



Universidade Federal da Bahia

Instituto de Química

Colegiado de Pós-Graduação em Química

**Energética das reações entre o  $\text{H}_2\text{CN}$  e o nitrogênio atômico nos estados eletrônicos fundamental ( $^4\text{S}$ ) e primeiro excitado ( $^2\text{D}$ )**

**Daniel de Moura Oliveira**

Dissertação de Mestrado

Salvador/BA

2024

**Daniel de Moura Oliveira**

Dissertação de Mestrado

**Energética das reações entre o  $\text{H}_2\text{CN}$  e o nitrogênio atômico nos estados eletrônicos fundamental ( $^4\text{S}$ ) e primeiro excitado ( $^2\text{D}$ )**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves

Salvador/BA

2024



## TERMO DE APROVAÇÃO

### DANIEL DE MOURA OLIVEIRA

#### "Energética das reações entre o H<sub>2</sub>CN e o nitrogênio atômico nos estados eletrônicos fundamental (4S) e primeiro excitado (2D)"

Defesa de Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente



TIAGO VINICIUS ALVES  
Data: 27/08/2024 08:56:30-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Tiago Vinícius Alves \_\_\_\_\_  
Doutorado em Ciências pela Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



ELIZANE EFIGENIA DE MORAES  
Data: 27/08/2024 09:20:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Elizane Efigênia de Moraes \_\_\_\_\_  
Doutorado em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



RENE FELIPE KEIDEL SPADA  
Data: 27/08/2024 09:07:05-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Renê Felipe Keidel Spada \_\_\_\_\_  
Doutorado em Física pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)  
Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Salvador, 26 de agosto de 2024.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de  
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

O48 Oliveira, Daniel de Moura

Energética das reações entre o  $\text{H}_2\text{CN}$  e o nitrogênio atômico nos estados eletrônicos fundamental ( $^4\text{S}$ ) e primeiro excitado ( $^2\text{D}$ ) / Daniel de Moura Oliveira. – Salvador, 2024.

81 f.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Vinícius Alves

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.  
Instituto de Química, 2024.

1. Química computacional. 2. Titã. 3. Espécies nitrogenadas. 4. MECP. I. Alves, Tiago Vinícius. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU: 54

À todos que estiveram comigo nessa jornada.  
Obrigado!

# Agradecimentos

Inicialmente, gostaria de agradecer a todos que passaram pela minha vida até esse momento. Todos vocês foram importantes para as decisões que eu tomei, e onde cada uma delas me levou.

À minha família, Cosmo, Cynthia, Itaciana, Ravi, Rael, e principalmente a minha avó, Maria, por estar sempre ao meu lado nas minhas escolhas de vida e por ser a pessoa mais forte que eu conheço. Sem as suas batalhas, nenhuma das minhas seriam possíveis. Obrigado!

Aos meus amigos, por estarem comigo nos momentos alegres e tristes e por me escutarem nos momentos de angústia e me apoiarem no que foi necessário.

Ao Prof. Dr. Tiago Vinícius Alves, pelos anos de orientação, pelas discussões, cobranças e por proporcionar um espaço de pesquisa para mim e para os meus colegas, nos ajudando no desenvolvimento profissional.

Ao Laboratório de Termodinâmica, Espectroscopia e Cinética Computacional (LaTEC), e aos colegas que compõem o grupo.

Ao Adalberto e à Maiara, ex-alunos do LaTEC, pelas colaborações e as contribuições ao longo do mestrado.

À banca examinadora, por aceitar avaliar este trabalho e contribuir para a melhora do mesmo.

Ao CNPq pelo fomento da bolsa de mestrado.

À CAPES e à FAPESB pelo apoio financeiro e infraestrutura para possibilitou a realização do trabalho.

MOURA, D., **Energética das reações entre o H<sub>2</sub>CN e o nitrogênio atômico nos estados eletrônicos fundamental (<sup>4</sup>S) e primeiro excitado (<sup>2</sup>D)**. 2024. 81 p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

## Resumo

No presente estudo, exploramos a energética das reações de adição e abstração entre o H<sub>2</sub>CN e o átomo de nitrogênio, tanto no estado fundamental (<sup>4</sup>S), quanto no primeiro estado excitado (<sup>2</sup>D). Essas reações são de particular interesse no estudo da química da atmosfera de Titã, segundo maior satélite do sistema solar, e o único capaz de manter uma atmosfera densa. Devido a alta multiplicidade do sistema, foi realizada uma comparação energética tendo o nível de teoria MRCI+Q(12,11)/aug-cc-pVDZ//CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ como referência, em relação aos métodos CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, M06-2X/aug-cc-pVDZ e MP2/aug-cc-pVDZ. Como o nível CCSD(T)/aug-cc-pVDZ apresentou menor Erro Médio Absoluto (3,72 kcal/mol), realizamos um refinamento energético a partir de cálculos *single-point*, utilizando as geometrias de equilíbrio CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, usando os métodos CCSD(T), DLPNO-CCSD(T) e DLPNO-CCSD(T)-F12, junto com a extrapolação no limite de base completa. Além disso, avaliamos os efeitos de correlação entre os elétrons do caroço e da valência, mostrando a importância desse tipo de correlação para a energética destas reações. Por fim, nossos resultados indicaram a alta complexidade para o tratamento cinético, devido a identificação de dois cruzamentos entre as superfícies energia potencial tripleto e singleto.

**Palavras-chave:** Química Computacional, Titã, Espécies Nitrogenadas, MECP.

MOURA, D., **Energetics of the reactions between H<sub>2</sub>CN and atomic nitrogen in the ground (<sup>4</sup>S) and first excited state (<sup>2</sup>D)**. 2024. 81 p. M.Sc. Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

## **Abstract**

In the present study, we explored the energetics of the addition and abstraction reactions between H<sub>2</sub>CN and the nitrogen atom, both in the ground state (<sup>4</sup>S) and the first excited state (<sup>2</sup>D). These reactions are of particular interest in the study of the chemistry of Titan's atmosphere, the second-largest satellite in the Solar System and the only one capable of sustaining a dense atmosphere. Due to the high multiplicity of the system, an energetic comparison was made using the MRCI+Q(12,11)/aug-cc-pVDZ//CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ level of theory as the reference, compared to the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, M06-2X/aug-cc-pVDZ, and MP2/aug-cc-pVDZ methods. Since the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ method showed the lowest Mean Absolute Error (3.72 kcal/mol), we performed an energetic refinement through single-point calculations with CCSD(T)/aVDZ equilibrium geometries, using the CCSD(T), DLPNO-CCSD(T), and DLPNO-CCSD(T)-F12 methods, along with complete basis set limit extrapolation. Additionally, we evaluated the effects of core and valence electron correlation, highlighting the importance of this type of correlation for the energetics of this work. Finally, our results showed a high complexity for the kinetic treatment, since the identification of two crossings between the potential energy surfaces on the triplet and the singlet electronic state.

**Keywords:** Computational Chemistry, Titan, Nitrogen species, MECP.



# Lista de Abreviaturas

**ABO** - Aproximação de Born-Oppenheimer

**aug** - *augmented*

**aVnZ** - Conjunto de bases aumentadas consistentes na correlação do tipo  $n$ -zeta

**CASSCF** - *Complete Active Space Self-Consistent Field* Campo Auto-Consistente com espaço ativo completo

**CBS** - *Complete Basis Set extrapolation* Extrapolação no limite de base completa

**CC** - *Coupled-Cluster*

**CCSD** - *Coupled-Cluster* com simples e duplas adicionadas

**CCSD(T)** - *Coupled-Cluster* com excitação simples, duplas, e triplas perturbativas

**cc-pVnZ** - Conjunto de base consistente na correlação do tipo  $n$ -zeta

**cc-pwCVnZ** - Conjunto de base consistente na correlação para a correlação caroço-valência polarizada do tipo  $n$ -zeta

**CSF** - *Configuration State Function* - Função de Configuração de Estado

**CI** - *Configuration Interaction* - Interação de Configuração

**CVT** - *Canonical Variational Transition State Theory* - Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica

**DFT** - *Density Functional Theory* Teoria do Funcional da Densidade

**DLPNO-CCSD(T)** - *Domain-based Local Pair Natural Orbital Coupled-Cluster theory* -  
*Coupled-Cluster* acoplado a pares de orbitais locais baseado em domínio

**GGA** - Aproximação do Gradiente Generalizado

**GTO** - *Gaussian-type Orbitals* - Orbitais do tipo Gaussiano

**HF** - Hartree-Fock

**LRTST** - *Long-Range Transition State Theory* - Teoria do Estado de Transição de Longo Alcance

**LDA** - *Local Density Approximation* - Aproximação da Densidade Local

**LSDA** - *Local Spin Density Approximation* - Aproximação da Densidade de Spin Local

**MCSCF** - *Multi-Configurational Self-Consistent Field* - Campo Auto-Consistente Multi-configuracional

**MRCI** - *Multireference Configuration Interaction* - Interação de Configuração Multirreferências

**meta-GGA** - meta-Aproximação do Gradiente Generalizado

**NA-AIMD** - *Non-adiabatic ab initio Molecular Dynamics* - Dinâmica Molecular *ab initio* Não-Adiabática

**PGTO** - *Primitive Gaussian-Type Orbitals* - Funções Gaussianas Primitivas

**RI** - *Resolution-of-the-Identity Approximation* - Aproximação da Resolução de Identidade

**SEP** - Superfície de Energia Potencial

**SCF** - *Hartree-Fock Self-Consistent Field method* - Método do Campo Auto-Consistente Hartree-Fock

**STO** - *Slater-type Orbitals* - Orbitais do tipo Slater

**TST** - *Transition State Theory* - Teoria do Estado de Transição

**ZPE** - *Zero Point Energy* - Energia do Ponto Zero

# Lista de Figuras

1.1	Variação da temperatura e pressão na atmosfera de Titã em função da altitude. Adaptado de Shaw, Ref. [16]. . . . .	21
1.2	Modelo mecanístico de reações fotoquímicas presentes na atmosfera de Titã. Adaptado de Loison <i>et al.</i> Ref. [20]. . . . .	23
1.3	Estrutura tridimensional do radical amidogênio metileno. . . . .	23
1.4	HCN (1) e os possíveis produtos gerados a partir da auto-reação. Adaptado de Sandström <i>et al.</i> Ref. [31]. . . . .	25
3.1	Esquema reacional do problema a ser estudado . . . . .	54
3.2	Geometrias de equilíbrio para mínimos e estados de transição para as reações estudadas no nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. Todas as distâncias estão em angstrom e os ângulos em graus. . . . .	61
3.3	Superfície de Energia Potencial para as reações de adição e abstração propostas, com o nível de teoria CCSD(T)/CBS <sub>T-5</sub> //CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, com correção ZPE, determinada no nível de teoria CCSD(T)/aVDZ. . . . .	67
3.4	<i>Scan</i> relaxado da reação de adição, com nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, nos estados tripleto e singleto e o ponto de cruzamento entre as superfícies, localizado à -50,85 kcal/mol com relação ao canal de entrada. . . . .	67
3.5	<i>Scan</i> relaxado da reação de degradação, com nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, nos estados tripleto e singleto e o ponto de cruzamento entre as superfícies, localizado à -59,15 kcal/mol com relação ao canal de entrada . . . . .	68
3.6	Distribuição eletrônica de valência dos átomos de nitrogênio no estado fundamental ( <sup>4</sup> S) e primeiro excitado ( <sup>2</sup> D). . . . .	69

3.7	Distribuição eletrônica dos orbitais de fronteira para o $\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$ e para o $\text{H}_2\text{CN}_2(^1\text{A}')$ . . . . .	69
3.8	Distribuição eletrônica dos orbitais de fronteira para o $\text{CH}_2(^3\Sigma^-)$ e para o $\text{CH}_2(^1\text{A}_1)$ . . . . .	70

# Lista de Tabelas

1.1	Propriedades físicas de corpos do sistema solar. . . . .	20
1.2	Fração molar de parte dos constituintes da atmosfera de Titã de acordo com a altitude. Adaptado de Coustenis, Ref. [15] . . . . .	22
2.1	Composição, em termo de funções de base primitivas e contraídas, para alguns conjuntos de bases consistentes na correlação. . . . .	36
2.2	Funções adicionadas para correlação caroço-valência para bases consistentes na correlação. . . . .	37
2.3	Funções difusas adicionadas as bases consistentes na correlação. . . . .	37
2.4	Funções de bases auxiliares junto as funções difusas adicionadas a base. . .	38
2.5	Composição das funções de bases consistente na correlação para métodos de correlação explícita. . . . .	38
3.1	Lista de espécies presentes no estudo, suas Multiplicidades e Estados Eletrônicos. . . . .	54
3.2	Energia relativa, para os pontos estacionários gerados a partir das reações (R4) e (R5), no nível MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ. Todos os valores estão em kcal/mol. . . . .	56
3.3	Energia relativa, para os pontos estacionários gerados a partir das reações (R6) e (R7), no nível MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ. Todos os valores estão em kcal/mol. . . . .	57
3.4	Energias relativas para os pontos estacionários gerados pelas reações (R4) e (R5), determinados nos níveis de teoria descritos na tabela. Todos os valores estão em kcal/mol. . . . .	58

