é a energia potencial de repulsão entre os núcleos. Explicitamente, os termos do hamiltoniano podem ser expressos, em unidades atômicas, como:

$$T_e = -\sum_{i}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2$$

$$T_n = -\sum_{A}^{M} \frac{1}{2M}\nabla_A^2$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|}$$

$$V_{en} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{R_A} - \vec{r_i}|}$$

$$V_{nn} = \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R_A} - \vec{R_B}|}$$

onde, $\vec{r_i}$ e $\vec{R_A}$ representam os vetores posição do elétron i e do núcleo A, respectivamente.

2.1.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Algumas considerações podem ser feitas para simplificação do hamiltoniano e, conseqüentemente, a resolução do problema. Vamos aqui admitir a aproximação de Born-Oppenheimer e desprezar quaisquer efeitos relativísticos.

Devido à grande diferença de massa entre prótons e núcleos, o movimento eletrônico é muito mais rápido do que o nuclear, podendo-se assim, numa primeira etapa, negligenciar o termo de energia cinética nuclear T_n. Dessa forma, pode-se considerar que o elétron move-se em um campo gerado pelos núcleos fixos. Matematicamente, podemos efetuar uma separação de variáveis e considerar a função de onda total como um produto das funções de onda eletrônica e nuclear:

$$\psi_{Total}(\vec{r},\vec{R}) = \psi_{eletr}(\vec{r},\vec{R})\psi_{nucl}(\vec{R}) \tag{3}$$

Assim sendo, desprezando o termo de energia cinética nuclear T_n, o hamiltoniano pode ser explicitamente escrito em unidades atômicas como:

$$H_{eletr} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{|\vec{R_A}-\vec{r_i}|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{|\vec{R_A}-\vec{R_B}|} \tag{4}$$

O hamiltoniano dado pela equação (4) é chamado de hamiltoniano eletrônico e, depende das coordenadas nucleares, de modo que a solução da equação é feita sobre uma configuração nuclear fixa. Dessa forma, o interesse passa a ser na solução da equação:

$$H_{electr}(\vec{r},\vec{R})\psi_{electr}(\vec{r},\vec{R}) = E_{electr}\psi_{electr}(\vec{r},\vec{R}) \quad (5)$$

A solução da equação (5), para diferentes configurações nucleares, permite-nos obter o que se conhece por superfície de energia potencial, e que corresponde ao potencial onde os núcleos se movem. Conseqüentemente, diferentes posições nucleares definem a energia de diferentes geometrias moleculares e a estrutura que corresponde à configuração nuclear com a energia mais baixa caracteriza a geometria de equilíbrio nessa superfície, ou seja, um ponto de mínimo.

A resolução da parte eletrônica, dada pela equação (5), gera um potencial em que os núcleos estão submetidos. Dessa forma, usando-se essa energia potencial, resolve-se a parte nuclear, escrita por:

$$[T_n + E_{electr.}(\vec{R})]\psi_{nuic.}(\vec{R}) = E_{Total}\psi_{nuic.}(\vec{R}) \quad (6)$$

A solução da equação (6) fornece-nos informações rotacionais e vibracionais de uma molécula, que são de fundamental importância em estudos de espectros de uma forma geral.

2.1.2 DETERMINANTES DE SLATER

A descrição de sistemas fermiônicos requer uma função de onda antissimétrica em relação à permutação de dois férmions quaisquer. Utilizando as propriedades dos determinantes, Slater propôs a aproximação da função de onda eletrônica na forma de um determinante, satisfazendo automaticamente o princípio da antissimetria. Portanto, para um caso geral de N elétrons, a função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

onde, o conjunto $\{\chi_i\}$ são funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron, chamados spin-orbitais moleculares. As dependências em relação às partes espaciais e de spin dos spin-orbitais moleculares podem ser separadas escrevendo:

$$\chi_a(1) = \varphi_a(1)\alpha(1) \quad \text{ou} \quad \chi_a(1) = \varphi_a(1)\beta(1) \tag{8}$$

onde, α e β representam funções de spins com diferentes orientações, respectivamente, e φ_a as funções dependentes somente da coordenada espacial de um elétron, conhecidos como orbitais moleculares.

2.1.3O MÉTODO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

A primeira aproximação do método de Hartree-Fock é considerar a função de onda como sendo um determinante de Slater, conforme dado por (7), que obrigatoriamente impõe à função de onda ser um produto anti-simetrizado dos spins-orbitais. Para simplificação da apresentação das equações, tomaremos um estado singleto de camada fechada, onde cada orbital molecular está associado a dois elétrons, um com componente de spin α e outro com componente de spin β. Assim, como veremos adiante, será possível escrever a equação de Hartree-Fock em termos somente dos orbitais moleculares e a função de onda resultante terá o qualificativo de restrita.

A idéia desse método é procurar o melhor conjunto de orbitais, ou seja, achar a função de onda que minimize a energia do sistema, conforme o princípio variacional. A energia, que é, portanto, um funcional dos orbitais, pode ser escrita por:

$$E[\varphi] = \langle\Psi|H|\Psi\rangle = 2\sum_{a}^{N/2}\langle a|h|a\rangle + \sum_{a=1}^{N/2}\sum_{b=1}^{N/2}[2\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle] \tag{9}$$

onde,

$$\langle a|h|a\rangle = \langle \chi_a|h|\chi_a\rangle \tag{10}$$

e, h é chamado de operador de um elétron, podendo ser escrito como:

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_A} \tag{11}$$

e, $\langle ab|ab\rangle$ e $\langle ab|ba\rangle$ são as integrais de Coulomb e Troca, respectivamente:

$$\langle ab|ab\rangle = \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_a(1)\chi_b(2)\right\rangle \tag{12}$$

$$\langle ab|ba\rangle = \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_b(1)\chi_a(2)\right\rangle \tag{13}$$

Então, para se chegar ao melhor conjunto de orbitais deve-se minimizar a energia mantendo-se o vínculo da ortonormalidade dos orbitais. Isso se faz por meio da técnica dos multiplicadores de Lagrange, procedimento que simplifica o problema da solução de uma equação de N elétrons em um problema de solução de N equações de um elétron, definidas como equações de Hartree-Fock:

$$f(i)\varphi_a(i) = \varepsilon_a\varphi_a(i) \tag{14}$$

onde, $f(i)$ é o operador de Fock de um elétron, que pode ser escrito por:

$$f(i) = h(i) + \sum_{b\neq i}[2J_b(i) - K_b(i)] \tag{15}$$

Os termos $J_b(1)$ e $K_b(1)$ na equação (15) são chamados de operadores de coulomb e troca para camadas fechadas, respectivamente, e podem ser expressos como:

$$J_b(1)\varphi_a(1) = \left\langle \varphi_b(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \varphi_b(2) \right\rangle \varphi_a(1) \tag{16}$$

$$K_b(1)\varphi_a(1) = \left\langle \varphi_b(2) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \varphi_a(2) \right\rangle \varphi_b(1) \tag{17}$$

Pode-se observar pela equação de HF que o operador de Fock depende da própria solução da equação, além de existir uma equação para cada orbital molecular que depende dos outros orbitais moleculares embutidos no operador de Fock. Sendo assim, esta equação de pseudo-autovalores deve ser resolvida de forma iterativa autoconsistente.

Uma formulação matricial da equação de Hartree-Fock, proposta por Roothaan [6] e por Hall [7], independentemente, consiste na expansão dos orbitais moleculares num conjunto de funções base conhecidas como:

$$\varphi_a(r) = \sum_{\nu=1}^{k} C_{\nu a}\, g_\nu(r) \tag{18}$$

onde, k é o número de funções do conjunto e $C_{\nu a}$ são coeficientes a se determinar. A substituição dessa expansão nas várias etapas de obtenção das equações de Hartree-Fock levam à formulação matricial dessa equação que ficou conhecida como a equação de Hartree-Fock-Roothaan-Hall, onde $\mathbf{S}$ é a matriz de superposição, $\mathbf{F}$ é a matriz de Fock, $\mathbf{C}$ é a matriz dos coeficientes e, $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz diagonal contendo as energias orbitais.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \tag{19}$$

A matriz $\mathbf{F}$ é uma representação do operador de Fock na base das funções atômicas, $\mathbf{C}$ é a matriz dos coeficientes $C_{\nu a}$, $\mathbf{S}$ é a matriz de recobrimento, e $\boldsymbol{\varepsilon}$ a matriz diagonal das energias orbitais. Quanto mais completa for a expansão dos orbitais em termos das funções base, mais próximos estaremos da solução exata da equação de Hartee-Fock-Roothan-Hall.

Uma das limitações do método HF se deve à suposição de que a função de onda que descreve um sistema molecular pode ser representada por um único determinante de Slater. Em particular, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, chamado potencial autoconsistente, que representa uma interação média desse elétron com os outros elétrons do sistema. O preço dessa simplificação na resolução da equação é que o método não consegue descrever as interações instantâneas entre todos os elétrons. A partir da energia obtida pela resolução exata da equação de Hartree-Fock-Roothaan-Hall, define-se como energia de correlação eletrônica a diferença entre essa energia HF e o valor que seria obtido pela resolução exata da equação de Schrödinger não-relativística.

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \tag{19}$$

Os métodos conhecidos como pós-Hartree-Fock têm como objetivo recuperar essa energia de correlação para uma descrição mais acurada de processos físicos e químicos. Dentre vários métodos, o método *coupled cluster*, que foi usado neste trabalho, tem trazido excelentes resultados no que diz respeito à energia de correlação eletrônica. Ele será discutido detalhadamente na seção 2.1.6.

2.1.4 BASES ATÔMICAS

Como descrito na seção anterior, utiliza-se um conjunto de funções base conhecidas para expandir o conjunto de orbitais moleculares. Dessa forma, quanto mais extenso o conjunto de funções base, mais bem descrito será o orbital molecular.

Em cálculos de estrutura eletrônica, dois tipos de funções base são

comumente utilizados, um deles são os orbitais do tipo Slater (*Slater-Type Orbitals – STO*), que são definidos por

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \tag{20}$$

onde, N é a constante de normalização e $Y_{l,m}$ são os harmônicos esféricos. O segundo tipo são funções do tipo gaussiana (*Gaussian-Type Orbitals - GTO*) escritos da seguinte forma em coordenadas esféricas polares e cartesianas.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2} \tag{21}$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \tag{22}$$

Nas equações (21) e (22) observa-se que o termo exponencial faz com que as funções gaussianas decaiam mais rapidamente do que o esperado no comportamento exponencial puro; da mesma forma, a dependência em r^2 neste tipo de representação faz com que as funções do tipo gaussiana não tenham um comportamento adequado próximo ao núcleo, ou seja, nas funções do tipo Slater a derivada em r = 0 é diferente de zero, enquanto que nas funções GTO's, a derivada neste ponto é nula. Essas deficiências das funções do tipo gaussianas são compensadas, em relação às funções STO, ao se agrupar um número maior de funções GTO para representar as STO's. Apesar do aumento no número de integrais de dois elétrons a serem calculadas, essas funções são mais fáceis e mais rápidas de se obter do que aquelas envolvendo STO´s quando posicionadas em diferentes centros atômicos.

A base mínima representa o menor conjunto de base possível, o qual tem uma única função para cada tipo de orbital atômico, por exemplo, para hidrogênio e hélio esta base contém apenas uma função s, para o nitrogênio, teríamos duas funções do tipo s e uma função do tipo p com três componentes p_x, p_y e p_z. Outros

tipos de bases atômicas podem conter o número de funções da base mínima dobrado, triplicado e assim por diante. Estas funções base são conhecidas como dupla-zeta (DZ), tripla-zeta (TZ) e etc.

O número de parâmetros a serem otimizados em um cálculo usando funções do tipo gaussiana pode ser reduzido quando se agrupa subconjuntos correspondentes a diferentes regiões espaciais. Assim, pode-se combinar um conjunto de funções de base conhecidas como funções gaussianas primitivas (*Primitive Gaussian-Type Orbitals - PGTO*) dentro de um conjunto menor de funções através de uma combinação linear, onde a contração desse conjunto de funções base nos fornece as funções gaussianas contraídas (*Contracted Gaussian-Type Orbitals – CGTO*).

$$\chi(CGTO) = \sum_{i=1}^{k} a_i \chi_i(PGTO) \tag{23}$$

O grau de contração de uma base é o número de PGTO contidas nas CGTO; tipicamente estes valores variam entre 1 e 10 e o simbolismo usado para especificar o conjunto de funções primitivas e contraídas é ilustrado abaixo.

(10s4p1d/4s1p) → [3s2p1d/2s1p]

A representação da base entre parênteses indica o número de funções primitivas que foram contraídas para a combinação linear representada pelas funções nos colchetes. Nesta notação, os átomos pesados são representados antes da barra e o hidrogênio após a barra.

Existem duas formas diferentes de se fazer a contração de um conjunto de bases primitivas GTOs para um conjunto de bases contraídas. A primeira forma é a segmentada e a segunda forma é a contração geral. Na forma segmentada, um conjunto de funções gaussianas primitivas é repartido em um pequeno grupo de

funções, onde seus coeficientes foram determinados variacionalmente. Na contração geral, todas as funções gaussianas primitivas de um dado átomo e com um dado momento angular são usadas para se construir os conjuntos de funções contraídas, mas com diferentes coeficientes de contração. Dentro dessa metodologia de contração geral, estão os conjuntos consistentes na correlação desenvolvidos por Dunning e colaboradores usados nesta dissertação [8-9]. O grande objetivo desses conjuntos de base é recuperar de forma sistemática a energia de correlação dos elétrons de valência. Independentemente do tipo, essas bases incluem também funções que contribuem com quantidades similares na energia de correlação. Esses conjuntos de base são simbolizados como cc-pV*n*Z (*n* = D, T, Q, 5, 6 …), onde D refere-se a um conjunto do tipo dupla-zeta, T a tripla-zeta, e assim por diante. A tabela 1 mostra a composição dessas bases em termos de funções primitivas e contraídas.

2.1.5 MÉTODOS DE EXTRAPOLAÇÃO CBS

Nos últimos anos, vários trabalhos têm abordado a convergência sistemática de propriedades atômicas e moleculares utilizando bases consistentes na correlação. Deste modo, diversas formas de estimar os valores de propriedades no limite de base completa, em inglês, *complete basis set* (CBS), foram desenvolvidas para que forneçam valores mais acurados e, no caso ótimo, próximo aos valores exatos para a metodologia empregada [10-11].

Tabela 1. Bases consistentes na correlação. FC é o número de funções contraídas.

Base	Funções primitivas	Funções contraídas	Nº FC
cc-pVDZ	9s,4p,1d/4s,1p	3s,2p,1d/2s,1p	14/5
cc-pVTZ	10s,5p,2d,1f/5s,2p,1d	4s,3p,2d,1f/3s,2p,1d	37/14
cc-pVQZ	12s,6p,3d,2f,1g/6s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g/4s,3p,2d,1f	93/34
cc-pV5Z	14s,9p,4d,3f,2g,1h/8s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h/5s,4p,3d,2f,1g	161/93
cc-pV6Z	16s,10p,5d,4f,3g,2h,1i/10s,5p,4d,3f,2g,1h	7s,6p,5d,4f,3g,2h,1i/6s,5p,4d,3f,2g,1h	255/161

Uma função mista de uma exponencial com uma gaussiana [12] tem sido muito usada na literatura, pois nessa equação é possível obter valores extrapolados para quaisquer parâmetros, tanto energéticos como geométricos. Essa função mista pode ser escrita como:

$$E_{(n)} = E_{CBS} + B\exp[-(n-1)] + C\exp[-(n-1)^2] \quad (24)$$

com n=m, m+1, m+2 onde m= 2, 3, 4,…

Um outro modelo tipo potência inversa [13] é também de uso comum e, é expresso como:

$$E_{(l_{max})} = E_{CBS} + \frac{B}{l_{max}^3} + \frac{C}{l_{max}^4} \quad (25)$$

onde, l_{max} é número correspondente ao maior momento angular presente na base.

Por meio das equações (24) e (25), pode-se estimar o erro da extrapolação como a metade da diferença entre os dados obtidos pelas duas extrapolações para o limite de base completa, já que forma mista de extrapolação superestima o valor do limite do método e a forma do tipo potência inversa suberestima este valor. Este procedimento tem sido utilizado com sucesso na literatura como ilustrado por Feller *et al*. para a investigação do comportamento do método de coupled cluster na descrição de parâmetros termoquímicos, tal como o calor de formação, de compostos halogenados [14].

2.1.6O MÉTODO DE *COUPLED CLUSTER* (CC)

Originalmente desenvolvido por Čížek [15-16], nos últimos anos o método *coupled cluster* tem sido usado de forma cada vez mais freqüente para a obtenção da energia de correlação eletrônica, embora de alto custo. Como um método que tem como ponto de partida uma função monoconfiguracional, ele é um esquema

alternativo aos métodos perturbativos MP e capaz de fornecer a energia de correlação eletrônica de forma eficiente e mais acurada.

A idéia central do método CC é tratar as interações de um sistema de muitos elétrons separando-os em vários aglomerados (*clusters*) com poucos elétrons. Inicialmente calcula-se as interações entre os elétrons de cada cluster e, em seguida, entre os diferentes aglomerados.

Dada uma função de onda, na forma de um determinante de Slater, é possível construir, através da substituição de orbitais "ocupados" desse determinante por orbitais "virtuais", um conjunto infinito de autofunções do hamiltoniano. A substituição de um único orbital leva à construção de determinantes unicamente excitados, a substituição de dois orbitais leva aos duplamente excitados e, assim por diante.

O objetivo do método *coupled cluster* é obter as contribuições para a energia de um determinado tipo de determinante até a ordem infinita. Assim sendo, define-se o operador de *cluster* como:

$$T = T_1 + T_2 + \ldots + T_n$$

$$T_1 = \sum_{a\,r} t_a^r\, r^\dagger a \qquad (26)$$

$$T_2 = \sum_{a<b} \sum_{r<s} t_{ab}^{rs}\, r^\dagger s^\dagger a b$$

onde, T_1 é o operador responsável por gerar todos os determinantes unicamente substituídos, e T_2 os determinantes duplamente substituídos, e assim por diante. Na nossa notação, $a, b \ldots$ representam orbitais ocupados no determinante HF, enquanto $r, s \ldots$ representam os orbitais virtuais. Os coeficientes t_a^r e t_{ab}^{rs} são chamados de amplitudes do *cluster*. Então, define-se a função de onda *coupled-cluster* como:

$$\Phi = e^{T}\Phi_0 \tag{27}$$

Expandindo-se e^T e agrupando os termos que geram excitações do mesmo tipo temos:

$$e^{T} = 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2\right) + \left(T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3\right) + \left(T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2 + \cdots\right. \tag{28}$$

sendo que o primeiro termo retorna a função de referência, o segundo gera todos os estados unicamente excitados, os termos no primeiro parênteses geram todos os estados duplamente excitados, sendo que o termo T_2 é chamado de conectado e o termo T_1^2 é chamado de desconectado, e assim por diante. De um modo geral, os temos formados pelo operador de *cluster* da ordem da excitação são chamados de conectados e os formados por produtos de operadores são chamados de desconectados.

Considerando a série completa dos operadores de *cluster*, a função de onda *coupled-cluster* seria a solução exata da equação de Schrödinger. Como não é possível trabalhar-se com uma função desse tipo, trunca-se, portanto, essa série em algum ponto. No método CCSD (*coupled cluster* com excitações simples e duplas), por exemplo, utiliza-se como o operador de cluster $T = T_1 + T_2$.

Para se obter maior precisão nos resultados, é necessário ir-se além do método CCSD. O método CCSDT (*coupled cluster* com excitações simples, duplas e triplas) é computacionalmente caro, e seu uso com um conjunto de base extenso torna-se muitas vezes impossível. Os efeitos das excitações conectadas de ordem mais altas podem ser incluídos nessa metodologia. Um deles é o método CCSD(T). Nesse método, as excitações triplas conectadas são estimadas por teoria da perturbação e inclusas no método CCSD. Dessa forma, o método CCSD(T)

proporciona uma combinação entre precisão e custo computacional, tornando possível o uso de um conjunto de bases mais extenso.

Lee e Taylor [17] propuseram uma forma de avaliar se a função de onda CC monoconfiguracional descreve adequadamente um sistema através da análise dos valores do diagnóstico τ_1. Este parâmetro é definido como a norma do vetor amplitude t_1 dividida pela raiz quadrada do número de elétrons.

$$\tau_1 = \frac{\|t_1\|}{\sqrt{N}} \tag{29}$$

De acordo com esses autores, para um sistema ser descrito adequadamente pela metodologia *coupled cluster*, este valor não deve ser muito maior do que 0,02. Caso isso não seja verificado, deve-se buscar uma metodologia multiconfiguracional.

2.2 CONCEITOS BÁSICOS DE CINÉTICA QUÍMICA

A cinética química lida com a velocidade das reações químicas e com o fato de como essas velocidades são afetadas por outros fatores tais como concentração e temperatura, por exemplo. Nessas reações, a interação entre átomos, moléculas ou íons é chamada de dinâmica química ou dinâmica da reação. A compreensão da cinética e da dinâmica é de grande interesse em toda química e, em particular, no estudo dos ciclos químicos que ocorrem na atmosfera terrestre e de outros astros e, ainda, processos que ocorrem em reatores industriais, etc.

Iniciaremos este capitulo abordando os principais conceitos usados no estudo da cinética química, conceitos esses que têm como base quantidades observáveis experimentalmente, daí a denominação cinética química fenomenológica, onde a variação das propriedades químicas é dada em função do tempo.

2.2.1 VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO QUÍMICA

A velocidade de uma reação química pode ser entendida como a variação da composição de uma determinada espécie em um intervalo de tempo. Essa mudança de composição pode ser em fase sólida, líquida ou gasosa. Assim, reações que se processam em uma única fase são conhecidas como homogêneas e as que ocorrem em mais de uma fase são ditas heterogêneas.

A estequiometria de uma reação hipotética pode ser representada como

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \tag{30}$$

onde, *a* e *b* são os números de mols dos reagentes A e B que se combinam para formar *c* e *d* mols dos produtos C e D. Normalmente, uma reação química envolve a formação de um ou mais intermediários e ocorre em mais de uma etapa. Esses passos ou etapas são conhecidos como reações elementares. Em uma reação elementar, os produtos são formados diretamente sem a formação de intermediários.

