UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TIAGO VINICIUS ALVES

**Explorando Aspectos Energéticos, Estruturais
e Cinéticos de Espécies Químicas Utilizando
Abordagens Altamente Correlacionadas**

Versão corrigida da tese conforme resolução CoPGr 5890. O original se encontra
disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo
Data de Depósito na SPG:
15/03/2013

TIAGO VINICIUS ALVES

**Explorando Aspectos Energéticos, Estruturais e
Cinéticos de Espécies Químicas Utilizando
Abordagens Altamente Correlacionadas**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
Título de Doutor em Química*

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas

2013

São Paulo

Alves, T. V., **Explorando Aspectos Energéticos, Estruturais e Cinéticos de Espécies Químicas Utilizando Abordagens Altamente Correlacionadas**. Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Agradecimentos

Agradeço à minha noiva Gisele, pela compreensão, amizade, companheirismo e acima de tudo, pelo incentivo nas horas mais difíceis.

Aos meus pais, Waldemir e Zileide, pelo intenso apoio e pelas sábias palavras que sempre me orientam.

Aos meus irmãos Marcus, Tatiana e Ana Paula, que sempre acreditaram neste sonho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, pelo conhecimento transmitido e, acima de tudo, pela amizade construída durante esses anos.

Aos colegas de laboratório Ana, Antonio, Débora, Karina, Levi, José Carlos, Vitor, Willian e Yuri, pelas intensas discussões e também pela sincera amizade neste período de convivência.

Ao Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo, pelas colaborações científicas e por sua amizade.

Ao Prof. Dr. Antonio Fernández Ramos, da Universidad Santiago de Compostela, na Espanha, pela colaboração e pela orientação no período em que lá estive.

Aos meus grandes amigos, Vitor, Jamir e novamente ao Willian, pela agradável convivência durante os anos em que dividimos a mesma casa.

Aos meus amigos André, Tiago Matias, Fernando, Filipe Braga, José de Ribamar, Augusto e Kassio Zanoni, pelo apoio, incentivo e amizade. Aos demais amigos não mencionados aqui, meus sinceros agradecimentos.

Aos Professores e Funcionários do Instituto de Química da Universidade de São Paulo que contribuíram, direta ou indiretamente, para minha formação.

À banca examinadora pelas críticas e sugestões a este trabalho.

Ao CNPq e à CAPES, pelo apoio aos projetos de infraestrutura do grupo.

À FAPESP, pela bolsa de Doutorado concedida neste período.

*“No meio de qualquer dificuldade
encontra-se a oportunidade.”*

Albert Einstein

Resumo

Alves, T. V., **Explorando Aspectos Energéticos, Estruturais e Cinéticos de Espécies Químicas Utilizando Abordagens Altamente Correlacionadas**. 2013. 150p. Tese de Doutorado - Programa de Pós Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Neste estudo, parâmetros estruturais, energéticos e das frequências vibracionais para os estados $X\ ^3\Sigma^-$ e $A\ ^3\Pi$ do radical CNN e $X\ ^2\Pi$ das espécies iônicas CNN^+ e CNN^- foram obtidos no nível de teoria CCSD(T)/CBS $_{T-5}$. No estudo termoquímico, os valores para o calor de formação da espécie neutra foram, $\Delta H_f(0\text{ K}) = 138,89\text{ kcal/mol}$ e $\Delta H_f(298,15\text{ K}) = 139,65\text{ kcal/mol}$. Para o potencial de ionização e a afinidade eletrônica, os resultados deste trabalho são 10,969 e 1,743 eV, respectivamente. Otimizações de geometria para os estados eletrônicos $X\ ^3\Sigma^-$, $A\ ^3\Pi$, $a\ ^1\Delta$, $b\ ^1\Sigma^+$, $c\ ^1\Pi$, $d\ X\ ^1\Sigma^-$ e $B\ ^3\Sigma^-$ realizadas com a metodologia MRCI nos permitiram obter valores para T_e . Além disso, as energias de transição vertical para 15 estados eletrônicos também foram determinadas. Utilizando o nível de teoria CCSD(T)-F12b/CBS $_{D-Q}$, geometrias de equilíbrio e frequências vibracionais harmônicas e anarmônicas foram estimadas para a molécula C_3O e seu ânion C_3O^- . Uma avaliação dos efeitos que inclusão dos elétrons do caroço no cálculo de diferentes propriedades foi realizada. Descrevemos a primeira determinação do calor de formação para a molécula C_3O , $\Delta H_f(0\text{ K}) = 79,41\text{ kcal/mol}$ e $\Delta H_f(298,15\text{ K}) = 83,39\text{ kcal/mol}$, além do cálculo da afinidade eletrônica (1,114 eV).

No que se refere à cinética e à dinâmica química, a determinação das constantes de velocidade foi realizada para duas reações de abstração de hidrogênio. Na primeira, as constantes de velocidade para a reação $S\ (^3P) + CH_4 \rightarrow SH + CH_3$, numa ampla faixa de temperaturas ($T = 200 - 3000\text{ K}$), foram determinadas utilizando SS-VTST/MT combinada com cálculos DFT/M05-2X/MG3S. A 1200 K, a constante de velocidade CVT/SCT para este processo ($2,85 \times 10^{-14}\text{ cm}^3\text{ molec}^{-1}\text{ s}^{-1}$) está em excelente concordância com o resultado experimental ($8,14 \times 10^{-14}\text{ cm}^3\text{ molec}^{-1}\text{ s}^{-1}$). Na segunda, o estudo da reação de abstração de hidrogênio do butanoato de metila por hidrogênio atômico foi realizada

utilizando a abordagem cinética MS-VTST/MT combinada com cálculos MPWB1K/G-31+G(d,p). Nesta aproximação cinética, a anarmonicidade associada às torções angulares amortecidas, bem como o acoplamento entre elas foram consideradas no cálculo da constante de velocidade. Neste processo, verificamos que a inclusão da anarmonicidade torcional nas constantes de velocidade aumenta a constante de velocidade em aproximadamente 8-10% a altas temperaturas ($T = 1000 - 2000$ K). A temperaturas mais baixas, os efeitos de tunelamento são predominantes e a constante de velocidade CVT/SCT para a reação $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 + \text{H } (^2\text{S}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 + \text{H } (^2\text{S})$ a 300 K ($6,17 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) é 8,2 vezes maior que a obtida com CVT ($5,07 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Palavras-chave: Química Quântica, Cinética Química, Reações de Combustão, *Coupled-Cluster*, MRCI, DFT.

Abstract

Alves, T. V., **Exploring Energetic, Structural and Kinetic Aspects of Chemical Species Using Highly Correlated Approaches**. 2013. 150p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

In this study, the structures, energies and vibrational frequencies for the X $^3\Sigma^-$ e A $^3\Pi$ electronic states of CNN, and X $^2\Pi$ of the ions CNN^+ and CNN^- were obtained at the CCSD(T)/CBS $_{T-5}$ level of theory. Additionally, we also estimated the heats of formation for the neutral species $\Delta H_f(0\text{ K}) = 138.89\text{ kcal/mol}$ and $\Delta H_f(298.15\text{ K}) = 139.65\text{ kcal/mol}$. For the ionization potential and electron affinities, this work predicted the values of 10.969 e 1.743 eV, respectively. Geometry optimizations for the electronic states $^3\Sigma^-$, A $^3\Pi$, a $^1\Delta$, b $^1\Sigma^+$, c $^1\Pi$, d X $^1\Sigma^-$ e B $^3\Sigma^-$ performed with the MRCI approach allowed us to compute the excitation energies (T_e). Furthermore, vertical transition energies were also calculated for 15 electronic states. Using the CCSD(T)-F12b/CBS $_{D-Q}$ level of theory, equilibrium geometries, and harmonic and anharmonic vibrational frequencies were estimated for the C₃O molecule and the anion C₃O⁻. An assessment of the effects of inclusion of core electrons in the calculation of some properties was also carried out. The determination of the heat of formation of the molecule C₃O ($\Delta H_f(0\text{ K}) = 79.41\text{ kcal/mol}$ and $\Delta H_f(298.15\text{ K}) = 83.39\text{ kcal/mol}$), and its electron affinity (1,114 eV) were the first ones reported in the literature.

In the kinetics investigation, we estimated the rate constants for two hydrogen abstraction reactions. Rate constants for the reaction $\text{S}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{SH} + \text{CH}_3$ were predicted for a wide range of temperatures ($T = 200 - 3000\text{ K}$) using VTST/MT combined with DFT/M05-2X/MG3S calculations. At 1200 K, the calculated rate constant CVT/SCT for this process is $2.85 \times 10^{-14}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$. For the reaction of hydrogen abstraction from methyl butanoate by a hydrogen atom, the MS-VTST/MT method combined with the density functional MPWB1K/G-31+G(d,p) was employed. In this study, anharmonic torsional hindered rotations were considered in calculations of the rate constants. At high

temperatures, the inclusion of torsional anharmonicity increases the rate constants by approximately 8-10%. At low temperatures, tunneling effects are predominant and the rate constant CVT/SCT ($6.17 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is 8.2 times higher than the CVT one ($5.07 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Keywords: Quantum Chemistry, Chemical Kinetics, Combustion Reactions, Coupled-Cluster, MRCI, DFT.

Lista de Figuras

3.1	Energias de transição vertical (primeira e segunda colunas) e T_e (terceira coluna) para os estados de mais baixa energia do radical CNN no nível de teoria MRSDCI+Q/CBS $_{T-5}$. Para os estados B $^3\Sigma^-$, b $^1\Sigma^+$, c $^1\Pi$ e d $^1\Delta$ as energias foram calculadas no nível de teoria MRSDCI+Q/aug-cc-pVTZ.	71
3.2	Curvas de potencial (a) V_{MEP} (b) adiabática V_a^G obtidas no nível de teoria M05-2X/MG3S em função da coordenada de reação s .	101
3.3	Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade direta obtidas no nível de teoria M05-2X/MG3S.	104
3.4	Geometrias de equilíbrio para os pontos estacionários gerados pelas reações de abstração de hidrogênio (3.5-3.8) do butanoato de metila, BM, por hidrogênio atômico em seu estado fundamental (2S) utilizando MPWB1K/6-31+G(d,p) como nível de cálculo. Distâncias em Å e ângulos em graus.	109
3.5	Ângulos diedros associados aos modos torcionais para o butanoato de metila.	111
3.6	Perfil energético (a) e incluindo a EPZ (b) para as reações (3.5-3.8) obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p) em função da coordenada de reação s para as reações 1 e 2.	114
3.7	Curvas de energia potencial em função das torções ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , ϕ_4 e ϕ_5 calculadas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).	115
3.8	Curvas de potencial (a) V_{MEP} (b) adiabática V_a^G obtidas no nível de teoria M05-2X/MG3S em função da coordenada de reação s para as reações 1 e 2.	118
3.9	Curvas de potencial (a) V_{MEP} (b) adiabática V_a^G obtidas no nível de teoria M05-2X/MG3S em função da coordenada de reação s para as reações 3 e 4.	118
3.10	Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade direta obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p)	122

Lista de Tabelas

2.1	Composição das bases de Pople em termos de funções primitivas e contraídas.	35
2.2	Composição das bases consistentes na correlação em termos de funções primitivas e contraídas.	36
2.3	Funções difusas adicionais para as bases consistentes na correlação.	36
2.4	Funções adicionais para a correlação caroço-valência para as bases consistentes na correlação.	37
3.1	Parâmetros estruturais para estados selecionados do radical diazocarbeno obtidos no nível de teoria MRSDCI+Q/aVnZ. Distâncias em Å e ângulos em graus.	66
3.2	Parâmetros estruturais para os estados X $^3\Sigma^-$ e A $^3\Pi$ do radical diazocarbeno obtidos no nível de teoria UCCSD(T)/aVnZ. Distâncias em Å e ângulos em graus. CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às distâncias obtidas pela média vibracional com as aproximações VSCF (VCI).	67
3.3	Frequências vibracionais harmônicas para o estado fundamental do radical diazocarbeno (X $^3\Sigma^-$). CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às frequências com contribuições anarmônicas usando as aproximações VSCF (VCI).	69
3.4	Frequências vibracionais harmônicas para o primeiro estado eletrônico excitado do radical diazocarbeno (A $^3\Pi$). CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados.	70

3.5	Energias totais (em u.a.) e energias de excitação vertical, T_v , (em cm^{-1}) obtidas com MRSDCI+Q/CBS $_{T-5}$. Os valores em itálico referem-se a T_e e os valores experimentais a T_0	73
3.6	Configurações predominantes para os estados eletrônicos de mais baixa energia do radical CNN no nível de teoria CASSCF/aug-cc-pV5Z	75
3.7	Energias totais (em u.a.) com todos os elétrons correlacionados para C, N e CNN e, as contribuições de efeitos de spin-órbita (SO) e energia do ponto-zero (EPZ) para as energias de atomização do radical CNN. As diferenças de energia estão em kcal/mol.	77
3.8	Parâmetros estruturais (em Å) para o estado fundamental dos radicais CNN ⁺ e CNN ⁻ obtidos no nível de teoria UCCSD(T) com o conjunto de bases aug-cc-pVnZ (aVnZ) e aug-cc-pwCVnZ (apwCVnZ). CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às distâncias obtidas pela média vibracional com as aproximações VSCF (VCI).	78
3.9	Frequências vibracionais harmônicas, parâmetros de Renner-Teller ($\tilde{\omega}_2$), e frequência média para a deformação angular ($\tilde{\omega}_2$, em cm^{-1}). CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às frequências com contribuições anarmônicas usando as aproximações VSCF (VCI).	80
3.10	Parâmetros estruturais para as espécies C ₃ O e C ₃ O ⁻ obtidos no nível de teoria CCSD(T)-F12b. CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às distâncias obtidas pela média vibracional com as aproximações VSCF (VCI). Distâncias em Å e ângulos em graus.	86

3.11	Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para o estado fundamental da espécie C_3O obtidas no nível de teoria CCSD(T)-F12b. CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às frequências com contribuições anarmônicas usando as aproximações VSCF (VCI).	88
3.12	Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para o estado fundamental do ânion C_3O^- obtidas no nível de teoria R/UCCSD(T)-F12b. CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às frequências com contribuições anarmônicas usando as aproximações VSCF (VCI).	90
3.13	Energias totais (em u.a.) com todos os elétrons correlacionados para C, O e C_3O e contribuições de efeitos de spin-órbita (SO) e energia do ponto-zero (EPZ) para as energias de atomização e calor de formação do radical C_3O . As diferenças de energia estão em kcal/mol.	91
3.14	Afinidade Eletrônica, AE (em eV), energias totais (em u.a.), energia do ponto zero (em kcal/mol) para as espécies C_3O e C_3O obtidas no nível de teoria CCSD(T)-F12b.	93
3.15	Parâmetros estruturais (distâncias em Å e ângulos em graus), frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) e energias do ponto zero (EPZ em kcal/mol) para os reagentes e produtos da reação $\text{S}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SH}$.	98
3.16	Parâmetros estruturais (distâncias em Å e ângulos em graus), frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) e energias do ponto zero (EPZ em kcal/mol) para o estado de transição.	99
3.17	Parâmetros energéticos (em kcal/mol) para a reação de abstração $\text{S} + \text{CH}_4$. $V^\ddagger$ é a altura da barreira, ΔE é a energia clássica das reações, $\Delta V_a^{\ddagger, G}$ é a energia de ativação para o estado de transição a 0 K, e ΔH_0° é a entalpia da reação a 0 K.	100

3.18	Constantes de velocidade térmicas (em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação de abstração $\text{CH}_4 + \text{S } (^3\text{P}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SH}$ obtidas no nível de teoria M05-2X/MG3S.	103
3.19	Energia de ativação (em kcal/mol) em função da temperatura para a reação $\text{CH}_4 + \text{S } (^3\text{P}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SH}$	105
3.20	Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para o reagente e para os produtos das quatro possíveis reações de abstração de hidrogênio do BM calculadas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p)	110
3.21	Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para os estados de transição das quatro possíveis reações de abstração de hidrogênio do BM calculadas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p)	112
3.22	Parâmetros energéticos (em kcal/mol) para as reações de 1 a 4 obtidos no nível de teoria DFT/MPWB1K/6-31+G(d,p). $V^\ddagger$ é a altura da barreira, ΔE energia clássica das reações, $\Delta V_a^{\ddagger,G}$ é a energia de ativação convencional para o estado de transição a 0 K, e ΔH_0° é a entalpia da reação a 0 K. . . .	113
3.23	Fator de correção multiestrutural para as espécies envolvidas na reação de abstração de hidrogênio do butanoato de metila.	117
3.24	Constantes de velocidade térmicas VTST e MS-VTST (em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação de abstração (3.5) $\text{BM} + \text{H}(^2\text{S})$ obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).	119
3.25	Constantes de velocidade térmicas VTST e MS-VTST (em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação de abstração (3.6) $\text{BM} + \text{H}(^2\text{S})$ obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).	120
3.26	Constantes de velocidade térmicas MS-VTST (em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação de abstração (3.7) $\text{BM} + \text{H}(^2\text{S})$ obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).	121
3.27	Constantes de velocidade térmicas MS-VTST (em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação de abstração (3.8) $\text{BM} + \text{H}(^2\text{S})$ obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).	121

Sumário

1	Introdução	17
2	Fundamentos Teóricos	25
2.1	Métodos de Estrutura Eletrônica	25
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	27
2.1.2	Método de Hartree-Fock	28
2.1.3	Bases Atômicas	32
2.1.4	Método Interação de Configurações	38
2.1.5	Método CASSCF (<i>Complete Active Space SCF</i>)	41
2.1.6	Método <i>Coupled-Cluster</i>	42
2.1.7	Teoria do Funcional da Densidade	45
2.2	Métodos de Cinética e Dinâmica Química	51
2.2.1	Teoria do Estado de Transição	51
2.2.2	Teoria do Estado de Transição Variacional	53
3	Resultados e Discussão	62
3.1	Estrutura, Energética e Espectroscopia	62
3.1.1	Diazocarbeno (CNN)	62
3.1.2	Monóxido de Tricarbono C_3O e seu ânion C_3O^-	81
3.2	Cinética e Dinâmica Química	94
3.2.1	A Reação $S(^3P) + CH_4 \rightarrow CH_3 + SH$	94
3.2.2	A Reação $H(^2S) + \text{Butanoato de Metila}$	105
	Conclusão	123

Referências Bibliográficas	138
Apêndice A Torsões Acopladas	139
Súmula Curricular	145

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos, uma linha de investigação que nosso grupo de pesquisa tem explorado diz respeito à caracterização estrutural, energética, espectroscópica e cinética de espécies participantes de reações diversas que apresentam relevância em problemas relacionados a processos de combustão, química atmosférica e astroquímica [1–10]. Nesses trabalhos, metodologias tidas como altamente correlacionadas, tais como *coupled-cluster* e MRCI, têm sido empregadas com o objetivo de realizar a melhor descrição possível em termos cálculos de estrutura eletrônica, que por sua vez possa servir de subsídio para abordagens cinéticas subsequentes. Além disso, cálculos utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) também são realizados quando o uso das abordagens *coupled-cluster* e interação de configurações tornam-se inviáveis.

Dentre os tópicos abordados em nossas investigações, aqueles relacionados à astroquímica, mais especificamente o estudo da química de atmosferas extraterrestres, principalmente a de Saturno e seus satélites naturais, tem crescido muito em consequência de dados coletados pela sonda Cassini-Huygens, uma parceria entre a agência espacial europeia (ESA) e a agência espacial americana (NASA). Em Titan, por exemplo, o maior satélite natural de Saturno, por decorrência dessas investigações, sabe-se que sua atmosfera é composta basicamente por nitrogênio e metano, e que a formação de centenas de compostos nesse ambiente é basicamente iniciada pela fotólise desses dois gases. Dentre as espécies formadas podemos destacar, C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_4H_2 , HCN, H_2CN , C_2N , CN_2 , C_2N_2 , C_4N_2 , HC_3N , bem como as espécies iônicas do tipo, CH_2^+ , CH_3^+ , CH_5^+ , $C_2H_2^+$,

HCN^+ , HCNH^+ , N_2H^+ , entre outras. Essas características deste satélite natural têm feito com que muitos cientistas dediquem parte de suas pesquisas para entender de forma mais precisa esses processos químicos complexos existentes nessa atmosfera, já que esse sistema assemelha-se em grande parte à atmosfera primitiva do planeta Terra.

Ainda nesse contexto, Titan apresenta uma coloração laranja, atribuída por muitos estudiosos a uma densa névoa constituída de pequenas moléculas orgânicas que, por sua vez, formam pequenos agregados, originando o que convenientemente chama-se de aerossóis. Dessa forma, é evidente que a elucidação de propriedades químicas e a reatividade dessa classe de compostos torna-se necessária para maior compreensão dos mecanismos químicos que ocorrem nesse tipo de ambiente. Em um estudo publicado recentemente, Balucani *et al.* [11] investigaram, através da combinação da técnica de feixes moleculares cruzados e cálculos teóricos, a reação de nitrogênio atômico no estado excitado, $\text{N}(^2\text{D})$, com metano, avaliando sua implicação nos modelos atmosféricos de Titan. Entretanto, na parte teórica desse estudo, os autores utilizaram uma abordagem DFT bem como um conjunto base não muito extenso para a localização dos pontos estacionários na superfície de energia potencial gerada pela reação das duas espécies. Apesar de terem realizado uma ampla exploração da SEP para essa reação, o uso dessa metodologia não forneceu resultados suficientemente acurados e uma caracterização mais precisa torna-se necessária. Em outro trabalho conduzido por Apetrei *et al.* [12], o foco do estudo foram transições eletrônicas do tipo $\text{A } ^1\Sigma_u^+ \leftarrow \text{X } ^1\Sigma_g^+$ para uma série de poliacetilenos em fase gasosa utilizando a técnica de ionização por dois fótons de duas cores ressonantes.

O estudo dessa classe de moléculas na sua forma iônica também se mostra importante por conta dos processos que particularmente ocorrem na ionosfera de Titan. Deste modo, Krasnopolsky [13] propôs um modelo fotoquímico para a atmosfera e a ionosfera desse satélite que chega a ter 415 reações envolvendo aproximadamente 83 espécies neutras e 33 íons diferentes, e de efeitos de elétrons provenientes da magnetosfera, de prótons, além de raios cósmicos. Em uma investigação mais específica, Brites e Hochlaf [14] realizaram um tratamento do espectro vibracional dos íons N_2H^+ e N_2H^{2+} , detectados na ionosfera de Titan, fazendo uso de metodologias altamente correlacionadas tais como CCSD, CCSD(T),

CCSD(T)-F12, CASSCF e MRCI. Nessa ocasião, fazendo uso dos resultados do cálculo de estrutura eletrônica, os autores geraram a superfície de energia potencial 3D em coordenadas internas, ajustaram esses pontos utilizando uma expressão analítica e realizaram uma análise detalhada dos diferentes níveis roto-vibracionais dessas duas espécies iônicas.

Compostos organossulfurados são espécies químicas que apresentam pelo menos uma ligação covalente entre os átomos de carbono e enxofre (C–S) e estão presentes em quantidades consideráveis nos combustíveis fósseis. Estes compostos têm sido apontados como de influência relevante no nível de emissões dos veículos a gasolina, existindo uma tendência de âmbito mundial de restrição cada vez maior de sua presença no combustível. Os tióis, por sua vez, são organossulfurados que contêm o grupo –SH (chamado de grupo tiol, grupo mercaptano ou grupo sulfidrilo) e são semelhantes aos álcoois no que se diz respeito à estrutura e à reatividade além de apresentarem odores marcantes. Geralmente adicionados ao gás de cozinha (propano + butano) para que vazamentos sejam detectados rapidamente, os tióis também são importantes em síntese de uma série de compostos orgânicos.

Dentro desse contexto, uma série de trabalhos teóricos e experimentais foram realizados com o objetivo de entender os processos químicos em que essas espécies possam participar. Em uma das primeiras descrições teóricas de compostos organossulfurados, Mitchell *et al.* [15] investigaram algumas espécies presentes na hipersuperfície de energia potencial CSH_4 e CPH_4 discutindo a importância da inclusão de orbitais atômicos virtuais do tipo “d” na composição dos orbitais moleculares desses compostos, uma vez que apresentam átomos com a valência estendida. Nesse estudo, os autores realizaram cálculos de otimização de geometria utilizando a metodologia FORCE, implementada em pacotes de programas mais antigos, juntamente com o conjunto de bases atômicas de Pople (STO-3G, STO-3G*, 4-31G e 4-31G*). Diferenças energéticas foram obtidas sem a inclusão das energias do ponto zero (EPZ), já que frequências vibracionais não foram calculadas.

O rearranjo e a fragmentação dos cátions CH_3S^+ e CH_3SH^+ e $\text{CH}_3\text{SCH}_3^+$ foram estudados teoricamente anos depois por Nobes *et al.* [16]. Nesse trabalho, os pontos estacionários sobre essa SEP foram examinados com os níveis de teoria HF, MP2 e MP3, juntamente

com o conjunto de bases atômicas do tipo 3-21G, 4-31G e 6-31G. Diferentemente do trabalho realizado por Mitchell *et al.* [15], os autores calcularam as frequências vibracionais harmônicas e caracterizaram os mínimos e estados de transição nessas três superfícies. Embora até aquele momento este tenha sido o trabalho mais detalhado, os autores não realizaram nenhum tratamento cinético para as possíveis isomerizações que essas espécies poderiam sofrer.

Com enfoque na parte energética de sistemas organossulfurados, Curtiss *et al.* [17] estudaram as energias de dissociação, ionização e entalpias de formação de sistemas do tipo CSH_n ($n=0-4$) e CSH_n^+ ($n=0-5$). Os métodos teóricos aplicados neste trabalho para a otimização de geometria e o cálculo das frequências harmônicas vibracionais foram $\text{MP2}(\text{full})/6-31\text{G}^*$, $\text{HF}/6-31\text{G}^*$, seguido de cálculo *single-point* utilizando $\text{QCISD}(\text{T})/6-311+\text{G}(3\text{df},2\text{p})$. No caso da metilmercaptana, CH_3SH , a previsão teórica deste estudo para o calor de formação utilizando o nível de teoria G2 foi de $-2,8$ kcal/mol. A estabilidade relativa para o isômero CH_2SH_2 encontrado nesse trabalho, no mesmo nível de teoria, foi de $64,1$ kcal/mol. No mesmo período, Chiu *et al.* [18] investigaram teoricamente espécies organossulfuradas em sua forma neutra e aniônica. Nessa ocasião, realizaram uma análise semelhante ao trabalho de Curtiss *et al.* das propriedades energéticas utilizando abordagens teóricas semelhantes.

Embora a estrutura e energética de uma série de compostos orgânicos contendo carbono e enxofre citados acima já tenham sido investigadas, ainda pouco se sabe sobre a dinâmica das sucessivas isomerizações que essas espécies podem sofrer. Em particular, para a metilmercaptana, na sua forma neutra, nenhum estudo teórico ou experimental foi realizado. Por outro lado, sua forma catiônica (CH_3SH^+) foi alvo de diversos trabalhos tanto experimentais quanto teóricos. Experimentalmente, a dissociação desse composto foi estudada pelas técnicas de troca de cargas [19], espectroscopia de massas [20–22] e, recentemente, por experimentos de ativação colisional [23]. Este último estudo realizado recentemente aponta que o canal mais favorável da dissociação do cátion metilmercaptana (CH_3SH^+) é o $\text{CH}_3^+ + \text{SH}$, discordando dos demais resultados experimentais. Fenn *et al.* [23] atribuem o alto rendimento para este canal devido a uma transferência de energia

translacional para vibracional mais eficiente para o estiramento C–S do que para o C–H na molécula CH_3SH^+ .

Tendo em vista esclarecer algumas discrepâncias experimentais sobre a dissociação e possíveis isomerizações dessa espécie, Martínez-Nuñez e Vázquez [24] e Choe [25] realizaram cálculos das constantes de velocidade para essa isomerização utilizando a teoria RRKM. No primeiro estudo, realizado por Martínez-Nuñez e Vázquez, os pontos estacionários na superfície de energia potencial foram obtidos utilizando o nível de teoria MP2/6-311G(*d,p*), seguido de um cálculo *single-point* QCISD(T) usando o mesmo conjunto de bases atômicas. No aspecto cinético, os cálculos RRKM apontaram que os canais mais favoráveis para a dissociação do CH_3SH^+ seriam a formação de $\text{CH}_2\text{SH}^+ + \text{H}$ seguido, de $\text{CH}_2\text{S}^+ + \text{H}_2$. A abundância relativa de $\text{CH}_2\text{SH}^+ + \text{H}$ e $\text{CH}_2\text{S}^+ + \text{H}_2$, obtida pelo resultado das constantes RRKM, foram 75 e 25%, para os canais $\text{CH}_2\text{SH}^+ + \text{H}$ e $\text{CH}_2\text{S}^+ + \text{H}_2$, respectivamente, numa faixa de energia de 50 a 80 kcal/mol. No estudo realizado recentemente por Choe [25], utilizando o nível de teoria G2 para os cálculos de *single-point*, não se observou diferenças nos resultados cinéticos, apenas uma diferença de 10% para a abundância relativa para os mesmos canais de dissociação. Para a reação de abstração $\text{S}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SH}$, nosso conhecimento ainda é bastante restrito e as constantes de velocidade para a reação elementar foram medidas experimentalmente numa pequena faixa de temperaturas por Tsuchiya *et al.* [26].

Uma outra classe de compostos orgânicos, conhecida como cumulenos e também monóxidos de policarbono, vem ganhando considerável atenção dentro da astroquímica por conta de sucessivas observações espectroscópicas realizadas nos últimos anos em nuvens de poeira interestelar [27, 28]. Os monóxidos de policarbono, C_2O e C_3O , foram detectados juntos na nuvem molecular TCM-1 [29, 30] e assim associadas ao propinal ($\text{HC} \equiv \text{C}-\text{CHO}$), segundo essas detecções, um dos compostos mais abundantes nesse meio. Motivados por essas descobertas, Moazzen-Ahmadi e Zerbetto [31] estudaram uma série de cadeias carbônicas contendo um átomo de oxigênio (C_nO em que $n = 3 - 9$) utilizando a teoria do funcional da densidade. Nesse trabalho, fazendo uso do funcional BLYP juntamente com o conjunto de bases atômicas 6-311G*, todas as estruturas otimizadas

apresentaram geometrias lineares. Adicionalmente, os autores obtiveram as frequências vibracionais harmônicas para todos os compostos investigados neste mesmo nível de teoria.

Em outro estudo combinando teoria e experimento, Blanksby *et al.* [32] investigaram a conversão do íon C_3O^- em C_3O em fase gasosa. Nessa pesquisa, os autores realizaram cálculos preliminares de otimização de geometria usando DFT/B3LYP/6-31+G* seguido de um cálculo *single-point* utilizando CCSD(T)/aug-cc-pVDZ como nível de cálculo. Para a molécula neutra foram encontradas duas formas estáveis: $^1\Sigma^+$ apresentando uma geometria linear e $^3A'$ não linear, com uma energia de aproximadamente 65 kcal/mol acima da espécie singlete. Através de experimentos de espectroscopia de massas, eles ainda verificaram que a molécula C_3O ($^1\Sigma^+$) apresenta uma afinidade eletrônica de 0,97 eV.

Ainda dentro do objetivo de compreender essas novas espécies do contexto astroquímico, Reinstra-Kiracofe *et al.* [33] estudaram a afinidade eletrônica das espécies C_3O e C_4O , empregando uma série de metodologias teóricas. Para a geometria otimizada no nível CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, as moléculas estudadas exibem uma frequência imaginária degenerada de $81i$ de simetria Π para o C_3O e $234i$ para o C_4O . Tendo em vista esses resultados, os autores sugerem que as estruturas do estado fundamental dessas espécies não são lineares e estão com energias 0,001 e 0,002 eV abaixo das espécies lineares C_3O e C_4O , respectivamente. Ainda nesse mesmo estudo, os autores encontraram um resultado de 0,979 eV para a energia de ionização do monóxido de tricarbono obtidas no nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, enquanto que para o C_4O o valor dessa mesma propriedade não reproduziu o resultado experimental [32], usando o mesmo nível de teoria.

O crescente interesse no desenvolvimento de fontes de energias renováveis está diretamente ligado ao futuro dos combustíveis fósseis. Além disso, o grande impacto no meio ambiente que essas fontes causam são muitas vezes irreparáveis e o desenvolvimento de fontes energéticas alternativas torna-se cada vez mais importante. Os biocombustíveis vêm despertando muito interesse por serem de fácil obtenção, além de causarem um impacto ambiental menor que os derivados do petróleo [34]. O biodiesel amplamente utilizando no Brasil é um combustível renovável e biodegradável, formado por ésteres de ácidos graxos de cadeia carbônica longa (entre 15 e 22 carbonos). É obtido comumente a

partir da reação de transesterificação de lipídios, óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal, com um álcool na presença de um catalisador. Embora apresente-se como uma boa alternativa, o biodiesel é atualmente um desafio para estudos experimentais e teóricos, devido a sua complexidade química. Por ser constituído basicamente por ésteres de cadeia longa, o número de reações químicas envolvidas no seu processo de combustão é muito elevado e o conhecimento dessas propriedades cinéticas é importante para a obtenção de um combustível mais eficiente e menos poluente.

O butanoato de metila (BM: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$) vem sendo estudado como uma fonte alternativa ao biodiesel por ser um éster de cadeia mais curta, apresentando um mecanismo de combustão mais simples comparativamente ao biodiesel [35]. Fisher *et al.* [36] propuseram pela primeira vez, um mecanismo de combustão do BM constituído por 1259 reações entre 279 espécies. Gail *et al.* [37] estimaram, por analogia a reações entre hidrocarbonetos, constantes de velocidades para algumas dessas reações dentro desse mecanismo. Cálculos teóricos para a cinética de algumas reações de decomposição e isomerização do BM foram realizados por Huynh *et al.* [38]. Embora, existam estudos teóricos e experimentais na literatura, ainda pouco se sabe sobre esse quebra-cabeça mecanístico e estudos mais aprofundados, principalmente da cinética química, ainda são necessários.