3.5	Energias relativas para os pontos estacionários gerados pelas reações (R6) e (R7), determinados nos níveis de teoria descritos na tabela. Todos os valores estão em kcal/mol. . . . .	58
3.6	Erro Médio Absoluto de cada nível estudado frente ao nível de teoria MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ, em kcal/mol. . . . .	59
3.7	Valores de coeficiente CI ( $c_0$ ) e de coeficiente CI ao quadrado ( $c_0^2$ ) dos pontos estacionários das reações estudadas, junto com os valores de referência no nível MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ. . . . .	60
3.8	Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R4) obtida através de cálculos <i>single-point</i> , partindo das estruturas otimizadas em CCSD(T)/aVDZ. . . . .	62
3.9	Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R5) obtida através de cálculos <i>single-point</i> , partindo das estruturas otimizadas em CCSD(T)/aVDZ. . . . .	62
3.10	Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R6) obtida através de cálculos <i>single-point</i> , partindo das estruturas otimizadas em CCSD(T)/aVDZ. . . . .	63
3.11	Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários das reação (R7) obtida através de cálculos <i>single point</i> , partindo das estruturas otimizadas em CCSD(T)/aVDZ. . . . .	63
3.12	Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R4), obtidas através de cálculos <i>single-point</i> , para a correlação dos elétrons do caroço e da valência, partindo da estrutura otimizada em CCSD(T)/aVDZ. . . . .	64
3.13	Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R5), obtidas através de cálculos <i>single-point</i> , para a correlação dos elétrons do caroço e da valência, partindo da estrutura otimizada em CCSD(T)/aVDZ. . . . .	64
3.14	Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R6), obtidas através de cálculos <i>single-point</i> , para a correlação dos elétrons do caroço e da valência, partindo da estrutura otimizada em CCSD(T)/aVDZ. . . . .	65

- 3.15 Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R7), obtidas através de cálculos *single-point*, para a correlação dos elétrons do caroço e da valência, partindo da estrutura otimizada em CCSD(T)/aVDZ. 65
- 3.16 Energia relativa (em kcal/mol), dos pontos estacionários das reações (R4) e (R5), determinados no nível de teoria CCSD(T)/CBS<sub>T-5</sub>//CCSD(T)/aVDZ, com correção ZPE, determinada no nível de teoria CCSD(T)/aVDZ. . . . 66
- 3.17 Energia relativa (em kcal/mol), dos pontos estacionários das reações (R6) e (R7), determinados no nível de teoria CCSD(T)/CBS<sub>T-5</sub>//CCSD(T)/aVDZ, com correção ZPE, determinada no nível de teoria CCSD(T)/aVDZ . . . . 66



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>19</b>
1.1	Titã . . . . .	20
1.1.1	Propriedades Físicas . . . . .	20
1.1.2	Temperatura . . . . .	21
1.1.3	Atmosfera . . . . .	22
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>27</b>
2.1	Aproximação De Born-Oppenheimer . . . . .	28
2.2	Método de Hartree-Fock . . . . .	30
2.3	Bases Atômicas . . . . .	34
2.3.1	Conjunto de bases consistentes na correlação . . . . .	36
2.3.2	Conjunto de bases auxiliares . . . . .	37
2.3.3	Conjunto de bases para métodos de correlação explícita . . . . .	38
2.3.4	Extrapolação para o Limite de Base Completa . . . . .	38
2.4	Método <i>Coupled-Cluster</i> . . . . .	39
2.5	Métodos Multiconfiguracionais . . . . .	43
2.5.1	O Método da Interação de Configurações . . . . .	43
2.5.2	Método CASSCF - <i>Complete Active Space SCF</i> . . . . .	45
2.5.3	Método de Interação de Configuração Multirreferencial . . . . .	47
2.6	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	47
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>53</b>
3.1	Proposta Reacional e Métodos Computacionais . . . . .	53
3.2	Estrutura Eletrônica . . . . .	55

<b>4 Conclusão</b>	<b>72</b>
--------------------	-----------

<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>74</b>
-----------------------------------	-----------

# Capítulo 1

## Introdução

A astronomia, etimologicamente, provém das palavras gregas *astron* (astro), usada para referir-se a um grupo de estrelas, e *nomos* (lei, regra). Atualmente, é uma das áreas dentro do que chamamos de ciências naturais, e tem como principal objetivo o estudo dos astros que compõem o universo. De acordo com Filho e Saraiva [1], os registros astronômicos mais antigos datam de aproximadamente 3000 a.C., atribuídos aos chineses, babilônios, assírios e egípcios. No livro *A History of Astronomy: from Thales to Kepler* [2], o autor menciona que a astronomia desenvolvida pelos povos antigos era ligada a religião e a colheita, porém, desenvolveu-se efetivamente como ciência apenas na Grécia.

Desde seu desenvolvimento até a atualidade, a astronomia dividiu-se em algumas subáreas cujo objetivo é a resolução de problemas utilizando métodos específicos de cada uma delas, sendo uma delas a astroquímica. De acordo com Shore [3], a astroquímica é o estudo de processos químicos em ambientes cósmicos, bem como a determinação observacional de parâmetros físicos através do estudo da abundância de espécies químicas. O estudo dessas espécies é de extrema importância para o entendimento do universo em que vivemos e também sobre a sua origem.

Além disso, é importante salientar que os estudos de ambientes cósmicos colaboraram para uma futura expansão espacial, que vem sendo estudada por conta dos problemas enfrentados pela humanidade nos últimos anos, como o aumento de emissão de gases do

efeito estufa, causado pelo uso intenso de combustíveis fósseis [4] e aumento do desmatamento de florestas. Ambos os fatores favorecem o aumento do aquecimento global, que é o efeito de variação climática causado pela atividade humana [5].

## 1.1 Titã

Dentre os mais variados ambientes cósmicos encontrados no sistema solar, alguns satélites naturais ganham destaque devido a suas características únicas, como Io e Europa, satélites que orbitam Júpiter, e Encelados e Titã, que orbitam Saturno. Neste trabalho, daremos foco em Titã, maior dos 82 satélites naturais de Saturno. Ao longo desta seção, serão discutidas algumas de suas características físicas e a composição química de sua atmosfera.

### 1.1.1 Propriedades Físicas

A Tabela 1.1 lista algumas das propriedades físicas de Titã e outros satélites naturais do sistema solar. Como mostrado na Tabela 1.1, Titã é o segundo maior satélite natural do sistema solar, atrás apenas de Ganímedes, satélite natural de Júpiter. Em comparação com a Lua, Titã tem raio 32,52% maior, além de ter 45,73% mais massa. Apesar de maior, Titã é menos denso que a Lua, possivelmente devido a sua composição, que será discutida a seguir. Além disso, Titã encontra-se a  $1,42 \times 10^9$  km do Sol, ou cerca de 9,546 Unidades Astronômicas, sendo uma unidade astronômica a distância do Sol até a Terra, que, de acordo com Capitaine e colaboradores [6], é de  $1,49 \times 10^8$  km.

Tabela 1.1: Propriedades físicas de corpos do sistema solar.

	Titã <sup>a</sup>	Lua	Ganímedes
Raio Equatorial (km)	$2574,76 \pm 0,02$	$1737,4^b$	$2631,2 \pm 1,7^b$
Massa ( $10^{23} \times$ kg)	$1,34518 \pm 0,00003$	0,73	1,48
Densidade ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$1,8814 \pm 0,0001$	$3,344 \pm 0,001$	$1,942 \pm 0,004$

<sup>a</sup>Jacobson, R. A. 2022 AJ **164** 199

<sup>b</sup>Archinal, B. A. *et al.* 2018 Celest Mech Dyn Astr **130** 22

### 1.1.2 Temperatura

A temperatura na atmosfera de Titã varia de acordo com a altitude, indo de cerca de 94 K na superfície até, aproximadamente, 170 K, a partir de 225 km de altitude. No entanto, esta variação não é linear. Partindo da superfície, a temperatura segue uma tendência de queda até 80 K em torno de 50 km de altitude, região chamada de tropopausa (região de transição entre a troposfera e a estratosfera). Após isso, é observado um aumento na temperatura da atmosfera, até o máximo mencionado acima. Esta variação é ilustrada em detalhes na Figura 1.1. Hendrix e Yung [7] sugerem que cerca de 10% da radiação solar chega à superfície de Titã, ajudando a justificar a variação de temperatura de acordo com a altitude. Além da radiação solar, outro fator que corrobora para a variação aqui discutida é a composição atmosférica do satélite, que será discutido com detalhes na seção a seguir.

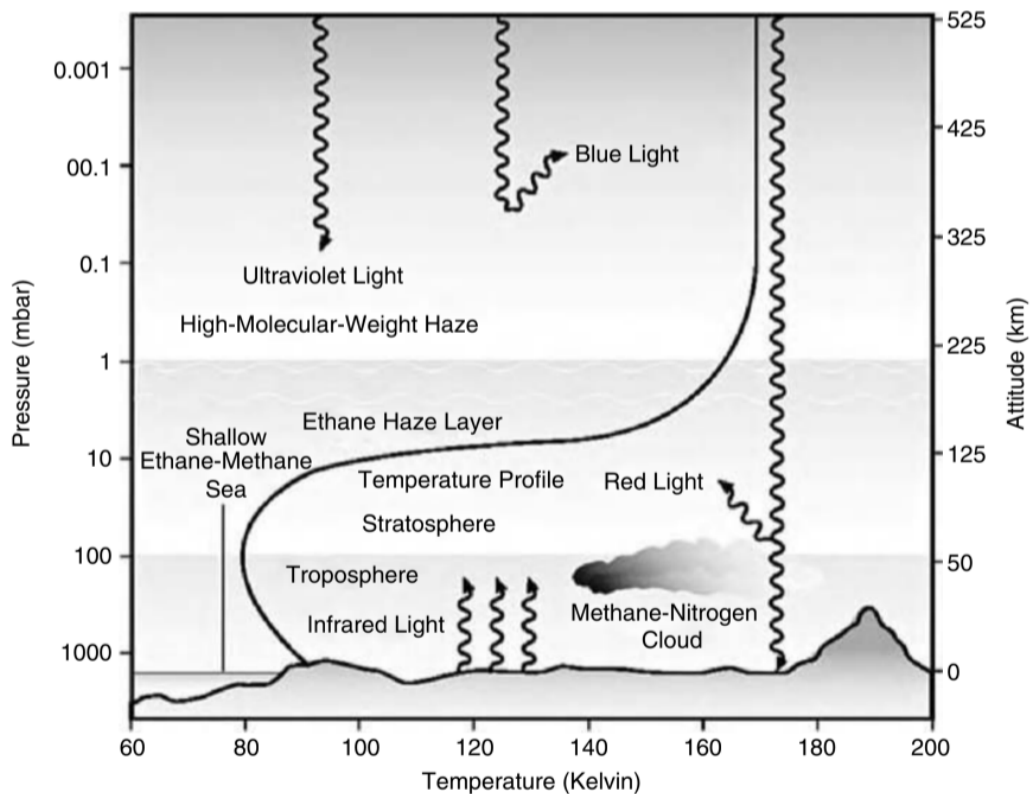


Figura 1.1: Variação da temperatura e pressão na atmosfera de Titã em função da altitude. Adaptado de Shaw, Ref. [16].

### 1.1.3 Atmosfera

Além das características apresentadas nas seções anteriores, Titã tem despertado considerável atenção principalmente pela composição química de sua atmosfera. Das espécies presentes, o metano ( $\text{CH}_4$ ) foi a primeira a ser identificada, conforme reportado por Kuiper [8]. Neste estudo experimental, o autor obteve os espectros na região do infravermelho próximo, identificando esta substância. Em um estudo experimental posterior, Lindal e colaboradores [9], com uso dos dados obtidos pela sonda espacial *Voyager 1*, determinaram que o gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) é a espécie química que está em maior quantidade na atmosfera. Hanel e colaboradores [10], também com auxílio desta sonda, a partir de espectros na região do infravermelho, relataram concentrações significativas de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), etino ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), e do cianeto de hidrogênio ( $\text{HCN}$ ). Atualmente, sabe-se da existência de diversas espécies, oriundas de reações que venham a acontecer na atmosfera, causado pela influência dos ventos solares e por conta das partículas precipitadas da magnetosfera de Saturno [11–16]. As frações molares de parte dos constituintes da atmosfera de Titã, de acordo com a altitude, está listada na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Fração molar de parte dos constituintes da atmosfera de Titã de acordo com a altitude. Adaptado de Coustenis, Ref. [15]

Constituinte	Fração Molar (Região Atmosférica)
Nitrogênio Molecular, $\text{N}_2$	0,98
Metano, $\text{CH}_4$	0,049 (superfície)
Hidrogênio, $\text{H}_2$	$\sim 0,0011$
Etano, $\text{C}_2\text{H}_6$	$1,5 \times 10^{-5}$ (Estratosfera)
Propano, $\text{C}_3\text{H}_8$	$5,0 \times 10^{-7}$ (Estratosfera)
Acetileno, $\text{C}_2\text{H}_2$	$4,0 \times 10^{-6}$ (Estratosfera)
Etileno, $\text{C}_2\text{H}_4$	$1,5 \times 10^{-7}$ (Estratosfera)
Metilacetileno, $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$	$6,5 \times 10^{-9}$ (Estratosfera)
Cianeto de Hidrogênio, $\text{HCN}$	$1,0 \times 10^{-7}$ (Estratosfera)
	$5,0 \times 10^{-6}$ (Mesosfera)
Água, $\text{H}_2\text{O}$	$8,0 \times 10^{-9}$ (Mesosfera)

Devido à predominância de nitrogênio na atmosfera de Titã, uma variedade de reações capazes de formar espécies nitrogenadas vem sendo amplamente investigadas [17–19].