A variação da concentração na mistura reacional dada pela equação (30) em função do tempo é chamada de velocidade da reação química, que é expressa como:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \tag{31}$$

Os sinais negativos indicam que os reagentes estão sendo consumidos durante o curso da reação, enquanto que o sinal positivo indica que os produtos estão sendo formados. Os fatores *a*, *b*, *c* e *d* na equação (31) são os coeficientes estequiométricos da reação (30).

2.2.2 ORDEM E MOLECULARIDADE

A velocidade de uma reação pode depender da concentração de um ou mais

reagentes. Dessa forma, a velocidade pode ser expressa como uma função f dessas concentrações

$$v = f([A],[B]) \tag{32}$$

Esta relação da velocidade com a concentração das espécies químicas num determinado tempo é chamada de lei de velocidade. Estas leis de velocidade são baseadas em medidas experimentais e, em geral, não podem ser deduzidas de reações químicas balanceadas. Assim, uma expressão empírica para a velocidade de reação pode ser escrita como,

$$v = k[A]^m[B]^n \tag{33}$$

onde, k é uma constante de proporcionalidade chamada de constante de velocidade, e os coeficientes m e n são, respectivamente, a ordem de reação em relação aos reagentes A e B. A ordem total para uma reação química é dada pela soma dos coeficientes m e n.

As reações elementares são descritas por sua molecularidade, que especifica o número de reagentes envolvidos no passo da reação. Se um reagente se decompõe espontaneamente em um único passo,

$$A \rightarrow Produtos \tag{34}$$

a reação é chamada de unimolecular. Se dois reagentes A e B reagem entre si, ou seja,

$$A + B \rightarrow Produtos \tag{35}$$

dizemos que a reação é bimolecular. Três reagentes que juntos formam produtos constituem uma reação trimolecular. A princípio, a molecularidade de uma reação pode envolver quatro, cinco ou mais reagentes, porém, esse fenômeno não é comumente encontrado na natureza.

2.2.3 APROXIMAÇÃO DO ESTADO ESTACIONÁRIO

Em situações reais, as reações químicas podem envolver mecanismos complexos e muitas vezes de difícil compreensão. Esses mecanismos envolvem mais do que uma etapa, onde cada uma dessas etapas é representada por uma reação elementar.

Em determinadas situações, a busca de soluções das equações cinéticas para reações mais complicadas pode ser obtida por meio de aproximações. A aproximação do estado estacionário, em particular, apresenta-se como uma maneira simples e eficiente na elucidação de reações complexas.

Originalmente proposta por Chapman e Underhill [18], esta aproximação considera invariante a concentração dos intermediários em relação ao tempo, ou seja, matematicamente,

$$\frac{d[I]}{dt} = 0 \tag{36}$$

onde, $[I]$ é a concentração da espécie intermediária. Dessa forma, podemos obter relações entre as concentrações dos intermediários com os reagentes e, assim, obter uma expressão para a lei de velocidade.

Em casos onde o mecanismo da reação é extremamente complexo, a aproximação do estado estacionário pode tornar-se uma tarefa complicada e, dessa

forma, o uso de outras aproximações se faz necessário.

2.3 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO

As teorias cinéticas para o cálculo de constantes de velocidade de reações se mostraram ser uma ferramenta poderosa no estudo de dinâmica química. Juntamente com a descrição detalhada das superfícies de energia potencial, abordada com métodos apropriados de estrutura eletrônica, discutidos na seção 2.1, essas teorias têm viabilizado estudos cada vez mais rigorosos de reações envolvendo sistemas poliatômicos.

Neste capitulo, portanto, faremos também uma abordagem sucinta da teoria do estado de transição, uma das teorias cinéticas mais empregadas no cálculo das constantes de velocidade.

Simultaneamente desenvolvida por Eyring [19], Evans e Polyani [20], em 1935, a teoria do estado de transição (TET), também conhecida como teoria convencional do estado de transição (TCET), é considerada um dos modelos mais bem sucedidos no cálculo de constantes de velocidades absolutas.

Embora se apresente como uma teoria relativamente simples, tem mostrado, em termos de aspectos qualitativos, resultados extremamente relevantes na obtenção das equações de velocidade de reações complexas.

2.3.1 FORMULAÇÃO BÁSICA

A idéia central para a formulação dessa teoria é a suposição de um estado, chamado de transição, separando os reagentes dos produtos. Em uma reação bimolecular, dois reagentes colidem entre si levando à formação de um intermediário (complexo ativado, estado de transição) que, posteriormente, se transforma nos produtos. Este processo pode ser visualizado na figura 1. As letras A e B representam as estruturas reagentes, $[AB]^{\ddagger}$ a estrutura do complexo ativado, que é localizado no máximo da trajetória reacional e, por fim, AB representa o produto formado.

A relação entre a teoria do estado de transição e teorias de dinâmica química foi inicialmente estudada por Wigner [21], e é essencialmente baseada em conceitos de mecânica clássica. Para a derivação da constante de velocidade via a teoria do estado de transição, além dos conceitos básicos introduzidos nos parágrafos anteriores, é necessário destacarmos algumas aproximações importantes:

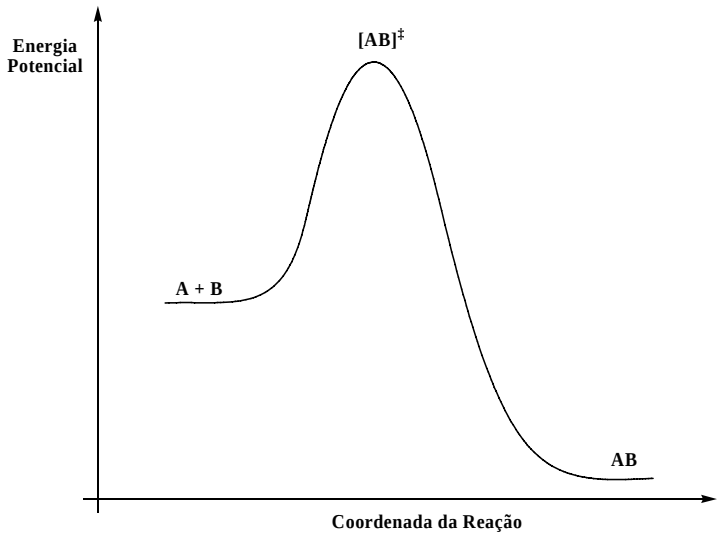

Figura 1. Perfil do caminho de energia mínima para a reação hipotética A + B → AB.

A. Sistemas moleculares reagentes que cruzam a superfície divisora de energia potencial que divide reagentes de produtos (estado de transição) na direção dos produtos não retornam no sentido dos reagentes, assim como os que vão para a direção dos reagentes não retornam a produtos.

B. A distribuição de energia para as moléculas reagentes está de acordo com a distribuição estatística de Maxwell-Boltzmann.

C. No estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação pode ser separado dos outros movimentos e tratado classicamente como uma translação.

D. A reação química pode ser tratada satisfatoriamente em termos de movimentos clássicos sobre a barreira. Efeitos quânticos são inicialmente ignorados.

Definimos também uma pequena região d localizada no topo da barreira de energia de potencial. Esta região, conhecida como superfície divisora, é ortogonal ao caminho da reação e está ilustrada na figura 2.

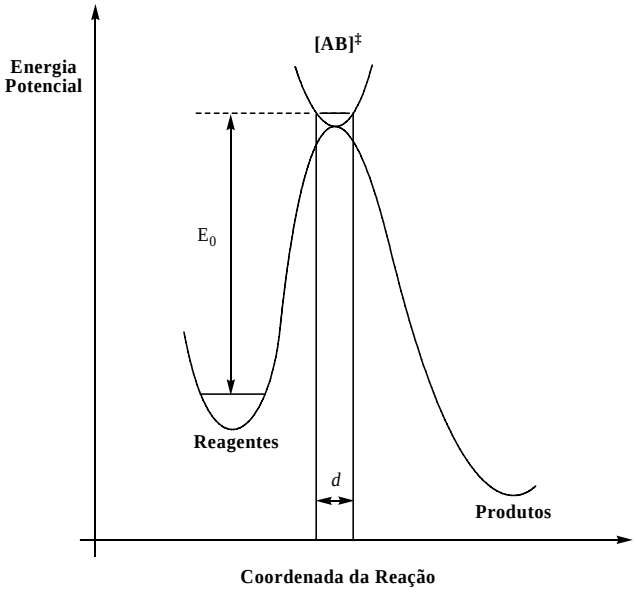

Figura 2. Perfil da coordenada da reação.

Como já mencionado no item A acima, todos os sistemas reagentes que passam por esta superfície, da esquerda para a direita, formando produtos, não retornam formando reagentes. De forma similar, os produtos que cruzam esta superfície divisora formando os reagentes não voltam a formar produtos. Todos os sistemas contidos nessa região d são definidos como estados de transição.

Conseqüentemente, para sistemas onde os reagentes estão em equilíbrio químico com os produtos, podemos considerar dois tipos de estados de transição, os que se movem no sentido dos produtos, ou seja, da esquerda para a direita, e os que se movem na direção dos reagentes, da direita para a esquerda. A concentração das espécies no estado de transição ao se ir de reagentes para produtos é $N_r^{\ddagger}$ e a do caminho inverso é $N_p^{\ddagger}$. No equilíbrio, as velocidades de formação de produtos e reagentes devem ser as mesmas, conseqüentemente, as

concentrações das espécies no estado de transição ao se ir na direção dos produtos e na reagentes devem ser iguais.

$$[N_r^{\ddagger}] = [N_p^{\ddagger}] \tag{37}$$

Dessa forma, podemos escrever o equilíbrio entre reagentes e as espécies no estado de transição como:

$$[N_r^{\ddagger}] + [N_p^{\ddagger}] = [N^{\ddagger}] = K^{\ddagger}[A][B] \tag{38}$$

e como as concentrações de $N_r^{\ddagger}$ e $N_p^{\ddagger}$ são iguais, podemos reescrever (38) da seguinte forma

$$[N_r^{\ddagger}] = K^{\ddagger}[A][B]/2 \tag{39}$$

Esta aproximação é denominada de a “hipótese do quase-equilíbrio” e é necessária para a formulação da TET.

Para calcularmos a velocidade resultante da reação, ou seja, a velocidade média com que as espécies passam pelo estado de transição sobre a barreira, é necessário considerarmos

$$\frac{dN}{dt}(reagentes \rightarrow produtos) = \frac{\delta N^{\ddagger}}{\delta t} \tag{40}$$

onde, o número de espécies no estado de transição por unidade de volume tendo velocidades entre v e v + dv em uma direção é representado por $\delta N^{\ddagger}$. O tempo médio δt para as espécies no estado de transição $\delta N^{\ddagger}$ cruzarem a barreira é igual à razão da pequena região divisora d pela velocidade média $\overline{v_s}$ com que as espécies

no estado de transição cruzam esta superfície, ou seja,

$$\delta t = \frac{d}{\overline{v_z}} \tag{41}$$

Substituindo-se a equação (41) em (40) obtemos,

$$\frac{dN}{dt} = \delta N^{\ddagger} \frac{\overline{v_z}}{d} \tag{42}$$

Pela equação (39), o número de espécies no estado de transição que cruzam a superfície divisora na direção dos produtos é a metade do número total de espécies no estado de transição $N^{\ddagger}$, isto é,

$$\delta N^{\ddagger} = \frac{N^{\ddagger}}{2} \tag{43}$$

o que nos permite reescrever a equação (42) como:

$$\delta N^{\ddagger} = \frac{N^{\ddagger}}{2} \frac{\overline{v_z}}{d} \tag{44}$$

Admitindo-se que no equilíbrio há uma distribuição de velocidades, a velocidade média com que as espécies no estado de transição movem-se em uma direção, por exemplo, de produtos para os reagentes, é

$$\overline{v_z} = \frac{\int_0^{\infty} v_z e^{(-\mu_z v_z^2/k_B T)}\, dv_z}{\int_0^{\infty} e^{(-\mu_z v_z^2/k_B T)}\, dv_z} = \left(\frac{2k_B T}{\pi \mu_z}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{45}$$

onde, μ_z é a massa reduzida para o movimento sobre a superfície divisora. Substituindo-se este valor na equação (38), temos

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N^{\ddagger}}{2}\left(\frac{2k_BT}{\pi\mu_s}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{d} \tag{46}$$

Da mecânica estatística, sabemos que a constante de equilíbrio pode ser expressa em termos das funções de partição como

$$K^{\ddagger} = \frac{N^{\ddagger}}{[A][B]} = \frac{Q^{\ddagger}_{total}}{Q_AQ_B}e^{-E_0/k_BT}[A][B] \tag{47}$$

onde, $Q^{\ddagger}_{total}$ é a função de partição por unidade de volume no equilíbrio na sua forma canônica para o estado de transição, Q_A e Q_B são as mesmas funções para os reagentes, e E_0 é a diferença de energia do nível mais baixo dos reagentes até o nível de energia mais baixo do estado de transição (veja figura 2). Combinando-se as equações (46) e (47), temos que a velocidade da reação pode ser expressa como

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{2k_BT}{\pi\mu_s}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{d}\frac{Q^{\ddagger}_{total}}{Q_AQ_B}e^{-E_0/k_BT}[A][B] \tag{48}$$

Na aproximação proposta por Eyring [19], Evans e Polanyi [20], em 1935, a função de partição para a coordenada da reação pode ser considerada como a função de partição de um movimento translacional. Como assumimos que os movimentos são separáveis, a função de partição total para o estado de transição é dada por

$$Q^{\ddagger}_{total} = Q_sQ^{\ddagger} \tag{49}$$

onde Q_s é a função de partição para o movimento na coordenada da reação e $Q^{\ddagger}$ é a

função de partição para todos os outros 3N – 1 graus de liberdade no estado de transição. A função de partição para o movimento translacional em uma dimensão para um sistema de comprimento δ é

$$Q_T = (2\pi\mu_r k_B T)^{1/2}\,\delta/h \tag{50}$$

Substituindo-se esta equação na expressão (49) e seu resultado na expressão (48) obtemos,

$$\frac{dN}{dt} = \frac{k_B T}{h}\frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/k_B T}[A][B] \tag{51}$$

Do capitulo anterior, sabemos que a equação de velocidade experimental para uma reação bimolecular é dada por

$$\frac{dN}{dt} = k[A][B] \tag{52}$$

o que, conseqüentemente, nos leva à expressão para a constante de velocidade de uma reação bimolecular do tipo A + B → Produtos,

$$k = \frac{k_B T}{h}\frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/k_B T} \tag{53}$$

Uma análise dimensional "precipitada" da equação (53) nos leva a inferir incorretamente a unidade de s^{-1} para a reação unimolecular. Para esclarecer esse ponto, o tratamento apropriado da unidade de k para esta situação é detalhadamente descrito no apêndice A.

2.3.2 FORMULAÇÃO TERMODINÂMICA DA TET

Na seção anterior, a constante de velocidade foi obtida em termos da diferença de energia total entre os reagentes e estado de transição envolvidos na reação. Outra maneira de escrevermos esta constante é expressando-a em função de algumas propriedades termodinâmicas. A equação (53) pode ser reescrita como,

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^{\ddagger} \tag{54}$$

onde $K_c^{\ddagger}$ é a constante de equilíbrio para a formação do estado de transição. Se a constante de equilíbrio for expressa em termos da energia livre de Gibbs molar padrão usando a relação de van t'Hoff

$$\Delta G_0^{\ddagger} = -RT \ln K_c^{\ddagger} \tag{55}$$

podemos reescrever (54) como

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_0^{\ddagger}/RT} \tag{56}$$

e se $\Delta G_0^{\ddagger}$ é dada em função da variação da entropia padrão e da variação da entalpia padrão, podemos ainda reescrever a constante de velocidade na forma abaixo.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta S_0^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H_0^{\ddagger}/RT} \tag{57}$$

As equações (56) e (57) nos mostram duas formas alternativas de expressarmos a constante de velocidade obtida pela teoria do estado de transição.

2.3.3 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO VARIACIONAL

Como discutido nas seções anteriores, a teoria do estado de transição clássica ou convencional nos fornece a constante de velocidade exata (no universo clássico). Deste modo, se uma trajetória reacional cruzar a superfície divisora em mais de uma vez, esta contribuição será computada no valor da constante de velocidade.

O efeito de recruzamento pode ser ilustrado na figura 3 para seis trajetórias esquemáticas. O lado esquerdo representa os reagentes e o lado direito representa os produtos, respectivamente. A linha sólida representa o estado de transição dividindo a superfície no ponto de sela e a linha tracejada representa um estado de transição alternativo. Podemos observar seis cruzamentos sobre o ponto de sela dos reagentes no sentido dos produtos. A teoria do estado de transição contabiliza todas as trajetórias, porém somente duas dessas trajetórias contribuem para o fluxo reativo. Assim, a constante de velocidade está superestimada em um fator de três.

Para minimizar este efeito, um estado de transição alternativo pode ser sugerido. Com dito anteriormente, a linha tracejada indica este estado de transição. Como podemos observar, para este estado de transição alternativo temos três cruzamentos na direção dos reagentes para os produtos, quando comparado com duas.

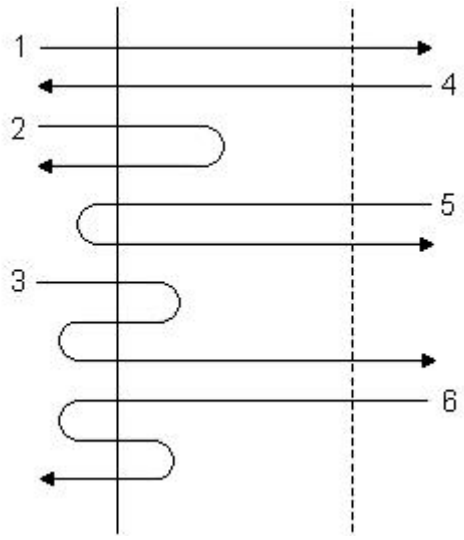

Figura 3. Esquema das trajetórias mostrando diferentes caminhos de cruzamento do estado de transição indicado pela linha sólida. A linha tracejada indica o estado de transição variacional.

Claramente podemos observar que pela teoria do estado de transição teríamos uma constante de velocidade 50% maior do que a constante baseada no estado de transição alternativo. Assim, podemos considerar diferentes posições para o estado de transição e calcular a constante de velocidade para cada uma delas. Este procedimento é conhecido como teoria do estado de transição variacional [22-24], onde busca-se um valor mínimo da constante em função da coordenada de reação. O mínimo na constante de velocidade canônica dada pela equação (53) é encontrado ao longo do caminho da reação, dado por

$$\frac{dk}{dq^{\ddagger}} = 0 \tag{58}$$

Como a constante de velocidade canônica está relacionada com a energia livre de Gibbs pela equação (56), a aplicação da teoria variacional canônica do estado de transição equivale a localizar um máximo na energia livre de Gibbs ao longo da coordenada da reação. Em particular, esta teoria tem se mostrado muito eficiente no cálculo de velocidades para reações sem barreiras energéticas, comportamento esse que é observado em reações envolvendo radicais.

Como neste trabalho o objetivo é estudar a reação do radical metila com nitrogênio atômico, a teoria do estado de transição variacional apresenta-se como a teoria cinética mais adequada na abordagem do problema do cálculo de constantes de velocidade sem barreira energética.

2.4 REAÇÕES UNIMOLECULARES

As reações unimoleculares são, em princípio, o tipo mais simples de reações elementares, pois envolvem a isomerização ou a decomposição de uma única molécula isolada. Para isto, é necessário que a molécula possua uma quantidade de energia suficiente para atingir uma configuração crítica que a leve aos produtos.

$$A \rightarrow A^{*} \rightarrow Produtos \tag{59}$$

No mecanismo proposto por Lindemann [25] para uma teoria térmica geral de reações unimoleculares, a energia que promove a reação é proveniente de colisões bimoleculares. Portanto, o processo ocorre em duas etapas com um pequeno espaço de tempo entre elas. De acordo com esses autores, o mecanismo para uma reação unimolecular pode ser escrito como:

$$A + M \xrightarrow{k_1} A^{*} + M \tag{60}$$

$$A^{*} + M \xrightarrow{k_{-1}} A + M \tag{61}$$

$$A^{*} \xrightarrow{k_2} Produtos \tag{62}$$

onde, A^{*} são as moléculas com energia suficiente para reagir e M é uma molécula qualquer podendo ser o próprio reagente A ou um gás inerte.

Supondo a aproximação do estado estacionário, a constante total para este mecanismo é dada por:

$$k = k_{uni}[A] = k_2[A^{*}] = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \tag{63}$$

Esta equação nos mostra a dependência da pressão na constante de velocidade unimolecular, sendo que a baixas pressões o regime é bimolecular, de primeira ordem em relação a M e para o reagente ou de segunda ordem somente para o reagente se $[A] = [M]$. Salientamos que a altas pressões, se $k_{-1}[M] \gg k_2$, a velocidade de ativação não limita a velocidade do processo global e o regime da reação passa a ser unimolecular.

2.4.1A TEORIA RRKM

A teoria RRKM (*Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus*) [22] é uma teoria do estado de transição microcanônica e tem como objetivo determinar a constante de velocidade de um processo unimolecular envolvendo um grupo de moléculas com uma determinada energia. Supõe-se o seguinte mecanismo:

$$A^* \xrightarrow{k(E)} A^{\ddagger} \rightarrow Produtos \tag{64}$$

sendo que A^* é o grupo de moléculas com energia E distribuída entre os vários estados vibracionais e rotacionais, $A^{\ddagger}$ é o estado de transição, o qual representa uma estrutura única entre as moléculas reagentes e produtos. Assim, a constante de velocidade dependente da energia é a constante de velocidade microcanônica da teoria do estado de transição dada por:

$$k(E) = \frac{G(E^{\ddagger})}{hN(E)} \tag{65}$$

onde $G(E^{\ddagger})$ é a soma de estados para os graus de liberdade ativos para a configuração crítica, que é o estado de transição, com energia total E, $N(E)$ é a densidade de estados para os graus de liberdade ativos dos reagentes.