Nesta tese, numa primeira parte, a atenção foi focada na obtenção de propriedades estruturais, energéticas e também de frequências vibracionais de radicais e sistemas triatômicos e tetratômicos com relevância, principalmente, em astroquímica. Nessa etapa, cálculos tidos como altamente correlacionados, tais como *coupled-cluster* convencional e explicitamente correlacionado (F12) e também cálculos utilizando a metodologia interação de configurações foram utilizados com conjuntos de bases atômicas extensos. Numa segunda parte, utilizamos as mais recentes versões da Teoria do Estado de Transição, juntamente com os diferentes modelos para a inclusão de tunelamento multidimensional, para determinar constantes de velocidade, além de outros parâmetros da dinâmica para reações relevantes em dois processos de combustão.

Esta tese está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2, uma descrição resumida das metodologias essenciais para os cálculos de estrutura eletrônica, bem como para as

abordagens cinéticas utilizadas neste estudo, são apresentadas. No Capítulo 3, os resultados para os cálculos de estrutura eletrônica altamente correlacionados para os sistemas $\text{CNN}^{0,\pm}$ e $\text{C}_3\text{O}^{0,-}$ são discutidos. Ainda nesse capítulo, uma discussão detalhada sobre a cinética de duas reações de transferência protônica é apresentada. Finalmente, a seção Conclusão sumariza os principais resultados deste estudo.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo, destacaremos as principais equações e conceitos referentes às metodologias e modelos teóricos utilizados para o tratamento dos problemas propostos nesta tese de Doutorado. Primeiramente, numa abordagem sucinta dos métodos de química quântica computacional serão tratados os fundamentos principais necessários para futura discussão dos resultados provenientes dos cálculos de estrutura eletrônica. Para essa discussão, utilizamos textos convencionais de química quântica e também de química computacional [39–42], onde uma apresentação mais detalhada pode ser encontrada. Em seguida, o formalismo das diferentes abordagens de cinética e dinâmica química, adotado no tratamento e interpretação das constantes de velocidade, será também brevemente apresentado. Nessa parte, ilustraremos basicamente os avanços que a teoria do estado de transição convencional, conhecida simplesmente como TST, sofreu até o presente momento, tornando-se hoje, uma aproximação confiável e amplamente utilizada.

2.1 Métodos de Estrutura Eletrônica

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

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

Neste trabalho, especificamente, estamos interessados em obter as soluções da equação (2.1) para estados estacionários, em que o autovalor E é a energia do sistema, e Ψ a função de onda, que nos permite determinar várias das propriedades do sistema.

Atualmente, diferentes 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”. Se, por um lado, existem métodos em que à solução HF são adicionadas correções com o objetivo de se aproximar da solução exata, por outro lado, outros também foram desenvolvidos em que aproximações adicionais são incluídas com o intuito de se reduzir o custo computacional, genericamente conhecidos como métodos semi-empíricos, além da teoria do funcional da densidade.

Considerando então um sistema molecular com N elétrons e M núcleos, o hamiltoniano em que os efeitos relativísticos são desconsiderados pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (2.2)$$

em que, T_e e T_n são os operadores de energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, V_{ee} é a energia potencial referente à repulsão intereletrônica, V_{en} é a energia potencial atrativa entre o elétron e o núcleo, e V_{nn} é a energia potencial de repulsão entre os núcleos. Explicitamente, os operadores para esse hamiltoniano podem ser expressos, em unidades atômicas, como:

$$T_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

$$T_n = -\sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.4)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

$$V_{en} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \quad (2.6)$$

$$V_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.7)$$

em que, $\vec{r}_i$ 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 a simplificação do hamiltoniano descrito na seção anterior e, conseqüentemente, para a resolução da equação de Schrödinger. Vamos aqui admitir a aproximação de Born-Oppenheimer e desprezar quaisquer efeitos relativísticos.

Devido à grande diferença de massa entre prótons e elétrons, 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, podemos considerar que o elétron move-se em um campo gerado pelos núcleos fixos. Isso significa que, matematicamente, podemos efetuar uma separação de variáveis e considerar a função de onda total como um produto das funções de onda eletrônica e nuclear:

$$\Psi_{\text{total}}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{\text{eletrônica}}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{\text{nuclear}}(\vec{R}) \quad (2.8)$$

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

$$H_{\text{eletrônico}} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.9)$$

O hamiltoniano dado pela equação (2.9) é chamado de hamiltoniano eletrônico e depende parametricamente das coordenadas nucleares, de modo que a solução da equação de Schrödinger é feita sobre uma configuração nuclear fixa. Assim sendo, o interesse passa a ser a resolução da equação:

$$H_{\text{eletrônico}}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{\text{eletrônica}}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{eletrônico}}\Psi_{\text{eletrônica}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.10)$$

A solução da equação (2.10), para diferentes configurações nucleares, permite-nos obter o que se conhece como superfícies de energia potencial (SEP), e que corresponde ao potencial em que os núcleos se movem. Consequentemente, 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 (2.10), gera um potencial em que os núcleos estão submetidos. Dessa forma, usando-se essa energia potencial, resolve-se a parte nuclear, simbolizada pela equação abaixo:

$$[T_n + E_{\text{eletrônica}}(\vec{R})]\Psi_{\text{nuclear}}(\vec{R}) = E_{\text{total}}\Psi_{\text{nuclear}}(\vec{R}) \quad (2.11)$$

A solução da equação (2.11) fornece-nos informações sobre os movimentos rotacionais e vibracionais de uma molécula, que são de fundamental importância em estudos de espectros na região de microondas e no infravermelho, respectivamente.

2.1.2 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (HF) é uma aproximação importante por si só, e muito mais por servir de ponto de referência para métodos que incluem de forma acurada o que convencionalmente chamamos de correlação eletrônica. Muito embora o desenvolvimento de seu formalismo seja um tanto quanto extenso, ilustraremos nesta seção seus conceitos e equações fundamentais.

A primeira aproximação no método de Hartree-Fock é considerar a função de onda

como sendo um determinante de Slater, que obrigatoriamente impõe à função de onda ser um produto antissimétrico dos orbitais-spins, conforme a seguinte expressão:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

em que, χ_i são funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron, chamados orbitais-spins moleculares.

Para simplificação da apresentação das equações, tomaremos um estado singlete de camada fechada, em que 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 ideia então 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, expressa como um funcional dos orbitais $|a\rangle$, pode ser escrita como:

$$E[\varphi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 2 \sum_a^{N/2} \langle a | h | a \rangle + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} [2 \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle] \quad (2.13)$$

$$\langle a | h | a \rangle = \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle \quad (2.14)$$

em que, h é o operador de um elétron, definido como:

$$h = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_A} \quad (2.15)$$

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

$$\langle ab | ab \rangle = \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle \quad (2.16)$$

$$\langle ab|ba \rangle = \langle \chi_a(1)\chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1)\chi_a(2) \rangle \quad (2.17)$$

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 de 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:

$$f(i)\varphi_a(i) = \varepsilon_a\varphi_a(i) \quad (2.18)$$

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

$$f(i) = h(i) + \sum_{b \neq i} [2J_b(i) - K_b(i)] \quad (2.19)$$

Os termos J_b e K_b são conhecidos como operadores de Coulomb e Troca para camadas fechadas, respectivamente, e são definidos pelas equações abaixo:

$$J_b(1)\varphi_a(1) = \langle \varphi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_b(2) \rangle \varphi_a(1) \quad (2.20)$$

$$K_b(1)\varphi_a(1) = \langle \varphi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a(2) \rangle \varphi_b(1) \quad (2.21)$$

Pode-se observar pela equação de Hartree-Fock 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 pseudoautovalores deve ser resolvida de forma iterativa autoconsistente.

Uma formulação matricial da equação de Hartree-Fock, proposta por Roothaan e Hall, independentemente, consiste na expansão dos orbitais moleculares num conjunto de funções-base conhecidas, $g_\nu(r)$. A idéia então é escrever os orbitais moleculares como:

$$\varphi_a(r) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu a} g_\nu(r) \quad (2.22)$$

em que, k é o número de funções do conjunto e $C_{\nu a}$ são os coeficientes a se determinar. As funções mais utilizadas nos cálculos moleculares são as chamadas gaussianas devido à facilidade de se calcular integrais utilizando este tipo de função. Uma discussão mais detalhada sobre conjuntos de funções-base será apresentada na seção seguinte.

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-Roothan-Hall, dada pela expressão:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.23)$$

A matriz $\mathbf{F}$ é uma representação dos elementos da matriz 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 ϵ a matriz diagonal das energias orbitais. Quanto mais completa for a expansão dos orbitais em termos das funções base, mais próximo se estará da solução exata da equação de Hartree-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 de potencial autoconsistente, que representa a interação média desse elétron com um potencial médio devido aos demais 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-Roothan-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.

$$E_{\text{correlação}} = E_{HF} - E_{\text{exata}} \quad (2.24)$$

Os métodos conhecidos como pós-Hartree-Fock têm como objetivo recuperar essa energia de correlação eletrônica para uma descrição mais acurada de processos físicos e quí-

nicos. Dentre esses vários métodos, os métodos *coupled-cluster* convencional e explicitamente correlacionado, utilizados nesta Tese, têm trazido excelentes resultados nesse sentido.

2.1.3 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 esse conjunto, mais bem descrito será o orbital molecular.

Em cálculos de estrutura eletrônica, dois tipos de funções base são utilizados, um deles os orbitais do tipo Slater (*Slater-Type Orbitals - STO*), que são definidos por

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.25)$$

em que, N é a constante de normalização e Y_{lm} 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.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.26)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (2.27)$$

Nas equações (2.26) e (2.27) observa-se que o termo exponencial faz com que as funções do tipo gaussiana 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 GTOs a derivada neste ponto é nula. Essas deficiências das funções do tipo gaussiana são compensadas, em relação às STO, ao se agrupar um número maior de funções GTO para representar as STOs. Apesar do aumento do número de integrais de dois elétrons a serem calculadas, essas funções são mais fáceis de se usar e as respectivas integrais mais rápidas de serem obtidas do que aquelas envolvendo STOs 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; para o hidrogênio e hélio, por exemplo, 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 de qualidade 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*).

$$\chi(CGTO) = \sum_{i=1}^k a_i \chi_i PGTO \quad (2.28)$$

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

$$(10s4p1d/4s1p) \rightarrow [3s2p1d/2s1p]$$

A representação da base entre parênteses indica o número de funções primitivas que fo-

ram 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. Duas formas de se fazer a contração de um conjunto de bases primitivas GTOs para um conjunto de bases contraídas são bem conhecidas. A primeira forma é a segmentada e a segunda é a contração geral. Na forma segmentada, um conjunto de funções gaussianas primitivas é repartido em um pequeno grupo de funções, onde seus coeficientes são 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.

A base mínima mais comum é a do tipo STO- n G, em que n é um número inteiro. Basicamente, esse tipo de base é uma função do tipo Slater (STO) representada por n primitivas gaussianas (PGTO). Neste caso, os expoentes das PGTOs são determinados pelo ajuste das STOs, em vez de otimizados por um procedimento variacional. Embora os conjuntos com valores de n entre 2 e 6 tenham sido desenvolvidos, quando mais de três primitivas gaussianas são utilizadas para representar uma STO, nenhuma melhora significativa é observada. Para o átomo de carbono, por exemplo, a base mínima STO-3G é representada por $(6s3p) \rightarrow [2s1p]$.

Bases de Pople

As bases desenvolvidas por John Pople, conhecidas como bases de valência desdobrada (*split valence*) popularizaram-se em função de sua implementação em pacotes de programas amplamente utilizados na comunidade da química computacional. Algumas dessas bases atômicas vêm sendo utilizadas até o presente em cálculos envolvendo de sistemas com muitos átomos, bem como em cálculos de cinética e dinâmica química, em que uma exploração detalhada da SEP é necessária. Um exemplo desse tipo de base é a de valência dupla-zeta (*Valence Double-Zeta - VDZ*) 6-31G. Neste caso, o caroço é descrito pela contração de seis primitivas gaussianas e a valência é descrita por duas funções, uma composta por três primitivas gaussianas e outra por uma gaussiana não-contraída. A notação dessa base para o átomo de carbono é $(10s4p) \rightarrow [3s2p]$.

Tabela 2.1: Composição das bases de Pople em termos de funções primitivas e contraídas.

Bases	Hidrogênio		Elementos 1º Período		Elementos 2º Período	
	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.
STO-3G	1s	3s	2s1p	6s3p	3s2p	9s6p
3-21G	2s	3s	3s2p	6s3p	4s3p	9s6p
6-31G(d,p)	2s1p	4s	3s2p1d	10s4p	4s3p1d	16s10p
6-311G(2df,2pd)	3s2d1p	5s	4s3p2d1f	11s5p	6s4p2d1f ^a	13s9p ^a

^a Conjunto de base de McLean-Chandler [43]

Por sua vez, o conjunto 6-311G é um exemplo típico do que chamamos de valência tripla-zeta (*Valence Triple-Zeta* - VTZ) em que o caroço é representado pela contração de seis primitivas gaussianas e a valência desdobrada por três funções representadas por três, uma e uma PGTOs, respectivamente. Funções difusas e de polarização também podem ser incluídas nesse tipo de função de base. Difusas são funções do tipo *s* e *p* e nesta notação são explicitadas antes do G pelo símbolo +, enquanto que as funções de polarização são mostradas entre parêntese após o G. Na base 6-31+G(d), por exemplo, um conjunto de funções difusas do tipo *sp* é adicionado, bem como uma função de polarização do tipo *d*. A tabela 2.1 resume a composição dos conjuntos de bases de Pople em termos de funções primitivas e contraídas.

Bases Consistentes na Correlação

Quando se aumenta o conjunto de funções de base é importante que as propriedades calculadas apresentem uma convergência sistemática para o que convenientemente chamamos de limite de base completa (*Complete Basis Set* - CBS). Dunning e colaboradores [9-19] desenvolveram uma família de bases cujo objetivo 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-pVnZ ($n = D, T, Q, 5, 6 \dots$), em que D refere-se a um conjunto do tipo dupla-zeta, T a tripla-zeta, e assim por diante. A tabela 2.2 mostra a composição dessas bases em termos de funções primitivas e contraídas.

Tabela 2.2: Composição das bases consistentes na correlação em termos de funções primitivas e contraídas.

Bases	Hidrogênio		Elementos 1° Período		Elementos 2° Período	
	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.
cc-pVDZ	2s1p	4s	3s2p1d	9s4p	4s3p2d	12s8p
cc-pVTZ	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	10s5p	5s4p3d1f	15s9p
cc-pVQZ	4s3p2d1f	6s	5s4p3d2f1g	12s6p	6s5p4d2f1g	16s11p
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	8s	6s5p4d3f2g1h	14s8p	7s6p5d3f2g1h	20s12p
cc-pV6Z	6s5p4d3f2g1h	10s	7s6p5d4f3g2h1i	16s10p	8s7p6d4f3g2h1i	21s14p

Tabela 2.3: Funções difusas adicionais para as bases consistentes na correlação.

Base	Hidrogênio	1° Período	2° Período
aug-cc-pVDZ	1s1p	1s1p1d	1s1p1d
aug-cc-pVTZ	1s1p1d	1s1p1d1f	1s1p1d1f
aug-cc-pVQZ	1s1p1d1f	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g
aug-cc-pV5Z	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h
aug-cc-pV6Z	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h1i	1s1p1d1f1g1h1i

A esse conjunto de funções de base pode-se adicionar também funções difusas para melhorar a descrição da função de onda em regiões mais distantes do núcleo. Nas bases consistentes na correlação, quando se inclui funções difusas, agrega-se o prefixo “aug” (*augmented*), o que em termos práticos, significa aumentar uma função difusa para cada momento angular. Para a base cc-pVDZ, uma função de tipo s, uma do tipo p e uma do tipo d são incluídas para elementos do primeiro período. Para a base cc-pVTZ, por exemplo, são adicionadas as funções extras *1s1p1d1f*. Uma relação completa das funções difusas adicionais está ilustrada na tabela 2.3.

A recuperação da energia de correlação caroço-valência é muito importante quando se quer obter propriedades termoquímicas e espectroscópicas com elevada precisão. Para isso, torna-se necessário utilizar bases desenvolvidas para essa finalidade. Neste caso, as bases da família consistente na correlação para a correlação caroço-valência são: cc-pCV n Z (*correlation consistent polarized core-valence n -zeta*) e a sua variação cc-pwCV n Z (*correlation consistent polarized weighted core-valence n -zeta*); essas funções adicionais

Tabela 2.4: Funções adicionais para a correlação caroço-valência para as bases consistentes na correlação.

Base	1° Período	2° Período
cc-pwCVDZ	1s1p	1s1p1d
cc-pwCVTZ	2s2p2d	2s2p2d1f
cc-pwCVQZ	3s3p2d1f	3s3p3d2f1g
cc-pwCV5Z	4s4p3d2f1g	(4s4p)4d3f2g1h ^a
cc-pwCV6Z	5s5p4d3f2g1h	5s5p5d4f3g3h1i

estão listadas na tabela 2.4.

A diferença entre as bases cc-pCV n Z e cc-pwCV n Z é que, para a última, a correlação caroço-valência tem um peso (*weight*) maior em seu procedimento de otimização dos expoentes das funções relativamente à correlação caroço-caroço, fazendo com que a convergência das propriedades, neste caso, seja mais suave e rápida quando comparada com a base cc-pCV n Z.

Métodos de Extrapolação CBS

Nos últimos anos, vários trabalhos têm abordado a convergência sistemática de propriedades atômicas e moleculares utilizando bases consistentes na correlação. Nessa direção, 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 próximos aos valores exatos para a metodologia empregada.

Uma função mista de uma exponencial com uma gaussiana [44] 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

$$E_n = E_{CBS} + Be^{-(n-1)} + Ce^{-(n-1)^2} \quad (2.29)$$

com $n = m, m + 1, m + 2$ em que $m = 2, 3, 4, \dots$

Um outro modelo, tipo potência inversa, é também de uso comum e se serve da ex-

pressão:

$$E_{(l_{max})} = E_{CBS} + \frac{B}{l_{max}^2} + \frac{C}{l_{max}^3} \quad (2.30)$$

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

Por meio das equações (2.29) e (2.30) 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 subestima este valor. Este procedimento tem sido utilizado com sucesso na literatura como ilustrado por Feller *et al.* [45] para a investigação do desempenho do método de *coupled-cluster* na descrição de parâmetros termoquímicos, como o calor de formação, de compostos halogenados .

2.1.4 Método Interação de Configurações

Assim como no método de Hartree-Fock, a metodologia interação de configurações, mais conhecida pela sigla CI (*Configuration Interaction*), é baseada no princípio variacional. Nela, a função de onda é escrita como uma combinação linear de determinantes em que os coeficientes da expansão são determinados de modo que a energia seja a mais baixa possível. Os orbitais moleculares utilizados para a construção dos determinantes de Slater excitados são mantidos fixos durante o cálculo. Neste contexto, podemos escrever a função de onda CI como:

$$\Psi_{CI} = \sum_{i=0} c_i \Phi_i = c_0 \Phi_{HF} + \sum_S c_S \Phi_S + \sum_D c_D \Phi_D + \sum_T c_T \Phi_T + \dots \quad (2.31)$$

em que, S, D, e T simbolizam os determinantes com excitações simples, duplas e triplas, respectivamente, relativamente à função HF de referência.

Utilizando a técnica dos multiplicadores de Lagrange para a minimização da energia, com a condição de que a função CI seja ortonormalizada, podemos obter uma equação

matricial do tipo:

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{1})\mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (2.32)$$

em que $\mathbf{H}$ é uma matriz hermitiana $n \times n$, cujos elementos são definidos por:

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle, \quad (2.33)$$

$\mathbf{1}$ é a matriz identidade $n \times n$, $\mathbf{c}$ é a matriz ($n \times n$) dos coeficientes da expansão, em que cada coluna representa um determinado estado. Explicitamente, esta equação matricial pode ser expressa como:

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & \dots & \dots & H_{0j} & \dots \\ H_{10} & H_{11} - E & \dots & H_{1j} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \dots \\ c_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

Na metodologia interação de configurações, a resolução da equação de Schrödinger reduz-se à construção dos elementos de matriz H_{ij} e à diagonalização da matriz hermitiana $\mathbf{H}$. Na prática, é conveniente agrupar os determinantes de Slater de forma a definirmos uma função de configuração de estado que reflita a simetria de spin e a simetria espacial do sistema, reduzindo significativamente a dimensão da expansão e, conseqüentemente, da matriz a ser diagonalizada. Como o operador hamiltoniano pertence à representação totalmente simétrica, se dois determinantes pertencerem a representações irredutíveis diferentes, o elemento da matriz será zero. Considerações explícitas relativamente à forma e às propriedades que devam ser satisfeitas pelas FCE's estão discutidas detalhadamente em textos convencionais de estrutura eletrônica [39, 41].

Como mencionado anteriormente, a solução da equação secular (2.34) corresponde à operação matemática de diagonalização da matriz CI, e a energia CI é a mais baixa

possível, enquanto que o segundo autovalor mais baixo corresponde à energia do primeiro estado excitado, e assim por diante. Quanto mais completa for a expansão (2.31), mais exatos serão os correspondentes autovalores.

A função de onda denominada *full CI* (CI completa) é aquela em que todos os determinantes possíveis são incluídos e, nessa situação, a base atômica passa a ser um fator limitante, já que é ela que determina o número de orbitais moleculares virtuais. A classe de sistemas químicos que podem ser tratados com esse rigor de cálculo é muito pequena e, mesmo assim, em alguns casos, os cálculos computacionais tornam-se inviáveis.

Deste modo, truncar a expansão CI é uma aproximação necessária para que cálculos dessa natureza tornem-se viáveis. Por exemplo, se truncarmos a expansão da função CI dada pela equação (2.31) apenas nos determinantes com excitações simples (CIS), não se observa nenhuma alteração na energia relativamente aos resultados HF, pois os elementos de matriz entre esses determinantes e o de referência são iguais a zero. Já no caso de realizar o truncamento nas excitações duplas (CID), observa-se uma melhora significativa em relação aos resultados HF, já que os elementos de matriz entre os determinantes com excitações duplas e o HF não se anulam e, conseqüentemente, acabam melhorando os valores de energia. Embora os determinantes unicamente excitados não contribuam diretamente na melhora da energia HF, os elementos de matriz entre esses determinantes e os duplamente excitados são diferentes de zero, levando-nos à metodologia conhecida por CISD. Baseado neste princípio, nos métodos CISDT e CISDTQ os determinantes com excitações triplas e quádruplas também são incluídos.

Nos métodos CI aqui discutidos até o momento, somente foram geradas funções de configuração de estado a partir de um único determinante. Isto corresponde a ter como referência uma função de onda do tipo Hartree-Fock. Entretanto, uma função de onda multiconfiguracional do tipo CASSCF, que será discutida na seção seguinte, pode ser utilizada como referência. Neste caso, um cálculo CISD envolve excitações de um e dois elétrons sobre todos os determinantes da função de onda de referência. Essa metodologia é conhecida como *multi-reference configuration interaction* - *MRCI*.

2.1.5 Método CASSCF (*Complete Active Space SCF*)

O método conhecido como CASSCF (*complete active space self-consistent field*) é uma modificação do método SCF multiconfiguracional (*multiconfigurational self-consistent field*, *MCSCF*) cuja concepção teórica original remonta à década de 1930 [46]. Essencialmente no método MCSCF, semelhantemente ao método CI, uma função de onda multiconfiguracional pode ser escrita como uma combinação linear de determinadas configurações:

$$\Psi = \sum_{i=0}^N c_i \Phi_i = c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + \dots c_N \Phi_N \quad (2.35)$$

em que c_i é o coeficiente associado à função de configuração Φ_i . A soma é feita sobre todas as N possíveis configurações Φ_i , que podem ser determinantes de Slater ou as chamadas funções de configuração de estado. Lembramos que as funções de configuração de estado são combinações lineares de determinantes de Slater adaptadas ao spin e à simetria do estado. Diferentemente do método CI, a função de onda final é obtida pela otimização dos coeficientes c_i e dos orbitais moleculares utilizados para gerar as funções de configuração Φ_i ; necessariamente essa solução é iterativa.

Um dos grandes problemas da metodologia MCSCF é selecionar quais configurações devem ser incluídas para a descrição da propriedade de interesse. No método CASSCF isso é feito de maneira automática utilizando uma série de critérios. Os orbitais virtuais e ocupados são divididos em quatro subconjuntos. Orbitais do caroço, orbitais inativos, orbitais ativos e orbitais virtuais. Os orbitais do caroço são aqueles orbitais mais internos que não participam dos processos de excitação ou ionização de elétrons e nem da quebra e formação de ligações. Os inativos, apesar de não participarem dos processos mencionados, precisam ser otimizados. Os orbitais ativos são envolvidos diretamente nos processos citados acima e serão otimizados enquanto que os orbitais virtuais não serão ocupados.

Dessa maneira, todas as configurações obtidas por todas possíveis excitações, dentro do que é chamado “espaço ativo”, são geradas e incluídas na expansão (2.35). Como dito anteriormente, os orbitais ativos e inativos serão otimizados novamente, assim como os

coeficientes de todas as configurações geradas.

2.1.6 Método *Coupled-Cluster*

Originalmente proposto por Coester [47] e Kümmel [48] e desenvolvido por Čížek [49], o método *coupled-cluster* tem sido utilizado de forma cada vez mais frequente para a obtenção da energia de correlação eletrônica, embora a um alto custo. Como um método que tem como ponto de partida uma função monoconfiguracional, ele é um esquema alternativo aos métodos perturbativos e capaz de fornecer a energia de correlação eletrônica de forma eficiente e mais acurada.

A idéia central do método CC é tratar um sistema de muitos elétrons separando-o em vários *clusters* com poucos elétrons. Inicialmente, calcula-se as interações de todos os elétrons de cada *cluster* e, em seguida, entre os diferentes aglomerados. Matematicamente, isso significa escrever a função de onda *coupled-cluster* da seguinte forma:

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_0 \quad (2.36)$$

em que, Φ_0 é a função de onda Hartree-Fock e T o operador de *cluster* e definido como uma soma de operadores T_n :

$$T = T_1 + T_2 + \dots T_n \quad (2.37)$$

Por sua vez, os operadores T_n são expressos como:

$$T_1 = \sum_{r,a} t_a^r r^\dagger a \quad (2.38)$$

$$T_2 = \sum_{a < b} \sum_{r < s} t_{ab}^{rs} r^\dagger s^\dagger ab \quad (2.39)$$

em que, $a, b \dots$ representam os orbitais ocupados no determinante HF, enquanto que $r, s \dots$ representam os orbitais virtuais. Os coeficientes t_a^r e t_{ab}^{rs} são chamados de amplitudes do *cluster*. T_1 é o operador responsável por gerar todos os determinantes unicamente

substituídos, e T_2 os determinantes duplamente substituídos, e assim por diante.

As amplitudes do *cluster* t devem ser tais que a função de onda Φ seja uma solução da equação de Schrödinger, ou seja, que satisfaça a seguinte relação,

$$He^T\Phi_0 = Ee^T\Phi_0 \quad (2.40)$$

Multiplicando-se (2.40) à esquerda por e^{-T} , temos,

$$e^{-T}He^T\Phi_0 = Ee^T\Phi_0 \quad (2.41)$$

que após a integração sobre as coordenadas de todos os elétrons nos permite escrever:

$$E = \frac{\langle \Phi_0 | e^{T^\dagger} H e^T | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^{T^\dagger} e^T | \Phi_0 \rangle} \quad (2.42)$$

Muito embora a expressão para a energia possa ser obtida a partir da função de onda CC, ela não é operacional pois a expansão 2.42 leva a uma série infinita. Como não é possível trabalhar com uma função de onda desse tipo, trunca-se a série dada pela equação (2.37) em algum ponto. No método CCSD (*coupled-cluster* com excitações simples e duplas), por exemplo, utiliza-se o como operador de *cluster* $T = T_1 + T_2$ e a função de onda CC pode ser escrita como:

$$\Psi_{CCSD} = e^{T_1+T_2}\Phi_0 \quad (2.43)$$

Expandindo a função exponencial numa série de Taylor e rearranjando os diferentes tipos de excitações temos:

$$\Psi_{CCSD} = [1 + T_1 + (T_2 + \frac{1}{2}T_1^2) + (T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3) + \dots]\Phi_0 \quad (2.44)$$

sendo que o primeiro termo retorna a função de referência, o segundo gera todos os estados unicamente excitados, os termos no primeiro parênteses geram os termos duplamente excitados e assim por diante. De um modo geral, os termos formados pelo operador do *cluster* da ordem da excitação são chamados de conectados e os formados por produtos de operadores são chamados de desconectados. Fisicamente falando, um termo conectado do tipo T_4 corresponde a quatro elétrons interagindo simultaneamente enquanto que, um termo desconexo do tipo T_2^2 corresponde a dois pares de elétrons que não se interagem, mas em cada um dos pares os elétrons interagem entre si.

Substituindo a equação (2.44) em (2.40) e, multiplicando-se pelo conjugado complexo da função de referência e integrando-se em todas as coordenadas eletrônicas, chegamos à seguinte expressão:

$$\langle \Phi_0 | H - E_{CCSD} | 1 + T_1 + (T_2 + \frac{1}{2}T_1^2) | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (2.45)$$

Realizando o mesmo procedimento para as funções com excitações simples e duplas, obtemos as expressões abaixo:

$$\langle \Phi_a^r | H - E_{CCSD} | 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3 | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ab}^{rs} | H - E_{CCSD} | 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3 + \\ + \frac{1}{2}T_1^2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4 | \Phi_0 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.47)$$

Essas são as equações de projeções que são resolvidas no método CCSD. 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. Existem al-

ternativas para a inclusão de efeitos de excitações de ordens mais altas nessa metodologia. Uma delas é a metodologia CCSD(T). Nessa aproximação, as excitações triplas conectadas são estimadas por teoria da perturbação e incluídas 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.

Uma forma de avaliar se a função de onda CC monoconfiguracional descreve adequadamente um sistema, através da análise dos valores do diagnóstico τ_1 , foi proposta por Lee e Taylor [50]. Este parâmetro é definido como a norma do vetor amplitude t_1 dividida pela raiz quadrada do número de elétrons.

$$\tau_1 = \frac{|t_1|}{\sqrt{N}} \quad (2.48)$$

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.

2.1.7 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory - DFT*) tornou-se, nas últimas décadas, um importante método para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Diferentemente das abordagens tratadas até o momento, essa teoria busca determinar a estrutura eletrônica com base na distribuição da densidade eletrônica $\rho(r)$. O desenvolvimento de funcionais cada vez mais eficientes tem-nos permitido obter resultados mais precisos, comparativamente aos métodos *ab initio*, com a vantagem de serem computacionalmente mais baratos.

O aspecto central da Teoria do Funcional da Densidade é que a energia eletrônica do estado fundamental é determinada pela densidade eletrônica, conforme demonstrado por Hohenberg e Kohn. Esses autores mostraram que existe uma correspondência única entre a densidade eletrônica e sua energia, porém, uma dificuldade intrínseca nessa metodologia

é que o funcional que conecta essas duas quantidades, em princípio, não é conhecido. O desafio, então, é descobrir funcionais que conectam a densidade eletrônica com a energia de maneira adequada.

O funcional da energia, que depende da densidade eletrônica, pode ser dividido em três partes: energia cinética, $T[\rho]$, atração núcleo-elétron, $E_{ne}[\rho]$, e repulsão elétron-elétron, $E_{ee}[\rho]$. Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, a repulsão núcleo-núcleo é uma constante. De modo semelhante à teoria Hartree-Fock, $E_{ee}[\rho]$ pode ser dividido em dois termos, $J[\rho]$ e $K[\rho]$, conhecidos como de Coulomb e Troca, respectivamente.

Historicamente, o primeiro modelo adotado para o estudo de sistemas atômicos e moleculares foi considerar os elétrons como constituintes de um gás uniforme. Esse modelo fornece uma expressão para $T[\rho]$ e $K[\rho]$, e ficou conhecido como Thomas-Fermi-Dirac. Vale ressaltar que ele não fornece valores precisos de energia e sua deficiência está em representar inadequadamente a energia cinética e também não prever corretamente a formação de uma ligação química. Para corrigir essas deficiências, foi necessário então considerar um gás não-uniforme de elétrons, levando em conta não apenas a densidade eletrônica mas também sua derivada.

O uso da teoria do funcional da densidade na química foi proposto por Kohn e Sham [51], e a idéia básica desse formalismo consiste em escrever uma expressão para a energia tornando explícita a repulsão elétron-elétron e definindo uma nova função universal $G[\rho]$, de acordo com a expressão abaixo:

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.49)$$

com

$$G[\rho] = T_S[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.50)$$

em que $T_S[\rho]$ é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem

e tem a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons que interagem. $E_{xc}[\rho]$ inclui não só o termo de Troca e Correlação mas também a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_S[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem. De acordo com Kohn e Sham, é possível utilizar um sistema de referência de elétrons que não interagem com um Hamiltoniano que tenha um potencial efetivo, de acordo com a equação abaixo:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (2.51)$$

A obtenção da função de onda Ψ^{KS} para esse sistema de referência de elétrons que não interagem, descrito pelo Hamiltoniano da equação (2.51), é realizada de forma semelhante ao método HF. A função de onda Ψ^{KS} é também representada por um determinante de Slater e os orbitais Kohn-Sham ϕ^{KS} são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron, de acordo com a expressão abaixo:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right)\phi^{KS} = \varepsilon_i\phi^{KS} \quad (2.52)$$

A conexão entre o sistema hipotético e real pode ser estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo, de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica fundamental, de acordo com a equação abaixo:

$$\rho_S(r) = \sum_i^N 2|\phi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_0(r) \quad (2.53)$$

Dessa forma, a energia cinética é calculada mediante um potencial autoconsistente:

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \left\langle \phi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \phi_i^{KS} \right\rangle \quad (2.54)$$

O potencial efetivo é obtido minimizando-se a expressão para a energia, dada pela equação (2.49), com a restrição de que as funções de um elétron sejam ortonormais:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.55)$$

em que

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.56)$$

As equações (2.52), (2.55) e (2.56) representam um esquema Kohn-Sham autoconsistente (KS-SCF).