Loison e colaboradores [20] desenvolveram um modelo mecanístico de reações fotoquímicas (Figura 1.2) a partir de resultados experimentais e de cálculos de estrutura eletrônica. Neste modelo, o autor mostra uma série de reações com espécies neutras presentes na atmosfera de Titã. Destaca-se, a partir da etapa inicial deste mecanismo, a formação do nitrogênio atômico em seu estado eletrônico fundamental  $N(^4S)$  e primeiro excitado  $N(^2D)$ .

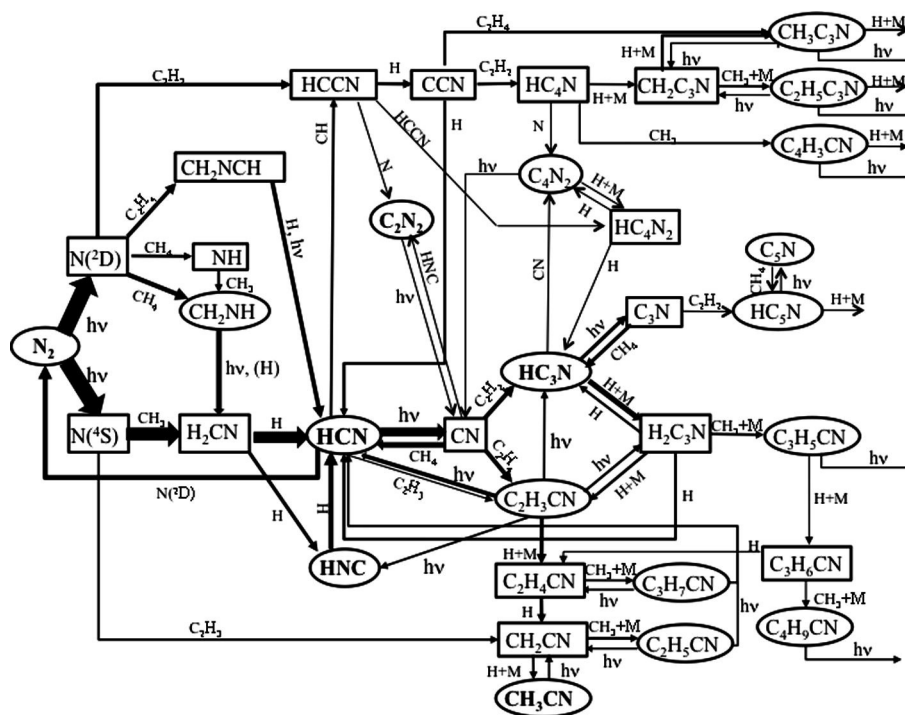


Figura 1.2: Modelo mecanístico de reações fotoquímicas presentes na atmosfera de Titã. Adaptado de Loison *et al.* Ref. [20].

Dentre as espécies nitrogenadas, o  $H_2CN$ , ou radical amidogênio metileno, cuja estrutura tridimensional esta representada pela Figura 1.3, desempenha um papel importante nas reações químicas que ocorrem nessa atmosfera.

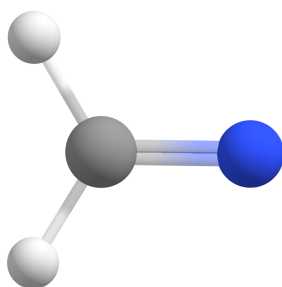


Figura 1.3: Estrutura tridimensional do radical amidogênio metileno.

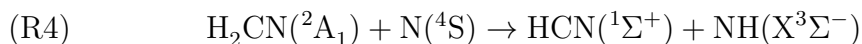
A reação de formação para esta espécie foi proposta inicialmente por Millar e Olofsson [21]. De acordo com Yung e colaboradores [22], o  $\text{H}_2\text{CN}$  é um dos intermediários na síntese do cianeto de hidrogênio (HCN) e da molécula de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) [23–25], como mostrado no esquema reacional a seguir:



A reação de formação do  $\text{H}_2\text{CN}$  (R1) já foi investigada pelo nosso grupo de pesquisa, utilizando aproximações altamente correlacionadas (CCSD(T)/CBS). Neste estudo, elucidamos o mecanismo de formação do  $\text{H}_2\text{CN}$  [26] e determinamos as constantes de velocidade térmica para reação de formação desta espécie, utilizando a Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica (*Canonical Variational Transition State Theory* - CVT) [27,28] para as etapas bimoleculares, e a Teoria Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus (RRKM) para as etapas unimoleculares. Para a formação do produto majoritário ( $\text{H}_2\text{CN} + \text{H}$ ), a constante de velocidade à 298,15 K ( $1,93 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) demonstrou excelente concordância com os resultados experimentais anteriores ( $8,5 \times 10^{-11}$  e  $1,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) [29].

O HCN, uma das espécies de maior interesse no que diz respeito a química prebiótica, foi identificado em Titã por Hanel e colaboradores [10]. Esta espécie atua como percussora de moléculas complexas que desempenham papel biológico, tal como aminoácidos, RNA, proteínas, entre outros [30]. De acordo com Sandström e colaboradores [31], o HCN pode formar espécies poliméricas, com ilustrado na Figura 1.4.

Outra reação de formação do HCN se dá pela abstração de um átomo hidrogênio do  $\text{H}_2\text{CN}$  por um átomo de nitrogênio no estado fundamental ( $\text{N}(^4\text{S})$ ), ou seja:



Esta reação foi estudada experimentalmente por Nesbitt e colaboradores [32], e as constantes de velocidade foram determinadas para intervalo pequeno de temperaturas.



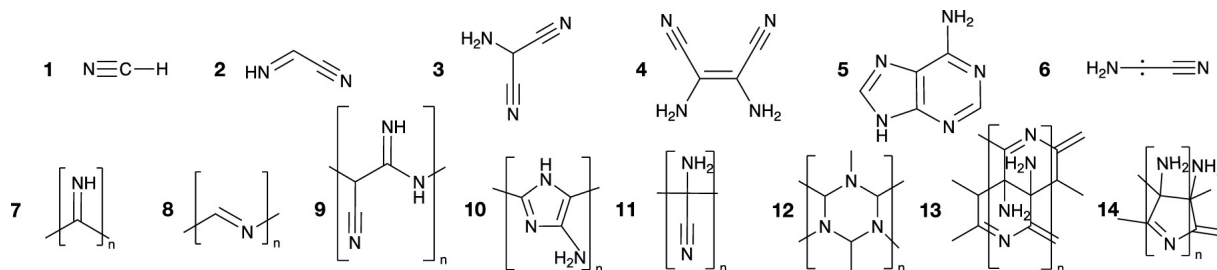


Figura 1.4: HCN (1) e os possíveis produtos gerados a partir da auto-reação. Adaptado de Sandström *et al.* Ref. [31].

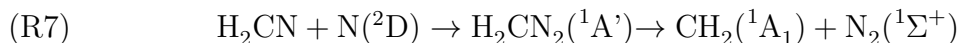
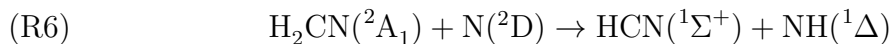
À 298K, por exemplo, a constante determinada foi de  $4,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ . A mesma reação também foi estudada teoricamente por Pearce e colaboradores [33]. Neste primeiro estudo, as constantes de velocidade da reação foram calculadas utilizando a CVT, e empregando o nível de teoria BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. A dependência da temperatura foi avaliada no intervalo de 50 à 400 K, obtendo-se constantes de velocidade entre  $2,99 \times 10^{-21}$  e  $1,80 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Os autores determinaram uma constante de  $9,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , à 298K, subestimando o valor experimental em 47 vezes. Em 2020 [34], os mesmos autores reduziram essa diferença para 9 vezes ao empregar um nível de teoria diferente utilizado do estudo anterior ( $\omega$ B97XD/aug-cc-pVDZ).

Além da reação de abstração de hidrogênio (R4), o H<sub>2</sub>CN e o N(<sup>4</sup>S) podem dar origem ao produto de adição, que, por sua vez, pode levar a formação do CH<sub>2</sub> e do nitrogênio molecular N<sub>2</sub>, como mostrado na reação (R5).



Como mostrado pelo modelo fotoquímico apresentado na Figura 1.2, o H<sub>2</sub>CN também pode reagir com o átomo de nitrogênio no primeiro estado excitado, N(<sup>2</sup>D), uma vez que, a partir de processos dissociativos, o N(<sup>4</sup>S) e o N(<sup>2</sup>D) são formados em quantidades similares [35]. Além disso, o N(<sup>2</sup>D) é uma espécie metaestável, com alto tempo de meia vida quando comparado com os outros estados eletrônicos do mesmo elemento (13,6 horas para N(<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>) e 36,7 horas para o N(<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub>)) [36].

Similarmente às reações com o nitrogênio no estado fundamental, (R4) e (R5), as reações entre o H<sub>2</sub>CN e o átomo de nitrogênio no primeiro estado excitado podem ser descritas como:



É importante destacar que a principal diferença entre as reações discutidas está na multiplicidade da Superfície de Energia Potencial (SEP). Motivados pela discrepância entre os resultados experimentais e teóricos para as reações (R4) e (R5), este trabalho busca o entendimento dessas reações nas condições atmosféricas de Titã. Além disso, esta dissertação de mestrado se propõe a elucidar as reações envolvendo o estado eletrônico excitado do átomo de nitrogênio ((R6) e (R7)), ainda não discutidas na literatura. Os fundamentos nos quais se baseiam os métodos utilizados neste trabalho serão discutidos de maneira mais aprofundada na seção de Fundamentação Teórica.

## Capítulo 2

# Fundamentação Teórica

A Química Quântica é de extrema importância para a resolução de problemas químicos. No final do século XIX, os cientistas acreditavam já ter solucionado os problemas fundamentais do universo tendo como base os conceitos da mecânica clássica. Porém, a partir da realização dos experimentos da radiação liberada quando um corpo era aquecido, conhecida como radiação do corpo negro, pode-se perceber que o conhecimento detido até o momento não era suficiente para explicar todos os fenômenos observados. Assim, ao longo do século XX, a mecânica quântica passou a ser desenvolvida tendo como objetivo a descrição do comportamento de sistemas microscópicos.

Como os problemas neste trabalho serão tratados apenas utilizando funções de onda para estados estacionários, a equação de Schrödinger utilizada será a independente do tempo. De maneira simplificada, pode ser escrita como:

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{2.1}$$

em que  $\hat{H}$  é o operador de energia do sistema (operador Hamiltoniano),  $\psi$  a função de onda que contém toda informação do sistema, e  $E$  a energia total do sistema.

## 2.1 Aproximação De Born-Oppenheimer

Com o objetivo de simplificar a descrição dos problemas atômicos e moleculares, se faz necessário o uso da aproximação de Born-Oppenheimer. Apesar da ideia já ter sido empregada em artigos da época, a aproximação ganhou essa denominação a partir da publicação do artigo intitulado *Zur Quantentheorie der Molekeln* [37]. A aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) tem como princípio a separação do movimento nuclear e eletrônico. O objetivo principal dessa aproximação é a simplificação dos cálculos, para que os mesmos sejam obtidos de modo eficiente, sem comprometer a exatidão dos dados obtidos.

Inicialmente, assume-se que o núcleo e os elétrons são partículas pontuais e que é possível negligenciar os efeitos de acoplamento spin-orbita. Para um sistema poliatômico, a equação de Schrödinger pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\hat{H}_{\text{tot}}\psi_{\text{tot}}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{tot}}(\vec{R})\psi_{\text{tot}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.2)$$

em que  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  representam as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente, e  $\hat{H}_{\text{tot}}$  é o operador hamiltoniano, escrito como:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_N + \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{N,\text{el}} + \hat{V}_{N,N} + \hat{V}_{\text{el},\text{el}} \quad (2.3)$$

em que  $\hat{T}_N$  corresponde ao termo de energia cinética do movimento nuclear,  $\hat{T}_{\text{el}}$ , ao termo de energia cinética do movimento eletrônico,  $\hat{V}_{N,\text{el}}$  a energia potencial de atração núcleo-elétron,  $\hat{V}_{N,N}$  a energia potencial da repulsão núcleo-núcleo e  $\hat{V}_{\text{el},\text{el}}$  a energia potencial da repulsão elétron-elétron.

Durante o movimento eletrônico, a mudança de configuração nuclear pode ser negligenciada. Considerando, portanto, o núcleo fixo, é possível omitir o termo de energia cinética nuclear. Desse modo, o equação de Schrödinger pode ser reescrita como:

$$(\hat{H}_{\text{el}} + \hat{V}_{N,N})\psi = U\psi \quad (2.4)$$

em que  $U$  é a energia eletrônica incluindo a repulsão internuclear. Explicitamente,  $\hat{H}_{\text{el}}$  e  $\hat{V}_{N,N}$  podem ser escrito por:

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{el}}} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{N,N} = \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (2.6)$$

em que  $Z_x$  é o número atômico do núcleo A, B, ...,  $r_{iA}$  a distância do elétron “i” ao núcleo “A”,  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons “i” e “j”, e  $r_{AB}$  a distância entre os núcleos “A” e “B”.