A partir dos dados obtidos pela expressão da constante de velocidade RRKM em função da energia E (65), torna-se possível obter a constante de velocidade integrada sobre a distribuição energética na qual se encontram os sistemas, dada pela expressão:

$$k(T) = \frac{L^{\ddagger} Q_r^{\ddagger}}{h Q_r Q_v} \int_{E=E_0}^{\infty} \frac{G^{\ddagger}(E^*) e^{-\frac{E^*}{RT}}}{1 + k_a(E^*, J)/k_2[M]} dE \tag{66}$$

onde, $L^{\ddagger}$ é o fator de simetria, J é o número quântico de momento angular, k_2 é a constante de velocidade obtida pela teoria da colisão e E^* é a energia de ativação. Essa expressão é fundamental para o cálculo das constantes unimoleculares RRKM em função da temperatura e da pressão.

REFERÊNCIAS

[1] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, 2ª Edição, Dover, Nova York, 1990.

[2] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Nova York, 1999.

[3] A. Szabo, N. L. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, 1ª. Edição Revisada, Dover, Nova York, 1996.

[4] I. R. Levine, *Quantum Chemistry*, 5ª. Edição, Prentice-Hall, Nova Jersey, 2000.

[5] N. H. Morgon, K. Coutinho (Editores), *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.

[6] C. C. J. *Roothaan, New developments in molecular orbital theory*, Rev. Mod. Phys. **23**, 69-89 (1951).

[7] G. G. Hall, *The molecular orbital theory of chemical valency. VIII. Molecular structure in terms equivalent orbital,* Proc. Royal Soc. London Ser. A **205**, 541-552 (1951).

[8] T. H. Dunning Jr., *Gaussian basis set for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen.* J. Chem. Phys. **90**, 1007-1023 (1989).

[9] A. K. Wilson, T. Van Mourik, T. H. Dunning Jr., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon*, J. Mol. Struct. **388**, 339-349 (1996).

[10] D. Feller, *Application of systematic sequences of wave functions to the water dimer*, J. Chem. Phys. **96**, 6104-6114 (1992).

[11] D. Feller, *The use of systematic sequences of wave functions for estimating the complete-basis-set, full-configuration-interaction limit in water*, J. Chem. Phys. **98**, 7059-7071 (1993).

[12] K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the H + $H_2 \rightarrow H_2$ + H reaction*, J. Chem. Phys. **100**, 7410-7415 (1994).

[13] A. K. Wilson, *Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N_2, and H_2O*, Chem. Phys. Lett. **286**, 243-252 (1998).

[14] D. Feller, K. A. Peterson, W. A. de Jong, D. A. Dixon, *Performance of coupled cluster theory in thermochemical calculations of small halogenated compounds*, J. Chem. Phys. **118**, 3510-3522 (2003).

[15] J. Čížek, *Correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wave function components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods*, J. Chem. Phys. **45**, 4256-4266 (1966).

[16] J. Čížek, *Use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules,* Adv. Chem. Phys. 14, 35-89 (1969).

[17] T. J. Lee, P. R. Taylor, *A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods*, Int. J. Quant. Chem. **S23**, 199-207 (1989).

[18] D. L. Chapman e L. K. Underhill, *Interaction of chlorine and hydrogen. The influence of mass*, Trans. Chem. Soc. **103**, 496-508 (1913).

[19] H. Eyring*, Activated complex in chemical reactions*, J. Chem. Phys. **3**, 107-115 (1935).

[20] M. G. Evans e M. Polyani, *Application of the transition-state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution*, Trans. Faraday Soc. **31**, 875-894 (1935).

[21] E. Wigner, *The transition-state method*, Trans. Faraday Soc. **34**, 29-41 (1938).

[22] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall Inc., Nova Jersey, 1989.

[23] K. L. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3ª Edição , HarperCollins Publisher, Nova York, 1987.

[24] D. A. McQuarrie e J. D. Simon, *Physical Chemistry: A molecular Approach,* University Science Books, Califórnia, 1997.

[25] F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc*. **17**, 598-606 (1922).

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capitulo, iniciaremos uma discussão detalhada dos resultados obtidos neste trabalho. Comparações com dados de trabalhos experimentais e teóricos também serão efetuados com o objetivo de analisar a potencialidade de métodos de alto nível de correlação eletrônica para a descrição de superfícies de energia potencial, bem como a utilização desses dados para a caracterização cinética de reações químicas.

Inicialmente, discutiremos a exploração da superfície de energia potencial tripleto $^3[H_3, N, C]$, realizada neste trabalho, através da caracterização detalhada de cada um dos pontos estacionários encontrados. Em seguida, um tratamento cinético apropriado, baseado nesses valores será amplamente discutido.

3.1SUPERFÍCIE TRIPLETO DE ENERGIA POTENCIAL

Neste trabalho, os cálculos de otimização de geometria e de freqüências vibracionais harmônicas foram realizados utilizando a metodologia *coupled cluster* com excitações simples e duplas e com um tratamento perturbativo das triplas conectadas, CCSD(T) [1-2]. Para isso, utilizou-se a série de conjuntos de bases consistentes na correlação cc-pV*n*Z (*n* = D, T e Q) [3] e uma extrapolação para o limite de base completa utilizando as equações (24) e (25) mostradas no capitulo 2. Com o objetivo de melhorar os resultados obtidos no cálculo de freqüências vibracionais harmônicas, procurou-se estimar as constantes de anarmonicidade no nível de cálculo MP2/cc-pVTZ e as incluí-las nos resultados obtidos no nível de calculo CCSD(T)/CBS.

A estimativa do diagnóstico T_1 [4], que reflete o caráter mono ou multiconfiguracional da função de onda *coupled cluster* para a descrição do sistema, foi calculada usando o método CCSD/cc-pVTZ. A conexão dos mínimos e estado de transição foi verificada através do estudo IRC (*intrinsic reaction coordinate*) [5-6] utilizando o nível de cálculo CCSD/cc-pVTZ. Em todos os cálculos de estrutura eletrônica foi utilizado o pacote de programas GAUSSIAN 03 [7], implementado nos recursos computacionais do grupo.

A colisão entre o nitrogênio em seu estado fundamental (^4S) e o radical metila ($^2A_2$”) pode gerar duas possíveis superfícies de energia potencial, uma tripleto e outra quinteto. Neste estudo, nos restringimos à superfície tripleto de energia potencial por tratar-se de um estado eletrônico energeticamente bem mais estável em relação à superfície quinteto.

Na superfície $^3[H_3, N, C]$, uma análise minuciosa dos pontos de mínimos e estados de transição encontrados foi realizada, bem como da conexão entre eles através do cálculo da coordenada intrínseca da reação. Uma descrição energética dos passos envolvidos no mecanismo e uma análise do espectro vibracional de cada um dos estados foram também realizadas.

Para esta superfície de energia potencial, foram encontrados sete pontos estacionários, sendo quatro mínimos e três estados de transição. A caracterização desses mínimos e estados de transição foi feita através da análise das freqüências vibracionais harmônicas.

A figura 4 apresenta um panorama geral das energias relativas e das estruturas caracterizadas nesta superfície de energia potencial. As geometrias foram otimizadas no nível CCSD(T)/cc-pV*n*Z (*n* = D, T e Q) e, a seguir, uma extrapolação para o limite de base completa CBS foi realizada; esses dados serão discutidos detalhadamente nas seções seguintes. Por ser conveniente, usaremos neste texto a notação VDZ, VTZ e VQZ para indicar os dados obtidos com as bases cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ, respectivamente.

De antemão, destacamos que utilizaremos os dados extrapolados segundo o modelo misto exponencial/gaussiana dado pela equação (24) no capitulo 2. Resultados com o outro método de extrapolação CBS, dado pela equação (25), serão detalhados na seção 3.1.5.

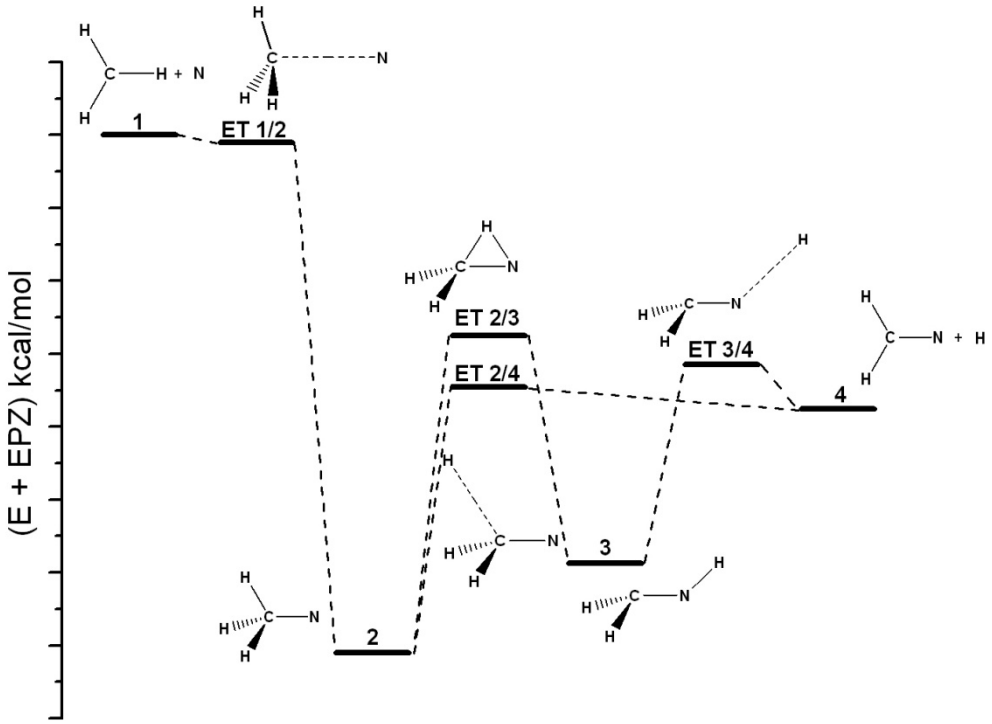

Figura 4. Perfil energético e estruturas moleculares para os pontos estacionários da SEP tripleto para a reação N+CH_3.

O estado de transição ET 1/2 não é considerado um ponto estacionário usual nessa superfície de energia potencial e suas características estão detalhadas nas seções seguintes, juntamente com a análise de cada um dos passos ilustrados na figura 4.

A tabela 2 lista uma coleção de energias absolutas obtidas para todos os pontos estacionários caracterizados nessa superfície de energia potencial no nível CCSD(T)/V*n*Z (*n* = D, T e Q), bem como uma extrapolação desses valores para o limite de base completa. Mais especificamente, nela são apresentados os valores para as energias eletrônicas, energias eletrônicas incluindo a correção do ponto-zero, energias eletrônicas incluindo a correção do ponto-zero e correção térmica a 298,15 K, a entalpia e energia livre de Gibbs, ambas a 298,15 K. Para todos os resultados energéticos encontrados, observa-se uma tendência de convergência desses valores com o aumento da base, sendo o valor extrapolado uma estimativa do valor exato para a metodologia usada, CCSD(T).

Tabela 2. Energias totais, entalpias e energias livre de Gibbs +94 (em u.a.)

	N + CH_3	NCH_3	H_2CNH	H_2CN + H	HCN + H_2	ET 1/2	ET 2/4	ET 2/3	ET 3/4
CCSD(T)/ VDZ									
E[a]	–0,194833	–0,296525	–0,268702	–0,233265	–0,183659	–0,197213	–0,227571	–0,217263	–0,221424
E[a] + EPZ	–0,165281	–0,259373	–0,233064	–0,208091	–0,161185	–0,166671	–0,200485	–0,185761	–0,194013
E[a] + EPZ a 298 K	–0,160710	–0,256401	–0,229901	–0,203742	–0,155950	–0,162414	–0,197042	–0,182728	–0,190691
H a 298 K	–0,158822	–0,255457	–0,228957	–0,201853	–0,154062	–0,161469	–0,196097	–0,181783	–0,189746
G a 298 K	–0,198515	–0,281580	–0,256259	–0,240354	–0,194834	–0,191122	–0,224088	–0,208957	–0,217362
CCSD(T)/ VTZ									
E[a]	–0,275684	–0,387509	–0,364113	–0,322678	–0,271673	–0,277994	–0,318588	–0,311187	–0,312885
E[a] + EPZ	–0,245903	–0,350302	–0,328425	–0,297411	–0,249011	–0,247313	–0,291455	–0,279600	–0,285445
E[a] + EPZ a 298 K	–0,241415	–0,347336	–0,325241	–0,293069	–0,243780	–0,243091	–0,287994	–0,276573	–0,282109
H a 298 K	–0,239527	–0,346392	–0,324296	–0,291180	–0,241892	–0,242147	–0,287050	–0,275629	–0,281164
G a 298 K	–0,279041	–0,372476	–0,351596	–0,329638	–0,282571	–0,271780	–0,315050	–0,302762	–0,308785
CCSD(T)/VQZ									
E[a]	–0,297272	–0,413637	–0,391806	–0,349152	–0,297377	–0,299607	–0,345503	–0,338217	–0,340002
E[a] + EPZ	–0,267457	–0,376414	–0,356122	–0,324026	–0,274749	–0,268991	–0,318219	–0,306630	–0,312979
E[a] + EPZ a 298 K	–0,262976	–0,373449	–0,352933	–0,319678	–0,269516	–0,264606	–0,314803	–0,303602	–0,309547
H a 298 K	–0,261087	–0,372505	–0,351989	–0,317790	–0,267628	–0,263762	–0,313858	–0,302658	–0,308603
G a 298 K	–0,300586	–0,398580	–0,379287	–0,356249	–0,308301	–0,293622	–0,341779	–0,329784	–0,336374
CCSD(T)/CBS									
E[a]	–0,309064	–0,428147	–0,407222	–0,363950	–0,311703	–0,311417	–0,360544	–0,353235	–0,355164
E[a] + EPZ	–0,279233	–0,390915	–0,371541	–0,338924	–0,289105	–0,280850	–0,333160	–0,321651	–0,328425
E[a] + EPZ a 298 K	–0,274754	–0,387950	–0,368349	–0,334571	–0,283271	–0,276353	–0,329775	–0,318622	–0,324928
H a 298 K	–0,272864	–0,387006	–0,367406	–0,332684	–0,281983	–0,263762	–0,328829	–0,317678	–0,323985
G a 298 K	–0,312359	–0,413077	–0,394703	–0,371145	–0,322655	–0,293622	–0,356696	–0,344801	–0,351857

[a] energia total a 0 K

A tabela 3 apresenta os valores esperados do operador S^2, $\langle S^2 \rangle$. Esses valores são úteis para se determinar o grau da contaminação de spin na função de onda. Também foram calculados valores para o diagnóstico τ_1, listados na tabela 2, que reflete a importância ou não dos efeitos de correlação eletrônica não-dinâmica na função de onda. De acordo com o estudo realizado por Lee e Taylor [8], lembramos que esses valores não devem ser muito maiores do que 0,02.

Os valores de $\langle S^2 \rangle$ para todos os pontos estacionários ficaram próximos dos valores teóricos exatos, indicativos de uma baixa contaminação de spin na função de onda dessas espécies. De um modo geral, esses valores variam pouco com o aumento da base. O estado de transição ET 2/4 e o produto H_2CN apresentaram os maiores valores de contaminação de spin, porém esses resultados ainda encontram-se dentro de uma faixa de valores aceitável.

Tabela 3. Valores esperados do operador S^2 e diagnóstico τ_1

.Sistema	$\langle S^2 \rangle$				Diagnóstico τ_1
	VDZ	**VTZ**	**VQZ**	**Teórico**	**VTZ**
N (^{4}S)	3,75	3,76	3,75	3,75	0,005
CH_3 ($^2A_2$")	0,76	0,76	0,76	0,75	0,008
NCH_3 ($^3A_1$)	2,02	2,02	2,02	2,00	0,014
H_2CNH	2,01	2,01	2,02	2,00	0,019
H_2CN	0,99	0,95	0,95	0,75	0,036
^{3}HCN	2,01	2,13	2,11	2,00	0,029
ET 2/3	2,06	2,06	2,06	2,00	0,021
ET 2/4	2,30	2,27	2,27	2,00	0,036
ET 3/4	2,12	2,10	2,09	2,00	0,036
H_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,005
H	0,75	0,75	0,75	0,75	0,000

Os valores do diagnóstico τ_1 calculados apresentaram-se próximos de 0,02

para todas as espécies, valores esses indicativos que o método *coupled-cluster* é apropriado para o estudo desses sistemas. Para as espécies $N(^4S)$, CH_3 ($^2A_2$") e NCH_3 os valores encontrados foram 0,005; 0,008; 0,014, respectivamente. Todos os valores para o diagnóstico τ_1 foram obtidos no nível CCSD/VTZ de calculo.

Para melhor apresentar e discutir os resultados deste estudo, nas seções que se seguem, procuramos apresentar uma análise detalhada de cada uma das reações elementares que compõem o mecanismo global proposto para a reação do radical metila com o nitrogênio atômico. De forma sistemática, serão analisadas as seguintes reações elementares:

$$N(^4S) + CH_3\ (^2A_2") \rightarrow [ET\ 1/2] \rightarrow NCH_3\ (^3A_1)$$
$$NCH_3\ (^3A_1) \rightarrow [ET\ 2/4] \rightarrow H_2CN\ (^2B_2) + H$$
$$NCH_3\ (^3A_1) \rightarrow [ET\ 2/3] \rightarrow H_2CNH\ (^3A")$$
$$H_2CNH\ (^3A") \rightarrow [ET\ 3/4] \rightarrow H_2CN + H$$

3.1.1 O CANAL DE ENTRADA: $N(^4S) + CH_3\ (^2A_2") \rightarrow NCH_3\ (^3A_1)$

Considerando o canal de entrada como a colisão de um átomo de nitrogênio em seu estado fundamental com o radical metila, observou-se que o radical metilnitreno, NCH_3, é formado sem a passagem por um estado de transição convencional, ou seja, livre de qualquer barreira energética.

A tabela 4 lista os parâmetros geométricos encontrados para o radical metila e a tabela 5 mostra os valores para o intermediário mais estável desta superfície. Além desses resultados, dados experimentais e teóricos desses parâmetros também estão descritos nessas tabelas.

Tabela 4. Geometria de equilíbrio para o radical metila (CH_3). Distâncias em Á e ângulos em graus.

	CCSD(T)				MP2[a]	DFT/B3LYP[a]	
	VDZ	**VTZ**	**VQZ**	**CBS**	**VTZ**	**VTZ**	**Exp[b].**
rCH	1,095	1,079	1,078	1,078	1,074	1,078	1,079[a]

[a] Referência [9]

[b] Referência [10]

Para o radical metila, observou-se uma diminuição da ligação entre o carbono e o hidrogênio com o aumento da base, sendo que o resultado VQZ praticamente atinge o limite de convergência do método *coupled cluster*. Note que a diferença entre o valor VDZ e CBS para este radical é de 0,017 Å, ou seja, o valor VDZ superestima em quase 2% o resultado extrapolado. Relativamente ao valor experimental, o valor CBS difere em apenas 0,001 Å, resultado de uma descrição acurada para este sistema. Como seria de se esperar comparados com o trabalho teórico mais recente realizado por Cimas e Largo [9], observa-se que seus melhores resultados não diferem muito nem do experimental nem do melhor resultado obtido neste trabalho, pois o radical metila não apresenta grandes dificuldades em ser caracterizado teoricamente.

Tabela 5. Geometria de equilíbrio para o metilnitreno (NCH_3). Distâncias em Å e ângulos em graus.

	CCSD(T)				**MP2[a]**	**DFT/B3LYP[a]**	
	cc-pVDZ	**cc-pVTZ**	**cc-pVQZ**	**CBS_{D-Q}**	**cc-pVTZ**	**cc-pVTZ**	**Exp[b].**
rCH	1,111	1,097	1,096	1,096	1,093	1,100	1,090[c]
rCN	1,440	1,427	1,421	1,417	1,420	1,409	1,411
∠HCH	108.44	108.44	108,46	108,47			106,68
∠HCN	110,49	110,48	110,46	110,45	110,4	111,0	

[a] Referência [9]

[b] Referência [11]

[c] Distância CH fixada em 1,09 Å.

No caso do radical metilnitreno, a distância C−H apresenta um comportamento semelhante ao observado para o radical metila. Relativamente à distância CH na metila, note que há um aumento de 0,018 Å nessa distância no metilnitreno, tendência essa coerente com os valores experimentais. O valor CCSD(T)/CBS encontrado para a ligação CN no radical metilnitreno é 1,417 Å, um pouco mais curta que a encontrada para a metilamina (1,471 Å) [12]. Como se sabe, a ligação entre o carbono e o nitrogênio na metilamina (H_3C-NH_2) é uma ligação simples, o que mostra que a descrição encontrada neste trabalho para o metilnitreno

indica que a distância de equilíbrio entre os dois elementos, carbono e nitrogênio, apresenta um caráter de ligação simples, relativamente à ligação dupla (1,273 Å) observada experimentalmente em $H_2C=NH$ [17].

É interessante observar que os dados estruturais para o metilnitreno ilustram mais claramente a tendência de convergência dos parâmetros geométricos com o aumento na dimensão da base. Vale também chamar a atenção para a excelente concordância (acidental) da distância CN obtida como método DFT/B3LYP/VTZ; chamamos de acidental, pois a incompleteza da base e a inclusão de correlação eletrônica têm erros em direções opostas.

Chamamos também a atenção para a diferença de cerca de 2º entre o resultado teórico descrito neste estudo e o experimental para o ângulo ∠HCH. Considerando o alto nível do cálculo CCSD(T)/CBS, é bem provável que o valor experimental deva ser reexaminado. Para o ângulo ∠HCN, o resultado mais acurado deste trabalho foi de 110,45º sendo que não há parâmetro experimental para eventuais comparações.

No que diz respeito às quantidades energéticas, a tabela 6 lista os valores da energia total, da entalpia e energia livre de Gibbs relativamente ao canal de entrada $N(^4S)$ + CH_3 ($^2A_2''$) para essa etapa da reação. Baseada nesses dados, a figura 5 ilustra o perfil energético encontrado nos níveis de cálculo CCSD(T)/V*n*Z (n = D,T e Q). Mais detalhadamente, as figuras 5 (a), (b), (c) e (d) ilustram os resultados encontrados fazendo-se uso do conjunto de bases atômicas do tipo VDZ, VTZ, VQZ e valores extrapolados CBS, respectivamente.

