

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Um estudo teórico da reação do radical  
hidroxila com metanol**

**Daniela Lúcia Ferreira**

JUIZ DE FORA  
SETEMBRO, 2016

# **Um estudo teórico da reação do radical hidroxila com metanol**

DANIELA LÚCIA FERREIRA

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Física  
Mestrado em Física

Orientador: Professor Dr. Maikel Y. Ballester

JUIZ DE FORA  
SETEMBRO, 2016

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira, Daniela Lúcia.

Um estudo teórico da reação do radical hidroxila com metanol / Daniela Lúcia Ferreira. -- 2016.

111 f. : il.

Orientador: MAIKEL YUSAT BALLESTER FURONES

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós Graduação em Física, 2016.

1. Otimização de Geometrias. 2. gráficos energéticos. 3. cinética das reações. I. FURONES, MAIKEL YUSAT BALLESTER, orient. II. Título.

*Minha família, meu apoio, meu porto seguro.*

## Agradecimentos

Este trabalho é fruto de um grande esforço e um enorme desejo de realização pessoal de aprimorar meus conhecimentos. O gosto pelo estudo faz parte do meu ser desde pequena, assim como a paixão pela família, a vontade de ser mãe e esposa. Parecem dois mundos diferentes que não podem ser trilhados em um mesmo momento da vida, mas como toda paixão precisa de muito empenho para ser vivida. Não tenho poupado esforços. Aprendemos um pouco a cada dia, seja na vida pessoal ou científica, e me surpreendo com quanto aprendizado podemos absorver em tão pouco tempo. Para que este trabalho ficasse pronto tive que me dedicar por muitas horas. Horas estas que foram subtraídas das minhas filhas, do meu esposo, dos meus pais que com toda a compreensão do mundo entenderam minha ausência e se desdobraram para preencher minha falta em casa. Não tenho palavras para retribuir tamanho carinho e compreensão com meus próximos.

Aos meus pais agradeço por serem mais que avós, sendo pais das minhas meninas enquanto eu estou fora, a Loren por cuidar tão bem das irmãzinhas na minha ausência, ao Denilson por ser tão carinhoso e compreensivo comigo e com elas. Aos meus irmãos por sempre me ouvirem, mesmo sem entenderem minhas explicações tinham sempre uma frase de apoio e otimismo. Agradeço em especial aos grandes amigos que fiz durante esta caminhada, ao Max, Lucas, Leisa, Isis, Delvany, Wesley, Francisco 1 e 2, Thamiris, Afonso, João Paulo, Lolita, Diogo, Ramon e todos que me rodeiam, muito obrigada pelo apoio em todas as horas, boas ou ruins. Um simples bom dia com sorriso no rosto já faz meu dia se encher de esperança e ter a certeza que será um dia produtivo.

Aos meus mestres Glauco e em especial ao Maikel, agradeço todo o conhecimento a mim oferecido, por ter acreditado em mim, confiado que eu daria conta mesmo tendo uma vida pessoal tão atribulada. Agradeço à minha instituição UFJF, aos órgãos de pesquisa, CNPQ, FAPEMIG, CAPES e FINEP pelo incentivo à pesquisa e apoio financeiro ao projeto. E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, deixo meu muito obrigado.

*A persistência é o caminho do êxito!*

*Charles Chaplin*

## Resumo

O uso de álcoois como combustíveis tem sido considerado uma promissora fonte de energia renovável. Considerável atenção tem sido dada às reações de metanol, uma vez que é um combustível alternativo importante. Nessa dissertação foi feito primeiramente um estudo dos sistemas moleculares que envolvem a reação entre o metanol e o radical hidroxila, otimizando-se as geometrias envolvidas em diferentes níveis teóricos como o *Density Functional Theory* (DFT), *Hartree Fock* (HF) e *Coupled Cluster* (CCSD(T)) calculados pelo MOLPRO [1]. A partir destes resultados foram construídos gráficos energéticos, que caracterizam a superfície de energia potencial de forma não-analítica. Utilizou-se métodos clássicos no estudo da dinâmica de reações químicas, gerando condições iniciais pelo método *Quasiclassical Trajectory* (QCT), em seguida, passamos ao estudo de trajetórias *on-the-fly*, que possui um custo computacional muito elevado inviabilizando um estudo estatístico das velocidades de reação. A partir daí, os procedimentos para calcular as constantes de velocidade em função das propriedades moleculares teóricas passou a ser investigado usando o pressuposto fundamental de que o perfil da reação pode ser descrito a um nível teórico pela Teoria do Estado de Transição (TST) usando-se para isto o programa *kcvt* [28]. Obtivemos as geometrias otimizadas, os gráficos energéticos de todos os pontos das reações  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$  nos níveis DFT - funcional B3LYP, HF e CCSD(T), assim como as constantes de velocidade canônica para uma faixa de temperatura de 120K a 3000k.

**Palavras-chave:** Otimização de Geometrias, gráficos energéticos, cinética das reações.

# Abstract

The use of alcohol as fuel has been considered a promising source of renewable energy. Considerable attention has been given to the reactions of methanol, since it is an important alternative fuel. In this dissertation, firstly it was studied molecular systems involving the reaction between methanol and the hydroxyl radical, optimizing the geometries involved in different theoretical levels like *Density Functional Theory* (DFT), *Hartree Fock* (HF) and *Coupled Cluster* (CCSD(T)) calculated by MOLPRO [1]. From these results it were built energy graphics that characterize the potential energy surface which is not analytical. We used standard methods to study the dynamics of chemical reactions, generating initial conditions by *Quasiclassical Trajectory* (QCT) method, passing to the study of trajectories on-the-fly, which has a very high computational cost invalidating a statistical study of reaction rates. Thereafter, the procedures to calculate the rate constants on the basis of theoretical molecular properties has been investigated using the fundamental assumption that the profile of the reaction can be described in a theoretical level by The Theory of State Transition (TST) using- to this the kcvt program [28]. We obtained the optimized geometries, the energy graphs of all the points of the reactions  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$  and  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow +\text{H}_2\text{OCH}_3\text{O}$  in the DFT-BHLYP, HF and CCSD (T) levels, as well as the canonical rates constants for a temperature range from 120K to 3000K.

**Keywords:** Geometry optimization, energy graphs kinetic reactions.



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>7</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>10</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>11</b>
<b>2 Metodologia</b>	<b>15</b>
2.1 Aproximação <i>Born-Oppenheimer</i>	15
2.2 Cálculos <i>ab initio</i>	18
2.3 Método <i>Hartree Fock</i> (HF)	19
2.4 Método <i>Coupled Cluster</i> (CC)	21
2.5 Método <i>Density Functional Theory</i> (DFT)	23
2.5.1 Teorema de <i>Hohenberg Kohn</i>	25
2.5.2 Teoria <i>Kohn-Sham</i> (KS)	27
2.5.3 Tipos de Funcionais	30
2.6 Conjunto de base	32
2.7 Dinâmica	33
2.7.1 QCT - <i>Quasiclassical Trajectory</i>	34
2.7.2 Dinâmica <i>on-the-fly</i>	40
2.7.3 TST - <i>Transition-State Theory</i>	40
<b>3 Resultados e Discussões</b>	<b>51</b>
3.1 Caracterização dos pontos de mínimo e de sela:	51
3.1.1 Sistema molecular $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ :	52
3.1.2 Geometria do primeiro mínimo:	53
3.1.3 Geometria do TS1:	56
3.1.4 Geometria do mínimo $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ :	59
3.1.5 Geometria do TS2:	62
3.1.6 Geometria do mínimo $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ :	65
3.2 Gráficos Energéticos	69
3.3 Cálculos QCT e Dinâmica	81
3.3.1 <i>Quasiclassical Trajectory</i> (QCT)	81
3.3.2 <i>Dinâmica on-the-fly</i>	81
3.3.3 <i>Teoria do Estado de Transição</i> (TST)	85
3.4 Dados de artigos de referência em comparação com dados desta dissertação:	96
<b>4 Conclusão</b>	<b>102</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>105</b>

## Lista de Figuras

2.1	Curva de Energia potencial para reação com transição de estado contendo uma transição de estado no topo da barreira $\Delta S$ , referência [41], página 4.	44
3.1	Geometria otimizada para configuração do metanol $\text{CH}_3\text{OH}$ com o radical hidroxila $\text{OH}$ sem interação. Nível de cálculo: DFT funcional BHLYP, base vdz. . . . .	52
3.2	Sistema molecular, orbitais Homo, $\text{CH}_3\text{OH}$ e $\text{OH}$ sem interação, nível de cálculo: DFT funcional BHLYP, base vdz. . . . .	52
3.3	Método DFT, funcionais respectivamente B3LYP, BHLYP e M06 ambos na base vdz. Ângulo $\text{C}\hat{\text{O}}\text{H}$ 106.6, 107.4, 111.3 em Graus, e distâncias dadas em Å. . . . .	54
3.4	Orbital Homo no Nível de cálculo: DFT, BHLYP, base vdz . . . . .	54
3.5	Método HF, e CCSD(T) ambos na base vdz. Ângulo $\text{C}\hat{\text{O}}\text{H}$ 114.6 e 104.2 em Graus respectivamente, e distâncias dadas em Å. . . . .	55
3.6	TS1 no nível de cálculo: DFT, funcionais respectivamente B3LYP, BHLYP e M06 ambos na base vdz. Ângulo $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$ 94.2, 94.6, 97.9 em G., respectivamente, e distâncias dadas em Å. . . . .	57
3.7	Orbitais TS1 no nível de cálculo: DFT, funcional B3LYP e BHLYP respectivamente, sendo do M06 aparentemente os mesmos do B3LYP, ambos na base vdz. . . . .	57
3.8	TS1 no nível de cálculo: HF e CCSD(T) ambos na base vdz. Ângulo $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$ 98.5, 97.7 em G., respectivamente, e distâncias dadas em Å. . . . .	58
3.9	Sistema molecular $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ nível de calculo DFT, funcionais respectivamente B3LYP, BHLYP e M06 ambos na base vdz. Distâncias dadas em Å. . . . .	60
3.10	Orbitais nível de calculo: DFT, funcional BHLYP, base vdz. . . . .	60
3.11	Sistema molecular $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ nível de calculo HF e CCSD(T) ambos na base vdz. Distâncias dadas em Å. . . . .	60
3.12	TS2 nível de calculo: DFT funcionais respectivamente B3LYP, BHLYP e M06 ambos na base vdz. Ângulo $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$ 107.0, 101.6, 95.5 em G., e distâncias dadas em Å. . . . .	62
3.13	Orbitais TS2 nível de cálculo: DFT, funcional BHLYP, base vdz. . . . .	63
3.14	TS2 nível de calculo: HF e CCSD(T) ambos na base vdz. Ângulo $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$ 96.7, 104.4, em G., e distâncias dadas em Å. . . . .	63
3.15	Sistema molecular nível de cálculo: DFT,funcionais respectivamente B3LYP, BHLYP e M06, base vdz. Distâncias dadas em Å. . . . .	65
3.16	Orbitais nível de cálculo: DFT,funcional BHLYP, base vdz. . . . .	65
3.17	Sistema molecular nível de calculo: HF e CCSD(T) base vdz. Distâncias dadas em Å. . . . .	66
3.18	Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional B3LYP, base vdz, sem correção de ZPE. . . . .	69
3.19	Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional B3LYP, base vdz, com correção de ZPE. . . . .	70
3.20	Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional BHLYP, base vdz, sem correção de ZPE. . . . .	71

3.21	Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional BHLYP, base vdz, com correção de ZPE. . . . .	72
3.22	Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional M06, base vdz, sem correção de ZPE. . . . .	73
3.23	Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional M06, base vdz, com correção de ZPE. . . . .	74
3.24	Gráfico Energético com nível de cálculo: HF, base vdz, sem correção de ZPE. . . . .	76
3.25	Gráfico Energético com nível de cálculo: HF, base vdz, com correção de ZPE. . . . .	77
3.26	Gráfico Energético com nível de cálculo: CCSD(T), base vdz, sem correção de ZPE. . . . .	78
3.27	Gráfico Energético com nível de cálculo: CCSD(T), base vdz, com correção de ZPE. . . . .	79
3.28	Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional BHLYP, HF e CCSD(T), base vdz, com correção de ZPE . . . . .	80
3.29	Geometria de partida da trajetória, Gráfico de Distância por Tempo em relação a todas as configurações possíveis do OH, em unidades atômicas, trajetória com energia vibracional adicionada ao modo de frequência $336.79\text{ cm}^{-1}$ do $\text{CH}_3\text{OH}$ , energia translacional de $16\text{ kcal/mol}$ e temperatura de $298\text{ kelvin}$ , geometria final da trajetória. . . . .	84
3.30	Gráfico de Distância por Tempo em relação a todas as configurações possíveis do OH, em unidades atômicas, trajetória com energia vibracional adicionada ao modo de frequência $1105,64\text{ cm}^{-1}$ do $\text{CH}_3\text{OH}$ , energia translacional de $16\text{ kcal/mol}$ e temperatura de $8000\text{ kelvin}$ . . . . .	84
3.31	Geometria de partida da trajetória e geometria final da trajetória. . . . .	85
3.32	Gráfico de Constante de Velocidade em $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reações para os TS1 no nível de cálculo DFT funcional BHLYP. . . . .	87
3.33	Gráfico de Constante de Velocidade em $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reações para os TS2 no nível de cálculo DFT funcional BHLYP. . . . .	89
3.34	Gráfico de Constante de Velocidade em $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reações para os TS1 no nível de cálculo HF. . . . .	90
3.35	Gráfico de Constante de Velocidade em $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reações para os TS2 no nível de cálculo HF. . . . .	92
3.36	Gráfico de Constante de Velocidade em $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reações para o TS1 no nível de cálculo CCSD(T). . . . .	93
3.37	Gráfico de Constante de Velocidade em $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reação para os TS2 no nível de cálculo CCSD(T). . . . .	94
3.38	Gráfico de constantes de velocidades no nível de cálculo CCSD(T) obtidos neste presente estudo, curvas azul, preta e vermelha, juntamente com dados obtidos na referência [43], curva laranja, para a reação $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	97

3.39	Gráfico de constantes de velocidades no nível de cálculo CCSD(T) obtidos neste presente estudo, curvas azul, preta e vermelha, juntamente com dados obtidos na referência [43], curva laranja, para a reação $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	98
3.40	Superfície de energia potencial da reação $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$ calculada com nível CCSD(T)/6-311 + G(3df,2p)//MP2/6-311 + G(3df,2p) pelo artigo S. Xu, M. C. Lin [43]. . . . .	99
3.41	A dependência da temperatura do coeficiente K1 de velocidade para a reação de radicais OH, com metanol, representados graficamente na forma de <i>Arrhenius</i> em conjunto com um cálculo teórico. Os dados acima de 200 K são tomados a partir de uma amostra representativa dos dados da literatura. Gráfico obtido na referência [44] onde são especificados as demais referências. . . . .	100

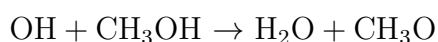
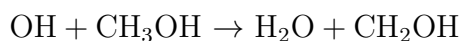
## Lista de Tabelas

3.1	Energias em $kcal/mol$ para o ponto zero do gráfico energético nos diferentes níveis de cálculo. . . . .	53
3.2	Nível de cálculo, energia e coordenadas que diferenciam o Primeiro Mínimo. . . . .	55
3.3	18 frequências positivas em $cm^{-1}$ que caracterizam o primeiro mínimo nos níveis de cálculo DFT, funcionais B3LYP, B3LYP e M06, assim como HF, CCSD(T) e artigo de referência [43]. . . . .	56
3.4	Nível de cálculo, energia e frequência do TS1. . . . .	58
3.5	17 frequências positivas e uma imaginária em $cm^{-1}$ que caracterizam o ponto de sela TS1 nos níveis de cálculo DFT, funcionais B3LYP, B3LYP e M06, assim como HF, CCSD(T) e artigo de referência [43]. . . . .	59
3.6	Nível de cálculo, energia corrigida com ZPE e distância em Å. . . . .	61
3.7	18 frequências positivas em $cm^{-1}$ que caracterizam o mínimo $CH_2OH+H_2O$ nos níveis de cálculo DFT, funcionais B3LYP, B3LYP e M06, assim como HF, CCSD(T) e artigo de referência [43]. . . . .	61
3.8	Nível de cálculo, energia corrigida com ZPE e distância em Å. . . . .	63
3.9	17 frequências positivas e uma imaginária em $cm^{-1}$ que caracterizam o ponto de sela TS2 nos níveis de cálculo DFT, funcionais B3LYP, B3LYP e M06, assim como HF, CCSD(T) e artigo de referência [43]. . . . .	64
3.10	Nível de cálculo, energia corrigida com ZPE e distância em Å. . . . .	66
3.11	18 frequências positivas em $cm^{-1}$ que caracterizam o mínimo $CH_3O+H_2O$ nos níveis de cálculo DFT, funcionais B3LYP, B3LYP e M06, assim como HF, CCSD(T) e artigo de referência [43]. . . . .	67
3.12	Variação de Energia dados em $kcal/mol$ : . . . . .	75
3.13	Variação de Energia em $kcal/mol$ : . . . . .	79
3.14	Valores de Energia do ponto zero para 10 trajetórias, calculadas no programa que gera condições iniciais fornecidas por Daniela e colaboradores e pelo MOLPRO, em $kcal/mol$ : . . . . .	82
3.15	Nível de cálculo, energia de ativação dada a partir do gráfico energético e dada pela equação da constante de velocidade de <i>Arrhenius</i> . . . . .	95
3.16	Nível de cálculo, energia de ativação dada a partir do gráfico energético e dada pela equação da constante de velocidade de <i>Arrhenius</i> . . . . .	95

# 1 Introdução

O metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) é bastante utilizado nas indústrias químicas, pois ele é um importante solvente industrial, apresentando grande eficiência no processo de dissolução de alguns sais. Também é utilizado em estudos bioquímicos [2] e de fungitoxicidade [3], podendo ainda ser empregado na fabricação de plástico, preparo de vitaminas e hormônios, solvente em reações farmacológicas [4], produção de biodiesel, combustível, entre outros.

Com um foco crescente na comunidade de combustão para o desenvolvimento de fontes renováveis de combustível e redução de emissões de poluentes, tem-se o interesse no estudo do metanol tanto como combustível puro como um aditivo de combustíveis [5, 6]. De particular importância é a reação de metanol com o radical hidroxila ( $\text{OH}$ ), uma vez que esta é uma via de reação dominante na oxidação de metanol em altas temperaturas [8, 9, 10]. Além de estar presente na troposfera da terra, ele é encontrado em ambientes de baixa temperatura como o meio interestelar (ISM) e nas nuvens moleculares densas de regiões de formação de estrelas [11], onde ele é removido principalmente através das reações com radicais  $\text{OH}$ , tais como:



Toda essa aplicabilidade, decorrentes das propriedades que envolvem este sistema molecular, carrega grandes desafios para o estudo teórico da reação. Para tanto determina-se as propriedades eletrônicas do sistema molecular em questão, o que requer o cálculo da energia total de acordo com os princípios da mecânica quântica, em seguida, a minimização da mesma com relação as coordenadas dos núcleos. Isto pode ser feito usando-se uma aproximação que envolve o tratamento separado dos núcleos e elétrons de um sistema, a aproximação *Born Oppenheimer* [12].

Gera-se os pontos de mínimo e de sela da reação do radical hidroxila  $\text{OH}$  com o metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ , obtendo os gráficos energéticos destes pontos otimizados assim como os gráficos energéticos com correção da energia do ponto zero (ZPE), para o nível de cálculo DFT (*Density Functional Theory*) [12, 13] nos funcionais híbridos B3LYP [14, 15],

BHLYP [16] e M06 [16], assim como o nível HF *Hartee Fock* [17, 18] e o nível CCSD(T) *Coupled Cluster* [19], todos no conjunto de base VDZ [20]. A partir destes resultados calcula-se as variações das energias entre os reagentes e produtos (entalpias) para cada configuração energética no nível DFT e compara-se com o valor teórico fornecido pelo NIST (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia) obtendo-se o funcional mais adequado ao nosso estudo.

A partir deste estudo, constrói-se gráficos energéticos com pontos de mínimo e de sela da reação. O estudo agora será do movimento dos núcleos em cima da superfície de energia potencial, neste caso, uma superfície não representada analiticamente. Pode-se utilizar métodos clássicos no estudo da dinâmica de reações químicas, como são equações clássicas precisa-se de condições iniciais.

Utilizou-se o *Método QCT* [21, 22, 23] e um programa para gerar as condições iniciais, a princípio, no nível DFT, com o funcional BHLYP, adotado com o resultado do estudo anterior, base vdz. Verificado que estas condições iniciais estavam apropriadas, iniciou-se o estudo com a dinâmica *on-the-fly* [27] que é um método de encontrar a energia e o gradiente passo a passo. Nesta dinâmica não tem-se a superfície de energia potencial representada analiticamente. Realizou-se cálculos com intervalo de tempo de 10 unidades atômicas (aproximadamente 0,5 fs) que é um tempo que garante a conservação da energia. O custo computacional para este estudo é muito grande o que requer muito tempo para que possamos obter um estudo estatístico satisfatório. Construiu-se gráficos de trajetórias no tempo, que a princípio ficaram confinadas num poço potencial com geometria próxima a do primeiro mínimo.

Para que fosse realizado um estudo das propriedades cinéticas da reação, passou-se então a utilizar a *Transition State Theory* - (TST) [24, 25]. Na TST, para que a reação aconteça, o sistema molecular tem que ter energia suficiente para sair da posição de primeiro mínimo e atravessar a barreira de ativação, ou seja, passar pelo ponto de sela. Construiu-se os gráficos da velocidade de reação para cada nível de cálculo estudado.

Para os cálculos de velocidade de reação na Teoria do Estado de Transição utilizou-se o programa Kcvt [28]. Calculou-se os coeficientes de velocidade pela teoria de estado de transição convencional, considerando as reações  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$  e

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$  isoladamente e depois somamos os coeficientes de velocidade, como se faz em um mecanismo de reações paralelas.

Utilizou-se para aproximar os efeitos de tunelamento em TST convencional os métodos de *Wigner* [29], onde o potencial ao longo do trajeto mínimo de energia na vizinhança do ponto de sela é aproximado como uma parábola truncada. E ainda, *Skodje* e *Truhlar* [29], método aplicável a barreiras não simétricas e útil para barreiras com outras formas parabólicas.

Obteve-se os pontos de mínimo e de sela otimizados em diferentes níveis de cálculo, incluindo CCSD(T), que se sobrepõem aos valores da literatura. Fez-se o estudo de Trajetórias quase-clássicas onde verificamos que o radical hidroxila OH se aproxima do metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  e depois se afastam caracterizando que a geometria não conseguiu ultrapassar a barreira de energia potencial imposta pelo TS. Obteve-se as constantes de velocidade variacional canônica para a faixa de temperatura de  $120k$  a  $3000k$ . Estes resultados foram comparados com outros artigos citados ao longo do texto.

No artigo [43] as constantes de velocidade para todos os canais do produto foram calculados utilizando TST variacional e teoria RRKM pelo Código Variflex [53] com base nos parâmetros moleculares, incluindo as geometrias, frequências vibratórias e constantes rotacionais calculado no nível MP2 / 6-311 + G (3df, 2p) e PES calculado no nível CCSD (T) / 6-311 + G (3df, 2p). As constantes de velocidade totais e individuais, e proporções do produto de ramificação para as reações foram computados no intervalo de temperatura  $200K - 3000K$  com a teoria variacional do estado de transição, incluindo os efeitos de múltiplas reflexões acima dos poços de seus complexos pré-reação, tunelamento quântico-mecânico e impediu rotações internas.

No artigo [44] a metodologia é experimental e está descrita em detalhe na referência [55], utiliza-se o esquema da superfície de energia potencial para a reação entre OH e metanol com base nos cálculos de *Xu e Lin* [43] com todas as energias dada em  $Kcal/mol$  em relação aos reagentes. o autor usa o fato da temperatura ser controlada pela energia de ligação do complexo e a taxa de tunelamento através da barreira de abstração.

No artigo [47] um estudo com tubo de choque de  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$  com OH utilizando absorção de laser. O coeficiente de velocidade para a reação do metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) com



o radical hidroxila (OH) foi determinada em experiências de onda de choque refletida a temperaturas de  $961K$  a  $1231K$  e pressões de  $1.18atm$  a  $1.48atm$ . Os dados atuais foram combinados com dados de temperatura mais baixas de *Hess e Tully* [9], *Jimenez* [54], e *Dillon* [10] e se encaixam com uma expressão de *Arrhenius* de três parâmetros em toda a gama de temperatura experimental combinados.

No artigo [46]. foi realizado um estudo experimental onde a constante de velocidade da reação entre o metanol e o radical hidroxila foi estudado na faixa de temperatura de  $56K$  a  $202K$ . Esta reação mostra um comportamento anormal, em que a constante de velocidade aumenta dramaticamente a baixas temperaturas. O aumento dramático da constante de velocidade foi modelado semi-quantitativamente por *Shannon* [44] usando teoria estatística. Um aumento da vida útil do complexo pré reação a baixa temperatura seguido por tunelamento quântico foi usado para explicar o aumento da constante de velocidade na mudança para o produto  $CH_3O$  formado por cima da barreira superior. Um estudo completo desta reação ao longo de toda a faixa de temperaturas continua é um verdadeiro desafio para a teoria.

A dissertação está dividida principalmente em duas partes, a primeira, seção 2, onde são apresentados métodos teóricos que fundamentam os estudos realizados e a segunda parte, seção 3, onde se discutem os resultados dos sistemas estudados.

## 2 Metodologia

Neste capítulo serão apresentadas as principais ideias relacionadas com a metodologia utilizada no estudo de um sistema molecular dentro da aproximação de *Born-Oppenheimer* [12], assim como os níveis de cálculo utilizados e teorias necessárias para o estudo dinâmico do sistema molecular, incluindo QCT (*Quasiclassical Trajectory*) [21, 22, 23] e TST (*Transition State Theory*) [24, 25]. Discussões detalhadas das metodologias apresentadas neste estudo podem ser encontradas nas referências citadas ao longo do trabalho.

### 2.1 Aproximação *Born-Oppenheimer*

A função de estado é obtida a partir da equação de *Schrödinger*, que na forma não relativista e independente do tempo é dada a seguir:

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.1)$$

onde  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  representam as coordenadas eletrônicas e nucleares respectivamente. Uma das aproximações fundamentais da mecânica quântica é o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear, conhecida como aproximação de *Born-Oppenheimer* [12].

Segundo a referência [12] o operador Hamiltoniano total pode ser escrito como a soma das energias cinética e potencial dos núcleos e elétrons

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

Este Hamiltoniano contém a energia cinética nuclear  $T_N$ , a energia cinética do elétron  $T_e$ , a atração Coulombiana dos elétrons e núcleos  $V_{eN}$ , a repulsão coulombiana elétron-elétron  $V_{ee}$  e nuclear-nuclear  $V_{NN}$ .

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.3)$$

Seguir-se-á usando unidades atômicas, no qual  $e = \hbar = m_e = 1$  e a unidade de comprimento é o raio de *Bohr*. Os núcleos são representados por  $\alpha$  e  $\beta$  e os elétrons por  $i$  e  $j$ .  $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|$  e  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  representa a distância entre cada par núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente.

As massas dos núcleos são muito maiores do que a massa dos elétrons o que indica que os elétrons vão se mover muito mais rápido do que os núcleos atômicos, podendo-se considerar que os elétrons vão se mover enquanto os núcleos atômicos permanecem fixos. Assim, é possível tratar apenas do problema eletrônico considerando os núcleos fixos:

$$\hat{H}_e \phi(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon_n(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.4)$$

onde  $(\vec{r}; \vec{R})$  significa que tanto a função de onda quanto o Hamiltoniano eletrônico dependem parametricamente de  $\vec{R}$ ,  $\phi(\vec{r}; \vec{R})$  e  $\epsilon_n(\vec{R})$  são as autofunções e os autovalores do Hamiltoniano eletrônico (2.4) e  $\hat{H}_e$  representa o Hamiltoniano puramente eletrônico definido por:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.5)$$

para que

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_e \quad (2.6)$$

As coordenadas nucleares são fixas, mas as energias eletrônicas  $\epsilon_n(\vec{R})$  são diferentes para diferentes posições dos núcleos. Considerando  $\hat{T}_N$  como uma perturbação no Hamiltoniano (2.6) as funções de onda  $\phi_n(\vec{r}; \vec{R})$  formam um conjunto base útil para a função de onda total.

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.7)$$

Os coeficientes  $\chi_i(\vec{r})$  devem ser funções das coordenadas nucleares e  $\phi_i(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda nuclear na representação adiabática. Para encontrar esses coeficientes substituímos (2.7) em (2.1):

$$(\hat{T}_N + \hat{H}_e) \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

Tomando os operadores dentro da soma do lado esquerdo desta equação e separando as variáveis  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  para maior clareza a partir das funções de onda temos:

$$\sum_{i=0}^{\infty} \left[ \sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \hat{H}_e \right] \chi_i \phi_i = E \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i \phi_i \quad (2.9)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} \left[ \sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha (\phi_i \nabla_\alpha \chi_i + \chi_i \nabla_\alpha \phi_i + \chi_i \hat{H}_e \phi_i) \right] = E \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i \phi_i \quad (2.10)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} \left\{ \sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2M_\alpha} \left[ \phi_i (\nabla_\alpha^2 \chi_i) + 2(\nabla_\alpha \chi_i)(\nabla_\alpha \phi_i) + \chi_i (\nabla_\alpha^2 \phi_i) \right] + \chi_i E_i \phi_i \right\} = E \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i \phi_i \quad (2.11)$$

Multiplicando a equação (2.11) por  $\phi_j^*$  e integrando sobre as coordenadas eletrônicas (sendo as diferentes autofunções ortogonais) encontramos:

$$\sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \chi_j + E_j(\vec{R}) \chi_j - \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \times \{ 2\langle \phi_j | \nabla_\alpha | \phi_i \rangle (\nabla_\alpha \chi_i) + \langle \phi_j | \nabla_\alpha^2 | \phi_i \rangle \chi_i \} = E \chi_j \quad (2.12)$$

Usando-se a matriz inteira, que aparece no termo entre chaves, temos uma aproximação não adiabática. Quando consideramos os núcleos em repouso, a matriz deve ser diagonalizada, uma vez que as massas nucleares são grandes em relação a massa dos elétrons, temos então uma aproximação adiabática. Para a aproximação *Born-Oppenheimer* (BO), negligenciamos os termos entre chaves.

Considerando os termos restantes na equação (2.12) temos para cada estado eletrô-

nico:

$$\hat{H}_{nuc}\chi_j = \left[ \sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + E_j(\vec{R}) \right] \chi_j(\vec{R}) = E\chi_j(\vec{R}) \quad (2.13)$$

que são reconhecidos como equação nuclear de *Schrodinger*. A Hamiltoniana para o movimento nuclear é apenas a soma do operador energia cinética e a energia potencial,  $E_j(\vec{R})$  é a energia eletrônica total para o estado eletrônico j. Assumindo que  $E_j(\vec{R})$  refere-se a energia potencial de qualquer estado eletrônico de interesse frequentemente dado pelo símbolo  $V(\vec{R})$ .

Em termos qualitativos, chegamos a equação (2.13) porque os núcleos são milhares de vezes mais massivos do que os elétrons, e portanto, movem-se muito mais lentamente, a velocidade dos processos envolvidos nessa reação são muito mais rápidos que a vibração nuclear o que nos fornece uma aproximação favorável para tratar os movimentos nucleares e eletrônicos separadamente, de modo que os núcleos se movem num potencial médio, enquanto os elétrons se movem e torno de núcleos estacionários. A energia de cada estado eletrônico é uma função da posição dos núcleos.

## 2.2 Cálculos *ab initio*

Num sistema molecular formado por  $n_e$  elétrons e  $N$  núcleos, o Hamiltoniano eletrônico numa configuração nuclear fixa pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_e = \sum_i \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \right\} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.14)$$

O primeiro termo representa o Hamiltoniano de um elétron, o segundo e o terceiro são as interações elétron-elétron e núcleo-núcleo.

Assim a equação (2.4) do movimento dos elétrons fica da seguinte forma:

$$\left\{ \sum_i \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \right] + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \right\} \phi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \phi_n(\vec{r}) \quad (2.15)$$

A solução da equação (2.15) é normalmente chamada de cálculo *ab initio* [26]. A sua resolução para sistemas moleculares necessita de métodos aproximados, alguns dos

quais serão discutidos nas próximas seções.