Basicamente, os métodos DFT diferem entre si pela escolha do funcional para a energia de Troca e Correlação. Como não existe uma regra de como deve ser a forma desses funcionais, muitos têm sido propostos e a preferência por um ou outro depende da comparação com resultados experimentais ou com métodos *ab initio* rigorosos.

Na Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation - LDA*), por exemplo, separa-se o funcional de troca e correlação em duas partes, uma de troca E_x e outra de correlação E_c . Cada uma dessas energias é escrita em termos da densidade de energia, ε_x e ε_c :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x \rho(r) dr + \int \rho(r) \varepsilon_c \rho(r) dr \quad (2.57)$$

Já o potencial $v_{xc}(r)$, é dado pela relação:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.58)$$

Nesta aproximação, a densidade é tratada localmente como um gás de elétrons uni-

forme ou como uma função que varia muito pouco. No caso em que a densidade dos elétrons α é diferente dos β , a aproximação LDA é substituída pela Aproximação da Densidade de Spin Local (*Local Spin Density Approximation* - *LSDA*). Em sistemas de camada fechada, LSDA e LDA são iguais e as energias de troca para os dois casos podem ser escritas como:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (2.59)$$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -C_x \rho^{4/3} \quad (2.60)$$

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}](r) dr \quad (2.61)$$

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_x [\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}] \quad (2.62)$$

em que, $C_x = \frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}$.

Um passo natural a ser seguido para a melhorar os resultados fornecidos pelos funcionais do tipo LSDA é a inclusão de correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional de $E_{xc}[\rho]$. A inclusão do gradiente da densidade eletrônica é importante para levar em conta a não-homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica. Assim, define-se um gradiente de densidade reduzido adimensional como:

$$s = \frac{|\nabla \rho(r)|}{2k_F \rho} \quad (2.63)$$

em que $k_F = (3\pi^2)^{1/3}$. O parâmetro s indica a não-homogeneidade local da densidade e o funcional de troca apresenta a forma geral:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{3/4}(r) F(s) dr \quad (2.64)$$

As diferentes formas de F definem os diferentes funcionais de troca e correlação e o conjunto desses funcionais é conhecido coletivamente como aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - *GGA*). Uma expansão do gradiente generalizado em termos de segunda ordem, bem como a consideração da densidade da energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem também podem ser realizadas. Esses funcionais são coletivamente conhecidos como meta-GGA.

Por último, os funcionais híbridos HF/DFT foram propostos para incorporar a não localidade do método DFT. Os métodos LSDA, GGA e, conseqüentemente meta-GGA, baseiam-se nos buracos de troca-correlação e a ideia dos métodos híbridos é a de incluir parte do termo de troca exato do método de Hartree-Fock no funcional GGA ou meta-GGA. Nesses casos, a energia de troca e correlação é expressa como uma função da média do buraco de troca-correlação $\bar{\rho}_{xc}(r, r')$:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|r - r'|} \rho(r) \bar{\rho}_{xc}(r, r') dr dr' \quad (2.65)$$

Na proposta de Becke [33], por exemplo, o buraco de troca-correlação é definido por:

$$\bar{\rho}_{xc}(r, r') = \int_0^1 \bar{\rho}_{xc}^\lambda(r, r') d\lambda \quad (2.66)$$

Os métodos híbridos melhoram significativamente os funcionais de troca e correlação e a forma mais simples de resolver a equação (2.66) consiste, simplesmente, em considerar o funcional linear em relação a λ .

2.2 Métodos de Cinética e Dinâmica Química

2.2.1 Teoria do Estado de Transição

A teoria do estado de transição, TST (*Transition State Theory*), elaborada em meados dos anos 30 [52–54], é considerada um dos modelos mais bem sucedidos no cálculo de constantes de velocidades absolutas. Embora se apresente como uma teoria relativamente simples, ela tem mostrado, em termos de aspectos qualitativos, resultados extremamente relevantes na obtenção das equações de velocidade de reações complexas. Nos últimos anos, a elaboração de outras aproximações baseadas na Teoria do Estado de Transição tem-nos permitido realizar previsões mais acuradas sobre a cinética de diversas reações, uma vez que a construção teórica de superfícies de energia potencial, SEP, tem se tornado cada vez mais viável e precisa [55].

A constante de velocidade térmica, ou seja, em função da temperatura, pode ser descrita fenomenologicamente em termos da equação de Arrhenius, que contém a energia de ativação E_a como parâmetro chave. Assim como na expressão proposta por Arrhenius, a Teoria do Estado de Transição também tem como ponto fundamental em sua formulação os processos de ativação. Nessa aproximação, basicamente, o estado de transição divide o espaço de fase sobre uma superfície de energia potencial, conhecida como superfície divisora, em duas regiões distintas, a região das espécies reagentes e a região dos produtos formados.

Na TST, várias aproximações são consideradas:

- A validade da aproximação de Born-Oppenheimer.
 - A distribuição de energia para as moléculas reagentes está de acordo com a distribuição estatística de Maxwell-Boltzmann.
 - Os sistemas moleculares reagentes que cruzam a superfície divisora de energia potencial (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.
-

- Efeitos quânticos podem ser adicionados pela substituição das funções de partição clássicas, que resultam das suposições acima, por funções de partição da mecânica quântica.
- O “gargalo dinâmico” (Estado de Transição) pode ser identificado como uma coordenada no espaço da superfície que divide reagentes e produtos e que passa pelo estado de transição, ortogonal ao seu modo normal imaginário, que é a coordenada de reação.

A expressão clássica da Teoria do Estado de Transição para a obtenção de constantes térmicas, para uma reação bimolecular, pode ser escrita como [52]:

$$k^\ddagger(T) = \frac{1}{\beta h} \frac{Q_C^\ddagger(T)}{\Phi_C^R(T)} \exp(-\beta V^\ddagger) \quad (2.67)$$

em que $V^\ddagger$ é a altura da barreira clássica entre reagentes e estado de transição, $Q_C^\ddagger$ é a função de partição clássica para o estado de transição e $\Phi_C^R(T)$ a função de partição clássica para os reagentes por unidade de volume. A teoria do estado de transição convencional não exige uma exploração detalhada da superfície de energia potencial, basta conhecer somente a energia do estado de transição e as funções de partição dos reagentes e do estado de transição. Assim, a constante de velocidade térmica obtida pela Teoria do Estado de Transição exige-nos apenas um conhecimento prévio do estado de transição e, se estamos interessados somente na constante de velocidade total para uma determinada reação, o que acontece antes ou depois desse ponto de sela primário é irrelevante.

A expressão para a constante de velocidade na Teoria do Estado de Transição pode ser reformulada em termos do equilíbrio “quase-termodinâmico” utilizando a conexão entre a constante de equilíbrio e a energia livre de Gibbs. Desse modo, a equação (2.67) pode ser reescrita como:

$$k^\ddagger(T) = \frac{1}{\beta h} K^\ddagger(T) \quad (2.68)$$

em que $K^\ddagger$ é a constante de “quase-equilíbrio” entre as espécies reagentes e o estado de transição.

Por analogia com as equações da termodinâmica, a constante de velocidade térmica pode então ser escrita como:

$$k(T) = \frac{1}{\beta h} K^\circ \exp(-\Delta G^{\ddagger,\circ}/RT) \quad (2.69)$$

ou também como:

$$k^\ddagger(T) = \frac{1}{\beta h} K^\circ \exp[\Delta S^{\ddagger,\circ}/R] \exp[-\Delta H^{\ddagger,\circ}/RT] \quad (2.70)$$

em que K° é definido por:

$$K^\circ = \frac{N^\ddagger c^\circ}{[A]/c^\circ [B]c^\circ} = \frac{N^\ddagger c^\circ}{[A][B]} \quad (2.71)$$

Note que, nesta expressão, aparece explicitamente a concentração das espécies, representada por c° , que comumente, é adotada como a concentração dos gases ideais.

As equações (2.69) e (2.70) nos mostram duas formas alternativas de expressar a constante de velocidade obtida pela teoria do estado de transição.

2.2.2 Teoria do Estado de Transição Variacional

A teoria do estado de transição clássica ou convencional, apresentada na seção anterior, nos fornece a constante de velocidade exata (no universo clássico). Nessa abordagem, se uma trajetória reacional cruzar a superfície divisora em mais de uma vez, essa contribuição será computada no valor da constante de velocidade. Para minimizar esse efeito de recruzamento, um estado de transição alternativo pode ser sugerido. Para este estado de transição alternativo, podemos considerar diferentes posições e calcular a constante de

velocidade para cada uma delas. Este procedimento é conhecido como teoria do estado de transição variacional, em que é buscado um valor mínimo da constante em função da coordenada de reação. A seguir apresentamos uma formulação mais elaborada da Teoria do Estado de Transição Variacional [54, 56, 57].

O movimento de um sistema de N -átomos sobre uma superfície de energia potencial (SEP) pode ser descrito em termos das $3N$ coordenadas atômicas, ou, mais especificamente, pelas coordenadas ponderadas por massa. Essas coordenadas são semelhantes às escalonadas por massa [58], porém com a adição de um fator $\mu^{-1/2}$. Se $S_{i,\gamma}$ ($\gamma = x, y$ e z) são as coordenadas cartesianas do átomo i em relação à origem ou ao centro de massa do sistema, definimos as coordenadas ponderadas por massa como:

$$R_j = \left(\frac{m_i}{\mu} \right)^{1/2} S_{i,\gamma}; i = 1, \dots, N; j = 1, \dots, 3N \quad (2.72)$$

Para uma reação bimolecular, é conveniente definir μ como a massa reduzida do movimento relativo dos reagentes, $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$, em que m_A e m_B são as massas dos reagentes A e B, respectivamente. Alternativamente, é comum utilizar o valor de μ igual a 1 *u.m.a* em cálculos dessa natureza. Nesse sistema de coordenadas, a energia cinética associada ao movimento nuclear é diagonal e tem a mesma massa μ associada com o movimento em qualquer direção; também, o movimento $3N$ -dimensional de um sistema de muitos átomos, governado pela superfície de energia potencial $V(R_{i\gamma})$ é equivalente ao movimento de uma massa pontual sobre $V(\mathbf{R})$, em que $\mathbf{R}$ denota a coleção de R_j coordenadas.

Do ponto de vista da mecânica clássica, um sistema reativo constituído por N átomos pode ser completamente descrito em um determinado tempo t por um ponto no espaço de fase $6N$ -dimensional $(\mathbf{p}, \mathbf{R})$. Para esse sistema, o hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{R}) \quad (2.73)$$

A densidade $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{R})$ dos pontos no espaço de fase satisfaz à equação de continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (2.74)$$

em que $\mathbf{v}$ é a velocidade generalizada de um ponto no espaço de fase e ∇ é o operador divergente generalizado. Pelo fluxo dos pontos entre diferentes regiões do espaço de fase, é possível estudar o curso de uma reação química neste *ensemble*, ou seja para esse conjunto de sistemas reativos. Primeiro, consideramos um volume Ω no espaço de fase correspondendo aos reagentes. A integração da equação (2.74) sobre este volume nos leva a

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} d^{6N} \tau \rho = \int_{\Omega} d^{6N} \tau \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \quad (2.75)$$

em que,

$$d^{6N} \tau = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dR_i \quad (2.76)$$

O lado esquerdo da equação (2.75) é a derivada em relação ao tempo do número N^R de sistemas reagentes em um dado *ensemble* no volume Ω . Assim

$$-\frac{dN^R}{dt} = \int_{\Omega} d^{6N} \tau \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \quad (2.77)$$

Em seguida, a integral da equação (2.77) pode ser transformada em uma integral de superfície utilizando o teorema de Gauss, levando-nos a

$$-\frac{dN^R}{dt} = \int_S ds \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) \quad (2.78)$$

em que, ds é o elemento diferencial da área pertencente à superfície do estado de transição S e $\mathbf{n}$ é o vetor unidade ortogonal à superfície S . A superfície é um hiperplano $(6N - 1)$ -dimensional (superfície divisora) que separa reagentes de produtos e todo o fluxo do volume Ω passa através dela. Portanto, a equação (2.78) representa um fluxo F_+ (o sinal $+$ indica que o fluxo é calculado na direção direta, ou seja, dos reagentes para os produtos) através desse hiperplano:

$$F_+ = \int_{S^+} ds \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) \quad (2.79)$$

em que S^+ é a porção da superfície divisora no espaço de fases para o qual $(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) > 0$.

A seguir, uma operação de rotação dos eixos, de forma que uma das $3N$ novas coordenadas seja perpendicular à superfície divisora, é realizada. Essa nova coordenada é então conhecida como coordenada de reação e utilizaremos a letra z para representá-la; as coordenadas restantes serão rotuladas por $\mathbf{u} = u_1, u_2, \dots, u_{3N-1}$ e seu momento conjugado será denominado por $\mathbf{p}_\mathbf{u}$. Supondo que z seja uma coordenada retilínea, a superfície divisora é considerada então um hiperplano e o valor de z nesta superfície pode ser denotado como z_* . Por construção,

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = \frac{dz}{dt} = \frac{p_z}{\mu} > 0 \quad (2.80)$$

em que p_z é o momento conjugado de z , e por separação das coordenadas e momento do restante, o fluxo em um determinado sentido pode ser definido por:

$$F_+ = \int_{z=z_*} d^{6N-2} \tau \int_0^\infty dp_z \rho \frac{p_z}{\mu} \quad (2.81)$$

Agora, se assumirmos que os graus de liberdade internos dos reagentes estão em equilíbrio térmico, a densidade dos estados corresponde à distribuição estatística de Maxwell-

Boltzmann

$$\rho = \rho_0 \exp[-\beta H] \quad (2.82)$$

de modo que,

$$N^R = \rho_0 \int_{\Omega} d^{6N} \tau \exp[-\beta H] \quad (2.83)$$

e o fluxo em um dado sentido através da superfície divisora pode ser escrito como:

$$F_+ = \rho_0 \int d^{6N-2} \tau \exp[-\beta H^{GT}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_\mathbf{u}; z = z_*)] \int_0^\infty dp_z \frac{p_z}{\mu} \exp[-\beta p_z^2/2\mu] \quad (2.84)$$

O sobrescrito GT indica que a superfície divisora em z é um estado de transição generalizado (*Generalized Transition-State*), e $z = z_*$ porque a integral é sobre toda a superfície em um determinado valor de z . A integral sobre p_z leva-nos ao fluxo através do estado de transição generalizado em $z = z_*$.

$$F^{GT}(T, z_*) = \rho_0 k_b T \int d^{6N-2} \tau \exp[-\beta H^{GT}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_\mathbf{u}; z = z_*)] \quad (2.85)$$

Pela mecânica clássica, a constante de velocidade para uma reação bimolecular é dada, em termos do fluxo das espécies reagentes em direção aos produtos, por:

$$k_C(T) = \frac{F(T)}{V[A][B]} = \frac{F(T)V}{N_A N_B} \quad (2.86)$$

em que V é o volume e o índice C indica que trata-se de uma aproximação da mecânica clássica. Na região dos reagentes, as espécies são independentes e o hamiltoniano que as

descreve pode ser separado nas coordenadas de A e B. Deste modo, utilizando a equação (2.83) podemos escrever:

$$N_A N_B = \rho_0 h^{3n_A} V \Phi_C^A(T) h^{3n_B} V \Phi_C^B(T) \quad (2.87)$$

em que $\Phi_C^A(T)$ e $\Phi_C^B(T)$ são as funções de partição clássicas por unidade de volume para os reagentes A e B, respectivamente. Se fizermos também as suposições da teoria do estado de transição, ou seja, trocar $F(T)$ por $F^{GT}(T, z_*)$ na equação (2.86), e definirmos uma função de partição para o estado de transição generalizado com uma energia potencial $V_{RP}(z = z_*)$ como o zero de energia,

$$\Phi_C^{GT}(T, z_*) = \frac{\exp[V_{RP}(z = z_*)]}{V h^{(3N-1)}} \int d^{6N-2} \tau \exp[-\beta H^{GT}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u; z = z_*)] \quad (2.88)$$

a equação (2.86) torna-se:

$$k_C^{GT}(T, z_*) = \frac{1}{\beta h} \frac{\Phi_C^{GT}(T, z_*)}{\Phi_C^A(T) \Phi_C^B(T)} \exp[-\beta V_{RP}(z = z_*)] \quad (2.89)$$

Separando o movimento translacional total das funções de partição, uma vez que elas não estão diretamente ligadas ao processo reacional, e levando-se em conta que a função de partição translacional é representada por:

$$\Phi_{trans}^X(T) = \left(\frac{2\pi m_x}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad (2.90)$$

em que X pode ser GT, A ou B, a razão de todas as funções de partição translacionais pode ser expressa como:

$$\frac{1}{\Phi_{rel}(T)} = \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi \mu} \right) \quad (2.91)$$

A constante de velocidade térmica pode então ser reescrita como:

$$k_C^{GT}(T, z_*) = \frac{1}{\beta h} \frac{\Phi_C^{GT}(T, z_*)}{\Phi_C^R(T)} \exp[-\beta V_{RP}(z = z_*)] \quad (2.92)$$

em que $\Phi_C^{GT}(T)$ é a função de partição clássica para o estado de transição generalizado definida por:

$$\Phi_C^{GT}(T, z_*) = \Phi_{trans}^{GT}(T) Q_C^{GT}(T, z_*) \quad (2.93)$$

e $\Phi_C^R(T)$ é a função de partição clássica para os reagentes, definida por:

$$\Phi_C^R(T) = \Phi_{rel}(T) Q_C^A(T) Q_C^B(T) \quad (2.94)$$

O próximo passo é encontrar um método prático para a escolha da superfície divisora de modo que o fluxo local seja igual, numa boa aproximação, ao fluxo total. Na metodologia proposta por Truhlar e Garret [59–61], essa superfície divisora é perpendicular ao caminho de energia mínima (*Minimum Energy Path* - *MEP*); este caminho pode também ser chamado de caminho de reação intrínseco. A escolha do MEP tem como ponto de partida o estado de transição e a distância ao longo desse caminho é denotada por s , sendo que, por definição, o estado de transição está localizado em $s=0$. A região dos reagentes corresponde a valores de $s<0$ e a dos produtos corresponde a valores de $s>0$. Para um sistema reagente constituído por N átomos com $3N$ coordenadas ponderadas por massa $\mathbf{R}$, é possível rotacionar ou transladar essas coordenadas de tal modo que a coordenada rotacionada, z , seja tangente ao MEP para um determinado valor de s , com

um valor de 0 no ponto da tangência e com as coordenadas $\{u_1(s), \dots, u_{3N-1}(s)\}$ ortogonais ao caminho de energia mínima. Embora o caminho de reação siga uma trajetória curva, é possível definir, para cada valor de s , um sistema de coordenadas cartesianas que tenha uma direção ao longo do MEP em um dado valor de s . Este conjunto de coordenadas $\{u_1(s), \dots, u_{3N-1}(s), s\}$ é chamado de coordenadas naturais de colisão. A posição particular de uma superfície divisora ao longo do caminho de reação pode ser determinada pelo valor de s que intercepta o caminho de energia mínima, MEP. Em seguida, define-se $\mathbf{x}(s)$ como um conjunto de coordenadas cartesianas isoinerciais ponderadas por massa ao longo do caminho de energia mínima.

Com essas considerações, pode-se escrever uma expressão similar à equação (2.92) expressando agora a constante de velocidade térmica em função de s .

$$k_C^{GT}(T, s) = \frac{1}{\beta h} \frac{\Phi_C^{GT}(T, s)}{\Phi_C^R(T)} \exp[-\beta V_{MEP}(s)] \quad (2.95)$$

Como discutido anteriormente, a constante de velocidade calculada dessa forma é sempre maior que (ou igual) ao resultado exato obtido pelo modelo da mecânica clássica. Assim, necessitamos minimizar esse resultado e esse procedimento é conhecido como teoria do estado de transição variacional canônica (*Canonical Variational Transition State Theory - CVTST*) ou simplesmente teoria variacional canônica (*Canonical Variational Theory - CVT*). A constante de velocidade resultante desse processo é

$$k_C^{CVT}(T) = k_C^{GT}(T, s_*^{CVT}) = \min_s k_C^{GT}(T, s) \quad (2.96)$$

em que $s = s_*^{CVT}$ é a posição da superfície divisora otimizada. Esta condição é equivalente a

$$\frac{\partial}{\partial s} [k_C^{GT}(T, s)]_{s=s_*^{CVT}} = 0 \quad (2.97)$$

com a condição que a derivada segunda seja maior que zero.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Neste capítulo, utilizando as abordagens descritas no capítulo anterior, realizaremos uma discussão detalhada dos resultados obtidos para os sistemas químicos propostos inicialmente nesta tese de doutorado. Para uma melhor compreensão, dividiremos este capítulo em duas partes. Na primeira, fazendo o uso de modelos teóricos tidos como altamente correlacionados, apresentaremos os resultados sobre a estrutura, energética e espectroscopia vibracional e eletrônica de sistemas triatômicos e tetratômicos. Ainda dentro deste contexto, resultados da inclusão de diferentes correções tais como a correlação dos elétrons do caroço, contribuições anarmônicas e interações vibrônicas (efeito Renner-Teller), serão aqui apresentados e discutidos. Na segunda parte, utilizando as mais recentes versões da Teoria do Estado de Transição, juntamente com os diferentes modelos para a inclusão de tunelamento multidimensional, trataremos detalhadamente os resultados para duas reações de transferência protônica. Em ambas as partes, uma comparação com resultados teóricos e experimentais, quando existentes, também será realizada.

3.1 Estrutura, Energética e Espectroscopia

3.1.1 Diazocarbeno (CNN)

Embora o radical diazocarbeno (CNN) tenha sido anteriormente estudado por diferentes grupos teóricos e experimentais [62–67], neste estudo, procuramos ampliar nosso conheci-

mento sobre os estados eletrônicos excitados desse radical caracterizando seis novos estados tripletos e cinco singletos, num total de dezesseis. Adicionalmente, uma estimativa de seu calor de formação também foi realizada, bem como a obtenção da afinidade eletrônica e do potencial de ionização adiabáticos. Para alguns estados selecionados das espécies neutra e iônicas, os efeitos da correlação de todos os elétrons no processo de otimização da geometria e no cálculo das frequências vibracionais harmônicas foram analisados. Por fim, para o estado fundamental das espécies neutra e iônicas, realizamos cálculos das frequências vibracionais fundamentais e, conseqüentemente, a obtenção das distâncias interatômicas médias (r_0).

Métodos Computacionais

A caracterização dos estados eletrônicos excitados necessariamente envolve uma função de onda multiconfiguracional. Numa primeira etapa, os efeitos de correlação estática foram incluídos utilizando o método *Complete Active Space Self-Consistent Field* - CASSCF, no qual todas as possíveis excitações dos 14 elétrons nos 12 orbitais de valência (6,3,3,0) foram realizadas. Comumente, esse passo é simbolizado por CASSCF(14,12). Embora a molécula seja linear em seu estado fundamental, $C_{\infty v}$, todos os cálculos foram realizados no grupo de pontos C_{2v} devido a uma restrição no código computacional utilizado. Neste subgrupo do grupo de ponto $C_{\infty v}$, a correspondência entre as representações irredutíveis são: $A_1 (\Sigma^+, \Delta)$, $B_1 (\Pi_x)$, $B_2 (\Pi_y)$ e $A_2 (\Sigma^-, \Delta)$. As dimensões das funções de configuração de estados (FCE) geradas para os estados de multiplicidade tripleto foram 70 674 para a simetria $A_1 (\Sigma^+, \Delta)$, 70 860 para as simetrias B_1 e $B_2 (\Pi)$ e 70 746 para a simetria $A_2 (\Sigma^-, \Delta)$. Para os estados singletos tivemos 43 197 para a simetria $A_1 (\Sigma^-, \Delta)$, 42 369 para as simetrias B_1 e $B_2 (\Pi)$ e 41 898 para a simetria $A_2 (\Sigma^-, \Delta)$. Os orbitais moleculares para os estados tripletos foram obtidos pela otimização de uma média energética, na qual se inclui os estados de mais baixa energia (mostrados entre parenteses) de cada simetria $A_1(4)$, $B_1(2)$, $B_2(2)$ e $A_2(4)$ com pesos iguais. Nesse sentido, após uma série de testes, encontramos que essa escolha resultaria em dois estados de simetria $^3\Sigma^+$ e dois de simetria $^3\Delta$ associados à representação A_1 ; dois estados $^3\Pi_{x(y)}$ associados à representação $B_{1(2)}$, e

dois estados de simetria $^3\Sigma^-$ e dois estados $^3\Delta$ associados à representação A_2 . Ambos os estados B_1 e B_2 devem ser incluídos no processo de obtenção da média energética para que a equivalência entre os orbitais moleculares π_x e π_y seja mantida. Para a escolha dos estados de multiplicidade singleto utilizou-se o mesmo procedimento. A correlação eletrônica dinâmica foi incluída utilizando a metodologia interação de configurações, em que todas as excitações simples e duplas foram realizadas utilizando a função de onda CASSCF, obtida no passo anterior, como referência. Neste estudo, todas as energias incluem a correção das excitações quádruplas proposta por Davidson [68,69], MRSDCI+Q. Na construção dos orbitais moleculares, o conjunto de bases consistentes na correlação aug-cc-pVnZ ($n=D,T,Q$ e 5) de Kendall e colaboradores [70] foi utilizado. Esse conjunto de base nos permitiu realizar uma extrapolação para o limite de base completa (CBS) utilizando a expressão proposta por Peterson e colaboradores [44], conforme abordado no capítulo anterior:

$$E_n = E_{CBS} + Be^{(n-1)} + Ce^{(n-1)^2} \quad (3.1)$$

Cálculos adicionais para o radical CNN foram realizados visando a determinação de propriedades termoquímicas e, para isso, a correlação de todos os vinte elétrons dessa espécie foi levada em consideração utilizando a aproximação *coupled-cluster* não-restrita de camada aberta com excitações simples, duplas e com um tratamento perturbativo das triplas conectadas, UCCSD(T), juntamente com um conjunto de bases do tipo aug-cc-pwCVnZ ($n=D,T,Q$ e 5) [71], apropriadamente construído para essa finalidade. Estimativas do efeito da inclusão da correlação dos elétrons do caroço foram então realizadas para as distâncias de equilíbrio e para as frequências vibracionais harmônicas para alguns estados selecionados das espécies neutras e iônicas. Utilizando as energias de excitação compiladas por de Radzig e Smirnov [72] para o átomo de carbono, correções advindas do efeito spin-órbita foram incluídas por meio de uma média ponderada dos correspondentes multipletos. A afinidade eletrônica (AE) e o potencial de ionização (PI) também foram obtidos utilizando-se a metodologia UCCSD(T). As frequências vibracionais anarmônicas

foram computadas pelas aproximações VSCF (*Vibrational Self-Consistent Field*) [73–75] e VCI (*Vibrational Configuration Interaction*) [76–78]. Todos os cálculos mencionados foram realizados com o pacote de programas MOLPRO 2009 [79]

Estados Eletrônicos do radical CNN

Os parâmetros estruturais do radical CNN em seus estados $X^3\Sigma^+$, $a^1\Delta$, $A^3\Pi$, $b^1\Sigma^+$, $c^1\Pi$, $d^1\Sigma^-$ e $B^3\Sigma^-$, obtidos no nível de teoria MRSDCI+Q, estão listados na Tabela 3.1, além de resultados teóricos anteriormente obtidos. A Tabela 3.2 resume os resultados UCCSD(T) para os estados de multiplicidade tripleto. A convergência das distâncias internucleares é claramente observada quando se caminha na direção do limite CBS, além da excelente concordância entre os resultados MRSDCI+Q e UCCSD(T). Para o estado fundamental, $X^3\Sigma^+$, as distâncias de ligação r_{NN} e r_{CN} decrescem quando se aumenta o tamanho da base, convergindo para os valores de 1,2043 (r_{NN}) e 1,2363 (r_{CN}) Å no nível de teoria MRSDCI+Q/CBS_{T-5} e para 1,2034 (r_{NN}) e 1,2368 (r_{CN}) quando se usa UCCSD(T)/CBS_{T-5}. Para o estado excitado $A^3\Pi$, a nossa melhor descrição MRSDCI+Q/CBS_{T-5} (UCCSD(T)/CBS_{T-5}) prevê distâncias internucleares ligeiramente mais curtas, 1,1807 Å (1,1804 Å) e 1,2227 Å (1,2216 Å), respectivamente, quando comparadas com o estado fundamental ($X^3\Sigma^+$).

Para o estado eletrônico $a^1\Delta$, a distância interatômica r_{NN} praticamente não se altera (1,1818 Å) quando comparada ao mesmo parâmetro do estado $A^3\Pi$, enquanto que a distância r_{CN} desse mesmo estado aumenta para 1,2603 Å. Comparando agora com o sistema isovalente SiNN, investigado neste grupo de pesquisa, a distância r_{NN} , no nível de teoria CCSD(T)/cc-pVQZ [80], é 0,1 Å mais curta quando comparada ao mesmo parâmetro do radical CNN, em seu estado fundamental. O caráter da ligação química r_{NN} do radical também é um parâmetro interessante de se analisar. No caso do nitrogênio molecular, diazeno e hidrazina (N_2 , $HNNH$ e H_2NNH_2), exemplos típicos de ligações tripla, dupla e simples, as distâncias r_{NN} são 1,094 [81], 1,247 [82] e 1,449 Å [83], respectivamente. Na nossa melhor descrição, o valor para a distância r_{NN} no radical diazocarbeno foi de 1,203 Å apresentando, portando, um caráter de dupla ligação. Para a distância interatômica r_{CN} ,

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais para estados selecionados do radical diazocarbene obtidos no nível de teoria MRSDCI+Q/aVnZ. Distâncias em Å e ângulos em graus.

	X $^3\Sigma^-$		a $^1\Delta$		A $^3\Pi$			
	rNN	rCN	rNN	rCN	rNN	rCN		
aVDZ	1,2262	1,2548	1,2009	1,2829	1,2013	1,2421		
aVTZ	1,2097	1,2400	1,1866	1,2655	1,1858	1,2276		
aVQZ	1,2053	1,2371	1,1832	1,2616	1,1822	1,2240		
aV5Z	1,2041	1,2366	1,1823	1,2608	1,1813	1,2232		
CBS $_{D-Q}$	1,2028	1,2357	1,1814	1,2595	1,1802	1,2221		
CBS $_{T-5}$	1,2043	1,2363	1.1818	1,2603	1,1807	1,2227		
CISD ^a	1,2280	1,2170	1,1980	1,2440	1,1750	1,2350		
CASSCF ^b	1,2132	1,2405	1,1857	1,2696	1,1829	1,2342		
CASSCF ^c	1,2230	1,2410						
	b $^1\Sigma^+$		c $^1\Pi$		d $^1\Sigma^-$		B $^3\Sigma^-$	
	rNN	rCN	rNN	rCN	rNN	rCN	rNN	rCN
aVTZ	1,1794	1,1716	1,2611	1,1830	1,2327	1,4211	1,2874	1,3523

^a Teórico. DZ+P, Ref. [65]

^b Teórico. 6s4p2d2f, Ref. [66]

^c Teórico. DZ+P, Ref. [64]

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais para os estados $X \ ^3\Sigma^-$ e $A \ ^3\Pi$ do radical diazocarbene obtidos no nível de teoria UCCSD(T)/aVnZ. Distâncias em Å e ângulos em graus. CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às distâncias obtidas pela média vibracional com as aproximações VSCF (VCI).

	$X \ ^3\Sigma^-$		$A \ ^3\Pi$	
	rNN	rCN	rNN	rCN
UCCSD(T)/aVDZ	1,2273	1,2543	1,2004	1,2415
UCCSD(T)/aVTZ	1,2099	1,2405	1,1855	1,2267
UCCSD(T)/aVQZ	1,2053	1,2376	1,1818	1,2229
UCCSD(T)/aV5Z	1,2041	1,2371	1,1809	1,2221
UCCSD(T)/apwCVDZ - CV	1,2253	1,2513	1,1984	1,2387
UCCSD(T)/apwCVTZ - CV	1,2057	1,2365	1,1814	1,2231
UCCSD(T)/apwCVQZ - CV	1,2027	1,2342	1,1791	1,2201
UCCSD(T)/apwCVDZ-VSCF	1,2288	1,2541		
UCCSD(T)/apwCVTZ-VSCF	1,2097	1,2391		
UCCSD(T)/apwCVDZ-VCI	1,2285	1,2542		
UCCSD(T)/apwCVTZ-VCI	1,2095	1,2392		
UCCSD(T)/CBS _{D-Q}	1,2027	1,2361	1,1798	1,2209
UCCSD(T)/CBS _{D-Q} - CV	1,2014	1,2332	1,1781	1,2186
UCCSD(T)/CBS _{T-5}	1,2034	1,2368	1,1804	1,2216
CCSD/VQZ ^a	1,2097	1,2193	1,1687	1,2174
CCSD(T)/VQZ ^a	1,2045	1,2372	1,1804	1,2233
EOM-CCSD/VQZ ^a			1,1283	1,2572
B3LYP/TZ2P+f ^a	1,2040	1,2520		

^a Teórico, Ref. [67]

^b Teórico, Ref. [64]

nesse mesmo estado eletrônico do CNN, nosso estudo UCCSD(T)/CBS_{T-5} apresentou um valor de 1,237 Å indicando também um caráter de dupla ligação, quando comparado a uma ligação tipicamente dupla, como a do H₂CNH, 1,273 Å [84]. Observamos também pelos valores listados na Tabela 3.1 que os estados $d \ ^1\Sigma^-$ e $B^3\Sigma^-$ apresentaram distâncias rCN significativamente maiores comparativamente ao estado fundamental.