Como mencionado anteriormente, a reação direta entre nitrogênio atômico e o radical metila tem como produto o radical metilnitreno, sem qualquer tipo de barreira energética. Perfis energéticos apresentando este comportamento são comuns em reações bimoleculares envolvendo radicais.

Nessa forma, a aplicação da teoria do estado de transição não é possível devido à ausência de uma estrutura de transição entre os dois mínimos. Para contornar o problema, recorremos à aplicação da teoria do estado de transição variacional e uma estrutura de transição variacional pode ser encontrada através de

um máximo na energia livre de Gibbs em função da coordenada de reação.

Tabela 6. Energia total, entalpia e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) a 298,15 K relativas ao canal de entrada N(^{4}S) + CH_3 ($^2A_2$") para as espécies NCH_3 ($^2A_2$") e ET 1/2 .

	NCH_3 ($^3A_1$)						
	CCSD(T)				**DFT/B3LYP[a]**	**CCSD(T)[a]**	**G2[b]**
	VDZ	**VTZ**	**VQZ**	**CBS_{D-Q}**	**CBS_{D-Q}**	**VTZ**	
ΔE	–60,05	–66,47	–69,32	–71,03	–76,4	–65,7	–73,2
ΔH	–60,64	–67,06	–69,92	–71,63			
ΔG	–52,12	–58,63	–61,49	–63,20			
	ET 1/2						
	CCSD(T)						
	VDZ	**VTZ**	**VQZ**	**CBS_{D-Q}**			
$\Delta E^{\ddagger}$	–1,07	–1,05	–1,02	–1,00			
$\Delta H^{\ddagger}$	–1,66	–1,64	–1,68	–1,70			
$\Delta G^{\ddagger}$	4,64	4,56	4,37	4,25			

[a] Incluindo EPZ a MP2/cc-pVTZ, Referência [9]

[b] Incluindo EPZ a DFT/B3LYP/cc-pVTZ, Referência [9]

Como o canal de entrada para esta reação envolve a colisão de uma espécie atômica com o átomo central do radical, escolheu-se a distância entre o átomo de carbono e o átomo de nitrogênio como sendo a coordenada da reação.

Para uma melhor compreensão do primeiro passo que envolve a reação elementar N + CH_3 → [ET 1/2] → NCH_3 ($^2A_2$"), traçamos também um perfil da energia livre de Gibbs para estes três primeiros pontos estacionários, que pode ser visualizado na figura 6. Nessa ilustração, o estado de transição variacional foi caracterizado através do máximo na energia livre de Gibbs em função da coordenada da reação, ou seja, a distância CN.

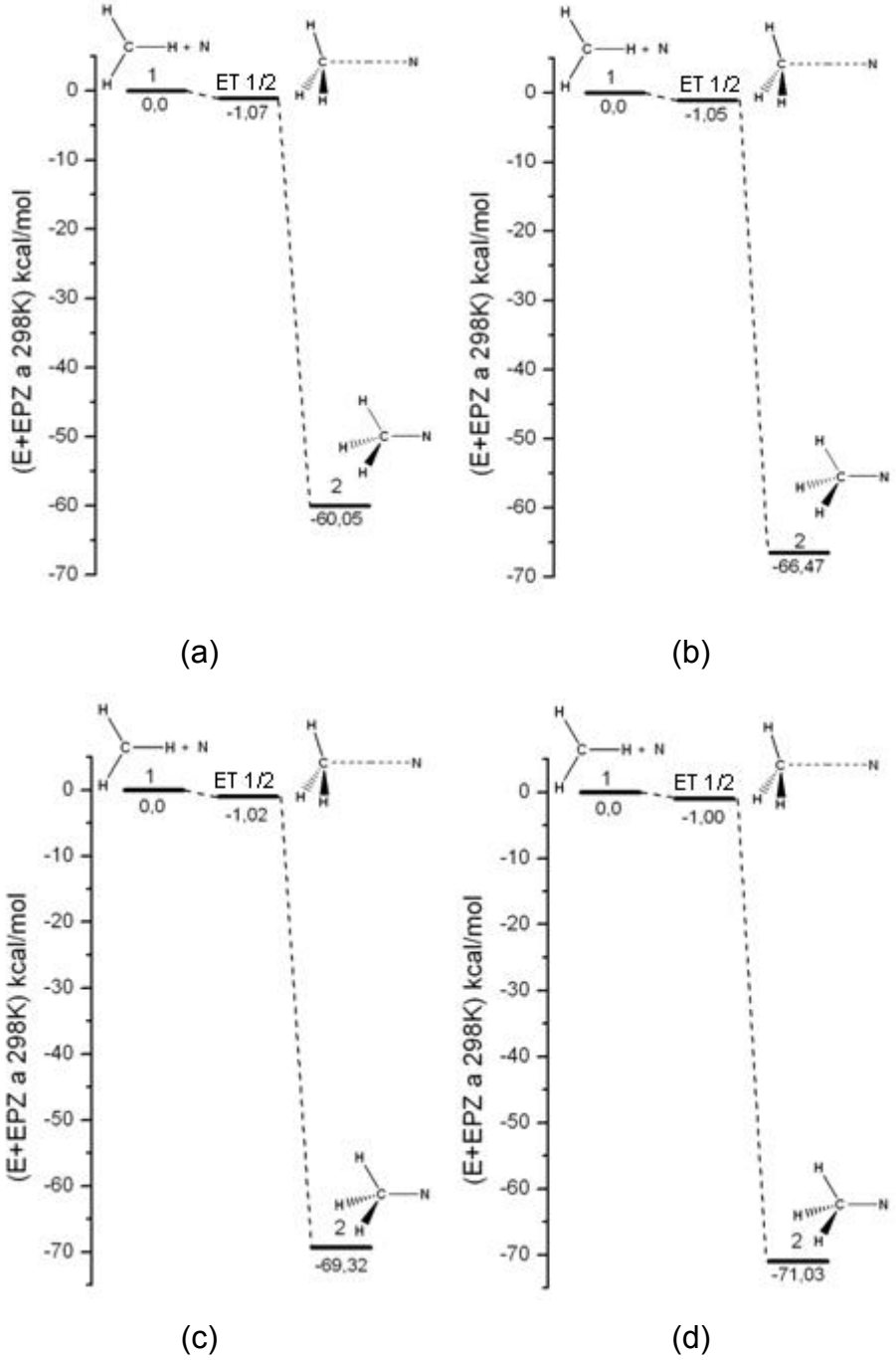

Figura 5. Perfil energético para o passo N(^{4}S) + CH_3 ($^2A_2''$) → [ET 1/2] → NCH_3 ($^3A_1$) obtido nos níveis de cálculo (a) CCSD(T)/VDZ, (b) CCSD(T)/VTZ, (c) CCSD(T)/VQZ e (d) CCSD(T)/CBS

Dados relativos à energia, entalpia e energia livre de Gibbs a 298,15 K para o primeiro passo da reação são apresentados na tabela 6. Deve-se notar que para todas essas grandezas energéticas há uma tendência de convergência, e um aumento dessas grandezas com o aumento na dimensão da base.

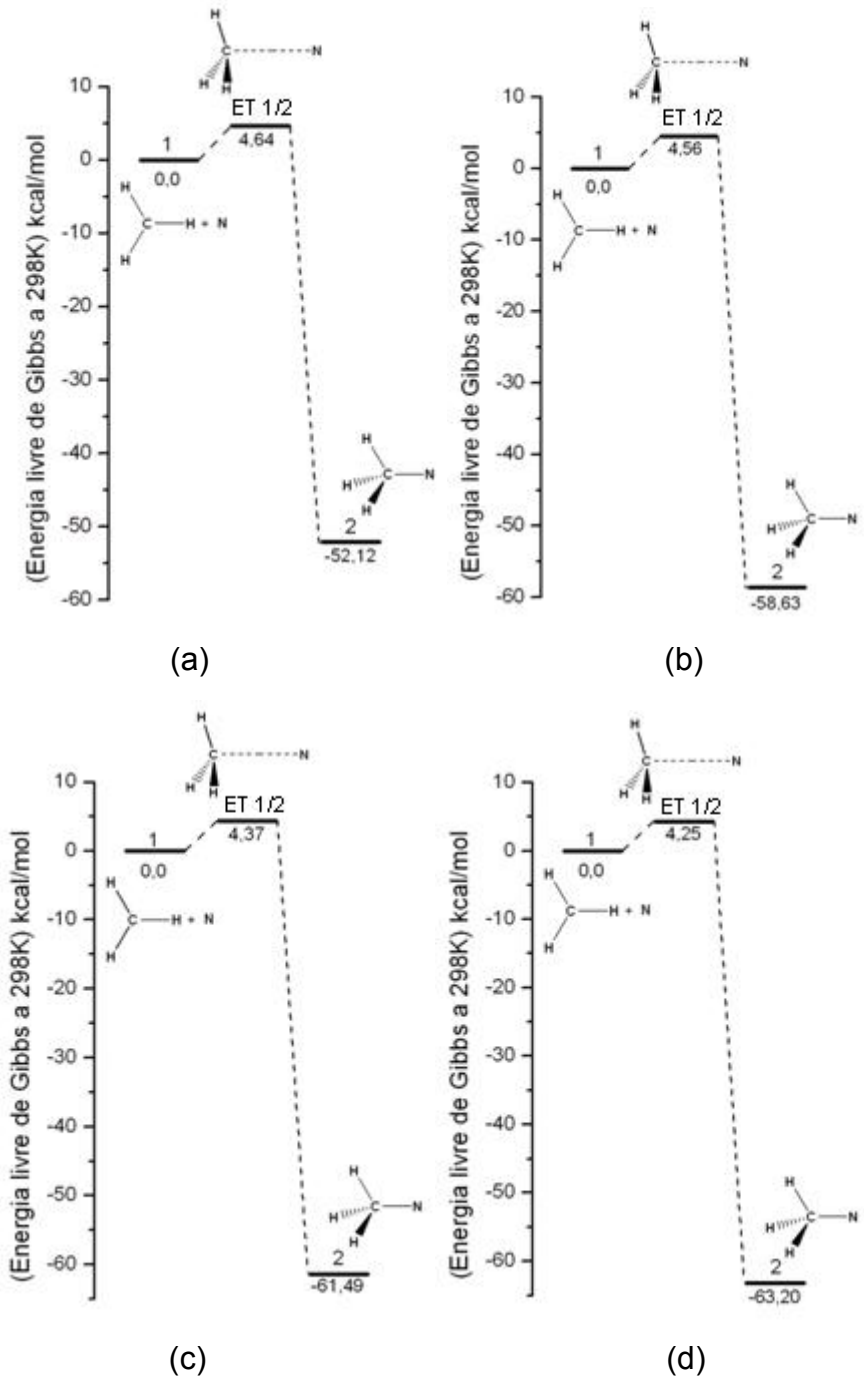

Figura 6. Perfil da energia livre de Gibbs para o passo $N(^4S) + CH_3\ (^2A_2'') \rightarrow [ET\ 1/2] \rightarrow NCH_3$ obtido nos níveis de cálculo (a) CCSD(T)/VDZ, (b) CCSD(T)/VTZ, (c) CCSD(T)/VQZ e (d) CCSD(T)/CBS.

Quanto à variação energética com a mudança da base, nota-se que para as bases VTZ, VQZ e extrapolado CBS, a estabilidade do metilnitreno aumenta de 10,7; 15,4 e 18,3 %, comparativamente aos valores DZ. Isso ilustra o cuidado que se deve

tomar ao se analisar resultados para sistemas maiores obtidos com a base VDZ e mesmo VTZ.

Comparando os valores das energias com os resultados obtidos por Cimas e Largo, observou-se que, para o metilnitreno, o resultado CCSD(T)/CBS deste estudo é cerca de 7% maior relativamente ao resultado obtido com DFT/B3LYP/CBS (–76,4 kcal/mol). Notou-se também, que para seu melhor resultado utilizando CCSD(T)/VTZ, porém com geometrias otimizadas a DFT/B3LYP/VTZ, ele difere em 0,7 kcal/mol do resultado obtido neste trabalho utilizando o mesmo nível de cálculo CCSD(T)/VTZ, porém com otimização total.

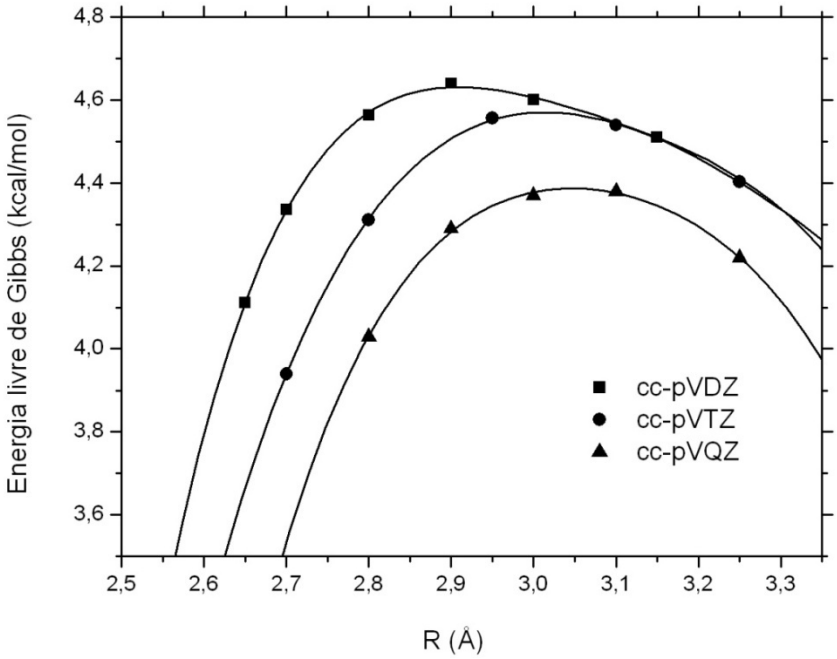

Figura 7. Energia livre de Gibbs relativa ao canal de entrada em função da distância N—C para a reação CH_3 + N(^{4}S) levando ao intermediário NCH_3 utilizando (■) CCSD(T)/VDZ, (●) CCSD(T)/VTZ e (▲)CCSD(T)/VQZ.

Salientamos que para todos esses valores de energia estão incluídas a energia do ponto-zero e a correção térmica a 298,15 K. O melhor valor estimado para a entalpia desse passo da reação foi de –71,63 kcal/mol.

As figuras 6 (a), (b), (c) e (d) ilustram os perfis de energia livre de Gibbs fazendo-se uso do conjunto de bases atômicas do tipo VDZ, VTZ, VQZ e valores

extrapolados CBS. Os valores para o máximo de energia livre de Gibbs foram encontrados pelo método variacional. Este resultado pode ser visualizado com maiores detalhes na figura 7. Neste esquema, podemos observar a variação da energia livre de Gibbs em função da coordenada de reação, aqui estipulada como a distância CN, para as diferentes abordagens de cálculos. Para cada um dos pontos fixou-se a distância CN e otimizou-se os demais parâmetros estruturais. É evidente pela análise da figura 9 que a energia livre de Gibbs diminui com o aumento da base e que o máximo de cada curva desloca-se para uma maior distância de ligação entre o carbono e o nitrogênio.

Tabela 7. Parâmetros geométricos para o estado de transição ET 1/2. Distâncias em Å e ângulos em graus.

CCSD(T)	VDZ	VTZ	VQZ	CBS
rCH	1,095	1,079	1,079	1,078
rCN	2,900	2,950	3,013	3,054
∠HCN	92,30	91,36	90,77	90,40

A tabela 7 lista as “geometrias de equilíbrio” otimizadas para os máximos das curvas representados na figura 9. Para este estado de transição, ET 1/2, a distância CH é idêntica aos valores obtidos para o radical metila. A distância entre carbono e nitrogênio, como mencionado anteriormente, aumenta com o aumento da base e, para os dados CBS, este valor é cerca de 5% maior que o valor obtido para VDZ. O ângulo HCN aproxima-se dos 90º à medida que o átomo de nitrogênio se afasta da metila, ou seja, quanto mais distante o átomo de nitrogênio permanecer da metila, mais identidade dos fragmentos este estado de transição adquire.

A tabela 8 apresenta os resultados das freqüências vibracionais harmônicas calculadas no nível de cálculo CCSD(T)/VnZ para os mínimos e estado de transição da primeira etapa desta reação. Para efeito de comparação com resultados experimentais, correções anarmônicas obtidas no nível de cálculo MP2/VTZ foram adicionadas aos resultados CCSD(T)/CBS.

Tabela 8. Freqüências vibracionais (em cm^{-1}). Os valores experimentais referem-se às freqüências fundamentais.

	Modos Normais					
	CH_3					
	(a_2")	(e')	(a_1')	(e')		
VDZ	403	1411	3121	3314		
VTZ	497	1426	3120	3301		
VQZ	508	1423	3123	3305		
CBS	511	1420	3125	3309		
	688	*1390*	*3012*	*3169*		
Exp.[b]	(580)	(1384)	(3002)	(3184)		
	NCH_3					
	(e)	(a_1)	(a_1)	(e)	(a_1)	(e)
VDZ	958	1040	1377	1430	2980	3067
VTZ	972	1046	1388	1443	2973	3048
VQZ	972	1054	1390	1441	2971	3048
CBS	972	1060	1391	1439	2971	3048
	952	*1040*	*1358*	*1396*	*2856*	*2900*
Exp.[c]	(903)	(1040)	(1490)	(1349)	(2989)	(2943)
	ET 1/2					
	(a_1)	(e)	(a_2)	(e)	(a_1)	(e)
VDZ	146*i*	189	459	1410	3120	3313
VTZ	140*i*	185	525	1426	3119	3330
VQZ	134*i*	167	530	1423	3123	3305
CBS	130*i*	155	531	1420	3125	3309

[a] Valores em itálico incluem contribuições anarmônicas derivadas do cálculo no nível MP2/VTZ

[b] Referência [12]

[c] Referência [13]

Para o radical metila observou-se uma boa concordância dos resultados CBS com correção anarmônica e os resultados experimentais. Para os dois modos degenerados (e') desse sistema observou-se 1390 e 3169 cm^{-1} com correção de anarmonicidade a MP2/VTZ, o que mostra uma diferença de 0,43 e 0,47% do valor encontrado experimentalmente.

O modo vibracional (a_1) para o radical metilnitreno tem uma freqüência de 1060 cm^{-1} calculado a CCSD(T)/CBS sem a correção de anarmonicidade. Adicionando-se esta correção verifica-se uma excelente concordância com o valor encontrado experimentalmente (1040 cm^{-1}). Para os dois modos degenerados dessa molécula (1396 e 2900 cm^{-1}), observou-se 45 e 43 cm^{-1} de diferença para com os valores experimentais respectivamente. Essas freqüências vibracionais referem-se respectivamente ao deformação do ângulo HCH e ao estiramento antissimétrico CH.

Apesar de não ser um estado de transição convencional, para ET 1/2 observou-se que as freqüências são compostas por sua maioria pelas freqüências vibracionais de uma metila, já que o nitrogênio encontra-se afastado do átomo de carbono. Observou-se também que este sistema apresenta uma freqüência vibracional imaginária, que o caracteriza como ponto de sela primário.

3.1.2A TRANSFORMAÇÃO DO METILNITRENO

Após a primeira etapa dessa reação, que leva à formação do intermediário mais estável na SEP $^3[H_3, C, N]$, o passo seguinte é examinar as possíveis formas de isomerização do metilnitreno. Para este caso, foram investigadas duas possibilidades de transformação deste intermediário, uma delas é a eliminação de um dos hidrogênios ligado ao carbono e, a outra possibilidade, é a transferência de um dos hidrogênios do carbono para o nitrogênio.

Inicialmente, vamos considerar o primeiro caso, onde temos uma isomerização do metilnitreno pela saída de um dos hidrogênios onde o produto formado é H_2CN + H, segundo a seguinte equação:

$$NCH_3\ (^3A_1) \rightarrow [ET\ 2/4] \rightarrow H_2CN\ (^2B_2) + H$$

Os dados estruturais, energéticos e espectroscópicos do radical metilnitreno já foram detalhadamente discutidos na seção 3.1.1, portanto, nesta seção, abordaremos os resultados obtidos na caracterização do estado de transição ET 2/4 e do produto H_2CN + H. As geometrias de equilíbrio para o H_2CN estão listadas na tabela 9 e a tabela 10 apresenta as geometrias encontradas para o estado de transição ET 2/4.

Tabela 9. Geometria de equilíbrio para o H_2CN ($^2B_2$). Distâncias em Å e ângulos em graus.

	CCSD(T)				MP2[a]	DFT/B3LYP[a]	
	VDZ	**VTZ**	**VQZ**	**CBS_{D-Q}**	**VTZ**	**VTZ**	**Exp[b].**
rCH	1,110	1,095	1,095	1,095	1,093	1,097	1,106
rCN	1,265	1,251	1,247	1,245	1,213	1,238	1,270
∠HCN	121,44	121,22	121,17	121,14	121,2	121,6	118,0

[a] Referência [9]

[b] Referência [14]

A tendência de convergência sistemática com o aumento da extensão da base de todos os parâmetros estruturais calculados para o H_2CN neste trabalho é facilmente visualizada na tabela 9. Para os valores encontrados da distância CH no H_2CN no nível CCSD(T)/CBS obteve-se um valor de 1,095 Å, o qual subestima o resultado experimental em 0,011 Å. Note que os dados MP2 de Cimas e Largo são os que mais pobremente descrevem as distâncias CH e CN. Em um trabalho distinto, Gonzalez e Schlegel [15] descreveram teoricamente a estrutura do H_2CN utilizando HF/6-31G** e UMP2(full)/6-31G** e verificaram que a ligação entre carbono e hidrogênio nessa estrutura é 1,083 e 1,091 Å, respectivamente, resultados esses inferiores aos mostrados na tabela 9.