Desse modo, a função de onda total do sistema pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\psi_{\text{tot}}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_N(\vec{R})\psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.7)$$

Portanto, a aplicação do operador Hamiltoniano eletrônico na função de onda eletrônica nos fornece, como autovalor, a energia eletrônica:

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{el}}(\vec{R})\psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

em que  $\psi_{\text{el}}(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda referente a parte eletrônica do sistema e  $E_{\text{el}}(\vec{R})$  é a energia eletrônica em função das coordenadas nucleares.

Após a solução da equação de Schrödinger eletrônica, considera-se o movimento nuclear para a determinação energética do sistema. Ao mudar a configuração dos núcleos de  $q$  para  $q'$ , os elétrons se ajustam a mudança de modo imediato, com a função de onda indo de  $\psi_{\text{el}}(q_i, q)$  para  $\psi_{\text{el}}(q_i, q')$ , causando uma mudança energética de  $U(q)$  para  $U(q')$ . Desse modo, a energia do sistema varia como função dos parâmetros de configuração nuclear definidos, resultando, portanto, em uma Superfície de Energia Potencial (SEP) [38, 39].

É importante destacar que é sobre essa Superfície de Energia Potencial que buscamos os caminhos reacionais de menor energia. Além disso, as constantes de velocidade

calculadas a partir da Teoria do Estado de Transição são determinadas pela taxa de cruzamento desses caminhos.

## 2.2 Método de Hartree-Fock

As equações apresentadas na seção anterior podem ser resolvidas analiticamente para sistemas com apenas um elétron, o que representa uma porção finita de sistemas químicas. Para espécies multieletrônicas, o Hamiltoniano leva em consideração as interações coulombicas que existem entre os  $N$ -elétrons. Assim, algumas aproximações se fazem necessárias para o auxílio na resolução aproximada da equação de Schrödinger [39].

Um dos métodos utilizados para a resolução do problema discutido anteriormente é o Método do Campo Auto-Consistente Hartree-Fock (*Hartree-Fock Self-Consistent-Field method* - SCF). Esse método tem como objetivo calcular o potencial coulombico produzido pela distribuição de cargas dada pela densidade de probabilidade dos orbitais espaciais [40]. O Método HF foi desenvolvido baseando-se na resolução da Equação 2.8, com o objetivo de determinar as autofunções do Hamiltoniano eletrônico.

Desconsiderando efeitos relativísticos, o momento de spin intrínseco do elétron deve ser adicionado à função de onda eletrônica de modo a suprir essa finalidade. As funções de momento de spin são simbolizadas por  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , em que  $\omega$  simboliza a variável na função de spin, e cujos autovalores são  $+1/2$  e  $-1/2$ . Ambas as funções cumprem a condição de ortonormalidade, ou seja:

$$\begin{cases} \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \end{cases} \quad (2.9)$$

A função de onda eletrônica será, portanto, uma função das variáveis espaciais e de spin. Sendo assim, a função de onda eletrônica resultante é um produto das partes espacial  $(x, y, z)$  e de spin  $(\omega)$ . Assim, a função de onda chamada spin-orbital pode ser

escrita como:

$$\phi(x, y, z, \omega) = \begin{cases} \phi(x, y, z)\alpha(\omega) \\ ou \\ \phi(x, y, z)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.10)$$

A função de onda, como descrita na Equação 2.10, para sistemas contendo mais de um elétron deve ainda satisfazer uma condição descrita pelo princípio da antissimetria [41]. Segundo esse princípio,  $N$  partículas indistinguíveis devem ser antissimétricas com relação à permutação das coordenadas espaciais e de spin. Sendo o elétron uma partícula cujo momento angular de spin é semi-inteiro, a função de onda que descreve o estado do elétron troca de sinal. Isso significa dizer que, ao aplicar um operador de permutação ( $\hat{p}$ ) das coordenadas espaciais e de spin na Equação 2.9, temos:

$$\hat{p}_{12}\phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = -\phi(x_2, x_1, \dots, x_N) \quad (2.11)$$

em que a  $\phi$  é uma função de onda polieletrônica e  $x_N$  representa o conjunto de variáveis do  $N$ -ésimo elétron. Uma forma de escrever a função de modo que satisfaça o princípio de antissimetria e o princípio de exclusão de Pauli é a forma de um determinante. A função de onda multieletrônica escrita por meio de determinantes é chamada de determinante de Slater, como mostrada na expressão a seguir:

$$\phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

em que  $1/\sqrt{N!}$  é a constante de normalização e  $\phi_i$  é uma base ortonormal de spin-orbitais, numa descrição para sistemas moleculares. A primeira aproximação no método de Hartree-Fock é considerar a função de onda descrita por um único determinante de Slater. Deste modo, o método de HF tem como objetivo determinar variacionalmente o melhor conjunto de spin-orbitais para a descrição do sistema de interesse. Mais especificamente, a energia

eletrônica pode ser descrita por:

$$E_0[\phi] = \langle \phi_{el} | \hat{H}_{el} | \phi_{el} \rangle = \sum_{a=1}^n \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle] \quad (2.13)$$

em que  $\hat{h}$  é o operador Hamiltoniano para um elétron, descrito como:

$$\hat{h}_n = -\frac{1}{2} \nabla_n^2 - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{|R_\alpha - r_n|} \quad (2.14)$$

sendo o termo  $\langle ab|ab \rangle$  a integral de Coulomb, descrito por:

$$\langle ab|ab \rangle = \left\langle \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \right\rangle \quad (2.15)$$

e o termo  $\langle ab|ba \rangle$  a integral de Troca, descrita por:

$$\langle ab|ba \rangle = \left\langle \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_b(x_1) \phi_a(x_2) \right\rangle \quad (2.16)$$

Utilizando a técnica dos multiplicadores de Lagrange [42] para minimizar a energia variacionalmente, tem-se um conjunto de autovalores, conhecidos como equações de Hartree-Fock:

$$\hat{F}(x_i) \phi_a(x_i) = \varepsilon_a \phi_a \quad (2.17)$$

em que  $\varepsilon_a$  é o autovalor de energia do orbital  $\chi_a$  e  $\hat{F}$  é o operador de Fock, que pode ser escrito como:

$$\hat{F}(x_i) = \hat{h}_i(x_i) + \sum_{b=1}^n [\hat{J}_b(x_i) - \hat{K}_b(x_i)] \quad (2.18)$$

em que  $\hat{J}_b(x_i)$  é o operador de Coulomb, descrito como:

$$\hat{J}_b(x_i) \phi_a(x_i) = \left\langle \phi_b(x_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_b(x_j) \right\rangle \phi_a(x_i) \quad (2.19)$$



e  $K_b(x_i)$ , o operador de Troca, dado por:

$$\hat{K}_b(x_i)\phi_a(x_i) = \left\langle \phi_b(x_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_a(x_j) \right\rangle \phi_b(x_i) \quad (2.20)$$

Foi proposto, por Roothaan [43] e Hall [44], uma formulação matricial para a equação de Hartree-Fock, em que os orbitais moleculares ( $\phi_i$ ) são descritos por uma combinação linear de orbitais atômicos ( $\chi$ ), como:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^b c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.21)$$

em que  $\chi_i$  são funções de base. Ao serem expandidas numa combinação linear, essas funções geram os orbitais moleculares, com coeficientes  $c_{\mu i}$ , a serem determinados iterativamente.

A aplicação dos orbitais moleculares obtidos na Equação 2.21 nos operadores de Coulomb e Troca da Equação 2.17 levam à equação conhecida como Hartree-Fock-Roothaan, descrita como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.22)$$

em que  $\mathbf{F}$  é a matriz que representa o operador de Fock na base das funções atômicas,  $\mathbf{C}$  é a matriz dos coeficientes  $\chi_i$ ,  $\mathbf{S}$  é a matriz de superposições e  $\epsilon$  é a matriz diagonal que contém as energias dos orbitais.

As funções de onda SCF são descritas de forma exata por um conjunto completo de base. Computacionalmente, entretanto, há limitações no que diz respeito a resolução do conjunto de base completo, de modo que se faz apropriado utilizar aproximações com objetivo de reduzir o número de funções de base. Essas funções serão discutidas na seção seguinte.

O método HF possui outra limitação, que deve-se à suposição de que a função de onda pode ser representada por apenas um determinante de Slater. Particularmente, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo que representa a interação desse elétron

com um potencial médio dos demais elétrons do sistema, conseqüentemente, o HF não descreve as interações instantâneas entre os elétrons. Desse modo, a partir da energia obtida pela resolução exata da equação de Hartree-Fock-Roothan, define-se como energia de correlação eletrônica a diferença entre essa energia HF e o valor que seria obtido pela resolução exata da equação de Schrödinger não-relativística, como:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (2.23)$$

Os métodos de estrutura eletrônica pós-HF têm como principal objetivo a recuperação da energia de correlação eletrônica. Nas seções seguintes apresentaremos os aspectos fundamentais das aproximações que recuperam de forma efetiva esta energia.

## 2.3 Bases Atômicas

Um conjunto de bases atômicas é um conjunto de funções que tem como objetivo expandir as funções dos orbitais moleculares utilizados para aprimorar a representação do sistema, melhorando a exatidão dos dados obtidos, aproximando-os dos resultados experimentais. Os conjuntos de bases podem ser divididos em dois tipos. O primeiro deles são os Orbitais do tipo Slater (*Slater-Type Orbitals* - STO), escritos como:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{\text{STO}}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.24)$$

em que  $N$  é a constante de normalização,  $Y_{l,m}$  são funções harmônicas esféricas e  $\zeta$  é o expoente do orbital. Em uma função do tipo STO, a dependência exponencial entre a distância do núcleo e dos elétrons é relativa aos orbitais exatos para o átomo de hidrogênio, havendo, portanto, uma rápida convergência, apesar do aumento no número de funções. No entanto, o uso de STOs para sistemas com múltiplos centros torna a resolução da integral mais complexa, sendo impossível a resolução dessas funções de modo analítico.

O segundo tipo são os Orbitais de tipo Gaussiano (*Gaussian-Type Orbitals* - GTO)

são definidos por:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{\text{GTO}}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.25)$$

As funções do tipo STO e GTO se diferenciam quando  $r \rightarrow 0$  e em valores muito grandes de  $r$ . No segundo caso, a dependência exponencial quadrática das GTOs torna o decaimento da função Gaussiana de modo muito mais rápido que o decaimento da função de Slater. Uma forma de compensar essa deficiência é a partir da descrição das STOs utilizando GTOs, resultando em funções mais fáceis e rápidas de operar.

O conjunto de base mínima representa o menor conjunto de bases possível, com uma função para cada tipo de orbital atômico. Para elementos do primeiro período, por exemplo, esta base contém apenas uma função do tipo  $s$ , enquanto para elementos do segundo período, há a inclusão de um orbital do tipo  $p$ , com três componentes:  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ . Essa descrição pode ser então melhorada ao ampliar o número de funções por orbital descrito. Assim, o número de funções numa base mínima é: dobrado, DZ (dupla-zeta); triplicado, TZ (tripla-zeta); quadruplicado, QZ (quádrupla-zeta); quintuplicado, 5Z (quíntupla-zeta), e assim em diante, indicando com números a quantidade de funções utilizadas para a descrição de um orbital atômico.

Agrupando os subconjuntos referentes a regiões espaciais distintas, pode-se reduzir o número de parâmetros otimizados em um cálculo utilizando funções do tipo gaussiana. Assim, as funções gaussianas primitivas (*Primitive Gaussian-Type Orbitals* - PGTOs) são combinadas linearmente, dando origem a um conjunto de funções denominadas funções do tipo gaussiana contraída (*Contracted gaussian-type Orbitals* - CGTOs), descrito por:

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_{i=1}^k a_i \chi_i \text{PGTO} \quad (2.26)$$

A especificação do conjunto de bases em termos das funções primitivas ou contraídas é dada pela notação típica:

$$(10s4p1d/4s1p) \rightarrow [3s2p1d/2s1p] \quad (2.27)$$

em que o conjunto de base em parêntesis corresponde ao número de funções primitivas que foram contraídas na combinação não linear representada pelas funções entre colchetes.

### 2.3.1 Conjunto de bases consistentes na correlação

Os Conjuntos de bases consistentes na correlação, desenvolvida por Dunning e colaboradores [45, 46], quando utilizadas com abordagens específicas, tem como objetivo recuperar a energia de correlação dos elétrons de valência [39], tendo em vista o uso de bases apropriado para o problema. Este conjunto de bases são simbolizadas por  $cc-pVnZ$  ( $n = D, T, Q...$ ), sendo D um conjunto do tipo dupla-zeta, T um conjunto do tipo tripla-zeta, e assim por diante. A composição dessas bases estão descritas na Tabela 2.1:

Tabela 2.1: Composição, em termo de funções de base primitivas e contraídas, para alguns conjuntos de bases consistentes na correlação.

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

De modo geral, a obtenção de parâmetros estruturais e energéticos de espécies poli-eletrônicas são determinadas pelos elétrons de valência. No entanto, uma forma de melhorar a exatidão destes parâmetros é a partir do uso de bases do tipo  $cc-pwCVnZ$  (*correlation consistent polarized weighted core-valence n-zeta*). Esse conjuntos de bases foram desenvolvidos com a motivação de incluir o efeito de correlação dos elétrons do caroço para a obtenção de propriedades moleculares dominadas por efeito de correlação. A Tabela 2.2 lista as funções que são adicionadas neste conjunto de bases.

Para melhorar a descrição de regiões mais distantes do núcleo, um conjunto de funções chamadas de funções difusas são acrescentadas as funções descritas anteriormente. O prefixo *aug* (*augmented*) é acrescentado nas bases utilizadas. As funções difusas adicionadas estão descritas na Tabela 2.3:

Tabela 2.2: Funções adicionadas para correlação caroço-valência para bases consistentes na correlação.