Para termos uma melhor avaliação sobre as distâncias internucleares discutidas acima, em que somente os elétrons de valência estão correlacionados, a Tabela 3.2 nos mostra os valores das geometrias de equilíbrio obtidas no nível de teoria UCCSD(T), em que todos

os vinte elétrons são correlacionados. Notamos nesse nível de teoria, que as distâncias internucleares diminuem em aproximadamente 0,002-0,004 Å comparativamente aos valores discutidos anteriormente. Ainda com o objetivo de melhorar nossos resultados, as distâncias de equilíbrio obtidas pela média vibracional também são ilustradas na Tabela 3.2. Neste caso, um comportamento oposto é verificado e um aumento de aproximadamente 0,003-0,004 Å, relativamente às distâncias de equilíbrio, quando todos os elétrons são correlacionados, é observado. Como podemos notar, os dois efeitos se cancelam e os resultados em que somente os elétrons de valência são correlacionados, acidentalmente coincidem com os valores experimentais (r_0), obtido por espectroscopia de microondas.

Antes mesmo de uma discussão dos estados eletrônicos excitados, verificamos o desempenho da metodologia *coupled-cluster* no cálculo das frequências vibracionais harmônicas. Os resultados desses cálculos para os estados fundamental e A $^3\Pi$ são apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.4, juntamente com os valores para as frequências fundamentais obtidas experimentalmente em fase gasosa, além de alguns resultados teóricos selecionados. Para o estado fundamental, nossa melhor descrição, UCCSD(T)/CBS $_{T-5}$, prevê para o estiramento simétrico um valor de 1245 cm $^{-1}$ para a deformação angular 394 cm $^{-1}$ e 1451 cm $^{-1}$ para o estiramento antissimétrico. Esses valores estão em excelente concordância com o resultado experimental em fase gasosa [64]: 1230, 390 e 1425 cm $^{-1}$, respectivamente. Estimativas anteriores de Yamaguchi e Schaefer [67] (1253, 405 e 1442 cm $^{-1}$) calculadas no nível de teoria CCSD(T)/VQZ e os valores obtidos por Clifford *et al.* [64] (1241, 393 e 1429 cm $^{-1}$) utilizando DFT/B3LYP/TZ2P+f estão em boa concordância com os resultados deste estudo. Esta semelhança não foi observada nos dados CISD/DZ+P também descritos no trabalho de Clifford *et al.* (1939, 359 e 1041 cm $^{-1}$). Na descrição CASSCF/6s4p2d2f de Rejandra Pd. [66] (1193, 395 e 1384 cm $^{-1}$), verificamos que os estiramentos simétrico e assimétrico, subestimam a nossa melhor descrição em aproximadamente 5%. Para o estado A $^3\Pi$, nossos valores UCCSD(T)/CBS $_{T-5}$ (1358, 511 e 1840 cm $^{-1}$) estão em excelente concordância com os resultados de Yamaguchi e Schaefer (1359, 517 e 1807 cm $^{-1}$) e também com os valores das frequências fundamentais obtidos experimentalmente (1322, 525 e 1807 cm $^{-1}$) [64]. Nesta etapa do estudo já podemos

Tabela 3.3: Frequências vibracionais harmônicas para o estado fundamental do radical diazocarbeno ($X \ ^3\Sigma^-$). CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às frequências com contribuições anarmônicas usando as aproximações VSCF (VCI).

	CNN ($X \ ^3\Sigma^-$)		
	$\omega_1(\sigma^+)$	$\omega_2(\pi)$	$\omega_3(\sigma^+)$
	est. sim.	def. ang	est. assim.
UCCSD(T)/aVDZ	1212	354	1419
UCCSD(T)/aVTZ	1235	386	1437
UCCSD(T)/aVQZ	1249	391	1449
UCCSD(T)/aV5Z	1253	393	1450
UCCSD(T)/apwCVDZ - CV	1214	361	1420
UCCSD(T)/apwCVTZ - CV	1244	399	1446
UCCSD(T)/apwCVQZ - CV	1256	405	1460
UCCSD(T)/apwCVDZ - VSCF	1194	360	1400
UCCSD(T)/apwCVTZ - VSCF	1223	395	1433
UCCSD(T)/apwCVDZ - VCI	1193	357	1394
UCCSD(T)/apwCVTZ - VCI	1221	393	1427
UCCSD(T)/CBS _{D-Q}	1258	394	1457
UCCSD(T)/CBS _{D-Q} - CV	1263	408	1469
UCCSD(T)/CBS _{T-5}	1254	394	1451
Teórico ^a	1253	405	1442
Teórico ^b	1939	359	1041
Teórico ^c	1241	393	1429
Teórico ^d	1193	395	1384
Experimental ^e	1230	390	1425
Experimental ^f	1235	396	1419

^a CCSD(T)/cc-pVQZ, Ref. [67]

^b CISD/DZ+P, Ref. [64]

^c B3LYP/TZ2P+f, Ref. [64]

^d CASSCF/6s4p2d2f, Ref. [66]

^e Experimental. Fundamentais em fase gasosa , Ref. [64]

^f Experimental. Fundamentais em matriz de Ar, Ref. [64]

Tabela 3.4: Frequências vibracionais harmônicas para o primeiro estado eletrônico excitado do radical diazocarbênio ($A^3\Pi$). CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados.

	CNN ($A^3\Pi$)				ε	$\tilde{\omega}_2$
	$\omega_1(\sigma^+)$	$\omega_2(\pi^+)$	$\omega_2(\pi^-)$	$\omega_3(\sigma^+)$		
	est. sim.	def. ang	def. ang	est. assim.		
UCCSD(T)/aVDZ	1326	473	562	1813	-0,171	519
UCCSD(T)/aVTZ	1343	501	594	1825	-0,169	549
UCCSD(T)/aVQZ	1355	507	600	1838	-0,167	555
UCCSD(T)/aV5Z	1357	509	604	1840	-0,169	559
UCCSD(T)/apwCVDZ - CV	1328	476	563	1812	-0,166	521
UCCSD(T)/apwCVTZ - CV	1353	509	601	1835	-0,165	557
UCCSD(T)/apwCVQZ - CV	1362	511	605	1846	-0,167	560
UCCSD(T)/CBS _{D-Q}	1362	509	603	1846	-0,168	558
UCCSD(T)/CBS _{D-Q} - CV	1367	511	606	1853	-0,169	561
UCCSD(T)/CBS _{T-5}	1358	511	606	1840	-0,169	561
Teórico ^a	1359	517		1848		
Experimental ^b	1389					
Experimental ^c	1322			1807	-0,070	525

^a CCSD(T)/cc-pVQZ, Ref. [67]

^e Experimental. Fundamentais em fase gasosa , Ref. [63]

^e Experimental. Fundamentais em matriz de Ar, Ref. [64]

então saber o quanto a correlação de todos os elétrons altera os valores das frequências harmônicas, e também quão grandes são as contribuições anarmônicas para este sistema. Vale lembrar que nossas discussões para as frequências vibracionais anarmônicas ficaram restritas somente aos conjuntos de base dupla-zeta e tripla-zeta, uma vez que o uso de bases maiores, neste caso, são praticamente inviáveis computacionalmente com os recursos computacionais disponíveis no grupo. A inclusão dos elétrons do caroço nos cálculos aumenta as frequências vibracionais harmônicas para os estados fundamental e $A^3\Pi$ em aproximadamente $5\text{-}10\text{ cm}^{-1}$. Seguindo a mesma tendência observada para as distâncias de equilíbrio, as contribuições anarmônicas diminuem significativamente as frequências vibracionais; para o estado $X^3\Sigma^+$ do radical CNN, por exemplo, observamos uma diminuição de 23 cm^{-1} em seu estiramento simétrico. Se um decréscimo similar a este fosse observado com o uso de bases de maior qualidade, nossas estimativas para as frequências fundamentais iriam praticamente coincidir com os resultados experimentais.

Figura 3.1: Energias de transição vertical (primeira e segunda colunas) e T_e (terceira coluna) para os estados de mais baixa energia do radical CNN no nível de teoria MRSDCI+Q/CBS $_{T-5}$. Para os estados $B^3\Sigma^-$, $b^1\Sigma^+$, $c^1\Pi$ e $d^1\Delta$ as energias foram calculadas no nível de teoria MRSDCI+Q/aug-cc-pVTZ.

Um perfil geral dos estados eletronicamente excitados pode ser visualizado na Fi-

gura 3.1; as energias correspondentes estão listadas na Tabela 3.5. Os resultados em itálico correspondem aos estados que tiveram suas geometrias otimizadas utilizando CASSCF/MRSDCI, o que permite determinar os valores para T_e . Os demais valores de energias apresentados foram calculados relativamente à energia MRSDCI+Q/CBS $_{T-5}$ do estado fundamental, X $^3\Sigma^+$. Para os estados b $^1\Sigma^+$, c $^1\Pi$, d $^1\Sigma^+$ e B $^3\Sigma^-$, as otimizações de geometrias foram calculadas no nível de teoria MRSDCI+Q/aug-cc-pVTZ, uma vez que o uso de bases maiores torna o cálculo computacionalmente inviável. Embora um conhecimento de parte desses estados eletrônicos em estudos teóricos e experimentais anteriores já nos desse uma idéia da espectroscopia eletrônica do radical CNN, nossos resultados vêm agora corroborar atribuições já realizadas, além de fornecer valores estimados de T_e para os novos estados c $^1\Pi$ e d $^1\Sigma^-$, não caracterizados até o presente.

Para o primeiro estado eletrônico excitado singleto, a $^1\Delta$, nossos resultados para as energias de excitação T_v e T_e foram 6965 e 6859 cm^{-1} , respectivamente, mostrando uma ótima concordância com o resultado experimental ($T_0=6830\pm120 \text{ cm}^{-1}$) [64]. Um único estudo teórico [66], porém utilizando uma metodologia mais limitada (CASSCF/MRD-CI/DZ+P) superestima nossa previsão em 1020 cm^{-1} . Para o próximo estado excitado, b $^1\Sigma^+$, nossas estimativas para T_v e T_e foram de 11 009 e 10 814 cm^{-1} , respectivamente, também em excelente concordância com o resultado experimental (10 690 cm^{-1}) [64]. Novamente o resultado CASSCF/MRD-CI/DZ+P (12 115 cm^{-1}) de Rejandra Pd. e Chandra [66] superestima muito os valores deste trabalho e o obtido experimentalmente, equanto que seu resultado CASPT2 (10 612 cm^{-1}), surpreendentemente, apresenta-se em boa concordância com o resultado experimental. Para o estado excitado A $^3\Pi$, nosso nível de teoria mais acurado, MRSDCI+Q/CBS $_{T-5}$, prevê para T_v um valor de 24 074 cm^{-1} enquanto que para T_e , este valor foi de 23 859 cm^{-1} . No nível de teoria UCCSD(T)/CBS $_{T-5}$, o valor de T_e encontrado foi de 23 552 cm^{-1} . Utilizando as frequências fundamentais obtidas experimentalmente, nossos valores para T_0 , quando utilizamos os resultados MRSDCI+Q/CBS $_{T-5}$ e UCCSD(T)/CBS $_{T-5}$, foram 24 226 e 23 019 cm^{-1} , respectivamente. A determinação experimental de T_0 em fase gasosa para a transição eletrônica A $^3\Pi \leftarrow$ X $^3\Sigma^+$ aponta para um valor de 23 850 cm^{-1} [17,63,64]. Nossos resultados

Tabela 3.5: Energias totais (em u.a.) e energias de excitação vertical, T_v , (em cm^{-1}) obtidas com MRSDCI+Q/CBS $_{T-5}$. Os valores em itálico referem-se a T_e e os valores experimentais a T_0 .

Estado	Energia Total	Energia de Excitação
X $^3\Sigma^-$	-147,26034651	0,0
a $^1\Delta$	-147,22861237	6965
	-147,22909550	<i>6859</i>
Teórico ^a		<i>7879</i>
Experimental ^b		6830±120
b $^1\Sigma^+$	-147,21018575	11009
		<i>10814^h</i>
Experimental ^b		10690±120
A $^3\Pi$	-147,15065522	24074
	-147,15163855	<i>23859</i>
Experimental ^c		23850
Experimental ^d		23597
Teórico ^e		<i>27680</i>
Teórico ^f		<i>23960</i>
c $^1\Pi$	-147,10504486	34085
		<i>32960^h</i>
d $^1\Sigma^-$	-147,07339563	41031
		<i>34217^h</i>
B $^1\Sigma^-$	-147,05664640	44707
		<i>39776^h</i>
Experimental ^g		40985
C $^3\Delta$	-147,05491500	45087
D $^3\Sigma^+$	-147,04740025	46736
E $^3\Pi$	-147,03203883	50108
Experimental ^g		49100±50
F $^3\Delta$	-147,01488714	53872
e $^1\Delta$	-147,01428842	54004
G $^3\Sigma^+$	-147,01403928	54058
f $^1\Sigma^-$	-147,01250314	54395
g $^1\Pi$	-146,98387100	60679
h $^1\Sigma^+$	-146,97750350	62077

^a Ref. [65] com CASSCF/MRD-CI

^g Ref. [62]

^b Ref. [64]

^h Deste estudo, MRSDCI+Q/aVTZ.

^c Ref. [63]

^d Ref. [85]

^e Ref. [67] com EOM-CCSD/cc-pVQZ

^f Ref. [67] com CCSDT/cc-pVQZ

com ambas metodologias diferem de aproximadamente 300 cm^{-1} e estão consistentes com as previsões teóricas de Yamaguchi e Schaefer nos níveis de teoria CCSD(T)/VQZ ($24\,080\text{ cm}^{-1}$) e CCSDT/VQZ ($23\,960\text{ cm}^{-1}$). Notamos também que os valores apresentados pela metodologia EOM juntamente com o conjunto de bases VQZ, na investigação de Yamaguchi e Schaefer ($27\,680\text{ cm}^{-1}$), superestima em aproximadamente 4000 cm^{-1} os resultados de T_e e T_0 aqui investigados. O próximo estado em energia, segundo nossa investigação, foi o $^1\Pi$ com $T_v(T_e) = 34\,085\text{ cm}^{-1}$ ($32\,960\text{ cm}^{-1}$), para o qual não há nenhuma informação experimental. Esses resultados são suportados pelos resultados teóricos CASSCF/MRDCI (CASPT2) encontrados por Rejandra Pd. e Chandra [66], $33\,010\text{ cm}^{-1}$ ($32\,196\text{ cm}^{-1}$). Este estado completa a lista de estados eletronicamente excitados do radical diazocarbene encontrados na literatura até o presente.

Dentro do conjunto de estados de multiplicidade singleto, identificamos cinco novos estados com valores de T_v de $41\,031\text{ cm}^{-1}$ (d $^1\Sigma^-$), $54\,004\text{ cm}^{-1}$ (e $^1\Delta$), $54\,395\text{ cm}^{-1}$ (f $^1\Sigma^-$), $60\,697\text{ cm}^{-1}$ (g $^1\Pi$) e $62\,077\text{ cm}^{-1}$ (h $^1\Sigma^+$). No caso do estado d $^1\Sigma^-$, nosso valor para $T_e = 34\,217\text{ cm}^{-1}$ é muito menor que o resultado para a energia de excitação vertical, $41\,031\text{ cm}^{-1}$. Essa diferença acentuada pode ser explicada pela grande diferença na geometria de equilíbrio desse estado comparativamente ao estado fundamental. Na distância rCN, por exemplo, uma diferença de aproximadamente $0,2\text{ \AA}$, foi verificada. Para os estados tripleto, identificamos seis novos estados eletrônicos, não caracterizados em nenhum outro estudo, com valores de T_v de: $44\,707\text{ cm}^{-1}$ (B $^3\Sigma^+$), $45\,087\text{ cm}^{-1}$ (C $^3\Delta$), $46\,736\text{ cm}^{-1}$ (D $^3\Sigma^+$), $50\,108\text{ cm}^{-1}$ (E $^3\Pi$), $53\,872\text{ cm}^{-1}$ (F $^3\Delta$) e $54\,058\text{ cm}^{-1}$ (G $^3\Sigma^+$). Para o estado B $^3\Sigma^+$, em particular, uma otimização de geometria no nível de teoria CASSCF/MRSDCI+Q/aVTZ foi realizada, proporcionando-nos um valor para T_e de $39\,776\text{ cm}^{-1}$. Experimentalmente, uma larga banda de $2520\text{-}2150\text{ \AA}$ ($39\,683\text{ - }46\,551\text{ cm}^{-1}$) foi encontrada por Jacox [62]. Nesse estudo, pelas energias T_0 de $39\,950$ e $39\,850\text{ cm}^{-1}$, observadas em matrizes de Ar e N₂, respectivamente, e realizando também uma análise com base nos orbitais moleculares, Jacox atribuiu esses valores à transição B $^3\Sigma^- \leftarrow X\text{ }^3\Sigma^+$. Em um experimento em fase gasosa, Bise *et al.* [63] sugeriram um valor de $40\,985\text{ cm}^{-1}$ como um limite superior de T_0 para essa transição eletrônica.

Tabela 3.6: Configurações predominantes para os estados eletrônicos de mais baixa energia do radical CNN no nível de teoria CASSCF/aug-cc-pV5Z

Estado	Coeficientes	Configuração
X $^3\Sigma^-$	0,928	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x 2\pi_y$
a $^1\Delta$	0,663	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x^2$
b $^1\Sigma^+$	0,652	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x^2$
A $^3\Pi$	0,816	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma 2\pi_x^2 2\pi_y$
c $^1\Pi$	0,601	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma 2\pi_x 2\pi_y^2$
d $^1\Sigma^-$	0,364	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x 3\pi_y$
	0,285	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y 7\sigma^2 2\pi_x 2\pi_y^2$
B $^1\Sigma^-$	0,478	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y 7\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y$
	0,437	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x 3\pi_y$
C $^3\Delta$	0,581	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x 3\pi_y$
D $^3\Sigma^+$	0,637	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x 3\pi_y$
E $^3\Pi$	0,837	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y$
F $^3\Delta$	0,574	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y 7\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y$
e $^1\Delta$	0,356	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y 7\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y$
	0,293	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x 3\pi_y$
G $^3\Sigma^+$	0,631	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y 7\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y$
f $^1\Sigma^-$	0,365	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y 7\sigma^2 2\pi_x 2\pi_y^2$
	0,283	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x 3\pi_y$
g $^1\Pi$	0,346	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y 7\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y$
	0,273	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x 3\pi_y$
h $^1\Sigma^+$	0,645	$4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi_x 8\sigma$

Adicionalmente, Jacox observou também outra absorção no espectro localizada em 2039 Å ($49\,068\text{ cm}^{-1}$) numa matriz de N_2 e também, por argumentos simples baseados em orbitais moleculares, sugeriu que essa energia possa estar associada à transição do estado fundamental para um outro $^3\Pi$. Essa atribuição é suportada por nossa estimativa, uma vez que na descrição mais acurada aqui relatada, o valor de T_v para o estado E $^3\Pi$ foi de $50\,108\text{ cm}^{-1}$. Complementarmente, uma relação das configurações predominantes associadas a cada estado eletrônico está mostrada na Tabela 3.6.

Dados Termoquímicos

Nosso próximo foco dentro desta investigação foi calcular o calor de formação para o radical CNN. Nesta etapa, adotamos uma combinação das energias de atomização obtidas num nível de teoria altamente correlacionado, UCCSD(T)/CBS, e calores de formação experimentais para o carbono e o nitrogênio. Com o objetivo de se atingir uma precisão química de aproximadamente 1 kcal/mol , calculamos ainda as energias correlacionando todos os elétrons, e incluímos correções menores, porém importantes, provenientes da interação spin-órbita. A Tabela 3.7 resume todas as contribuições energéticas relevantes. Claramente, a inclusão da energia do ponto zero (EPZ) é a que apresenta a maior contribuição para a obtenção do ΔD_0 ($-5,07\text{ kcal/mol}$). A correção de spin-órbita, como mencionado, foi obtida através da média dos multipletos correspondentes utilizando as energias de excitação de Radzig e Smirnov [72] e essa pequena contribuição é de $-0,085\text{ kcal/mol}$. Corrigindo a energia de atomização obtida no nível de teoria UCCSD(T)/CBS_{T-5} com essas duas contribuições, chegamos a um valor para ΣD_0 de $256,15\text{ kcal/mol}$. Combinando esse dado com os valores para os calores de formação do nitrogênio ($\Delta_f H = 112,53 \pm 0,02\text{ kcal/mol}$) e do carbono ($\Delta_f H = 169,98 \pm 0,12\text{ kcal/mol}$) [86], encontramos um valor de $\Delta_f H$ (0 K) igual a $138,89\text{ kcal/mol}$, em excelente concordância com os resultados experimentais, $142,05 \pm 1,15$ [63] e $139,54$ [86]. Para o calor de formação a $298,15\text{ K}$, supondo o comportamento de um gás ideal e usando expressões padrões de termodinâmica estatística para contabilizar os efeitos térmicos, juntamente com os valores das frequências harmônicas no limite CBS, listados na Tabela 3.3, encontramos um valor para $\Delta_f H$ ($298,15\text{ K}$)

Tabela 3.7: Energias totais (em u.a.) com todos os elétrons correlacionados para C, N e CNN e, as contribuições de efeitos de spin-órbita (SO) e energia do ponto-zero (EPZ) para as energias de atomização do radical CNN. As diferenças de energia estão em kcal/mol.

Contribuição	C(³ P)	N(⁴ S)	CNN(³ Σ ⁺)
apwVDZ	-37,76480289	-54,48684899	-147,10215676
apwVTZ	-37,78172809	-54,51671423	-147,21288747
apwVQZ	-37,78677463	-54,52529968	-147,24627041
apwV5Z	-37,78227402	-54,52800141	-147,25638984
CBS _{D-Q}	-37,78962556	-54,53010684	-147,26510487
CBS _{T-5}	-37,78914274	-54,52956877	-147,26225555
ΔE _{elctr.} ^a			259,78
E _{SO} ^c	0,00013473		
ΔE _{SO}			-0,0845
ΔEPZ			-5,07
ΣD ₀			256,15
Δ _f H (0 K)			138,89
			(139,54±30,11) ^d
			(142,05±1,15) ^e
Δ _f H (298,15 K)			139,65
			(139,70±30,11) ^d
			(136±5) ^f (138,4±0,7) ^g
			(141,82±1,15) ^e

Nota: Para o CNN, o cálculo da energia total com a base quádrupla-zeta foi realizado utilizando a geometria obtida com a base quádrupla-zeta.

^a UCCSD(T)/CBS_{T-5}.

^c Ref. [72]

^d Experimental. Ref. [86]

^e Experimental. Ref. [63]

^f Experimental. Ref. [64]

^g Teórico. Ref. [64] no nível de teoria CBS-QCI/APNO

Tabela 3.8: Parâmetros estruturais (em Å) para o estado fundamental dos radicais CNN^+ e CNN^- obtidos no nível de teoria UCCSD(T) com o conjunto de bases aug-cc-pVnZ (aVnZ) e aug-cc-pwCVnZ (apwCVnZ). CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às distâncias obtidas pela média vibracional com as aproximações VSCF (VCI).

	$\text{CNN}^- (\text{X } ^2\Pi)$			$\text{CNN}^+ (\text{X } ^2\Pi)$		
	Energia + 147	rNN	rCN	Energia + 146	rNN	rCN
aVDZ	-0,15831811	1,2575	1,2435	-0,70663769	1,1362	1,4776
aVTZ	-0,27488058	1,2422	1,2283	-0,81131581	1,1259	1,4219
aVQZ	-0,31007281	1,2380	1,2248	-0,84300841	1,1244	1,4116
aV5Z	-0,32083352	1,2370	1,2241	-0,85259511	1,1227	1,4098
apwCVDZ - CV	-0,26201887	1,2556	1,2402	-0,80937516	1,1344	1,4724
apwCVTZ - CV	-0,43225885	1,2384	1,2241	-0,96716627	1,1228	1,4125
apwCV5Z - CV	-0,47934944	1,2353	1,2215	-0,10400864	1,1219	1,4029
apwCVDZ - VSCF		1,2606	1,2431		1,1343	1,4730
apwCVTZ - VSCF		1,2434	1,2269		1,1226	1,4189
apwCVDZ - VCI		1,2606	1,2430		1,1329	1,4730
apwCVQZ - VCI		1,2434	1,2269		1,1220	1,4188
CBS_{D-Q}	-0,32992842	1,2356	1,2230	-0,86090967	1,1222	1,4066
CBS_{D-Q} - CV	-0,50538588	1,2338	1,2203	-0,19121884	1,1217	1,3985
CBS_{T-5}	-0,32707217	1,2364	1,2237	-0,85815175	1,1223	1,4088
Teórico ^a		1,2300	1,2170			

^a Ref. [64], DFT/B3LYP/6-311++G(2df,p).

de 139,65 kcal/mol, também em excelente concordância com o resultados experimentais, $141,82 \pm 1,15$ kcal/mol, encontrados por Bise *et al.* [63] e $139,70 \pm 30,11$ kcal/mol de Chase *et al.* [86]. Um valor mais baixo de 136 ± 5 kcal/mol foi determinado experimentalmente por Clifford *et al.* juntamente com uma estimativa teórica de 138,4 kcal/mol utilizando como nível de teoria CBS-QCI/APNO.

Parâmetros Estruturais do CNN^+ e CNN^- , Afinidade Eletrônica e Potencial de Ionização

Os parâmetros estruturais para os íons CNN^+ e CNN^- , ambos no estado fundamental, estão listados na Tabela 3.8. No melhor nível de teoria deste trabalho, UCCSD(T)/ CBS_{T-5} , a distância rCN muda consideravelmente quando se compara essas espécies e o CNN: 1,2237 Å (CNN^-), 1,2368 (CNN) e 1,4088 (CNN^+); para a distância rNN, obtivemos os

valores de 1,2364 (CNN⁻), 1,2034 (CNN) e 1,1223 (CNN⁺). Essa variação na distância rCN pode ser explicada se imaginarmos que o orbital 2 π apresenta um caráter de orbital ligante entre os átomos C e N, enquanto que entre a ligação NN este caráter é antiligante. Então, se removermos um elétron do radical CNN, um aumento significativo na ligação rCN será observado; por outro lado, quando um elétron extra é adicionado a este radical, o encurtamento da distância internuclear é pequeno. No caso da ligação rNN, com um caráter antiligante local, a remoção de um elétron do radical diminui a distância internuclear em aproximadamente 10%, relativamente à espécie neutra. O efeito da correlação de todos os elétrons nessas duas espécies iônicas, na geometria de equilíbrio, apresentou o mesmo comportamento observado para a espécie neutra, uma diminuição de aproximadamente 0,002-0,004 Å. Para as distâncias médias, um aumento de 0,003-0,005 Å, relativo ao cálculo em que somente os elétrons da valência foram correlacionados, foi verificado; essa variação é dependente do tamanho da base.

As frequências vibracionais harmônicas para as espécies CNN⁺ e CNN⁻ foram calculadas no nível de teoria UCCSD(T)/aug-cc-pVnZ ($n = D, T, Q$ e 5) correlacionando somente os elétrons da valência, e no nível UCCSD(T)/aug-cc-pwCVnZ ($n = D, T$ e Q) com todos os elétrons correlacionados. Todas as frequências vibracionais harmônicas e anarmônicas, bem como os parâmetros para o desdobramento Renner-Teller (ε) e a frequência média para a deformação angular ($\tilde{\omega}_2$) estão resumidos na Tabela 3.9. Seguindo os argumentos dados por Herzberg [87] para a estimativa de ε e $\tilde{\omega}_2$, obtivemos os valores de -0,161 e 507 cm⁻¹ para o CNN⁺ e -0,441 e 278 cm⁻¹ para o CNN⁻, no nível de teoria UCCSD(T)/CBS_{T-5}. Esses resultados nos mostram que ambas as espécies apresentam um acoplamento vibrônico moderado. Os valores DFT/B3LYP, determinados por Clifford *et al.* [64], superestimam os valores mais acurados deste estudo. O efeito da correlação de todos os elétrons causa um aumento considerável nas frequências vibracionais; para o estiramento CN (ω_1) da espécie CNN⁺, por exemplo, esse aumento foi de 22 cm⁻¹. Por outro lado, a incorporação da anarmonicidade causa uma diminuição nas frequências harmônicas; para o estiramento antissimétrico (ω_3) do ânion CNN⁻, por exemplo, observamos uma diminuição de 43 cm⁻¹.

Tabela 3.9: Frequências vibracionais harmônicas, parâmetros de Renner-Teller ($\tilde{\omega}_2$), e frequência média para a deformação angular ($\tilde{\omega}_2$, em cm^{-1}). CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às frequências com contribuições anarmônicas usando as aproximações VSCF (VCI).

CNN ⁻ (X ² II)	$\omega_1(\sigma^+)$	$\omega_2(\pi^+)$	$\omega_2(\pi^-)$	$\omega_3(\sigma^+)$	ε	$\tilde{\omega}_2$
	est. sim.	def. ang	def. ang	est. assim.		
aVDZ	1151	428	506	1603	-0,166	469
aVTZ	1166	454	536	1627	-0,165	497
aVQZ	1177	462	542	1639	-0,158	504
aV5Z	1180	463	545	1641	-0,162	506
apwCVDZ - CV	1154	437	510	1606	-0,153	475
apwCVTZ - CV	1172	465	544	1638	-0,156	506
apwCVQZ - CV	1185	467	547	1651	-0,157	509
apwCVDZ - VSCF	1126	414	493	1566	-0,173	455
apwCVTZ - VSCF	1147	445	528	1601	-0,169	488
apwCVDZ - VCI	1126	413	492	1560	-0,173	454
apwCVTZ - VCI	1147	443	527	1595	-0,172	487
CBS _{D-Q}	1184	467	545	1647	-0,153	508
CBS _{T-5}	1181	464	546	1642	-0,161	507
Teórico	1211		533	1692		

CNN ⁺ (X ² II)	$\omega_1(\sigma^+)$	$\omega_2(\pi^+)$	$\omega_2(\pi^-)$	$\omega_3(\sigma^+)$	ε	$\tilde{\omega}_2$
	est. sim.	def. ang	def. ang	est. assim.		
aVDZ	393	154	281	2014	-0,538	227
aVTZ	518	197	322	1951	-0,455	267
aVQZ	544	197	329	1950	-0,472	271
aV5Z	551	204	332	1951	-0,452	276
apwCVDZ - CV	402	162	287	2011	-0,517	233
apwCVTZ - CV	539	211	334	1954	-0,429	279
apwCVQZ - CV	566	203	334	1947	-0,460	276
apwCVDZ - VSCF	413	175	266	1908	-0,396	225
apwCVTZ - VSCF	471	259	360	1887	-0,318	314
apwCVDZ - VCI	418	159	256	1920	-0,443	213
apwCVTZ - VCI	499	262	366	1892	-0,322	318
CBS _{D-Q}	557	196	333	1951	-0,485	273
CBS _{T-5}	556	208	334	1953	-0,441	278

^a CCSD(T)/cc-pVQZ, Ref. [67]

Usando os resultados energéticos para as espécies neutra e iônicas, estimamos também as variações de energia para captura e perda de um elétron, conforme ilustrado nas equações abaixo:

Para o primeiro processo, na nossa melhor estimativa, UCCSD(T)/CBS_{T-5}, um valor de 1,743 eV (40,19 kcal/mol) foi encontrado, apresentando-se em boa concordância com o resultado experimental de 1,771±0,010 eV (40,84 kcal/mol) determinado por Clifford *et al.* [64] usando espectroscopia fotoeletrônica. Para o potencial de ionização, a nossa estimativa foi de 10,969 eV (252,95 kcal/mol). A boa concordância com o resultado da afinidade eletrônica de Clifford *et al.* dá suporte ao nosso resultado para o potencial de ionização, além de servir como um excelente guia para futuras caracterizações experimentais.

3.1.2 Monóxido de Tricarbono C₃O e seu ânion C₃O⁻

Os monóxidos de policarbono vêm ganhando considerável atenção dentro da astroquímica por conta de sucessivas observações espectroscópicas realizadas nos últimos anos em nuvens de poeira interestelar [27,28]. Por esse motivo, essas moléculas foram alvo de inúmeras pesquisas teóricas e experimentais nos últimos anos [29–33,88]. As espécies C₂O e C₃O, por exemplo, foram detectadas na nuvem molecular TCM-1 [29,30]. Esses monóxidos apresentam uma propriedade muito interessante no que diz respeito à alternância no número de carbonos. Enquanto que os óxidos com número par de átomos de carbono (C₂O, C₄O, C₆O, ...) são todos X ³Σ⁻, os óxidos ímpares (CO, C₃O, C₅O, ...) são todos X ¹Σ⁻.

Propriedades energéticas como a afinidade eletrônica e o calor de formação, além da avaliação dos efeitos da inclusão da correlação dos elétrons do caroço nas propriedades estruturais e espectroscópicas, foram investigadas de forma semelhante ao estudo realizado para o radical CNN. Adicionalmente, para o estados fundamentais das espécies neutra

e aniônica, realizamos cálculos das frequências vibracionais anarmônicas e, consequentemente, a obtenção de distâncias interatômicas médias (r_0).

Nesta etapa da tese, escolheu-se a o formalismo CCSD(T)-F12 para a obtenção das propriedades energéticas, estruturais e espectroscópicas deste radical, uma vez que esta metodologia inclui em sua função de onda termos que dependem explicitamente das distâncias intereletrônicas. Como uma consequência dessa aproximação, uma convergência mais rápida para o limite (CBS) quando aumenta-se o tamanho da base é observada. Essas e outras relações serão apresentadas e discutidas a seguir.