A distância da ligação entre carbono e nitrogênio apresentou valores mais significativos em relação a outras metodologias empregadas quando comparada ao resultado experimental. Neste trabalho, esta ligação convergiu para o valor de 1,245 Å com o aumento no tamanho da base. O valor estimado CCSD(T)/CBS subestima em 0,025 Å o valor experimental, porém esse resultado é mais confiável e preciso

que os valores DFT/B3LYP/6-311G** (1,241 Å) e DFT/MPW1PW91/6-311G** (1,239) calculados por Hadjebar *et al.* [16]. Como já afirmado antes, a estimativa MP2/VTZ, apresentada na tabela 9, não descreve de forma acurada os valores para a distância CH e para a distância CN, sendo que esses resultados diferem em 0,013 e 0,057 Å do valor experimental, respectivamente.

No presente trabalho, o ângulo ∠HCN na estrutura H_2CN praticamente reproduziu os valores obtidos em outros trabalhos teóricos. Na descrição CCSD(T)/CBS para esse parâmetro estrutural o valor calculado foi de 121,14º, e os valores obtidos por Cimas e Largo são 121,2º e 121,6º para MP2/VTZ e DFT/B3LYP/VTZ, respectivamente.

O estado de transição ET 2/4 é a estrutura pela qual o metilnitreno passa para a formação de H_2CN + H. Uma caracterização acurada desse ponto na SEP é um passo importante na descrição teórica dessa reação química, pois uma boa descrição da altura da barreira de ativação se reflete diretamente nos resultados cinéticos, conforme visto anteriormente no capitulo 2. Dessa forma, o uso de uma metodologia de alto nível com relação à correlação eletrônica, como a usada neste trabalho, bem como o uso de bases extensas com o objetivo de se atingir o limite exato do método, tornam-se essenciais na descrição detalhada desses aspectos.

Para uma análise mais completa, a tabela 10 traz os parâmetros estruturais calculados neste trabalho e aqueles obtidos por Hadjebar *et al.* [16] utilizando dois funcionais diferentes. O objetivo aqui é mostrar o desempenho da metodologia DFT, relativamente à CCSD(T) na descrição de um estado de transição, já que diferentes funcionais vêm sendo amplamente empregados na descrição de SEP´s.

Podemos verificar, através da análise da tabela 10, que não há grandes diferenças entre os valores para a distância CH utilizando CCSD(T) e as outras duas metodologias DFT. Para esta distância internuclear observou-se uma diferença de apenas 0,002 Å e 0,003 Å para os funcionais MPW1PW91 e B3LYP quando comparadas aos valores CCSD(T)/CBS. Entretanto, detectou-se uma grande discrepância para a distância entre o carbono e o hidrogênio de saída deste estado de transição, simbolizada por CH_1. O valor dessa distância obtido neste estudo ao nível CCSD(T)/CBS foi de 1,961 Å, enquanto os valores bem maiores de 2,106 e

2,139 Å foram obtidos com os funcionais MPW1PW91 e B3LYP, respectivamente. Esses resultados representam uma diferença de 6,9% para DFT/MPW1PW91/6-311G** e 8,3% DFT/B3LYP/6-311G** relativamente ao valor CCSD(T)/CBS. Um comportamento semelhante é observado nos resultados de Cimas e Largo para a mesma estrutura de transição, mesmo quando é feito uso de uma base mais extensa do que a utilizada por Hadjebar *et al.* Para esta distância, CH_1, o valor DFT/B3LYP/VTZ foi de 2,137 Å [8], o que superestima o resultado CCSD(T)/CBS calculado em 0,176 Å.

Tabela 10. Parâmetros geométricos para o estado de transição ET 2/4. Distâncias em Å e ângulos em graus.

	CCSD(T)				DFT/MPW1PW91[a]	DFT/B3LYP[a]
	VDZ	**VTZ**	**VQZ**	**CBS_{D-Q}**	**6-311G****	**6-311G****
rCH	1,109	1,094	1,094	1,095	1,097	1,098
rCH_1	1,950	1,962	1,962	1,961	2,106	2,139
rCN	1,283	1,266	1,262	1,259	1,250	1,252
$\angle H_1CN$	105,38	105,45	105,46	105,46	106,2	105,7
$\angle HCN$	120,95	120,90	120,89	120,88	121,2	121,3
$\angle$Diedro	95,78	95,02	94,93	94,89	93,8	99,7

[a] Referência [16]

Os resultados relativos à energia, entalpia e energia livre de Gibbs para a reação elementar de formação de H_2CN + H pela isomerização do metilnitreno estão listados na tabela 11. Com base nesses dados, a figura 10 apresenta um perfil esquemático dessa etapa de isomerização, onde as figuras 10 (a), (b), (c) e (d) representam, respectivamente, os valores energéticos calculados nos níveis CCSD(T)/VDZ, CCSD(T)/VTZ, CCSD(T)/VQZ e CCSD(T)/CBS.

Deve-se observar nessa tabela que o crescimento da base acarreta uma estabilidade dessa espécie relativamente ao canal de entrada. Note-se também que há indicação de uma tendência de convergência desses valores. Para efeitos cinéticos, entretanto, interessa-nos saber como as barreiras são afetadas.

Tabela 11. Energia total, entalpia e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) a 298,15 K relativas ao canal de entrada N(^{4}S) + CH_3 ($^2A_2$") para H_2CN + H e ET 2/4.

H_2CN ($^2B_2$) + H							
	CCSD(T)				DFT/B3LYP[a]	CCSD(T)[a]	G2[b]
	VDZ	VTZ	VQZ	CBS_{D-Q}	CBS_{D-Q}	VTZ	
ΔE	–27,00	–32,41	–35,58	–37,54	–42,8	–32,2	–34,8
ΔH	–27,00	–32,41	–35,58	–37,54			
ΔG	–26,25	–31,75	–34,93	–36,89			

ET 2/4							
	CCSD(T)				DFT/B3LYP[a]	CCSD(T)[a]	G2[b]
	VDZ	VTZ	VQZ	CBS_{D-Q}	CBS_{D-Q}	VTZ	
$\Delta E^{\ddagger}$	–22,80	–29,23	–32,52	–34,53	–41,1	–29,2	–37,5
$\Delta H^{\ddagger}$	–23,39	–29,82	–33,11	–35,12			
$\Delta G^{\ddagger}$	–16,05	–22,60	–25,85	–27,82			

[a] Incluindo EPZ a MP2/cc-pVTZ, Referência [9]

[b] Incluindo EPZ a DFT/B3LYP/cc-pVTZ, Referência [9]

Para o cálculo realizado com a menor base observou-se que a barreira energética de ativação na isomerização do metilnitreno foi de 37,25 kcal/mol. Com o aumento da base de dupla para tripla-zeta, não se observou praticamente nenhuma variação na barreira de ativação, sendo o valor calculado de 37,24 kcal/mol. Já nos cálculos CCSD(T)/VQZ e CCSD(T)/CBS obtivemos 36,80 e 36,50 kcal/mol respectivamente, valores que apresentam uma diminuição de 0,44 e 0,74 kcal/mol em relação aos valores CCSD(T)/VDZ. Comparado aos valores obtidos por Cimas e Largo, nossa melhor previsão prevê uma barreira 0,8 kcal/mol maior que a encontrada por esses autores utilizando G2, incluindo a energia do ponto-zero obtida

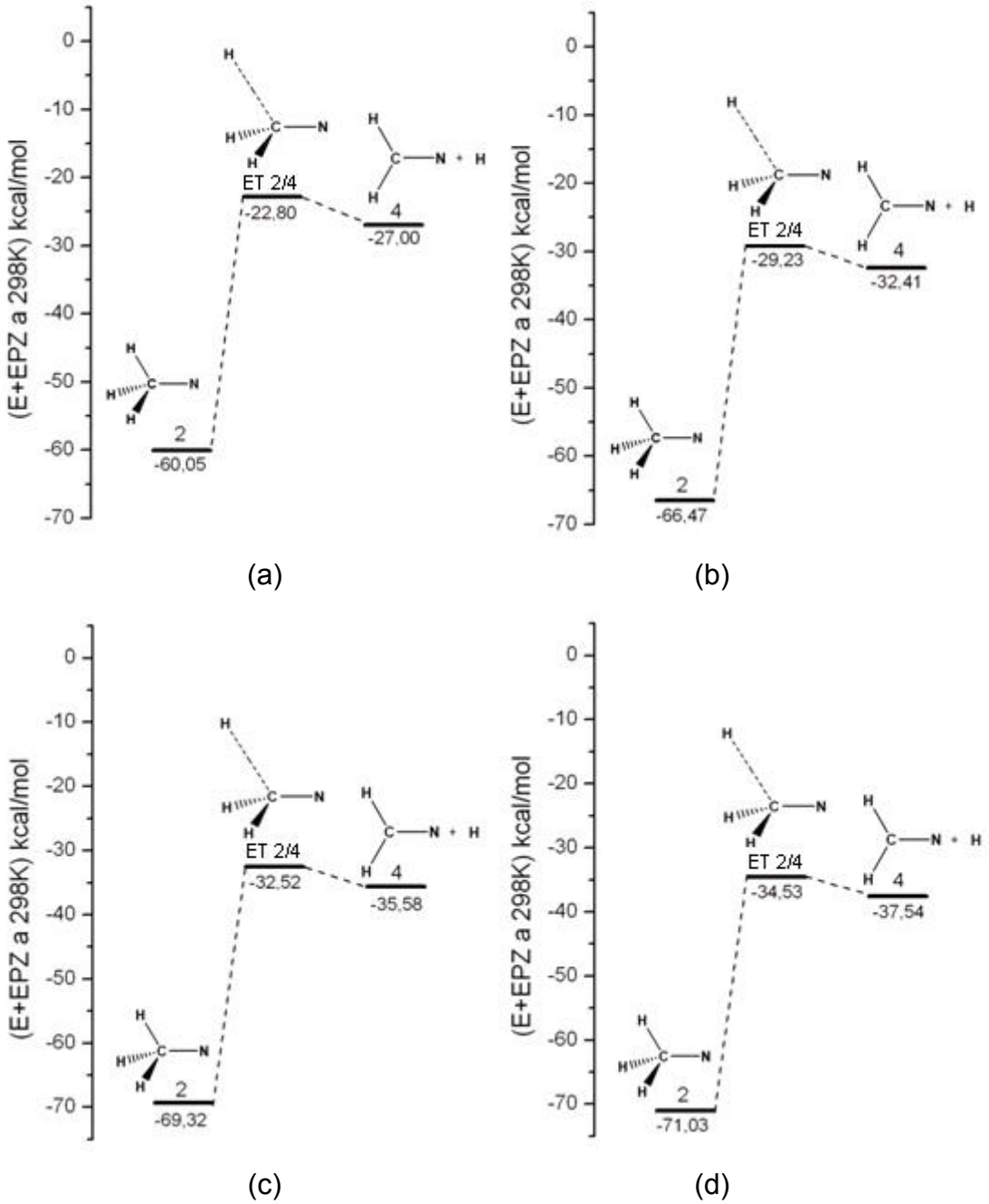

Figura 8. Perfil da energia livre de Gibbs para o passo $NCH_3 \rightarrow$ [ET 2/4] $\rightarrow H_2CN$ ($^2B_2$) + H obtida nos níveis de cálculo (a) CCSD(T)/VDZ, (b) CCSD(T)/VTZ, (c) CCSD(T)/VQZ e (d) CCSD(T)/CBS.

com um cálculo DFT/B3LYP/VTZ e, o mesmo valor para a altura da barreira obtido CCSD(T)/CBS deste trabalho, quando esses autores utilizaram o nível de cálculo CCSD(T)/VTZ//DFT/B3LYP/VTZ. Neste último caso, não se deve tirar conclusões precipitadas pois o valor energético dessa barreira utilizando metodologias menos elaboradas é coincidentemente igual ao obtido neste trabalho devido ao cancelamento de erros oriundo da incompleteza da base e da descrição correlação

eletrônica que vão em direções opostas.

Relativamente ao canal de entrada, a formação de H_2CN + H tem uma entalpia de reação de –37,54 kcal/mol e a entalpia de ativação calculada foi de 35,91 kcal/mol para a descrição CCSD(T)/CBS. A energia livre desse processo é de –36,89 kcal/mol com o mesmo rigor de cálculo, mostrando que a formação desse produto é um processo espontâneo.

A conexão entre o radical metilnitreno, o estado de transição e o produto formado, H_2CN + H foi estudada utilizando a abordagem *intrinsic reaction coordinate* (IRC) implementada no programa GAUSSIAN 03 e fazendo-se uso da metodologia CCSD/VTZ. A figura 9 ilustra os resultados obtidos neste cálculo, onde o progresso da reação é dado em função da energia total do sistema. Todos os pontos ilustrados pela figura acima correspondem às respectivas geometrias otimizadas que ligam os dois mínimos pelo caminho de menor energia, e onde o máximo corresponde à geometria de transição.

A tabela 12 lista as freqüências vibracionais encontradas para o mínimo e para o estado de transição caracterizados nessa reação ao nível CCSD/cc-pVnZ (n = D, T e Q) e os correspondentes valores extrapolados CBS.

Os modos vibracionais para o produto H_2CN, cuja geometria pertence ao grupo de ponto C_{2v}, têm a simetria a_1, b_1 e b_2. Para este caso, também foram incluídas correções anarmônicas obtidas no nível de cálculo MP2/VTZ. Na descrição mais acurada deste trabalho, o modo vibracional 919 cm^{-1} (b_2) é apenas 7 cm^{-1} maior que o valor experimental e a subestima em 4 cm^{-1} quando a ele é adicionado a correção anarmônica.

Para os modos vibracionais 965 (b_1), referente a um deformação do ângulo HCH e, 1327 cm^{-1} (a_1), onde as correções anarmônicas estão adicionadas, observou-se um excelente resultado comparado ao experimental, com desvios de 1,1 % e 0,7 %, respectivamente.

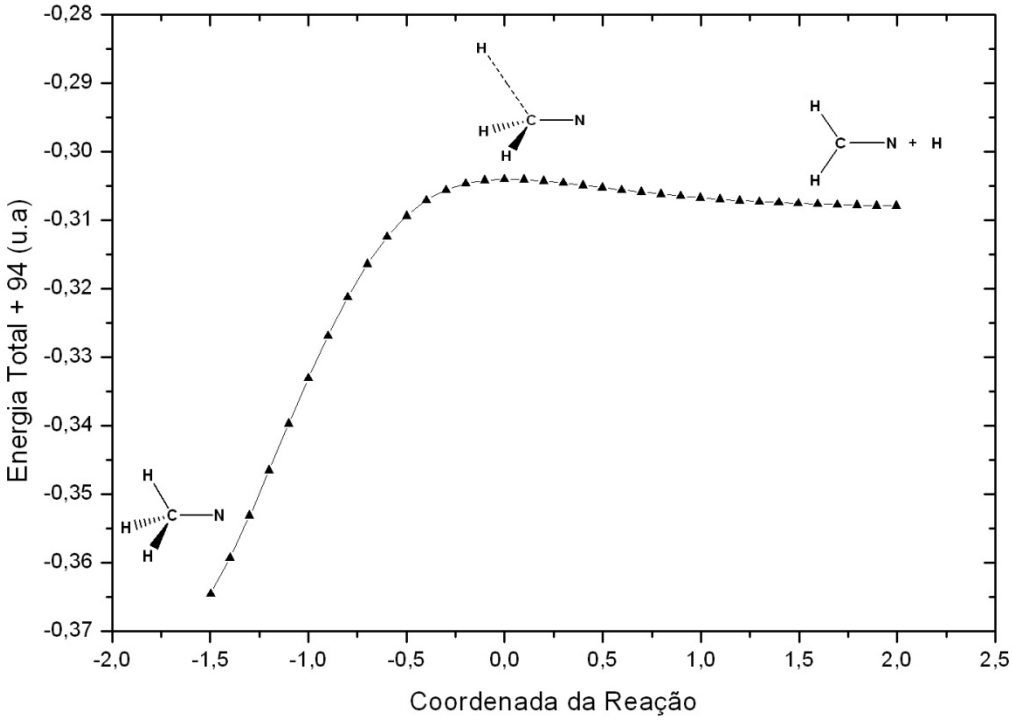

Figura 9. Energia versus coordenada da reação (IRC) para a etapa NCH_3 → [ET 2/4] → H_2CN + H obtida no nível de cálculo CCSD/VTZ.

Apesar da obtenção de excelentes resultados com a inclusão de correções anarmônicas obtidas no nível de cálculo MP2/VTZ, esta metodologia por ser menos elaborada, acaba por prejudicar alguns resultados que teoricamente encontram-se bem descritos. Esse comportamento foi observado nos três modos mais energéticos 1683 (a_1), 3012 (a_1) e 3084 cm^{-1} (b_2), onde a correção anarmônica piora significativamente os resultados CCSD(T)/CBS obtidos neste trabalho. Os dois últimos modos vibracionais mais energéticos correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétrico e antissimétrico da ligação entre o carbono e o hidrogênio.

Para o estado de transição ET 2/4 observou-se 8 freqüências vibracionais reais e uma imaginária, o que caracteriza este estado com um ponto de sela primário. No caso da freqüência em 427 cm^{-1} (a') obtida no nível de cálculo CCSD(T)/CBS, que corresponde ao deformação do ângulo HCN, obteve-se uma constante de anarmonicidade de 4 cm^{-1}. Na melhor descrição deste trabalho, observou-se que a freqüência vibracional do estiramento CN converge de forma

sistemática para 1010 cm^{-1} com o aumento da extensão da base. Para as freqüências vibracionais mais energéticas, ou seja 3012 e 3081 cm^{-1} (CCSD(T)/CBS), obteve-se uma anarmonicidade de 159 e 172 cm^{-1}, respectivamente. Essas duas freqüências correspondem aos estiramentos simétrico e antissimétrico entre carbono e hidrogênio para este estado de transição.

Tabela 12. Freqüências vibracionais (em cm^{-1}). Os valores experimentais referem-se às freqüências fundamentais.

	Modos Normais								
	H_2CN ($^2B_2$)								
	(b_2)	(b_1)	(a_1)	(a_1)	(a_1)	(b_2)			
VDZ	930	966	1375	1683	3012	3084			
VTZ	943	992	1389	1698	3001	3068			
VQZ	929	983	1368	1704	2988	3057			
CBS	919	976	1354	1707	2980	3050			
	908	*965*	*1327*	*1545*	*2848*	*2930*			
Exp.[b]	912	954	1336	1725	2999	3103			
	ET 2/4								
	(a')	(a')	(a")	(a")	(a')	(a')	(a')	(a')	(a")
VDZ	835*i*	394	542	936	971	1359	1561	3022	3104
VTZ	754*i*	382	526	947	993	1374	1583	3015	3089
VQZ	727*i*	408	549	954	1004	1371	1593	3013	3084
CBS	711*i*	427	564	958	1010	1368	1599	3012	3081
		431	*554*	*937*	*997*	*1326*	*1462*	*2853*	*2909*

[a] Valores em itálico incluem contribuições anarmônicas derivadas do cálculo no nível MP2/VTZ

[b] Referência [17]

A outra possibilidade de isomerização do radical metilnitreno é através da migração de um dos hidrogênios ligados ao carbono para o nitrogênio formando H_2CNH conforme a seguinte reação:

$$NCH_3\ (^3A_1) \rightarrow [ET\ 2/3] \rightarrow H_2CNH\ (^3A'')$$

Nessa reação elementar de isomerização do metilnitreno temos a formação de outro intermediário, o H_2CNH. As geometrias de equilíbrio para este novo intermediário estão listadas na tabela 13 e, a tabela 14 apresenta os valores calculados para as estruturas do estado de transição ET 2/3 encontradas pelas diferentes abordagens teóricas deste trabalho.

Tabela 13. Geometria de equilíbrio para o H_2CNH. Distâncias em Á e ângulos em graus.

	CCSD(T)				MP2[a]	B3LYP[a]
	VDZ	**VTZ**	**VQZ**	**CBS_{D-Q}**	**VTZ**	**VTZ**
rCH	1,104	1,087	1,086	1,086	1,082	1,088
rNH	1,038	1,025	1,024	1,023	1,021	1,023
rCN	1,400	1,386	1,380	1,377	1,380	1,369
∠HNC	110,90	112,12	112,80	113,21	112,4	114,4
∠HCN	115,67	116,38	116,48	116,52	116,4	116,9
∠Diedro	109,76	107,95	107,75	107,67	107,5	107,7

[a] Referência [9]

Pela análise dos parâmetros geométricos listados na tabela 13, podemos observar claramente a tendência de convergência sistemática desses valores com o aumento da extensão da base. Para a distância CH obteve-se um valor de 1,086 Á. Chamamos a atenção mais uma vez para a coincidência de resultados verificada neste trabalho relativamente aos cálculos DFT de Cimas e Largo. Para a distância NH, por exemplo, o valor obtido por DFT por esses autores apresentou o mesmo valor em relação ao resultado mais acurado descrito por este trabalho CCSD(T)/CBS. Para os valores dos ângulos ∠HNC, ∠HCN e ∠Diedro, nossa melhor descrição desses valores foi, respectivamente, 113,21; 116,52 e 107,67º. A distância CN calculada neste estudo apresentou uma convergência para o valor de 1,377 Á.

Não foram encontrados parâmetros experimentais para este intermediário,

porém, alguns valores podem ser comparados com o resultado experimental para o $H_2C{=}NH$ obtidos por Pearson e Lovas [18]. Neste estudo, através da análise dos espectros de microondas dessa espécie, os autores determinaram sua estrutura, sendo que a diferença para o H_2CNH é a presença de uma ligação dupla entre carbono e nitrogênio, consistente com o estado singleto.

Tabela 14. Geometria de equilíbrio para o estado de transição ET 2/3. Distâncias em Å e ângulos em graus.