Bases	Elementos do 1° Período	Elementos do 2° Período
cc-pwCVDZ	1s1p	1s1p1d
cc-pwCVTZ	2s2p1d	2s2p2d1f
cc-pwCVQZ	3s3p2d1d	3s3p3d2f1g
cc-pwCV5Z	4s4p3d2f1g	4s4p4d3f2g1h

Tabela 2.3: Funções difusas adicionadas as bases consistentes na correlação.

Bases	Hidrogênio	Hélio	Elementos do 2° Período
aug-cc-pVDZ	1s1p	1s1p1d	1s1p1d
aug-cc-pVTZ	1s1p1d	1s1p1d1f	1s1p1d1f
aug-cc-pVQZ	1s1p1d1f	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g
aug-cc-pV5Z	1s1p1d1f1g	1s1p1d1f1g1h	1s1p1d1f1g1h

### 2.3.2 Conjunto de bases auxiliares

Alguns conjuntos de bases são utilizados com o objetivo de diminuir o custo computacional, como, por exemplo, a aproximação da resolução de identidade (*Resolution-of-the-Identity Approximation* - RI) [47–50]. A aproximação RI é uma abordagem promissora no que diz respeito a obtenção de parâmetros energéticos. Para as integrais de repulsão eletrônica de quatro índices, esta aproximação pode ser escrita como:

$$(ab|bj) = \sum_{PQ} (ai|P)V_{PQ}^{-1}(Q|bj) \quad (2.28)$$

sendo  $(ai|P)$  e  $(P|Q)$  as integrais de repulsão eletrônica de três e de dois índices, respectivamente,  $a$  e  $b$  são os orbitais moleculares virtuais,  $i$  e  $j$  representam os orbitais moleculares ocupados,  $P$  e  $Q$  denotam as funções de base auxiliares, e  $V_{PQ}$  sendo escrito como:

$$V_{PQ} = (P|Q) \quad (2.29)$$

em que  $(P|Q)$  sendo as integrais de repulsão eletrônica de três e dois índices.

A Tabela 2.4 lista a descrição de algumas funções de bases auxiliares:

Tabela 2.4: Funções de bases auxiliares junto as funções difusas adicionadas a base.

	cc-pVDZ/C	cc-pVTZ/C	cc-pVQZ/C
Hidrogênio	3s2p1d	4s3p2d1f	5s4p3d2f1g
B - Ne	7s5p4d2f	8s6p5d3f1g	8s7p6d5f3g1h
	aug-cc-pVDZ/C	aug-cc-pVTZ/C	aug-cc-pVQZ/C
Hidrogênio	+1s1p1d	+1s1p1d1f	+1s1p1d1f1g
B - Ne	+1s1p1d1f	+1s1p1d1f1g	+1s1p1d1f1g1h

### 2.3.3 Conjunto de bases para métodos de correlação explícita

Normalmente, os métodos de estrutura eletrônica não descrevem, de modo apropriado, os efeitos de correlação eletrônica. Neste caso, se faz necessário o desenvolvimento de novas funções de base que descreva adequadamente a função de onda HF e os efeitos de correlação de longo alcance, tal como as bases do tipo cc-pVnZ-F12, em que  $n = D, T$  e  $Q$  [51]. Esse tipo de base tem capacidade de melhorar a convergência para a determinação de energia de correlação quando comparado com as funções de bases convencionais. Na Tabela 2.5, temos a composição das funções de bases consistente na correlação para métodos de correlação explícita:

Tabela 2.5: Composição das funções de bases consistente na correlação para métodos de correlação explícita.

Base	Hidrogênio	Elementos do 1° Período
cc-pVDZ-F12	(5s2p)/[3s2p]	(11s6p2d)/[5s5p2d]
cc-pVTZ-F12	(6s3p1d)/[4s3p1d]	(13s7p3d2f)/[6s6p3d2f]
cc-pVQZ-F12	(8s4p2d1f)/[5s4p2d1f]	(15s9p4d3f2g)/[7s7p4d3f2g]

### 2.3.4 Extrapolação para o Limite de Base Completa

A medida em que há um aumento no número de funções de bases utilizadas, o resultado se aproxima da resolução exata do método HF [39], no entanto, surjem limitações

no que diz respeito ao custo computacional dos cálculos a serem realizados. Uma estratégia para contornar este problema é o uso da Extrapolação no Limite de Base Completa (*Complete Basis Set Extrapolation* - CBS). Os esquemas de Extrapolação CBS consistem em modelos matemáticos que descrevem o comportamento assintótico das propriedades de interesse em função de uma hierarquia de bases [52].

Um dos modelos utilizados para a extrapolação CBS é o modelo de Martin [53], descrito pela Equação 2.30:

$$E = E_{\text{CBS}} + \frac{B}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^4} + \frac{C}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^6} \quad (2.30)$$

em que  $n = 2, 3, 4, \dots$ , para bases do tipo dupla, tripla e quadrupla-zeta, respectivamente.

## 2.4 Método *Coupled-Cluster*

O método *Coupled-Cluster* (CC) foi proposto por Coester [54] e Kümmell [55], e desenvolvido por Čížek [56], tendo como ideia a recuperação da energia de correlação eletrônica de modo eficiente. De modo geral, considerando um sistema poli-eletrônico, o método separa os elétrons em aglomerados, ou *clusters*. Desse modo, inicialmente, é calculada as interações entre os elétrons que compõem cada aglomerado e, posteriormente, as interações entre os elétrons de aglomerados diferentes [39, 52]. A função de onda CC é definida por:

$$\Phi_{\text{CC}} = e^{\hat{T}} \psi_0 \quad (2.31)$$

em que  $\psi_0$  a função de onda HF de referência e  $\hat{T}$ , o operador de excitação, ou operador de *cluster*, definido por:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_i \quad (2.32)$$

Os operadores  $\hat{T}_n$  são escritos como:

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r r^\dagger a \quad (2.33)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{a < b} \sum_{r < s} t_{ab}^{rs} r^\dagger s^\dagger ab \quad (2.34)$$

em que  $\hat{T}_1$  e  $\hat{T}_2$  são os operadores de excitação simples e dupla,  $a, b, \dots$  representam os orbitais ocupados no determinante HF, e  $r, s, \dots$  os orbitais virtuais, e  $t$  é o coeficiente de expansão, também conhecido como amplitude de *cluster*.

As amplitudes de *cluster* devem assumir valores em que a função de onda  $\Phi$  seja uma solução da equação de Schrödinger. Desse modo, a Equação 2.31 pode ser escrita como:

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = Ee^{\hat{T}}\Phi_0 \quad (2.35)$$

Multiplicando a Equação 2.35 pelo inverso do operador exponencial, temos:

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = E\Phi_0 \quad (2.36)$$

Podemos, portanto, aplicar o princípio variacional, de modo que a amplitude minimize a equação [57]:

$$E_{\text{exata}} \leq E = \frac{\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}^\dagger} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}^\dagger} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle} \quad (2.37)$$

No entanto, a resolução da Equação 2.37 leva a uma expansão infinita do numerador e do denominador, o que impossibilita o uso do método CC para sistemas grandes. Uma solução para este problema é baseado no truncamento do operador  $\hat{T}$  em determinados valores de  $\hat{T}_p$ , de modo que alguns termos de amplitude sejam iguais a zero e, as amplitudes derivadas dessas aproximações não sejam mais exatas. Assim, a exatidão da aproximação feita dependerá da quantidade de termos de amplitude que serão incluídos em  $\hat{T}$ .

O menor número de aproximação possível que melhora diretamente a descrição HF é referente ao *Coupled-Cluster* com duplas adicionadas (CCD), em que se assume o operador  $\hat{T}_{\text{CCD}}$  como sendo  $\hat{T}_{\text{CCD}} = \hat{T}_2$ . Modelos mais completos que o CCD podem ser construídos junto com a adição de mais operadores. Por exemplo, o modelo *Coupled*



*Cluster* com simples e duplas adicionadas ( $\hat{T}_{\text{CCSD}}$ ) pode ser descrito como:

$$\hat{T}_{\text{CCSD}} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad (2.38)$$

A função de onda dentro do método CC para o modelo CCSD:

$$\Phi_{\text{CCSD}} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Phi_{\text{HF}} \quad (2.39)$$

em que:

$$e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \left( \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 \right) + \dots \quad (2.40)$$

Já o modelo *Coupled Cluster* com simples, duplas e triplas adicionadas ( $\hat{T}_{\text{CCSDT}}$ ), tem o operador descrito como:

$$\hat{T}_{\text{CCSDT}} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \quad (2.41)$$

Apesar do modelo  $\hat{T}_{\text{CCSDT}}$  corresponder a uma boa aproximação da função de onda exata, há um alto custo computacional associado a cálculos utilizando o modelo. Uma forma de contornar esse aumento no custo fazer a inclusão do operador  $\hat{T}_3$  de modo aproximado. Desse modo, um das abordagens mais utilizadas é o *Coupled-Cluster* com excitações simples e duplas, seguido de um tratamento perturbativo das triplas conectadas [CCSD(T)] [58], sendo essa uma aproximação em que, quando junta a extrapolação CBS, é conhecida como *gold standard* na química computacional [59, 60].

No entanto, a abordagem CCSD(T) tem limites na sua aplicação, especialmente com relação ao aumento do custo computacional, que escala com o tamanho do sistema ( $O(N^7)$ , em que  $N$  é o número de átomos do sistema). Outra limitação do método CCSD(T) é a sua forte dependência de conjunto de bases, o que limita as suas aplicações. Desse modo, algumas metodologia são aplicadas de modo a melhorar os resultados que a serem obtidos.

Uma das metodologias utilizadas para melhorar o método CCSD(T) é incluir os termos de correlação eletrônica explicitamente, numa tentativa de melhorar a descrição da função de onda da aproximação entre os elétrons. Esses métodos são conhecidos como método de correlação explícita R12/F12 [61–66]. Especificamente, a abordagem F12 é capaz de diminuir os erros associados as funções de base na determinação de propriedades moleculares [67].

Uma última abordagem utilizada, com intuito de reduzir o custo computacional, é o método *Coupled-Cluster* acoplado a pares de orbitais locais baseada em domínio (*Domain-based Local Pair Natural Orbital Coupled-Cluster theory* - DLPNO-CCSD(T)) [68–70]. De modo geral, essa aproximação emprega orbitais ocupados localizados e obtém a energia de correlação como uma soma sobre as energias de correlação entre os pares de elétrons, identificando os pares eletrônicos com contribuições significantes na energia final e os incluindo num tratamento correlacionado, enquanto os pares remanescentes tem sua energia de correlação determinada com o método MP2 ou são negligenciados [71]. A abordagem DLPNO-CCSD(T) tem mostrado resultados similares aos resultados do método CCSD(T) em sistemas em que a correlação dinâmica predomina, tendo um custo computacional menor do que o método tradicional [72, 73].

A avaliação da função de onda CC monoconfiguracional com relação a descrição do sistema de modo adequado pode ser realizado a partir da avaliação do diagnóstico  $T_1$ . O Diagnóstico  $T_1$  foi proposto inicialmente por Lee e colaboradores [74], a partir da norma euclidiana do vetor de amplitude  $t_1$ , sobre a raiz quadrada sobre o número de elétrons correlacionados do sistema ( $N_{\text{corr}}$ ), como mostrado na Equação 2.42.

$$T_1 = \frac{\|t_1\|}{\sqrt{N_{\text{corr}}}} \quad (2.42)$$

Já o diagnóstico  $D1$  foi proposto por Janssen e colaboradores [75], a partir da norma de Frobenius do vetor  $t_1$ , como mostrado na Equação 2.43.

$$D_1 = \|t_1\|_2 \quad (2.43)$$

Métodos monoreferenciais, tais como o *Coupled Cluster*, costumam performar de modo confiável se  $T_1 \leq 0,02$  e  $D_1 \geq 0,05$ . Resultados diferente desses podem indicar que o sistema em questão tem caráter multiconfiguracional e precisa ser tratado com métodos multiconfiguracionais, discutidos a seguir.

## 2.5 Métodos Multiconfiguracionais

### 2.5.1 O Método da Interação de Configurações

O Método Interação de Configurações (*Configuration Interaction* - CI) é um dos métodos mais antigos e, tal como o método HF, é baseado no princípio variacional. A função de onda é escrita como uma combinação linear de funções de configuração de estado (*Configuration State Function* - CSF), em que os coeficientes da expansão são determinados de modo que a energia seja a menor possível. Os orbitais moleculares utilizados para a construção dos determinantes de Slater excitados são obtidos a partir de cálculos Hartree-Fock e mantidos fixos. Podemos, portanto, escrever a função de onda CI como:

$$\Psi_{\text{CI}} = c_0\Phi_0 + \sum_{\text{S}} c_{\text{S}}\Phi_{\text{S}} + \sum_{\text{D}} c_{\text{D}}\Phi_{\text{D}} + \sum_{\text{T}} c_{\text{T}}\Phi_{\text{T}} + \dots = \sum_{i=0} c_i\Phi_i \quad (2.44)$$

em que  $c_i$  são os coeficientes que indicam o peso de cada função de configuração, garantindo a normalização, e S, D, e T simbolizam os determinantes com excitações simples, duplas e triplas, relativo à função de onda HF de referência.