Métodos Computacionais

Inicialmente, as otimizações das geometrias do C_3O e de seu ânion foram realizadas utilizando a metodologia *coupled-cluster* explicitamente correlacionada com excitações simples, duplas e com um tratamento perturbativo das triplas conectadas, CCSD(T)-F12b. Destacamos que o formalismo F12b é mais rigoroso relativamente à sua variação F12a, além de apresentar uma convergência para o limite CBS mais suave com o aumento do tamanho da base. Nos cálculos em que somente os elétrons da valência foram correlacionados, utilizamos o conjunto de bases consistentes na correlação cc-pVnZ-F12 ($n = D, T$ e Q) combinado com o conjunto auxiliar OptRI, desenvolvidos por Peterson e colaboradores para a resolução da identidade [89,90]. Para o ajuste da densidade, o conjunto de base aug-cc-pVnZ/JKFIT foi utilizado. O ajuste das matrizes de Fock e de Troca foi realizado com o conjunto de base cc-pVnZ/JKFIT desenvolvida por Weigend [91]. O expoente geminal de Slater utilizado para as bases VDZ-F12, VTZ-F12 e VQZ-F12 assumiu os valores 0,9, 1,0 e 1,0 a_0^{-1} , segundo a recomendação de Hill *et al.* [92]. Para os cálculos em que todos os elétrons são correlacionados, o conjunto de bases cc-pCVnZ-F12, combinado com seu conjunto auxiliar OptRI, apropriadamente desenvolvidos para essa finalidade por Hill *et al.* [93], foram utilizados. Os valores para o expoente geminal de Slater para essas bases foram 1,4 a_0^{-1} (CVDZ-F12), 1,4 a_0^{-1} (CVTZ-F12) e 1,5 a_0^{-1} (CVQZ-F12), de acordo com as recomendações de Hill *et al.* [92]. Para ambos os casos, os conjuntos de base nos permitem realizar uma extrapolação para o limite de base completa utilizando, mais uma

vez, a expressão proposta por Peterson e colaboradores [44] mostrada abaixo:

$$E_n = E_{CBS} + Be^{-(n-1)} + Ce^{-(n-1)^2} \quad (3.2)$$

Assim como para o radical CNN, no cálculo do calor de formação, foram utilizadas as energias de excitação compiladas por Radzig e Smirnov [72] para os átomos de carbono e oxigênio e as correções advindas do efeito de spin-órbita foram incluídas por meio de uma média ponderada dos correspondentes multipletos. A afinidade eletrônica também foi calculada utilizando as energias fornecidas pela metodologia CCSD(T)-F12b. As frequências vibracionais anarmônicas também foram computadas pelas aproximações VSCF (*Vibrational Self-Consistent Field*) [73–75] e VCI (*Vibrational Configuration Interaction*) [76–78]. Para esses resultados, nossas discussões ficaram restritas somente aos conjuntos de base dupla-zeta e tripla-zeta, uma vez que o uso de bases maiores, neste caso, é praticamente inviável computacionalmente com os recursos computacionais disponíveis no grupo. Por isso, nesses casos, extrapolamos esses valores para o limite CBS utilizando o modelo tipo potência inversa, pela equação abaixo:

$$E_{(l_{max})} = E_{CBS} + \frac{B}{l_{max}^2} + \frac{C}{l_{max}^3} \quad (3.3)$$

em que, l_{max} é o número correspondente ao maior momento angular presente na base. Todos os cálculos mencionados foram realizados com o pacote de programas MOLPRO 2009 [79].

Geometrias de Equilíbrio e Frequências Vibracionais

Os parâmetros estruturais para o radical C_3O e seu ânion, calculados com a metodologia CCSD(T)-F12b, estão listados na Tabela 3.10, juntamente com os principais resultados experimentais e teóricos descritos até o presente. Assim como observamos no radical CNN, todos os parâmetros estruturais convergem sistematicamente com o aumento da

base, entretanto, nota-se uma tendência mais suave quando comparada ao *coupled-cluster* convencional. Para a espécie neutra, nos cálculos em que somente os elétrons da valência estão correlacionados, as distâncias $r_{C_1C_2}$, $r_{C_2C_3}$ e r_{CO} convergiram para os valores de 1,2748, 1,3004 e 1,1495 Å, respectivamente, e seus ângulos CCC e CCO convergiram para 180°, confirmando ser uma espécie linear. Comparando com os resultados teóricos obtidos por Aoki [94] e Botschwina [95], em que abordagens semelhantes foram utilizadas, CCSD(T)/VQZ (CCSD(T)/aVTZ), observamos uma boa concordância com nossos resultados; 1,2724 Å (1,2728 Å) para $r_{C_1C_2}$, 1,2969 Å (1,2971 Å) para $r_{C_2C_3}$ e 1,1496 Å (1,1485 Å) para r_{CO} . Por outro lado, os resultados B3LYP/aVTZ de Garand *et al.* [96] e B3LYP/6-31G(d) de Bundhun e Ramasami [97] superestimam em 0,05-0,08 e 0,01-0,03 Å, respectivamente, as estimativas mais acuradas deste trabalho.

Em um estudo anterior, Rienstra-Kiracofe *et al.* [33], utilizando o nível de teoria CCSD/aug-cc-pVTZ, obtiveram uma frequência imaginária, o que não caracterizaria o sistema como um mínimo local na SEP. Nessa ocasião, os autores sugeriram uma pequena quebra no ângulo de ligação em aproximadamente 12°, levando essa espécie a um mínimo 0,02 kcal/mol mais estável que a espécie linear. Embora esses resultados indiquem que o radical C_3O em seu estado fundamental não seja uma espécie linear, os autores comentam que a pequena diferença entre os demais parâmetros estruturais e o fato de essa SEP ser bastante plana dificulta a localização precisa do mínimo correto. Acrescentamos ainda que a metodologia utilizada inclui pouca correlação eletrônica e a incompleteza da base aparentemente levaram Rienstra-Kiracofe *et al.* a obter esse resultado, o que não é confirmado neste estudo, em que uma metodologia altamente correlacionada e conjuntos de base extensos foram utilizados.

Por outro lado, a espécie aniônica mostrou-se ser uma molécula não linear pertencente ao grupo de pontos C_s e nossa melhor descrição (CCSD(T)-F12b/CBS_{D-Q}) prevê valores de 1,2624 Å ($r_{C_1C_2}$), 1,3739 Å ($r_{C_2C_3}$), 1,2069 Å (r_{CO}), 166,14°(CCC) e 139,49°(CCO). Neste caso, os valores encontrados neste estudo estão em concordância com a previsão teórica CCSD(T)/aVTZ de Aoki [94]: 1,2642 Å ($r_{C_1C_2}$), 1,3668 Å ($r_{C_2C_3}$), 1,2090 Å (r_{CO}), 168,49°(CCC) e 141,79°(CCO). Para esse ânion, os valores aqui encontrados também di-

ferem dos resultados DFT estudados anteriormente. Na descrição B3LYP/6-31G(d) de Bundhun e Ramasami *et al.* [97] a distância $r_{C_1C_2}$ superestima em 0,0014 Å a descrição CCSD(T)-F12b/CBS_{D-Q} deste estudo, enquanto que a distância $r_{C_2C_3}$ subestima em 0,0109 Å nosso valor nesse mesmo nível de cálculo. Para o ângulo CCC, os resultados teóricos descritos até o presente superestimam em aproximadamente 1,3-2,3°, os resultados desta investigação.

O caráter da ligação química para esses dois radicais também pode ser analisado de forma análoga à discutida para o CNN na seção anterior. Para a ligação entre os átomos de carbono no etano, eteno e etino (C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2), exemplos típicos de ligações simples, dupla e tripla, as distâncias r_{CC} são 1,536 Å, 1,339 Å e 1,203 Å [87], respectivamente. Na nossa melhor descrição, os valores das distâncias $r_{C_1C_2}$ e $r_{C_2C_3}$ foram 1,2748 e 1,3004 Å, respectivamente, apresentando um grande caráter próximo de dupla ligação, principalmente para $r_{C_2C_3}$. Para o ânion C_3O^- , observamos para as mesmas distâncias os valores de 1,2624 e 1,3729 Å, respectivamente, indicando agora que a ligação $r_{C_1C_2}$ apresenta um caráter mais próximo de uma ligação tripla, enquanto que na ligação $r_{C_2C_3}$ esse caráter é de uma ligação dupla. O radical metoxila, o radical formila e o monóxido de carbono são exemplos conhecidos de ligações simples, dupla e tripla entre os átomos de carbono e oxigênio, e as distâncias para essas ligações são 1,405 Å [100], 1,198 Å [87] e 1,128 Å [81], respectivamente. Avaliando nossas previsões, verificamos que, para a molécula C_3O , nossa descrição CCSD(T)-F12b/CBS₁ prevê um caráter de ligação simples para a distância r_{CO} , enquanto que no C_3O^- , no mesmo mesmo nível de cálculo, essa ligação apresentou um caráter de uma ligação dupla típica.

A Tabela 3.10 lista também os valores dos parâmetros estruturais para o C_3O e seu ânion quando todos os elétrons são correlacionados. Na melhor descrição deste estudo (CCSD(T)-F12b/CBS₁-CV), observamos que, para o monóxido de tricarbono, as distâncias internucleares diminuem em aproximadamente 0,002-0,004 Å, comparativamente aos resultados discutidos anteriormente. No caso do ânion, um comportamento diferente foi verificado, para a distância $r_{C_1C_2}$, um pequeno aumento de aproximadamente 0,001 Å é observado. No caso da distância C_2C_3 , nota-se uma diminuição de 0,002 Å enquanto

Tabela 3.10: Parâmetros estruturais para as espécies C_3O e C_3O^- obtidos no nível de teoria CCSD(T)-F12b. CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às distâncias obtidas pela média vibracional com as aproximações VSCF (VCI). Distâncias em Å e ângulos em graus.

Base	$\text{C}_3\text{O} (\text{X } ^1\Sigma^-)$			$\text{C}_3\text{O}^- (\text{X } ^1\text{A}')$				
	rC_1C_1	rC_2C_3	rCO	rC_1C_1	rC_2C_3	rCO	$\angle\text{CCC}$	$\angle\text{CCO}$
VDZ-F12	1,2760	1,3018	1,1506	1,2665	1,3788	1,2098	166,25	139,30
VTZ-F12	1,2752	1,3008	1,1501	1,2657	1,3775	1,2091	166,39	139,49
VQZ-F12	1,2749	1,3005	1,1497	1,2655	1,3769	1,2087	166,57	139,58
CBS ₁ -F12	1,2748	1,3004	1,1495	1,2624	1,3739	1,2069	166,14	139,49
CVDZ-F12 - CV	1,2717	1,2980	1,1476	1,2624	1,3739	1,2069	166,14	139,49
CVTZ-F12 - CV	1,2716	1,2977	1,1476	1,2629	1,3729	1,2072	166,42	139,83
CVQZ-F12 - CV	1,2714	1,2976	1,1474	1,2629	1,3724	1,2069	166,56	139,95
CBS ₁ -F12 - CV	1,2713	1,2975	1,1472	1,2629	1,3721	1,2067	166,65	140,03
VDZ-F12 - VSCF	1,2703	1,3031	1,1507	1,2653	1,3798	1,2122		
VTZ-F12 - VSCF	1,2698	1,3022	1,1502	1,2646	1,3783	1,2116		
CBS ₂ -F12 - VSCF	1,2695	1,3017	1,1499	1,2641	1,3775	1,2113		
VDZ-F12 - VCI	1,2659	1,3027	1,1500	1,2644	1,3794	1,2120		
VTZ-F12 - VCI	1,2658	1,3018	1,1495	1,2637	1,3779	1,2114		
CBS ₂ -F12 - VCI	1,2658	1,3013	1,1491	1,2634	1,3770	1,2111		
Teórico ^a	1,2724	1,2969	1,1496	1,2642	1,3668	1,2090	168,49	140,79
Teórico ^b	1,2728	1,2971	1,1485					
Teórico ^c	1,278	1,299	1,161	1,275	1,363	1,223	167,3	142,8
Teórico ^d	1,272	1,297	1,150	1,265	1,366	1,210	168,3	141,3
Teórico ^e	1,266	1,294	1,149	1,261	1,357	1,210	167,8	142,5
Teórico ^f	1,278	1,299	1,161	1,275	1,363	1,223		142,8
Experimental ^g	1,254	1,306	1,150					

Nota: CBS₁ refere-se à extrapolação com a equação (2.29).

Nota: CBS₂ refere-se à extrapolação com a equação (2.30).

^a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ com todos os elétrons correlacionados, Ref. [94].

^b CCSD(T)/cc-pVQZ, Ref. [95].

^c CCSD(T)/cc-pVDZ//B3LYP/6-31G(d), Ref. [98].

^d CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, Ref. [33].

^e B3LYP/aug-cc-pVTZ, Ref. [96].

^f B3LYP/6-31G(d), Ref. [97].

^g Espectroscopia de microondas, Ref. [99].

que para a distância r_{CO} não se observa praticamente nenhuma alteração quando se correlaciona todos os elétrons. Os ângulos de ligação CCC e CCO também permaneceram praticamente inalterados, com variações de apenas 0,4 e 0,5°, respectivamente. Com o objetivo de melhorar ainda mais nossos resultados, as distâncias de equilíbrio obtidas pela média vibracional também são listadas na Tabela 3.10. No C_3O , para a distância $r_{C_1C_2}$, uma diminuição de 0,005 Å foi constatada, enquanto que para as distâncias $r_{C_2C_3}$ e r_{CO} houve um aumento de 0,002 e 0,004 Å. Para o ânion C_3O^- , um comportamento semelhante ao radical CNN foi notado e um aumento nas distâncias interatômicas de aproximadamente 0,001-0,005 Å foi verificado. Comparando os valores obtidos pelas médias vibracionais com o resultado experimental para r_0 ($r_{C_1C_2}=1,254$ Å, $r_{C_2C_3}=1,306$ Å e $r_{CO}=1,150$ Å) [99] da molécula C_3O , verificamos que a descrição teórica deste trabalho concorda muito bem com os esses resultados, dando suporte aos valores descritos para o ânion C_3O^- .

Antes mesmo de realizarmos uma discussão dos dados termoquímicos para a molécula C_3O , procuramos verificar o desempenho da metodologia *coupled-cluster* explicitamente correlacionada no cálculo das frequências vibracionais harmônicas. Os resultados desses cálculos estão listados na Tabela 3.11, juntamente com os valores das frequências fundamentais obtidas experimentalmente, além de alguns resultados teóricos selecionados. Para o estado fundamental do C_3O , nossa melhor descrição, CCSD(T)-F12b/CBS₁, prevê para os estiramentos simétricos C_1C_2 , C_2C_3 e CO os valores de 2300, 947 e 1937 cm^{-1} , respectivamente. Para as deformações dos ângulos CCC e CCO, obtivemos para as frequências degeneradas (deformação angular no plano e fora do plano da molécula) os valores de 119 e 588 cm^{-1} , respectivamente. Esses resultados estão em boa concordância com os valores obtidos experimentalmente por espectroscopia fotoeletrônica (SEVI) [96] e por espectroscopia no infravermelho em matriz de Ar [101,102]. Estimativas anteriores de Botschwina no nível de teoria CCSD(T)/VQZ (119, 589, 946, 1934 e 2299 cm^{-1}) estão coerentes com os resultados deste estudo. Na descrição de Aoki [94], em que CCSD(T)/aVTZ é utilizado, a deformação angular CCC está superestimada em 25 cm^{-1} e a CCO em 21 cm^{-1} relativamente às previstas neste trabalho. Para os estiramentos C_1C_2 , C_2C_3 e CO,

Tabela 3.11: Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para o estado fundamental da espécie C_3O obtidas no nível de teoria CCSD(T)-F12b. CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às frequências com contribuições anarmônicas usando as aproximações VSCF (VCI).

Basis set	$\text{C}_3\text{O} (\text{X } ^1\Sigma^-)$				
	$\omega_{1,2}(\pi)$	$\omega_{3,4}(\pi)$	$\omega_5(\sigma)$	$\omega_6(\sigma)$	$\omega_7(\sigma)$
	def. ang.	def. ang.	est. sim.	est. sim	est.sim
VDZ-F12	93	576	944	1933	2296
VTZ-F12	106	585	946	1935	2298
VQZ-F12	114	587	946	1936	2300
CBS ₁ -F12	119	588	947	1937	2300
CVDZ-F12 - CV	93	576	951	1945	2308
CVTZ-F12 - CV	116	588	951	1945	2308
CVQZ-F12 - CV	119	592	951	1946	2309
CBS ₁ -F12 - CV	120	594	952	1946	2309
VDZ-F12 - VSCF	136	582	933	1898	2256
VTZ-F12 - VSCF	141	588	934	1901	2258
CBS ₂ -F12 - VSCF	144	592	935	1902	2260
VDZ-F12 - VCI	115	578	940	1902	2254
VTZ-F12 - VCI	121	583	941	1904	2255
CBS ₂ -F12 - VCI	124	587	942	1905	2256
Teórico ^a	144	609	952	1952	2321
Teórico ^b	119	589	946	1934	2299
Teórico ^c	81 <i>i</i>	592	956	1972	2321
Teórico ^d	142	602	966	1975	2329
Experimental ^e	109	581	935		
Experimental ^f		580		1907	2243
Experimental ^g		580	939	1907	2243

Nota: CBS₁ refere-se à extrapolação com a equação (2.29).

Nota: CBS₂ refere-se à extrapolação com a equação (2.30).

^a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, Ref. [94].

^b CCSD(T)/cc-pVQZ, Ref. [95].

^c CCSD/aug-cc-pVTZ, Ref. [33].

^d B3LYP/aug-cc-pVTZ, Ref. [96].

^e Espectroscopia fotoeletrônica (SEVI). Erro de $\pm 8 \text{ cm}^{-1}$, Ref. [96].

^f Espectroscopia infravermelho em matriz de Ar, Ref. [101].

^g Espectroscopia infravermelho em matriz de Ar, Ref. [102].

os resultados encontrados por Aoki foram 5, 15 e 21 cm^{-1} maiores que os valores deste trabalho. Por sua vez, a descrição CCSD/aVTZ de Rienstra-Kiracofe [33] mostrou que a estrutura linear da molécula C_3O não é um mínimo na SEP $^1[\text{C}_3\text{O}]$, apresentando para o modo associado à deformação angular CCC um valor imaginário de 81 cm^{-1} .

As frequências vibracionais harmônicas para o ânion estão resumidas na Tabela 3.12. Nossos resultados CCSD(T)-F12b/CBS₁ foram: 226 e 233 cm^{-1} para as deformações angulares CCC no plano na molécula e fora dele e uma frequência de 553 cm^{-1} para a deformação angular CCO no plano da molécula. Neste mesmo nível de teoria, os estiramentos C_1C_2 , C_2C_3 e CO foram 907, 1762 e 1924 cm^{-1} , respectivamente. Os valores para as frequências harmônicas descritas anteriormente por Garand *et al.* [96] utilizando B3LYP/aVTZ estão em boa concordância com os resultados deste estudo (226, 239, 527, 915, 1766 e 1936 cm^{-1}). No estudo de Rienstra-Kiracofe [33], os valores para a deformação angular CCC e CCO, calculados no nível de teoria CCSD(T)/aVTZ, subestimam os valores deste estudo em 48 e 9 cm^{-1} . Para os estiramentos C_1C_2 , C_2C_3 e CO, as frequências vibracionais harmônicas obtidas por Rienstra-Kiracofe *et al.* também subestimam em aproximadamente 9, 12 e 28 cm^{-1} os resultados CCSD(T)-F12b/CBS₁ deste estudo.

O efeito da correlação de todos os elétrons no cálculo das frequências harmônicas também foi verificado para as espécies C_3O e C_3O^- e os resultados estão listados nas Tabelas 3.11 e 3.12. Para a espécie neutra, a inclusão de todos os elétrons aumenta as frequências harmônicas em até 9 cm^{-1} . Para as deformações angulares CCC e CCO, um acréscimo de 1 e 6 cm^{-1} , respectivamente, foi observado. Para os estiramentos CO e C_1C_2 esse aumento foi de 9 cm^{-1} em ambos os casos. Para o ânion C_3O^- , não observamos também grandes variações nas frequências quando se correlacionam todos os elétrons. Na nossa melhor descrição, um aumento de 7 cm^{-1} é verificado para a deformação angular CCC no plano, enquanto que para a deformação CCC fora do plano há um decréscimo de 1 cm^{-1} . Por sua vez, para os estiramentos CO e C_1C_2 nenhuma variação foi constatada.

De forma análoga ao radical CNN, calculamos também as contribuições anarmônicas nas frequências vibracionais para as espécies neutra e aniônica; esses valores também estão listados nas Tabelas 3.11 e 3.12. Ao contrário da inclusão do efeito da correlação de todos

Tabela 3.12: Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para o estado fundamental do ânion C_3O^- obtidas no nível de teoria R/UCCSD(T)-F12b. CV refere-se aos resultados com todos os elétrons correlacionados e VSCF (VCI) referem-se às frequências com contribuições anarmônicas usando as aproximações VSCF (VCI).

Basis set	$\text{C}_3\text{O}^- (\text{X } ^2\text{A}')$					
	$\omega_1(a'')$	$\omega_2(a')$	$\omega_3(a')$	$\omega_4(a')$	$\omega_5(a')$	$\omega_6(a')$
	def. ang.	def. ang.	def. ang.	est. sim.	est. sim.	est.sim.
VDZ-F12	196	224	550	900	1753	1915
VTZ-F12	204	224	549	902	1756	1919
VQZ-F12	208	227	549	902	1757	1920
CBS ₁ -F12	211	229	549	902	1758	1921
CVDZ-F12 - CV	226	233	553	907	1762	1924
CVTZ-F12 - CV	203	227	547	905	1760	1923
CVQZ-F12 - CV	212	228	547	905	1761	1923
CBS ₁ -F12 - CV	218	228	547	905	1762	1924
VDZ-F12 - VSCF	208	234	535	882	1727	1873
VTZ-F12 - VSCF	211	234	533	883	1729	1877
CBS ₂ -F12 - VSCF	212	234	533	884	1730	1879
VDZ-F12 - VCI	197	223	525	877	1710	1872
VTZ-F12 - VCI	200	223	524	878	1712	1874
CBS ₂ -F12 - VCI	201	223	523	878	1714	1876
Teórico ^a	227	229	540	906	1765	1949
Teórico ^b	163	224	554	911	1770	1952
Teórico ^c	226	239	527	915	1766	1936

Nota: CBS₁ refere-se à extrapolação com a equação (2.29).

Nota: CBS₂ refere-se à extrapolação com a equação (2.30).

^a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, Ref. [94].

^b CCSD/aug-cc-pVTZ, Ref. [33].

^c B3LYP/aug-cc-pVTZ, Ref. [96].

Tabela 3.13: Energias totais (em u.a.) com todos os elétrons correlacionados para C, O e C₃O e contribuições de efeitos de spin-órbita (SO) e energia do ponto-zero (EPZ) para as energias de atomização e calor de formação do radical C₃O. As diferenças de energia estão em kcal/mol.

Contribuição	C(³ P)	O(³ P)	C ₃ O(X ¹ Σ ⁺)
CVDZ - F12	-37,837821	-75,047160	-189,356258
CVTZ - F12	-37,845489	-75,064020	-189,394511
CVQZ - F12	-37,843959	-75,066076	-189,393612
CBS(1) - F12	-37,842657	-75,066881	-189,391670
$\Delta E_{eletr.}$			500,02
E_{SO}	-0,000135	-0,000355	
ΔE_{SO}			-0,31
ΔE_{EPZ} - CBS ₁			-9,49
ΔD_0			490,22
ΔH_f (0 K)			79,41
ΔH_f (298,15 K)			83,39

Nota: CBS₁ refere-se a extrapolação com a equação (2.29).

os elétrons, variações significativas, principalmente para os estiramentos, foram verificadas nas duas moléculas. No sistema C₃O, nossa melhor estimativa para as frequências anarmônicas prevê os valores de 124, 587, 942, 1905 e 2256 cm⁻¹. Comparativamente aos dados experimentais 109, 581, 935 [96], 1097 e 2243 cm⁻¹ [101,102], observa-se uma excelente concordância, não verificada nos trabalhos teóricos anteriores. Para o ânion C₃O⁻, os resultados mais acurados deste estudo foram 201, 223, 523, 878, 1714 e 1876 cm⁻¹, diferindo razoavelmente dos estudos teóricos anteriores. Esses resultados para o ânion são os mais confiáveis até o presente e referência para futuras atribuições das frequências fundamentais para essa molécula.

Dados Termoquímicos e Afinidade Eletrônica

Ainda dentro do planejamento desta investigação, o cálculo das propriedades termoquímicas, mais especificamente do calor de formação para a molécula C₃O, também foi realizado. Nesta etapa, da mesma forma que na seção anterior para o CNN, utilizamos uma combinação das energias de atomização, ΔD_0 , calculadas aqui no nível de teoria

CCSD(T)-F12b/CBS e os calores de formação obtidos experimentalmente para o carbono e o oxigênio. Com o objetivo de atingir uma precisão química de aproximadamente 1 kcal/mol, calculamos as energias correlacionando todos os vinte e seis elétrons, e incluímos ainda correções provenientes da interação spin-órbita. A Tabela 3.13 ilustra todas as contribuições energéticas relevantes para a obtenção do calor de formação. Como já esperado, a inclusão da energia do ponto zero (EPZ) é a correção que apresenta a maior contribuição para a obtenção de ΔD_0 (−9,49 kcal/mol). A contribuição proveniente da interação spin-órbita, assim como para o radical CNN, foi obtida através da média dos multipletos correspondentes utilizando as energias de Radzig e Smirnov [72] e essa pequena contribuição é de −0,31 kcal/mol. A correção da energia de atomização obtida no nível de teoria CCSD(T)-F12b/CBS₁ (500,02 kcal/mol) com as duas correções mencionadas acima nos fornece um valor para ΔD_0 igual a 490,22 kcal/mol. Combinando, então, esse valor de ΔD_0 com os valores dos calores de formação do carbono ($\Delta H_f = 169,98$ kcal/mol) e do oxigênio ($\Delta H_f = 58,98$ kcal/mol) [86], o calor de formação ΔH_f (0 K) da molécula C₃O fica sendo 79,41 kcal/mol. Para o calor de formação a 298,15 K, supondo o comportamento de um gás ideal e usando expressões padrões da termodinâmica estatística para contabilizar os efeitos térmicos, juntamente com os valores das frequências harmônicas no limite CBS listados na Tabela 3.11, encontramos um valor para ΔH_f (298,15 K) de 82,17 kcal/mol. Na ausência de outra descrição teórica ou de um resultado experimental, os valores deste estudo são os mais acurados até o presente e esperamos que sirvam de guia para caracterizações experimentais no futuro.

Por fim, uma descrição da afinidade eletrônica também foi realizada. Utilizando os dados energéticos para as espécies neutra e aniônica, listados na Tabela 3.14, estimamos a energia para a captura de um elétron, conforme ilustrado na equação abaixo:

Na descrição de Rienstra-Kiracofe *et al.* [33], o valor CCSD(T)/aVTZ para a afinidade eletrônica adiabática é 0,93 eV, divergindo consideravelmente dos resultados experimentais 1,34 eV [103] e 1.237 eV [96]. Em uma outra investigação, desta vez utilizando a abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d), os valores apresentados por Bundhun e Ramasami [97] (0,86

Tabela 3.14: Afinidade Eletrônica, AE (em eV), energias totais (em u.a.), energia do ponto zero (em kcal/mol) para as espécies C_3O e C_3O^- obtidas no nível de teoria CCSD(T)-F12b.

Base	C_3O ($X^1\Sigma^-$)		C_3O^- (X^1A')		AE
	E	EPZ	E	EPZ	
VDZ-F12	-189,109401	9.31	-189.159841	7.92	1,029
VTZ-F12	-189,152647	9.38	-189.189234	7.94	1,058
VQZ-F12	-189,160017	9.41	-189.197027	7.95	1,070
CBS(1)-F12	-189,164014	9.43	-189.201276	7.96	1,078
CVDZ-F12 - CV	-189,356258	9.35	-189.391889	8.01	1,028
CVTZ-F12 - CV	-189,394511	9.45	-189.431705	7.96	1,077
CVQZ-F12 - CV	-189,393612	9.47	-189.431362	7.97	1,092
CBS(1)-F12 - CV	-189,391670	9.49	-189.429742	7.98	1,101
VDZ-F12 - VSCF		9,33		7,80	1,095
VTZ-F12 - VSCF		9,37		7,82	1,125
CBS(2)-F12 - VSCF		9,39		7,82	1,143
VDZ-F12 - VCI		9,27		7,73	1,096
VTZ-F12 - VCI		9,31		7,74	1,126
CBS(2)-F12 - VCI		9,39		7,82	1,144
Teórico ^a					0,91
Teórico ^b					0,86
Teórico ^c					0,93
Experimental ^d					1,34
Experimental ^e					1,237±0,003

Nota: AE refere-se à afinidade eletrônica adiabática.

Nota: CBS₁ refere-se à extrapolação com a equação (2.29).

Nota: CBS₂ refere-se à extrapolação com a equação (2.30).

^a CCSD(T)/aVTZ. [94]

^b B3LYP/6-31G(d), Ref. [97]

^c CCSD(T)/aVTZ, Ref. [33]

^d Espectroscopia fotoeletrônica, Ref. [103]

^e Espectroscopia fotoeletrônica (SEVI), Ref. [96]

kcal/mol) também não se mostraram satisfatórios quando comparados com os valores experimentais. No estudo de Aoki [94], em que o autor utiliza um nível de teoria semelhante ao trabalho de Rienstra-Kiracofe *et al.* porém, correlacionando todos os elétrons num cálculo *single-point*, o valor para a afinidade eletrônica é de 0,91 eV, ainda distante dos valores obtidos experimentalmente. Neste estudo, para a descrição CCSD(T)/CBS₁, o valor obtido para a AE é de 1,078 eV e, quando todos os elétrons são correlacionados, esse resultado passa a ser 1,101 eV. Embora esses resultados já possam ser considerados melhores que os teóricos descritos anteriormente, ele ainda pode ser melhorado. Incluindo a energia do ponto zero (EPZ) por meio das frequências anarmônicas, uma melhora é observada e afinidade eletrônica passa a apresentar um valor de 1,144 eV. Esse resultado difere de 0,093 e 0,196 eV dos valores experimentais descritos por Garand *et al.* [96] e Oakes *et al.* [103], respectivamente. Fica evidente na descrição acima que, a inclusão da anarmonicidade é muito importante para a determinação mais acurada da afinidade eletrônica.

3.2 Cinética e Dinâmica Química

3.2.1 A Reação $S(^3P) + CH_4 \rightarrow CH_3 + SH$

A participação de átomos de enxofre e espécies contendo enxofre em processos de combustão e em química atmosférica é uma questão atual em diferentes áreas de investigação da química, especialmente na que se refere à química ambiental. Até o presente, nosso conhecimento sobre a cinética da reação de átomos de enxofre com metano é bastante limitado. Constantes de velocidade para a reação $S(^3P) + CH_4 \rightarrow CH_3 + SH$ foram medidas experimentalmente numa pequena faixa de temperaturas por Tsuchiya *et al.* [26]. Assim, neste estudo, nosso foco principal foi determinar parâmetros termoquímicos e cinéticos para essa reação elementar. Para isso, realizamos cálculos altamente correlacionados com a metodologia CCSD(T) para a obtenção de dados termoquímicos, que também acabaram nos servindo de referência para a escolha do funcional M05-2X no estudo da cinética e da dinâmica química.

Métodos Computacionais

Numa primeira etapa, a otimização de geometria e o cálculo das frequências vibracionais foram realizados utilizando a metodologia *coupled-cluster* com excitações simples e duplas seguida de um tratamento perturbativo das triplas conectadas, CCSD(T), juntamente com o conjunto de bases consistentes na correlação aug-cc-pV($n+d$)Z ($n = D, T$ e Q). Neste caso, também realizamos uma extrapolação para o limite de base completa (CBS) de todos os parâmetros calculados de acordo com a proposta de Peterson e colaboradores [44], mostrada abaixo:

$$E_n = E_{CBS} + Be^{(n-1)} + Ce^{(n-1)^2} \quad (3.4)$$

Numa segunda etapa, realizamos uma avaliação do desempenho de diferentes funcionais e bases desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do Prof. Truhlar, da Universidade de Minnesota. Nesta parte do estudo, utilizando os funcionais híbridos meta-GGA M05-2X [104], M06-2X [105], BB1K [106] e MPW1K [107], juntamente com o conjunto de base MG3S [108], equivalente à base 6-311+G(2df), realizamos também a otimização de geometria e o cálculo das frequências vibracionais harmônicas para avaliar qual dessas aproximações teóricas descreve melhor a altura da barreira para essa reação de abstração de hidrogênio.

No cálculo de dinâmica direta, o caminho de energia mínima (*MEP - Minimum Energy Path*) nas coordenadas isoinerciais foi realizado utilizando a teoria do estado de transição variacional com correções de tunelamento multidimensional (*VTST/MT - Variational Transition State Theory with Multidimensional Tunneling*) para um intervalo de caminho da reação de $-0,3$ a $0,3$ Å. O tamanho do passo neste cálculo foi de $0,005$ Å, a Hessiana foi estimada a cada nove passos e a massa reduzida, μ , foi assumida como 1 u.m.a. As frequências vibracionais foram calculadas utilizando coordenadas curvilíneas e multiplicadas por um fator de $0,975$, segundo recomendação de Truhlar e colaboradores [109]. As constantes de velocidade canônicas VTST, para as quais utilizaremos a abreviação CVT,

neste estudo, foram combinadas com os modelos de tunelamento de curvatura zero (*ZCT* - *Zero-Curvature Tunneling*) [110] e de pequena curvatura (*SCT* - *Small Curvature Tunneling*) [111]. Os números de simetria para as reações direta ($S + CH_4$) e reversa ($HS + CH_3$) são 4 e 1, respectivamente. No cálculo das funções de partição eletrônica, incluímos também o efeito da interação spin-órbita para o S (3P), que levam ao desdobramento 3P_2 , 3P_1 e 3P_0 com energias 0, 396 e 573 cm^{-1} , respectivamente [72].

Os cálculos *coupled-cluster* foram realizados com o pacote de programas MOLPRO 2009 [79], enquanto que para os cálculos DFT o pacote de programa GAUSSIAN 09 [112] foi empregado. As constantes de velocidade térmicas foram determinadas utilizando o programa POLYRATE Versão 2010 [113].