	CCSD(T)				MP2[a]	B3LYP[a]
	VDZ	**VTZ**	**VQZ**	**CBS_{D-Q}**	**VTZ**	**VTZ**
rCH	1,103	1,087	1,087	1,087	1,083	1,088
rCH_1	1,318	1,307	1,305	1,304	1,282	1,303
rCN	1,451	1,434	1,427	1,423	1,424	1,423
$\angle H_1CN$	52,44	52,81	52,95	53,03	52,7	53,2
$\angle HCN$	116,60	116,85	116,94	117,00	116,8	117,2
$\angle$Diedro	106,78	105,79	105,56	105,43	105,2	106,0

[a] Referência [9]

A distância CH obtida neste trabalho experimental é 0,006 Å menor do que a estimativa CCSD(T)/CBS deste trabalho. Para a distância NH observou-se neste estudo o mesmo valor em relação ao obtido experimentalmente (1,023 Å). A grande diferença, em termos de parâmetros estruturais, ficou por conta da distância CN. Pearson e Lovas observaram um valor de 1,273 Å, enquanto neste trabalho verificou-se um valor de 1,377 Å (CCSD(T)/CBS). O resultado obtido neste estudo é consistente com um caráter de ligação simples entre carbono e nitrogênio para o H_2CNH no estado tripleto.

Quanto aos parâmetros estruturais para o estado de transição (ET 2/3), colecionados na tabela 14, salientamos primeiro que a ligação CH não apresenta diferenças significativas em relação à mesma distância observada para o H_2CNH, ou seja, uma diferença de apenas 0,001 Å na nossa melhor estimativa (CCSD(T)/CBS). A mesma tendência de convergência sistemática com o crescimento da base, já

salientada antes, é também aqui observada para os demais parâmetros.

Tabela 15. Energia total, entalpia e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) a 298,15 K, relativas ao canal de entrada $N(^4S) + CH_3$ ($^2A_2''$) para H_2CNH ($^3A''$) e ET 2/3.

H_2CNH ($^3A''$)							
	CCSD(T)				DFT/B3LYP[a]	CCSD(T)[a]	G2[b]
	VDZ	VTZ	VQZ	CBS_{D-Q}	CBS_{D-Q}	VTZ	
ΔE	–43,42	–52,60	–56,45	–58,73	–66,5	–51,8	–60,1
ΔH	–44,01	–53,19	–57,04	–59,33			
ΔG	–36,24	–45,53	–49,39	–51,67			

[ET 2/3]							
	CCSD(T)				DFT/B3LYP[a]	CCSD(T)[a]	G2[b]
	VDZ	VTZ	VQZ	CBS_{D-Q}	CBS_{D-Q}	VTZ	
$\Delta E^{\ddagger}$	–13,82	–22,06	–25,49	–27,53	–33,9	–21,2	–29,1
$\Delta H^{\ddagger}$	–14,41	–22,65	–26,09	–28,12			
$\Delta G^{\ddagger}$	–6,55	–14,89	–18,32	–20,36			

[a] Incluindo EPZ a MP2/cc-pVTZ, Referência [9]

[b] Incluindo EPZ a DFT/B3LYP/cc-pVTZ, Referência [9]

Salientamos mais uma vez que o uso de metodologias menos elaboradas no estudo de um estado de transição pode não descrever corretamente suas propriedades moleculares, tais como estrutura e energética. Para a distância entre o carbono e o átomo de hidrogênio que está sendo transferido ao nitrogênio, simbolizado por CH_1, observou-se que os resultados calculados com a metodologia MP2/VTZ superestimam em cerca de 2% nosso valor CCSD(T)/CBS. O valor do ângulo $\angle H_1CN$ apresenta uma convergência para 53,03º, valor esse ligeiramente menor que o resultado MP2/VTZ em 0,33º e ligeiramente maior em 0,17º que o valor a DFT/B3LYP/VTZ.

A tabela 15 apresenta uma coleção das energias relativas para esta etapa da reação utilizando os diferentes níveis de teoria abordados neste trabalho e as figuras 10 (a), (b), (c) e (d) esquematizam os perfis energéticos para esta etapa calculados a CCSD(T)/VDZ, CCSD(T)/VTZ, CCSD(T)/VQZ e CCSD(T)/CBS, respectivamente.

Novamente observa-se uma tendência de convergência sistemática das diferenças de energias (relativas ao canal de entrada), com o aumento do tamanho da base para as duas espécies em questão. Para o H_2CNH, nota-se que essa diferença converge para um valor de −58,73 kcal/mol, enquanto que a entalpia e a energia livre de Gibbs para este sistema convergem para −59,33 e −51,67 kcal/mol, respectivamente. Na melhor descrição do trabalho realizado por Cimas e Largo, CCSD(T)/VTZ, observou-se que o valor para a energia difere de 6,93 kcal/mol do valor mais bem descrito dessa estrutura neste trabalho (−58,73 kcal/mol).

A altura da barreira de ativação dessa etapa foi de 43,5 kcal/mol calculada a CCSD(T)/CBS. O valor energético dessa barreira está relacionado com a estrutura de transição que envolve a transferência de um dos hidrogênios para o nitrogênio, que não apresenta uma geometria molecular “normal”. Qualitativamente, pode-se dizer que pela altura da barreira é mais provável que o metilnitreno se transforme em H_2CN + H ao Ives de H_2CNH. Os valores para a energia de ativação encontrados pelas metodologias G2 e CCSD(T)/VTZ na melhor descrição de Cimas e Largo foram 52,0 e 44,5 kcal/mol, respectivamente. Esses resultados superestimam o valor deste estudo em 8,5 e 1 kcal/mol, respectivamente, o que conseqüentemente faz com que a constante de velocidade para esse passo seja menor.

Outra observação em relação ao trabalho de Cimas e Largo, é que para o mesmo nível de cálculo realizado neste trabalho, CCSD(T)/VTZ, notou-se uma diferença 0,8 kcal/mol, já que os autores não consideraram a energia do ponto zero no mesmo nível que este estudo e sim a DFT/B3LYP/VTZ. Para o estado de transição, ET 2/3, que liga os intermediários metilnitreno e H_2CNH, verificou-se também diferenças consideráveis para os cálculos teóricos realizados anteriormente a este trabalho. Comparando-se os valores CCSD(T)/CBS estimados neste trabalho e os dados CCSD(T)/VTZ e G2 de Cimas e Largo, observou-se uma diferença de

6,33 e 1,57 kcal/mol na diferença de energia, respectivamente. Baseado na descrição mais acurada realizada neste estudo pode-se dizer que a metodologia G2 é a mais concordante com nossos resultados.

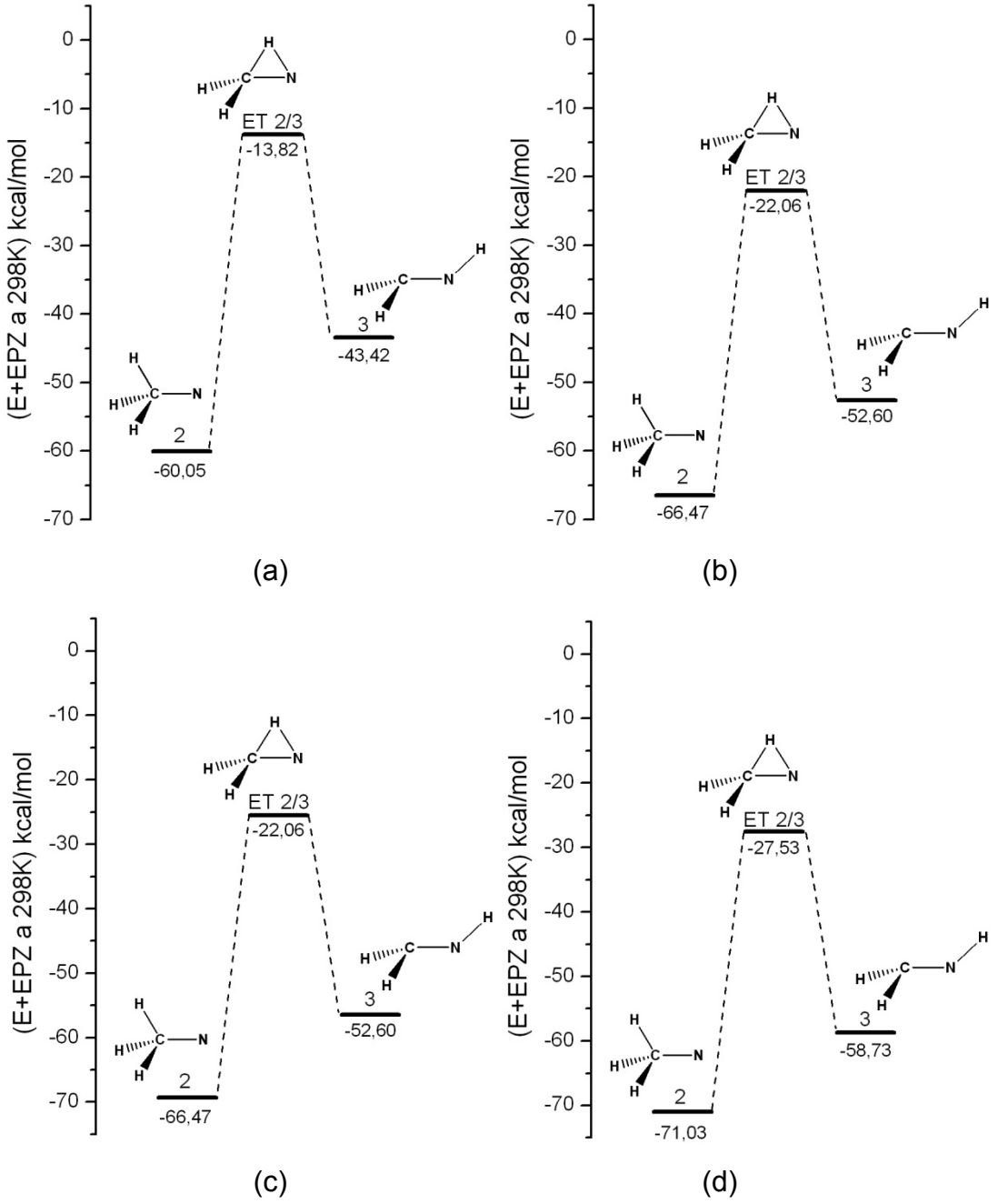

Figura 10. Perfil da energia livre de Gibbs para o passo NCH_3 ($^3A_1$) → [ET 2/3] → H_2CNH ($^3A''$) obtidas no nível de cálculo (a) CCSD(T)/VDZ, (b) CCSD(T)/VTZ, (c) CCSD(T)/VQZ e (d) CCSD(T)/CBS.

Para verificar a conexão entre os mínimos e o estado de transição caracterizado nesta etapa da reação, efetuou-se o cálculo da coordenada intrínseca da reação (IRC), esse resultado está ilustrado na figura 11. Baseado nessas informações pode-se concluir que os dois mínimos são ligados por esse estado de transição aqui caracterizado.

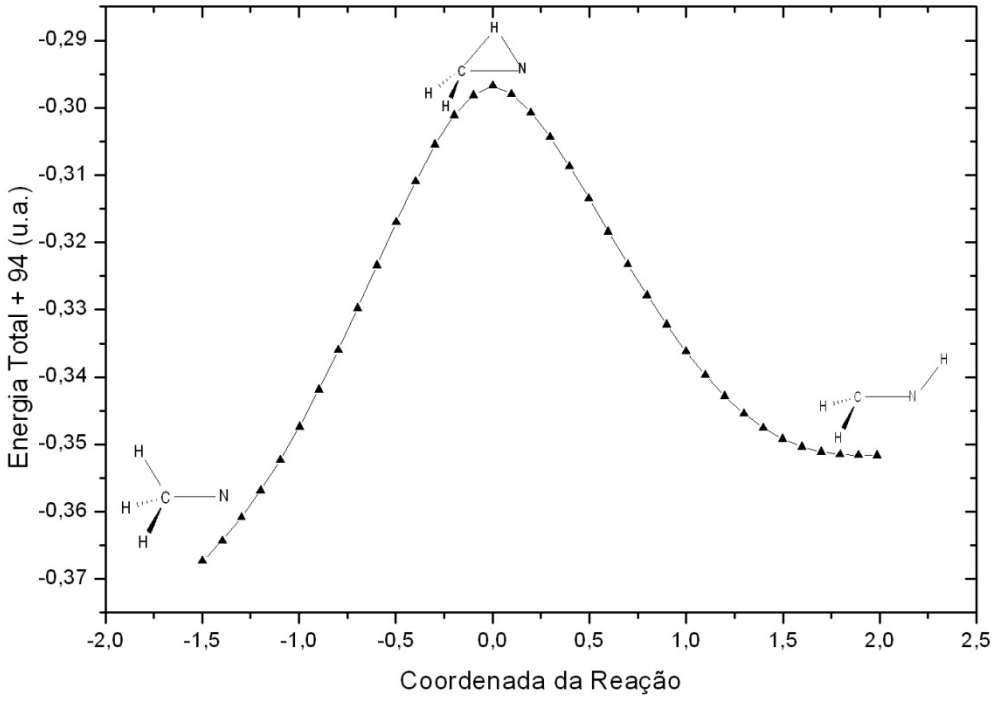

Figura 11. Energia versus coordenada da reação (IRC) para a etapa NCH_3 → [ET 2/3] → H_2CNH obtida no nível de cálculo CCSD/VTZ.

Analisando as figuras 9 e 11, que ilustram os cálculos de IRC para a isomerização do radical metilnitreno, pode-se verificar algumas características nessa SEP $^3[H_3, C, N]$. Primeiramente, observou-se que o perfil descrito pela figura 9 é característico de uma dissociação cujo produto é a eliminação do hidrogênio do metilnitreno, e pela figura 11, observa-se um perfil energético característico de uma isomerização. Claramente, verificou-se também que o estado de transição caracterizado para a dissociação do metilnitreno (ET 2/4) é 7 kcal/mol (CCSD(T)/CBS) mais estável do que o estado de transição encontrado para a

isomerização do metilnitreno em H_2CNH (ET 2/3).

A tabela 16 lista as freqüências vibracionais encontradas para o estado de transição ET 2/3 e para o H_2CNH. Essas duas estruturas pertencem ao grupo de ponto C_s, ou seja, possuem apenas um plano de simetria, sendo que os modos vibracionais para ambos os casos terão simetria (a') ou (a").

Para o H_2CNH foram calculadas 9 freqüências vibracionais, correspondentes aos 3N–6 modos normais, onde N é o número de átomos do sistema, sendo que nenhuma delas é uma freqüência imaginária, o que a caracteriza um ponto de mínimo nesta SEP. Neste caso, observou-se também que o modo vibracional de menor energia converge para um valor de 589 cm^{-1} com o aumento da extensão da base e que a constante de anarmonicidade, $\omega_e x_e$, encontrada para este caso foi de 199 cm^{-1} calculada a MP2/VTZ. Esta freqüência vibracional está relacionada com a deformação do ângulo HCH. Para as três freqüências mais energéticas encontradas para essa espécie, as constantes de anarmonicidade encontradas foram respectivamente, 119, 135 e 199 cm^{-1}. Para o modo vibracional de simetria (a'), referente ao deformação do ângulo HNC (1036 cm^{-1}) e para a freqüência referente ao estiramento CN (1215 cm^{-1}), observou-se uma tendência de convergência sistemática com o aumento do tamanho da base.

Para o estado de transição ET 2/3 foram obtidas 8 freqüências reais e uma imaginária, o que caracteriza esta estrutura como um ponto de sela primário. Para a freqüência responsável pelo deformação do ângulo HCN, o valor mais acurado calculado neste estudo foi de 2356 cm^{-1}. Para o modo vibracional responsável pela deformação do ângulo HCH (1366 cm^{-1}) a CCSD(T)/CBS, determinou-se uma constante de anarmonicidade de 43 cm^{-1} a MP2/VTZ.

Para o estiramento simétrico entre carbono e hidrogênio, obteve-se na melhor descrição deste estudo um valor de 3074 cm^{-1}, enquanto que para o estiramento antissimétrico calculou-se um valor de 3190 cm^{-1}. A freqüência vibracional 1117 cm^{-1} possui simetria (a') e está relacionada ao estiramento entre o átomo de carbono e nitrogênio. Comparativamente ao resultado experimental do metilnitreno para este estiramento (1040 cm^{-1}) [13], observou-se uma diferença de

77 cm^{-1} em relação a este estado de transição, indicando uma semelhança entre a natureza da ligação CN para essas espécies.

Tabela 16. Freqüências vibracionais (em cm^{-1}).

	Modos Normais								
	H_2CNH ($^3A_1$)								
	(a')	(a")	(a")	(a')	(a')	(a')	(a")	(a')	(a')
VDZ	650	717	1018	1044	1199	1405	3081	3182	3348
VTZ	598	728	1023	1036	1206	1418	3089	3186	3381
VQZ	592	725	1022	1036	1212	1411	3088	3187	3389
CBS	589	723	1022	1036	1215	1407	3088	3188	3393
	390	*722*	*984*	*984*	*1186*	*1370*	*2969*	*3053*	*3194*
	ET 2/3								
	(a')	(a')	(a")	(a")	(a')	(a')	(a')	(a')	(a")
VDZ	2084	813	852	1078	1094	1362	2363	3074	3193
VTZ	2054	816	867	1090	1103	1376	2348	3075	3190
VQZ	2044	811	865	1090	1111	1371	2353	3074	3190
CBS	2038	808	863	1090	1117	1366	2356	3074	3190
		769	*847*	*1065*	*1084*	*1323*	*2338*	*2939*	*3034*

[a] Valores em itálico incluem contribuições anarmônicas derivadas do cálculo no nível MP2/VTZ

3.1.3 TRANSFORMAÇÃO DO H_2CNH

Assim como o metilnitreno, o H_2CNH também pode sofrer uma nova transformação onde os produtos resultantes são H_2CN + H. Esta etapa da reação é complementar para o mecanismo geral e tem como característica a saída do hidrogênio ligado ao nitrogênio. Nesta seção, serão discutidos todos os parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos que complementam a discussão geral do mecanismo envolvido nesta reação. Isso, conseqüentemente, servirá como base para uma discussão ampla dos aspectos cinéticos envolvidos no problema em questão. A reação elementar dessa transformação é escrita como:

$$H_2CNH\ (^3A_1) \rightarrow [ET\ 3/4] \rightarrow H_2CN\ (^2B_2) + H$$

Para esse passo, falta-nos ainda fazer uma discussão dos resultados obtidos para o estado de transição ET 3/4, pois os outros dois mínimos já foram apresentados nas seções anteriores. Dessa forma, os parâmetros estruturais para este estado de transição estão listados na tabela 17.

Tabela 17. Geometria do estado de transição ET 3/4. Distâncias em Å e ângulos em graus.

	CCSD(T)				MP2[a]	B3LYP[a]
	VDZ	**VTZ**	**VQZ**	**CBS**	**VTZ**	**VTZ**
rCH	1,107	1,093	1,092	1,092	1,091	1,095
rNH	1,607	1,626	1,632	1,636	1,911	1,770
rCN	1,285	1,268	1,264	1,261	1,221	1,248
∠HNC	120,50	120,83	121,13	121,32	115,6	123,3
∠HCN	120,96	120,86	120,86	120,87	121,0	121,4
∠Diedro	88,93	89,05	89,06	89,06	89,4	89,5

[a] Referência [9]

Analisando os resultados apresentados pela tabela 17, observou-se que os valores para as distâncias CH e CN para a descrição mais acurada realizada até o presente convergem com o aumento da base para os valores de 1,092 e 1,261 Å, respectivamente. Para a distância CH, os valores obtidos por Cimas e Largo apresentaram razoável concordância com o valor aqui descrito. Para o nível de teoria MP2/VTZ, este parâmetro apresentou uma diferença de 0,003 Å em relação ao valor CCSD(T)/CBS deste trabalho, enquanto que para a distância internuclear CN, observou-se uma diferença de 0,040 Å. Para uma abordagem DFT do problema, os valores desses autores diferiram em 0,004 Å para a distância CH e 0,013 Å para a distância CN.

Destacamos novamente diferenças na descrição de algumas propriedades estruturais do estado de transição por diferentes metodologias. A distância NH foi o parâmetro estrutural que apresentou maior diferença entre os resultados obtidos

pelas abordagens DFT, MP2 e CCSD(T). Neste caso, uma diferença de 0,275 Å para o valor calculado a MP2/VTZ foi observado relativamente ao valor CCSD(T)/CBS obtido neste estudo. De forma análoga, uma diferença de 0,134 Å para o resultado DFT/B3LYP/VTZ foi verificado relativamente à descrição mais acurada deste estudo. Conforme destacado para os demais estados de transição, grandes diferenças foram observadas na descrição desses estados de transição utilizando metodologias menos elaboradas tal como DFT e MP2 relativamente à CCSD(T).

A tabela 18 apresenta uma coleção de energias relativas calculadas para o estado de transição ET 3/4 utilizando os diferentes níveis de teoria abordados neste trabalho e, as figuras 12 (a), (b), (c) e (d), ilustram os seus respectivos perfis energéticos para esta etapa da reação.

Tabela 18. Energia total, entalpia e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) a 298,15 K relativas ao canal de entrada $N(^4S) + CH_3$ ($^2A_2''$) para ET 3/4.

	ET 3/4						
	CCSD(T)				DFT/B3LYP	CCSD(T)	G2
	VDZ	VTZ	VQZ	CBS_{D-Q}	CBS_{D-Q}	VTZ	
$\Delta E^{\ddagger}$	−18,81	−25,54	−29,22	−31,49	−39,2	−25,7	−34,4
$\Delta H^{\ddagger}$	−19,41	−26,13	−29,82	−32,08			
$\Delta G^{\ddagger}$	−11,83	−18,66	−22,46	−24,79			

[a] Incluindo EPZ a MP2/cc-pVTZ, Referência [9]

[b] Incluindo EPZ a DFT/B3LYP/cc-pVTZ, Referência [9]

Pela tabela 18, observa-se uma tendência de convergência sistemática das energias listadas com o aumento da extensão base para o estado de transição ET 3/4. Observou-se também que a energia dessa estrutura converge para um valor de aproximadamente −31,49 kcal/mol relativo ao canal de entrada $N(^4S) + CH_3$, enquanto que a entalpia e a energia livre de Gibbs para este sistema convergem para −32,08 e −24,79 kcal/mol, respectivamente, com o aumento da base.