A Equação 2.44 é utilizada como a função de onda inicial com objetivo de resolver a equação de Schrödinger a partir do método variacional. Com a condição de ortonormalidade da função CI, é possível fazer uso da técnica dos multiplicadores de Lagrange para a minimização da energia, obtendo, assim, a equação matricial do tipo:

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{1c} \quad (2.45)$$

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

$$\hat{H}_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \quad (2.46)$$

$\mathbf{c}$  é a matriz  $n \times n$  dos coeficientes de expansão, e  $\mathbf{1}$  é a matriz identidade  $n \times n$ . No método interação de configurações, a resolução da equação de Schrödinger é reduzida à construção dos elementos de matriz  $H_{ij}$  e à diagonalização da matriz hermitiana  $\mathbf{H}$ .

A função de onda em que todos os determinantes possíveis são incluídos é denominada de *full CI*. Nessa situação, a base atômica se torna o fator limitante para o cálculo, por determinar o número de orbitais virtuais gerados. Além disso, o *full CI* é impraticável para espécies consideradas grandes, limitando o uso do método.

Uma forma de contornar esse problema é a partir do truncamento da função CI, tornando viáveis os cálculos utilizando esse método. Por exemplo, é possível truncar a Equação 2.44 nos determinantes com excitações simples (CIS), no entanto, essa escolha não altera o resultado obtido pelo método HF, visto que, de acordo com o teorema de Brillouin, as configurações mono-excitadas não interagem com a configuração do estado de referência [76]. Já o truncamento em determinantes com excitações simples e duplas (CISD) leva a uma melhora significativa em relação aos resultados HF. De forma análoga, os modelos CISDT e CISDTQ são definidos de modo em que há a adição dos determinantes com excitações triplas e quádruplas. No entanto, há um aumento considerável no custo computacional no uso do CISDTQ, inviabilizando o seu uso para grande parte dos sistemas químicos.

As excitações quádruplas ou de ordens mais altas podem ser incorporadas através da correção de Davidson (+Q), que tem como objetivo determinar a energia de correlação considerando efeitos de excitação de ordens superiores ( $E_Q^{\text{corr}}$ ), a partir da energia de correlação calculada considerando as excitações simples e duplas ( $E_{\text{SD}}^{\text{corr}}$ ):

$$E_Q^{\text{corr}} \approx (1 - c_0^2) E_{\text{SD}}^{\text{corr}} \quad (2.47)$$

em que  $c_0^2$  é o coeficiente de configuração SCF na função de onda CISD.

Nos métodos CI discutidos, são geradas funções de configuração de estado a partir de um único determinante, que corresponde a ter como referência uma função de onda do tipo Hartree-Fock. Entretanto, para alguns sistemas, a determinação energética apropriada leva em consideração funções multiconfiguracionais, como o método CASSCF e o MRCI, que serão discutidos nas seções seguintes.

### 2.5.2 Método CASSCF - *Complete Active Space SCF*

O método CI, apresentado anteriormente, recupera parte dos efeitos de correlação não descritos pelo método Hartree-Fock. Porém, se faz necessário, além da otimização dos coeficientes  $c_i$ , a otimização dos orbitais moleculares para a construção dos determinantes [77,78]. Desse modo, é feito o uso do método do campo autoconsistente multiconfiguracional (*Multi-Configurational Self Consistent Field* - MCSCF). Desse modo é gerada uma função de onda multiconfiguracional, que é otimizada, bem como os coeficientes de cada configuração na expansão, por meio de procedimento variacional semelhante ao método SCF. A função de onda pode ser escrita como uma combinação linear de determinadas configurações:

$$\Psi = \sum_{i=0}^N c_i \Phi_i = c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + \dots + c_N \Phi_N \quad (2.48)$$

em que  $c_i$  é o coeficiente que indica o peso da função de configuração de estado (CSF)  $\Phi_i$ , na função de onda. As CSF's são combinações lineares de determinantes de Slater que apresentam as mesmas simetrias, espacial e de spin, do estado estudado.

O maior problema com o método MCSCF é a seleção das configurações que são necessárias no cálculo da propriedade de interesse. Esse problema pode ser contornado a partir do uso do método CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*), que gera, de modo automático, configurações a serem incluídas na expansão 2.48 [79, 80]. Os orbitais utilizados para compor as CSF's ( $\phi_i$ ) são divididos em orbitais do caroço, orbitais inativos, orbitais ativo e orbitais virtuais. Os orbitais do caroço são os orbitais mais internos da espécie e, usualmente, não participam de processos de formação ou

quebra de ligação, os orbitais inativos, apesar de orbitais duplamente ocupados que não participam de processos químicos, precisam ser otimizados, os orbitais ativos são orbitais que participam de modo direto de reações químicas, e os orbitais virtuais, que são orbitais desocupados. Esse conjunto de orbitais permite gerar as configurações que farão parte da expansão CASSCF, por meio da distribuição dos elétrons nos orbitais do espaço ativo, adaptados a simetria espacial e ao estado de spin da espécie.

Dentro desse contexto, o coeficiente CI ( $c_0$ ) define a configuração principal em cálculos CASSCF ou CISD. Espécies com carácter multireferencial costumam ser indicado por  $c_0 \leq 0,95$  ( $c_0^2 \leq 0,90$ ) [81, 82]. No entanto, a determinação de  $c_0^2$  não é prática para espécies com um número grande de átomos, dado o alto custo computacional dos cálculos necessários [82].

Um problema que pode surgir no uso do método CASSCF é a inversão de raízes, em que, por exemplo, estado fundamental do sistema de interesse assume valores de energia maiores do que o primeiro estado excitado, impossibilitando a convergência do método. Uma forma de corrigir esse problema é a partir do uso da metodologia *state average* CASSCF (SA-CASSCF) [83, 84]. O SA-CASSCF utiliza um mesmo conjunto de orbitais para todos os estados durante a otimização, tendo um valor de energia média definido com base no peso ( $\omega_I$ ) da energia de cada estado ( $E_I$ ):

$$E_{\text{média}} = \sum_{I=1}^m \omega_I E_I \quad (2.49)$$

Os cálculos do tipo SA-CASSCF são utilizados como uma descrição inicial do sistema devido às vantagens associadas ao método, como a possibilidade de descrever diversos estados de modo simultâneo, apresentando poucos problema de convergência. No entanto, o método SA-CASSCF apresenta problemas no que diz respeito a descrição dos orbitais moleculares de forma média, pois, os orbitais do vários estados podem ser bem diferentes entre si. Porém, a descrição SA-CASSCF é utilizada nos estudos iniciais de sistemas com múltiplos estados eletrônicos, servindo de referência para métodos que recuperam a correlação dinâmica, como o MRCI, que será discutido na seção seguinte.

### 2.5.3 Método de Interação de Configuração Multirreferencial

O método de interação de configuração multirreferencial (*Multireference Configuration Interaction* - MRCI) é amplamente utilizado para a inclusão de correlação estática e dinâmica [85, 86].

Na abordagem MRCI, é utilizada a função de onda CASSCF ou SA-CASSCF como referência, com os orbitais otimizados e os elétrons das funções de referência ( $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$ ) são promovidos (excitações simples e duplas) para os orbitais virtuais, produzindo, portanto, SCF's adicionais ( $\Phi_{n+1}, \dots, \Phi_m$ ). As funções de onda irão conter todos os determinantes resultantes de excitações de todos os elétrons deste espaço nos orbitais ativos correspondentes. A combinação das funções de referência (correlação estática) com as configurações formadas pelas excitações eletrônicas (correlação dinâmica) eleva, de forma considerável, o tempo computacional, no entanto, é capaz de descrever de forma acurada as superfícies de energia potencial.

## 2.6 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) foi desenvolvida por Kohn e colaboradores [87] e tem como pressuposto determinar a estrutura eletrônica do estado fundamental do sistema ( $E_0$ ) e outras propriedades moleculares a partir da distribuição de densidade eletrônica do estado fundamental ( $\rho_0$ ). Essa determinação é feita pela procura do Funcional de Troca e Correlação, que usa a densidade eletrônica para descrever problemas de múltiplos corpos com formalismo de uma única partícula [88].

A DFT é baseada no teorema de Hohenberg e Kohn [89], que diz que *a energia e todas as propriedades de uma molécula no estado fundamental são determinadas unicamente pela densidade eletrônica no estado fundamental*. A partir deste teorema, é mostrado que existe uma relação entre a densidade eletrônica e a energia da molécula, porém, uma dificuldade inerente ao método é que, a princípio, o funcional que conecta essas

duas quantidade não é conhecido. Portanto, tem-se como objetivo descobrir os funcionais que conectam a densidade eletrônica e a energia de maneira adequada.

O funcional de energia do estado fundamental, que depende da densidade eletrônica, pode ser dividido em: energia cinética,  $T[\rho]$ ; atração núcleo-elétron,  $V_{ne}[\rho]$ ; e repulsão elétron-elétron,  $V_{ee}[\rho]$ . Como a DFT é baseada na Aproximação de Born-Oppenheimer, a repulsão núcleo-núcleo é considerada constante. A energia de repulsão elétron-elétron é dividida em dois termos,  $J[\rho]$  e  $K[\rho]$ , funcionais de Coulomb e Troca, respectivamente. Sob um dado potencial externo  $v(r)$  [90,91], o potencial de energia pode ser escrito como:

$$E_v[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (2.50)$$

em que  $F[\rho]$  é o funcional universal de  $\rho$ , que possui contribuições de energia cinética e da repulsão elétron-elétron, que pode ser escrito como:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.51)$$

em que  $T_s[\rho]$  é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem e têm a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons que interagem.  $E_{xc}[\rho]$  inclui os termos de Troca, Correlação e a parte residual da energia cinética,  $T[\rho] - T_s[\rho]$ , em que  $T[\rho]$  é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

Khon e Sham [87] desenvolveram um formalismo para a aplicação da teoria do funcional da densidade à química. A ideia constituiu em escrever uma expressão para a energia explicitando a repulsão elétron-elétron e definindo uma nova função universal  $G[\rho]$

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r - r'|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.52)$$

em que:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.53)$$



Cada um dos termos pode ser escrito explicitamente [88], como descrito a seguir:

$$\rho(r) = \sum |\chi_i(r)|^2 \quad (2.54)$$

$$T_s[\rho] = \sum_i \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle \quad (2.55)$$

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.56)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (2.57)$$

De acordo com Kohn e Sham, podemos utilizar, como referência, um sistema de elétrons que não interagem a partir de um Hamiltoniano que tenha um potencial efetivo, como:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (2.58)$$

A função de onda  $\Psi^{KS}$  para o sistema de elétrons que não interagem, descrito pelo Hamiltoniano da Equação 2.58, é obtida semelhantemente à do método HF. Os orbitais de Kohn-Sham  $\phi^{KS}$  são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron, de acordo com:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef} \right) \phi^{KS} = \varepsilon_i \phi^{KS} \quad (2.59)$$

O potencial efetivo é obtido minimizando a expressão para a energia, equação (2.52), com a restrição de que as funções de um elétron sejam ortonormais:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(rc) \quad (2.60)$$

Na representação de Kohn-Sham o potencial  $v_{xc}$  é definido como a derivada funci-

onal de energia total de troca e correlação [52, 90], dada por:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.61)$$

As Equações 2.59, 2.60 e 2.61 representam um esquema Kohn-Sham autoconsistente (KS-SCF).

Uma série de funcionais tem sido discutido na literatura afim de buscar o funcional  $E_{xc}$  que melhor descreve cada sistema. A primeira aproximação discutida será a Aproximação de Densidade Local (*Local Density Approximation* - LDA). Nela, assume-se que a densidade local pode ser tratada como um gás uniforme de elétrons, ou como uma função com pouca variação. As energias de Troca e Correlação é separado em duas partes, uma de troca ( $E_x$ ) e uma de correlação ( $E_c$ ). Cada uma dessas energias é escrita em termos de energia,  $\epsilon_x$  e  $\epsilon_c$ :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_x\rho(r)dr + \int \rho(r)\epsilon_c\rho(r)dr \quad (2.62)$$

com potencial  $v_{xc}(r)$  dado por:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \epsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r)\frac{\partial \epsilon_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.63)$$

No caso em que a densidade dos elétrons  $\alpha$  é diferente dos  $\beta$ , a aproximação LDA é substituída pela Aproximação da Densidade de Spin Local (*Local Spin Density Approximation* - LSDA). Em sistema de camada fechada, LSDA e LDA são iguais e as energias de troca para os dois casos podem ser escritas como:

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r)dr \quad (2.64)$$

$$\epsilon_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \rho^{4/3} \quad (2.65)$$

$$E_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}](r) dr \quad (2.66)$$

$$\epsilon_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x [\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}] \quad (2.67)$$

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

Com objetivo de melhorar os resultados fornecidos pelos funcionais do tipo LSDA, faz-se a inclusão de correções do gradiente de densidade eletrônica, que leva em consideração a não-homogeneidade de densidade eletrônica real da espécie. Portanto, o gradiente de densidade é definido como:

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2k_f\rho} \quad (2.68)$$

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

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{3/4}(r) F(s) dr \quad (2.69)$$

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

Além destes, existem os funcionais híbridos, que juntam o termo de troca exato no método HF com um funcional GGA ou meta-GGA de modo a melhorar os resultados obtidos, aproximando-os dos resultados experimentais. Nestes casos, a energia de troca e correlação é expressa como uma função da média do buraco de troca-correlação  $\bar{\rho}_{xc}(r, r')$ :

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|r - r'|} \rho(r) \hat{\rho}_{xc}(r, r') dr dr' \quad (2.70)$$

Na proposta de Becke [92,93], por exemplo, o buraco de troca correlação é definido por:

$$\bar{\rho}_{xc}(r, r') = \int_0^1 \rho_{xc}^{-\lambda}(r, r') d\lambda \quad (2.71)$$

Os métodos híbridos melhoram significativamente os funcionais de troca e correlação e a forma mais simples de resolver a Equação 2.70 é considerar o funcional linear em relação a  $\lambda$ .