Geometrias e Frequências Vibracionais

As Tabelas 3.15 e 3.16 listam os parâmetros estruturais para os reagentes, estado de transição e produtos obtidos pelas metodologias CCSD(T) e DFT/M05-2X. Discutiremos nesta seção somente os resultados com o funcional M05-2X devido ao seu excelente desempenho frente à metodologia CCSD(T); maiores detalhes serão discutidos adiante. Para a espécie reagente CH_4 , verificamos que a distância CH pela metodologia CCSD(T) converge para um valor de 1,086 Å, mostrando-se muito semelhante ao resultado experimental [114]. Embora não apareça listado nesta tabela, o valor do ângulo HCH, calculado com todas as bases, permanece praticamente inalterado (109,5°). Quando utilizamos o funcional M05-2X combinado com a base MG3S, verificamos que o valor calculado superestima nossa descrição mais acurada em apenas 0,002 Å. Para os produtos CH_3 e SH, nossa melhor descrição, CCSD(T)/CBS_{D-Q}, prevê para as distâncias CH e SH os valores de 1,077 e 1,342 Å, respectivamente. Para essas distâncias, uma boa concordância entre os níveis de teoria CCSD(T)/CBS_{D-Q} e M05-2X/MG3S ($r_{CH} = 1,074$ Å e $r_{SH} = 1,337$ Å) também é observada.

Analisando agora as frequências vibracionais, notamos que em nossa melhor descrição, CCSD(T)/CBS_{D-Q}, seus valores são menores, em todos os casos, que os resultados obtidos quando se utiliza M05-2X/MG3S. Muito embora exista uma pequena diferença entre os

resultados obtidos por essas metodologias, entretanto, em ambos os casos, os valores calculados são confiáveis, já que são semelhantes aos das frequências fundamentais obtidos experimentalmente. Vale lembrar aqui que a boa concordância entre esses parâmetros também pode ser verificada pelos valores da energia do ponto zero (EPZ), propriedade fundamental para a descrição da cinética desta reação química. Para o metano, por exemplo, a diferença na EPZ entre as duas descrições é de apenas 0,5 kcal/mol, enquanto que para o CH₃ essa mesma quantidade é de 0,4 kcal/mol. No caso do radical mercapto (SH), o valor da energia do ponto zero é de 3,9 kcal/mol em ambos os casos, diferindo em apenas 0,1 kcal/mol do valor experimental [81].

Examinando a Tabela 3.16, podemos constatar também a convergência dos parâmetros estruturais para o estado de transição quando se aumenta o tamanho da base. Para as distâncias envolvidas no processo reacional, CH₁ e SH, nossos resultados CCSD(T) extrapolados para o limite CBS foram 1,774 e 1,390 Å, respectivamente. Os parâmetros CH e ∠HCH, que não estão diretamente envolvidos na reação química, no mesmo nível de cálculo apresentaram os valores de 1,087 Å e 113,0°. Na metodologia *coupled-cluster*, constatamos também que este estado de transição pertence ao grupo de pontos C_{3v}, indicando que o ângulo CH₁S é colinear, ou seja, apresenta um valor de 180,0°. Quando utilizamos a teoria do funcional da densidade, com o funcional M05-2X e com o conjunto de base MG3S, verificamos uma pequena quebra dessa linearidade (∠CH₁S = 174,6°), levando a uma estrutura pertencente ao grupo de pontos C_s. Essa pequena quebra na simetria nos leva a dois valores diferentes para a distância CH e para o ângulo de ligação HCH (1,099/1,104 Å e 113,3/109,2°). No nível de cálculo M05-2X/MG3S, a distância CH₁ subestima em apenas 0,011 Å o resultado CCSD(T)/CBS_{D-Q} enquanto que a ligação SH superestima em 0,013 Å o resultado mais acurado. As frequências vibracionais harmônicas para o estado de transição, calculadas com as duas abordagens teóricas, também são apresentadas na Tabela 3.16. Verificamos nessa tabela uma boa concordância entre os resultados *ab initio* e DFT, além de uma única frequência imaginária em ambos os casos (CCSD(T)/CBS_{D-Q} = 247*i* e M05-2X/MG3S = 206*i*), caracterizando este ponto estacionário como um ponto de sela primário.

Tabela 3.15: Parâmetros estruturais (distâncias em Å e ângulos em graus), frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) e energias do ponto zero (EPZ em kcal/mol) para os reagentes e produtos da reação $\text{S}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SH}$.

	CCSD(T) aV(D+d)Z	CCSD(T) aV(T+d)Z	CCSD(T) aV(Q+d)Z	CCSD(T) CBS_{D-Q}	M05-2X MG3S	Exp.
CH₄						
d(C–H)	1,103	1,090	1,088	1,087	1,084	1,086 ^a
$\omega_{1,2,3}$ (t ₂)	3144	3146	3153	3158	3205	3026 ^b
ω_4 (a ₁)	3016	3027	3032	3034	3103	3157 ^b
$\omega_{5,6}$ (e)	1535	1574	1569	1565	1586	1583 ^b
$\omega_{7,8,9}$ (t ₁)	1319	1350	1344	1339	1363	1367 ^b
ZPE	27,8	28,1	28,1	28,1	28,6	28,3 ^b
CH₃						
d(C–H)	1,093	1,079	1,078	1,077	1,074	1,076 ^b
ω_1 (a' ₁)	3101	3114	3119	3121	3188	3002 ^b
ω_2 (a'' ₂)	497	497	510	520	561	580 ^b
$\omega_{3,4}$ (e')	3290	3294	3302	3307	3364	3184 ^b
$\omega_{5,6}$ (e')	1406	1419	1421	1421	1431	1382 ^b
ZPE	18,6	18,6	18,7	18,7	19,1	18,2 ^b
SH						
d(S–H)	1,355	1,344	1,343	1,342	1,337	1,341 ^c
ω_1 (σ)	2683	2692	2700	2704	2757	2696 ^c
ZPE	3,8	3,8	3,9	3,9	3,9	3,8 ^c

^a Ref. [114]

^b Ref., frequência fundamental. [87]

^c Ref., frequência fundamental. [81]

Tabela 3.16: Parâmetros estruturais (distâncias em Å e ângulos em graus), frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) e energias do ponto zero (EPZ em kcal/mol) para o estado de transição.

	CCSD(T) aV(D+d)Z	CCSD(T) aV(T+d)Z	CCSD(T) aV(Q+d)Z	CCSD(T) CBS _{D-Q}	M05-2X MG3S
Estado de Transição					
d(C–H)	1,103	1,089	1,087	1,087	1,099/1,104
d(C–H ₁)	1,782	1,782	1,777	1,774	1,763
d(S–H)	1,407	1,394	1,394	1,390	1,403
∠(C–H)	112,8	113,1	113,0	113,0	113,3/109,2
$\omega_{1,2}$ (e)	251 <i>i</i> ,217	228 <i>i</i> ,191	239 <i>i</i> ,186	247 <i>i</i> ,186	209 <i>i</i> ,315
ω_3 (a ₁)	339	331	342	350	405
$\omega_{4,5}$ (e)	504,597	549,585	506,603	475,615	637,658
ω_6 (a ₁)	1094	1119	1116	1113	1191
$\omega_{7,8}$ (e)	1391,1430	1399,1462	1418,1456	1430,1451	1446,1505
ω_9 (a ₁)	1736	1784	1761	1744	1684
$\omega_{10,11}$ (e)	3046,3153	3062,3160	3065,3170	3066,3176	2967,3035
ω_{12} (a ₁)	3185	3197	3202	3206	3098
ZPE	23,9	24,0	24,0	24,0	24,2

Energética

Os valores para a altura da barreira clássica ($V^\ddagger$), da energia clássica da reação (ΔE), da energia de ativação para o estado de transição a 0 K ($\Delta V_a^{\ddagger,G}$) e da entalpia da reação (ΔH_0^0) calculados para a reação direta são listados na Tabela 3.17. Assim como para os demais parâmetros, uma convergência com a metodologia CCSD(T) para essas energias é observada quando se aumenta o tamanho da base. A entalpia da reação (ΔH_0^0), por exemplo, converge para 19,2 kcal/mol, mostrando a excelente precisão química do método quando comparada com o valor experimental ($\Delta H_0^0 = 19,9$ kcal/mol) [26]. Para a altura da barreira clássica ($V^\ddagger$) e para a energia de ativação do estado de transição $\Delta V_a^{\ddagger,G}$, nossa descrição CCSD(T)/CBS_{D-Q} prevê os valores de 30,2 e 26,3 kcal/mol, respectivamente.

Numa segunda etapa, para a validação da metodologia a ser utilizada na determinação das constantes de velocidades térmicas, foram realizados cálculos com diferentes funcionais avaliando então qual apresenta a melhor concordância com o resultado altamente correlacionado, CCSD(T). Deste modo, com os resultados da otimização de geometria e

Tabela 3.17: Parâmetros energéticos (em kcal/mol) para a reação de abstração $S + CH_4$. $V^\ddagger$ é a altura da barreira, ΔE é a energia clássica das reações, $\Delta V_a^{\ddagger,G}$ é a energia de ativação para o estado de transição a 0 K, e ΔH_0^o é a entalpia da reação a 0 K.

Métodos	$V^\ddagger$	ΔE	$\Delta V_a^{\ddagger,G}$	ΔH_0^o
CCSD(T)/aV(D+d)Z	31,5	26,4	27,5	20,9
CCSD(T)/aV(T+d)Z	31,0	25,9	26,9	20,2
CCSD(T)/aV(Q+d)Z	30,5	25,2	26,5	19,6
CCSD(T)/CBS _{D-Q}	30,2	24,7	26,3	19,2
M05-2X/MG3S	28,3	23,9	23,8	18,2
M06-2X/MG3S	25,6	20,0	23,2	17,8
BB1K/MG3S	25,8	24,8	21,4	19,2
MPW1K/MG3S	23,9	22,9	21,3	19,1
Experimental ^a				19,9

^a Ref. [26]

frequências vibracionais harmônicas, estimamos os valores energéticos para os funcionais híbridos meta-GGA M05-2X [104], M06-2X [105], BB1K [106] e MPW1K [107] juntamente com o conjunto de base MG3S [108]; esses resultados estão apresentados na Tabela 3.17.

Para a altura da barreira clássica ($V^\ddagger$), verificamos que todos os funcionais subestimam a descrição mais acurada, CCSD(T)/CBS_{D-Q}, porém, o resultado M05-2X/MG3S é o que descreve melhor essa propriedade energética. Quando adicionamos as diferenças entre as energias do ponto zero de reagentes e do estado de transição (ΔEPZ) à barreira clássica, temos o valor para a energia de ativação para o estado de transição a 0 K, e $\Delta V_a^{\ddagger,G}$. Neste caso, os valores encontrados para todos os funcionais também subestimam a descrição *coupled-cluster* e mais uma vez, o desempenho do funcional M05-2X apresentou-se mais consistente comparativamente aos resultados mais acurados. Esses dois parâmetros energéticos ($V^\ddagger$ e $\Delta V_a^{\ddagger,G}$) são fundamentais na descrição da cinética e da dinâmica química, de acordo com a Teoria do Estado de Transição. Tendo em vista a precisão química da metodologia *coupled-cluster* e, a concordância dos resultados energéticos do funcional M05-2X frente à mesma, escolheu-se também o nível de teoria M05-2X/MG3S para a descrição da cinética e dinâmica para essa reação elementar. Seus resultados são discutidos na seção seguinte.

Cinética Química e Progresso da Reação

As constantes de velocidade térmicas foram computadas pela abordagem da dinâmica direta utilizando apenas um único nível de teoria (*single-level*), neste caso M05-2X/MG3S. O termo “dinâmica direta” denota o procedimento utilizado para a obtenção das constantes de velocidade ou de qualquer outra propriedade dinâmica diretamente a partir dos dados provenientes de cálculos de estrutura eletrônica, ou seja, sem o ajuste de uma função analítica que descreva a superfície de energia potencial. As curvas de energia potencial e adiabática ($V_{MEP} + \Delta EPZ$) ao longo da coordenada de reação (s) são ilustradas nas figuras 3.2 (a) e (b). Apesar do valor para a altura da barreira ser considerável (M05-2X/MG3S; $V^\ddagger = 28,3$ kcal/mol), as contribuições de tunelamento só podem ser computadas em uma pequena faixa de energia de aproximadamente 5 kcal/mol, uma vez que se trata de uma reação muito endotérmica. Apesar das curvas de energia potencial estarem cobrindo uma pequena faixa de (s), fora dessa região, a convergência dos cálculos de estrutura eletrônica é de difícil determinação. Apesar disso, salientamos que toda a contribuição dos efeitos de tunelamento pode ser determinada nessa região.

Figura 3.2: Curvas de potencial (a) V_{MEP} (b) adiabática V_a^G obtidas no nível de teoria M05-2X/MG3S em função da coordenada de reação s .

Como discutimos no Capítulo 2, na Teoria do Estado de Transição Variacional a localização da superfície divisora do estado de transição generalizado é otimizada ao longo

da coordenada de reação s para cada temperatura por meio da minimização da constante de velocidade. Deste modo, o valor de s associado ao estado de transição é denotado por $s_{\text{CVT}}^*(T)$. Para a reação $\text{S}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SH}$, verificamos que o estado de transição variacional está levemente deslocado para a região dos reagentes em toda a faixa de temperaturas ($s_{\text{CVT}}^*(T) \leq 0,02$).

A Tabela 3.18 mostra as constantes de velocidade calculadas para essa reação de abstração numa faixa de temperaturas de 200 a 3000 K, bem como os valores experimentais obtidos por Tsuchiya *et al.* [26]. A velocidade dessa reação é menor que a do processo isovalente $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$, de acordo com a descrição teórica de Corchado *et al.* [115]. Para a temperatura de 300 K, as constantes de velocidade TST e CVT deste estudo foram $2,83 \times 10^{-28}$ e $2,77 \times 10^{-28} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Essa pequena diferença entre as constantes TST e CVT é explicada pelo fato de a superfície divisora do estado de transição generalizado não estar muito deslocada do estado de transição convencional. A temperaturas mais elevadas, essa diferença se acentua e esses resultados se aproximam ainda mais ($k_{\text{TST}}(2000 \text{ K}) = 2,58 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{CVT}}(2000 \text{ K}) = 2,57 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Embora a diferença seja mínima, os valores para a constante CVT, como já previsto, foram sempre menores que a obtida pela Teoria do Estado de Transição convencional.

Quando as contribuições de tunelamento multidimensional são adicionadas às constantes de velocidade, um aumento considerável é observado, principalmente a temperaturas mais baixas. A 600 e 1000 K, as constantes de velocidade CVT/ZCT são 5,2 e 1,9 vezes maiores, respectivamente, que os resultados sem a inclusão de tunelamento CVT. Quando adicionamos esses mesmos efeitos pela metodologia de pequena curvatura (SCT), para as mesmas temperaturas, essas constantes aumentam em aproximadamente 5,5 e 2,0 vezes. A altas temperaturas, as contribuições de tunelamento não são tão significativas e as constantes CVT e CVT/SCT a 3000 K, por exemplo, são praticamente idênticas. Analisando também o tunelamento representativo dado pelas metodologias de curvatura zero (ZCT) e pequena curvatura (SCT), verificamos que as contribuições do modelo SCT não são significativas em toda faixa de temperatura. A 300, 400, 500 e 600 K, as cons-

Tabela 3.18: Constantes de velocidade térmicas (em $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação de abstração $\text{CH}_4 + \text{S } (^3\text{P}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SH}$ obtidas no nível de teoria M05-2X/MG3S.

$T(K)$	Reação direta				Exp. ^a
	TST	CVT	CVT/ZCT	CVT/SCT	
200	5.28(-37)	5.10(-37)	6.75(-33)	8.13(-33)	
300	2.83(-28)	2.77(-28)	5.07(-26)	5.82(-26)	
400	7.53(-24)	7.41(-24)	2.01(-22)	2.20(-22)	
500	3.78(-21)	3.72(-21)	3.66(-20)	3.90(-20)	
600	2.57(-19)	2.55(-19)	1.35(-18)	1.41(-18)	
700	5.58(-18)	5.52(-18)	1.97(-17)	2.04(-17)	
800	5.85(-17)	5.79(-17)	1.57(-16)	1.62(-16)	
900	3.75(-16)	3.75(-16)	8.37(-16)	8.55(-16)	
1000	1.71(-15)	1.70(-15)	3.30(-15)	3.36(-15)	
1140	9.48(-15)	9.45(-15)	1.58(-14)	1.60(-14)	5.25(-14)
1150	1.05(-14)	1.05(-14)	1.75(-14)	1.77(-14)	5.67(-14)
1175	1.37(-14)	1.36(-14)	2.23(-14)	2.25(-14)	6.82(-14)
1200	1.76(-14)	1.75(-14)	2.81(-14)	2.85(-14)	8.14(-14)
1225	2.25(-14)	2.24(-14)	3.54(-14)	3.57(-14)	9.65(-14)
1250	2.84(-14)	2.83(-14)	4.38(-14)	4.44(-14)	1.14(-13)
1275	3.57(-14)	3.54(-14)	5.40(-14)	5.46(-14)	1.33(-13)
1300	4.44(-14)	4.41(-14)	6.60(-14)	6.69(-14)	1.55(-13)
1325	5.46(-14)	5.46(-14)	8.04(-14)	8.13(-14)	1.79(-13)
1350	6.69(-14)	6.66(-14)	9.72(-14)	9.81(-14)	2.06(-13)
1375	8.16(-14)	8.13(-14)	1.17(-13)	1.17(-13)	2.35(-13)
1400	9.87(-14)	9.84(-14)	1.39(-13)	1.40(-13)	2.68(-13)
1425	1.18(-13)	1.18(-13)	1.65(-13)	1.67(-13)	3.04(-13)
1450	1.41(-13)	1.41(-13)	1.96(-13)	1.97(-13)	3.43(-13)
1475	1.68(-13)	1.68(-13)	2.31(-13)	2.32(-13)	3.85(-13)
1480	1.74(-13)	1.74(-13)	2.38(-13)	2.40(-13)	3.94(-13)
1500	1.99(-13)	1.98(-13)	2.70(-13)	2.72(-13)	
2000	2.58(-12)	2.57(-12)	3.06(-12)	3.09(-12)	
2500	1.32(-11)	1.32(-11)	1.47(-11)	1.48(-11)	
3000	4.20(-11)	4.17(-11)	4.50(-11)	4.53(-11)	

^a Experimental. Ref. [26].

Figura 3.3: Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade direta obtidas no nível de teoria M05-2X/MG3S.

tantes CVT/SCT são apenas 1,14, 1,09, 1,06 e 1,04 vezes maiores, respectivamente, que as constantes CVT/ZCT. A temperaturas acima de 1000K, as constantes de velocidade CVT/ZCT e CVT/SCT são praticamente as mesmas.

A Figura 3.3 ilustra gráficos de Arrhenius construídos com os resultados deste estudo em que todas as relações discutidas até aqui são facilmente observadas, além dos valores obtidos no estudo experimental de Tsuchiya et al. [26]. Nessas figuras, a energia de ativação pode ser obtida, para uma dada faixa de temperaturas, pela inclinação local entre pontos da equação de Arrhenius; esses valores estão listados na Tabela 3.19. Como podemos observar, os resultados para as energias de ativação obtidas com as constantes TST e CVT são idênticos, assim como os dados CVT/ZCT e CVT/SCT. Se analisarmos a Tabela 3.19, podemos ver claramente no gráfico de Arrhenius que as curvas TST e CVT são coincidentes, assim como as curvas CVT/ZCT e CVT/SCT. Pode-se observar também que a energia de ativação E_a cresce com o aumento da temperatura, isto é, de 24,6 kca/mol para 34,4 kcal/mol utilizando CVT e de 20,4 kcal/mol para 33,2 kcal/mol utilizando CVT/SCT. Com base na definição de Tolman [116], na qual a energia de ativação é interpretada como a média energética sobre todas as moléculas que reagem menos a média energética sobre as moléculas do reagente (independentemente se elas reagem ou não) é

Tabela 3.19: Energia de ativação (em kcal/mol) em função da temperatura para a reação $\text{CH}_4 + \text{S} (^3\text{P}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SH}$.

Temperaturas (K)	TST	CVT	CVT/ZCT	CVT/ZCT
300 - 600	24,6	24,6	20,4	20,4
600 - 900	26,0	26,0	22,9	22,9
900 - 1200	27,5	27,5	25,1	25,1
1200 - 1500	28,8	28,8	26,9	26,9
1500 - 2000	30,5	30,5	28,9	28,9
2000 - 2500	32,5	32,5	31,2	31,2
2500 - 3000	34,4	34,4	33,2	33,2

possível interpretar a variação da E_a com o aumento da temperatura. Basicamente, uma energia de ativação que cresce com o aumento da temperatura significa dizer que, a altas temperaturas, a média das moléculas que reagem aumenta mais rapidamente que a média energética sobre o número total de moléculas reagentes. Do ponto de vista da TST, a variação da energia de ativação com a temperatura depende fortemente da magnitude da frequência do modo “transitório” (modo normal da estrutura do estado de transição proveniente dos movimentos rotacionais e translacionais dos reagentes).

3.2.2 A Reação $\text{H}(^2\text{S}) + \text{Butanoato de Metila}$

Os biocombustíveis, como etanol, butano e biodiesel, são fontes alternativas aos combustíveis derivados do petróleo uma vez que são provenientes de fontes renováveis e seu uso causa pouco impacto ambiental quando comparado aos combustíveis fósseis. O biodiesel, por exemplo, é um combustível de fácil obtenção e que nos últimos anos vem sendo cada vez mais utilizado como uma fonte alternativa de energia, principalmente no Brasil [117–119]. Ele é constituído basicamente por ésteres de cadeias longas (maiores que 15 carbonos), algumas vezes insaturadas, o que torna, seu mecanismo de combustão bastante complexo. O conhecimento desse mecanismo é fundamental para a produção de um combustível mais eficiente e com uma baixa emissão de poluentes. O butanoato de metila (BM), por sua vez, é um éster de cadeia relativamente pequena e, atualmente, vem sendo investigado como um possível substituto para o biodiesel, levando em conta

que o quebra-cabeça mecanístico dessa combustão seja relativamente mais simples que a do biodiesel. Fisher *et al.* [36] propuseram um modelo para a combustão do butanoato de metila constituído por 1259 reações entre 279 espécies. Dentro dessa problemática, as reações de abstração de hidrogênio do BM por H(²S) têm um papel fundamental nesse mecanismo de abstração como mostrado nas equações abaixo:

Até o presente, pouco se sabe sobre a cinética e a dinâmica dessas reações e, nesse contexto, o foco principal nesta seção da tese foi determinar as constantes de velocidade para essas reações. Para isso, procuramos usar uma aproximação recentemente desenvolvida chamada Teoria do Estado de Transição Variacional Multiestrutural (*MS-VTST - Multistructural Variational Transition State Theory*) [120]. A opção por essa abordagem surgiu durante um estágio de três meses que realizamos junto ao grupo do Prof. Dr. Antonio Fernández-Ramos, da Universidad Santiago de Compostela, um dos desenvolvedores do programa POLYRATE [113].

Métodos Computacionais

Os cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais harmônicas para todos os pontos estacionários gerados pelas reações (3.5-3.8) foram realizados utilizando a metodologia DFT/MPWB1K [107] com o conjunto de bases de 6-31+G(d,p) [121]. Este nível de teoria não é tão caro computacionalmente e tem mostrado excelentes resultados na obtenção de descrição dados termoquímicos para espécies não-metálicas. As superfí-

cies de energia potencial bidimensionais associadas às torções acopladas (ϕ_1 e ϕ_2) para o butanoato de metila e estados de transição foram geradas pela otimização de todos os graus de liberdade, exceto para os ângulos diedros associados às duas torções. Neste estudo, utilizamos um incremento de 10° ; as frequências foram calculadas para cada um dos pontos estacionários e multiplicadas por um fator de 0,964 [109]. Com base nos pontos gerados com essa grade de 10° , um ajuste mais fino gerando uma nova superfície de energia potencial SEP com uma grade de 1° foi realizado numa superfície ajuste bidimensional tendo os dois ângulos de torção como variáveis independentes de acordo com o algoritmo de Renka [122]. Os potenciais gerados pela expansão em séries de Fourier dados pela equação (23) foram ajustados com o programa GNUplot [123] e o cálculo dos autovetores realizados com a ajuda do programa JADAMILU [124]. Em particular, os autovalores dos elementos de matriz da equação (24) foram obtidos por uma série de cálculos utilizando também o programa JADAMILU. O cálculo das funções de partição Q_{tor}^{2D-NS} foi realizado com o programa HR2D, recentemente desenvolvido pelo Prof. Fernández-Ramos [125]. Para as demais torções angulares, que não apresentam uma anarmonicidade tão acentuada, sua modelagem foi feita usando a aproximação do oscilador harmônico/rotor-rígido que serviu de base para o cálculo das funções de partição rotovibracionais. Todo o formalismo envolvido neste procedimento é descrito detalhadamente no Apêndice A.

No cálculo de dinâmica direta, o caminho de energia mínima (*MEP - Minimum Energy Path*) nas coordenadas isoinerciais foi realizado utilizando a teoria do estado de transição variacional com correções de tunelamento multidimensional (*MS-VTST/MT - Multistructural Variational Transition State Theory with Multidimensional Tunneling*) para um intervalo de caminho da reação de $-1,0$ a $1,0$ Å. O tamanho do passo neste cálculo foi de $0,001$ Å, a Hessiana foi estimada a cada nove passos e a massa reduzida, μ , foi assumida como 1 u.m.a. As frequências vibracionais foram calculadas utilizando coordenadas curvilíneas e multiplicadas por um fator de 0,964, segundo recomendação de Truhlar e colaboradores [109]. As constantes de velocidade canônicas MS-VTST, para as quais utilizaremos a abreviação MS-CVT, também foram combinadas com os modelos de tunelamento de curvatura zero (*ZCT - Zero-Curvature Tunneling*) [110] e de pequena

curvatura (*SCT* - *Small Curvature Tunneling*) [111]. Os números de simetria para as reações direta e reversa são 1 e 2, respectivamente.

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o pacote de programa GAUSSIAN 09 [112] e as constantes de velocidade térmicas determinadas utilizando o programa POLYRATE Versão 2010 [113].

Geometrias e Frequências Vibracionais

Os resultados das otimizações de geometria para os pontos estacionários gerados pelas reações (3.5-3.8), calculados no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p), podem ser visualizados na Figura 3.4. Verificou-se inicialmente que a estrutura mais estável para o butanoato de metila apresenta todos os átomos de carbono e de oxigênio no mesmo plano. Para os hidrogênios das metilas das duas extremidades dessa molécula, verificou-se que ambos encontram-se na posição *trans*. Comparativamente ao resultado da única descrição teórica até o presente, utilizando BH&HLYP/cc-pVTZ de Huynh e Violi [38], observamos pequenas variações de 0,05 Å para as distâncias interatômicas e aproximadamente 1-2° para os ângulos de ligação e diedros. Inicialmente, seis possibilidades diferentes para a abstração do hidrogênio são viáveis no BM. Entretanto, apenas quatro possibilidades (desconsiderando os enantiômeros) foram encontradas. Um estado de transição para a retirada dos hidrogênios no plano definido pelos átomos de C e O nas metilas das duas extremidades também não foi encontrado. Esse mesmo comportamento foi observado na reação de abstração de hidrogênio $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$ no estudo realizado por Pañeda e Fernández-Ramos [126]. Os parâmetros estruturais dos estados de transição e os respectivos produtos para essas quatro possíveis reações também são ilustrados na Figura 3.4. As estruturas encontradas nessa descrição estão em boa concordância com os resultados de Huynh e Violi [38] e, nestes casos, as diferenças entre os parâmetros estruturais para os estados de transição e produtos foram semelhantes às verificadas no butanoato de metila. Além disso, constatou-se uma quebra na planaridade definida pelos átomos de carbono e de oxigênio no sistema reagente (BM).

A Tabela 3.20 lista as frequências vibracionais harmônicas do reagente butanoato de

Figura 3.4: Geometrias de equilíbrio para os pontos estacionários gerados pelas reações de abstração de hidrogênio (3.5-3.8) do butanoato de metila, BM, por hidrogênio atômico em seu estado fundamental (2S) utilizando MPWB1K/6-31+G(d,p) como nível de cálculo. Distâncias em Å e ângulos em graus.

Tabela 3.20: Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para o reagente e para os produtos das quatro possíveis reações de abstração de hidrogênio do BM calculadas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p)

Espécies	Frequências (cm^{-1})
Butanoato de Metila	36, 76, 141, 142, 177, 240, 302, 333, 429, 578, 700, 733, 867, 895, 922, 1046, 1055, 1103, 1128, 1162, 1189, 1224, 1230, 1296, 1322, 1391, 1405, 1433, 1457, 1461, 1464, 1473, 1475, 1480, 1823, 2993, 3005, 3021, 3022, 3041, 3057 3078, 3081, 3105, 3139
Produto 1	39, 80, 119, 138, 147, 178, 304, 342, 426, 467, 576, 700, 744, 878, 923, 982, 1047, 1092, 1115, 1154, 1162, 1189, 1228, 1273, 1324, 1401, 1433, 1439, 1448, 1458, 1461, 1475, 1822, 2945, 3013, 3022, 3024, 3060, 3106, 3108, 3140, 3214
Produto 2	30, 62, 103, 144, 148, 171, 297, 310, 344, 428, 570, 699, 890, 899, 928, 971, 1042, 1103, 1152, 1161, 1165, 1190, 1225, 1317, 1385, 1409, 1425, 1447, 1457, 1460, 1462, 1475, 1827, 2937, 2940, 2980, 2993, 3022, 3085, 3106, 3140, 3176
Produto 3	28, 87, 148, 161, 182, 248, 321, 338, 447, 567, 675, 740, 772, 895, 947, 1032, 1047, 1073, 1161, 1162, 1191, 1224, 1246, 1316 1386, 1432, 1445, 1460, 1468, 1472, 1475, 1485, 1728, 2952, 3002, 3017, 3062, 3085, 3090, 3098, 3135, 3153
Produto 4	
H ₂	4362

metila e dos produtos dessas reações. Para o BM, observamos que as frequências associadas às torções ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , ϕ_4 e ϕ_5 , conforme ilustrado na Figura 3.5, foram 36, 76, 240, 142 e 177 cm^{-1} , respectivamente. Esses valores indicam uma certa anarmonicidade associada a esses modos torsionais, afetando diretamente a constante de velocidade, uma vez que as funções de partição entram diretamente no cálculo dessa propriedade. Entretanto, as torções associadas a ϕ_1 e ϕ_2 apresentam uma anarmonicidade mais acentuada e uma correção desses modos foi realizada; sua discussão será feita mais adiante. Os produtos 1-4, também apresentam valores baixos de frequências associadas a esses modos vibracionais, porém, suas funções de partição não entram no cálculo das constantes de velocidade térmica e, assim sendo, não serão tratadas anarmonicamente.

Figura 3.5: Ângulos diedros associados aos modos torcionais para o butanoato de metila.

A Tabela 3.21 lista as frequências vibracionais harmônicas para os estados de transição 1-4 obtidos no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p). Em todos os quatro casos, uma única frequência imaginária foi encontrada, caracterizando esse ponto estacionário como um ponto de sela primário. Os valores para essas frequências são $1308i$, $1328i$, $1470i$ e $1439i$ para os estados de transição 1,2,3 e 4. Para esses estados de transição, verificou-se também uma anarmonicidade associada aos modos torcionais dos ângulos ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , ϕ_4 e ϕ_5 . Para o estado de transição 1, por exemplo, as frequências observadas para esses modos foram 25, 70, 177, 158 e 144 cm^{-1} , respectivamente. Analogamente ao butanoato de metila, a determinação das funções de partição incluindo a anarmonicidade torcional é necessária nesses casos, uma vez que essas funções entram diretamente no cálculo das constantes de velocidade térmicas. Esse tratamento será discutido adiante.

Tabela 3.21: Frequências vibracionais harmônicas (em cm^{-1}) para os estados de transição das quatro possíveis reações de abstração de hidrogênio do BM calculadas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p)

Espécies	Frequências (cm^{-1})
Estado de Transição 1	1308 <i>i</i> , 35, 70, 135, 144, 158, 177, 264, 310, 365, 430, 561, 580, 703, 745, 883, 896, 925, 1038, 1053, 1078 1120, 1162, 1165, 1184, 1189, 1198, 1232, 1280, 1325, 1403, 1433, 1437, 1451, 1460, 1462, 1475, 1689, 1822, 2990, 3012 3022, 3042, 3053, 3062, 3106, 3140, 3141
Estado de Transição 2	1328 <i>i</i> , 42, 72, 136, 150, 181, 198, 285, 301, 324, 350, 428, 580, 705, 810, 882, 900, 924, 1043, 1053, 1087 1129, 1162, 1174, 1189, 1206, 1224, 1234, 1317, 1385, 1411, 1422, 1458, 1460, 1462, 1464, 1475, 1569, 1826, 2975, 2980 3023, 3046, 3049, 3083, 3099, 3108, 3141
Estado de Transição 3	1470 <i>i</i> , 66, 74, 131, 142, 178, 225, 282, 307, 328, 343, 446, 685, 714, 746, 889, 895, 937, 1046, 1060, 1072 1130, 1162, 1183, 1190, 1225, 1247, 1259, 1321, 1370, 1392, 1410, 1453, 1459, 1460, 1472, 1474, 1477, 1802, 2993, 2998 3021, 3052, 3077, 3087, 3091, 3105, 3140
Estado de Transição 4	1439 <i>i</i> , 35, 88, 141, 156, 200, 241, 280, 330, 338, 434, 532, 575, 705, 733, 867, 895, 918, 1002, 1055, 1099 1103, 1117, 1128, 1183, 1224, 1226, 1238, 1296, 1324, 1392, 1407, 1432, 1450, 1464, 1473, 1480, 1699, 1817, 2993, 3005 3021, 3041, 3058, 3059, 3078, 3081, 3150

Tabela 3.22: Parâmetros energéticos (em kcal/mol) para as reações de 1 a 4 obtidos no nível de teoria DFT/MPWB1K/6-31+G(d,p). $V^\ddagger$ é a altura da barreira, ΔE energia clássica das reações, $\Delta V_a^{\ddagger,G}$ é a energia de ativação convencional para o estado de transição a 0 K, e ΔH_0° é a entalpia da reação a 0 K.