## 2.3 Método *Hartree Fock* (HF)

Um dos métodos mais simples para resolver aproximadamente a equação de *Schrodinger* eletrônica para sistemas moleculares a partir de primeiros princípios *ab initio*, é o método *Hartree-Fock* [17, 18] partindo da aproximação de partículas independentes, onde, a função de onda é representada pelo produto de funções, chamadas de spins-orbitais moleculares ( $\chi$ ). Essa função de onda denominada produto de *Hartree* tem que cumprir o princípio da antissimetria, o que significa que a função de onda muda de sinal se houver troca das coordenadas de dois desses elétrons, garantindo que o princípio da exclusão de *Pauli* seja obedecido.

A antissimetria é uma característica dos determinantes, com isso, *Fock* e *Slater* [30] propuseram expandir a função de onda num conjunto completo de funções conhecidas como determinantes de *Slater*, conforme equação a seguir:

$$\Phi_o = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_1(2) & \dots & \chi_1(n) \\ \chi_2(1) & \chi_2(2) & \dots & \chi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_N(1) & \chi_N(2) & \dots & \chi_N(n) \end{vmatrix}$$

onde o fator  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é uma constante de normalização para  $\Phi_o$ , admitindo  $\chi^s$  como ortonormais. Substitui-se o problema de encontrar uma função de onda dependente das coordenadas de N elétrons pelo problema de se achar N funções de onda de um elétron (os spins-orbitais moleculares) usando aproximação do determinante único. Na abordagem *Hartree Fock* [18], a função de onda é descrita como um produto antissimetrizado de spins-orbitais.

Considerando um conjunto de spins-orbitais  $\chi_a$ , deve ser encontrada a função de *Hartree-Fock* que define o conjunto de spins-orbitais dada na seguinte forma:

$$\hat{F}(i)\chi_a(i) = \varepsilon_a\chi_a(i) \quad (2.16)$$

onde  $\hat{F}(i)$  é o operador de *Fock* [12] que é definido como a soma do potencial eletrônico efetivo com o operador Hamiltoniano de um elétron dado por:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^{n_e} [2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)] \quad (2.17)$$

onde  $\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$  é o operador que representa a energia cinética e potencial de atração entre o núcleo e o elétron  $i$ , e  $\varepsilon_a$  é a energia orbital do spin-orbital  $\chi_a$ . As interações elétron-elétron estão representados pelos termos que envolvem somatórias sobre  $i$  sendo o primeiro destes o operador Coulombiano ( $\hat{J}_j$ ) e o segundo o operador de troca  $\hat{K}_j$ .

Partindo do princípio variacional, minimiza-se a energia do determinante único obtendo os elementos da matriz de *Fock* pelo método dos multiplicadores de *Lagrange*, levando a um valor mínimo de energia. Com a diagonalização da matriz de *Fock*, obtém-se o único conjunto de spins-orbitais  $\chi_a$  que satisfaz a função de autovalores  $f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle$  denominados orbitais canônicos.

A equação é resolvida de modo iterativo, através de ciclos auto consistentes (*SCF*) - *Self Consistent Field*, e o cálculo se finaliza quando a diferença entre a energia de uma iteração para a outra se mantém dentro de um limite pré estabelecido.

Como a solução exata desta equação é possível somente para átomos, introduz-se um conjunto de funções base para a expansão dos spins-orbitais, e com a aproximação do conjunto base e o princípio *Hartree-Fock* os spins-orbitais se aproximam dos spins-orbitais *Hartree-Fock* "exatos". É como se cada partícula estivesse em um campo médio e não possuísse a contribuição de como a interação entre os elétrons altera a sua energia cinética. Essa contribuição é chamada de energia de correlação.

É comum a utilização do método de *Hartree-Fock* para estimar a energia de correlação quando se conhece a energia exata do sistema, através da diferença entre a energia de *Hartree-Fock* e a energia exata, ou seja,

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.18)$$

Para estudar reações químicas com precisão, é necessário recuperar a maior parte

dessa energia de correlação.

Um método utilizado neste estudo para inclusão de efeitos de correlação de elétrons foi o *Coupled Cluster* (CC).

## 2.4 Método *Coupled Cluster* (CC)

O método de *Couplet Cluster* (CC) [19] é uma técnica de cálculo utilizado para descrever sistemas de muitas partículas. Seu principal uso é na área de métodos computacionais *pós- Hartree-Fock ab initio* em química quântica, ele introduz um fator de correção para o orbital molecular, de modo a ter em conta as forças individuais repulsivas do elétron-elétron; este fator é representado por um operador exponencial.

O formalismo da teoria CC garante a consistência de tamanho. São usadas abreviaturas similares para excitações incluídas, como por exemplo CCSD que inclui excitações individuais e duplas, CCSD(T) que inclui excitações simples e duplas e efeito de triplas excitações usando teoria de perturbação, CCSDTQ que inclui simples, duplas, triplas e quádruplas excitações.

O método CC trata o sistema de muitos elétrons separando-os em vários aglomerados (*cluster*) com poucos elétrons. Calculam-se as interações entre os vários elétrons de um mesmo aglomerado e depois de aglomerados diferentes. O mecanismo matemático que permite esta abordagem é escrever a função de onda de *Coupled Cluster* como:

$$\Psi = e^T \Phi_0 \quad (2.19)$$

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_p \quad (2.20)$$

em que T é chamado de operador de *cluster*, ele atua sobre a função de onda *Hartree-Fock* gerando determinantes excitados:

$$T_1 \Phi_0 = \sum_i^{oc.} \sum_a^{vir.} t_i^a \Phi_i^a \quad (2.21)$$

$$T_2 \Phi_0 = \sum_{i < j}^{oc.} \sum_{a < b}^{vir.} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (2.22)$$



Nestas expressões,  $i, j$  são spins-orbitais ocupados e  $a, b$  são spins-orbitais virtuais a serem ocupados após excitações. Os coeficientes  $t_i^a$  e  $t_{ij}^{ab}$  são denominados amplitudes.

O operador exponencial da equação (2.19) pode ser escrito da seguinte forma:

$$e^T = 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{1}T_1^2\right) + \left(T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3\right) + \left(T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4\right) + \dots \quad (2.23)$$

Onde o primeiro parenteses corresponde as excitações duplas,  $T_2$  é chamado de termo conectado e  $T_1^2$  é o termo desconectado. Os parenteses a seguir dizem respeito as excitações triplas e quádruplas.

A expressão para a energia ( $E_{cc}$ ) deve ser obtida substituindo a função de onda (2.23) na equação de *Schroedinger* multiplicando a esquerda por  $\Phi_0^*$  e integrando.

$$\langle \Phi_0 | H e^T | \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^T | \Phi_0 \rangle \quad (2.24)$$

$$\langle \Phi_0 | H e^T | \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | 1 + T_1 + T_2 + \dots | \Phi_0 \rangle \quad (2.25)$$

$$E_{cc} = \langle \Phi_0 | H e^T | \Phi_0 \rangle \quad (2.26)$$

Como o operador Hamiltoniano contém somente integrais de um e dois elétrons, para excitações simples e duplas (CCSD) utilizamos o operador *Cluster*  $T = T_1 + T_2$ :

$$E_{cc} = \langle \Phi_0 | H \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2\right) | \Phi_0 \rangle \quad (2.27)$$

$$E_{cc} = \langle \Phi_0 | H e^T | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H | T_1 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H | T_2 \Phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_0 | H | T_1^2 \Phi_0 \rangle \quad (2.28)$$

$$E_{cc} = E_0 + \sum_i \sum_a t_i^a \langle \Phi_0 | H | \Phi_i^a \rangle + \sum_{i < j} \sum_{a < b} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \quad (2.29)$$

De acordo com o *Teorema de Brillouin* excitações simples não interagem diretamente com o estado de referência *Hartree-Fock*, isto é o primeiro termo da matriz é zero. A energia de correlação de *Coupled Cluster* é, então, determinada pelas amplitudes simples e duplas e pelas integrais de dois elétrons. As equações para as amplitudes são determinadas multiplicando a equação de *Schroedinger* à esquerda por um determinante unicamente excitado ( $\Phi_m^e$ ) e integrando.

$$\langle \Phi_m^e | H e^T | \Phi_0 \rangle = E_{cc} \langle \Phi_m^e | e^T | \Phi_0 \rangle \quad (2.30)$$

Desenvolvendo esta equação de modo a obter as amplitudes, é possível calcular a energia e a função de onda.

O que se faz na prática é truncar a equação (2.23), gerando CCS, CCSD, CCSDT, CCSDTQ e assim sucessivamente. Segundo a referência [19] custo computacional do método CCSD(T) é de um processo iterativo com custo proporcional a  $n^6$  (DCCSD) mais dois passos equivalentes  $n^7$ . Dada a relação custo/exatidão o método CCSD(T) é considerado o estado da arte em estrutura eletrônica de moléculas no estado fundamental ele proporciona a melhor combinação entre custo computacional e exatidão nos resultados.

## 2.5 Método *Density Functional Theory* (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) do inglês *Density Functional Theory* conforme a referência [12, 13] é um método computacional que deriva propriedades da molécula com base na determinação da densidade de elétrons desta usando funcionais. Seguindo a referência [31] o método DFT busca determinar a estrutura eletrônica de um sistema químico baseado na distribuição eletrônica e define que, dada uma função de densidade eletrônica do sistema, a energia do estado fundamental é dada pelo mínimo variacional da energia como funcional da densidade de carga. Sendo assim, para cada função densidade de carga eletrônica  $\rho(\vec{r})$  existe um valor de energia do sistema  $E[\rho(\vec{r})]$  de correspondência biunívoca. A minimização do funcional  $E[\rho(\vec{r})]$  resulta no menor valor de energia do sistema, ou seja, da energia do estado fundamental, cumprindo assim o princípio variacional de que a energia será mínima para a densidade real do sistema. Por

isso é necessária a escolha de um funcional que conecte a energia à densidade eletrônica, não conhecida em princípio.

Um funcional é definido [12] como função de uma função, neste caso a energia da molécula é um funcional da densidade eletrônica. A densidade de elétrons é uma função com três variáveis -  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , posições dos elétrons.

$$\text{Densidade eletrônica} = \rho(x, y, z)$$

$$\text{Energia} = E[\rho(x, y, z)]$$

A teoria (DFT), aborda uma das principais críticas ao método *ab initio* onde a energia da molécula e todos os seus valores derivados dependem da determinação da função de onda. O problema é que a função de onda não é um observável físico; isto é, a função de onda é puramente uma construção matemática, o módulo do quadrado da função de onda é a densidade da probabilidade estatística de que os elétrons estarão num local ou parte da molécula específica.

A função de onda se torna mais complicada matematicamente quando o número de elétrons aumenta, qualquer erro na superposição entre a função de onda aproximada de um átomo leva a um erro exponencial na superposição entre a função de onda exata total do sistema molecular e a função de onda aproximada total do sistema molecular. Ao contrário do método *ab initio*, a DFT é baseada na densidade de elétrons que é uma característica física de todas as moléculas reais. Na DFT, a densidade depende apenas das coordenadas XYZ dos elétrons individuais com resultados mais rápidos e com melhor precisão.

A teoria DFT tem cerca de 40 anos. Na década de 1920, *Thomas, Fermi e Dirac* (TFD) [32, 33] criaram um modelo onde os elétrons foram considerados como constituintes de um gás uniforme que não interagem entre si. Esse modelo fornece expressões para energia cinética e de troca, porém não fornece valores exatos de energia, pois representam inadequadamente a energia cinética como função da densidade, não prevendo também a existência da ligação química. Para que seja corrigida essa limitação é necessário que seja considerado um gás não uniforme.

Em 1960, com o trabalho de *Hohenberg e Kohn* [31] modernizou-se a teoria do funcional da densidade (DFT) nos sistemas moleculares, eles foram capazes de utilizar o teorema

de *Thomas-Fermi*, teoria formulada em termos unicamente da densidade eletrônica, para desenvolver uma versão mais pormenorizada da teoria. Este por sua vez foi adaptado por *Kohn* [31] e *Sham* [34] em uma versão prática da teoria do funcional da densidade.

### 2.5.1 Teorema de *Hohenberg Kohn*

Em 1964 *Hohenberg* e *Kohn* [31] forneceram a base teórica para a aproximação (DFT), mostrando que a energia é um funcional da densidade, e que a densidade do sistema minimizaria este funcional. Sendo assim, a densidade em princípio, conteria a mesma informação da função de onda. *Hohenberg* e *Kohn* provaram dois teoremas.

O primeiro teorema pode ser declarado como segue:

✓ A densidade eletrônica determina o potencial externo.

Se esta afirmação é verdadeira, então ele segue imediatamente que a densidade de elétrons determina exclusivamente o operador Hamiltoniano.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.31)$$

onde

$$\hat{V}_{ext} = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (2.32)$$

Aqui,  $\vec{r}_i$  são as coordenadas dos elétrons  $i$  e a carga no núcleo em  $\vec{R}_{\alpha}$  é  $Z_{\alpha}$ .

Tendo em conta a densidade de carga, o operador Hamiltoniano poderia ser exclusivamente determinado e a partir deste a funções de onda  $\Psi$  (de todos os Estados) e todas as propriedades do material calculado.

*Hohenberg* e *Kohn* deram uma prova direta deste teorema, que foi generalizado para incluir sistemas com estados degenerados em provas dadas por Levy em 1979, e E. B. Wilson que apresentou uma prova muito simples deste teorema durante uma reunião em 1965. A observação de Wilson é que a densidade de elétrons determina exclusivamente as posições e os encargos dos núcleos e, portanto, determina trivialmente a Hamiltoniana. Esta prova é transparente e elegante - baseia-se no fato de que a densidade de elétrons tem uma cúspide no núcleo, de tal modo que;

$$Z_\alpha = -\frac{1}{2\bar{\rho}(0)} \left[ \frac{\partial \bar{\rho}(r_\alpha)}{\partial r_\alpha} \right]_{r_\alpha=0} \quad (2.33)$$

onde  $\bar{\rho}(\vec{r})$  é a média esférica da densidade  $\rho$  e de um modo suficientemente cuidadoso a análise da densidade de carga determina o potencial externo exclusivamente e, portanto, a Hamiltoniana. Embora menos geral do que a prova Levy esta observação estabelece o teorema para o caso de interesse - elétrons interagem com núcleos. O primeiro teorema pode ser resumido dizendo que a energia é uma funcional da densidade -  $E(\rho)$ .

O segundo teorema estabelece um princípio variacional;

✓ Para qualquer densidade experimental definida  $\rho_t$ , de tal modo que:  $\int \rho_t(\vec{r}) d\vec{r} = N$  então  $E(\rho_t) \geq E_o$

Desde o primeiro teorema sabemos que a densidade experimental determina uma Hamiltoniana experimental original ( $H_t$ ) e assim a função de onda  $E(\rho_t) = \langle \psi_t | H | \psi_t \rangle \geq E_o$

Este teorema restringe a teoria do funcional da densidade a estudos de sistemas moleculares no estado fundamental. Os dois teoremas levam à declaração fundamental da teoria da densidade funcional:

$$\delta \left[ E(\rho) - \mu \left( \int \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) - N \right) \right] = 0 \quad (2.34)$$

A energia do estado fundamental e densidade correspondem ao mínimo de algum funcional  $E(\rho)$  sujeito a restrição de que a densidade contém o número correto de elétrons. O multiplicador de Lagrange desta restrição é o potencial químico a eletrônico  $\mu$ .

A discussão acima estabelece o fato de que existe uma energia funcional universal  $E(\rho)$  (isto é, não depende do potencial externo, que representa o sistema particular de interesse), se conhecida a sua forma, pode ser inserido na equação acima e minimizados para obter a densidade exata do estado fundamental de energia.

Os postulados apresentados por *Hohenberg* e *Kohn* não explicavam a obtenção do funcional que gerasse a energia total do estado fundamental. Em 1965, *Kohn* e *Sham* demonstraram que a partir do funcional da densidade é possível escrever uma equação para os orbitais de uma partícula dos quais a densidade é obtida, surgindo dessa forma,

uma maneira de aproximar os orbitais conhecidos.

### 2.5.2 Teoria *Kohn-Sham* (KS)

A teoria KS, que descreve a matemática das densidades de elétrons e suas correlações subsequentes para energias moleculares, é mostrada na sua forma mais simples como segue:

$$E^{KS}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.35)$$

Cada um destes termos é uma função de  $\rho$  densidade de elétrons, que é uma função das três coordenadas de posição (x, y, z). Como tal, cada um dos termos acima - T,  $E_{ne}$ , J e  $E_{xc}$  são funcionais. O desafio, agora torna-se determinar o valor de cada uma destes quatro funcionais.

Podemos reescrever o mínimo de energia *Kohn-Sham* [34]; que é um funcional do conjunto de funções auxiliares  $\phi_i(\vec{r})$  os orbitais de *Kohn-Sham*; que satisfazem a relação de ortonormalidade  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ . A densidade eletrônica associada a densidade de carga de um corpo será então dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{OCC} f_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.36)$$

que é obtida a partir de um determinante no mesmo formato de um determinante de *Slater*, comumente chamado de "determinante de *Kohn-Sham*", construído a partir dos orbitais ocupados, onde  $f_i$  são números de ocupação inteiros. Assim, na forma integral:

$$E^{KS}[\phi_i] = T_S[\phi_i] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int V_H(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[n] \quad (2.37)$$

sendo

$E^{KS}$  a energia total do estado fundamental de um sistema de interação dos elétrons com os núcleos clássicos fixos em posições  $R_i$ .

$T_S$  é a energia cinética dos elétrons de um sistema de referência não interagindo.

*Kohn* e *Sham* introduziram um sistema fictício de  $N$  elétrons não interagentes a ser descrito por uma única função de onda determinada em  $N$  "orbitais"  $\phi_i$ . Neste sistema, a densidade de energia cinética e elétrons são conhecidos a partir exatamente dos orbitais:

$$T_s(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.38)$$

Aqui os sufixos enfatizam que esta não é a verdadeira energia cinética mas a de um sistema de elétrons não-interativos, que reproduzem a verdadeira densidade estado fundamental:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (2.39)$$

constituindo em igual número de elétrons, expostos ao mesmo potencial externo como sistema que interage totalmente.

$E_{ne}$  é a energia de atração núcleo-elétron, este segundo termo vem do potencial externo fixo no qual os elétrons se movem,

$$V_{ext}(\vec{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.40)$$

que compreende as interações de *Coulomb* entre elétrons e núcleos e internucleares.

$J$  ou  $V_H(\vec{r})$  é a energia de repulsão elétron-elétron, este terceiro termo é a energia *Hartree*, isto é, a energia eletrostática clássica de duas nuvens de cargas que se originam a partir da densidade eletrostática, e é obtida a partir do potencial *Hartree*.

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.41)$$

que por sua vez está relacionada com a densidade através da equação de *Poisson*:

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r}) \quad (2.42)$$

Estes três primeiros termos podem ser determinados usando métodos *ab initio* ou semi-empíricos o último - a energia de correlação de troca elétron-elétron - é o termo de maior preocupação.

$E_{xc}$  é energia de troca e correlação que representa correções quânticas sem análogos não-clássicos na energia de repulsão eletrônica, além da correção para a energia cinética devido a interação eletrônica, ou seja, a influência que um elétron exerce sobre o movimento dos outros.

O termo de troca descreve uma propriedade da mecânica quântica dos elétrons que estão relacionados com o princípio de exclusão de *Pauli*, que afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado de energia.

O mínimo do funcional de *Kohn-Sham* é obtido através da variação da energia funcional Eq.(2.32) para um número fixo de elétrons no que diz respeito a densidade Eq.(2.33) ou em relação aos orbitais sujeitos às restrições de ortonormalidade. Isto leva as equações de *Kohn-Sham*

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right] \phi_i(\vec{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (2.43)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (2.44)$$

$$H_e^{KS} \phi_i(\vec{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (2.45)$$

em que  $H_e^{KS}$  incorpora os efeitos de muitos corpos eletrônicos em virtude do potencial de correlação central local.

$$\frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})} = V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.46)$$



A transformação unitária dentro do espaço dos orbitais ocupados leva à forma canônica:

$$H_e^{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.47)$$

das equações de *Kohn-Sham*, onde  $\epsilon_i$  são os autovalores *Kohn-Sham*.

Na densidade funcional estática convencional ou "estrutura de banda" o cálculo deste conjunto de equações tem que ser resolvido de forma auto-consistente, a fim de produzir a densidade, os orbitais, e o potencial *Kohn-Sham* para o estado fundamental eletrônico. A (Eq 2.33) energia total correspondente pode ser escrita como:

$$E^{KS} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int V_H(\vec{r}) n(\vec{r}) d(\vec{r}) + E_{XC}[n] - \int \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})} n(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (2.48)$$

onde o primeiro termo, a soma sobre os autovalores *Kohn-Sham*, é a "energia estrutura de banda".

### 2.5.3 Tipos de Funcionais

A teoria do funcional da densidade permite a escolha da forma do funcional para a energia de correlação e troca. Sendo conhecido este termo a resolução do sistema torna-se *size-consistence*. A energia exata  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  é obtida com inclusão da correlação eletrônica, que é um elemento complexo nos métodos *ab initio* tradicionais e responsável pela maior parte do custo computacional, sendo incluída no método DFT apenas como uma fração do custo computacional envolvido nos demais métodos *ab initio*.

Uma vez que o funcional de troca e correlação  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  é conhecido, o potencial de troca e correlação  $V_{XC}(\vec{r})$  pode ser obtido imediatamente. Determinando-se um funcional de troca e correlação, é inserida uma função tentativa para a densidade eletrônica, e o conjunto de orbitais de *Kohn-Sham* para essa densidade eletrônica é calculado. Com estes novos orbitais, calcula-se uma nova densidade eletrônica, e assim seguem as iterações até que a densidade eletrônica ou funcional de correlação eletrônica atinjam determinado

critério de convergência.

Sendo o objetivo da DFT encontrar o valor do funcional, precisamos fazer aproximações que de acordo com a referência [13] são cerca de três tipos:

✓ Aproximação local da densidade (*LDA - Local Density Approximation*)

Este método assume que a densidade da molécula é uniforme em toda a molécula, normalmente não é um método muito popular ou útil. Esta aproximação, trabalha bem com estruturas de bandas eletrônicas de sólidos, que descreve o leque de energias em que são permitidos elétrons ou não permitido (proibido). Fora deste aplicativo, no entanto, aproximações densidade locais não são muito satisfatórias.

✓ Gradiente corrigido (GC) ou Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Métodos que combinam os cálculos de densidade de elétrons com um fator de correção de inclinação. Um gradiente é uma função que mede a taxa de alteração de alguma propriedade. Neste caso, o gradiente explica a falta de uniformidade da densidade de elétrons, e como tal é conhecido como gradiente corrigido, por isso é ocasionalmente chamado de não-local.

✓ Métodos híbridos (*H-GGA*)

Como o nome sugere, é uma tentativa de incorporar algumas das características mais úteis de métodos *ab initio*, especificamente métodos *Hartree-Fock*, com algumas das melhorias da matemática DFT como a contribuição de funcionais LSDA e GGA, todos combinados com um funcional que inclui correlação de elétrons. A energia funcional exata é expressa em termos das energias dos orbitais *Kohn-Sham* em vez da densidade, de modo que é denominado uma densidade implícita funcional.

A abordagem híbrida para construir aproximações do funcional da densidade foi introduzida por *Axel Becke* [35] em 1993. Uma das versões mais comumente utilizado é B3LYP, que significa *Becke*, de 3 parâmetros, *Lee-Yang-Parr*.

✓ Descrição dos funcionais híbridos utilizados:

DFT é um método computacional de uso geral, e pode ser aplicado à maioria dos sistemas. Como todos os métodos computacionais, métodos DFT são mais úteis para alguns tipos de cálculos do que outros. Não há guia simples para a escolha "correta" de um método DFT.

Neste estudo foram utilizados três funcionais híbridos DFT os quais serão especificados abaixo:

✓ *B3LYP*

*B3LYP* - Becke 3-term correlation functional; Lee, Yang, and Parr exchange functional. [14, 15] Matematicamente, tem a seguinte forma:

$$E_{xc} = (1 - a_0)E_x(LDA) + a_0E_x(HF) + a_xE_x(B88x) + a_cE_c(LYP88c) + (1 - a_c)EcVWN80c \quad (2.49)$$

onde  $a_0 = 0.2$ ,  $a_x = 0.72$ ,  $a_c = 0.81$ .

✓ *BHLYP*

BHLYP [16], é formado a partir de uma versão modificada do funcional BH meio-a-meio de taxa de Becke, juntamente com o funcional de correlação LYP [15].

✓ *M06*

Os funcionais *M06* [16], são construídos com encaixe empírico dos seus parâmetros, mas restringindo ao gás de elétrons uniforme.

A família inclui os funcionais *M06 - L*, *M06*, *M06 - 2X* e *M06 - HF*, com uma quantidade diferente de taxa *Hartree-Fock* em cada um. O *M06* usado neste estudo tem 27% de contribuição de HF, é vantajoso para grupos principais, compostos organometálicos, cinética e ligações não covalentes.

## 2.6 Conjunto de base

Uma das aproximações inerentes a todos os métodos *ab initio* é a introdução de um conjunto de base. Para expandir a função desconhecida. No entanto, uma base completa significa que um número infinito de funções deve ser utilizado, o que é impossível nos cálculos práticos. Quanto menor o conjunto de base, mais pobre a representação. O tipo de funções de base utilizado tem influencia na precisão. Quanto melhor uma única função de base é capaz de reproduzir a função desconhecida, menos funções de base são necessárias para atingir um determinado nível de precisão. Nesta seção breves ideias sobre os tipos de conjuntos de base são dadas.

Existem dois tipos de funções base utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica: *Orbitais Slater*, em inglês *Slater Type Orbitals (STOs)* que são soluções da equação de *Schrodinger* para o átomo de hidrogênio. As integrais de elétrons destas funções não podem ser resolvidas analiticamente, são utilizadas somente para sistemas atômicos e diatômicos onde são necessárias altas precisões. O outro tipo é o *Orbital de Gauss*, do inglês *Gaussian type Orbitals (GTOs)* [20] onde são necessárias mais funções para representar os orbitais, no entanto, as integrais eletrônicas podem ser calculadas analiticamente, o que é mais rápido do que a integração numérica dos (STOs).

Uma vez que o tipo de função (STO ou GTO) é selecionado, escolhe-se o número de funções que serão utilizadas. O menor número de funções possíveis, para conter todos os elétrons em um átomo neutro, é chamado conjunto de base mínimo. Isso significa uma única função s, para os primeiros elementos de linha da tabela periódica que exige duas funções s (1s, 2s) e um conjunto de funções p (2px, 2py, 2pz) e assim por diante. A próxima melhoria é dobrar todas as funções de base, produzindo uma base tipo *double zeta (DZ)*. Em seguida, uma base DZ emprega duas funções s de hidrogênio (1s e 1s), quatro e duas funções s-p para os elementos na primeira linha, e assim por diante. Pode-se também ir mais longe para Triplo Zeta (TZ), Quádruplo Zeta (QZ) e Quíntuplo Zeta (5Z). Muitas vezes as funções de valência são dobradas, produzindo um conjunto de base VDZ, a qual será utilizada neste estudo.

## 2.7 Dinâmica

Reações químicas são descritas por um potencial de interação. Esse potencial determina a força agindo sobre os vários átomos e decide qual caminho a reação tomará.

A aproximação de *Born-Oppenheimer* oferece uma metodologia para resolver o problema do movimento dos núcleos atômicos em problemas moleculares. As posições dos  $N$  núcleos são completamente determinadas por  $3N$  coordenadas cartesianas medidas em relação a algum sistema de eixos do laboratório. De acordo com a referência [36] uma vez que o problema eletrônico é resolvido e corretamente representado através de uma Superfície de Energia Potencial, as reações químicas podem ser entendidas como movimento dos núcleos sob ação da energia potencial, neste estudo uma superfície não representada

analiticamente. Assim, podem ser utilizados métodos clássicos ou quânticos no estudo da dinâmica de reações químicas.

As configurações dos reagentes separados são definidas pelo estado quântico vibracional e rotacional dos mesmos, então condições iniciais são geradas a partir dessa descrição. Dessa forma é que se apresenta a chamada QCT, do inglês *Quasiclassical trajectory* [21, 22, 23], ou seja, resolver equações clássicas de movimento considerando as condições iniciais dos reagentes de acordo com o estado quântico deles. As trajetórias clássicas são o limite dos processos de espalhamento mecânico quântico para energias e massas elevadas, em que se possa considerar um contínuo de estados.

Uma alternativa no estudo da dinâmica de sistemas moleculares é calcular a energia potencial, gradientes e eventualmente constantes de forças *on-the-fly*, que tem um grande custo computacional.

### 2.7.1 QCT - *Quasiclassical Trajectory*

O problema eletrônico é resolvido usando-se função de onda quântica, com aproximação de *Born-Oppenheimer* [12] resolve-se o problema do movimento dos núcleos atômicos. O estudo agora será do movimento dos núcleos em cima da superfície de energia potencial, que pode ser representada de forma analítica ou não. Neste estudo temos uma superfície não representada analiticamente. Pode-se utilizar métodos clássicos no estudo da dinâmica de reações químicas, como são equações clássicas precisa-se de condições iniciais.

As configurações dos reagentes separados são discutidas pelo estado quântico vibracional e rotacional dos mesmos, então condições iniciais são geradas a partir dessa descrição.

Uma trajetória é a dependência temporal da posição e momento dos átomos em uma dinâmica, é calculada integrando a equação de movimento a partir de certas condições iniciais. Uma única trajetória indica apenas um caminho dentre vários em que os reagentes podem evoluir para os produtos. Portanto, apenas uma trajetória tem um valor limitado, mas um conjunto (ensemble) de trajetórias, se feito por um modo estatisticamente adequado, pode prover uma visão mais detalhada e coerente do sistema reacional.

As condições iniciais consideram os respectivos estados quânticos ro-vibracionais dos reagentes. A escolha de coordenadas cartesianas e momento para cada reagente poliatômico segue o procedimento de amostragem dos modos normais, onde modo normal de um sistema oscilatório é a frequência na qual a estrutura deformável oscilará ao ser perturbada. Para cada estrutura existe um conjunto de frequências que é único.

Do ponto de vista clássico [22] inicialmente deve-se escrever as equações de movimento para o processo, que são equações diferenciais cujas soluções são funções que descrevem as coordenadas de um objeto em função do tempo. Um segundo passo a ser executado é a atribuição inicial de valores às variáveis dinâmicas posição e momento. Isto irá definir o estado inicial de uma trajetória de colisão.

No estudo de trajetórias clássicas o movimento de núcleos atômicos é simulado resolvendo numericamente as equações clássicas de Hamilton [37]:

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{dp_i}{dt}, \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{dq_i}{dt} \quad (2.50)$$

A função Hamiltoniana é a soma da energia cinética  $T(p, q)$  e potencial  $V(q)$  ou seja;

$$H = T(p, q) + V(q) \quad (2.51)$$

onde  $V(q)$  é a superfície de energia potencial do sistema estudado.

A vantagem dos métodos à base da trajetória é que eles podem ser utilizados de uma forma similar à dinâmica molecular clássica. Eles permitem ampla gama de superfícies de energia potencial (SEP), incluindo o seu *on-the-fly* ou cálculo direto de pacotes de estrutura eletrônica.

A escolha de coordenadas cartesianas e momento para cada reagente poliatômico segue o procedimento de amostragem dos modos normais, onde modo normal de um sistema oscilatório é a frequência na qual a estrutura deformável oscilará ao ser perturbada. Os modos normais são também chamados de frequências naturais ou frequência ressonante. Para cada estrutura existe um conjunto de frequências que é único.

No modelo clássico [36] cada modo normal de vibração tem associada uma coordenada do modo normal  $Q_j$ , com  $3N - 6$  coordenadas normais, obtida da relação:

$$\vec{Q} = \vec{L}'\vec{q}$$

$$Q_j = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N-6} a_{ij}q_j \quad (2.52)$$

onde  $\vec{L}'$  é a matriz formada pelos autovetores do Hessiano da energia potencial ( $\frac{\partial V}{\partial q_j \partial q_i}$ ). O vetor coluna  $\vec{q}$  é formado pelos deslocamentos com relação às posições de equilíbrio das  $3N$  coordenadas do sistema, ponderada pelas massas ( $q_j = m_j^{1/2} x_j$ ) e um sistema de referência fixo na molécula com origem no centro de massa.