Dentre alguns funcionais utilizados que possuem destaque no cálculo de altura de barreira, tem-se o B3LYP [94], BB1K [95], M06-2X [96], entre outros.

# Capítulo 3

## Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão apresentados os principais resultados obtidos para as reações propostas. Numa primeira etapa, serão discutidos os detalhes computacionais empregados para a execução do trabalho. Após isso, serão feitas as discussões acerca dos resultados estruturais e energéticos dos pontos estacionários gerados. Por fim, será apresentada uma discussão qualitativa sobre a cinética dos mecanismos propostos.

### 3.1 Proposta Reacional e Métodos Computacionais

Nesse estudo, propomos as possíveis reações entre o  $\text{H}_2\text{CN}$  e o átomo de nitrogênio nos estados eletrônicos fundamental e primeiro excitado. Esses mecanismos estão ilustradas na Figura 3.1. Já a Tabela 3.1 lista as espécies que serão discutidas nas reações estudadas, junto a suas multiplicidades e estados eletrônicos. Dada a natureza do sistema escolhido, em especial o alto número de elétrons desemparelhados, se faz necessária a escolha cuidadosa do nível de teoria utilizado para a descrição do problema. Uma possível forma de avaliação é a consideração dos parâmetros  $c_0$  e  $c_0^2$ , estimados a partir de cálculos MRCI, afim de determinar, de modo mais preciso, o caráter multiconfiguracional dos sistemas estudados [82].

Desse modo, os pontos estacionários (mínimos e estados de transição) gerados

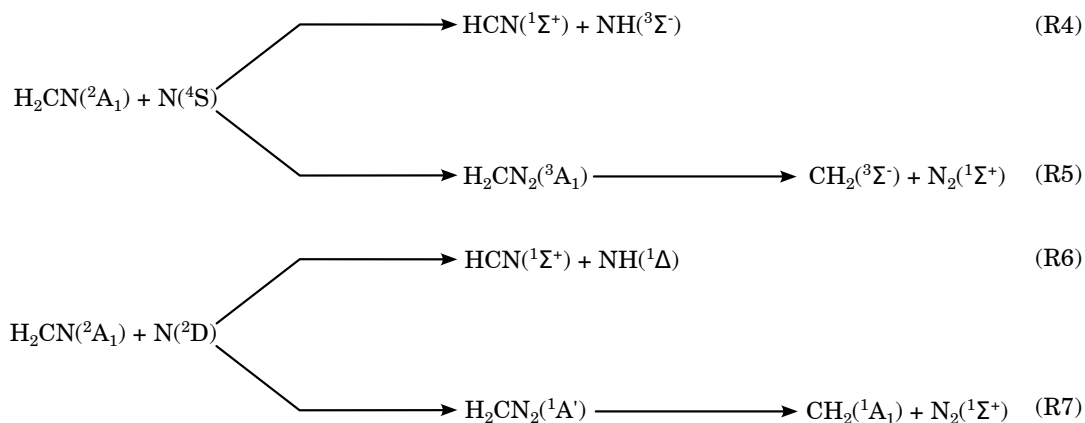


Figura 3.1: Esquema reacional do problema a ser estudado

Tabela 3.1: Lista de espécies presentes no estudo, suas Multiplicidades e Estados Eletrônicos.

Espécie	Multiplicidade	Estado Eletrônico
<b>Reagentes</b>		
H <sub>2</sub> CN(2A <sub>1</sub> )	Dubleto	Fundamental
N(4S)	Quarteto	Fundamental
N(2D)	Dubleto	Excitado
<b>Produtos das reações (R4) e (R6)</b>		
HCN(1Σ <sup>+</sup> )	Singleto	Fundamental
NH(3Σ <sup>-</sup> )	Tripleto	Fundamental
NH(1Δ)	Singleto	Excitado
<b>Intermediários e produtos das reações (R5) e (R7)</b>		
H <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> (3A <sub>1</sub> )	Tripleto	Excitado
H <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> (1A')	Singleto	Fundamental
CH <sub>2</sub> (3Σ <sup>-</sup> )	Tripleto	Fundamental
CH <sub>2</sub> (1A <sub>1</sub> )	Singleto	Excitado
N <sub>2</sub> (1Σ <sup>+</sup> )	Singleto	Fundamental

pelas reações entre o H<sub>2</sub>CN e o nitrogênio atômico foram otimizados nos níveis de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, M06-2X/aug-cc-pVDZ e MP2/aug-cc-pVDZ. A natureza dos pontos estacionários sobre as SEPs foram confirmadas através de cálculos de frequência vibracional. Com o objetivo de comparar energeticamente e avaliar o caráter multireferencial dos resultados obtidos nos níveis de teoria mencionados anteriormente, foram realizadas otimizações no nível de teoria multiconfiguracional CASSCF/aug-cc-pVDZ, utilizando como espaço ativo 12 elétrons e 11 orbitais (12,11), seguido de um refinamento

energético no nível MRCI/aug-cc-pVDZ, utilizando a função de onda CASSCF da etapa anterior, com inclusão da correção de Davidson (+Q), de modo a incorporar as excitações quádrulas ou de ordens mais altas na determinação energética.

A partir da estrutura otimizada no nível de teoria com menor diferença energética quando comparado com o método multiconfiguracional, foram realizados cálculos de energia *single-Point*, com objetivo de refinar a superfície de energia potencial, utilizando os métodos altamente correlacionados, tal como o CCSD(T), juntamente as bases aug-cc-pVnZ, em que  $n = T, Q$  e 5. Foi empregada a aproximação DLPNO-CCSD(T), junto com as bases do tipo aug-cc-pVnZ e as bases auxiliares correspondentes, com objetivo de obter resultados comparáveis aos CCSD(T), com redução do custo computacional. Já com objetivo de melhorar a descrição da função de onda da aproximação entre os elétrons, foi utilizado o DLPNO-CCSD(T)-F12, junto com as bases do tipo cc-pVnZ-F12, as bases auxiliares e as bases auxiliares complementares correspondentes, em que  $n = D, T$  e  $Q$ . Com o propósito de explorar a correlação dos elétrons do caroço e da valência, foram realizados cálculos *single-point* de energia com nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pwCVnZ. Para todos os conjuntos de resultados a partir de cálculos *single-point*, realizamos a extrapolação no limite de base completa (CBS) seguindo o modelo de Martin [53], como descrito na seção de Fundamentação Teórica.

Para as regiões em que foram identificados pontos de cruzamento entre as superfícies de energia potencial, foram realizados cálculos de *scan* da SEP, no nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, de modo relaxado, em que geometria dos pontos estacionários é otimizada em cada ponto. Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram feitos utilizando os softwares Gaussian 09 [97], Orca 5.0 [98] e o MOLPRO2010 [99].

## 3.2 Estrutura Eletrônica

Numa primeira etapa, serão apresentados os resultados obtidos a partir dos cálculos de estrutura eletrônica para as reações de abstração ((R4) e (R6)) e adição ((R5) e (R7)), tendo o  $H_2CN + N(^4S)$  e  $H_2CN + N(^2D)$  como canal de entrada. Inicialmente, foram feitos

cálculos de otimização determinação das energias dos pontos estacionários utilizando o nível de teoria CASSCF(12,11)/aug-cc-pVDZ. O espaço ativo foi determinado a partir da análise das energias dos orbitais ativos e dos orbitais virtuais, de modo a incluir orbitais como os do tipo  $\pi$  e  $\pi^*$  do  $\text{H}_2\text{CN}$  e os orbitais do tipo  $p$  do átomo de nitrogênio. A energia dos pontos estacionários foi então refinada no nível de teoria MRCI+Q(12,11)/aug-cc-pVDZ. Os resultados obtidos para os pontos estacionários gerados a partir das reações partindo do  $\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1)$  e do  $\text{N}(^4\text{S})$  ((R4) e (R5)) encontram-se listados na Tabela 3.2, em que a sigla aVDZ indica a base aug-cc-pVDZ:

Tabela 3.2: Energia relativa, para os pontos estacionários gerados a partir das reações (R4) e (R5), no nível MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ. Todos os valores estão em kcal/mol.

	$\Delta E_{\text{MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ}}$
<b>Reagentes</b>	
$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^4\text{S})$	0,00
<b>(R5)</b>	
TS1	4,11
$\text{HCN}(^1\Sigma^+) + \text{NH}(^3\Sigma^-)$	-41,35
<b>(R6)</b>	
$\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$	-55,39
TS2	-41,74
$\text{CH}_2(^3\Sigma^-) + \text{N}_2(^1\Sigma^+)$	-64,30

Uma primeira análise a ser realizada é quanto a energética das reações estudadas no nível de teoria MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ. Tratando da reação (R4), partindo dos reagentes no estado fundamental ( $\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^4\text{S})$ ), há a abstração de um dos hidrogênio, passando por um estado de transição (TS1), com barreira de 4,11 kcal/mol, dando origem aos produtos  $\text{HCN}(^1\Sigma^+) + \text{NH}(^3\Sigma^-)$ , 55,39 kcal/mol mais estáveis que os reagentes.

Para a reação (R5) temos o caminho de adição do  $\text{N}(^4\text{S})$  ao  $\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1)$ , levando a formação da espécie  $\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$ , 55,39 kcal/mol mais estável que o canal de entrada. O  $\text{H}_2\text{CN}_2$ , ou diazometano, pode passar por outro estado de transição (TS2), com barreira de 13,65 kcal/mol, levando degradação da espécie e a formação dos produtos  $\text{CH}_2(^3\Sigma^-)$



+  $N_2(^1\Sigma^+)$ , 64,30 kcal/mol mais estáveis do que os reagentes.

Os resultados obtidos para os pontos estacionários gerados a partir das reações partindo do  $H_2CN(^2A_1)$  e do  $N(^2D)$  encontram-se listados na Tabela 3.3:

Tabela 3.3: Energia relativa, para os pontos estacionários gerados a partir das reações (R6) e (R7), no nível MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ. Todos os valores estão em kcal/mol.

	$\Delta E_{\text{MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ}}$
<b>Reagentes</b>	
$H_2CN(^2A_1) + N(^2D)$	60,82
<b>(R6)</b>	
$HCN(^1\Sigma^+) + NH(^1\Delta)$	-1,56
<b>(R7)</b>	
$H_2CN_2(^1A')$	-81,97
$CH_2(^1A_1) + N_2(^1\Sigma^+)$	-55,16

Avaliando a energética das reações entre  $H_2CN(^2A_1)$  e o átomo de nitrogênio em seu primeiro estado eletrônico excitado ( $^2D$ ), observamos também dois caminhos reacionais. Para a reação (R6), que envolve a abstração do hidrogênio do  $H_2CN(^2A_1)$ , não foi possível observar uma barreira reacional. Uma proposta é que, nesta etapa, haja uma compensação energética da quebra da ligação C-H pela formação da ligação N-H, de modo que não foi possível localizar um estado de transição.

Por fim, para a reação (R7), reação que envolve a adição do  $N(^2D)$  ao radical  $H_2CN(^2A_1)$ , há a formação do diazometano no estado singleto ( $H_2CN_2(^1A')$ ), sendo este 142,79 kcal/mol mais estável do que os reagentes no estado excitado. Em seguida, existe a possibilidade de degradação do intermediário, levando a formação do  $CH_2(^1A_1) + N_2(^1\Sigma^+)$ , 115,98 kcal/mol mais estáveis do que os reagentes. Nesse caso, também não foi possível localizar um estado de transição correspondente a quebra da ligação C-N.

Como discutido anteriormente, apesar de ser um método com grande capacidade de recuperação de energia de correlação eletrônica, o MRCI+Q é um método computacionalmente caro. Desse modo, foram realizados cálculos de otimização e frequência com os níveis de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, M06-2X/aug-cc-pVDZ e MP2/aug-cc-pVDZ.

Os valores obtidos para os pontos estacionários gerados a partir das reações partindo do  $\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1)$  e do  $\text{N}(^4\text{S})$  ((R4) e (R5)) encontram-se apresentados na Tabela 3.4. Já os resultados obtidos para os pontos estacionários gerados a partir das reações partindo do  $\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1)$  e do  $\text{N}(^2\text{D})$  ((R6) e (R7)) se encontram na Tabela 3.5.

Tabela 3.4: Energias relativas para os pontos estacionários gerados pelas reações (R4) e (R5), determinados nos níveis de teoria descritos na tabela. Todos os valores estão em kcal/mol.

	$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aVDZ}}$	$\Delta E_{\text{M06-2X/aVDZ}}$	$\Delta E_{\text{MP2/aVDZ}}$
<b>Reagentes</b>			
$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^4\text{S})$	0,00	0,00	0,00
<b>(R4)</b>			
TS1	4,87	1,33	11,78
$\text{HCN}(^1\Sigma^+) + \text{NH}(^3\Sigma^-)$	-47,24	-50,23	-58,50
<b>(R5)</b>			
$\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$	-60,50	-74,90	-60,97
TS2	-46,37	-59,01	-49,54
$\text{CH}_2(^3\Sigma^-) + \text{N}_2(^1\Sigma^+)$	-64,93	-74,00	-83,40

Tabela 3.5: Energias relativas para os pontos estacionários gerados pelas reações (R6) e (R7), determinados nos níveis de teoria descritos na tabela. Todos os valores estão em kcal/mol.