Reações	$V^\ddagger$	ΔE	$\Delta V_a^{\ddagger,G}$	ΔH_0°
Reação 3.5	11,4 8,3 ^a	0,9	9,7	-2,4
Reação 3.6	9,5 6,5 ^a	-2,4	7,7	-5,8
Reação 3.7	8,4 6,0 ^a	-8,5	6,7	-10,6
Reação 3.8	13,9 8,4 ^a	-1,5	12,2	-4,6

^a BH&HLYP/cc-pVTZ. Ref. [38].

Energética

Uma boa descrição dos parâmetros energéticos é fundamental para o cálculo de constantes de velocidades térmicas acuradas. Os valores para a altura da barreira clássica ($V^\ddagger$), da energia clássica da reação (ΔE), da energia de ativação para o estado de transição a 0 K ($\Delta V_a^{\ddagger,G}$) e da entalpia da reação (ΔH_0°) calculados para a reação direta no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p) são listados na Tabela 3.22 e a Figura 3.6 ilustra mais claramente esses dados energéticos. Para a altura da barreira clássica $V^\ddagger$ das reações 1, 2, 3 e 4, os seguintes valores 11,39, 9,47, 8,43 e 13,92 kcal/mol foram determinados. Comparativamente aos resultados de Huynh e Violi [38], constatou-se que os valores deste estudo estão superestimados em 3,1, 3,0, 2,4 e 5.5 kcal/mol, respectivamente. Essa grande diferença entre as duas metodologias influencia diretamente o resultado da constante de velocidade, o que nos faz esperar que as constantes deste trabalho sejam ligeiramente menores.

Adicionando as diferenças entre as energias do ponto zero de reagentes e estados de transição (ΔEPZ) à barreira clássica, encontra-se o resultado para as energias de ativação para o estado de transição a 0 K, ($\Delta V_a^{\ddagger,G}$). Para a reação 1 e 2, os valores encontrados

Figura 3.6: Perfil energético (a) e incluindo a EPZ (b) para as reações (3.5-3.8) obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p) em função da coordenada de reação s para as reações 1 e 2.

foram 9,7 e 7,7 kcal/mol, enquanto que, para as reações 3 e 4, os valores passaram a ser 6,7 e 12,2 kcal/mol, respectivamente. Como já mencionamos na seção anterior, esses parâmetros ($V_a^\ddagger, G$ e $\Delta V_a^\ddagger, G$) são muito importantes na descrição da cinética química para essas reações. Para a entalpia da reação a 0K (ΔH_0^0), foram encontrados os valores -2,4, -5,8, -10,6 e -4,6 kcal/mol para as reações 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Como ainda nada é conhecido sobre essas reações, a descrição aqui realizada é a que fornece a coleção de dados termoquímicos mais completa até o momento.

Funções de Partição Bidimensionais (2D-NS) e Fator Multiestrutural (F^{MS})

Como foi verificado, um tratamento anarmônico associado às torções é necessário para uma descrição mais acurada das constantes de velocidade térmicas e, nesta seção, discutiremos como essa anarmonicidade pode ser incluída nessas constantes. Primeiramente, construímos curvas de energia potencial para as torções ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , ϕ_4 e ϕ_5 , independentemente, avaliando a interconversão entre os diferentes enantiômeros; esse resultado pode ser visualizado na Figura 3.7. Como já prevíamos, os modos torcionais ϕ_1 e ϕ_2 apresentam a maior anarmonicidade, já que as barreiras entre as interconversões a seus enantiômeros são mais baixas que as demais. As curvas de energia potencial torcional para ϕ_3 e ϕ_4 apresentaram barreiras pequenas, porém maiores que ϕ_1 e ϕ_2 . Essas curvas são tratadas harmonicamente, visto que sua consideração eleva o número de estruturas (muitas vezes

mais que 300) a serem consideradas no cálculo das funções de partição e sua contribuição à constante de velocidade é pequena. Por fim, a curva de energia potencial ϕ_4 possui uma barreira de interconversão relativamente alta e a aproximação do oscilador harmônico, neste caso, é válida. Para os estados de transição 1-4, um perfil semelhante é observado e, nesses casos, o tratamento anarmônico foi também realizado apenas para os modos torcionais ϕ_1 e ϕ_2 .

Figura 3.7: Curvas de energia potencial em função das torções ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , ϕ_4 e ϕ_5 calculadas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).

Como as torções ϕ_1 e ϕ_2 estão fortemente acopladas, um potencial unidimensional não apresenta as características que um potencial bidimensional possui fazendo com que a aproximação STES, como descrita no Apêndice A, falhe no cálculo das funções de partição. Em vista disso, a seguir passamos à construção de superfícies de energia potencial bidimensionais.

Como mencionamos na seção de métodos computacionais, essas superfícies de energia potencial bidimensionais associadas às torções acopladas (ϕ_1 e ϕ_2) para o butanoato de metila, e também para os estados de transição, foram geradas pela otimização de todos os graus de liberdade, exceto para os ângulos diedros associados às duas torções. Utilizando-se essas superfícies, um ajuste via séries de Fourier foi realizado, o que nos possibilitou

calcular as funções de partição para essas duas torções acopladas (Q_{tor}^{2D-NS}).

Na Teoria do Estado de Transição Variacional Multiestrutural (MS-VTST) a constante de velocidade pode ser expressa como:

$$k^{MS-CVT/MT}(T) = F^{MS}(T)k^{CVT/MT}(T) \quad (3.9)$$

em que a constante obtida pela teoria CVT/MT é ajustada por um fator multiplicativo F^{MS} que inclui a presença de múltiplas estruturas, bem como a anarmonicidade torcional. Esse fator pode ser escrito como:

$$F^{MS}(T) = \frac{F^{MS,TS}(T)}{F^{MS,R}(T)} \quad (3.10)$$

em que,

$$F^{MS,X}(T) = \frac{Q^{2D-NS,X}(T)}{Q^{MC-OH,X}(T)} \quad (3.11)$$

e X pode representar os reagentes ou o estado de transição. $Q^{2D-NS,X}(T)$ é a função de partição torcional bidimensional não-separável (2D-NS) e $Q^{MC-OH,X}$ é a função de partição em que as contribuições das múltiplas estruturas e também da anarmonicidade torcional não são incluídas.

A Tabela 3.23 lista os fatores calculados para o reagente butanoato de metila bem como para os estados de transição para essas quatro reações. Verificou-se claramente que, a altas temperaturas, a aproximação do oscilador harmônico bem como a desconsideração das múltiplas estruturas, em estruturas com grande flexibilidade como as deste estudo, podem levar a graves erros. A baixas temperaturas, a aproximação do oscilador harmônico é válida. Uma discussão detalhada é apresentada a seguir.

Tabela 3.23: Fator de correção multiestructural para as espécies envolvidas na reação de abstração de hidrogênio do butanoato de metila.

	F_{R1}^{MS}	F_{R2}^{MS}	F_{R3}^{MS}	F_{R4}^{MS}
298	1,23	2,13	1,95	1,11
300	1,55	2,44	2,21	1,32
400	1,77	3,31	3,02	1,59
500	2,45	3,89	3,67	1,99
600	3,84	4,22	4,00	2,76
700	4,66	5,55	4,99	3,86
1000	6,09	7,98	6,75	5,35
1500	8,45	10,06	9,38	7,65
2000	11,04	14,33	13,47	10,11
2500	14,33	16,40	15,79	13,26

Constantes de Velocidade e Progresso da Reação

As constantes de velocidade térmicas foram computadas também por meio de cálculos de dinâmica direta utilizando apenas um único nível de teoria (*single-level*), neste estudo MPWB1K/6-31+G(d,p). As curvas de energia potencial e adiabática ($V_{MEP} + \Delta EPZ$) ao longo da coordenada da reação s estão ilustradas nas Figuras 3.8 e 3.9. Diferentemente dos resultados da reação $\text{CH}_4 + \text{S } (^3\text{P}) \rightarrow \text{SH} + \text{CH}_3$, essas reações são exotérmicas e nenhum problema de convergência nos cálculos de estrutura eletrônica foi constatado na obtenção dessas curvas de energia para valores de s grandes.

Para a reação (3.5), o estado de transição encontra-se levemente deslocado para a região dos produtos e, a temperaturas de 300, 500 e 1000 K, obtivemos os seguintes valores de $s_{CVT}^*(T)$ 0,005, 0,003 e 0,001 Å, respectivamente. Para a reação (3.6), nas mesmas temperaturas, verificamos que esses valores são 0,022 0,018 e 0,009 Å, respectivamente. Para as reações (3.7) e (3.8), o estado de transição generalizado também está deslocado para os produtos e, à temperatura ambiente (298,15 K), $s_{CVT}^*(T)$ vale 0,006 e 0,05 Å, respectivamente.

As Tabelas 3.24, 3.25, 3.26 e 3.27 listam as constantes de velocidade térmicas CVT/MT e MS-CVT/MT para as reações (3.5-3.8) obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p),

Figura 3.8: Curvas de potencial (a) V_{MEP} (b) adiabática V_a^G obtidas no nível de teoria M05-2X/MG3S em função da coordenada de reação s para as reações 1 e 2.

Figura 3.9: Curvas de potencial (a) V_{MEP} (b) adiabática V_a^G obtidas no nível de teoria M05-2X/MG3S em função da coordenada de reação s para as reações 3 e 4.

além de resultados teóricos e experimentais obtidos até o presente. Adicionalmente, os gráficos de Arrhenius, construídos utilizando essas constantes de velocidade, estão ilustrados na Figura 3.10. Para a primeira reação, verificou-se que as constantes de velocidade

Tabela 3.24: Constantes de velocidade térmicas VTST e MS-VTST (em $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação de abstração (3.5) $\text{BM} + \text{H}(\text{}^2\text{S})$ obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).

T(K)	TST	CVT	CVT/ZCT	CVT/SCT	MS-CVT/SCT	Teórico ^a
300	6.29(-18)	6.17(-18)	1.90(-17)	5.07(-17)	7.85(-17)	3.99(-16)
400	5.76(-16)	5.70(-16)	1.02(-15)	1.69(-15)	2.99(-15)	5.64(-15)
500	9.82(-15)	9.76(-15)	1.39(-14)	1.90(-14)	4.65(-14)	3.21(-14)
600	7.13(-14)	7.10(-14)	8.97(-14)	1.11(-13)	4.26(-13)	1.13(-13)
700	3.15(-13)	3.14(-13)	3.70(-13)	4.32(-13)	2.01(-12)	2.99(-13)
1000	5.77(-12)	5.76(-12)	6.20(-12)	6.69(-12)	4.07(-11)	2.16(-12)
1500	8.12(-11)	8.12(-11)	8.35(-11)	8.63(-11)	7.29(-10)	1.47(-11)
2000	3.89(-10)	3.89(-10)	3.94(-10)	4.01(-10)	4.42(-09)	4.95(-11)
2500	1.14(-09)	1.14(-09)	1.15(-09)	1.16(-09)	1.66(-08)	1.19(-10)

^a RRKM combinado com BH&LYP/cc-pVTZ, Ref. [38].

TST e CVT são praticamente idênticas, uma vez que a superfície divisora do estado de transição generalizado está pouco deslocada do estado de transição convencional. A 300 K, por exemplo, as constantes TST e CVT são $6,29 \times 10^{-18}$ e $6,17 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente. A temperaturas elevadas, essas constantes apresentam praticamente os mesmos valores. Quando se adiciona os efeitos de tunelamento é constatado um aumento nessas constantes, principalmente a temperaturas mais baixas. A 600 K, a constante CVT/ZCT é 1,2 vezes maior que a CVT, enquanto que o resultado incluindo tunelamento multidimensional de pequena curvatura (SCT) é 1,56 vezes maior. Quando corrigimos as constantes de velocidade com os fatores de correção listados na Tabela 3.23, a constante de velocidade CVT/SCT aumenta em até 8%. Comparativamente aos resultados de Huynh e Violi [38], verificou-se que a temperaturas mais baixas, a aproximação RRKM com contribuições de tunelamento de Eckart está em razoável concordância com os valores deste estudo, porém, a temperaturas mais elevadas, os resultados são divergentes.

Para a segunda reação, verificamos que ela é mais rápida quando comparada com a primeira, já que a altura da barreira clássica ($V^\ddagger$) neste caso é aproximadamente 2,0 kcal/mol menor que a primeira. Nesta reação, também observou-se que há uma pequena diferença entre as constantes de velocidade TST e CVT. A inclusão de tunelamento de pequena curvatura (SCT), a 300 K, eleva a constante de velocidade para $2,12 \times 10^{-15}$

Tabela 3.25: Constantes de velocidade térmicas VTST e MS-VTST (em $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação de abstração (3.6) $\text{BM} + \text{H}(^2\text{S})$ obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).

T(K)	TST	CVT	CVT/ZCT	CVT/SCT	MS-CVT/SCT	Teórico ^a
300	2,56 (-17)	2,47 (-17)	5,81 (-17)	1,66 (-16)	4,05 (-16)	4,52 (-15)
400	7,69 (-16)	7,47 (-16)	1,19 (-15)	2,12 (-15)	7,01 (-15)	3,61 (-14)
500	6,39 (-15)	6,28 (-15)	8,36 (-15)	1,21 (-14)	4,70 (-14)	1,42 (-13)
600	2,78 (-14)	2,75 (-14)	3,33 (-14)	4,31 (-14)	1,81 (-13)	3,86 (-13)
700	8,31 (-14)	8,25 (-14)	9,45 (-14)	1,14 (-13)	6,32 (-13)	8,34 (-13)
1000	6,97 (-13)	6,96 (-13)	7,37 (-13)	8,09 (-13)	6,45 (-12)	4,06 (-12)
1500	4,70 (-12)	4,70 (-12)	4,79 (-12)	5,00 (-12)	5,03 (-11)	1,91 (-11)
2000	1,43 (-11)	1,43 (-11)	1,44 (-11)	1,48 (-11)	2,12 (-10)	5,11 (-11)
2500	3,05 (-11)	3,05 (-11)	3,06 (-11)	3,11 (-11)	5,10 (-10)	1,04 (-10)

^a RRKM combinado com BH&LYP/cc-pVTZ, Ref. [38].

$\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$, sendo essa contribuição predominante em quase toda faixa de temperaturas. Na melhor descrição cinética deste estudo, MS-CVT/SCT, as constantes de velocidade a 1000, 1500 e 2000 K têm os seguintes valores $6,45 \times 10^{-12}$, $5,03 \times 10^{-11}$ e $2,12 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$, apresentando-se 1,6, 2,7 e 4,2 maiores, respectivamente, que a descrição de Huynh e Violi [38].

Para a terceira reação, os mesmos comportamentos observados para as reações anteriores referentes ao aumento da temperatura e à incorporação do dois diferentes modelos de tunelamento multidimensionais foram também verificados. Além disso, como já prevíamos, as constantes de velocidade para a reação (3.7) foram as maiores dentre as descritas neste estudo enquanto que para reação (3.8) foram as menores. Esses valores estão diretamente associados à altura das barreiras de ativação, uma vez que a reação (3.7) possui a menor barreira e a reação (3.8) o maior valor dentre as quatro possíveis. Os resultados experimentais para a reação (3.7) investigados por Gail *et al.* [37] estão em excelente concordância com a descrição MS-CVT/SCT deste estudo. A 600, 700 e 1000 K, por exemplo, a descrição MS-CVT/SCT deste estudo prevê os valores de $2,33 \times 10^{-13}$, $6,63 \times 10^{-13}$ e $4,94 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$, enquanto que os dados experimentais desses autores são $3,86 \times 10^{-13}$, $7,87 \times 10^{-13}$ e $3,41 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Finalmente, ressaltamos que os dados termoquímicos e cinéticos, obtidos até o pre-

Tabela 3.26: Constantes de velocidade térmicas MS-VTST (em $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação de abstração (3.7) $\text{BM} + \text{H}(^2\text{S})$ obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).

T(K)	TST	CVT	CVT/ZCT	CVT/SCT	MS-CVT/SCT	Teórico ^a	Exp. ^b
300	7,83(-17)	7,78(-17)	1,55(-16)	5,25(-16)	1,16(-15)	7,98(-13)	8,41(-15)
400	1,54(-15)	1,53(-15)	2,23(-15)	4,55(-15)	1,37(-14)	1,70(-11)	4,84(-14)
500	9,95(-15)	9,83(-15)	1,24(-14)	1,98(-14)	7,26(-14)	1,07(-10)	1,59(-13)
600	3,65(-14)	3,59(-14)	4,19(-14)	5,83(-14)	2,33(-13)	3,64(-10)	3,86(-13)
700	9,64(-14)	9,40(-14)	1,04(-13)	1,33(-13)	6,63(-13)	5,83(-10)	7,87(-13)
1000	6,50(-13)	6,26(-13)	6,47(-13)	7,32(-13)	4,94(-12)	4,22(-09)	3,41(-12)
1500	3,69(-12)	3,49(-12)	3,46(-12)	3,66(-12)	3,43(-11)	1,43(-08)	1,54(-11)
2000	1,03(-11)	9,58(-12)	9,35(-12)	9,64(-12)	1,29(-10)	2,65(-08)	4,13(-11)
2500	2,09(-11)	1,92(-11)	1,86(-11)	1,89(-11)	2,98(-10)	3,82(-08)	8,58(-11)

^a RRKM combinado com BH&LYP/cc-pVTZ, Ref. [38].

^b Experimental, Ref. [37].

Tabela 3.27: Constantes de velocidade térmicas MS-VTST (em $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação de abstração (3.8) $\text{BM} + \text{H}(^2\text{S})$ obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p).

T(K)	TST	CVT	CVT/ZCT	CVT/SCT	MS-CVT/SCT	Teórico ^a
300	1,13 (-18)	8,91 (-19)	2,93 (-18)	1,03 (-17)	2,27 (-17)	4,05 (-16)
400	7,42 (-17)	6,10 (-17)	1,15 (-16)	2,31 (-16)	3,67 (-16)	5,52 (-15)
500	9,85 (-16)	8,30 (-16)	1,23 (-15)	1,92 (-15)	3,82 (-15)	3,13 (-14)
600	5,85 (-15)	5,01 (-15)	6,55 (-15)	8,90 (-15)	2,45 (-14)	1,12 (-13)
700	2,19 (-14)	1,89 (-14)	2,30 (-14)	2,88 (-14)	1,11 (-13)	2,99 (-13)
1000	2,75 (-13)	2,41 (-13)	2,64 (-13)	2,95 (-13)	1,57 (-12)	2,31 (-12)
1500	2,54 (-12)	2,23 (-12)	2,32 (-12)	2,44 (-12)	1,86 (-11)	1,73 (-11)
2000	9,08 (-12)	7,91 (-12)	8,09 (-12)	8,31 (-12)	8,40 (-11)	6,29 (-11)
2500	2,13 (-11)	1,85 (-11)	1,87 (-11)	1,90 (-11)	2,51 (-10)	1,62 (-10)

^a RRKM combinado com BH&LYP/cc-pVTZ, Ref. [38].

Figura 3.10: Gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidade direta obtidas no nível de teoria MPWB1K/6-31+G(d,p)

sente, são os mais completos para esse conjunto de reações. Além disso, a Teoria do Estado de Transição Variacional Multiestrutural (MS-VTST) mostrou ser muito eficiente na descrição da constante de velocidade a temperaturas elevadas, o que a torna uma ferramenta indispensável no estudo de reações que ocorrem em processos de combustão como a aqui estudada.

Conclusão

Neste trabalho, estudamos quatro problemas diferentes divididos basicamente em duas temáticas. Na primeira, utilizando as abordagens *coupled-cluster* e interação de configurações, tidas como altamente correlacionadas, determinamos propriedades estruturais, energéticas e espectroscópicas das espécies CNN e C₃O, bem como de seus ânions. Para esses sistemas, os resultados obtidos são os mais completos e acurados até o presente na literatura química. Muitos deles foram previstos pela primeira vez, principalmente os espectroscópicos, que esperamos servirão de motivação e guia para novos estudos experimentais. Aprofundando o tratamento teórico, buscando resultados ainda mais acurados, correções do tipo correlação caroço-valência e anarmonicidade vibracional também foram consideradas.

No estudo cinético, determinamos as constantes de velocidade para duas reações de abstração de hidrogênio. No primeiro caso, para a reação $S(^3P) + CH_4 \rightarrow SH + CH_3$, as constantes foram obtidas numa ampla faixa de temperaturas ($T = 200 - 3000$ K) utilizando a Teoria do Estado de Transição Variacional com Tunelamento Multidimensional (*VTST/MT - Variational Transition State Theory with Multidimensional Tunneling*) e os dados obtidos estão em ótima concordância com os resultados experimentais. Na segunda reação, investigamos os diferentes sítios de abstração de hidrogênio do butanoato de metila por hidrogênio atômico, utilizando a MS-VTST/MT recentemente desenvolvida. A excelente concordância com os resultados experimentais para uma das reações mostrou que a abordagem cinética é eficiente e promissora, principalmente em faixas de temperaturas mais elevadas.

Referências Bibliográficas

- [1] A. G. S. DE OLIVEIRA-FILHO, F. R. ORNELLAS E K. A. PETERSON. *Accurate ab initio potential energy surfaces for the $^3A''$ and $^3A'$ electronic states of the $O(^3P) + HBr$ system.* J. Chem. Phys., **136** (2012) 174316–174324.
- [2] A. G. S. DE OLIVEIRA-FILHO, Y. A. AOTO E F. R. ORNELLAS. *Full-dimensional analytical ab initio potential energy surface of the ground state of HOI.* J. Chem. Phys., **135** (2011) 044308–044314.
- [3] T. V. ALVES, Y. A. AOTO E F. R. ORNELLAS. *Structural and spectroscopic properties of the diazocarbene radical (CNN) and its ions CNN^+ and CNN^- : A high-level theoretical investigation.* Mol. Phys., **108** (2010) 2061–2071.
- [4] W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS. *The electronic states of SeF: A reinterpretation of the chemiluminescent emission of the reaction of selenium with fluorine.* J. Chem. Phys., **132** (2010) 194316.
- [5] W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS. *Exploring new molecular species on the $^1[H, Se, F]$ singlet potential energy surface: Energetics, structures, IR spectra, and heats of formation.* Chem. Phys. Lett., **479** (2009) 201 – 205.
- [6] W. HERMOSO E F. R. ORNELLAS. *Predicting and characterizing new molecular species at a high-level theoretical approach: HSeCl, HClSe, and SeCl.* Chem. Phys. Lett., **499** (2010) 213 – 218.

- [7] P. A. DENIS E F. R. ORNELLAS. *Theoretical characterization of hydrogen polyoxides: HOOH, HOOOH, HOOOOH, and HOOO*. J. Phys. Chem. A, **113** (2009) 499–506.
- [8] Y. A. AOTO, A. G. S. DE OLIVEIRA-FILHO E F. R. ORNELLAS. *Isomers on the [H, S₂, Cl] potential energy surface: A high level investigation*. J. Mol. Struct. - THEOCHEM, **902** (2009) 90 – 95.
- [9] P. A. DENIS E F. R. ORNELLAS. *Spin contamination in xoo radicals (X = F, Cl, Br, HO): How is the investigation of the HOOO radical affected*. Chem. Phys. Lett., **464** (2008) 150 – 154.
- [10] T. V. ALVES, A. G. S. DE OLIVEIRA-FILHO E F. R. ORNELLAS. *The reaction of methyl radical with nitrogen atom on the triplet potential energy surface: A CCSD(T)/CBS characterization*. Chem. Phys. Lett., **457** (2008) 36 – 41.
- [11] N. BALUCANI, A. BERGEAT, L. CARTECHINI, G. G. VOLPI, P. CASAVECCHIA, D. SKOUTERIS E M. ROSI. *Combined crossed molecular beam and theoretical studies of the N(²D) + CH₄ reaction and implications for atmospheric models of titan*. J. Phys. Chem. A, **113** (2009) 11138–11152.
- [12] C. APETREI, R. NAGARAJAN E J. P. MAIER. *Gas phase $1^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ electronic spectra of polyacetylenes HC_{2n}H, n = 5-7*. J. Phys. Chem. A, **113** (2009) 11099–11100.
- [13] V. A. KRASNOPOLSKY. *A photochemical model of titan's atmosphere and ionosphere*. Icarus, **201** (2009) 226 – 256.
- [14] V. BRITES E M. HOCHLAF. *Titan's ionic species: Theoretical treatment of N₂H⁺ and related ions*. J. Phys. Chem. A, **113** (2009) 11107–11111.
- [15] D. J. MITCHELL, S. WOLFE E H. B. SCHLEGEL. *A theoretical-study of the CSH₄ and CPH₅ hypersurfaces - Geometries, tautomerization, and dissociation of sulfonium and phosphonium ylides*. Can. J. Chem., **59** (1981) 3280–3292.
-

- [16] R. H. NOBES, W. J. BOUMA E L. RADOM. *Rearrangement and fragmentation processes in the methanethiol and dimethyl sulfide radical cations*. J. Am. Chem. Soc., **106** (1984) 2774–2781.
- [17] L. A. CURTIS, R. H. NOBES, J. A. POPLE E L. RADOM. *Theoretical-study of the organosulfur systems CSH_n ($n = 0-4$) and CSH_n^+ ($n = 0-5$) - Dissociation-energies, ionization energies, and enthalpies of formation*. J. Chem. Phys., **97** (1992) 6766–6773.
- [18] S. W. CHUI, W. K. LI, W. B. TZENG E C. Y. NG. *A Gaussian-2 ab initio study of CH_2SH , CH_2S^- , CH_3S^- , CH_2SH^- , CH_3SH^- , CH_3^+ , and CH_3SH^+* . J. Chem. Phys., **97** (1992) 6557–6568.
- [19] B. O. JONSSON E J. LIND. *Mass-spectrometric studies of fragmentation of methanethiol ion induced by charge-exchange*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., **70** (1974) 1399–1404.
- [20] D. AMOS, R. G. GILLIS, J. L. OCCOLOWI E J. F. PISANI. *Ions $[CH_3S]^+$, $[C_2H_5S]^+$ and $[CH_3O]^+$ formed by electron-impact*. Org. Mass Spectr., **2** (1969) 209–&.
- [21] R. E. KUTINA, A. K. EDWARDS, G. L. GOODMAN E J. BERKOWITZ. *Photo-ionization mass-spectrometry of CH_3SH , CD_3SH , and CH_3SD - Heats of formation of CH_3S^+ , CH_2SH^+ , CH_2S^+ , CH_2S and HCS^+* . J. Chem. Phys., **77** (1982) 5508–5526.
- [22] J. L. HOLMES, F. P. LOSSING, J. K. TERLOUW E P. C. BURGERS. *Novel gas-phase ions - the radical cations CH_2XH^+ ($X = F, Cl, Br, I, OH, NH_2, SH$) and $CH_2CH_2NH_3^+$* . Can. J. Chem., **61** (1983) 2305–2309.
- [23] P. T. FENN, Y. J. CHEN, S. STIMSON E C. Y. NG. *Dissociation of CH_3SH^+ by collisional activation: evidence of nonstatistical behavior*. J. Phys. Chem. A, **101** (1997) 6513–6522.
-

- [24] E. MARTINEZ-NUNEZ E S. A. VAZQUEZ. *Unimolecular decomposition of CH_3SH^+ : an ab initio and RRKM study*. J. Mol. Struct. - THEOCHEM, **505** (2000) 109–116.
- [25] J. C. CHOE. *Unimolecular dissociation of CH_3SH^+ near threshold: A theoretical study*. Chem. Phys. Lett., **421** (2006) 589–594.
- [26] K. TSUCHIYA, K. YAMASHITA, A. MIYOSHI E H. MATSUI. *Studies on the reactions of atomic sulfur (3P) with H_2 , D_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, and $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$* . J. Phys. Chem., **100** (1996) 17202–17206.
- [27] P. F. BERNATH, K. H. HINKLE E J. J. KEADY. *Detection of C_5 in the circumstellar shell of IRC+10216*. Science, **244** (1989) 562–564.
- [28] M. E. PALUMBO, P. LETO, C. SIRINGO E C. TRIGILIO. *Detection of C_3O in the low-mass protostar Elias 18*. Astrophys. J., **685** (2008) 1033–1038.
- [29] M. OHISHI, H. SUZUKI, S. I. ISHIKAWA, C. YAMADA, H. KANAMORI, W. M. IRVINE, R. D. BROWN, P. D. GODFREY E N. KAIFU. *Detection of a new carbon-chain molecule, CCO* . Astrophys. J., **380** (1991) L39–L42.
- [30] H. E. MATTHEWS, W. M. IRVINE, P. FRIBERG, R. D. BROWN E P. D. GODFREY. *A new interstellar molecule - Tricarbon monoxide*. Nature, **310** (1984) 125–126.
- [31] N. MOAZZEN-AHMADI E F. ZERBETTO. *Circumstellar carbon-chain molecules - A density-function theory study of C_nO ($n = 3 - 9$)*. J. Chem. Phys., **103** (1995) 6343–6349.
- [32] S. J. BLANKSBY, S. DUA E J. H. BOWIE. *Interstellar molecules. conversion or C_3O^- to C_3O in the gas phase*. Rap. Comm. Mass Spectr., **13** (1999) 2249–2251.
- [33] J. C. RIENSTRA-KIRACOFÉ, G. B. ELLISON, B. C. HOFFMAN E H. F. SCHAEFER. *The electron affinities of C_3O and C_4O* . J. Phys. Chem. A, **104** (2000) 2273–2280.
-

-
- [34] K. KOHSE-HOINGHAUS, P. OSWALD, T. COOL, T. KASPER, N. HANSEN, F. QI, C. WESTBROOK E P. WESTMORELAND. *Biofuel combustion chemistry: From ethanol to biodiesel*. *Angew. Chem.*, **49** (2010) 3545–3545.
- [35] A. DEMIRBAS. *Importance of biodiesel as transportation fuel*. *Energy Policy*, **35** (2007) 4661 – 4670.
- [36] E. M. FISHER, W. J. PITZ, H. J. CURRAN E C. K. WESTBROOK. *Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels*. *Symp. Int. Combust.*, **28** (2000) 1579–1586.
- [37] S. GÄIL, M. THOMSON, S. SARATHY, S. SYED, P. DAGAUT, P. DIEVART, A. MARCHESE E F. DRYER. *A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion*. *Proc. Combust. Inst.*, **31** (2007) 305 – 311.
- [38] L. K. HUYNH E A. VIOLI. *Thermal decomposition of methyl butanoate: ab initio study of a biodiesel fuel surrogate*. *J. Org. Chem.*, **73** (2008) 94–101.
- [39] F. PILAR. *Elementary Quantum Chemistry, Second Edition*. Dover, 1990.
- [40] D. MCQUARRIE. *Quantum Chemistry*. Univ Science Books, 2008.
- [41] T. HELGAKER, P. JÖRGENSEN E J. OLSEN. *Molecular Electronic Structure Theory*. John Wiley & Sons, 2000.
- [42] F. JENSEN. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 2007.
- [43] A. D. MCLEAN E G. S. CHANDLER. *Contracted gaussian basis sets for molecular calculations I. second row atoms, Z=11-18*. *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 5639–5648.
- [44] K. A. PETERSON, D. E. WOON E 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** (1994) 7410–7415.
- [45] D. FELLER, K. A. PETERSON E T. D. CRAWFORD. *Sources of error in electronic structure calculations on small chemical systems*. *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 054107.
-

-
- [46] D. R. HARTREE, W. HARTREE E B. SWIRLES. *Self-consistent field, including exchange and superposition of configurations, with some results for oxygen*. Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A, **238** (1939) 229–247.
- [47] F. COESTER. *Bound states of a many-particle system*. Nuclear Phys., **7** (1958) 421 – 424.
- [48] H. KÜMMEL, K. LÜHRMANN E J. ZABOLITZKY. *Many-fermion theory in expS- (or coupled cluster) form*. Phys. Rep., **36** (1978) 1 – 63.
- [49] J. CIZEK. *On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods*. J. Phys. Chem., **45** (1966) 4256–4266.
- [50] T. J. LEE E P. R. TAYLOR. *A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods*. Int. J. Quantum Chem., **36** (1989) 199–207.
- [51] W. KOHN E L. SHAM. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. J. Phys. Rev., **140** (1965) 1133.
- [52] H. EYRING. *The activated complex in chemical reactions*. J. Chem. Phys., **3** (1935) 107–115.
- [53] E. HENRY. *The theory of absolute reaction rates*. Trans. Faraday Soc., **34** (1938) 41–48.
- [54] E. WIGNER. *The transition state method*. Trans. Faraday Soc., **34** (1938) 29–41.
- [55] B. C. GARRETT E D. G. TRUHLAR. *Variational transition state theory*. In *Theory and Applications of Computational Chemistry*. Elsevier, 2005.
- [56] J. HORIUTI. *On the statistical mechanical treatment of the absolute rate of chemical reaction*. Bull. Chem. Soc. Japan, **13** (1938) 210–216.
- [57] J. C. KECK. *Variational theory of chemical reaction rates applied to three-body recombinations*. J. Chem. Phys. A, **32** (1960) 1035–1050.
-

- [58] E. B. WILSON, J. DECIUS E P. CROSS. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Dover, 1955.
- [59] A. D. ISAACSON E D. G. TRUHLAR. *Polyatomic canonical variational theory for chemical reaction rates. separable-mode formalism with application to $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$* . J. Chem. Phys., **76** (1982) 1380–1391.
- [60] B. C. GARRETT E D. G. TRUHLAR. *Generalized transition state theory. classical mechanical theory and applications to collinear reactions of hydrogen molecules*. J. Phys. Chem., **83** (1979) 1052–1079.
- [61] B. C. GARRETT E D. G. TRUHLAR. *Criterion of minimum state density in the transition state theory of bimolecular reactions*. J. Chem. Phys., **70** (1979) 1593–1598.
- [62] M. E. JACOX. *Matrix isolation study of the reaction of carbon atoms with molecular nitrogen: Electronic transitions of the CNN free radical in the 2600 to 1900 spectral region*. J. Mol. Spectr., **72** (1978) 26 – 35.
- [63] R. T. BISE, A. A. HOOPS, H. CHOI E D. M. NEUMARK. *Photodissociation dynamics of the CNN free radical*. J. Chem. Phys., **113** (2000) 4179–4189.
- [64] E. P. CLIFFORD, P. G. WENTHOLD, W. C. LINEBERGER, G. A. PETERSSON, K. M. BROADUS, S. R. KASS, S. KATO, C. H. DEPUY, V. M. BIERBAUM E G. B. ELLISON. *Properties of diazocarbene [CNN] and the diazomethyl radical [HCNN] via ion chemistry and spectroscopy*. J. Phys. Chem. A, **102** (1998) 7100–7112.
- [65] Z.-L. CAI, G.-H. SHA, C.-H. ZHANG E M.-B. HUANG. *CI studies of four low-lying electronic states of the CNN radical*. J. Mol. Struct.: THEOCHEM, **253** (1992) 303 – 309.
- [66] R. PD. E P. CHANDRA. *Ground and valence excited states of C_2N and CN_2 transients: ab initio geometries, electronic structures, and molecular properties*. J. Chem. Phys., **114** (2001) 1589–1600.
-