Usando coordenadas dos modos normais e a aproximação harmônica, as energias cinética e potencial do sistema ficam da forma:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N-6} \dot{Q}_j^2$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N-6} \lambda_j Q_j^2 \quad (2.53)$$

Sendo  $N$  o número de átomos e  $\lambda_j$  os autovalores do Hessiano ( $\lambda_j = \omega_j^2$ ),  $\omega$  são as frequências. Com as energias cinética e potencial representadas dessa forma, obtém-se um conjunto de equações separáveis do tipo:

$$\frac{d^2 Q_j}{dt^2} + \lambda_j Q_j = 0 \quad (2.54)$$

Se considerarmos a aproximação harmônica, cada coordenada do modo normal é um oscilador da forma:

$$\begin{aligned}
Q_j &= \xi_j \cos(\lambda_j^{1/2} t + \delta_j) \\
Q_j &= \xi_j \cos(\omega_j t + \delta_j)
\end{aligned} \tag{2.55}$$

Sendo  $\xi_j$  as coordenadas normais e  $\delta_j$  fase inicial aleatória que depende exclusivamente do modo  $0 \leq \delta_j \leq 2\pi$ .

Para um ponto estacionário são conhecidos os modos normais, isto é, são conhecidas a matriz de transformação (autovetores) e as frequências (autovalores).

$$a_{ij} = \begin{vmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & \dots & a_{1,3n-6} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & \dots & a_{2,3n-6} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{3N,1} & a_{3N,2} & \dots & a_{3N,3n-6} \end{vmatrix}$$

Assim as coordenadas dos modos normais  $Q$  são transformadas para as coordenadas cartesianas por:

$$\begin{aligned}
\vec{x} &= \vec{x}_0 + M^{-1/2} \vec{L} \vec{Q} \\
x_i &= x_0 + \sum_i^{3N} \sum_j^{3N-6} M_{ij}^{-1/2} a_{ij} \xi_j
\end{aligned} \tag{2.56}$$

onde  $x_0$  é o vetor das coordenadas de equilíbrio,  $M^{-1/2}$  matriz diagonal de massas atômicas e  $\xi_j$  são as coordenadas normais.

Assim a energia total clássica do modo  $j$  é dada por:

$$E_j = \frac{1}{2} \omega_j^2 \xi_j^{max} \tag{2.57}$$

isolando  $\xi_j^{max}$  temos:



$$\xi_j^{max} = \frac{\sqrt{2E_j}}{\omega_j} \quad (2.58)$$

considerando o tempo:

$$\xi_j^* = \frac{\sqrt{2E_j}}{\omega_j} \cos(\omega_j t + \delta_j) \quad (2.59)$$

para  $t = 0$

$$\xi_j^*(0) = \frac{\sqrt{2E_j}}{\omega_j} \cos(\delta_j) \quad (2.60)$$

Assim:

$$x_i(0) = x_i^0 + \sum_{i=1}^{3N} m_i^{1/2} \sum_{j=1}^{3N-6} a_{ij} \frac{\sqrt{2E_j}}{\omega_j} \cos(\delta_j) \quad (2.61)$$

Para estados quânticos rotacionais específicos de cada reagente são conhecidos o módulo do vetor momento angular e uma de suas componentes, isto é:

$$\begin{aligned} J &= \sqrt{j(j+1)}\hbar \\ J_z &= K\hbar \end{aligned} \quad (2.62)$$

onde  $j$  e  $K$  são números quânticos rotacionais e  $\hbar$  é a constante de Planck.

As outras duas componentes do momento angular podem ser determinadas aleatoriamente da seguinte forma:

$$\begin{aligned} J_x &= \sqrt{j(J^2 + J_z^2)} \operatorname{sen}(2\pi R) \\ J_y &= \sqrt{j(J^2 + J_z^2)} \operatorname{cos}(2\pi R) \end{aligned} \quad (2.63)$$

sendo R um número aleatório de 0 a 1.

O estado quântico vibracional de cada reagente é definido pelo número quântico  $j$  em cálculos de seção de choque específicos. A energia associada a cada modo normal  $i$  é:

$$E_j = \left(j + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j = \frac{(2j+1)\hbar\omega_j}{2} \quad (2.64)$$

se usarmos este resultado na equação de coordenadas cartesianas (2.48) temos:

$$x_i(0) = x_i^0 + \sum_{i=1}^{3N} m_i^{1/2} \sum_{j=1}^{3N-6} a_{ij} \frac{\sqrt{2\left(\frac{(2j+1)\hbar\omega_j}{2}\right)}}{\omega_j} \cos(\delta_j) \quad (2.65)$$

rearranjando e fazendo  $j = 1$  temos:

$$x_i(0) = x_i^0 + \sum_{i=1}^{3N} m_i^{1/2} \sum_{j=1}^{3N-6} a_{ij} \frac{\sqrt{\hbar}}{\omega_j} \cos(\delta_j) \quad (2.66)$$

Em mecânica clássica o momento linear é definido pelo produto da massa pela velocidade de um corpo.

$$\vec{P} = m\vec{v} = m \frac{d\vec{x}}{dt} \quad (2.67)$$

Substituindo o vetor de coordenadas acima temos:

$$P_i = m \frac{d\left[x_i^0 + \sum_{i=1}^{3N} m_i^{1/2} \sum_{j=1}^{3N-6} a_{ij} \frac{\sqrt{\hbar}}{\omega_j} \cos(\delta_j)\right]}{dt} \quad (2.68)$$

Derivando em relação ao tempo:

$$P_i = - \sum_{i=1}^{3N} m_i \sum_{j=1}^{3N-6} a_{ij} \sqrt{(2j+1)\hbar\omega_j} \sin(\delta_j) \quad (2.69)$$

### 2.7.2 Dinâmica *on-the-fly*

Uma alternativa no estudo da dinâmica de sistemas moleculares, para calcular a energia potencial, gradientes e eventualmente constantes de força, é a dinâmica *on-the-fly* [27] onde cálculos de estrutura eletrônica são executados em tempo real e as coordenadas dos núcleos são calculadas a cada passo da simulação e não mais definidos de antemão como potenciais de interação fixo.

Tipicamente, uma simulação de dinâmica molecular terá centenas ou milhares de trajetórias, dependendo do tipo de propriedade e refinamento de detalhes desejados. Por exemplo, para o estudo da seletividade de canais em um sistema reativo de interesse um conjunto de uma ou duas centenas de trajetórias pode ser representativo, porém para a determinação de constantes de velocidade com adequada exatidão o número de trajetórias pode facilmente chegar a milhares. Entretanto, um número pequeno pode ser simulado se uma interpretação limitada é aceitável.

### 2.7.3 TST - *Transition-State Theory*

As teorias descritas nesta subseção foram obtidas das referências [24, 25] e demais artigos citados ao longo do texto.

Até o ano de 1889, a taxa de reação e o coeficiente da reação dependiam somente da concentração. Mas, através de resultados experimentais, verificou-se que os mesmos eram fortemente dependentes da temperatura. *Arrhenius* [38], em 1889, mostrou que uma variedade de reações possuía coeficientes de reação na forma:

$$K = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (2.70)$$

onde  $A$  é o fator pré exponencial e  $Ea$  é a energia de ativação da reação. A equação de *Arrhenius* foi obtida através de observações experimentais, que é válida para uma faixa finita de temperatura, isto é:

$$K = AT^n e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.71)$$

As dificuldades encontradas para usar a equação acima, estão na forma de determinar o fator  $A$  e a energia de ativação,  $E_a$ ; principalmente na falta de dados experimentais. Estas dificuldades são contornadas utilizando técnicas teóricas como por exemplo a Teoria das Estruturas de Transição (*do inglês Transition-State Theory - TST*) para determinarmos a taxa da reação das reações aqui analisadas. A seguir descreveremos a teoria que é mais aceita e usada atualmente para determinar a taxa de reação de processos colisionais reativos que é a TST.

*O cálculo de taxas de reação absolutas* surgiu em 1934 de modo independente, formulado por *Eyring* [39] que apelidou-a de "Teoria do Complexo Ativado", e *M. Polanyi* e *M. G. Evans* [40] que denominaram-na de "Teoria do Estado de Transição"[24] também designada por *Teoria do Complexo Ativado*, ao seu conjunto de modelos teóricos para cálculos de constantes de velocidade de reações que ocorrem numa só etapa na escala molecular. Esta teoria foi proposta como um subsídio ao entendimento das teorias de *Arrhenius* e se aplica às reações no estado gasoso e em solução.

A teoria do complexo ativado é mais abrangente que a teoria das colisões, uma vez que se aplica não só a reações em estado gasoso, mas também a reações em solução.

Para que uma reação química aconteça, seus reagentes devem ter afinidade e serem postos em contato. Esse contato se dá por meio de uma colisão entre as moléculas, chamada de choque efetivo, que deve ser bem orientado, possibilitando o encaixe perfeito entre as mesmas. O choque efetivo depende de muita energia para quebrar ligações iniciais e formar novas ligações e, conseqüentemente, novas substâncias.

No instante em que ocorre o choque efetivo forma-se uma estrutura que recebe o nome de complexo ativado e que pode ser definido como um estágio intermediário ou de transição da reação, em não há mais reagentes, porém, os produtos também não se formaram ainda. A energia mínima necessária para formar o complexo ativado é chamada de energia de ativação e a reação só ocorre se houver a formação do complexo ativado.

Assim como a Teoria das colisões, a teoria do complexo ativado também defende que

o aumento da energia potencial é diretamente proporcional à aproximação dos reagentes e que, quando essa energia atinge o seu nível máximo, forma-se o complexo ativado.

Apesar da instantaneidade do complexo ativado, ele deve também ser analisado como uma estrutura química, e deve-se considerar o seu equilíbrio com os reagentes. A velocidade da reação de decomposição do complexo ativado é geral e não depende da natureza dos reagentes e nem da sua forma física ela ocorre na mesma velocidade da reação global.

O complexo ativado, uma vez formado, pode voltar no sentido contrário da reação e produzir moléculas de reagentes, ou seguir na reação direta e formar moléculas de produtos. Mesmo que certas moléculas passem pelo estado de transição e sejam revertidas em reagentes, se elas passarem pelo complexo ativado, é fato que os produtos serão formados.

A definição apropriada de um estado de transição de acordo com a referência [25] é essencialmente dinâmico porque este estado define uma condição de instabilidade dinâmica, com o movimento de um lado do estado de transição que tem um caráter diferente do movimento do outro lado. A localização de uma estrutura de transição é mais difícil de encontrar do que de um mínimo. Esta estrutura encontrada é um máximo em uma única direção da energia potencial conhecido como ponto de sela, é caracterizada por ter somente uma frequência negativa que representa a configuração de máximo da curva que liga dois mínimos.

TST é uma teoria mecânico-estatística para calcular as constantes de velocidade de reações químicas [25]. O aspecto mecânico estatístico da teoria vem do pressuposto de que o equilíbrio térmico seja mantido ao longo das coordenadas de reação, existe um quase equilíbrio entre a espécie de estado de transição (formado pelos reagentes) e os próprios reagentes. O estado de quase equilíbrio é caracterizado pelo equilíbrio entre as espécies do estado de transição e reagentes, e pelo fato da concentração dessas espécies não variar com seu desaparecimento para os produtos.

Este quase equilíbrio oferece um método para calcular a concentração de espécies de estado de transição, utilizando as teorias de equilíbrio químico o problema de dinâmica é transformado em um problema de equilíbrio químico com uma solução conhecida.



Onde  $k^{\ddagger}$  é a constante de equilíbrio, dada por:

$$k^{\ddagger} = \frac{[AB^{\ddagger}]}{[A][B]} \quad (2.73)$$

onde  $[AB^{\ddagger}]$  é a concentração da espécie ativada e  $[A]$  e  $[B]$  são as concentrações das espécies A e B respectivamente, que leva a taxa de reação Bimolecular

$$\nu = \nu^{\ddagger} [\ddagger] \quad (2.74)$$

Esta expressão indica que o número de espécies transformada em produtos por unidade de tempo, é o produto da sua concentração e a frequência é a frequência de sua conversão.

A frequência  $\nu^{\ddagger}$  é o número de vezes, por unidade de tempo, que as espécies de transformação evoluem ao longo das coordenadas de reações na direção de produtos. Este movimento corresponde a conversão de um grau de liberdade interna para um grau de liberdade de translação. Por conseguinte, o estado de transição tem um grau de liberdade inferior a uma molécula normal porque uma delas é a coordenadas de reação.

Esta frequência também pode ser representada pela velocidade média de cruzamento do estado de transição,  $\bar{\nu}_q$  sobre o comprimento do estado de transição no topo da barreira  $\Delta S$ .

Assim, a equação acima pode ser escrita como:

$$\nu = \frac{\bar{\nu}_q}{\Delta S} [\ddagger] \quad (2.75)$$

e a velocidade pode ser obtida a partir da distribuição molecular de velocidade de *Maxwell Boltzmann* sobre uma dimensão:



Figura 2.1: Curva de Energia potencial para reação com transição de estado contendo uma transição de estado no topo da barreira  $\Delta S$ , referência [41], página 4.

$$\bar{\nu}_q = \frac{\int_0^{\infty} e^{\frac{-m\nu_q^2}{2K_B T}} \nu_q d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{-m\nu_q^2}{2K_B T}} d\nu} = \sqrt{\frac{K_B T}{2\pi m}} \quad (2.76)$$

onde os limites de integração no denominador são tomados de  $-\infty$  a  $+\infty$  para permitir que os complexos movam-se em ambas as direções, ao passo que no numerador os limites são de 0 a  $\infty$  porque a velocidade média na direção dos produtos é necessária,  $m$  é a massa efetiva do complexo nesse movimento.

Usando a aproximação de quase-equilíbrio:

$$K^\ddagger = \frac{[\ddagger]}{[A][B]} \quad (2.77)$$

a velocidade de reação torna-se:

$$\nu = \sqrt{\frac{K_B T}{2\pi m}} \frac{1}{\Delta S} K^\ddagger [A][B] \quad (2.78)$$

O cálculo da constante de velocidade está centrada no cálculo da constante de quase-equilíbrio. A mecânica estatística se refere a constante de equilíbrio com as estruturas e as energias dos reagentes e produtos.

A constante de equilíbrio para o sistema



pode ser escrita em termos das funções de partição molares, por unidade de volume, de A, B e  $\ddagger$ ,

$$K^{\ddagger} = \frac{Q_{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (2.80)$$

As funções partição são uma medida dos estados que são termicamente acessíveis para a molécula a uma dada temperatura. Na equação acima (2.65) o fator energia:

$$\Delta E_0 = E_0^{\ddagger} - E_0^A - E_0^B \quad (2.81)$$

é a diferença entre a energia do ponto zero do Estado de Transição (TS) e os reagentes, por mol a  $T = 0 \text{ K}$ . Isto é a quantidade de energia que os reagentes devem adquirir a  $T = 0 \text{ K}$  para atingir o estado de transição.

Como discutido acima, um dos graus de liberdade vibracionais do  $\ddagger$  na reação (2.64) tornou-se uma translação ao longo da coordenada na reação (2.58),  $Q^{\ddagger}$  se relaciona com a função de partição da molécula normal,  $Q_{\pm}$

$$Q_{\ddagger} = Q_{trans,q} Q^{\ddagger} \quad (2.82)$$

A função de partição de translação ao longo da reação de coordenadas tem a forma:

$$Q_{trans,q} = \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2} \Delta S}{h} \quad (2.83)$$

e a constante de velocidade pode ser escrita usando a equação (2.75)



$$K = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{\Delta E_0 / RT} \quad (2.84)$$

Onde  $k_B$  é a constante de *Boltzmann*,  $T$  é a temperatura,  $h$  é a constante de *Planck* e  $K^\ddagger$  é a constante de equilíbrio relacionada a energia livre de *Gibbs*.

A combinação dos dois termos que envolvem as propriedades de estado de transição, ou seja, a velocidade de travessia do estado de transição e a função de partição de translação ao longo da reação de coordenadas, dá a quantidade  $k_B T / h$  que é o mesmo para reagentes e reações de todos os tipos, é visto como taxa de decaimento do TS. Ela representa a frequência com que qualquer estado de transição torna-se um produto a uma determinada temperatura. Além disso o comprimento  $\Delta S$  representando o estado de transição é eliminado neste procedimento. A realização mais interessante no TST é que o cálculo das funções de partição das reações e transições de estado conduz para a taxa de reação, desde que as condições de energia sejam conhecidas.

De acordo com a termodinâmica,  $\Delta G = -RT \ln K_{eq}$ . Se a variação da energia livre de *Gibbs* for aplicada à etapa de formação do TS, temos:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (2.85)$$

portanto

$$K^\ddagger = e^{-(\Delta G^\ddagger) / RT} \quad (2.86)$$

e assim a equação (2.82) fica:

$$K = \frac{K_B T}{h} e^{-(\Delta G^\ddagger) / RT} \quad (2.87)$$

Sabendo-se que  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  obtemos a equação de *Eyring* que é a equação

fundamental da TST vinculada a um tratamento termodinâmico:

$$K = \frac{K_B T}{h} e^{-(\Delta G^\ddagger)/RT} = \frac{K_B T}{h} e^{-\frac{(\Delta S^\ddagger)}{R}} e^{-\frac{(\Delta H^\ddagger)}{RT}} \quad (2.88)$$

A combinação dos dois termos que envolvem as propriedades de estado de transição, ou seja, a velocidade de travessia do estado de transição e a função de partição de translação ao longo da reação de coordenadas, dá a quantidade  $\frac{K_B T}{h}$  que é o mesmo para reagentes e reações de todos os tipos. Ela representa a frequência com que qualquer estado de transição torna-se um produto a uma determinada temperatura. A realização mais interessante no TST é que o cálculo das funções de partição das reações e transições de estado conduzem para a taxa de reação, desde que as condições de energia sejam conhecidas.

Partindo das ideias da TST clássica mostrada, foram criadas extensões da TST, como a Teoria do Estado de Transição Variacional (VTST - *Variational Transition-State Theory*) [24] que considera a divisão da superfície de energia potencial em diferentes posições ao longo do caminho de reação, ao invés de se concentrar no que ocorre no estado de transição como realizado pela TST convencional.

A VTST ainda se subdivide em:

- TST Variacional Microcanônica ( $\mu$ VTST Microcanonical Variational Transition-State Theory).
- TST Variacional Canônica (CVTST Canonical Variational Transition-State Theory).
- TST Variacional Canônica Aperfeiçoada (ICVTST Improved Canonical Variational Transition-State Theory).

Conforme mostrado por Truhlar e colaboradores nas referências [24, 48, 49], a CVTST localiza o estado de transição numa posição de máximo na superfície de energia de *Gibbs* em lugar do máximo na superfície de energia potencial.

Para o cálculo teórico da cinética reacional é realizado primeiramente um programa que otimize as estruturas dos pontos estacionários, onde são calculadas as Hessianas (cálculos de frequências), as energias das geometrias otimizadas, suas geometrias entre outros.

Neste estudo foi utilizado o MOLPRO [1]. Elabora-se, então, um arquivo de entrada em um programa de cálculo de constantes que neste estudo foi utilizado o Kcvt [28] que é um programa para estimar constantes de velocidade de vários tipos de reações em fase gasosa cujo foco é a aplicação da teoria do estado de transição.

Um caminho de reação é descrito como uma via de energia mínima ao longo da superfície de energia potencial de ligação (reagentes e produtos que passam através do estado de transição). Neste sentido, a coordenada de reação,  $s$ , é definida como  $s = -\infty$  na região dos reagentes,  $s = +\infty$  na região dos produtos e  $s = 0$  no ponto de sela. Deixando a quantidade  $\Delta G = (s, T)$  ser definida como a diferença de energia livre de *Gibbs* entre o ponto de sela e os reagentes à temperatura  $T$ . Quando  $s = 0$ ,  $\Delta G^\ddagger = (0, T)$  temos a ativação convencional da energia livre, calculado como a diferença de energia livre de *Gibbs* entre o ponto de sela e os reagentes à temperatura  $T$ . A constante de velocidade variacional será:

$$K = k(T)\sigma \frac{K_B T}{h} \text{MIN} e^{-(\Delta G^\ddagger(s, T))/RT} \quad (2.89)$$

onde o MIN na função significa que o exponencial  $e^{-(\Delta G^\ddagger(s, T))/RT}$  foi minimizado, ou a  $\Delta G^\ddagger(s, T)$  foi maximizada, ao longo de  $s$  numa porcentagem fixa de temperatura  $T$ . Na prática, para maximizar a  $\Delta G^\ddagger(s, T)$ , um ajuste polinomial do trajeto da reação é feito, e o máximo é analiticamente ou numericamente resolvido. No máximo  $\Delta G^\ddagger(s, T)$ ,  $s = s^\ddagger$ , o estado de transição generalizada está localizado e a constante de velocidade é calculada para a temperatura  $T$ . Para cada temperatura, a função  $\Delta G^\ddagger(s, T)$  é recalculada e, pelo mesmo procedimento da maximização, constantes de velocidade são dadas como uma função da temperatura. Esta é a constante de velocidade variacional canônica,  $k^{cvt}$ . Além disso, a localização do estado de transição,  $s^\ddagger$ , varia com a temperatura.

A maior vantagem da constante de velocidade variacional canônica é a sua aplicação a uma reação com barreira. O  $\Delta G^\ddagger(s, T)$  é calculado para os pontos ao longo deste caminho reacional e, através de um procedimento semelhante, esta quantidade é maximizada para a localização dos cálculos generalizados de estado de transição e constantes de velocidade. Espera-se que, para reações de dissociação de ligação,  $s^\ddagger$  são reduzidos quando

a temperatura é aumentada. A razão é que quando a entalpia e entropia aumenta,  $s$  aumenta, de tal forma que a entalpia contribui para um máximo na energia livre de *Gibbs*, enquanto que o termo  $-T\Delta S$  contribui para um mínimo. Como resultado líquido,  $\Delta G^\ddagger(s, T)$  é máxima a valores baixos de reação de coordenadas e, quando a temperatura aumenta, os valores  $s$  diminuem.

O cálculo da  $\Delta G^\ddagger(s, T)$  é possível, utilizando as equações termodinâmicas estatísticas [52]. Além disso, as contribuições térmicas são introduzidos e as propriedades térmicas de energia interna e entropia são calculados. Finalmente, entalpia é calculada a partir da energia interna e energia livre de *Gibbs* é determinado para todos os pontos que definem o caminho de reação a partir das equações.

O procedimento maximização segue a montagem do  $\Delta G^\ddagger(s, T)$  para uma terceira ou quinta ordem polinomial, o qual é analiticamente derivada em relação à  $s$  para se obter os  $s^\ddagger$ . Uma vez que  $s^\ddagger$  situa-se à temperatura  $T$ ,  $\Delta G^\ddagger(s, T)$  é recalculada utilizando o mesmo ajuste polinomial e é usado para a expressão TST para se obter a constante da taxa variacional canônica.

Os métodos mais simples comumente usados para aproximar os efeitos de tunelamento em TST convencional são os métodos de *Wigner* [29] e *Bell* [42]. Em ambos os métodos o potencial ao longo do trajeto mínimo de energia na vizinhança do ponto de sela é aproximada como uma parábola truncada. A correção de tunelamento de *Wigner* é uma aproximação semiclássica para o menor ordem  $n$ . Este fator de correção é válido apenas quando a correção é pequena, normalmente menos do que um fator de 2. O método de *Bell* tem uma região maior de validade, mas as expressões são descontínuas e contêm divergências.

Na correção de tunelamento de *Wigner*, segundo a referência [19] é assumido um potencial parabólico:

$$V_x = V_o - \frac{1}{2}mW^\ddagger x^2 \quad (2.90)$$

onde  $V_o$  é a energia no topo da barreira e  $W^\ddagger$  é a frequência imaginária do estado de transição. O coeficiente da transmissão da correção de *Wigner* é então dado por:

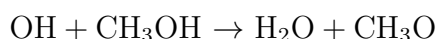
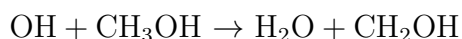
$$K(T) = 1 + \frac{1}{24}[\hbar W^\# \beta]^2 \quad (2.91)$$

Dessa forma, as constantes de velocidade de reação com a correção de *Wigner* assumem um potencial parabólico para o movimento nuclear na região da superfície potencial próxima do estado de transição.

Recentemente, *Skodje* e *Truhlar* [29] apresentaram, com uma expressão analítica livre de divergência contínua para o coeficiente de transmissão por uma barreira parabólico truncado que se aproxima os coeficientes de transmissão semiclássicos uniformes precisos sobre uma vasta gama de parâmetros. O método é também aplicável a barreiras não simétricas e é mostrada como sendo útil para barreiras com outras formas parabólicas. Eles também concluíram que é melhor para se ajustar à barreira a uma parábola usando a largura parabólica eficaz da barreira não parabólica a energias que contribuem significativamente para o coeficiente de transmissão.

## 3 Resultados e Discussões

A primeira parte deste estudo se destina, a caracterização dos pontos de mínimo e de sela na reação do radical hidroxila OH com o metanol CH<sub>3</sub>OH principalmente através de reações:



A distribuição dos elétrons neste sistema em estudo, é tratado, primeiramente, pelo método DFT (*Density Functional Theory (DFT) Methods*) [12, 13], que utiliza um funcional da densidade eletrônica. Foram testados três diferentes funcionais híbridos B3LYP, BHLYP e M06, descritos na metodologia desta dissertação.

Posteriormente foi testado o nível de cálculo com o uso do método *Hartree-Fock* (HF) [17, 18] e melhorado com o método CCSD(T) *Coupled Cluster* [19] que são métodos *ab initio* [26] onde a energia da molécula e todos os seus valores derivados dependem da determinação da função de onda descrita como uma única configuração. Neste estudo foi utilizado a base VDZ [20].

### 3.1 Caracterização dos pontos de mínimo e de sela:

Os cálculos de geometrias de mínimos e pontos de sela assim como suas frequências e energias foram realizados pelo MOLPRO [1], onde as funções de base são utilizadas não apenas para os orbitais que representam, como também para fornecer conjuntos auxiliares para a montagem de densidade e para a simplificação de integrais por meio da resolução aproximada em métodos explicitamente correlacionados.

A otimização das geometrias para a reação do OH com o CH<sub>3</sub>OH são mostradas nas figuras, 3.1 a 3.17. Nas tabelas, 3.2 a 3.6, são apresentadas as frequências em unidade de  $\text{cm}^{-1}$  dos átomos na configuração do primeiro mínimo de energia, pontos de sela e demais mínimos nos funcionais B3LYP, BHLYP, M06 além do nível HF e CCSD(T) e do artigo [43] usado como referência, cujo nível de cálculo para os complexos de pré reação, estados

de transição, e produtos complexos foram previstos no nível de teoria CCSD (T) / 6-311 + G (3df, 2p) // MP2 / 6 -311 + G (3df, 2p).

### 3.1.1 Sistema molecular $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ :

A geometria otimizada para configuração do metanol e o radical hidroxila, figura (3.1), com separação suficiente para que não haja interação entre eles, fornecerá a energia de referência dos reagentes. A teoria do funcional da densidade (DFT) permite a escolha da forma do funcional para a energia de correlação e troca, sendo conhecido este termo a resolução do sistema torna-se *size-consistence*.



Figura 3.1: Geometria otimizada para configuração do metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  com o radical hidroxila  $\text{OH}$  sem interação. Nível de cálculo: DFT funcional BHLYP, base vdz.

Orbitais Homo (para orbital molecular ocupado de maior energia) orbital molecular ocupado de maior energia por pelo menos um elétron.



Figura 3.2: Sistema molecular, orbitais Homo,  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{OH}$  sem interação, nível de cálculo: DFT funcional BHLYP, base vdz.

✓Tabela de energias para os diferentes níveis de cálculo estudado da geometria afastada do metanol com radical hidroxila em *Hartree*.

As energias do ponto zero do gráfico energético deste sistema molecular para os diferentes funcionais do nível DFT e para o nível de cálculo HF e CCSD(T) são fornecidos na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Energias em *kcal/mol* para o ponto zero do gráfico energético nos diferentes níveis de cálculo.

Sistema Molecular	B3LYP	BHLYP	M06	HF	CCSD(T)
CH <sub>3</sub> OH + OH	-191.3544	-191.3576	-191.3722	-190.4382	-190.9800

### 3.1.2 Geometria do primeiro mínimo:

Estão representados nas figuras 3.3, 3.4 e 3.5 as geometrias do primeiro mínimo, onde a energia é mínima no agregado atômico, ou seja, atingiu-se uma situação de grande estabilidade energética; suas geometrias e os orbitais Homo nos níveis de cálculo DFT para os funcionais B3LYP, BHLYP e M06, assim como HF e CCSD(T), todos na base VDZ.

Para o nível de cálculo DFT funcional B3LYP base VDZ: O primeiro mínimo CH<sub>3</sub>OH + OH tem energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-6.8 \text{ kcal/mol}$  e a separação do OH com o CH<sub>3</sub>OH é de  $1.822\text{\AA}$  e ângulo de  $106.6^\circ$ .

Para o DFT, funcional BHLYP, na mesma base encontramos a energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-6.8 \text{ kcal/mol}$  e a separação do OH com o CH<sub>3</sub>OH é de  $1.827\text{\AA}$  e ângulo de  $107.4^\circ$ .

Já no funcional M06 base vdz encontramos a energia da geometria otimizada somada com correção da energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-6.5 \text{ kcal/mol}$  e a separação do OH com o CH<sub>3</sub>OH é de  $1.762\text{\AA}$  e ângulo de  $111.3^\circ$ .



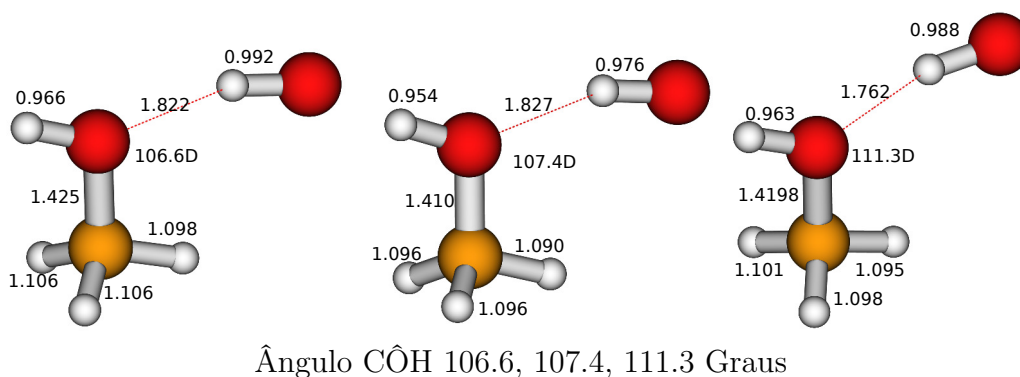


Figura 3.3: Método DFT, funcionais respectivamente B3LYP, BHLYP e M06 ambos na base vdz. Ângulo CÔH 106.6, 107.4, 111.3 em Graus, e distâncias dadas em Å.

A representação dos orbitais Homo para o primeiro mínimo, é mostrada na figura 3.4.

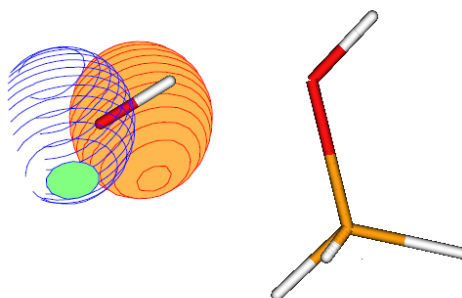


Figura 3.4: Orbital Homo no Nível de cálculo: DFT, BHLYP, base vdz

Para o nível de cálculo *Hartree Fock* na base vdz, o primeiro mínimo  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$  tem energia da geometria otimizada com correção de energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-5.0 \text{ kcal/mol}$  e a separação do OH com o  $\text{CH}_3\text{OH}$  é de  $1.944 \text{ \AA}$  e ângulo de  $114.6 \text{ G}$ .

Já para o nível CCSD(T) base vdz para O primeiro mínimo  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$  tem energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-5,8 \text{ kcal/mol}$  e a separação do OH com o  $\text{CH}_3\text{OH}$  é de  $1.87\text{\AA}$  e ângulo de  $104.2 \text{ G}$

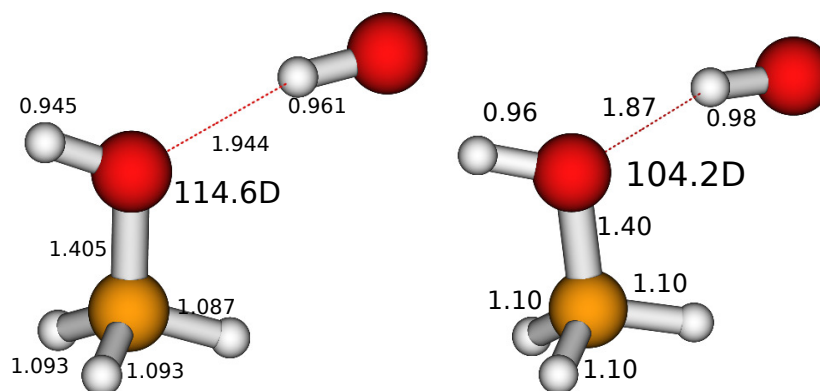


Figura 3.5: Método HF, e CCSD(T) ambos na base vdz. Ângulo CÔH 114.6 e 104.2 em Graus respectivamente, e distâncias dadas em Å.