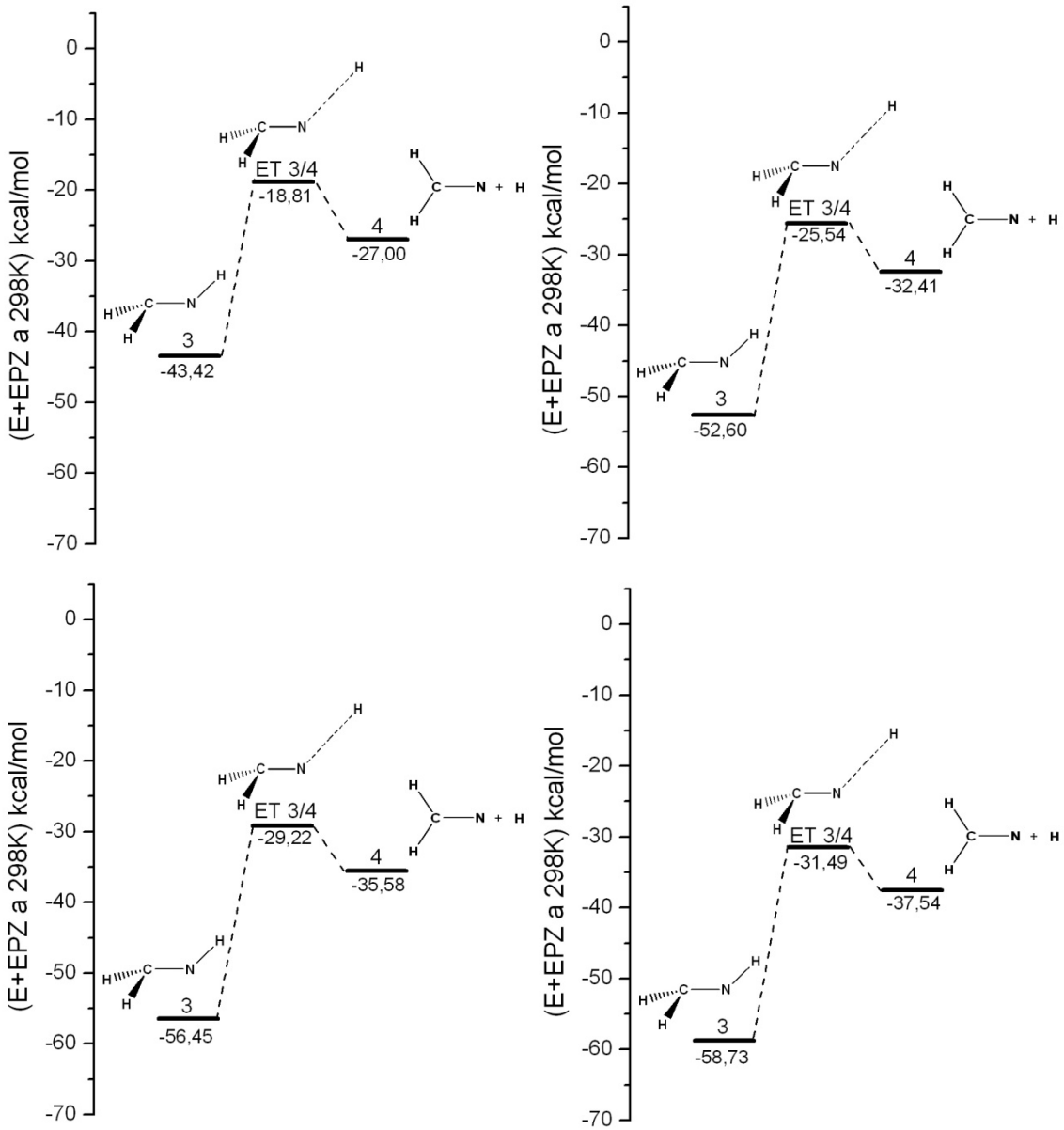

Figura 12. Perfil da energia livre de Gibbs para o passo H_2CNH ($^3A''$) → [ET 3/4] → H_2CN ($^2B_2$) + H obtido nos níveis de cálculo (a) CCSD(T)/VDZ, (b) CCSD(T)/VTZ, (c) CCSD(T)/VQZ e (d) CCSD(T)/CBS

A energia relativa apresentou valores razoavelmente diferentes com o aumento da base. O valor obtido a CCSD(T)/VDZ é 40,2% menor do que o valor obtido pela estimativa mais acurada, CCSD(T)/CBS. Da mesma forma, os valores dessa energia calculados a CCSD(T)/VTZ e CCSD(T)/VQZ foram respectivamente

cerca de 19 e 8% menores em relação ao valor obtido por CCSD(T)/CBS. Claramente, o aumento da base traz mais estabilidade ao estado de transição relativamente ao canal de entrada. Esses valores ilustram o cuidado que se deve tomar ao se utilizar bases menos extensas, tais como VDZ e até mesmo VTZ, para a descrição dessa propriedade molecular.

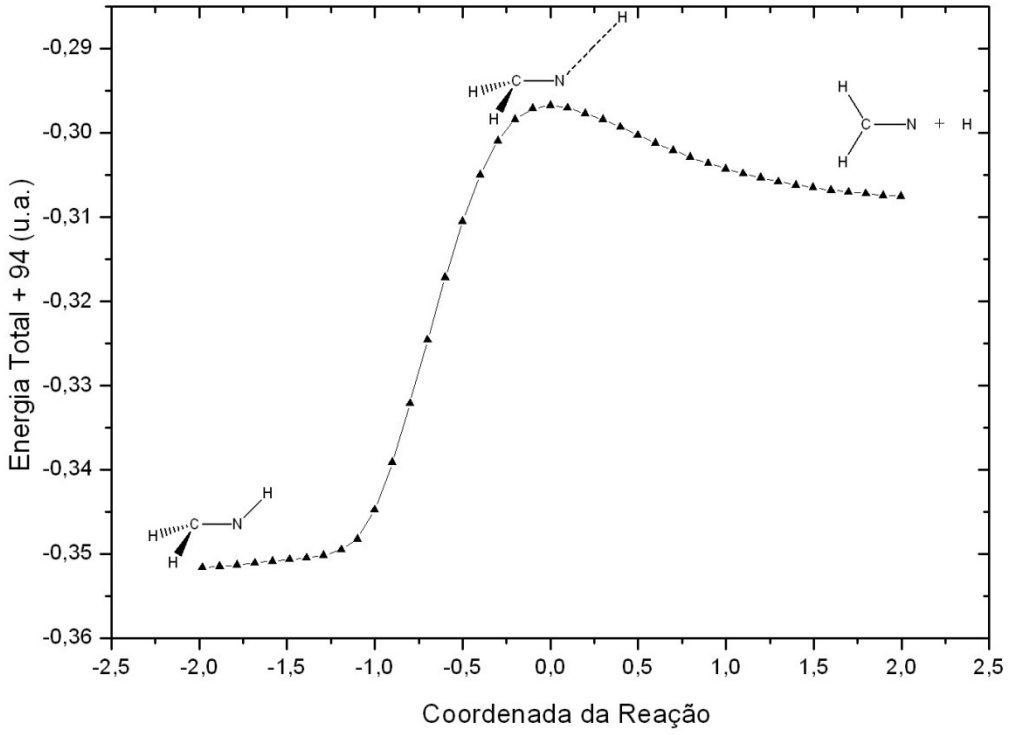

Figura 13. Energia total versus coordenada da reação (IRC) para a etapa H_2CNH ($^3A''$) → [ET 2/3] → H_2CN ($^2B_2$) + H calculado ao nível CCSD/VTZ.

Em relação aos valores estimados por Cimas e Largo para as energias, observou-se que o valor da energia relativa ao canal de entrada para o estado de transição ET 3/4, subestima o valor encontrado para CCSD(T)/CBS em 7,71 kcal/mol na descrição DFT/B3LYP/CBS. Apesar dos autores não considerarem esse valor como mais acurado no trabalho, esses dados servem aqui como comparação das diferentes metodologias no estudo da altura de barreiras. Para os dados mais acurados do trabalho desses autores, observou-se que seus resultados CCSD(T)/VTZ//DFT/B3LYP/VTZ superestimam o valor da energia relativa para o ET 3/4 em 5,79 kcal/mol, enquanto que para a descrição G2 seus resultados subestimam este valor em 2,91 kcal/mol.

Utilizando-se os dados das energias relativas do H_2CNH, estimou-se a energia de ativação para este passo da reação e verificou-se que no nível CCSD(T)/CBS de cálculo este valor é de 27,54 kcal/mol. Em relação ao resultado deste estudo, o valor obtido por DFT (27,30 kcal/mol) ficou em razoável concordância com a melhor descrição deste trabalho. Por outro lado, os resultados considerados mais acurados por esses autores, CCSD(T)/VTZ//DFT/B3LYP/VTZ e G2, subestimaram a altura da barreira em 1,14 e 1,54 kcal/mol, sendo que essa descrição foi a utilizada no cálculo das constantes de velocidade.

A conexão entre os mínimos foi investigada através do cálculo da coordenada intrínseca da reação (IRC). O resultado dessa investigação esta representado na figura 13, que ilustra o caminho da reação em função da energia total. Baseado nessas informações, pode-se concluir que os dois mínimos são ligados pelo estado de transição aqui caracterizado.

Tabela 19. Freqüências vibracionais (em cm^{-1}).

	Modos Normais								
	ET 3/4								
VDZ	1330*i*(a')	495(a')	629(a")	872(a')	951(a")	1356(a')	1563(a')	3039(a')	3127(a")
VTZ	1249*i*	473	615	908	959	1371	1582	3029	3108
VQZ	1229*i*	406	563	897	934	1355	1589	3016	3101
CBS	1218*i*	362	528	889	917	1343	1594	3008	3097
		366	*518*	*868*	*929*	*1301*	*1457*	*2849*	*2925*

[a] Valores em itálico incluem contribuições anarmônicas derivadas do cálculo no nível MP2/VTZ

A tabela 19 traz a coleção das freqüências vibracionais encontradas para o estado de transição ET 3/4. Para este estado de transição ET 3/4 foram obtidas 8 freqüências reais e uma imaginária, o que caracteriza esta estrutura como um ponto de sela primário. Para a freqüência menos energética, a qual se refere à deformação do ângulo HNC, observou-se uma convergência com o aumento da base para 362 cm^{-1}. Para o modo vibracional responsável pela deformação do ângulo HCH (1343 cm^{-1}) a (CCSD(T)/CBS) obteve-se uma constante de anarmonicidade de 42 cm^{-1} a

MP2/VTZ.

Para o estiramento simétrico entre carbono e hidrogênio, observou-se na melhor descrição deste estudo, um valor de 3008 cm^{-1}, enquanto que para o estiramento antissimétrico calculou-se um valor de 3097 cm^{-1}. A freqüência vibracional de 1594 cm^{-1} possui simetria (a') e está relacionada ao estiramento entre o átomo de carbono e nitrogênio.

3.1.4 PERFIL CBS E A NÃO FORMAÇÃO DE HCN (^{3}A') NA SUPERFÍCIE ^{3}[H_3, C, N]

Em função da descrição detalhada de cada uma das reações elementares detalhadas nas seções anteriores, a figura 14 ilustra o perfil energético global no nível CCSD(T)/CBS, onde estão adicionadas as energias do ponto zero e correções térmicas a 298K, para cada uma das espécies caracterizadas. Este perfil reflete o cálculo com maior rigor teórico descrito até o presente na literatura. Destacamos neste perfil que o ^{3}HCN não apresenta conexão com nenhum outro ponto desta SEP. De acordo com alguns trabalhos teóricos e experimentais, a reação do radical metila com nitrogênio atômico seria uma das principais fontes de HCN na atmosfera de Titan [15]. Neste trabalho, esta constatação não foi observada, pois esta estrutura apresentou uma energia alta relativamente aos intermediários caracterizados, sendo que um estado de transição para a formação de ^{3}HCN foi descartado pois apresentaria uma barreira energética de ativação muito elevada.

Outra tentativa de obtenção de ^{3}HCN procedeu-se pela decomposição do produto H_2CN, ou seja, considerando a hipótese da saída de um dos hidrogênios dessa estrutura, porém pelo mesmo motivo anterior, este processo apresenta uma barreira de ativação que praticamente impossibilita a formação dessa espécie.

Complementando a discussão feita neste capitulo, faremos uma breve análise dos aspectos estruturais e energéticos calculados para o ^{3}HCN e o H_2, além de fazer eventuais comparações com os resultados teóricos e experimentais realizados para o ^{1}HCN singleto. As tabelas 20 e 21 listam as geometrias de equilíbrio obtidas para o ^{3}HCN e H_2, respectivamente.

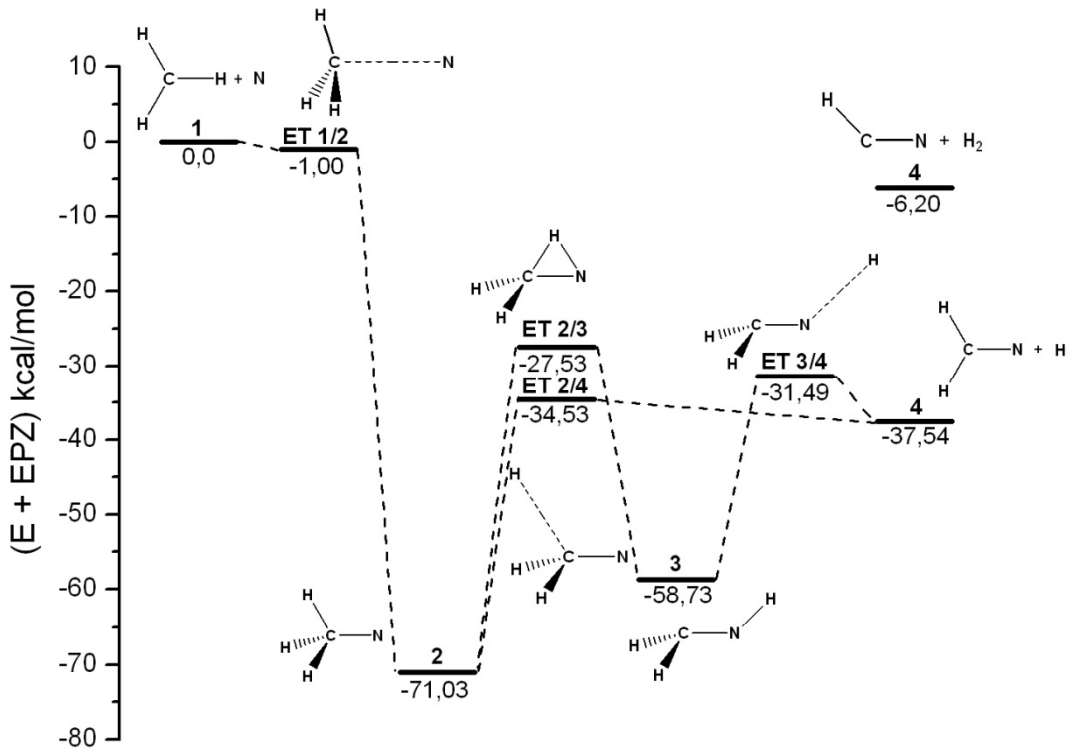

Figura 14. Perfil energético para a superfície tripleto de energia potencial $^3[H_3, C, N]$ (em kcal/mol) incluindo EPZ e correção térmica obtido no nível de cálculo CCSD(T)/CBS.

Tabela 20. Geometria de equilíbrio para ^{3}HCN. Distâncias em Á e ângulos em graus.

	CCSD(T)				MP2[a]	DFT/B3LYP[a]	Exp[b]. ^{1}HCN
	VDZ	VTZ	VQZ	CBS_{D-Q}	VTZ	VTZ	
rCH	1,120	1,104	1,104	1,104	1,108	1,110	1,064
rCN	1,312	1,293	1,288	1,286	1,255	1,280	1,156
∠HCN	120,82	120,92	120,92	120,91	122,5	120,7	180,0

[a] Referência [9]

[b] Referência [10]

Para o ^{3}HCN, observou-se uma tendência de convergência sistemática dos parâmetros estruturais com o aumento da base. Para a distância CH, o valor encontrado a CCSD(T)/CBS neste estudo é menor em 0,004 e 0,006 Á relativamente aos cálculos MP2/VTZ e DFT/B3LYP/VTZ. Para a distância CN, a melhor descrição deste trabalho estimou um valor de 1,286 Á, consistente com o

valor experimental menor desse parâmetro encontrado para o HCN singleto. Note também que todas as metodologias prevêem uma estrutura angular para o estado tripleto.

Para a molécula de H_2, como se vê na tabela 21, não há grandes dificuldades em se prever sua distância de equilíbrio por qualquer metodologia

Para a tabela 22 lista as energias relativas ao canal de entrada para o ^{3}HCN + H_2, bem como as entalpias e energias livre de Gibbs aqui obtidas. As variações dessas energias com o aumento da base são bem acentuadas. Nossa melhor estimativa situa o sistema ^{3}HCN + H_2 a –6,20 kcal/mol abaixo do canal de entrada. Já o resultado DFT/B3LYP/CBS obtido por Cimas subestima o esse valor CCSD(T)/CBS em cerca de 45%, enquanto que a abordagem G2 o subestima em aproximadamente 37%. Para a descrição mais acurada para este possível produto, o valor da entalpia relativamente ao canal de entrada foi de –5,72 kcal/mol.

Tabela 21. Geometria de equilíbrio para o H_2. Distâncias em Å e ângulos em graus.

	CCSD(T)				MP2[a]	DFT/B3LYP[a]	Exp[b].
	VDZ	**VTZ**	**VQZ**	**CBS_{D-Q}**	**VTZ**	**VTZ**	
rHH	0,761	0,743	0,742	0,742	0,737	0,743	0,741

[a] Referência [9]

[b] Referência [12]

3.1.5 EXTRAPOLAÇÃO CBS

A obtenção de resultados de alto nível para as energias e demais propriedades derivadas da função de onda pode ser realizada fazendo-se uso de diferentes métodos de extrapolação CBS. Além disso, o uso de metodologias CBS diferentes permite-nos fazer uma estimativa do erro da extrapolação em relação ao valor exato do método. Nesta seção, iremos comparar valores energéticos extrapolados por duas formas diferentes de extrapolação para o limite de base completa e estimar o erro médio da forma de extrapolação CBS.

Tabela 22. Energia total, entalpia e energia livre de Gibbs (em kcal/mol) a 298,15 K relativas ao canal de entrada $N(^4S) + CH_3$ ($^2A_2''$) para HCN ($^3A'$) + $H_2.(^1\sum_g)$.

	HCN ($^3A'$) + $H_2.(^1\sum_g)$						
	CCSD(T)				DFT/B3LYP[a]	CCSD(T) [a]	G2[a]
	VDZ	VTZ	VQZ	CBS_{D-Q}	CBS_{D-Q}	VTZ	
ΔE	2,57	–1,95	–4,58	–6,20	–11,4	–1,7	–9,9
ΔH	2,99	–1,48	–4,10	–5,72			
ΔG	2,99	–1,48	–4,10	–5,72			

[a] Referência [8]

A tabela 23 lista os valores das energias relativas ao canal de entrada da reação (radical metila com o nitrogênio atômico) para duas formas diferentes de extrapolação. Os valores simbolizados por CBS_1, na tabela 23, foram extrapolados conforme a equação (24), descrita no capítulo 2, a qual trata-se de uma função mista de uma exponencial com uma gaussiana. Essa função tem como característica principal obter valores extrapolados que superestimam o valor exato do método [19].

Tabela 23. Energias relativas estimadas por duas metodologias CBS diferentes e o erro médio da extrapolação (em kcal/mol).

Espécies	CCSD(T)		Erro médio
	CBS_1	CBS_2	
$N(^4S) + CH_3$	0,00	0,00	0,00
NCH_3	–71,03	–72,18	0,49
H_2CNH	–58,73	–55,53	0,53
$H_2CN + H$	–37,54	–39,00	0,48
ET 2/3	–27,53	–29,85	0,46
ET 2/4	–34,53	–35,96	0,48
ET 3/4	–31,49	–33,14	0,47

Os valores sinalizados por CBS_2, no quadro abaixo, foram extrapolados conforme a equação (25) também abordada no capitulo 2, a qual trata-se de uma forma de extrapolação do tipo potência inversa, cujos valores extrapolados subestimam o valor exato do método [19].

Para o radical metilnitreno, observou-se que o valor da extrapolação baseado numa função do tipo potência inversa foi de −72,18 kcal/mol e para CBS_1 este valor foi de −71,03 kcal/mol. Deste modo, o erro médio da extrapolação foi de 0,49 kcal/mol. Comparando este valor com o resultado obtido por Cimas e Largo ao nível CCSD(T)/VTZ//DFT/B3LYP/VTZ (−65,7 kcal/mol), observou-se que esse valor encontra-se ainda distante do valor exato do método, já que esses autores não obtiveram a energia do ponto-zero no nível CCSD(T).

Para o segundo intermediário dessa superfície de energia potencial, H_2CNH, observou-se um erro médio de 0,53 kcal/mol e que a diferença de energia entre as duas extrapolações foi de 1,06 kcal/mol. Da mesma forma que observado para o metilnitreno, neste intermediário a melhor descrição realizada por Cimas e Largo está longe de ser o resultado mais acurado possível utilizando a metodologia CCSD(T), ou seja, os valores descritos por este trabalho buscaram de forma exaustiva atingir o limite do método na descrição desses sistemas.

O estado de transição 2/3, que liga os mínimos metilnitreno e H_2CNH, dentre todos os pontos estacionários caracterizados, foi o que apresentou o menor erro médio (0,46 kcal/mol).

3.2 PROGRESSO DA REAÇÃO E CÁLCULOS CINÉTICOS

As constantes de velocidades unimoleculares foram calculadas fazendo-se uso do programa GENERAL RRKM PROGRAM, desenvolvido por Zhu e Hase [20]. Esse programa calcula as constantes de velocidades unimoleculares utilizando um ensemble microcanônico, ou seja, em função da energia total E, e dos números quânticos de momento angular J e K.

Neste trabalho, foi utilizado a opção padrão de cálculo das constantes unimoleculares que considera as rotações ativas, contagem semi-clássica dos

estados utilizando algoritimos de Rabinovitch, não inclusão das contribuições anarmônicas e a não contribuição da distribuição de energia translacional. Por fim, empregou-se o programa UNIRATE [21], desenvolvido pela Profª. Stella M. Resende, para se obter as constantes de velocidade em função da temperatura e pressão, baseado na equação (59), onde os dados fornecidos pelo programa RRKM são usados como dados de entrada deste programa. Já para o processo que envolve uma colisão bimolecular, a constante de velocidade foi calculada através do uso da teoria do estado de transição variacional, expressa pela equação (56).