- [67] Y. YAMAGUCHI E H. F. SCHAEFER III. *The diazocarbene (CNN) molecule: Characterization of the $x^3\Sigma^-$ and $A^3\Pi$ electronic states*. J. Chem. Phys., **120** (2004) 9536–9546.
- [68] S. R. LANGHOFF E E. R. DAVIDSON. *Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule*. Int. J. Quantum Chem., **8** (1974) 61–72.
- [69] D. C. RAWLINGS, E. R. DAVIDSON E M. GOUTERMAN. *Theoretical investigations of the electronic states of porphyrins II. Normal and hyper phosphorus porphyrins*. Int. J. Quantum Chem., **26** (1984) 251–274.
- [70] R. A. KENDALL, T. H. DUNNING JR E R. J. HARRISON. *Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions*. J. Chem. Phys., **96** (1992) 6796–6806.
- [71] K. A. PETERSON E T. H. DUNNING JR. *Accurate correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects: The second row atoms Al-Ar, and the first row atoms B-Ne revisited*. J. Chem. Phys., **117** (2002) 10548–10560.
- [72] A. RADZIG E B. SMIRNOV. *Reference data on atoms, molecules, and ions*. Springer-Verlag, 1985.
- [73] J. M. BOWMAN. *The self-consistent-field approach to polyatomic vibrations*. Acc. Chem. Res., **19** (1986) 202–208.
- [74] J. M. BOWMAN. *Self-consistent field energies and wavefunctions for coupled oscillators*. J. Chem. Phys., **68** (1978) 608–610.
- [75] M. A. RATNER E R. B. GERBER. *Excited vibrational states of polyatomic molecules: the semiclassical self-consistent field approach*. J. Phys. Chem., **90** (1986) 20–30.
- [76] K. M. CHRISTOFFEL E J. M. BOWMAN. *Investigations of self-consistent field, SCF - CI and virtual state-configuration interaction vibrational energies for a model three-mode system*. Chem. Phys. Lett., **85** (1982) 220 – 224.
-

- [77] J. M. BOWMAN, K. CHRISTOFFEL E F. TOBIN. *Application of SCF-SI theory to vibrational motion in polyatomic molecules*. J. Phys. Chem., **83** (1979) 905–912.
- [78] G. RAUHUT. *Configuration selection as a route towards efficient vibrational configuration interaction calculations*. J. Chem. Phys., **127** (2007) 184109.
- [79] H.-J. WERNER, P. J. KNOWLES, G. KNIZIA, F. R. MANBY, M. SCHÜTZ, P. CELANI, T. KORONA, R. LINDH, A. MITRUSHENKOV, G. RAUHUT, K. R. SHAMASUNDAR, T. B. ADLER, R. D. AMOS, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, D. L. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, E. GOLL, C. HAMPEL, A. HESSELMANN, G. HETZER, T. HRENAR, G. JANSEN, C. KÖPPL, Y. LIU, A. W. LLOYD, R. A. MATA, A. J. MAY, S. J. MCNICHOLAS, W. MEYER, M. E. MURA, A. NICKLASS, D. P. O’NEILL, P. PALMIERI, D. PENG, K. PFLÜGER, R. PITZER, M. REIHER, T. SHIOZAKI, H. STOLL, A. J. STONE, R. TARRONI, T. THORSTEINSSON E M. WANG. *Molpro, Versão 2009.1, um pacote de programas ab initio*, 2009.
- [80] F. R. ORNELLAS, L. T. UENO E S. IWATA. *Diazasilene (SiNN): Is there a conflict between experiment and theory?* J. Chem. Phys., **106** (1997) 151–157.
- [81] G. HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, 1950.
- [82] J. DEMAISON, F. HEGELUND E H. BÜRGER. *Experimental and ab initio equilibrium structure of trans-diazene HNNH*. J. Mol. Struct.: THEOCHEM, **413** (1997) 447 – 456.
- [83] K. KOHATA, T. FUKUYAMA E K. KUCHITSU. *Molecular structure of hydrazine as studied by gas electron diffraction*. J. Phys. Chem., **86** (1982) 602–606.
- [84] M. D. HARMONY, V. W. LAURIE, R. L. KUCZKOWSKI, R. H. SCHWENDEMAN, D. A. RAMSAY, F. J. LOVAS, W. J. LAFFERTY E A. G. MAKI. *Molecular structures of gas-phase polyatomic molecules determined by spectroscopic methods*. J. Phys. Chem. Ref. Data, **8** (1979) 619–722.
-

- [85] V. E. BONDYBEY E J. H. ENGLISH. *Spectroscopy and vibrational relaxation of CNN in rare gas solids*. J. Chem. Phys., **67** (1977) 664–668.
- [86] J. M. W. CHASE, J. L. CURNUTT, J. J. R. DOWNEY, R. A. McDONALD, A. N. SYVERUD E E. A. VALENZUELA. *JANAF thermochemical tables, 1982 supplement*. J. Phys. Chem. Ref. Data, **11** (1982) 695–940.
- [87] G. HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure III*. Van Nostrand Company, 1966.
- [88] M. HOCHLAF. *Ab initio calculations on the tricarbon monoxide molecule C₃O*. J. Mol. Spectr., **210** (2001) 284–289.
- [89] K. A. PETERSON, T. B. ADLER E H.-J. WERNER. *Systematically convergent basis sets for explicitly correlated wavefunctions: The atoms H, He, B-Ne, and Al-Ar*. J. Phys. Chem., **128** (2008) 084102.
- [90] K. E. YOUSAF E K. A. PETERSON. *Optimized auxiliary basis sets for explicitly correlated methods*. J. Phys. Chem., **129** (2008) 184108.
- [91] F. WEIGEND. *A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimised auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency*. Phys. Chem. Chem. Phys., **4** (2002) 4285–4291.
- [92] J. G. HILL, K. A. PETERSON, G. KNIZIA E H.-J. WERNER. *Extrapolating MP2 and CCSD explicitly correlated correlation energies to the complete basis set limit with first and second row correlation consistent basis sets*. J. Chem. Phys., **131** (2009) 194105.
- [93] J. G. HILL, S. MAZUMDER E K. A. PETERSON. *Correlation consistent basis sets for molecular core-valence effects with explicitly correlated wave functions: The atoms B-Ne and Al-Ar*. J. Chem. Phys., **132** (2010) 054108.
- [94] K. AOKI. *Possible interstellar anions: C_nS⁻ and C_nO⁻ (n = 2-8)*. Adv. Space Res., **47** (2011) 2004 – 2018.
-

- [95] P. BOTSCHWINA. *SiCCO and CCCO: accurate equilibrium structures and spectroscopic constants*. J. Mol. Struct.: THEOCHEM, **724** (2005) 95 – 98.
- [96] E. GARAND, T. I. YACOVITCH E D. M. NEUMARK. *Slow photoelectron velocity-map imaging spectroscopy of C_3O^- and C_3S^-* . J. Chem. Phys., **131** (2009) 054312.
- [97] A. BUNDHUN E P. RAMASAMI. *Density functional theory study of the carbon chains*. Eur. Phys. J. D, **57** (2010) 355–364.
- [98] K. M. TRAN, A. M. MCANROY E J. H. BOWIE. *Do the interstellar molecules CCCO and CCCS rearrange when energised?* Org. Biomol. Chem., **2** (2004) 999–1006.
- [99] R. D. BROWN, P. D. GODFREY, P. S. ELMES, M. RODLER E L. M. TACK. *The microwave spectrum and structure of tricarbon monoxide*. J. Am. Chem. Soc., **107** (1985) 4112–4115.
- [100] C. F. JACKELS. *A theoretical potential energy surface study of several states of the methoxy radical*. J. Chem. Phys., **76** (1982) 505–515.
- [101] R. D. BROWN, D. E. PULLIN, E. H. N. RICE E M. RODLER. *The infrared spectrum and force field of tricarbon monoxide*. J. Am. Chem. Soc., **107** (1985) 7877–7880.
- [102] P. BOTSCHWINA E H. P. REISENAUER. *C_3O : ab initio calculations and matrix infrared spectra*. Chem. Phys. Lett., **183** (1991) 217 – 222.
- [103] J. M. OAKES E G. ELLISON. *Photoelectron spectroscopy of radical anions*. Tetrahedron, **42** (1986) 6263 – 6267.
- [104] Y. ZHAO, N. E. SCHULTZ E D. G. TRUHLAR. *Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions*. J. Chem. Phys., **123** (2005) 161103.
- [105] Y. ZHAO E D. TRUHLAR. *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states,*
-

- and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals.* Theor. Chem. Acc., **120** (2008) 215–241.
- [106] Y. ZHAO, B. J. LYNCH E D. G. TRUHLAR. *Development and assessment of a new hybrid density functional model for thermochemical kinetics.* J. Phys. Chem. A, **108** (2004) 2715–2719.
- [107] Y. ZHAO E D. G. TRUHLAR. *Hybrid meta density functional theory methods for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions the mpw1b95 and mpwb1k models and comparative assessments for hydrogen bonding and van der waals interactions.* J. Phys. Chem. A, **108** (2004) 6908–6918.
- [108] B. J. LYNCH, Y. ZHAO E D. G. TRUHLAR. *Effectiveness of diffuse basis functions for calculating relative energies by density functional theory.* J. Phys. Chem. A, **107** (2003) 1384–1388.
- [109] I. M. ALECU, J. ZHENG, Y. ZHAO E D. G. TRUHLAR. *Computational thermochemistry scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries.* J. Chem. Theory Comput., **6** (2010) 2872–2887.
- [110] A. KUPPERMANN E D. G. TRUHLAR. *Exact tunneling calculations.* J. Am. Chem. Soc., **93** (1971) 1840–1851.
- [111] Y. P. LIU, G. C. LYNCH, T. N. TRUONG, D. H. LU, D. G. TRUHLAR E B. C. GARRETT. *Molecular modeling of the kinetic isotope effect for the [1,5]-sigmatropic rearrangement of cis-1,3-pentadiene.* J. Am. Chem. Soc., **115** (1993) 2408–2415.
- [112] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N.
-

- STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, 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, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, Ã. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI E D. J. FOX. *Gaussian 09 Revisão A.1*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [113] J. ZHENG, S. ZHANG, B. J. LYNCH, J. C. CORCHADO, Y. Y. CHUANG, P. L. FAST, W. P. HU, Y. P. LIU, G. C. LYNCH, K. A. NGUYEN, C. F. JACKELS, A. FERNÁNDEZ-RAMOS, B. A. ELLINGSON, V. S. MELISSAS, J. VILLA, I. ROSSI E T. V. A. ELENA. L. COITIÑO, JINGZHI PU. *POLYRATE 2010 - Versão A*.
- [114] E. HIROTA. *Anharmonic potential function and equilibrium structure of methane*. J. Mol. Spectrosc., **77** (1979) 213 – 221.
- [115] J. C. CORCHADO, J. ESPINOSA-GARCIA, O. ROBERTO-NETO, Y.-Y. CHUANG E D. G. TRUHLAR. *Dual-level direct dynamics calculations of the reaction rates*. J. Phys. Chem. A, **102** (1998) 4899–4910.
- [116] R. C. TOLMAN. *Statistical mechanics applied to chemical kinetics*. J. Am. Chem. Soc., **42** (1920) 2506–2528.
- [117] M. J. HAAS E K. WAGNER. *Simplifying biodiesel production: The direct or in situ transesterification of algal biomass*. Eur. J. Lip. Sci. Tech., **113** (2011) 1219–1229.
- [118] M. HAAS E K. WAGNER. *Substrate pretreatment can reduce the alcohol requirement during biodiesel production via in situ transesterification*. J. Am. Oil Chem. Soc., **88** (2011) 1203–1209.
- [119] F. T. BARROWS, T. G. GAYLORD, W. M. SEALEY, M. J. HAAS E R. L. STROUP. *Processing soybean meal for biodiesel production; effect of a new processing*
-

- method on growth performance of rainbow trout, oncorhynchus mykiss*. Aquaculture, **283** (2008) 141 – 147.
- [120] P. SEAL, E. PAPAIAK E D. G. TRUHLAR. *Kinetics of the hydrogen abstraction from carbon-3 of 1-butanol by hydroperoxyl radical: Multi-structural variational transition-state calculations of a reaction with 262 conformations of the transition state*. J. Chem. Phys. Lett., **3** (2012) 264–271.
- [121] W. J. HEHRE, R. DITCHFIELD E J. A. POPLE. *Self-consistent molecular orbital methods XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules*. J. Chem. Phys., **56** (1972) 2257–2261.
- [122] R. J. RENKA. *Algorithm 716: TSPACK: Tension spline curve-fitting package*. ACM Transactions on Mathematical Software, **19** (1993) 81–94.
- [123] *GNUplot - Versão 4.2: www.gnuplot.info; Acessado em Dezembro de 2012*.
- [124] M. BOLLHÖFER E Y. NOTAY. *JADAMILU: a software code for computing selected eigenvalues of large sparse symmetric matrices*. Comput. Phys. Commun., **177** (2007) 951 – 964.
- [125] A. FERNÁNDEZ-RAMOS. *HR2D - versão 1.0, Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, Espanha.*, (2012).
- [126] R. MEANA-PAÑEDA, D. G. TRUHLAR E A. FERNANDEZ-RAMOS. *High-level direct-dynamics variational transition state theory calculations including multidimensional tunneling of the thermal rate constants, branching ratios, and kinetic isotope effects of the hydrogen abstraction reactions from methanol by atomic hydrogen*. J. Chem. Phys., **134** (2011) 094302.
- [127] A. FERNÁNDEZ-RAMOS. *Accurate treatment of two-dimensional non-separable hindered internal rotors*. J. Phys. Chem. (2013) no prelo.
-

- [128] J. E. KILPATRICK E K. S. PITZER. *Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation III. Compound rotation.* J. Chem. Phys., **17** (1949) 1064–1075.
-

Torções Acopladas

O hamiltoniano para duas torções fortemente acopladas ϕ_1 e ϕ_2 (não-separável), com momentos de inércia reduzido I_1 e I_2 (calculados no mínimo absoluto do potencial) são independentes das torções angulares e pode ser escrito como:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2} \left\{ \frac{1}{I_1} \frac{\partial^2}{\partial \phi_1^2} + \frac{1}{I_2} \frac{\partial^2}{\partial \phi_2^2} \right\} + V_{tor}(\phi_1 \phi_2) \quad (12)$$

Nessa expressão, $V_{tor}(\phi_1 \phi_2)$ é o potencial bidimensional e escrito, normalmente, na forma abaixo:

$$H = V_{tor}(\phi_1 \phi_2) = V_1^{1D}(\phi_1) + V_2^{1D}(\phi_2) + V^{2D}(\phi_1 \phi_2) \quad (13)$$

As duas torções são separáveis se $V^{2D}(\phi_1 \phi_2) = 0$ e o problema reduz-se à resolução das equações para dois rotores unidimensionais independentes, dados pelo Hamiltoniano:

$$H_\tau = \frac{-\hbar^2}{2} \left\{ \frac{1}{I_\tau} \frac{d^2}{d\phi_\tau^2} \right\} + V_\tau^{1D}(\phi_\tau), \quad \tau = 1, 2 \quad (14)$$

É possível resolver a equação (14) representando os potenciais V_1^{1D} e V_2^{1D} por uma série de Fourier do tipo:

$$V_1(\phi_1) = a_0 + \sum_{M=1}^{M_{max}} a_M \cos(M\phi_1) + \sum_{M'=1}^{M'_{max}} a'_{M'} \sin(M'\phi_1) \quad (15)$$

$$V_2(\phi_2) = b_0 + \sum_{N=1}^{N_{max}} b_N \cos(N\phi_2) + \sum_{N'=1}^{N'_{max}} b'_{N'} \sin(N'\phi_2) \quad (16)$$

em que, a_0 , b_0 , a_M ($M = 1, \dots, M_{max}$), $a'_{M'}$ ($M' = 1, \dots, M'_{max}$), b_N ($N = 1, \dots, N_{max}$) e $b'_{N'}$ ($N' = 1, \dots, N'_{max}$) são parâmetros ajustáveis. Para esse sistema, a função de onda pode ser escrita como uma combinação linear das funções de onda que são soluções da equação de Schrödinger para uma partícula no anel, ou seja:

$$\Phi(\phi_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=-k_{max}}^{k_{max}} c_{1,k} e^{ik\phi_1}, \quad (17)$$

$$\Phi(\phi_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=-k_{max}}^{k_{max}} c_{2,k} e^{ik\phi_2}, \quad (18)$$

Os elementos de matriz dos Hamiltonianos H_1 e H_2 utilizando os potenciais dados pelas equações (15) e (16) e as funções (17) e (18) podem ser expressa na forma:

$$\langle j|H_1|k\rangle = \frac{-\hbar^2 k^2}{2I_1} \delta_{jk} + a_0 \delta_{jk} + \frac{a_M}{2} \delta_{|j-k|M} + i \frac{a_{M'}}{2} \text{sgn}(j-k) \delta_{|j-k|M'} \quad (19)$$

e

$$\langle m|H_1|n\rangle = \frac{-\hbar^2 n^2}{2I_1} \delta_{mn} + a_0 \delta_{mn} + \frac{a_M}{2} \delta_{|m-n|M} + i \frac{a_{M'}}{2} \text{sgn}(m-n) \delta_{|m-n|M'} \quad (20)$$

respectivamente, em que δ é o delta de Kronecker e $\text{sgn}(x)$ a função sinal, que vale 1

se x for positivo, -1 se x for negativo, e zero se x for 0. Detalhes sobre a solução dessas integrais são discutidos por Fernández-Ramos [127]. A diagonalização de cada uma dessas duas matrizes seculares obtidas das equações (19) e (20) nos permite calcular as funções de partição pela soma direta dos autovalores. Esta metodologia é conhecida como soma dos autovalores torcionais (*TES - Torsional Eigenvalue Summation*). Assim, a função de partição para duas torções (τ) separáveis (S) obtidas pelo método TES é dada por:

$$Q_{tors}^{STES} = q_1^{TES} q_2^{TES} \quad (21)$$

com

$$q_{\tau}^{TES} = \frac{1}{\sigma_{\tau}} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_{\tau,j}}, \quad \tau = 1, 2 \quad (22)$$

em que $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura; $\varepsilon_{1,j}$ e $\varepsilon_{2,j}$ são os autovalores (energias) após a diagonalização da matriz secular com os elementos de matriz das equações (19) e (20), respectivamente. O número de simetria da rotação interna τ é dado por σ_{τ} .

Se duas torções estão fortemente acopladas, ou seja, não-separáveis, $V^{2D}(\phi_1 \phi_2) \neq 0$, então o ajuste do potencial por uma série de Fourier deve agora incluir os termos cruzados

$$\begin{aligned} V_{tor}(\phi_1 \phi_2) = & V_1^{1D}(\phi_1) + V_2^{1D}(\phi_2) + \\ & \sum_{L_1=1}^{L_{1,max}} \sum_{L_2=1}^{L_{2,max}} c_{L_1 L_2} \cos(L_1 \phi_1) \cos(L_2 \phi_2) + \sum_{P_1=1}^{P_{1,max}} \sum_{P_2=1}^{P_{2,max}} d_{P_1 P_2} \sin(P_1 \phi_1) \sin(P_2 \phi_2) + \\ & \sum_{L'_1=1}^{L'_{1,max}} \sum_{L'_2=1}^{L'_{2,max}} c_{L'_1 L'_2} \cos(L'_1 \phi_1) \cos(L'_2 \phi_2) + \sum_{P'_1=1}^{P'_{1,max}} \sum_{P'_2=1}^{P'_{2,max}} c d_{P'_1 P'_2} \sin(P'_1 \phi_1) \sin(P'_2 \phi_2) + \end{aligned} \quad (23)$$

em que $c_{L_1 L_2}$, $(L_1 = 1, \dots, L_{1,max}); (L_2 = 1, \dots, L_{2,max})$, $d_{P_1 P_2}, (P_1 = 1, \dots, P_{1,max}); (P_2 = 1, \dots, P_{2,max})$, $c'_{L'_1 L'_2}$, $(L'_1 = 1, \dots, L'_{1,max}); (L'_2 = 1, \dots, L'_{2,max})$ and $d'_{P'_1 P'_2}, (P'_1 = 1, \dots, P'_{1,max}); (P'_2 =$

$1, \dots, P'_{2,max}$) são os parâmetros ajustáveis e $L_{1,max}$, $L_{2,max}$, $L'_{1,max}$, $L'_{2,max}$, $P_{1,max}$, $P_{2,max}$, $P'_{1,max}$ e $P'_{2,max}$ são números máximos em cada série. A substituição do potencial da equação (23) na equação (12), utilizando a função de onda $\Phi(\phi_1\phi_2) = \Phi(\phi_1)\Phi(\phi_2)$, leva-nos aos elementos de matriz do Hamiltoniano dados por:

$$\begin{aligned} \langle jm|H|kn\rangle &= \langle j|H_1|k\rangle + \langle m|H_2|n\rangle + \\ &\frac{1}{4} \left\{ c_{L_1L_2} \delta_{|j-k|L_1} \delta_{|m-n|L_2} - d_{P_1P_2} \text{sgn}(j-k) \text{sgn}(m-n) \delta_{|j-k|P_1} \delta_{|m-n|P_2} \right\} + \\ &\frac{i}{4} \left\{ c'_{L'_1L'_2} \text{sgn}(m-n) \delta_{|j-k|L'_1} \delta_{|m-n|L'_2} + d'_{P'_1P'_2} \text{sgn}(j-k) \delta_{|j-k|P'_1} \delta_{|m-n|P'_2} \right\} \end{aligned} \quad (24)$$

Um potencial similar ao escrito pela equação (23) também pode ser utilizado num cálculo em que as torções não estão fortemente acopladas para a obtenção das frequências torcionais e a transição entre elas. Entretanto nosso objetivo é obter um grande número de autovalores para que a função de partição inclua efeitos quânticos em faixas de temperatura em que a função de partição clássica falha. Dois pontos importantes devem ser mencionados nesta etapa: (1) a função de onda de prova inclui uma soma dupla levando a uma matriz quadrada $(2k_{max} + 1) \times (2n_{max} + 1)$. Se tivermos $k_{max} = n_{max} = 100$, a diagonalização completa já é bastante custosa computacionalmente. Entretanto, como a maioria dos elementos da matriz é zero, é possível utilizar a propriedade de matrizes esparsas e calcular um grande número de autovalores. A função de partição quântica obtida pela soma dos autovalores torcionais chamada de soma dos autovalores torcionais não-separáveis (*NSTES - Non-Separable Torsional Eigenvalue Summation*), é dada por:

$$Q_{tor}^{NSTES} = \frac{1}{\sigma_{tor}} \sum_j e^{-\beta E_{tor,j}} \quad (25)$$

em que

$$\sigma_{tor} = \sigma_1 \sigma_2 \quad (26)$$

em que σ_1 e σ_2 são os números de simetria associados às rotações internas sobre ϕ_1 e ϕ_2 , respectivamente, e $E_{tor,j}$ são os autovalores. (2) Os parâmetros do potencial da equação (23) são ajustados utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados. O ajuste é considerado satisfatório quando a função de partição clássica, calculada a partir do ajuste, difere menos que 0,5% dos dados calculados em toda a faixa de temperaturas. A função de partição clássica considera que os momentos de inércia reduzidos, I_1 e I_2 , não variam com a torção, ou seja:

$$Q_*^{cl,tor} = \frac{1}{\sigma_{tor}} \frac{(I_1 I_2)^{1/2}}{2\pi\beta\hbar^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_1 d\phi_2 e^{-\beta V(\phi_1 \phi_2)} \quad (27)$$

A altas temperaturas, as equações (25) e (27) convergem, sendo que esta última substituída pela anterior quando a diferença entre elas for menor que 1%.

Uma expressão mais acurada para a função de partição clássica, comparativamente à equação (27), envolve a consideração dos acoplamentos na energia cinética, além de considerar a dependência do momento de inércia reduzido com a geometria. Isto nos leva a uma expressão do tipo:

$$Q^{cl,tor} = \frac{1}{\sigma_{tor}} \frac{(I_1 I_2)^{1/2}}{2\pi\beta\hbar^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_1 d\phi_2 (\det \mathbf{D})^{1/2} e^{-\beta V(\phi_1 \phi_2)} \quad (28)$$

em que $\mathbf{D}$ é uma matriz quadrada de dimensão igual ao número de torções a serem consideradas. Esse procedimento está implementado seguindo as recomendações de Kilpatrick e Pitzer [128]. A magnitude dos termos fora da diagonal indica a força do acoplamento e, se isso for desprezado, a seguinte expressão pode ser obtida:

$$Q^{cl,tor} = \frac{1}{\sigma_{tor}} \frac{(I_1 I_2)^{1/2}}{2\pi\beta\hbar^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_1 d\phi_2 (I_1(\phi_1) I_2(\phi_2))^{1/2} e^{-\beta V(\phi_1 \phi_2)} \quad (29)$$

Levando em conta essas considerações, a função de partição torcional bidimensional não-

separável final (2D-NS) acaba sendo escrita como a função de partição clássica (equação 27) corrigida pelas contribuições quânticas:

$$Q_{tor}^{2D-NS} = \frac{Q_{tor}^{NSTES}}{Q_{cl,tor}^*} Q_{cl,tor} \quad (30)$$

Súmula Curricular

Dados Pessoais

Nome: Tiago Vinicius Alves

Data e Local de Nascimento: 29/01/1983 - Cambé - Paraná.

Educação

- Colégio Nossa Senhora Auxiliadora, Ensino Fundamental, Cambé - PR, 1997.
- Colégio Estadual Érico Veríssimo, Ensino Médio, Cambé - PR, 2000.
- Universidade Estadual de Londrina, Graduação em Licenciatura em Química, Londrina - PR, 2005.
- Universidade de São Paulo, Mestrado em Química, São Paulo - SP, 2008. Título da Dissertação: Estudo Teórico da Reação do Radical Metila com Nitrogênio Atômico (4S): Aspectos Estruturais, Energéticos, Espectroscópicos e Cinéticos.
- Universidade de São Paulo, Doutorado em Química, São Paulo - SP, 2013. Título da Tese: Explorando Aspectos Energéticos, Estruturais e Cinéticos de Espécies Químicas Utilizando Abordagens Altamente Correlacionadas.

Formação Complementar

- Vibros I - Curso de Espectroscopia Vibracional "Prof. Oswaldo Sala". Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006.

- 6th MOLCAS Workshop. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Brasil, 2010.
- Estágio de Doutorado, Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS), Universidade Santiago de Compostela, Espanha, 2012. Período: 04/2012 a 06/2012

Congressos e Simpósios

- 8th Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy, Punta del Tralca, Chile, 2012.
- II Congresso do Instituto de Química, Guarujá, São Paulo, 2012.
- World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Santiago de Compostela, Espanha, 2011.
- XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Ouro Preto, Brasil, 2011.
- II Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2010.
- 33a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2010.
- Congress of theoretical Chemists of Latim Expression (QUITEL), Anglet, França, 2010.
- 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, Brasil, 2009.
- I Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2009.
- XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas, Brasil, 2009.
- 31a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2008.

- XVI Encontro de Química da Região Sul, Blumenau, Brasil, 2008.
- XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas, Brasil, 2007.
- XX Semana da Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Brasil, 2005.
- XXII SEURS - Seminário de Extensão Universidade da Região Sul, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Brasil, 2004.
- XVIII Semana da Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Brasil, 2002.

Ocupação

- Bolsista de Mestrado, CNPq, 03/2006 a 03/2008.
- Bolsista de Doutorado, FAPESP, 12/2009 a 12/2012.

Artigos Publicados

1. **T. V. Alves**, W. Hermoso, F. R. Ornellas e P. H. C. Camargo, On the optical properties of copper nanocubes as a function of the edge length as modeled by the discrete dipole approximation. *Chem. Phys. Lett.* **544**, 64 (2012).
2. W. Hermoso, **T. V. Alves**, F. R. Ornellas e P. H. C. Camargo, Comparative study on the far-field spectra and near-field amplitudes for silver and gold nanocubes irradiated at 514, 633 and 785 nm as a function of the edge length. *The Eur. Phys. J. D* **66**, 135 (2012).
3. A. G. S. de Oliveira-Filho, **T. V. Alves**, V. W. Ribas, L. F. A. Ferrão, O. Roberto-Neto, F. B. C. Machado e F. R. Ornellas, A CASSCF/MRCI study of the low-lying electronic states of the BeS molecule. *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 1694 (2011).
4. **T. V. Alves**, W. Hermoso, K. Franzreb e F. R. Ornellas, Calcium-containing diatomic dications in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18297 (2011).

5. **T. V. Alves**, Y. A. Aoto e F. R. Ornellas, Structural and spectroscopic properties of the diazocarbene radical (CNN) and its ions CNN^+ and CNN^- : a high-level theoretical investigation. *Mol. Phys.* **108**, 2061 (2010).
6. **T. V. Alves**, W. Hermoso e F. R. Ornellas, The low-lying electronic states of BeAs: a first principles characterization. *Theor. Chem. Acc.* **127**, 383 (2010).
7. **T. V. Alves**, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, The reaction of methyl radical with nitrogen atom on the triplet potential energy surface: A CCSD(T)/CBS characterization. *Chem. Phys. Lett.* **457**, 36 (2008).

Artigos Submetidos

1. **T. V. Alves**, O. Roberto-Neto e F. R. Ornellas, Direct dynamics calculations of kinetic isotope effects for the $\text{CH}_4 + \text{S}(^2\text{S}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HS}$ abstraction reaction. *Theor. Chem. Acc.* submetido em (2013).
2. W. Hermoso, **T. V. Alves**, F. R. Ornellas e P. H. C. Camargo, Modeling the Optical Properties of Triangular Metal Nanoprisms: Effect of Size, Composition, and Excitation Wavelength. *Chem. Phys.*, submetido em (2013).

Resumos em Congressos

1. **T. V. Alves** e F. R. Ornellas, Application of Explicitly Correlated Coupled-Cluster to Obtain Energetic, Structural and Spectroscopy Properties of Tricarbon Monoxide. 8th Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy, Punta del Tralca, Chile, 2012.
2. **T. V. Alves** e F. R. Ornellas, Estrutura, Energética e Espectroscopia do Radical C_3O e Seu Ânion: uma abordagem CCSD(T)-F12b. II Congresso do Instituto de Química, Guarujá, São Paulo, 2012.
3. **T. V. Alves** e F. R. Ornellas, Isomers on the $^1[\text{H}_4, \text{C}, \text{S}]$ potential energy surface: A CCSD(T) investigation. World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Santiago de Compostela, Espanha, 2011.

4. L. C. Dias, **T. V. Alves** e F. R. Ornellas, Isomers on the $^1[\text{H}_3, \text{C}, \text{F}]$ potential energy surface: A CCSD(T) investigation. XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Ouro Preto, Brasil, 2011.
5. **T. V. Alves**, W. Hermoso e F. R. Ornellas, Estados Eletrônicos de Mais Baixa Energia da Molécula BeAs. II Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Brasil, 2010.
6. **T. V. Alves**, W. Hermoso e F. R. Ornellas, Estados Eletrônicos de Mais Baixa Energia da Molécula BeAs. 33^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2010.
7. **T. V. Alves**, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, A high level description of ground and excited states of species on the $^2[\text{H}_2, \text{C}, \text{X}]$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}$) potential energy surfaces. Theoretical Chemistry Congress in Latin Language (QUITEL), Anglet, França, 2010.
8. **T. V. Alves**, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, Descrição do estado fundamental e dos estados excitados de menor energia do radical H_2CN . 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, Brasil, 2009.
9. **T. V. Alves**, Y. A. Aoto e F. R. Ornellas, Novos estados eletrônicos excitados do radical CNN: uma descrição MRCI. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, Brasil, 2009.
10. **T. V. Alves**, Y. A. Aoto e F. R. Ornellas, Novos estados eletrônicos excitados do radical CNN: uma descrição MRCI. I Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2009.
11. **T. V. Alves**, Y. A. Aoto e F. R. Ornellas, Aspectos estruturais e energéticos do estado fundamental do radical diazocarbênio. XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas, Brasil, 2009.
12. A. G. S. de Oliveira-Filho, **T. V. Alves** e F. R. Ornellas, Estudo da superfície de

energia potencia do tipo $[H, S_2, Br]$. 31^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2008.

13. **T. V. Alves** e F. R. Ornellas, Estudo Ab Initio dos Isômeros H_2CNN , $HCNNH$ e $CNNH_2$. XVI Encontro de Química da Região Sul, Blumenal, Brasil, 2008.
14. M. S. Juvenal, **T. V. Alves** e F. R. Ornellas, Explorando Espécies Químicas na Superfície de Energia Potencial do tipo $[H, Br, O_2]$ XVI Encontro de Química da Região Sul, Blumenal, Brasil, 2008.
15. **T. V. Alves**, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, Cinética das Reações $CH_2 + NH$ e $HCN + H_2$: um Estudo Qualitativo de Reações na Superfície de Energia Potencial $^3[H_3, C, N]$ XVI Encontro de Química da Região Sul, Blumenal, Brasil, 2008.
16. **T. V. Alves**, A. G. S. de Oliveira-Filho, e F. R. Ornellas, Estudo teórico da reação de $CH_3 + N(^4S)$. XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas, Brasil, 2007.