A diferença entre estas geometrias está relacionada com as distâncias e ângulos entre os átomos e energias com correção ZPE, sendo as principais características do Primeiro Mínimo nos diferentes níveis de cálculo estudados, dadas na tabela 3.2:

CH <sub>3</sub> OH ··· OH	Energia+ZPE	Separação	Ângulo
DFT-B3LYP	-6.8 kcal/mol	1,822 Å	106.6°
DFT-BHLYP	-6.8 kcal/mol	1,827 Å	107.4°
DFT -M06	-6.5 kcal/mol	1,762 Å	111.3°
HF	-5.0 kcal/mol	1,944 Å	114.6°
CCSD(T)	-5.8 kcal/mol	1,870 Å	104.2°
Artigo [Xu, S.; Lin, M.]	-4,9 kcal/mol	1,806 Å	119,8°

Tabela 3.2: Nível de cálculo, energia e coordenadas que diferenciam o Primeiro Mínimo.

Na tabela 3.3 temos as frequências de oscilações para cada funcional do nível DFT e nos níveis HF e CCSD(T) assim como os valores de referência do Artigo [43] calculada com nível CCSD(T)/6-311 + G(3df,2p)//MP2/6-311 + G(3df,2p) para a geometria do primeiro mínimo.

Tabela 3.3: 18 frequências positivas em  $cm^{-1}$  que caracterizam o primeiro mínimo nos níveis de cálculo DFT, funcionais B3LYP, BHLYP e M06, assim como HF, CCSD(T) e artigo de referência [43].

Frequência	B3LYP	BHLYP	M06	HF	CCSD(T)	Artigo[43]
1	51.38	65.62	138.82	35.04	67.27	39
2	127.31	117.47	268.77	49.11	99.35	58
3	234.23	238.62	415.72	198.37	219.28	202
4	311.14	320.34	524.11	333.00	334.14	299
5	453.81	456.98	560.82	440.52	466.09	496
6	698.12	685.67	781.56	608.53	659.57	669
7	1061.62	1113.52	1128.21	1154.23	1070.58	1070
8	1076.12	1126.92	1178.67	1169.79	1082.07	1093
9	1161.46	1209.80	1271.44	1266.82	1173.21	1195
10	1362.68	1413.92	1434.41	1482.64	1389.60	1375
11	1459.95	1519.96	1599.92	1594.45	1477.09	1502
12	1474.29	1532.63	1606.50	1601.01	1491.40	1528
13	1483.21	1540.47	1706.06	1611.49	1504.63	1539
14	2992.69	3099.03	3117.88	3172.71	3024.14	3076
15	3052.60	3164.56	3172.92	3237.63	3093.37	3155
16	3135.87	3236.29	3233.99	3297.98	3165.12	3202
17	3481.63	3701.13	3554.49	3947.58	3633.73	3660
18	3797.89	3982.90	3891.51	4158.52	3849.76	3895

### 3.1.3 Geometria do TS1:

O estado de transição para a reação TS1 que se refere a um máximo em uma direção da energia potencial conhecido como ponto de sela, é caracterizado por ter uma única frequência imaginária, no nível de cálculo DFT funcional B3LYP tem uma barreira de ativação com energia de aproximadamente de  $1.3 \text{ kcal/mol}$  com frequência imaginária de  $777.04 \text{ cm}^{-1}$ . Este estado de transição dá origem ao mínimo  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  que tem energia  $-27.5 \text{ kcal/mol}$ .

Já com o funcional BHLYP a energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) é de aproximadamente  $5.8 \text{ kcal/mol}$  com frequência imaginária de  $1523.99 \text{ cm}^{-1}$ . Este estado de transição dá origem ao mínimo  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  com energia de  $-23.8 \text{ kcal/mol}$ .

Para o nível de cálculo DFT funcional M06 a barreira de ativação é de  $19.0 \text{ kcal/mol}$  com frequência imaginária de  $1527.44 \text{ cm}^{-1}$ . Este estado de transição dá origem ao mínimo  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  com energia de estabilização  $-13.1 \text{ kcal/mol}$ . Os valores das energias de cada estrutura da reação em estudo são encontrados nos gráficos energéticos dados nas

figuras 3.18 a 3.28.

A geometria e orbitais no nível de cálculo DFT para os três funcionais estudados estão representadas na figura (3.6 e 3.7):

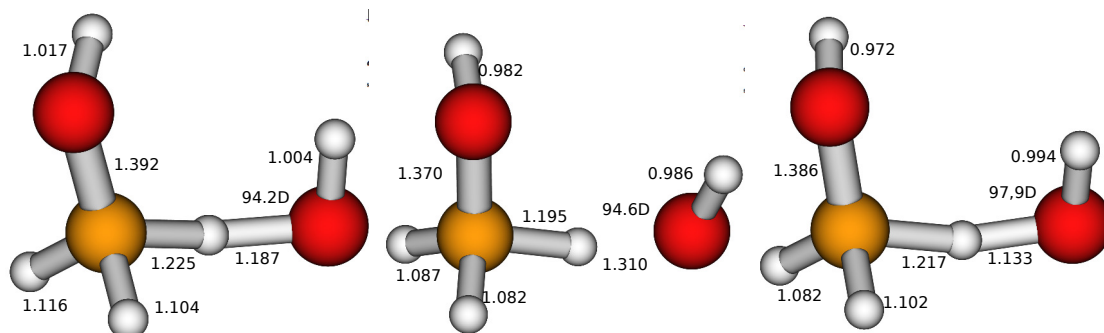


Figura 3.6: TS1 no nível de cálculo: DFT, funcionais respectivamente B3LYP, B3LYP e M06 ambos na base vdz. Ângulo HÔH 94.2, 94.6, 97.9 em G., respectivamente, e distâncias dadas em Å.

A representação para os orbitais Homo, para a geometria do estado de transição TS1, é feita na figura 3.7.

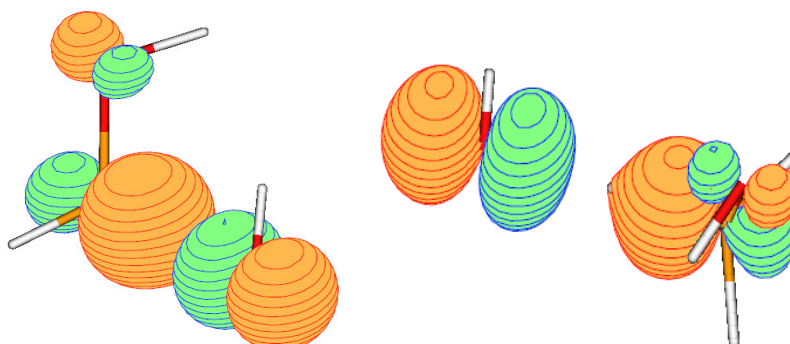


Figura 3.7: Orbitais TS1 no nível de cálculo: DFT, funcional B3LYP e B3LYP respectivamente, sendo do M06 aparentemente os mesmos do B3LYP, ambos na base vdz.

O estado de transição para a reação TS1 no nível de cálculo HF tem energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente de  $30.0 \text{ kcal/mol}$  com frequência imaginária de  $4683.27 \text{ cm}^{-1}$ . Este estado de transição dá origem ao mínimo  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  com energia de estabilização  $-10.4 \text{ kcal/mol}$ .

Para o nível de cálculo CCSD(T) temos energia do TS1 com correção ZPE de  $6.07 \text{ kcal/mol}$  com frequência imaginária de  $688.16 \text{ cm}^{-1}$ . Este estado de transição dá origem ao mínimo  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  com energia de estabilização  $-23.6 \text{ kcal/mol}$ .

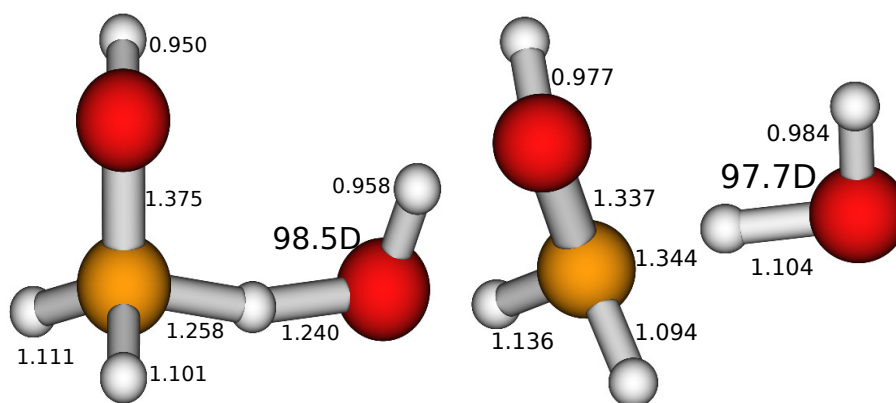


Figura 3.8: TS1 no nível de cálculo: HF e CCSD(T) ambos na base vdz. Ângulo HÔH 98.5, 97.7 em G., respectivamente, e distâncias dadas em Å.

A diferença entre estas geometrias está relacionada com as distâncias e ângulos entre os átomos, sendo as principais características do TS1 como energia com correção ZPE e frequência imaginária, nos diferentes níveis de cálculo estudados, são dadas na tabela 3.4:

TS1	Energia+ZPE	Frequência Imaginária
DFT-B3LYP	1,3 kcal/mol	$777,04 \text{ cm}^{-1}$
DFT-BHLYP	5,8 kcal/mol	$1.523,99 \text{ cm}^{-1}$
DFT -M06	19,0 kcal/mol	$1.527,44 \text{ cm}^{-1}$
HF	30,0 Kcal/mol	$4.683,27 \text{ cm}^{-1}$
CCSD(T)	6,7 kcal/mol	$688,16 \text{ cm}^{-1}$
Artigo [Xu, S.; Lin, M.]	1,0 kcal/mol	$1.420,00 \text{ cm}^{-1}$

Tabela 3.4: Nível de cálculo, energia e frequência do TS1.

Na tabela 3.5 temos as frequências de oscilações para cada funcional do nível DFT e nos níveis HF e CCSD(T) assim como os valores de referência do Artigo [43] calculada com nível CCSD(T)/6-311 + G(3df,2p)//MP2/6-311 + G(3df,2p) para a geometria do TS1.

Tabela 3.5: 17 frequências positivas e uma imaginária em  $cm^{-1}$  que caracterizam o ponto de sela TS1 nos níveis de cálculo DFT, funcionais B3LYP, BHLYP e M06, assim como HF, CCSD(T) e artigo de referência [43].

Frequência	B3LYP	BHLYP	M06	HF	CCSD(T)	Artigo[43]
1	777.04i	1523.99i	1527.44i	4683.27i	688.16i	1420i
1	185.83	87.41	45.14	130.29	152.47	90
2	327.06	194.30	204.12	323.93	407.73	155
3	590.31	562.25	562.13	420.74	445.18	253
4	717.84	718.21	699.06	554.41	544.48	410
5	797.29	747.50	710.68	637.76	748.90	783
6	897.23	1018.04	888.51	934.00	838.21	951
7	1085.89	1128.61	1064.43	1191.12	1096.45	1077
8	1139.60	1200.65	1131.46	1225.71	1175.15	1148
9	1229.32	1279.56	1169.30	1346.53	1308.66	1298
10	1287.37	1326.93	1322.44	1382.66	1372.20	1358
11	1423.56	1489.72	1409.59	1506.51	1433.15	1406
12	1503.93	1514.09	1544.06	1599.16	1555.60	1503
13	1621.17	1549.74	1657.19	1649.70	1725.53	1520
14	2921.77	3205.23	3098.64	3033.62	2799.17	3099
15	3064.11	3312.64	3279.42	3177.77	3224.17	3211
16	3161.86	3592.07	3493.78	4002.84	3630.42	3816
17	3356.39	3617.29	3742.39	4079.88	3690.52	3884

### 3.1.4 Geometria do mínimo $CH_2OH + H_2O$ :

O mínimo  $CH_2OH + H_2O$  tem energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) para o funcional B3LYP de aproximadamente  $-27.5 kcal/mol$  e a separação do  $CH_2OH$  com o  $H_2O$  é de 1.796 Å.

Já para o funcional BHLYP na mesma base encontramos a energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-22.5 kcal/mol$  e a separação de 1.808 Å.

E para o funcional M06 base vdz encontramos a energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-13.1 kcal/mol$  e a separação do  $CH_2OH$  com o  $H_2O$  é de 1.775 Å.

Estes mínimos são gerados a partir do ponto de sela TS1. Sua geometria e orbitais são representados nas figuras (3.9 e 3.10) para o nível DFT:

Para o nível de cálculo HF na base vdz encontramos a energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-10.4 kcal/mol$  e a separação de 1.949 Å.

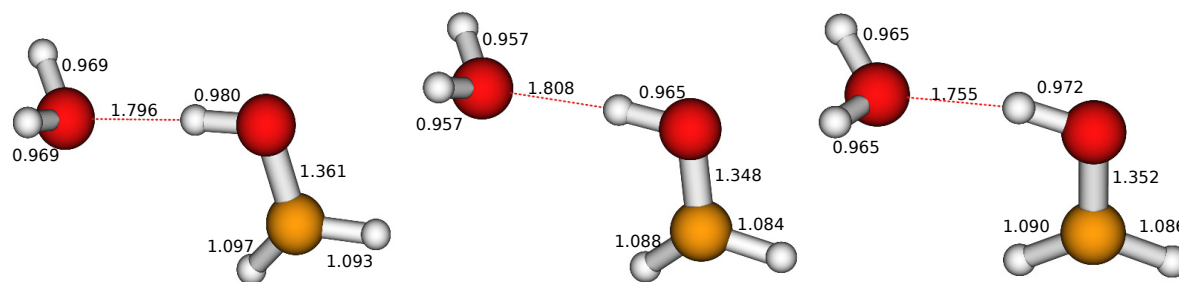


Figura 3.9: Sistema molecular  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  nível de cálculo DFT, funcionais respectivamente B3LYP, BHLYP e M06 ambos na base vdz. Distâncias dadas em Å.

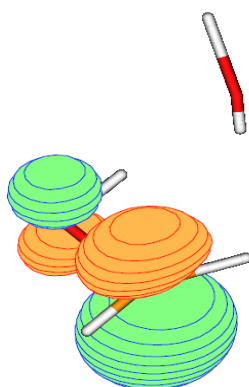


Figura 3.10: Orbitais nível de cálculo: DFT, funcional BHLYP, base vdz.

Já no nível de cálculo CCSD(T) temos energia da geometria otimizada somada com correção (ZPE) de aproximadamente  $-23.6 \text{ kcal/mol}$  e a separação de  $1.832 \text{ Å}$ .

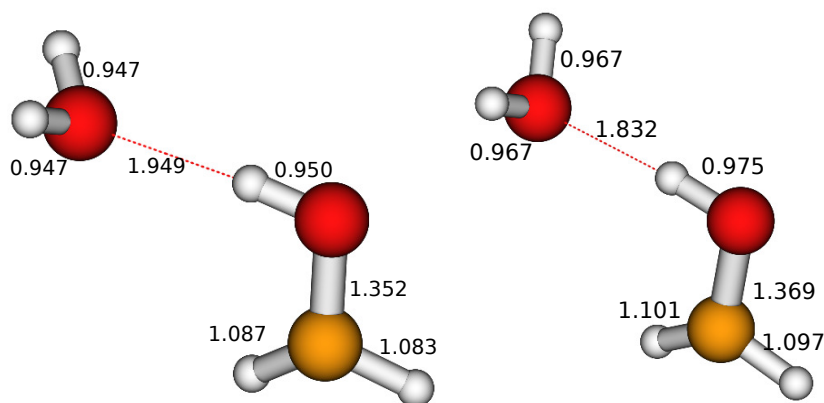


Figura 3.11: Sistema molecular  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  nível de cálculo HF e CCSD(T) ambos na base vdz. Distâncias dadas em Å.

A diferença entre estas geometrias está relacionada com as distâncias e ângulos entre os átomos e energias com correção ZPE, sendo as principais características do mínimo  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  nos diferentes níveis de cálculo estudados, dadas na tabela 3.6:

CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O	Energia+ZPE	Distância
DFT-B3LYP	-27,5 kcal/mol	1,796Å
DFT-BHLYP	-22,5 kcal/mol	1,808Å
DFT -M06	-13,1 kcal/mol	1,775Å
HF	-10,4 Kcal/mol	1,949Å
CCSD(T)	-23,6 kcal/mol	1,832Å
Artigo [Xu, S.; Lin, M.]	-21,7 kcal/mol	1,855Å

Tabela 3.6: Nível de cálculo, energia corrigida com ZPE e distância em Å.

Na tabela 3.7 temos as frequências de oscilações para cada funcional do nível DFT e nos níveis HF e CCSD(T) assim como os valores de referência do Artigo [43] para o mínimo CH<sub>2</sub>OH + H<sub>2</sub>O.

Tabela 3.7: 18 frequências positivas em  $cm^{-1}$  que caracterizam o mínimo CH<sub>2</sub>OH + H<sub>2</sub>O nos níveis de cálculo DFT, funcionais B3LYP, BHLYP e M06, assim como HF, CCSD(T) e artigo de referência [43].

Frequência	B3LYP	BHLYP	M06	HF	CCSD(T)	Artigo[43]
1	64.77	58.73	156.87	66.19	50.14	71
2	78.23	76.14	261.99	73.99	79.56	83
3	173.37	168.89	329.85	142.51	174.27	160
4	230.94	213.86	489.78	172.82	222.19	190
5	271.05	252.77	582.72	207.75	273.40	233
6	318.88	303.45	650.22	269.38	316.41	293
7	624.78	677.58	896.17	723.15	690.86	594
8	833.72	817.06	938.85	888.15	820.27	803
9	1104.03	1140.16	1226.25	1183.21	1112.98	1124
10	1238.25	1292.04	1283.79	1298.90	1232.55	1243
11	1445.76	1489.17	1486.45	1532.77	1476.46	1441
12	1464.46	1525.14	1613.29	1593.32	1494.17	1515
13	1642.50	1691.00	1682.78	1768.54	1678.36	1626
14	3079.95	3186.06	3208.88	3240.32	3110.50	3187
15	3220.34	3326.93	3340.67	3374.23	3245.86	3334
16	3556.01	3795.35	3693.08	4065.31	3704.88	3712
17	3751.27	3937.62	3847.40	4112.57	3817.96	3847
18	3851.52	4036.67	3937.82	4210.57	3921.03	3973



### 3.1.5 Geometria do TS2:

O estado de transição para a reação TS2 no nível de cálculo DFT funcional B3LYP tem energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-6.7 \text{ kcal/mol}$  com frequência imaginária de  $1630.97 \text{ cm}^{-1}$ . Este estado de transição dá origem ao mínimo  $\text{CH}_3\text{O}..\text{H}_2\text{O}$  com energia de estabilização  $-19.3 \text{ kcal/mol}$ .

Já no nível de cálculo DFT funcional BHLYP tem uma barreira de ativação de  $5.1 \text{ kcal/mol}$  com frequência imaginária de  $2873.47 \text{ cm}^{-1}$ . Este estado de transição dá origem ao mínimo  $\text{CH}_3\text{O}..\text{H}_2\text{O}$  com energia de estabilização  $-16.2 \text{ kcal/mol}$ .

Para o nível de cálculo DFT funcional M06 tem uma barreira de ativação de  $5.2 \text{ kcal/mol}$  com frequência imaginária de  $2262.76 \text{ cm}^{-1}$ . Este estado de transição gera o mínimo  $\text{CH}_3\text{O}..\text{H}_2\text{O}$  com energia de estabilização  $-14.2 \text{ kcal/mol}$ .

Os valores aqui inseridos estão dispostos nos gráficos energéticos. As geometrias e orbitais são representadas nas figuras (3.12, 3.13 e 3.14):

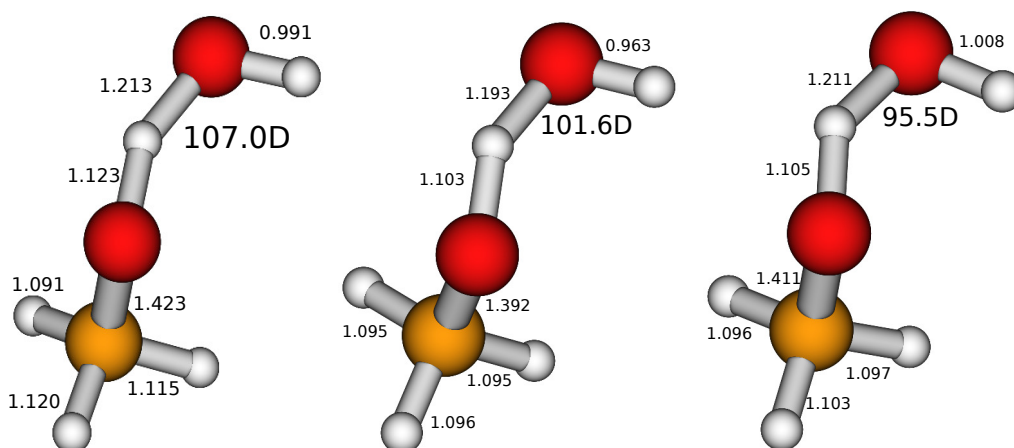


Figura 3.12: TS2 nível de cálculo: DFT funcionais respectivamente B3LYP, BHLYP e M06 ambos na base vdz. Ângulo HÔH 107.0, 101.6, 95.5 em G., e distâncias dadas em Å.

Para o nível de cálculo HF temos barreira de ativação de  $6.7 \text{ kcal/mol}$  com frequência imaginária de  $70.66 \text{ cm}^{-1}$ . Este estado de transição gera o mínimo  $\text{CH}_3\text{O}..\text{H}_2\text{O}$  com energia de estabilização  $-10.9 \text{ kcal/mol}$ . Já para o nível CCSD(T) temos energia corrigida com (ZPE) de  $2,2 \text{ kcal/mol}$  com frequência imaginária de  $176.37 \text{ cm}^{-1}$ , gerando o mínimo  $\text{CH}_3\text{O}..\text{H}_2\text{O}$  com energia de estabilização  $-15.2 \text{ kcal/mol}$ .

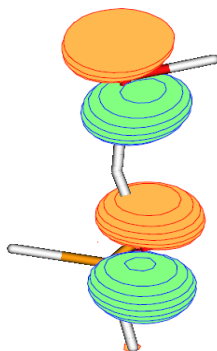


Figura 3.13: Orbitais TS2 nível de cálculo: DFT, funcional BHLYP, base vdz.

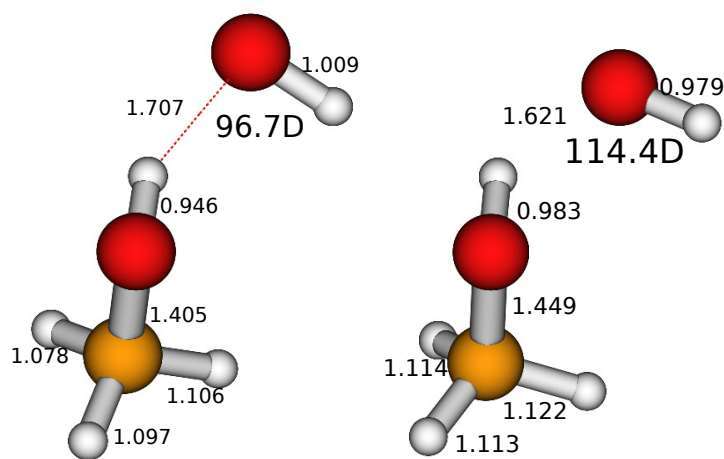


Figura 3.14: TS2 nível de cálculo: HF e CCSD(T) ambos na base vdz. Ângulo HÔH 96.7, 104.4, em G., e distâncias dadas em Å.

A diferença entre estas geometrias está relacionada com as distâncias e ângulos entre os átomos, sendo as principais características do TS2 como energia com correção ZPE e frequência imaginária, nos diferentes níveis de cálculo estudados, são dadas na tabela 3.8:

TS2	Energia+ZPE	Frequência Imaginária
DFT-B3LYP	-6,7 kcal/mol	1.630, 97 $cm^{-1}$
DFT-BHLYP	5,1 kcal/mol	2.873, 47 $cm^{-1}$
DFT -M06	5,2 kcal/mol	2.262, 76 $cm^{-1}$
HF	6,7 Kcal/mol	70, 66 $cm^{-1}$
CCSD(T)	2,2 kcal/mol	176, 37 $cm^{-1}$
Artigo [Xu, S.; Lin, M.]	3,6 kcal/mol	2.958, 00 $cm^{-1}$

Tabela 3.8: Nível de cálculo, energia corrigida com ZPE e distância em Å.

Na tabela 3.9 temos as frequências de oscilações para cada funcional do nível DFT e nos níveis HF e CCSD(T) assim como os valores de referência do Artigo [43] calculada com nível CCSD(T)/6-311 + G(3df,2p)//MP2/6-311 + G(3df,2p) para a geometria do TS2.

Tabela 3.9: 17 frequências positivas e uma imaginária em  $cm^{-1}$  que caracterizam o ponto de sela TS2 nos níveis de cálculo DFT, funcionais B3LYP, BHLYP e M06, assim como HF, CCSD(T) e artigo de referência [43]

Frequência	B3LYP	BHLYP	M06	HF	CCSD(T)	Artigo[43]
1	1630.97i	2873.47i	2262.76i	70.66i	176.37i	2958i
1	230.33	135.58	164.56	160.73	136.84	145
2	350.81	211.25	435.74	251.42	222.59	194
3	477.96	266.73	471.33	617.40	290.92	236
4	535.41	473.18	621.66	803.06	444.73	410
5	915.85	828.91	981.32	910.70	700.50	852
6	980.71	1111.79	1100.21	1146.58	1001.59	1050
7	1084.11	1167.65	1147.20	1205.96	1067.07	1141
8	1158.94	1199.34	1223.82	1278.40	1208.06	1191
9	1207.50	1310.54	1278.98	1528.84	1360.78	1305
10	1443.76	1481.76	1528.83	1581.98	1465.52	1478
11	1448.97	1487.71	1578.00	1588.84	1484.85	1527
12	1493.21	1535.99	1645.69	1613.39	1502.78	1503
13	1508.65	1554.24	1671.57	3055.21	2906.24	1550
14	2800.74	3092.18	3115.79	3197.94	3014.54	3072
15	2835.29	3169.63	3168.26	3339.82	3062.89	3164
16	3076.48	3175.86	3218.61	3376.10	3537.78	3173
17	3476.58	3897.40	3379.86	4112.90	3727.61	3844

### 3.1.6 Geometria do mínimo $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ :

O mínimo  $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  tem energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) para o funcional B3LYP de aproximadamente  $-19.3 \text{ kcal/mol}$  e a separação do  $\text{CH}_3\text{O}$  com o  $\text{H}_2\text{O}$  é de  $2.004 \text{ \AA}$ .

Já para o funcional BHLYP na mesma base encontramos a energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-16.2 \text{ kcal/mol}$  e a separação de  $2.022 \text{ \AA}$ .

E para o funcional M06 base vdz encontramos a energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-14.2 \text{ kcal/mol}$  e a separação do  $\text{CH}_2\text{OH}$  com o  $\text{H}_2\text{O}$  é de  $1.971 \text{ \AA}$ .

Este mínimo é gerado a partir do ponto de sela TS2. Sua geometria e orbitais são representados a seguir para o nível DFT:

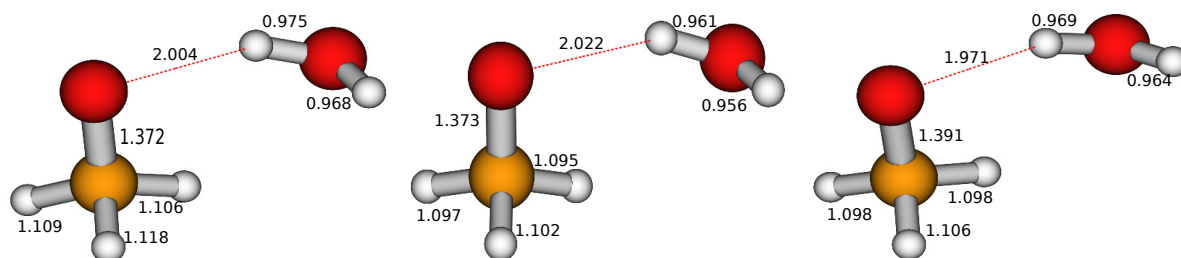


Figura 3.15: Sistema molecular nível de cálculo: DFT, funcionais respectivamente B3LYP, BHLYP e M06, base vdz. Distâncias dadas em  $\text{\AA}$ .

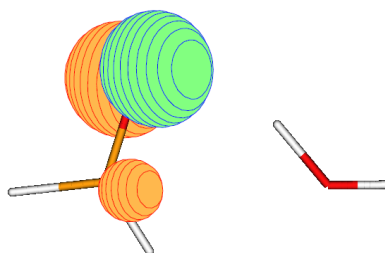


Figura 3.16: Orbitais nível de cálculo: DFT, funcional BHLYP, base vdz.

Para o nível de cálculo HF na base vdz encontramos a energia da geometria otimizada somada com a energia do ponto zero (ZPE) de aproximadamente  $-10.9 \text{ kcal/mol}$  e a separação de  $2.176 \text{ \AA}$ . E para o nível CCSD(T) temos energia corrigida com (ZPE) de  $-15.2 \text{ kcal/mol}$  com separação de  $2.059 \text{ \AA}$ .

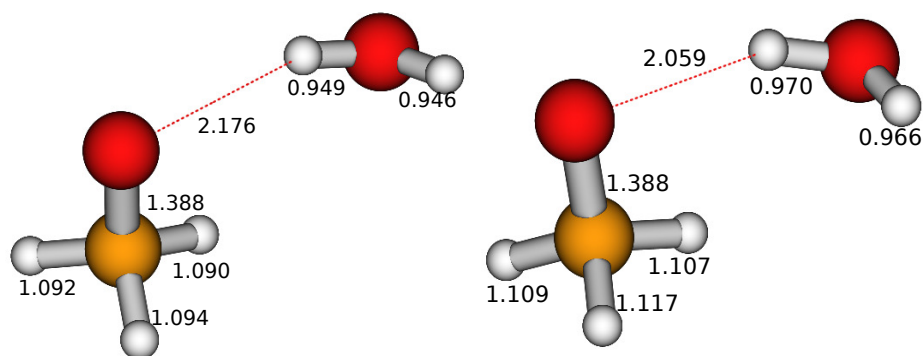


Figura 3.17: Sistema molecular nível de cálculo: HF e CCSD(T) base vdz. Distâncias dadas em Å.

A diferença entre estas geometrias está relacionada com as distâncias entre os átomos e energias com correção ZPE, sendo as principais características do mínimo  $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  nos diferentes níveis de cálculo estudados, dadas na tabela 3.10:

$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Energia+ZPE	Distância
DFT-B3LYP	-19,3 kcal/mol	2,004Å
DFT-BHLYP	-16,2 kcal/mol	2,022Å
DFT -M06	-14,2 kcal/mol	1,971Å
HF	-10,9 Kcal/mol	2,176Å
CCSD(T)	-15,2 kcal/mol	2,059Å
Artigo [Xu, S.; Lin, M.]	-13,5 kcal/mol	1,992Å

Tabela 3.10: Nível de cálculo, energia corrigida com ZPE e distância em Å.

Na tabela 3.11 temos as frequências de oscilações para cada funcional do nível DFT e nos níveis HF e CCSD(T) assim como os valores de referência do Artigo [43] para o mínimo  $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

Tabela 3.11: 18 frequências positivas em  $cm^{-1}$  que caracterizam o mínimo  $CH_3O + H_2O$  nos níveis de cálculo DFT, funcionais B3LYP, BHLYP e M06, assim como HF, CCSD(T) e artigo de referência [43].