Na seção anterior, uma ampla discussão sobre os diversos aspectos energéticos, estruturais e espectroscópicos dos pontos estacionários caracterizados para superfície tripleto de energia potencial $^3[H_3, C, N]$ foi realizada. Neste trabalho, o uso do estado-da-arte em termos de cálculos de estrutura eletrônica nos permitiu uma descrição acurada de dados termoquímicos, o que, conseqüentemente, implica numa determinação precisa de parâmetros cinéticos quando se faz uso de abordagens adequadas.

Para determinar a constante de velocidade global de uma reação, deve-se, inicialmente, fazer uma proposta de mecanismo que envolva todas as reações elementares que compõe esta reação. Em função das quatro reações elementares discutidas nas seções anteriores, o mecanismo proposto para a reação do radical metila com nitrogênio atômico pode ser visualizado na figura 15.

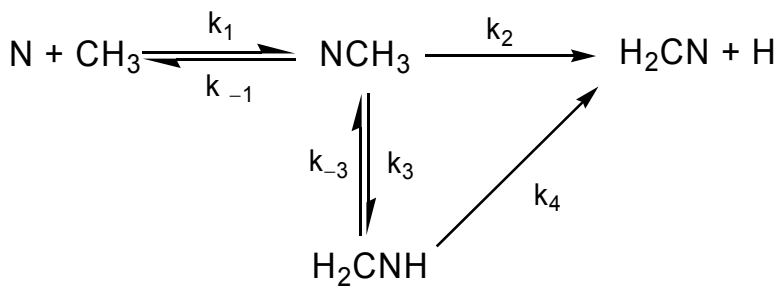

Figura 15. Mecanismo proposto para o processo global.

Utilizando as informações contidas nesse mecanismo e fazendo o uso da aproximação do estado estacionário, abordada no capitulo 2, podemos deduzir uma

expressão para a constante de velocidade global do processo, que é dada por:

$$k_{Global} = \frac{k_1}{A}\left\{k_2 + \frac{k_3 k_4}{k_{-3}+k_4}\right\}$$

onde, $A = k_{-1} + k_2 + k_3 - \frac{k_3 k_{-3}}{k_{-3}+k_4}$

Definidas todas as informações relacionadas com a cinética do processo, calculou-se as constantes para cada um dos passos, sendo que para a reação de formação do metilnitreno e do H_2CNH, calculou-se a constante do processo inverso, k_{-1} e k_{-3}, respectivamente.

Para o primeiro passo da reação, uma colisão bimolecular, fez-se o uso da teoria do estado de transição, que foi discutida nas seções anteriores, porém utilizou-se a metodologia variacional, procedimento este que minimiza a constante de velocidade e, conseqüentemente, fornece um máximo na energia livre de Gibbs. Para os demais passos unimoleculares, fez-se uso da teoria unimolecular RRKM. A tabela 24 lista as constantes obtidas utilizando os parâmetros energéticos calculados em todos os níveis de teoria discutidos anteriormente.

Tabela 24. Constantes de Velocidade

	CCSD(T)/VDZ	CCSD(T)/VTZ	CCSD(T)/VQZ	CCSD(T)/CBS
k_1^a	$1{,}01 \times 10^{-10}$	$1{,}06 \times 10^{-10}$	$1{,}60 \times 10^{-10}$	$1{,}93 \times 10^{-10}$
k_{-1}^b	$8{,}98 \times 10^{-31}$	$1{,}45 \times 10^{-35}$	$1{,}86 \times 10^{-37}$	$1{,}24 \times 10^{-38}$
k_2^b	$7{,}90 \times 10^{-15}$	$1{,}12 \times 10^{-14}$	$1{,}63 \times 10^{-14}$	$2{,}61 \times 10^{-14}$
k_3^b	$1{,}22 \times 10^{-20}$	$4{,}80 \times 10^{-20}$	$5{,}81 \times 10^{-20}$	$1{,}02 \times 10^{-19}$
k_{-3}^b	$4{,}39 \times 10^{-09}$	$1{,}98 \times 10^{-10}$	$5{,}45 \times 10^{-11}$	$3{,}48 \times 10^{-11}$
k_4^b	$2{,}76 \times 10^{-05}$	$5{,}98 \times 10^{-08}$	$4{,}76 \times 10^{-08}$	$3{,}99 \times 10^{-08}$
k_{Global}^a	$1{,}01 \times 10^{-10}$	$1{,}06 \times 10^{-10}$	$1{,}60 \times 10^{-10}$	$1{,}93 \times 10^{-10}$

[a] em $cm^3\ s^{-1}$ molécula^{-1}

[b] em s^{-1}

Conforme mencionado nas seções anteriores, a colisão bimolecular do radical metila com o nitrogênio atômico leva à formação do metilnitreno livre de qualquer barreira energética. Como detalhado anteriormente, nossa melhor descrição mostra que o metilnitreno é 71,03 kcal/mol mais estável do que o canal de entrada. O máximo na energia livre de Gibbs foi verificado em diferentes níveis de cálculo, sendo que para nossa melhor descrição, CCSD(T)/CBS, o valor calculado foi de 4,25 kcal/mol. Este valor do $\Delta G^{\neq}$ forneceu uma constante de velocidade de $1{,}93 \times 10^{-10}$ $cm^3\ s^{-1}$ $molécula^{-1}$. Para as demais descrições, o valor da constante de velocidade foi $1{,}01 \times 10^{-10}$; $1{,}06 \times 10^{-10}$ e $1{,}60 \times 10^{-10}$ $cm^3\ s^{-1}$ $molécula^{-1}$ quando se fez uso dos níveis de calculo CCSD(T)/VDZ, CCSD(T)/VTZ e CCSD(T)/VQZ, respectivamente.

A primeira constante de velocidade unimolecular calculada foi para a reação inversa da primeira etapa, ou seja, metilnitreno voltando a formar os reagentes. Como nesta etapa da reação a altura da barreira é extremamente elevada, observou-se, no nível de cálculo CCSD(T)/CBS, que a constante de velocidade é $1{,}24 \times 10^{-38}$ s^{-1}. O valor calculado para esta etapa indica que a dissociação do metilnitreno em CH_3 e N é muito improvável, pois a constante apresentou um valor muito pequeno.

A etapa seguinte do processo trata-se da transformação do radical metilnitreno, que pode proceder via ET 2/4 ou via ET 2/3. Para o primeiro caso, verificou-se que a barreira de ativação (CCSD(T)/CBS) foi de 36,50 kcal/mol, resultando numa constante de velocidade de $3{,}99 \times 10^{-08}$ s^{-1}. Para isomerização do metilnitreno, que se processa via estado de transição ET 2/3, a altura da barreira obtida pelo valor mais acurado deste trabalho foi de 43,5 kcal/mol, levando a uma constante de velocidade de $1{,}02 \times 10^{-19}$ s^{-1}. Esses dois valores encontrados ilustram um comportamento que já era esperado pela análise qualitativa da superfície de energia potencial, ou seja, a velocidade com que NCH_3 isomeriza e forma H_2CN + H é maior e a probabilidade de a reação seguir o caminho via ET 2/3 é menor, pois a barreira de ativação neste ultimo passo é maior.

O próximo passo foi considerar a isomerização do H_2CNH, ou seja, o processo inverso de uma das isomerizações do metilnitreno. Este processo dá-se

também via ET 2/3, porém, neste caso, a energia de ativação é de 30,20 kcal/mol na descrição mais acurada deste estudo, CCSD(T)/CBS. Dessa forma, a constante de velocidade obtida, utilizando a teoria RRKM, foi de 3,48 x 10^{-11} s^{-1}, o que indica que a isomerização de H_2CNH a NCH_3 apresenta uma constante de velocidade maior do que o processo direto.

A última possibilidade de isomerização caracterizada neste estudo é a decomposição da H_2CNH em H_2CN + H. Esta etapa da reação procede-se via ET 3/4 e a altura da barreira deste processo no nível de cálculo CCSD(T) é de 26,24 kcal/mol, para a qual foi obtida uma constante de velocidade de 3,99 x 10^{-08} s^{-1}. Analisando os valores das constantes globais apresentadas na tabela 24, verifica-se que o processo global é determinado pela velocidade do primeiro passo. Comparando esses valores com os resultados experimentais, 8,50 x 10^{-11} cm^3 s^{-1} $molécula^{-1}$ [22] e 1,3 x 10^{-10} cm^3 s^{-1} $molécula^{-1}$ [23] verifica-se que todas as estimativas deste trabalho encontram-se em maior concordância com dos dois resultados experimentais encontrados relativamente ao valor obtido por Cimas e Largo (9,1 x 10^{-11} cm^3 s^{-1} $molécula^{-1}$) . Esses valores refletem o tratamento de alto nível da correlação eletrônica realizado por este estudo.

Para uma descrição mais completa dessa reação, a figura 16 ilustra o comportamento da constante de velocidade em função da variação da temperatura. Adicionalmente, nessa figura estão ilustrados os valores experimentais obtidos por Marston *et al*. [24] e os valores das constantes de velocidade obtidas no nível de cálculo CCSD(T)/VQZ e CCSD(T)/VTZ com e sem a correção derivada à superposição de bases usando o método *counterpoise*.

Pela análise da figura 16, observa-se que todos os valores obtidos teoricamente neste trabalho seguem a tendência dos valores experimentais com o aumento da temperatura. Para os resultados obtidos no nível de calculo CCSD(T)/VTZ com correção *counterpoise*, obteve-se a melhor descrição da constante de velocidade a 298,15 K. As constantes obtidas nos níveis de cálculo CCSD(T)/VQZ e CCSD(T)/CBS apresentaram maior concordância com os resultados experimentais a 363 e 423 K.

Uma palavra final sobre as possíveis razões para as quais os cálculos acurados realizados nesta investigação convergem para um valor fora do experimental pode ser acrescentada. Primeiramente, notamos que o fator de dois na constante de velocidade global para a melhor descrição deste trabalho, pode ser melhorada quando o valor de $\Delta G^{\neq}$ é aumentado em uma pequena quantidade (≈ 0,3 kcal/mol).

Esta diferença pode ser recuperada pelo aumento da extensão do conjunto de bases e/ou pela incorporação de efeitos correlação caroço-valência, além da incorporação de efeitos relativísticos escalares, o que implicaria em uma grande demanda computacional. Caso todas essas alternativas falhem, o foco seria verificar se o modelo cinético é adequado para o tratamento deste tipo de reação.

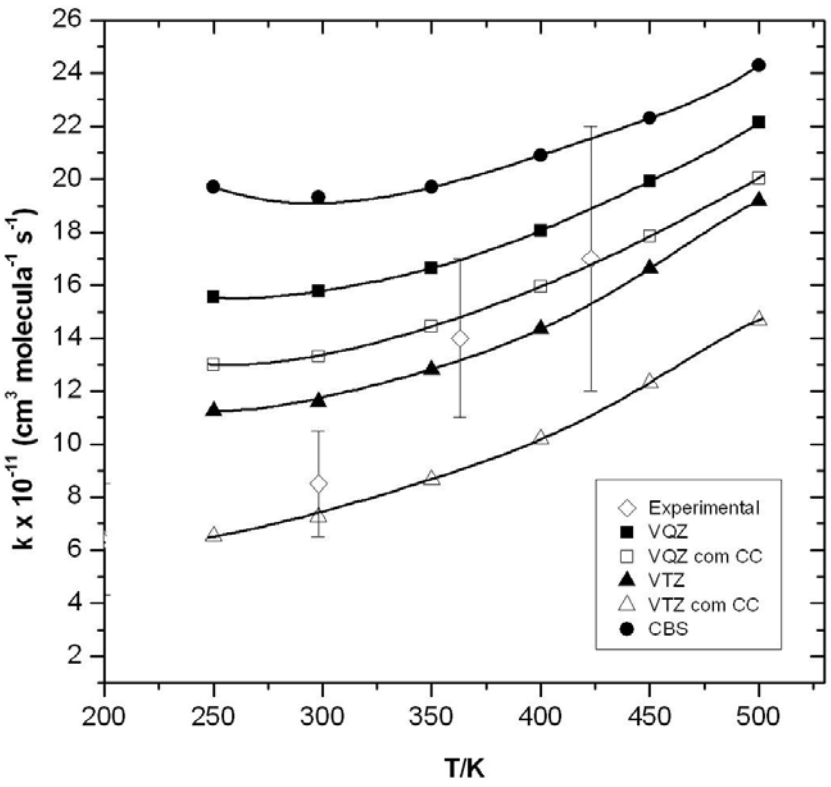

Figura 16. Constantes de velocidade em função da temperatura.

REFERÊNCIAS

[1] J. Čížek, *Correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wave function components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods*, J. Chem. Phys. **45**, 4256-4266 (1966).

[2] J. Čížek, *Use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules,* Adv. Chem. Phys. 14, 35-89 (1969).

[3] T. H. Dunning Jr., *Gaussian basis set for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen.* J. Chem. Phys. **90**, 1007-1023 (1989).

[4] T. J. Lee, P. R. Taylor, *A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods*, Int. J. Quant. Chem. **S23**, 199-207 (1989).

[5] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *An improved algorithm for reaction path following*, J. Chem. Phys., **90,** 2154-2161 (1989).

[6] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *Reaction path following in mass-weighted internal coordinate*, J. Chem. Phys., **94,** 5523-5527 (1990).

[7] GAUSSIAN 03, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J.

Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).

[8] T. J. Lee, P. R. Taylor, *A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods*, Int. J. Quant. Chem. **S23**, 199-207 (1989).

[9] A. Cimas, A. Largo, *The reaction of nitrogen atoms with methyl radicals: are spin-forbidden channels important?*, J. Phys. Chem. *A* **110**, 10912-10920 (2006).

[10] G. Herzberg, *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, Van Nostrand, Nova Iorque, (1966).

[11] P. G. Carrick, C. R. Brazier, P. F. Bernath, P. C. Engelking, *The structure of the methylnitrene radical*, J. Am. Chem. Soc. **109**, 5100-5102 (1987)**.**

[12] NIST Chemistry Webbook, http://webbook.nist.gov/chemistry.

[13] E. L. Chappell, P. C. Engelking, Methylnitrene free radical. *Ground state vibrational fundamentals and harmonic force field from jet-cooled emission spectra of the* A^3E-X^3A_2 *band*., J. Chem. Phys. **89**, 6007-6016 (1988).

[14] D. C. Cowles, M. J. Travers, J. L. Frueh, G. B. Ellison, *Photoelectron spectroscopy of* H_2CN., J. Chem. Phys. **91**, 3517-3527 (1991).

[15] I. Hadjebar, M. N. Achour, A. Boucekkine, G. Berthier, *Reassessment of the* $N(^4S)$ + $^2CH_3$ *ground state reaction by quantum chemistry methods,* Chem. Phys. **264,** 153-161 (2001).

[16] M. E. Jacox, *Vibrational and electronic spectra of the hydrogen atom + hydrogen cyanide reaction products trapped in solid argon*., J. Phys. Chem. **91**, 6595-6560 (1987).

[17] R. Pearson Jr., F. J. Lovas, *Microwave spectrum and molecular structure of methyleneimine (CH_2NH).* J. Chem. Phys. **66**, 4149-4156 (1976).

[18] Huber, K.P.; Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules,*, Van Nostrand Reinhold Co., (1979).

[19] D. Feller, K. A. Peterson, W. A. de Jong, D. A. Dixon, *Performance of coupled cluster theory in thermochemical calculations of small halogenated compounds*, J. Chem. Phys. **118**, 3510-3522 (2003).

[20] L. Zhu, W. L. Hase. A GENERAL RRKM PROGRAM, QCPE 234, Department of Chemistry, Wayne State University, (1994).

[21] S. M. Resende. UNIRATE, Instituto de Química - Departamento de Química Fundamental - Universidade de São Paulo, 2000.

[22] L. J. Stief, G. Marston, D. F. Nava, W. A. Payne, F. L. Nesbitt, *Rate constant of the reaction of atomic nitrogen (^4S) with methyl at 298 K*, Chem. Phys. Lett. **147**, 570-574 (1988).

[23] J. C. Legrand, A. M. Diamy, R. Hrach, e V. Hrachová, *Mechanisms of methane decomposition in nitrogen afterglow plasma*, Vacuum **52,** 27-32 (1999).

[24] G. Marston, F. L. Nesbitt, D. F. Nava, W. A. Payne, L. J. Stieff, *Temperature dependence of the reaction of methyl radicals*, J. Chem. Phys. **93**, 5769-5774 (1989).

4.CONCLUSÃO

Neste trabalho, estudamos a superfície tripleto de energia potencial, $^3[H_3, C, N]$, gerada pela reação do radical metila com nitrogênio atômico no estado fundamental (^4S). Nessa SEP, uma exploração detalhada da estrutura, energética e espectroscopia de reagentes, intermediários e produtos foi realizada. Os resultados obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica refletem a descrição mais acurada para esses sistemas realizada até o presente.

Para esta SEP, sete pontos estacionários foram caracterizados, sendo quatro mínimos e três estados de transição. O canal de entrada leva à formação do intermediário mais estável, NCH_3, –71,03 kcal/mol abaixo do canal de entrada, livre de qualquer barreira energética. A seguir, caracterizou-se o estado de transição, ET 1/2, utilizando a teoria do estado de transição variacional. Este intermediário se transforma formando produto via ET 2/4 ou isomeriza via ET 2/3 para formar outro intermediário, H_2CNH. Este outro intermediário, também sofre uma nova transformação, via ET 3/4, formando também H_2CN + H. Neste estudo, não verificamos a formação de ^3HCN conforme descrito por outros trabalhos teóricos e experimentais, o que também confirma que o canal mais provável para esta reação é a formação de H_2CN + H.

Pela análise da superfície de energia potencial, propusemos um mecanismo para a reação global, através do qual obtivemos uma constante de velocidade para o processo global. A constante de velocidade global desse processo obtida com a melhor descrição teórica deste trabalho resultou num valor de 1,93 x 10^{-10} cm^3 s^{-1} $molécula^{-1}$ a 298,15 K, mostrando que a velocidade da reação é controlada pelo primeiro passo da reação, ou seja a etapa bimolecular. Este e os demais valores calculados para a constante global do processo encontram-se em maior concordância com os resultados experimentais do que a descrição teórica mais recente dessa reação obtidos por Cimas e Largo. A dependência dessa constante de velocidade com a temperatura é consistente com os dados obtidos experimentalmente.

APÊNDICE A – CONVERSÃO DE UNIDADES

A apresentação da equação para a constante de velocidade obtida via teoria do estado de transição, ilustrada no capitulo 2, não mostra corretamente as unidades para uma reação bimolecular. Neste apêndice, portanto, apresentaremos uma breve ilustração da análise dimensional necessária para o tratamento dos resultados apresentados por esta teoria.

No capitulo 2, foi deduzida a expressão para a constante de velocidade via a teoria do estado de transição, a qual não seria possível sem a consideração de um "equilíbrio" entre reagentes e estado de transição. Dessa forma, definiu-se a constante de equilíbrio entre essas espécies como sendo:

$$K_c^{\ddagger} = \frac{N^{\ddagger}/c^{\circ}}{[A]/c^{\circ}[B]/c^{\circ}} = \frac{N^{\ddagger}c^{\circ}}{[A][B]} \tag{A-1}$$

Note que nesta expressão, diferentemente da equação (47), aparece explicitamente a concentração das espécies, representada por c°, que consideramos aqui como a concentração dos gases ideais. A obtenção da constante de velocidade via a teoria do estado de transição segue seu modelo padrão já apresentado no capitulo 2 e o resultado final é:

$$k = \frac{k_B T}{hc} \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/k_B T} \tag{A-2}$$

Inicialmente, deve-se multiplicar o valor dessa constante de velocidade pelo volume molar, pois a concentração que aparece no denominador do fator pré-exponencial, para um gás ideal, é dada por $c = (n/V) = (P/RT)$. Analisando as unidades geradas pela expressão da constante de velocidade acima, chega-se ao seguinte resultado:

$$s^{-1}mol^{-1}L$$

pois, a constante de Boltzmann é dada em JK^{-1}, a temperatura em K, a constante de Planck em $J.s$ e a concentração em $mol\,L^{-1}$. Dessa forma, para transformar a dependência da constante de velocidade de mols para moléculas, divide-se este resultado pelo número de Avogadro, ou seja:

$$s^{-1}mol^{-1}L\left(\frac{1}{6{,}02\ x\ 10^{23}\ molécula.mol^{-1}}\right) = s^{-1}molécula^{-1}L$$

Necessitamos agora, fazer a transformação da unidade de volume de litros para centímetros cúbicos. Para isso devemos multiplicar o resultado anterior por um fator de mil, conforme ilustrado abaixo.

$$s^{-1}molécula^{-1}L\left(\frac{1000\ cm^3}{1L}\right) = s^{-1}molécula^{-1}cm^3$$

Dessa forma, obtém-se o valor da constante de velocidade nas unidades de $cm^3s^{-1}molécula^{-1}$.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Tiago Vinicius Alves
Data e Local de Nascimento: 29/01/1983, Cambé – Paraná

EDUCAÇÃO

Colégio Estadual Érico Veríssimo, Cambé – PR, 2000

Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, 2005
Licenciatura em Química

CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica. 2007
Curso de Espectroscopia Vibracional Prof. Oswaldo Sala, IQ-USP, 2006
XXII SEURS - Seminário De Extensão Universitária Da Região Sul, UEL, 2004
XX Semana da Química, UEL, 2004
XVIII Semana da Química, UEL, 2002

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, 2006 - 2008

ARTIGOS PUBLICADOS

T. V. Alves, A. G. S. Oliveira Filho, F. R. Ornellas, *The Reaction of Methyl Radical with Nitrogen Atom on Triplet Potential Energy Surface: A CCSD(T)/CBS Characterization*, Chem. Phys. Lett., aceito em 28/03/2008.

RESUMOS EM CONGRESSOS

Estudo teórico da reação de $N(^4S) + CH_3$. XIV SBQT. Poços de Calda – MG. 2007.