Frequência	B3LYP	BHLYP	M06	HF	CCSD(T)	Artigo[43]
1	116.23	106.30	183.56	67.20	115.85	64
2	163.61	151.11	212.52	105.12	154.21	94
3	190.73	154.36	365.34	131.55	162.79	112
4	206.60	191.54	374.70	153.85	179.46	185
5	288.21	272.06	515.21	228.00	266.05	350
6	601.15	569.33	672.08	466.53	546.95	447
7	893.02	968.11	1049.58	983.17	942.10	924
8	956.70	1041.49	1120.35	1125.54	1000.73	1036
9	1101.52	1157.27	1172.40	1222.97	1105.71	1139
10	1334.42	1423.74	1512.61	1530.83	1374.48	1413
11	1358.83	1452.65	1550.69	1565.87	1408.40	1439
12	1469.15	1531.92	1572.59	1610.39	1503.10	1538
13	1674.19	1719.62	1651.74	1787.27	1708.48	1640
14	2899.17	3057.34	3062.20	3171.42	2957.54	3009
15	2979.57	3132.27	3150.79	3251.12	3051.01	3100
16	3047.33	3188.76	3208.05	3279.73	3113.86	3153
17	3673.51	3881.00	3786.47	4092.48	3788.70	3774
18	3816.53	4004.90	3889.95	4192.97	3898.55	3956

Foram criados os gráficos energéticos sem e com correções de energia de ponto zero (ZPE) para os diferentes funcionais e níveis de teoria estudados. O conceito de energia do ponto zero foi desenvolvido por Max Planck, na Alemanha em 1911 como um termo de correção adicionado a uma fórmula zero aterrado desenvolvido em sua teoria quântica original, em 1900. A energia ponto zero, é a menor energia possível que um sistema físico mecânico quântico pode ter; é a energia do seu estado fundamental.

Todos os sistemas mecânicos quânticos sofrem flutuações mesmo em seu estado fundamental e tem uma energia do ponto zero associada, em consequência da sua natureza *wave-like*. O princípio da incerteza exige que cada sistema físico tenha uma energia do ponto zero maior do que o mínimo do seu poço de potencial clássico. Isso resulta em movimento, mesmo no zero absoluto.

Foram feitos cálculos de verificação *Size Consistency*, esta propriedade, é de particular importância para a obtenção correta do comportando das curvas de dissociação.

Sejam  $CH_3OH$  e  $OH$  dois sistemas não interagentes, se a teoria para a avaliação da energia é *Size Consistency*, então a energia do supersistema  $CH_3OH$  e  $OH$ , separados por uma distância suficientemente grande para que haja essencialmente nenhuma densidade

eletrônica compartilhada, é igual à soma da energia de  $\text{CH}_3\text{OH}$  com a energia de  $\text{OH}$  tomados em si mesmos, ou seja,  $E(\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}) = E(\text{CH}_3\text{OH}) + E(\text{OH})$ .

## 3.2 Gráficos Energéticos

Gráfico Energético para o nível de cálculo DFT, funcional B3LYP base vdz:

Todos os pontos deste gráficos foram obtidos através de cálculos efetuados pelo MOLPRO [1].

A diferença energética entre  $E(\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH})$  e  $E(\text{CH}_3\text{OH}) + E(\text{OH})$  para o nível de cálculo DFT funcional B3LYP base vdz foi de  $-0,00063438 \text{ Hartree}$ . Seguem os gráficos energéticos, figuras 3.18 a 3.28, plotados com e sem correção da energia de ponto zero (ZPE) para este nível de cálculo.

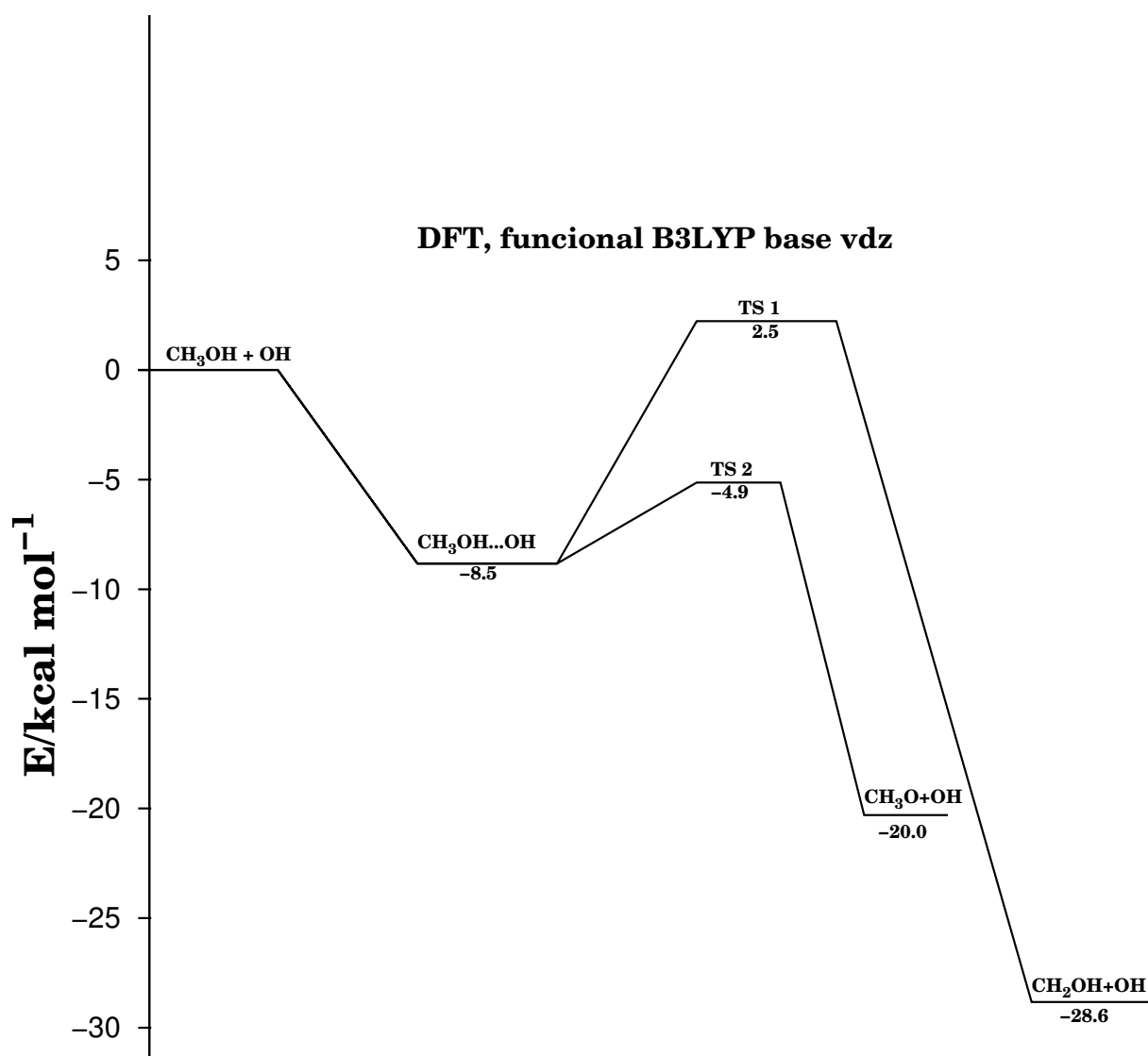


Figura 3.18: Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional B3LYP, base vdz, sem correção de ZPE.

Note que a maior diferença é de  $1,8 \text{ kcal/mol}$  no TS2, entre a estrutura do gráfico sem e com a correção da energia do ponto zero.



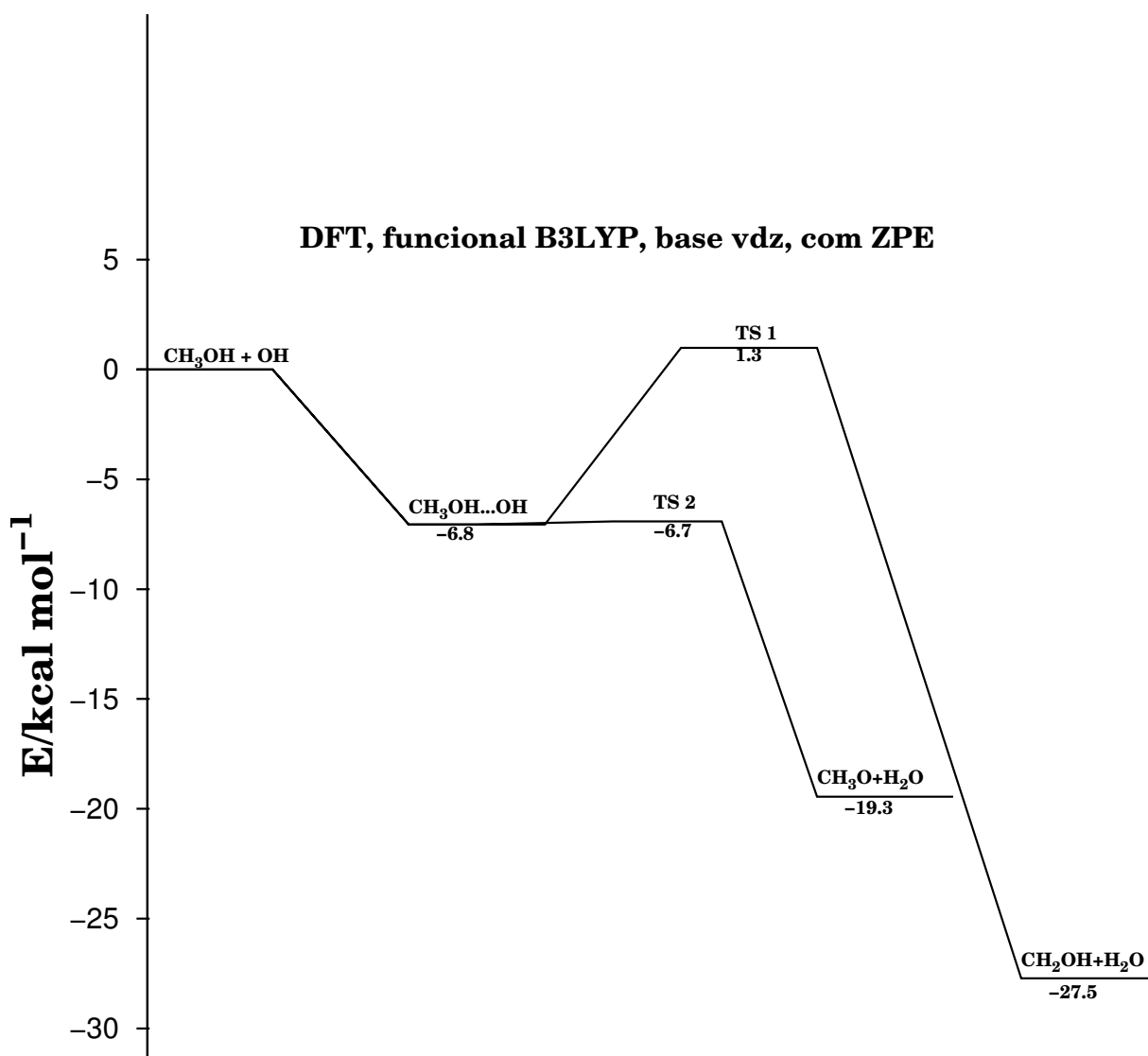


Figura 3.19: Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional B3LYP, base vdz, com correção de ZPE.

#### Gráfico Energético nível de cálculo DFT, funcional B3LYP base vdz:

Para o nível de cálculo DFT funcional B3LYP base vdz a diferença energética entre  $E(\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH})$  e  $E(\text{CH}_3\text{OH}) + E(\text{OH})$  foi de  $-0,00009518 \text{ Hartree}$  calculados pelo MOLPRO [1]. Segue gráficos energéticos plotados com e sem correção da energia de ponto zero (ZPE) para este nível de cálculo.

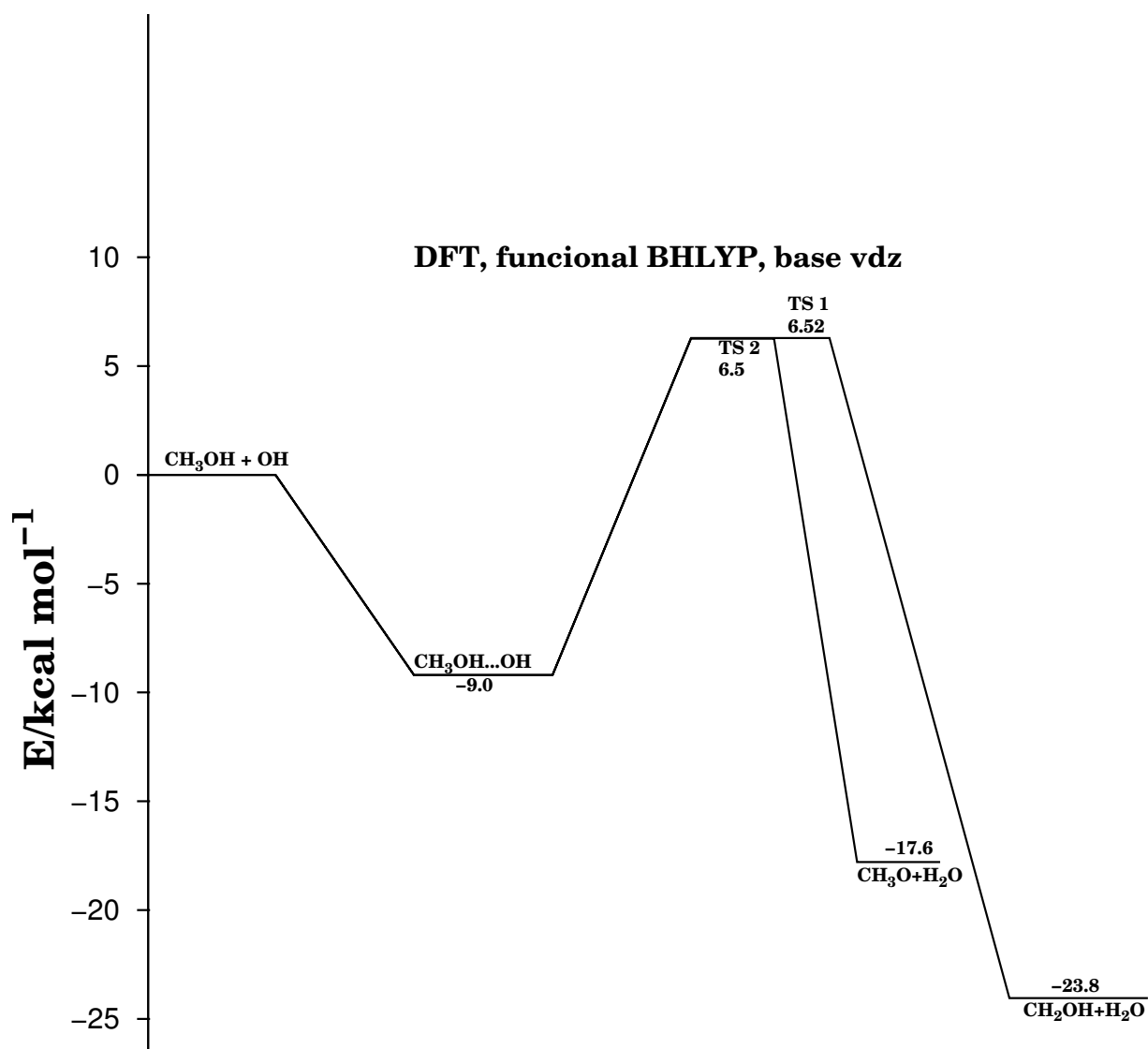


Figura 3.20: Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional BHLYP, base vdz, sem correção de ZPE.

Todos os pontos deste gráficos foram obtidos através de cálculos efetuados pelo MOL-PRO [1]. Note que com a correção da energia do ponto zero obtivemos uma diferenciação entre os TS1 e TS2 de  $0,7 \text{ kcal/mol}$ .

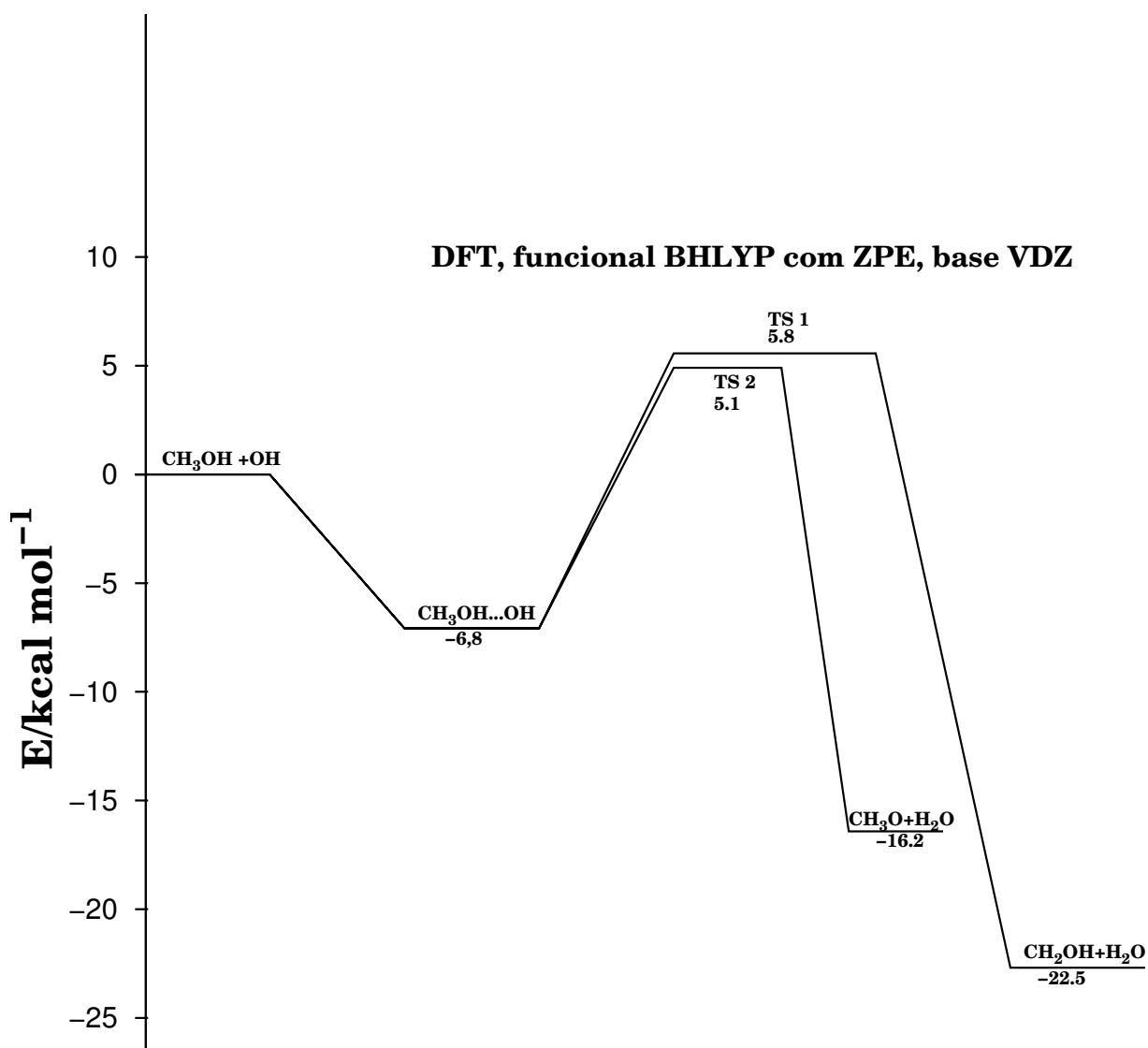


Figura 3.21: Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional BHLYP, base vdz, com correção de ZPE.

#### Gráfico Energético nível de cálculo DFT, funcional M06 base vdz:

Para o nível de cálculo DFT funcional M06 base vdz a diferença energética entre  $E(\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH})$  e  $E(\text{CH}_3\text{OH}) + E(\text{OH})$  foi de  $-0,00085422 \text{ Hartree}$ .

Seguem gráficos energéticos plotados com e sem correção da energia de ponto zero (ZPE) para este nível de cálculo.

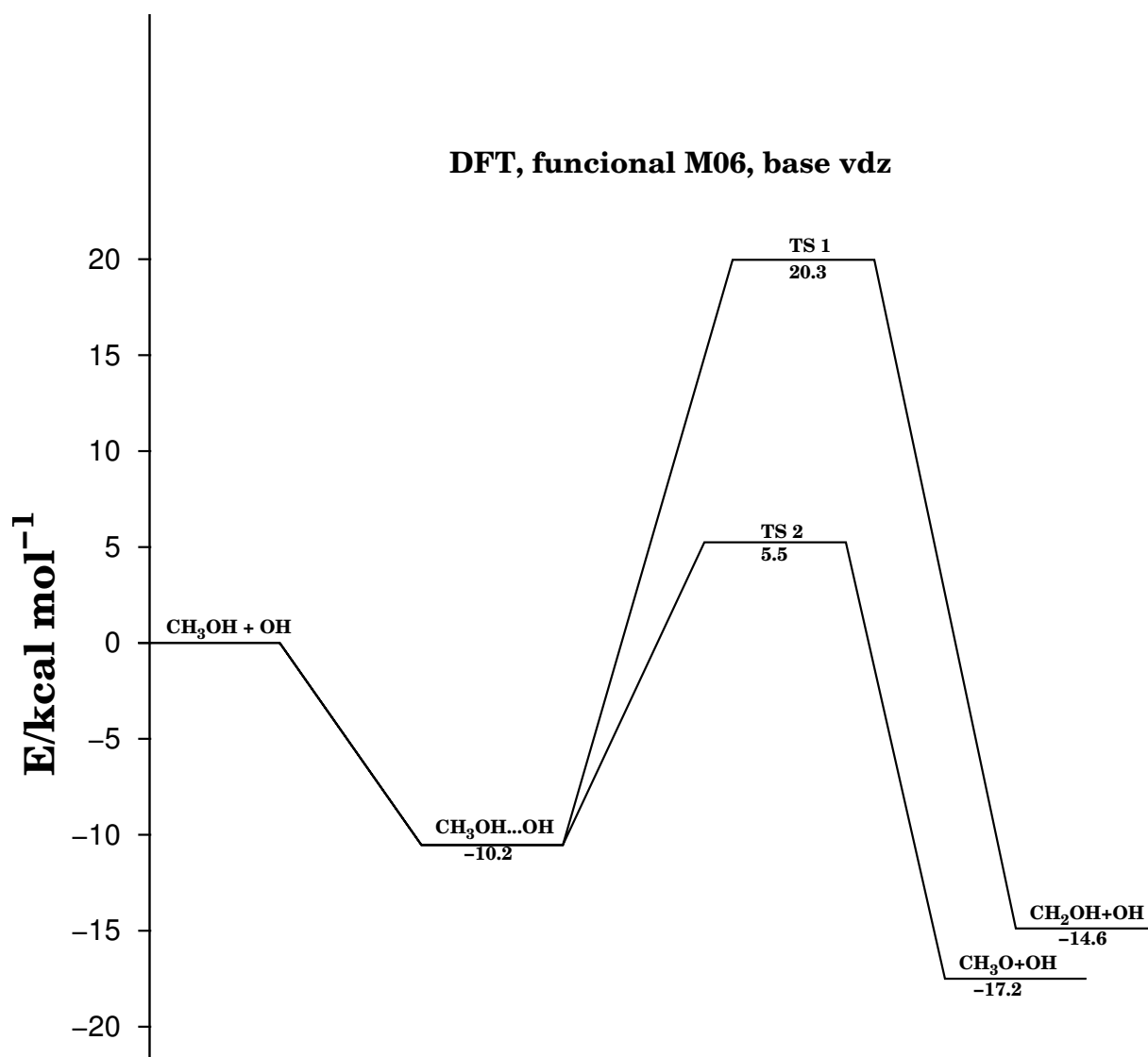


Figura 3.22: Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional M06, base vdz, sem correção de ZPE.

Ouve pouca variação nos parâmetros dos gráficos.

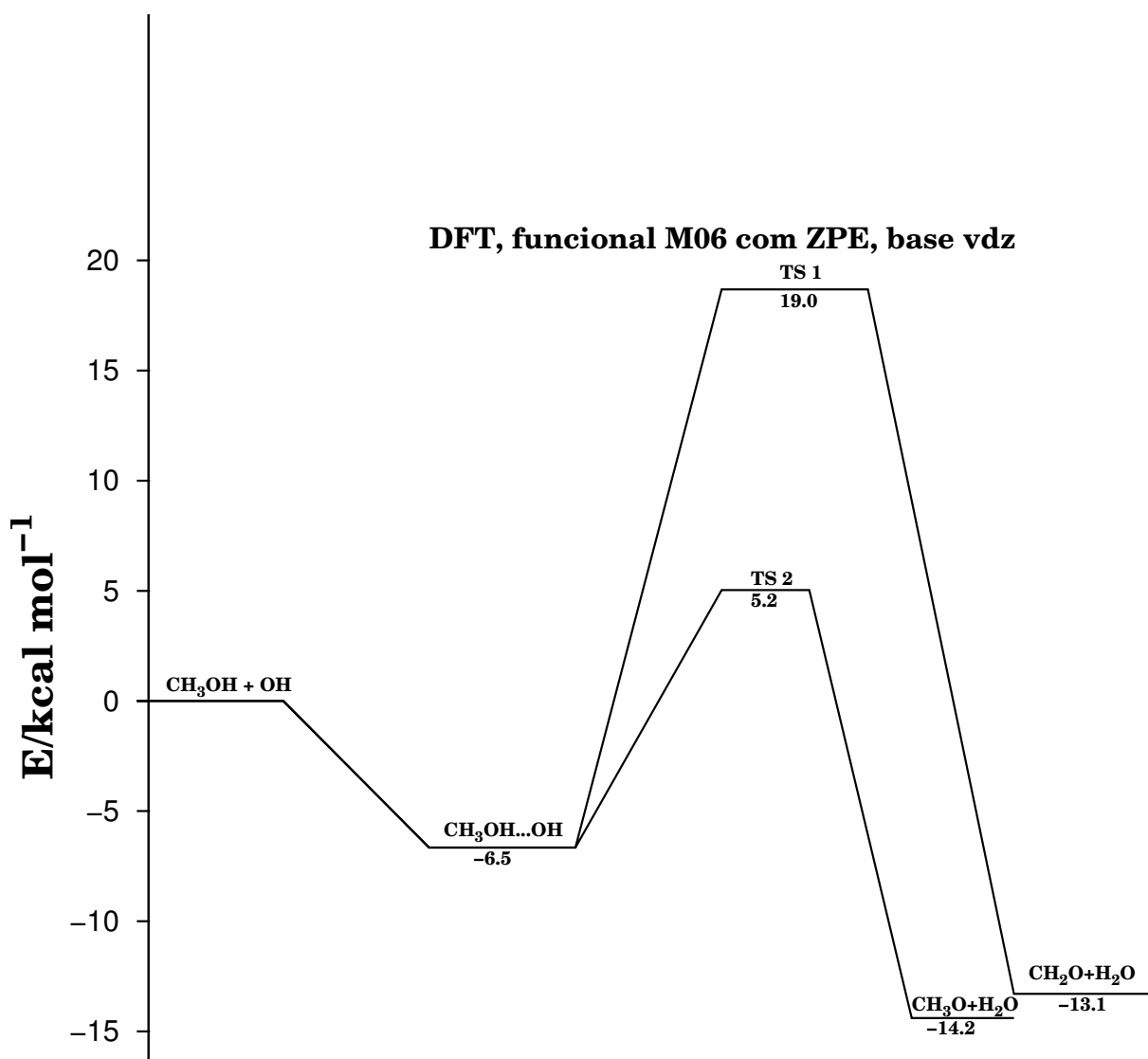


Figura 3.23: Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional M06, base vdz, com correção de ZPE.

### Escolha do Funcional:

Para verificar qual funcional que melhor corresponde ao nosso estudo realizou-se um cálculo de variação de energias, entalpias, do sistema molecular.

A quebra das ligações dos reagentes é sempre um processo endotérmico, ou seja, necessita de calor para que aconteça. Já o rearranjo dos átomos para formar novas moléculas é um processo exotérmico, libera energia. Portanto, o cálculo da variação de entalpia ( $\Delta H$ ) é dado pela diferença de energia liberada na formação das ligações dos produtos pela energia absorvida no rompimento das ligações dos reagentes.

$$\Delta H = E(\text{produtos}) - E(\text{reagentes}) \quad (3.1)$$

Para encontrar os valores teóricos da entalpia usamos o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), fundada em 1901, é uma agência federal não regulatória dentro do Departamento de Comércio dos Estados Unidos da América - EUA que se baseia em promover a inovação e competitividade industrial o avanço da ciência de medição, padrões e tecnologia, de forma a aumentar a segurança econômica, os valores de Referência NIST, podem ser comparados com os resultados para o nível DFT funcionais B3LYP, B3LYP e M06 de acordo com a tabela:

Tabela 3.12: Variação de Energia dados em *kcal/mol*:

Sistema Molecular	B3LYP	BHLYP	M06	NIST
$E(\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}) - E(\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH})$	-28,81	-24,03	-28,89	-22.75
$E(\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}) - E(\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH})$	-20.29	-17.78	-17.49	-14.38

Os resultados que mais se aproximam do resultado teórico por comparação com os valores de referência, é o do funcional BHLYP por isso o escolhemos como funcional mais adequado entre os três utilizados neste estudo.

**Gráfico Energético nível de cálculo *Hartree Fock* base vdz:**

Segue gráficos energéticos plotados com e sem correção da energia de ponto zero (ZPE) para este nível de cálculo.

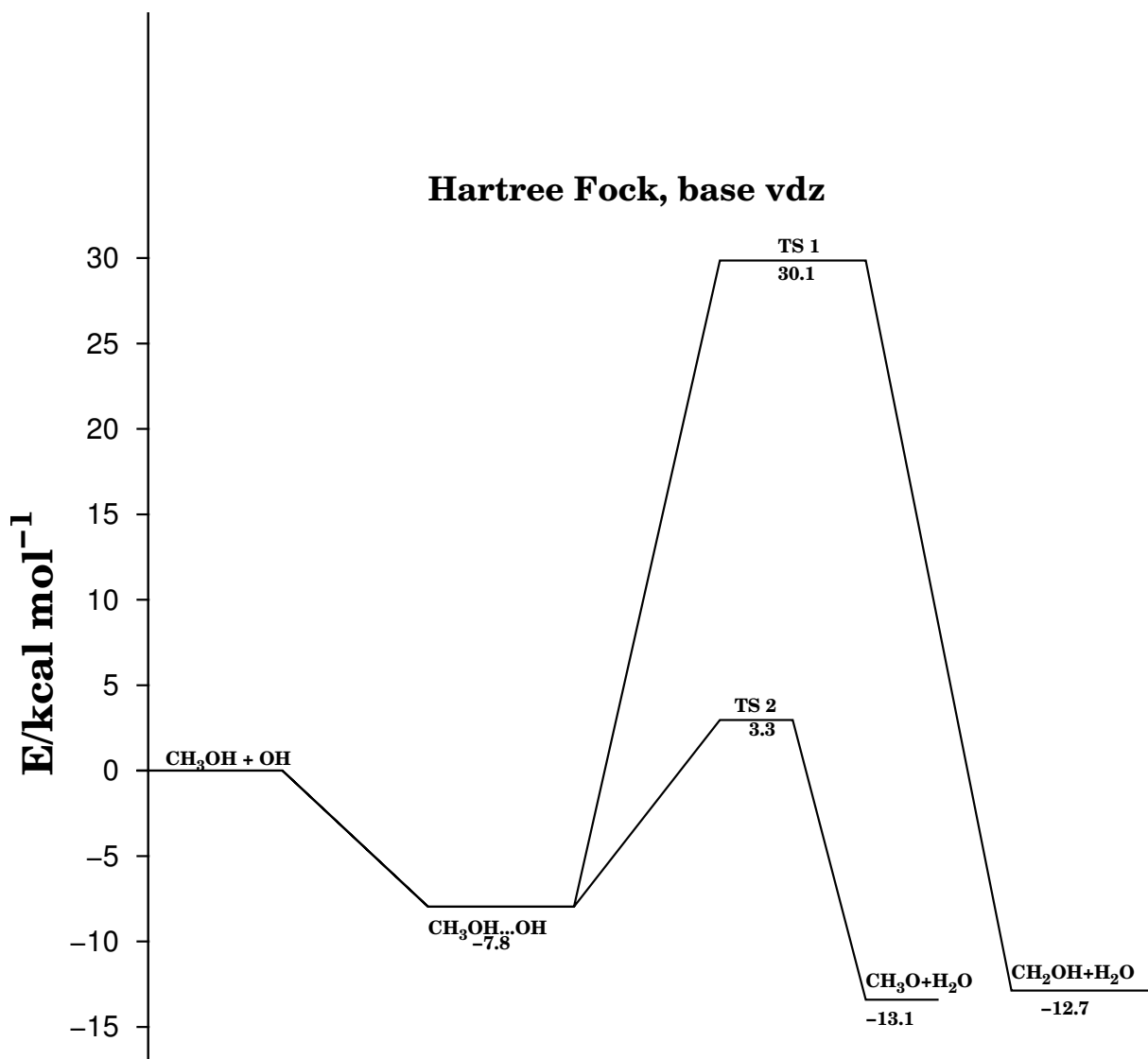


Figura 3.24: Gráfico Energético com nível de cálculo: HF, base vdz, sem correção de ZPE.

O perfil energético para o nível de cálculo HF com correção da energia do ponto zero (ZPE) é então:

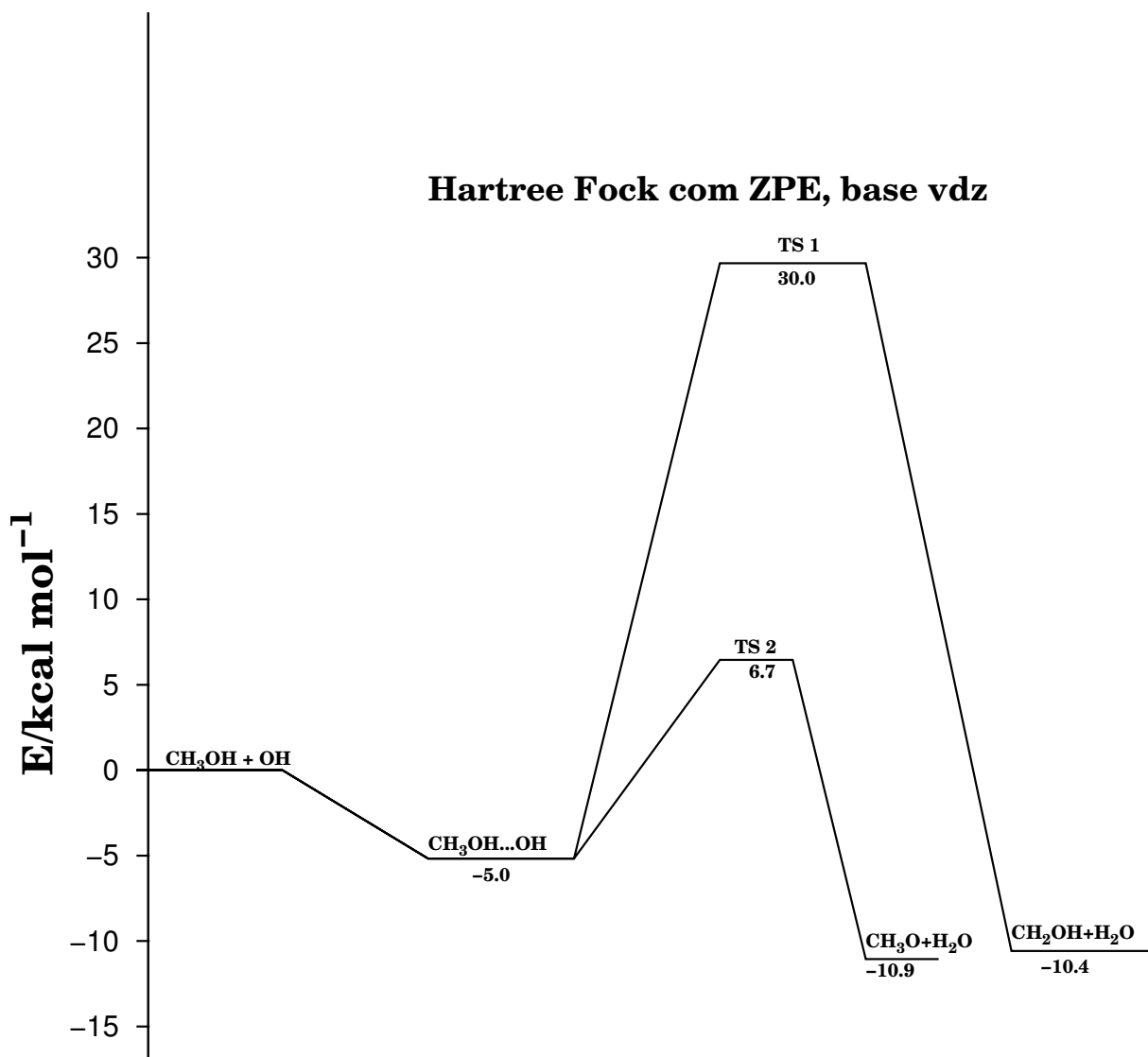


Figura 3.25: Gráfico Energético com nível de cálculo: HF, base vdz, com correção de ZPE.



**Gráfico Energético nível de cálculo CCSD(T) base vdz:**

Para o nível de cálculo CCSD(T) base vdz a diferença energética entre  $E(\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH})$  e  $E(\text{CH}_3\text{OH}) + E(\text{OH})$  foi de  $-0,00001119$  *Hartree* calculados pelo MOLPRO [1]. Segue gráficos energéticos plotados com e sem correção da energia de ponto zero (ZPE) para este nível de cálculo.

Neste nível de cálculo a separação energética entre os TS1 e TS2 não é tão pequena como no nível DFT-BHLYP e nem tão distinta quanto no HF.

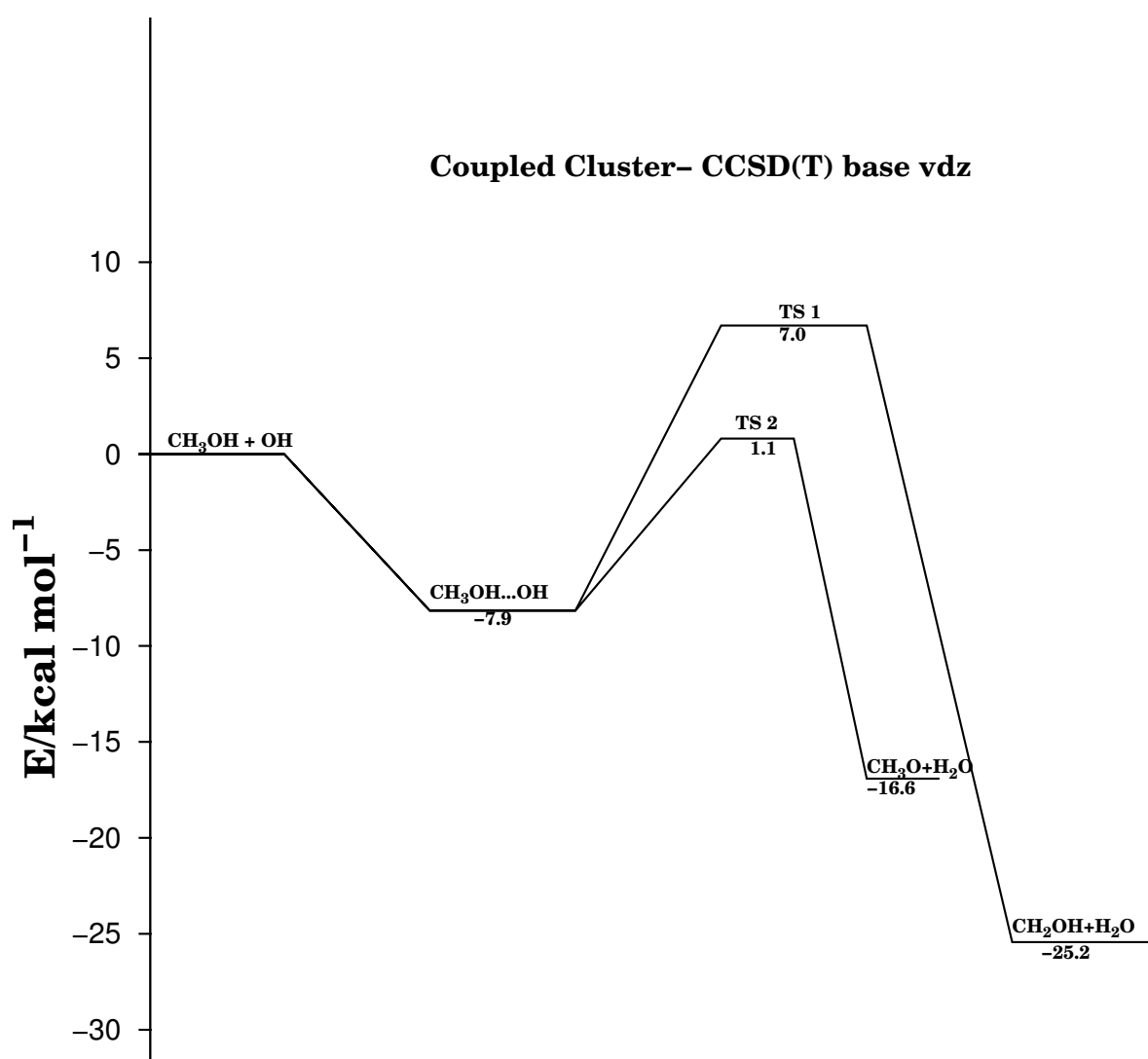


Figura 3.26: Gráfico Energético com nível de cálculo: CCSD(T), base vdz, sem correção de ZPE.

O perfil energético para o nível de cálculo CCSD(T) com correção da energia do ponto zero (ZPE) é então:

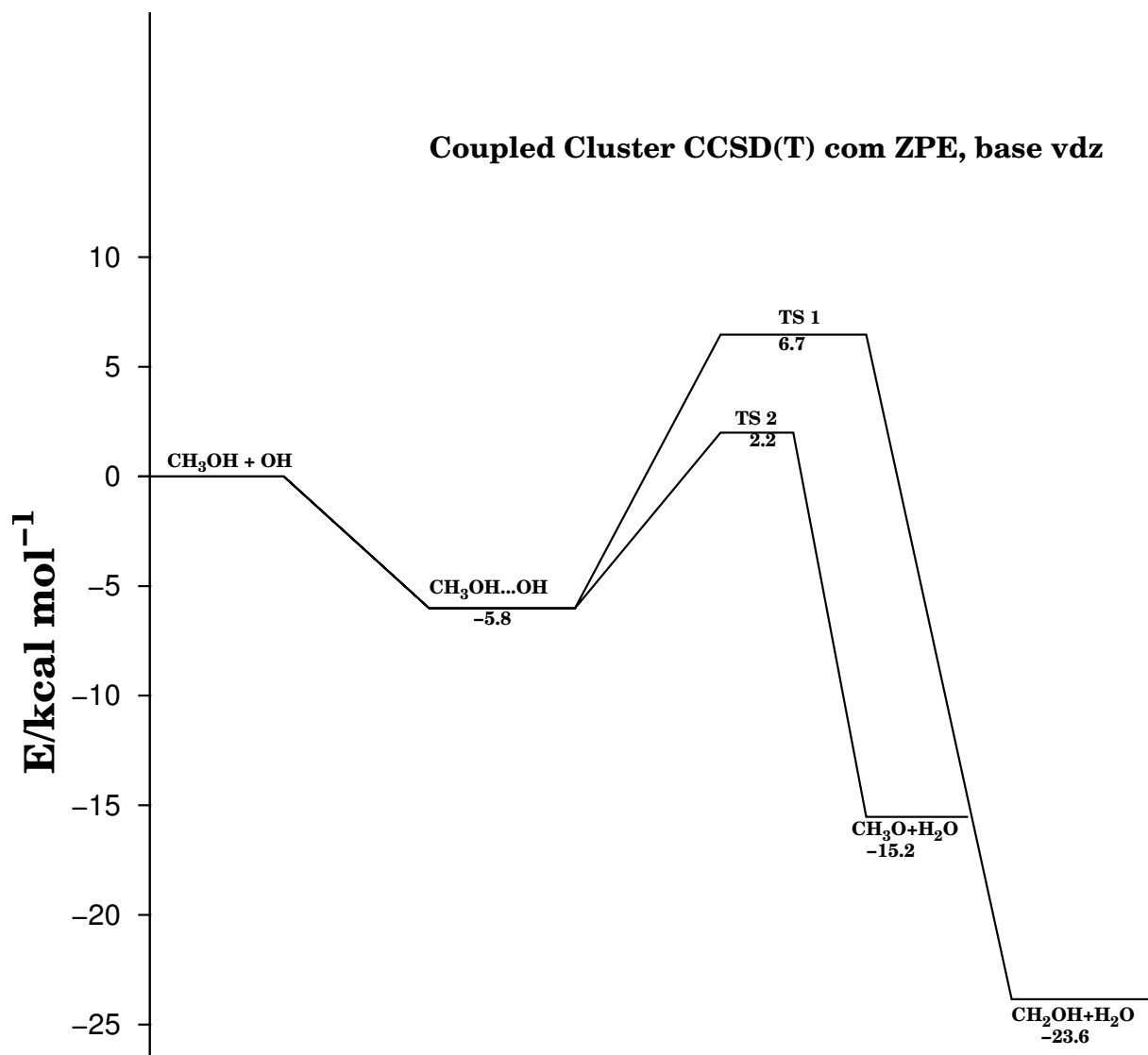


Figura 3.27: Gráfico Energético com nível de cálculo: CCSD(T), base vdz, com correção de ZPE.

Os valores de Referência NIST, podem ser comparados com os resultados para o nível DFT funcional BHLYP, HF e CCSD(T) de acordo com a tabela:

Sistema Molecular	BHLYP	HF	CCSD(T)	NIST
$E(\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}) - E(\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH})$	-24,03	-12,86	-25,43	-22.75
$E(\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}) - E(\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH})$	-17.78	-13,40	-16,90	-14.38

Tabela 3.13: Variação de Energia em *kcal/mol*:

Gráficos Energéticos nos níveis de cálculo: DFT-BHLYP, HF e CCSD(T) ambos na base vdz:

Os gráficos energéticos com correção ZPE para o nível de cálculo DFT, funcional BHLYP, Método *Hartree Fock* e CCSD(T) estão inseridos abaixo:

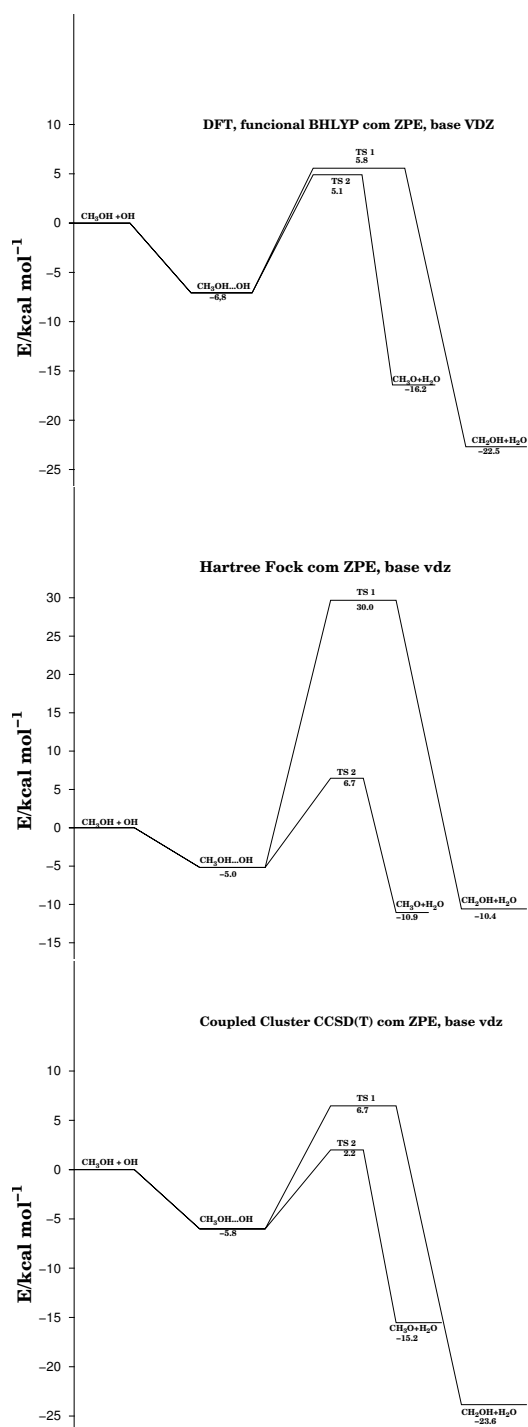


Figura 3.28: Gráfico Energético com nível de cálculo: DFT funcional BHLYP, HF e CCSD(T), base vdz, com correção de ZPE

### 3.3 Cálculos QCT e Dinâmica

Tendo resolvido o problema eletrônico, o estudo agora será do movimento dos núcleos em cima da superfície de energia potencial, neste caso, uma superfície não representada analiticamente. Pode-se utilizar métodos clássicos no estudo da dinâmica de reações químicas, por se tratar de equações clássicas precisa-se de condições iniciais.

#### 3.3.1 *Quasiclassical Trajectory (QCT)*

As equações clássicas de movimento serão conhecidas considerando as condições iniciais dos reagentes de acordo com o estado quântico deles pela chamada QCT (*Quasiclassical Trajectory*).

Para um ponto estacionário são conhecidos os modos normais  $a_{ij}$ . As coordenadas normais  $\vec{Q}$  e momentos  $\vec{P}$ , assim como o momento angular rotacional são transformados às coordenadas cartesianas e momentos no sistema de referência do centro de massa através das equações:

$$x_j = x_{i_0} + \sum_{i=1}^{3N-6} [m_j(2j+1)\hbar/(\omega_j)]^{-1/2} (a_{ij} \cos(\omega t + \delta_j)) \quad (3.2)$$

$$P_j = -a_{ij} \sum_{i=1}^{3N-6} [m_j(2j+1)\hbar\omega] \text{sen}(\omega t + \delta_j) \quad (3.3)$$

A transformação entre coordenadas cartesianas e normais possibilita a descrição de processos físico químicos.

#### 3.3.2 *Dinâmica on-the-fly*

Dadas as condições iniciais foram realizados cálculos de Dinâmica. O tempo de cada passo é na ordem de 10 u.a.(unidades atômicas) que é um tempo que garante a conservação da energia. A Dinâmica que é feita neste estudo de trajetórias é *on-the-fly* que é um método de calcular energia e gradiente passo a passo.

A princípio foram calculadas trajetórias sem adicionar energia vibracional aos modos

normais, para isso usamos o número quântico vibracional zero ( $j = 0$ ), estes cálculos foram realizados com a intenção de verificar se as condições iniciais estavam corretas.

As condições iniciais foram geradas a partir das coordenadas otimizadas do metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  separadas da geometria otimizada da hidroxila  $\text{OH}$ , no nível de cálculo DFT funcional BHLYP base vdz, com temperatura de  $298\text{ K}$ , comprimento da simulação  $10.000\text{ passos}$ .

Para se iniciar a trajetória é preciso fornecer uma função de onda de partida, neste estudo, o valor de referência para a energia de ponto zero é dado pela energia (ZPE) do primeiro mínimo,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ , neste caso  $40.780\text{ kcal/mol}$  que foi a geometria que forneceu a função de onda de partida para as trajetórias.

Foram realizadas várias trajetórias teste com valores dados pelo programa que calcula as condições iniciais e várias trajetórias com condições iniciais fornecidas pelo MOLPRO [1], os valores encontrados para ZPE de dez dessas trajetórias são fornecidos na tabela a seguir:

Tabela 3.14: Valores de Energia do ponto zero para 10 trajetórias, calculadas no programa que gera condições iniciais fornecidas por Daniela e colaboradores e pelo MOLPRO, em  $\text{kcal/mol}$ :

Trajetoórias	ZPE ( $\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{OH}$ )	QuasiCl�ssico MOLPRO [1]
1	39,839278475	44,87054963
2	36,413185578	35,668782955
3	38,058289778	43,264149003
4	29,84022787	46,747938643
5	30,74312256	34,64237995
6	36,05412443	42,810812255
7	37,60890879	44,238408013
8	36,873689003	29,77667969
9	48,270814628	38,319476613
10	45,097856485	38,341262785

Os valores variam de  $29 \text{ kcal/mol}$  a  $48 \text{ kcal/mol}$  com as condições iniciais calculadas no programa que gera condições iniciais fornecidas por Daniela e colaboradores, já os resultados gerados pelas condições iniciais fornecidas pelo MOLPRO [1], que são apenas do ponto estacionário, variam de  $29 \text{ kcal/mol}$  a  $46 \text{ kcal/mol}$ . A diferença entre o maior e o menor valor de energia ZPE para os resultados gerados pelo programa que gera condições iniciais foi de  $18,43 \text{ kcal/mol}$  e do MOLPRO [1] foi de  $16,97 \text{ kcal/mol}$ . Assim espera-se que as condições iniciais geradas estejam razoáveis para aplicação nas trajetórias.

Com as condições iniciais geradas, efetuou-se cálculos de dinâmica *on-the-fly* como tentativa de verificação da reação entre o metanol e o radical hidroxila, foram efetuadas dois tipos de trajetórias com as mesmas coordenadas iniciais, uma sem energia rotacional no radical Hidroxila e a outra com energia rotacional adicionada ao radical Hidroxila, com o intenção de verificar o papel dessa energia rotacional na velocidade da reação. O intuito aqui, era mostrar que a diminuição da reatividade na baixa temperatura estaria relacionada com a energia rotacional adicionada ao radical OH.

Foram realizadas trajetórias variando a energia translacional e temperatura, adicionou-se energia vibracional em modos vibracionais diferentes, na tentativa de que ocorresse a reação. As trajetórias caíram em uma geometria semelhante a geometria do primeiro mínimo, os átomos se aproximaram mas não ocorreu reação. Para obtenção de um resultado mais satisfatório o número de trajetórias realizadas deveria ser muito maior.

Para verificação deste resultado as ultimas trajetórias foram calculadas com energia vibracional adicionada aos modo normal 1 de frequência  $336,79 \text{ cm}^{-1}$ , do  $\text{CH}_3\text{OH}$  no valor de  $14 \text{ kcal/mol}$ , para isso usamos o número quântico vibracional ( $j = 15$ ) que corresponde a  $16 \text{ kcal/mol}$  de energia vibracional, com temperaturas de  $293\text{K}$  e  $8.000\text{K}$  sendo que esta ultima corresponde a adição de  $16 \text{ kcal/mol}$  de energia na forma de temperatura e  $16 \text{ kcal/mol}$  de energia translacional. Em ambas temperaturas obtivemos a mesma trajetória.

Verificamos que o radical hidroxila OH (átomos 1 e 2) se aproxima do metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  (átomos 7 e 8) e depois se afasta, representado pela linha amarela da figura 3.30.

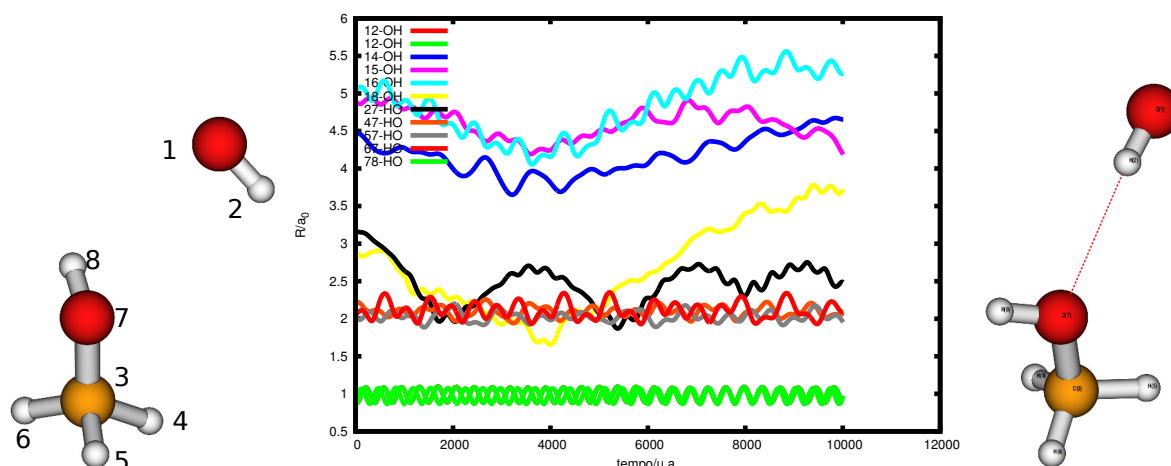


Figura 3.29: Geometria de partida da trajetória, Gráfico de Distância por Tempo em relação a todas as configurações possíveis do OH, em unidades atômicas, trajetória com energia vibracional adicionada ao modo de frequência  $336.79 \text{ cm}^{-1}$  do  $\text{CH}_3\text{OH}$ , energia translacional de  $16 \text{ kcal/mol}$  e temperatura de  $298 \text{ kelvin}$ , geometria final da trajetória.

Foram também calculadas trajetórias com energia vibracional adicionada aos modo normal 2, cuja frequência  $1105,64 \text{ cm}^{-1}$  associada aos átomos 7 e 8 do  $\text{CH}_3\text{OH}$  no valor de  $14 \text{ kcal/mol}$ , para isso usamos o número quântico vibracional ( $j = 5$ ), com temperaturas de  $293 \text{ K}$  e  $8000 \text{ K}$  sendo que esta ultima corresponde a adição de  $16 \text{ kcal/mol}$  de energia na forma de temperatura e  $16 \text{ kcal/mol}$  e  $16 \text{ kcal/mol}$  de energia translacional.

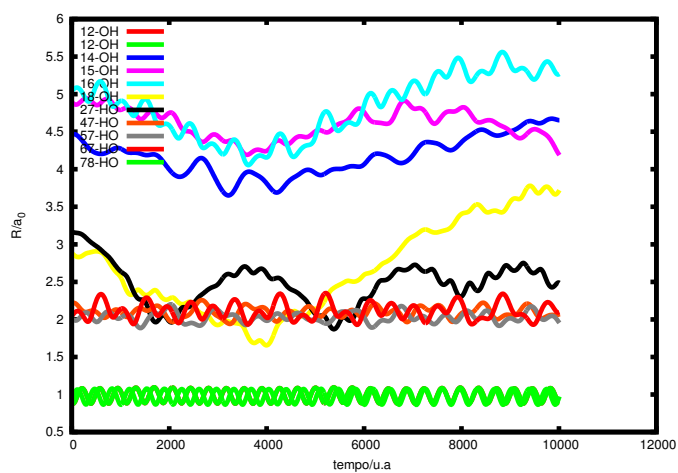


Figura 3.30: Gráfico de Distância por Tempo em relação a todas as configurações possíveis do OH, em unidades atômicas, trajetória com energia vibracional adicionada ao modo de frequência  $1105,64 \text{ cm}^{-1}$  do  $\text{CH}_3\text{OH}$ , energia translacional de  $16 \text{ kcal/mol}$  e temperatura de  $8000 \text{ kelvin}$ .

As geometrias de partida e final da trajetória são mostradas na figura (3.32), em ambas temperaturas obtivemos a mesma trajetória, Verificamos que o radical hidroxila OH (átomos 1 e 2) novamente se aproxima do metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  (átomos 7 e 8) e depois se

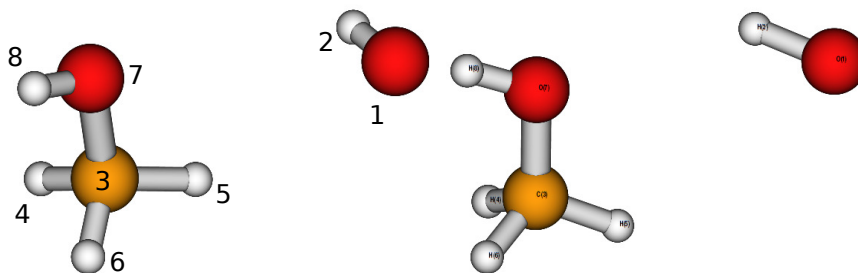


Figura 3.31: Geometria de partida da trajetória e geometria final da trajetória.

afasta, confirmando a hipótese de que a geometria está confinada em um poço potencial.

Poucas trajetórias atingiram o total de 10.000 passos de tempo, não conseguiu ultrapassar a barreira de energia potencial imposta pelo TS, neste caso temos que o sistema molecular em estudo está ficando confinado no poço para a maioria das trajetórias, resultado possível já que as trajetórias seguem uma superfície de energia potencial não representada analiticamente, neste caso calcula-se as energias e gradientes passo a passo por trajetórias *on-the-fly*.

Não temos um resultado completo das trajetórias *on-the-fly* pois para isso precisamos de uma estatística, com um valor aproximado de 10 mil trajetórias calculadas, cada trajetória gasta em média uma hora para ser executada mas pode ser efetuada de maneira paralela com outras trajetórias, o custo computacional é muito grande, o que inviabilizou o trabalho durante o mestrado.

### 3.3.3 Teoria do Estado de Transição (TST)

Os cálculos das propriedades cinéticas do sistemas passaram a ser estudados pela Teoria do Estado de Transição (TST) que permite interpretar e prever qualitativa e semi-quantitativamente as velocidades e seletividades reacionais de acordo com os dados da metodologia na seção 2.7.3.

Utilizou-se neste estudo o MOLPRO [1] para otimizar as estruturas dos pontos estacionários, onde são calculadas as Hessianas (cálculos de frequências), as energias das geometrias otimizadas, suas geometrias entre outros e o Kcvt [28] que é um código para estimar constantes de velocidade de vários tipos de reações em fase gasosa, com base na versão variacional canônica da TST generalizada (GTST) cujo foco é a aplicação da teoria do estado de transição.



Calculou-se os coeficientes de velocidade pela teoria de estado de transição convencional, considerando as reações  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH}\dots\text{H}_2\text{O}$  isoladamente e depois somamos os coeficientes de velocidade, como se faz em um mecanismo de reações paralelas.

Utilizou-se para aproximar os efeitos de tunelamento em TST convencional os métodos de *Wigner* [29] onde o potencial ao longo do trajeto mínimo de energia na vizinhança do ponto de sela é aproximado como uma parábola truncada. E ainda, *Skodje* e *Truhlar* [29], método aplicável a barreiras não simétricas e útil para barreiras com outras formas parabólicas.

#### **Para o nível de cálculo DFT funcional BHLYP temos:**

As propriedades moleculares dos pontos de sela TS1 e TS2 e os mínimos  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{OH}$  foram calculados ao nível DFT funcional BHLYP no MOLPRO [1] e são apresentados como informação para o cálculo dos gráficos de constante de velocidade em relação a temperatura de 100K e 3.000K. As energias fornecidas ao código *kcvt* [28] tem valores corrigidos pela energia do ponto zero vibracional, em *kcal/mol*. No gráfico da figura (3.33) se encontra o coeficiente de velocidade segundo a Teoria do Estado de Transição e os coeficientes com correção de tunelamento de *Wigner* e *Skodje-Truhlar* fornecidos por cálculos realizados pelo programa *kcvt* [28].

Nos gráficos das figs. 3.33 a 3.40 temos os dados obtidos para o coeficiente de velocidade segundo a Teoria do Estado de Transição; a linha tracejada vermelha diz respeito aos coeficientes com correção de tunelamento de *Wigner*, o pontilhado preto aos coeficientes de correção de *Skodje-Truhlar* e a linha azul a dados sem correções para as reações TS1:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  e TS2:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  respectivamente.

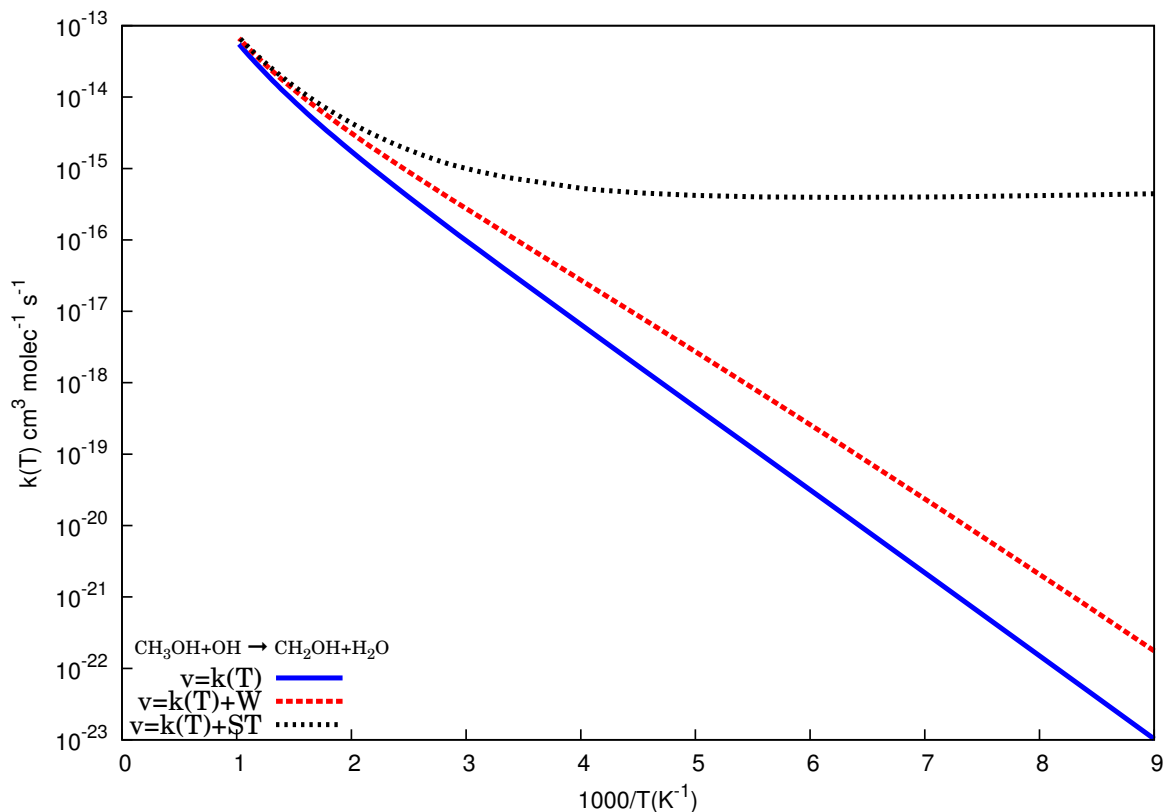


Figura 3.32: Gráfico de Constante de Velocidade em  $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$  no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reações para os TS1 no nível de cálculo DFT funcional BHLYP.

Verificamos que para temperaturas altas o gráfico da figura (3.33) se comporta de acordo com a equação de *Arrhenius*, temos um bom acordo entre os resultados obtidos neste estudo com e sem as correções de *Wigner* e *Skodje-Truhlar*. Já para temperaturas baixas temos uma discrepância entre os valores encontrados sem e com correções, da ordem de  $10^{-2}$  entre  $k(T)$  e  $k(T) + W$  e de  $10^{-9}$  entre  $k(T)$  e  $k(T) + ST$  para o TS1, valores encontrados ao fazer o ajuste das curvas dos gráficos, ainda assim, podemos ajustá-lo a equação de *Arrhenius*.

A constante de velocidade global  $K_{1a}$  em  $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$  para o TS1 na faixa de temperaturas entre 120K-3000K, obtida a partir de valores sem correção na reação:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  pode ser representada por:

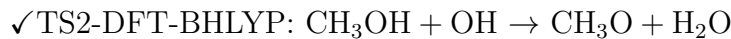
$$K_{1a} = 6.25 \times 10^{-11} \times \exp(-16.75/RT) \quad (3.4)$$

Realizou-se um estudo separado destes gráficos para temperaturas altas e baixas, ambas foram plotadas separadamente. Em ambos os casos obtivemos um ajuste razoável com a equação de *Arrhenius*.

Para altas temperaturas (700 a 3000K) a energia de ativação foi de  $E_a = 16,75 \text{ kcal/molK}$  para os valores obtidos sem correções, já com as correções obtivemos  $E_a = 16,40 \text{ kcal/molK}$  com correção de de *Wigner* e  $E_a = 16,40 \text{ kcal/molK}$  com correção de de *Skodje-Truhlar*.

Para baixas temperaturas (120K a 680K) a energia de ativação teve uma variação significativa, sem correção foi de  $E_a = 17.55 \text{ kcal/molK}$  com correção de de *Wigner* obtivemos  $E_a = 5.58 \text{ kcal/molK}$  e *Skodje-Truhlar*  $E_a = 6.49 \text{ kcal/molK}$ .

Para que a reação aconteça, de acordo com o gráfico energético (3.21) a energia de ativação deve ser maior que a diferença entre o primeiro mínimo e o TS1, logo maior que  $E_a = 12.6 \text{ kcal/molK}$ , sendo assim podemos verificar que a constante de velocidade que melhor representa esta reação na faixa de temperatura entre 120K e 3000K é a representada por valores sem correções.



Verificamos, como no TS1, que para temperaturas altas temos um bom acordo entre os resultados e para temperaturas baixas temos uma discrepância entre os valores encontrados.

A constante de velocidade global  $K_{1b}$  em  $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$  para o TS2 na faixa de temperaturas entre 200K-3000K, obtida a partir de valores sem correções, na reação:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  pode ser representada por:

$$K_{1b} = 7.27 \times 10^{-11} \times \exp(-16.48/RT) \quad (3.5)$$

Para altas temperaturas (700K a 3000K) a energia de ativação foi de  $E_a = 16.48 \text{ kcal/molK}$  para os valores obtidos sem correções, já com as correções obtivemos  $E_a = 15.13 \text{ kcal/molK}$  com correção de de *Wigner* e  $E_a = 15.17 \text{ kcal/molK}$  com correção de de *Skodje-Truhlar*.

Para baixas temperaturas (120K a 680K) temos uma diferença entre os valores encontrados sem e com correções, da ordem de  $10^{-2}$  entre  $k(T)$  e  $k(T) + W$  e de  $10^{-8}$  entre  $k(T)$  e  $k(T) + ST$  para o TS2, a energia de ativação teve uma variação significativa,

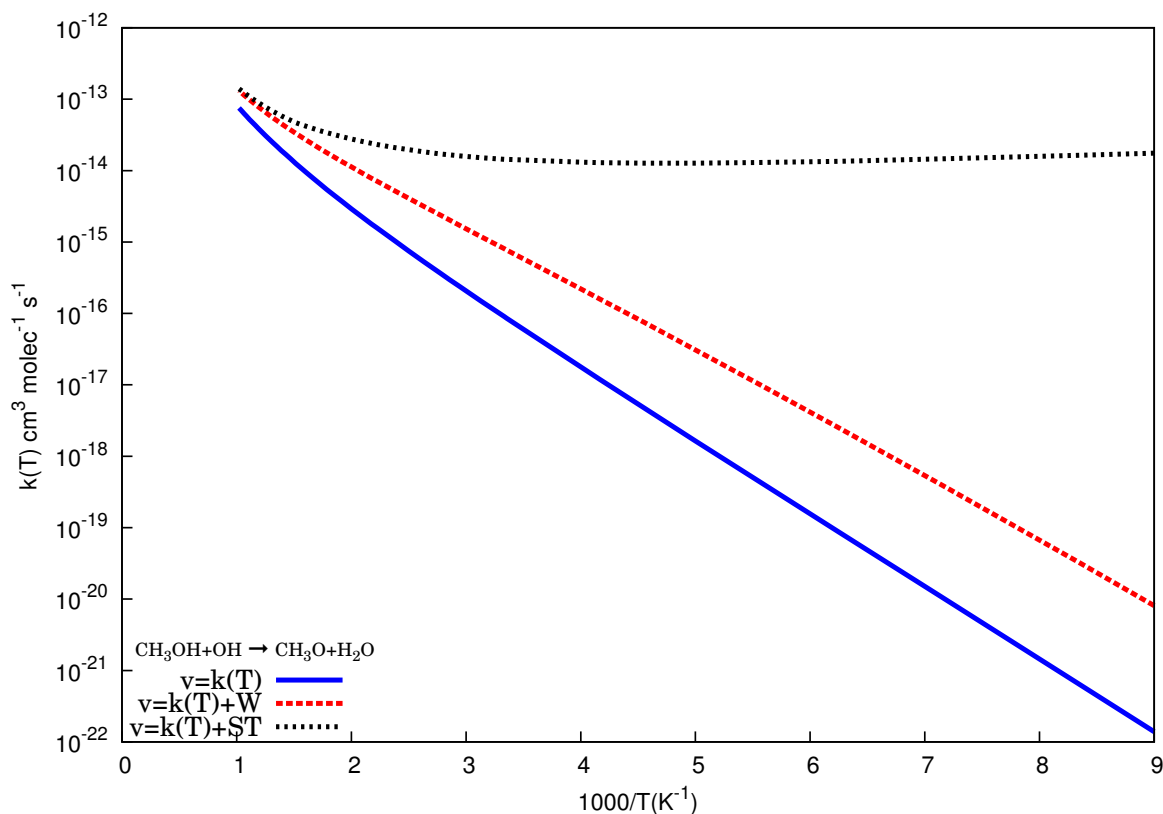


Figura 3.33: Gráfico de Constante de Velocidade em  $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$  no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reações para os TS2 no nível de cálculo DFT funcional BHLYP.

sem correção foi de  $Ea = 6.05 \text{ kcal/molK}$  com correção de de *Wigner* obtivemos  $Ea = 4.40 \text{ kcal/molK}$  e *Skodje-Truhlar*  $Ea = 3.53 \text{ kcal/molK}$ , neste caso a equação apresentou um deslocamento em relação as anteriores com um fator constante de  $y_0 = 1.35 \times 10^{-14}$ .

Para que a reação aconteça, de acordo com o gráfico energético dado na figura (3.21) a energia de ativação deve ser maior que  $Ea = 11.9 \text{ kcal/molK}$ , sendo assim podemos verificar que a constante de velocidade que melhor representa esta reação na faixa de temperatura entre 120K e 3000K é a representada por valores sem correções.

**Para o nível de cálculo HF:**

As propriedades moleculares dos pontos de sela TS1 e TS2 e os mínimos  $CH_3O+H_2O$  e  $CH_2OH+H_2O$  foram calculados ao nível HF no MOLPRO [1] e são apresentados como informações para o cálculo dos gráficos de constante de velocidade em relação a temperatura de 100K e 3000K. As energias fornecidas ao código kvct [28] tem valores corrigidos pela energia do ponto zero vibracional, em  $kcal/mol$ . No gráfico da figura (3.35) se encontra o coeficiente de velocidade segundo a Teoria do Estado de Transição (linha azul) e os coeficientes com correção de tunelamento de *Wigner* (tracejado vermelho) e *Skodje-Truhlar* (pontilhado preto) fornecidos por cálculos realizados pelo programa kvct [28].

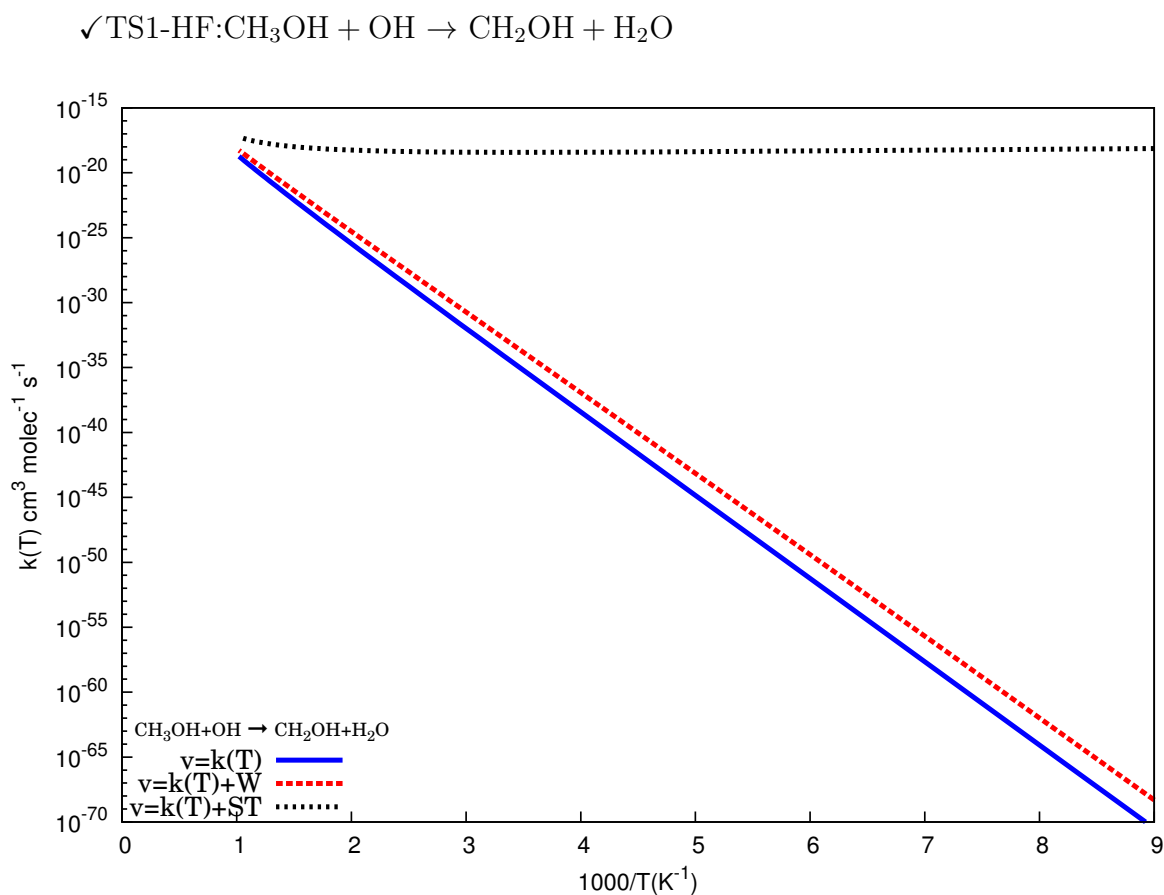


Figura 3.34: Gráfico de Constante de Velocidade em  $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$  no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reações para os TS1 no nível de cálculo HF.

Verificamos que para temperaturas altas o gráfico tem um comportamento com um bom acordo entre os resultados obtidos neste estudo com e sem as correções de *Wigner* e

*Skodje-Truhlar*. Já para temperaturas baixas (120K a 680K) temos uma diferença entre os valores encontrados sem e com correções, da ordem de  $10^{-1}$  entre  $k(T)$  e  $k(T) + W$  e de  $10^{-15}$  em média entre  $k(T)$  e  $k(T) + ST$  para o TS1 em ambos os casos podemos ajustá-los a equação de *Arrhenius*.

A constante de velocidade global  $K_{1a}$  em  $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$  para o TS1 na faixa de temperaturas entre 120K-3000K, obtida a partir de valores sem correção na reação:  $CH_3OH + OH \rightarrow CH_2OH + H_2O$  pode ser representada por:

$$K_{1a} = 8.09 \times 10^{-11} \times \exp(-42.93/RT) \quad (3.6)$$

Para altas temperaturas (700K a 3000K) a energia de ativação foi de  $Ea = 42.93 \text{ kcal/molK}$  para os valores obtidos sem correções, já com as correções obtivemos  $Ea = 40.70 \text{ kcal/molK}$  com correção de de *Wigner* e  $Ea = 39.75 \text{ kcal/molK}$  com correção de *Skodje-Truhlar*.

Para baixas temperaturas (120K a 680K) a energia de ativação teve uma variação significativa, sem correção foi de  $Ea = 31.09 \text{ kcal/molK}$  com correção de de *Wigner* obtivemos  $Ea = 29.08 \text{ kcal/molK}$  e *Skodje-Truhlar* neste caso a equação não apresentou um comportamento como as anteriores com um fator constante de  $y_0 = 4.31 \times 10^{-19}$  e  $Ea = 6.45 \text{ kcal/molK}$ .

Para que a reação aconteça, de acordo com o gráfico energético (3.28) a energia de ativação deve ser maior que  $Ea = 35.0 \text{ kcal/molK}$ , sendo assim podemos verificar que a constante de velocidade que melhor representa esta reação na faixa de temperatura entre 120K e 3000K é a representada por valores sem correções.

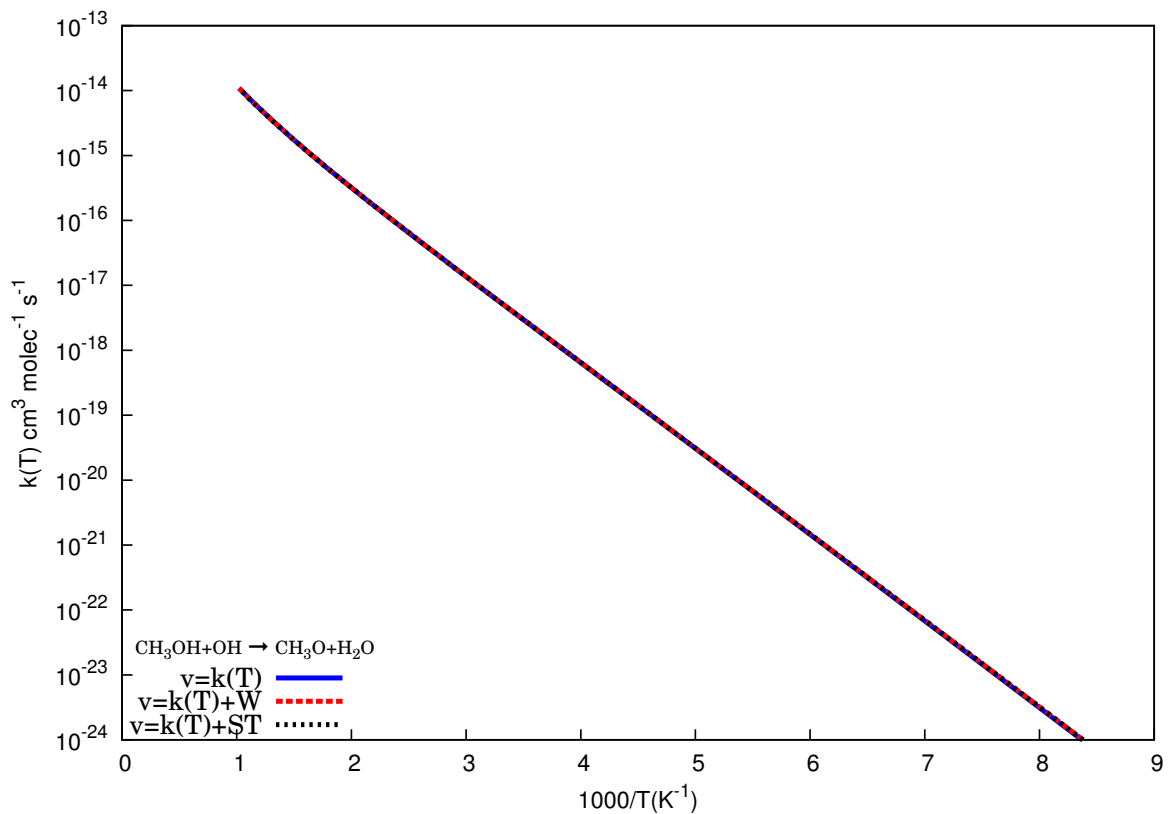
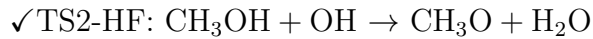


Figura 3.35: Gráfico de Constante de Velocidade em  $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$  no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reações para os TS2 no nível de cálculo HF.

Verificamos que para temperaturas altas e baixas os gráficos na figura (3.36) se sobrepõem se comportando de acordo com a equação de *Arrhenius*, temos um bom acordo entre os resultados obtidos neste estudo com e sem as correções de *Wigner* e *Skodje-Truhlar*.

A constante de velocidade global  $K_{1b}$  em  $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$  para o TS2 na faixa de temperaturas entre 120K-3000K, obtida a partir de valores sem correções, na reação:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  pode ser representada por:

$$K_{1b} = 7.37 \times 10^{-11} \times \exp(-15.31/RT) \quad (3.7)$$

Para temperaturas (120K a 3000K) a energia de ativação foi de  $E_a = 15.31 \text{ kcal/molK}$  para os valores obtidos sem correções, já com as correções obtivemos  $E_a = 15,29 \text{ kcal/molK}$  com correção de de *Wigner* e  $E_a = 15.29 \text{ kcal/molK}$  com correção de de *Skodje-Truhlar*.

Para que a reação aconteça, de acordo com o gráfico energético (3.26) a energia de

ativação deve ser maior que  $E_a = 11.7 \text{ kcal/molK}$ , sendo assim podemos verificar que a constante de velocidade que melhor representa esta reação na faixa de temperatura entre 120K e 3000K é a representada por valores sem correções.

**Para o nível de cálculo CCSD(T):**

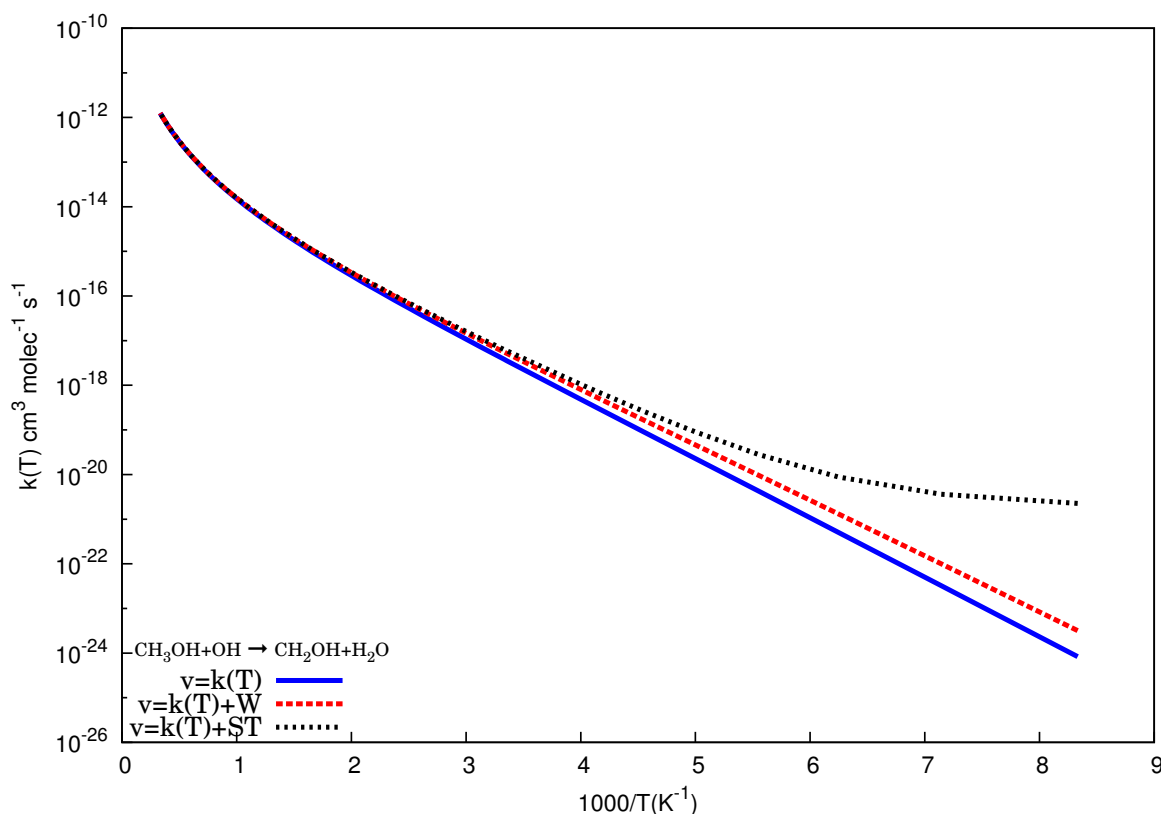
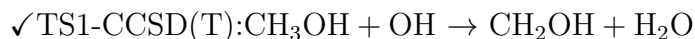


Figura 3.36: Gráfico de Constante de Velocidade em  $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$  no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reações para o TS1 no nível de cálculo CCSD(T).

As constantes de velocidade e  $K_{1a}$  em  $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$  na gama de temperaturas de 120-3000 K para  $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  podem ser representadas, respectivamente, por:

$$K_{1a} = 2.30 \times 10^{-11} \times \exp(-17.55/RT) \quad (3.8)$$

Verificamos que para temperaturas altas e baixas os gráficos da figura (3.37) se sobrepõem se comportando de acordo com a equação de *Arrhenius*, temos um bom acordo entre os resultados obtidos neste estudo com e sem as correções de *Wigner* e *Skodje-Truhlar*, apenas para o ponto de temperatura 120k há uma diferenciação de resultados



da ordem de  $10^{-1}$  entre  $k(T)$  e  $k(T) + W$  e de  $10^{-4}$  entre  $k(T)$  e  $k(T) + ST$ .

Para que a reação aconteça, de acordo com o gráfico energético (3.28) a energia de ativação deve ser maior que  $E_a = 12.5 \text{ kcal/molK}$ , sendo assim podemos verificar que a constante de velocidade que melhor representa esta reação na faixa de temperatura entre 120K e 3000K é a representada por valores sem correções.

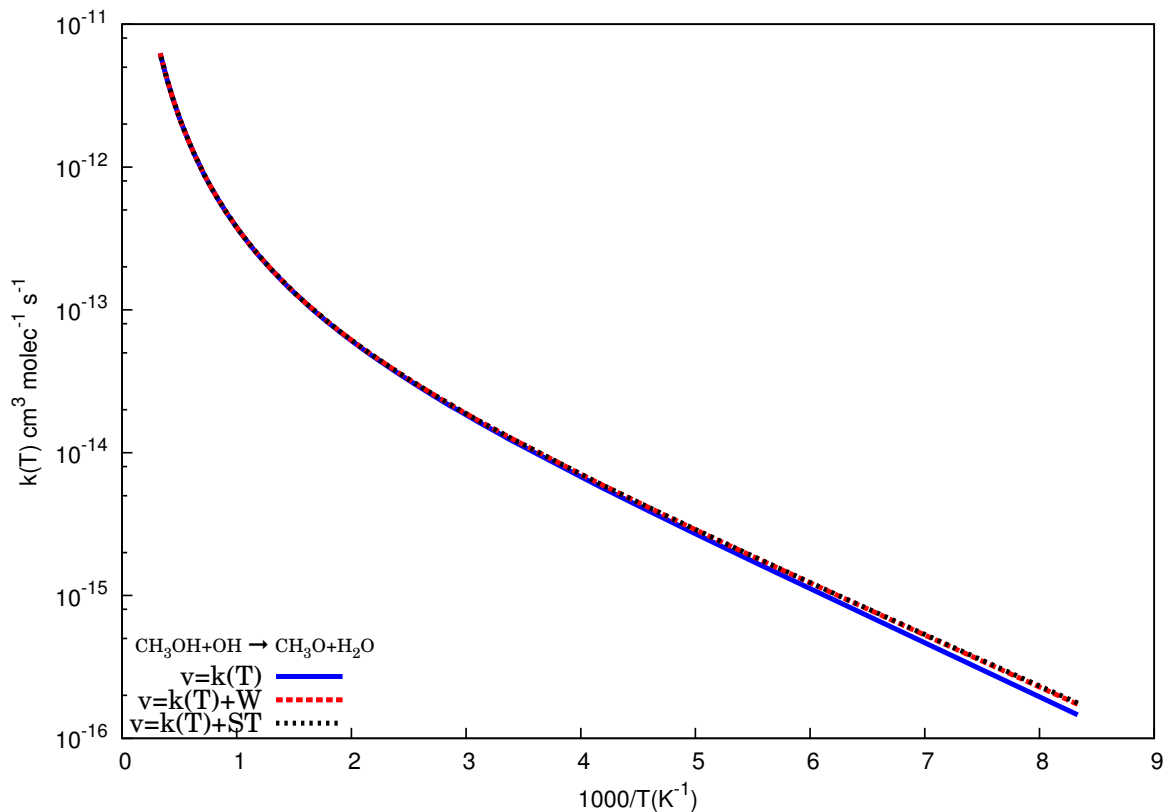


Figura 3.37: Gráfico de Constante de Velocidade em  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  no intervalo de temperatura de 120K a 3000K das reação para os TS2 no nível de cálculo CCSD(T).

As constantes de velocidade e  $K_{1b}$  em  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  na gama de temperaturas de 200K-3000K para  $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  podem ser representadas, respectivamente, por:

$$K_{1b} = 3.77 \times 10^{-11} \times \exp(-11.6/RT) \quad (3.9)$$

Para que a reação aconteça, de acordo com o gráfico energético (3.28) a energia de ativação deve ser maior que  $E_a = 8.0 \text{ kcal/molK}$ , sendo assim podemos verificar que a constante de velocidade que melhor representa esta reação na faixa de temperatura entre 120K e 3000K é a representada por valores sem correções.

Energia de ativação dos R-1a pode ser comparada nos diferentes níveis de cálculo estudados:

Nível	Ea (G.E.)	Ea**
BHLYP	12,6 kcal/mol	16,75 kcal/mol
HF	35,0 Kcal/mol	42,93 kcal/mol
CCSD(T)	12,5 kcal/mol	17,55 kcal/mol

Tabela 3.15: Nível de cálculo, energia de ativação dada a partir do gráfico energético e dada pela equação da constante de velocidade de *Arrhenius*.

Energia de ativação da R-1b pode ser comparada nos diferentes níveis de cálculo estudados:

Nível	Ea (G.E.)	Ea**
BHLYP	11,9 kcal/mol	16,48 kcal/mol
HF	11,7 Kcal/mol	15,31 kcal/mol
CCSD(T)	8,0 kcal/mol	11,60 kcal/mol

Tabela 3.16: Nível de cálculo, energia de ativação dada a partir do gráfico energético e dada pela equação da constante de velocidade de *Arrhenius*.

### 3.4 Dados de artigos de referência em comparação com dados desta dissertação:

Apresentamos nesta seção alguns resultados de artigos, para velocidade de reação do radical hidroxila OH com o metanol CH<sub>3</sub>OH em altas e baixas temperaturas, relacionados a este estudo.

*Theoretical study on the kinetics for OH reactions with CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH* [43].

No artigo [43] as constantes de velocidade para todos os canais do produto foram calculados utilizando TST variacional e teoria RRKM pelo Código Variflex [53] com base nos parâmetros moleculares, incluindo as geometrias, frequências vibratórias e constantes rotacionais calculado no nível MP2 / 6-311 + G (3df, 2p) e PES calculado no nível CCSD (T) / 6-311 + G (3df, 2p). As constantes de velocidade totais e individuais, e proporções do produto de ramificação para as reações foram computados no intervalo de temperatura 200K – 3000K com a teoria variacional do estado de transição, incluindo os efeitos de múltiplas reflexões acima dos poços de seus complexos pré-reação, tunelamento quântico-mecânico e impediu rotações internas.

A expressão da taxa global da reação OH + CH<sub>3</sub>OH pode ser representada por:

$$K_1 = 4.65 \times 10^{-20} \times T^{2.68} \times \exp(414/T) \quad (3.10)$$

Os valores teóricos abaixo de 500K são próximos aos dados experimentais, e os valores de mais de 500K dispersa dos experimentais.

Os resultados previstos para a velocidade de reação do TS1 denominada pelo artigo de  $k_{1a}$  em  $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$  na faixa de temperaturas de 200K-3000K são representados pela linha pontilhada laranja e inseridos em conjunto com os dados obtidos neste estudo na Figura 3.39. O artigo faz comparação de seus resultados com dados experimentais encontrados nas referências [50, 51]

As constantes de velocidade  $K_{1a}$  são dadas em  $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$  na faixa de tem-

peraturas de 200K a 3000K para  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  pode ser representada por:

$$K_{1a} = 5.11 \times 10^{-20} \times T^{2.65} \times \exp(406/T) \quad (3.11)$$

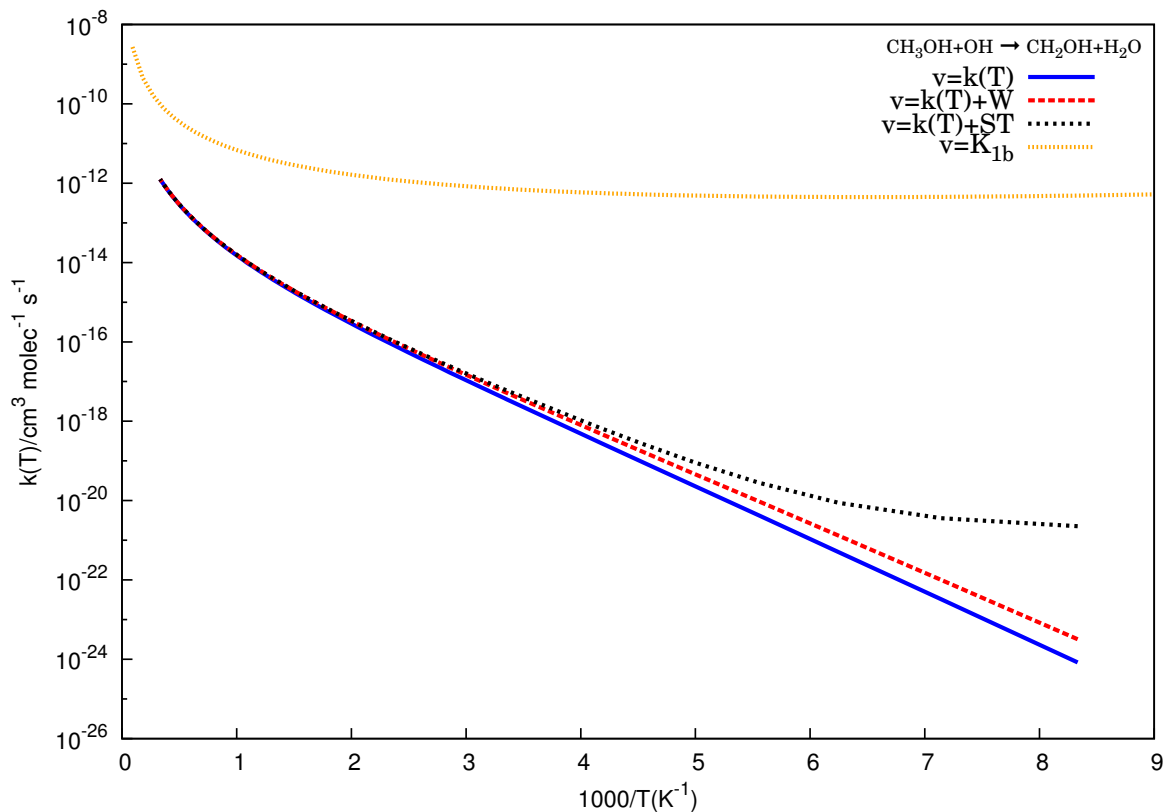


Figura 3.38: Gráfico de constantes de velocidades no nível de cálculo CCSD(T) obtidos neste presente estudo, curvas azul, preta e vermelha, juntamente com dados obtidos na referência [43], curva laranja, para a reação  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ .

Os resultados previstos para a velocidade de reação do TS2 denominada pelo artigo de  $K_{1b}$  é dada em  $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$  na faixa de temperaturas de 200K a 3000K para  $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  pode ser representada por:

$$K_{1b} = 2.489 \times 10^{-22} \times T^{3.03} \times \exp(384/T) \quad (3.12)$$

As constantes de velocidade previstos para valores do artigo [43] em relação aos valores obtidos nesse estudo estão deslocados nesta reação apenas para valores de temperaturas baixas. Embora as equações de *Arrhenius* tenham sido plotadas em formatos diferentes nesse estudo em relação ao artigo, verificamos que os gráficos coincidem para a faixa de altas temperaturas, acima de 500k.

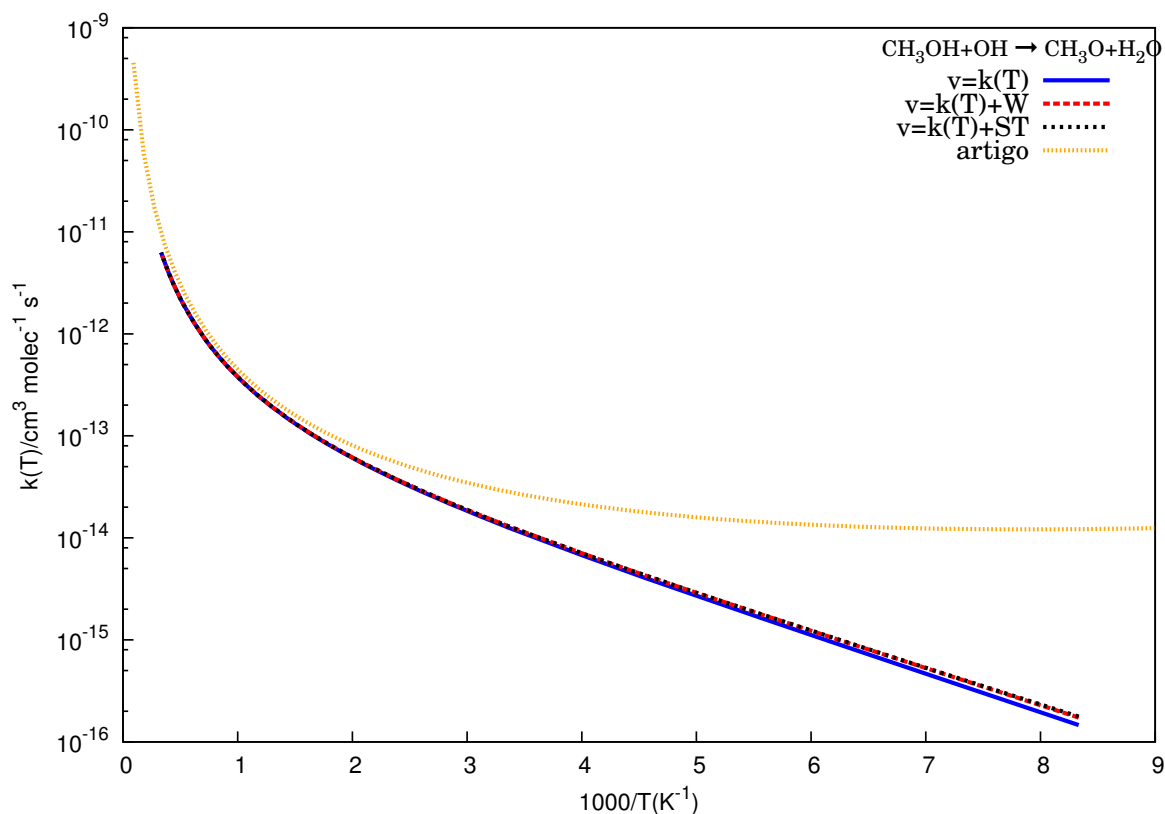


Figura 3.39: Gráfico de constantes de velocidades no nível de cálculo CCSD(T) obtidos neste presente estudo, curvas azul, preta e vermelha, juntamente com dados obtidos na referência [43], curva laranja, para a reação  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

As constantes de velocidade previstos de forma global e individual para os canais primários das reações de  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$  em toda faixa de temperatura para valores do artigo [43] em relação aos valores obtidos neste estudo estão deslocados nesta reação. Isto se deve em parte ao tipo de ajuste, equações de *Arrhenius*, utilizada para escrever as equações das constantes de velocidade, além do nível de cálculo, para construção dos gráficos energéticos e cálculos dos parâmetros moleculares, incluindo as geometrias e frequências vibratórias das configurações dos TS e mínimos, terem sido obtidos em níveis de cálculos e base diferentes nestes dois estudos.

*Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling [44].*

No artigo [44] a metodologia é experimental e está descrita em detalhe na referência [55], utiliza-se o esquema da superfície de energia potencial para a reação entre OH e metanol com base nos cálculos de *Xu e Lin* [43] com todas as energias dada em *Kcal/mol* em relação aos reagentes.

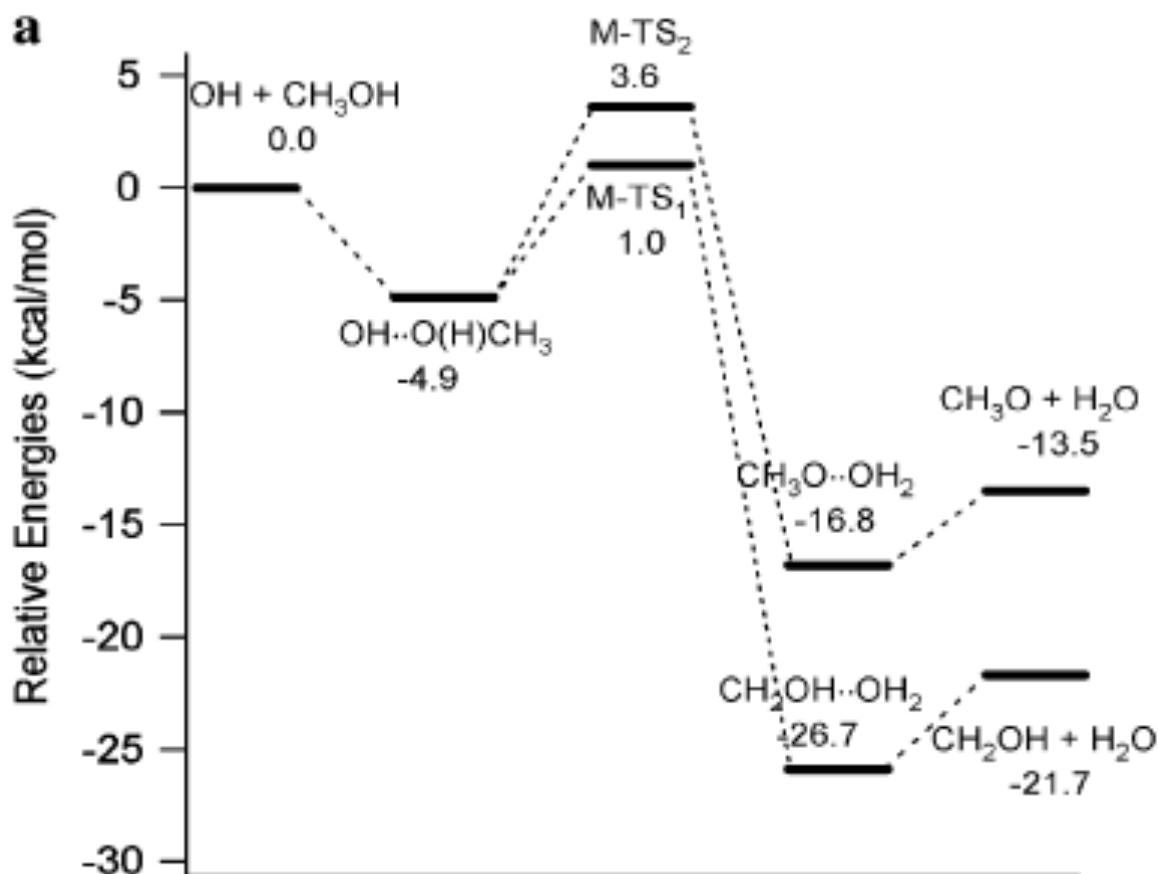


Figura 3.40: Superfície de energia potencial da reação OH + CH<sub>3</sub>OH calculada com nível CCSD(T)/6-311 + G(3df,2p)//MP2/6-311 + G(3df,2p) pelo artigo S. Xu, M. C. Lin [43].

Neste artigo [44] mostra-se que, apesar da presença de uma barreira, o coeficiente de velocidade para a reação entre o radical hidroxila (OH) e metanol, uma das moléculas orgânicas mais abundantes no espaço, é quase duas ordens de grandeza maior, medido em aproximadamente 200K, do que a 63K.

No artigo [44] temos a comparação dos valores de K1 aqui medidos a 63 K e 82 K com os resultados anteriores obtidos em temperaturas maiores [10, 9, 45], demonstrando um aumento significativo na K1 a temperaturas mais baixas, com  $K_{1,T=63K}/K_{1,T=210K} = 72$ .

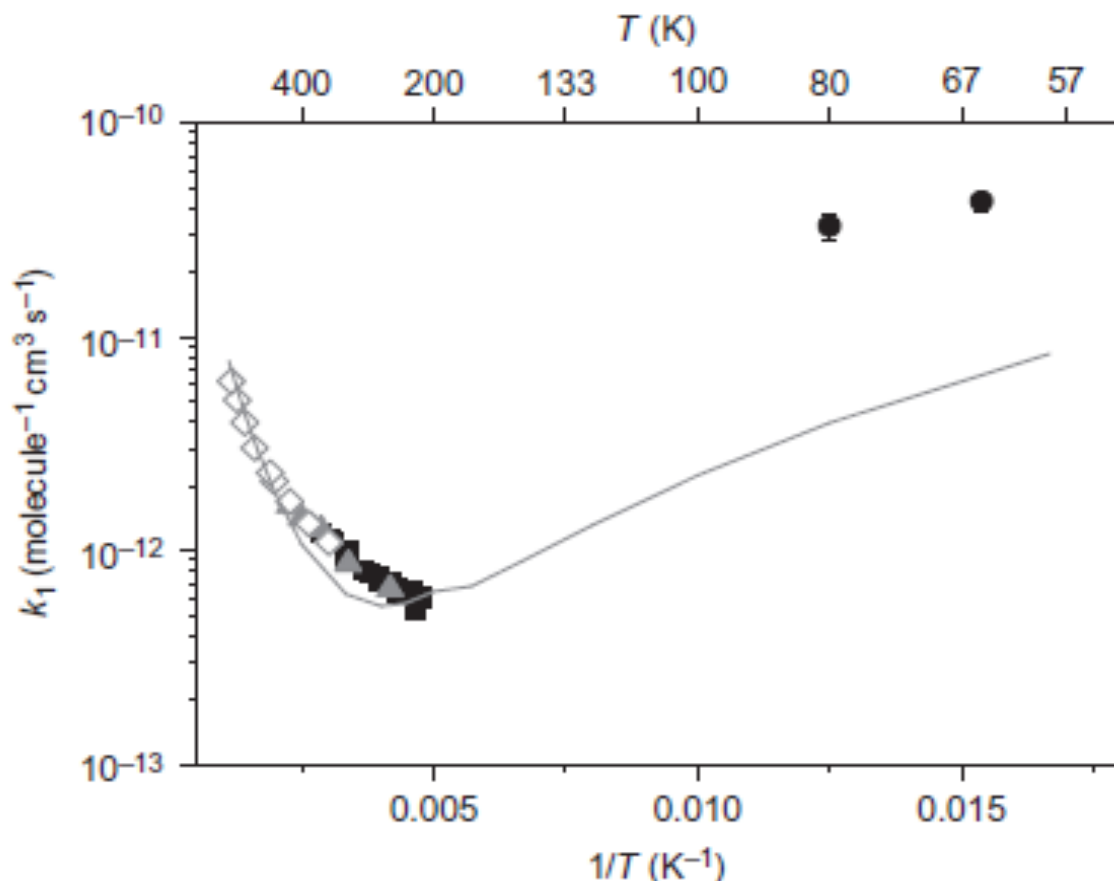


Figura 3.41: A dependência da temperatura do coeficiente  $k_1$  de velocidade para a reação de radicais OH, com metanol, representados graficamente na forma de *Arrhenius* em conjunto com um cálculo teórico. Os dados acima de 200 K são tomados a partir de uma amostra representativa dos dados da literatura. Gráfico obtido na referência [44] onde são especificados as demais referências.

A reação do OH com metanol prossegue por abstração de um átomo de hidrogênio quer no metanol ou na hidroxila, com barreiras de ativação de  $1.0 \text{ kcal/mol}$  no TS1 e  $3,6 \text{ kcal/mol}$  no TS2, respectivamente. No entanto, a inspeção mais próxima da Fig. (3.42) revela que o gráfico de *Arrhenius* é curvo, com a barreira de ativação aparentes para reação diminuindo à medida que a temperatura é reduzida.

O valor da energia dos pontos de sela TS1 E TS2 no método CCSD(T) calculado nessa dissertação são de  $2,2 \text{ kcal/mol}$  e  $6,7 \text{ kcal/mol}$  que estão superestimados em relação aos do artigo Xu, Lin, isto se deve em parte, como citado no subitem anterior, a diferença no nível de cálculo utilizado em ambos estudos. Verificamos ainda nesta presente dissertação que  $K_{1,T=63K}/K_{1,T=210k} = 0.90$  para o TS1 e  $K_{2,T=63K}/K_{2,T=210k} = 0.93$  para o TS2, o que demonstra que as constantes de velocidades para ambas as temperaturas (63k e 210k), em ambos TS tem valores muito próximos.

***Low Temperature Kinetics of the CH<sub>3</sub>OH + OH Reaction [46].***

Neste artigo foi realizado um estudo experimental onde a constante de velocidade da reação entre o metanol e o radical hidroxila foi estudado na faixa de temperatura de  $56K$  a  $202K$ . Esta reação mostra um comportamento anormal, em que a constante de velocidade aumenta dramaticamente a baixas temperaturas. O aumento dramático da constante de velocidade foi modelado semi-quantitativamente por *Shannon* [44] usando teoria estatística. Um aumento da vida útil do complexo pré reação a baixa temperatura seguido por tunelamento quântico foi usado para explicar o aumento da constante de velocidade na mudança para o produto  $CH_3O$  formado por cima da barreira superior. Um estudo completo desta reação ao longo de toda a faixa de temperaturas continua é um verdadeiro desafio para a teoria.

***A shock tube study of CH<sub>3</sub>OH + OH products using oh laser absorption. [47]***

Um estudo com tubo de choque de  $CH_3OH + OH$  com  $OH$  utilizando absorção de laser.

O coeficiente de velocidade para a reação do metanol ( $CH_3OH$ ) com o radical hidroxila ( $OH$ ) foi determinada em experiências de onda de choque refletida a temperaturas de  $961K$  a  $1231K$  e pressões de  $1.18atm$  a  $1.48atm$ . Os dados atuais foram combinados com dados de temperatura mais baixas de *Hess* e *Tully* [9], *Jimenez* [54], e *Dillon* [10] e se encaixam com uma expressão de *Arrhenius* de três parâmetros em toda a gama de temperatura experimental combinados, obtendo-se

$$K_1(210K - 1231K) = 5.71 \times 10^4 \times T^{2.62} \times \exp(343/T) \quad (3.13)$$

em  $cm^3mol^{-1}s^{-1}$ . O cálculo *ab initio* de *Xu* e *Lin* fornece resultados quase idênticos com a expressão atual a  $210 K$ , divergindo a uma diferença de 20% na temperatura de  $1231 K$ .



## 4 Conclusão

Neste trabalho, foram utilizados métodos dentro da aproximação de *Born-Oppenheimer* e da Teoria do Estado de Transição a fim de se obter os valores das estruturas dos pontos estacionários e de sela, onde são calculadas as Hessianas (cálculos de frequências), as geometrias e suas energias otimizadas, entre outros, para a reação do radical hidroxila OH com o metanol CH<sub>3</sub>OH principalmente através de reações OH + CH<sub>3</sub>OH → H<sub>2</sub>O + CH<sub>2</sub>OH e OH + CH<sub>3</sub>OH → H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>O. Também foram utilizados métodos clássicos, *Quasi-classical Trajectory*, no estudo da dinâmica das reações químicas definindo-se condições iniciais para o cálculo de trajetórias *on-the-fly* em uma superfície de energia potencial não representada analiticamente.

Para ambas reações do radical hidroxila OH com o metanol CH<sub>3</sub>OH foi possível utilizar métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) com diferentes funcionais (B3LYP, BHLYP e M06), como também métodos *ab initio*, HF e CCSD(T). O estado de transição que ocorre nestas reações foi calculado contendo uma frequência imaginária o que caracteriza sua condição de ponto de sela. Sua conformação apresenta boa concordância com os resultados teóricos já existentes. Os valores obtidos para as geometrias e frequências dos mínimos possuem uma boa concordância quando comparados com os valores teóricos já existentes na literatura.

O valor da energia dos pontos de sela TS1 e TS2 no método CCSD(T) são de 2,2 kcal/mol e 6,7 kcal/mol que estão superestimados em relação aos do artigo Xu, Lin, embora neste artigo os valores calculados das geometrias dos pontos de mínimo e de sela foram feitos no nível de cálculo MP2 e não CCSD(T) como nesse estudo.

Com os pontos de mínimo e de sela otimizados e suas energias calculadas passamos ao estudo de Trajetórias quase-clássicas onde verificamos que o radical hidroxila OH se aproxima do metanol CH<sub>3</sub>OH e depois se afastam caracterizando que a geometria não conseguiu ultrapassar a barreira de energia potencial imposta pelo TS, resultado possível já que as trajetórias seguem uma superfície de energia potencial não representada analiticamente, calculou-se as energias e gradientes passo a passo por trajetórias *on-the-fly*.

Para que os resultados fossem satisfatórios precisaríamos de uma estatística, com um valor aproximado de 100 mil trajetórias calculadas, o que não foi possível neste estudo devido ao custo computacional, o que inviabilizou o trabalho durante o mestrado mas que pretende-se ser retomado em estudos posteriores.

Para o cálculo teórico da cinética reacional, elaborou-se, um arquivo de entrada para o programa Kcvt [28] onde o estado de transição generalizada está localizado e a constante de velocidade é calculada para a temperatura T na faixa de 120k a 3000k, obtendo a constante de velocidade variacional canônica. Foram inseridos gráficos das velocidades de reação sem correções, com correção de tunelamento de *Skodje* e *Truhlar* e com correção de tunelamento de *Wigner*.

Os resultados para a constante de velocidade variacional nos gráficos dos dois TS foram ajustados para a equação de *Arrhenius*, sendo que na correção de tunelamento de *Wigner* válida apenas quando a correção é pequena. Obtivemos gráficos com valores muito diferentes para baixas temperaturas (faixa de 120K a 680K) em relação aos de correção de tunelamento de *Skodje* e *Truhlar* que é aplicável a barreiras não simétricas e valores sem correção, que ficaram próximos na maior parte dos gráficos para os diferentes níveis de cálculo.

Obtemos para a reação  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$  as constantes de velocidade variacional, que para o nível DFT-BHLYP é  $K_{1a} = 6.25 \times 10^{-11} \times \exp(-16.75/RT)$ , no nível HF  $K_{1a} = 8.09 \times 10^{-11} \times \exp(-42.93/RT)$  e no CCSD(T)  $K_{1a} = 2.30 \times 10^{-11} \times \exp(-17.55/RT)$  todos em unidades  $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Em todos os níveis a energia de ativação é suficiente para que ocorra a reação.

Para a reação  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$  temos no DFT-BHLYP:  $K_{1b} = 7.27 \times 10^{-11} \times \exp(-16.48/RT)$ , HF  $K_{1b} = 7.37 \times 10^{-11} \times \exp(-15.31/RT)$  e CCSD(T)  $K_{1b} = 3.77 \times 10^{-11} \times \exp(-11.6/RT)$  todos em unidades  $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ , a energia de ativação é suficiente para que ocorra a reação em todos os níveis. A razão entre as constantes de velocidade para baixas temperaturas (63K e 210K) não mostrou um comportamento anormal como mostrados nos artigos citados, verificamos que a baixas temperaturas a constante de velocidade difere 10% da constante de velocidade em altas temperaturas ( $K_{63k}/K_{210K} = 0.9$ )

A partir das constantes de velocidades obtidas neste estudo podemos calcular a velocidade de reação do radical hidroxila com o metanol para qualquer temperatura na faixa de 120K a 3000K nos níveis de cálculo DFT-BHLYP, HF e CCSD ambos na base VDZ. Podemos ainda estender a faixa de temperatura para novos estudos.

Como perspectivas futuras, deseja-se fazer um estudo estatístico das trajetórias *on-the-fly*, com e sem energia rotacional adicionada ao radical Hidroxila, para verificar a influência desta energia na velocidade de reação e poder explicar as divergências nas velocidades de reação para baixas temperaturas.

Melhorar as constantes de velocidade para baixas temperaturas, com método TST, e verificar a discordância dos resultados experimentais e teóricos neste caso.

## Referências Bibliográficas

- [1] Werner, H.; Knowles, P. Users manual version 2015.1. **Chem. Phys**, v.135, p. 054101, 2011.
- [2] Messias, J. B.; Caraciolo, M. C.; Oliveira, I. M. d.; Montarroyos, U. R.; Bastos, I.; Guerra, M. d. O.; Souza, I. ; others. Avaliação dos parametros hematologicos e bioquimicos de ratas no segundo terço da gestação submetidos a ação de extrato metanolico de cereus jamacaru dc., cactaceae. **Rev Bras Farmacogn**, v.20, p. 478–483, 2010.
- [3] Amorim, A. C. L.; Cardoso, M. d. G.; Pinto, J. E. B. P.; Souza, P. E. d. ; Delú Filho, N. Fungitoxic activity avaliation of the hexane and methanol extracts of copaiba plant leavescopaifera langsdorffi desfon. **Ciência e Agrotecnologia**, v.28, n.2, p. 314–322, 2004.
- [4] Dutra, R. C.; Tavares, C. Z.; Ferraz, S. O.; Sousa, O. V. ; Pimenta, D. S. Investigaçao das atividades analgesica e antiinflamatória do extrato metanolico dos rizomas de echinodorus grandiflorus. **Rev Bras Farmacogn**, v.16, p. 469–474, 2006.
- [5] Jasper, A. W.; Klippenstein, S. J.; Harding, L. B. ; Ruscic, B. Kinetics of the reaction of methyl radical with hydroxyl radical and methanol decomposition. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.111, n.19, p. 3932–3950, 2007.
- [6] Yao, C.; Cheung, C.; Cheng, C.; Wang, Y.; Chan, T. ; Lee, S. Effect of diesel/methanol compound combustion on diesel engine combustion and emissions. **Energy conversion and management**, v.49, n.6, p. 1696–1704, 2008.
- [7] Zervas, E.; Pouloupoulos, S. ; Philippopoulos, C. Formation of oxygenated compounds from isooctane flames. **Fuel**, v.85, n.3, p. 333–339, 2006.
- [8] Atkinson, R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. **Chemical Reviews**, v.86, n.1, p. 69–201, 1986.
- [9] Hess, W. P.; Tully, F. P. Hydrogen-atom abstraction from methanol by hydroxyl radical. **The Journal of Physical Chemistry**, v.93, n.5, p. 1944–1947, 1989.
- [10] Dillon, T.; Holscher, D.; Sivakumaran, V.; Horowitz, A. ; Crowley, J. Kinetics of the reactions of ho with methanol (210–351 k) and with ethanol (216–368 k). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.7, n.2, p. 349–355, 2005.
- [11] Gomez Martin, J.; Caravan, R.; Blitz, M.; Heard, D. ; Plane, J. Low temperature kinetics of the ch3oh+ oh reaction. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.118, n.15, p. 2693–2701, 2014.
- [12] Jensen, F. **Introduction to computational chemistry**. John Wiley & Sons, 2013.
- [13] Koch, W.; Holthausen, M. C. **A chemist’s guide to density functional theory**. John Wiley & Sons, 2015.

- [14] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. **The Journal of chemical physics**, v.98, n.7, p. 5648–5652, 1993.
- [15] Lee, C.; Yang, W. ; Parr, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical review B**, v.37, n.2, p. 785, 1988.
- [16] Galbraith, J. M.; Schaefer III, H. F. Concerning the applicability of density functional methods to atomic and molecular negative ions. **The Journal of chemical physics**, v.105, n.2, p. 862–864, 1996.
- [17] Hartree, D. R. **The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods**. In: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, volume 24, p. 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [18] Szabo, A.; Ostlund, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. Courier Corporation, 1989.
- [19] Rocha, R. J. **Propriedades de moléculas com potencial energético: potencial de ionização da Hidrazina e termocinética das reações  $N_2H_2 + H$  e  $N_2H_4 + O$** . 2010. Tese de Doutorado - Instituto em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, São José dos Campos.
- [20] Strain, M. C.; Scuseria, G. E. ; Frisch, M. J. Achieving linear scaling for the electronic quantum coulomb problem. **Science**, v.271, n.5245, p. 51, 1996.
- [21] Karplus, M.; Porter, R. ; Sharma, R. Dynamics of reactive collisions: The  $h + h_2$  exchange reaction. **The Journal of Chemical Physics**, v.40, n.7, p. 2033–2034, 1964.
- [22] Karplus, M.; Porter, R. ; Sharma, R. Exchange reactions with activation energy. i. simple barrier potential for  $(h, h_2)$ . **The Journal of Chemical Physics**, v.43, n.9, p. 3259–3287, 1965.
- [23] Karplus, M.; Tang, K. Quantum-mechanical study of  $h + h_2$  reactive scattering. **Discussions of the Faraday Society**, v.44, p. 56–67, 1967.
- [24] Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. Variational transition-state theory. **Accounts of Chemical Research**, v.13, n.12, p. 440–448, 1980.
- [25] Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J. ; Burrows, H. **Chemical kinetics: from molecular structure to chemical reactivity**. Elsevier, 2006.
- [26] Young, D. C.; others. Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems. 2001. 1999.
- [27] Saita, K.; Shalashilin, D. V. On-the-fly ab initio molecular dynamics with multiconfigurational ehrenfest method. **The Journal of chemical physics**, v.137, n.22, p. 22A506, 2012.
- [28] de M, O.; Rodrigo, C. ; Bauerfeldt, G. F. Implementation of a variational code for the calculation of rate constants and application to barrierless dissociation and radical recombination reactions:  $CH_3OH = CH_3 + OH$ . **International Journal of Quantum Chemistry**, v.112, n.19, p. 3132–3140, 2012.

- [29] Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. Variational transition state theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v.35, n.1, p. 159–189, 1984.
- [30] Slater, J. C. The theory of complex spectra. **Physical Review**, v.34, n.10, p. 1293, 1929.
- [31] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, v.136, n.3B, p. B864, 1964.
- [32] Thomas, L. H. **The calculation of atomic fields**. In: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, volume 23, p. 542–548. Cambridge Univ Press, 1927.
- [33] Martin, R. M. Fermi-surface sum rule and its consequences for periodic kondo and mixed-valence systems. **Physical Review Letters**, v.48, n.5, p. 362, 1982.
- [34] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v.140, n.4A, p. A1133, 1965.
- [35] Becke, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. **The Journal of chemical physics**, v.98, n.2, p. 1372–1377, 1993.
- [36] Gonzáles, Y. O. **Fotofísica e propriedades dinâmicas de sistemas moleculares**. 2012. Tese de Doutorado - USP - Universidade de São Paulo.
- [37] Dekker, H. Classical and quantum mechanics of the damped harmonic oscillator. **Physics Reports**, v.80, n.1, p. 1–110, 1981.
- [38] Arrhenius, S. Xxxi. on the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v.41, n.251, p. 237–276, 1896.
- [39] Eyring, H. The activated complex in chemical reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v.3, n.2, p. 107–115, 1935.
- [40] Eyring, H.; Polanyi, M. On simple gas reactions. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, v.227, n.9-11, p. 1221–1246, 2013.
- [41] Neto, F. O. S. **Desenvolvimento de Banco de Dados de Estados de Transição para Reações Orgânicas**. 2015. Tese de Doutorado - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS.
- [42] Bell, R. P. The tunnel effect correction for parabolic potential barriers. **Transactions of the Faraday Society**, v.55, p. 1–4, 1959.
- [43] Xu, S.; Lin, M. Theoretical study on the kinetics for oh reactions with ch 3 oh and c 2 h 5 oh. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.31, n.1, p. 159–166, 2007.
- [44] Shannon, R. J.; Blitz, M. A.; Goddard, A. ; Heard, D. E. Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling. **Nature chemistry**, v.5, n.9, p. 745–749, 2013.
- [45] Wallington, T. J.; Liu, R.; Dagaut, P. ; Kurylo, M. J. The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of aliphatic ethers over the temperature range 240–440 k. **International journal of chemical kinetics**, v.20, n.1, p. 41–49, 1988.

- [46] J. C. Gómez Martín\*, R. L. Caravan, M. A. B. D. E. H.; Plane, J. M. C. Low temperature kinetics of the  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$  reaction. **School of Chemistry, University of Leeds, LS2 9JT, Leeds, UK**, v.J Phys Chem A. Author manuscript; available in PMC 2014 October 09., 2014.
- [47] Zaczek, L. T.; Lam, K. Y.; Davidson, D. F. ; Hanson, R. K. A shock tube study of  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$  products using OH laser absorption. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.35, n.1, p. 377–384, 2015.
- [48] Gonzalez-Lafont, A.; Truong, T. N. ; Truhlar, D. G. Interpolated variational transition-state theory: Practical methods for estimating variational transition-state properties and tunneling contributions to chemical reaction rates from electronic structure calculations. **The Journal of chemical physics**, v.95, n.12, p. 8875–8894, 1991.
- [49] Roberto-Neto, O. Elements of chemical dynamics on the level of the variational transition state theory with interpolated correctons. **Química Nova**, v.22, n.5, p. 737–743, 1999.
- [50] Atkinson, R.; Baulch, D.; Cox, R.; Hampson Jr, R.; Kerr, J.; Rossi, M. ; Troe, J. Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement v. iupac subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v.26, n.3, p. 521–1011, 1997.
- [51] Li, S.; Williams, F. **Experimental and numerical studies of two-stage methanol flames**. In: Symposium (International) on Combustion, volume 26, p. 1017–1024. Elsevier, 1996.
- [52] McQuarrie, D.; Simon, J. Nonequilibrium thermodynamics. **Molecular Thermodynamics. University Science Books, Sausalito, CA**, p. 581–627, 1999.
- [53] Klippenstein, S.; Wagner, A.; Dunbar, R.; Wardlaw, D. ; Robertson, S. Variflex, version 1.00. **Argonne National Laboratory, Argonne, IL**, 1999.
- [54] Jimenez, E.; Gilles, M. ; Ravishankara, A. Kinetics of the reactions of the hydroxyl radical with  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  between 235 and 360 K. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.157, n.2, p. 237–245, 2003.
- [55] Taylor, S. E.; Goddard, A.; Blitz, M. A.; Cleary, P. A. ; Heard, D. E. Pulsed laval nozzle study of the kinetics of OH with unsaturated hydrocarbons at very low temperatures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.10, n.3, p. 422–437, 2008.