	$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aVDZ}}$	$\Delta E_{\text{M06-2X/aVDZ}}$	$\Delta E_{\text{MP2/aVDZ}}$
<b>Reagentes</b>			
$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^2\text{D})$	65,37	67,92	78,49
<b>(R6)</b>			
$\text{HCN}(^1\Sigma^+) + \text{NH}(^1\Delta)$	1,64	-0,80	-3,06
<b>(R7)</b>			
$\text{H}_2\text{CN}_2(^1\text{A}')$	-89,99	-107,77	-110,41
$\text{CH}_2(^1\text{A}_1) + \text{N}_2(^1\Sigma^+)$	-54,43	-60,65	-67,52

Uma forma de avaliar quanto a exatidão do método frente a um valor de referência é a partir da determinação do Erro Médio Absoluto (EMA), de acordo com a Equação 3.1, fazendo uso das propriedades termodinâmicas determinadas para cada nível de teoria.

$$\text{EMA} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - p_i| \quad (3.1)$$

em que  $n$  é o número de pontos estacionários estudados,  $y_i$  é o valor das propriedades termodinâmicas determinadas para cada ponto nos níveis de teoria propostos, e  $p_i$ , o valor das propriedades termodinâmicas do nível de referência.

Desse modo, tendo o MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ como nível de teoria de referência, foi feita uma comparação energética com os três níveis de teoria discutidos anteriormente, os EMAs estão dispostos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Erro Médio Absoluto de cada nível estudado frente ao nível de teoria MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ, em kcal/mol.

Nível de teoria	EMA
CCSD(T)/aVDZ	3,72
M06-2X/aVDZ	10,81
MP2/aVDZ	13,03

Com relação aos erros determinados, o nível CCSD(T)/aVDZ foi aquele que apresentou menor EMA (3,72 kcal/mol), enquanto os níveis de teoria M06-2X/aVDZ e MP2/aVDZ apresentaram EMAs similares, 10,81 e 13,03 kcal/mol, respectivamente. Desse modo, podemos observar que o uso de funcionais ou de métodos perturbativos não são capazes de descrever adequadamente a energética para este mecanismo.

Como há uma diferença significativa entre os valores de energia mostrados na Tabela 3.4, junto com EMAs relativamente altos, uma avaliação criteriosa dos parâmetros que indicam o caráter multirreferencial do sistema se faz necessária. Na Tabela 3.7, listamos os valores dos coeficientes CI ( $c_0$  e  $c_0^2$ ) para os pontos estacionários estudados.

De modo geral, ao fazer uma análise dos valores do coeficiente CI frente a referência, é possível observar que nenhum ponto estacionário apresentou valor de modo a ser considerado monoconfiguracional, ou seja, arranjos eletrônicos diferentes da configuração de menor energia também apresentem contribuição importante na energia final do ponto estacionário. O valor de  $c_0$  para o TS1 chama atenção, em especial, pela sua discrepância significativa dos valores de referência, indicando seu alto caráter multireferencial.

Após a análise de todos os valores energéticos e estruturais dos pontos estacioná-

Tabela 3.7: Valores de coeficiente CI ( $c_0$ ) e de coeficiente CI ao quadrado ( $c_0^2$ ) dos pontos estacionários das reações estudadas, junto com os valores de referência no nível MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ.

	$c_0$	$c_0^2$
Valor de referencia [78]	$\leq 0,95$	$\leq 0,90$
<b>Reagentes</b>		
$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^4\text{S})$	0,87	0,76
$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^2\text{D})$	0,87	0,76
<b>(R4)</b>		
TS1	0,69	0,48
$\text{HCN}(^1\Sigma^+) + \text{NH}(^3\Sigma^-)$	0,85	0,72
<b>(R5)</b>		
$\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$	0,87	0,76
TS2	0,86	0,74
$\text{CH}_2(^3\Sigma^-) + \text{N}_2(^1\Sigma^+)$	0,86	0,74
<b>(R6)</b>		
$\text{HCN}(^1\Sigma^+) + \text{NH}(^1\Delta)$	0,85	0,72
<b>(R7)</b>		
$\text{H}_2\text{CN}_2(^1\text{A}')$	0,85	0,72
$\text{CH}_2(^1\text{A}_1) + \text{N}_2(^1\Sigma^+)$	0,83	0,69

rios discutido anteriormente, foi determinado que o nível de teoria que seria usado para refinamento energético para as reações aqui discutidas será o CCSD(T)/aVDZ, em especial pelo menor Erro Médio Absoluto quando comparado com outros níveis estudados, frente ao nível MRCI+Q(12,11)/aVDZ//CASSCF(12,11)/aVDZ. A Figura 3.2 ilustra as geometrias de equilíbrio para mínimos e estados de transição para as reações estudadas no nível de teoria escolhido.

A partir das geometrias apresentadas, foi realizado um refinamento da energia dos pontos estacionários, através de cálculos *single-point* de energia, utilizando o método CCSD(T), junto com as bases aug-cc-pVnZ, em que  $n = \text{T, Q e } 5$ . Foi utilizado também o DLPNO-CCSD(T), com objetivo de obter resultados comparáveis aos CCSD(T), com redução o custo computacional junto com as bases do tipo aug-cc-pVnZ e as bases auxiliares correspondentes. O DLPNO-CCSD(T)-F12 também foi utilizado, tendo como intento melhorar a descrição da função de onda da aproximação entre os elétrons, junto com as

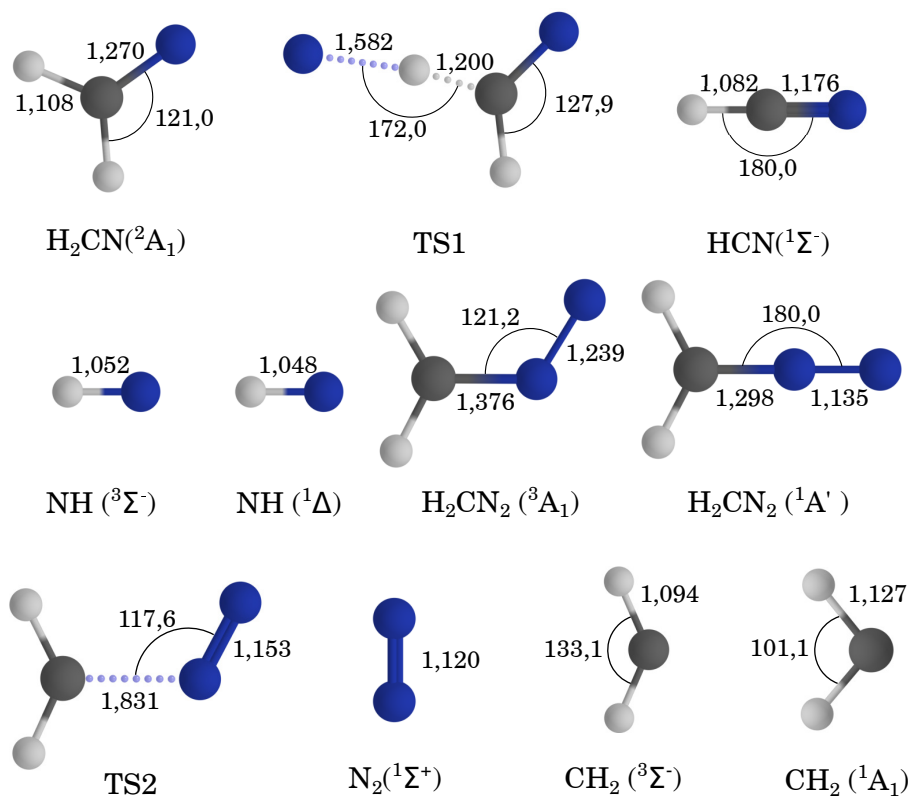


Figura 3.2: Geometrias de equilíbrio para mínimos e estados de transição para as reações estudadas no nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. Todas as distâncias estão em angstrom e os ângulos em graus.

bases do tipo cc-pVnZ-F12, as bases auxiliares e as bases auxiliares complementares correspondentes, em que  $n = \text{D, T e Q}$ . Além disso, foi feita a extrapolação no limite de base completa com os dados obtidos. Os valores de energia para as reações partindo do  $\text{H}_2\text{CN} + \text{N}(^4\text{S})$  como canal de entrada ((R4) e (R5)) estão listados nas Tabelas 3.8 e 3.9, respectivamente. Já os valores de energia para as reações partindo do  $\text{H}_2\text{CN} + \text{N}(^2\text{D})$  como canal de entrada ((R6) e (R7)) estão listados nas Tabelas 3.10 e 3.11, respectivamente.

Uma primeira análise a realizada é com relação ao efeito do tratamento DLPNO frente ao CCSD(T), levando em consideração que o objetivo principal do uso desse tratamento é a diminuição do custo computacional, mantendo a acurácia dos resultados obtidos no nível CCSD(T). Desso modo, fazendo uma análise dos resultados de DLPNO-CCSD(T)/CBS<sub>T-5</sub> frente ao CCSD(T)/CBS<sub>T-5</sub>, temos que, apesar de alguns pontos estacionários apresentarem pequenas diferenças energéticas, houveram diferenças energéticas na ordem de 2 kcal/mol ou mais, para outros pontos. Essa diferença é bastante expressiva, especialmente para casos em que temos um estado de transição raso, como o próprio TS1,

Tabela 3.8: Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R4) obtida através de cálculos *single-point*, partindo das estruturas otimizadas em CCSD(T)/aVDZ.

	$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^4\text{S})$	TS1	$\text{HCN}(^1\Sigma^+) + \text{NH}(^3\Sigma^-)$
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aVTZ}}$	0,00	3,10	-49,59
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aVQZ}}$	0,00	2,75	-51,24
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aV5Z}}$	0,00	2,71	-51,76
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	0,00	2,72	-52,16
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aVTZ}}$	0,00	5,02	-49,56
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aVQZ}}$	0,00	4,77	-51,25
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aV5Z}}$	0,00	4,64	-51,75
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	0,00	4,52	-52,14
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVDZ}}$	0,00	5,51	-50,51
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVTZ}}$	0,00	5,39	-51,45
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVQZ}}$	0,00	4,97	-51,98
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/CBS}_{\text{D-Q}}}$	0,00	4,60	-52,39

Tabela 3.9: Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R5) obtida através de cálculos *single-point*, partindo das estruturas otimizadas em CCSD(T)/aVDZ.

	$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^4\text{S})$	$\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$	TS2	$\text{CH}_2(^3\Sigma^-) + \text{N}_2(^1\Sigma^+)$
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aVTZ}}$	0,00	-67,90	-53,20	-71,19
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aVQZ}}$	0,00	-70,77	-55,61	-73,44
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aV5Z}}$	0,00	-71,58	-56,32	-74,16
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	0,00	-72,16	-56,88	-74,75
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aVTZ}}$	0,00	-67,38	-52,76	-71,14
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aVQZ}}$	0,00	-70,19	-55,07	-73,41
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aV5Z}}$	0,00	-71,05	-55,89	-74,13
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	0,00	-71,72	-56,60	-74,73
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVDZ}}$	0,00	-69,68	-54,70	-73,55
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVTZ}}$	0,00	-71,37	-55,62	-73,77
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVQZ}}$	0,00	-72,40	-56,62	-74,35
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/CBS}_{\text{D-Q}}}$	0,00	-73,21	-57,46	-74,86

mostrando que, para as reações estudadas, houve uma diminuição na acurácia dos resultados obtidos. Desse modo, o uso do DLPNO não mostrou ser uma abordagem apropriada para as reações aqui estudadas.

Discutindo então o uso de métodos de correlação explícita, é importante destacar que essa abordagem é direcionada a melhorar a descrição da função de onda da apro-

Tabela 3.10: Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R6) obtida através de cálculos *single-point*, partindo das estruturas otimizadas em CCSD(T)/aVDZ.

	$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^2\text{D})$	$\text{HCN}(^1\Sigma^+) + \text{NH}(^1\Delta)$
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aVTZ}}$	62,33	-5,94
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aVQZ}}$	61,50	-8,14
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aV5Z}}$	61,20	-8,85
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	60,92	-9,44
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aVTZ}}$	63,65	-4,57
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aVQZ}}$	62,36	-6,00
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aV5Z}}$	63,13	-6,68
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	64,50	-7,39
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVDZ}}$	63,85	-5,94
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVTZ}}$	63,29	-5,78
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVQZ}}$	62,33	-6,65
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/CBS}_{\text{D-Q}}}$	61,49	-7,39

Tabela 3.11: Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários das reação (R7) obtida através de cálculos *single point*, partindo das estruturas otimizadas em CCSD(T)/aVDZ.

	$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^2\text{D})$	$\text{H}_2\text{CN}_2(^1\text{A}')$	$\text{CH}_2(^1\text{A}_1) + \text{N}_2(^1\Sigma^+)$
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aVTZ}}$	62,33	-101,67	-61,49
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aVQZ}}$	61,50	-105,30	-64,01
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aV5Z}}$	61,20	-106,30	-64,85
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	60,92	-107,03	-65,55
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aVTZ}}$	63,65	-100,60	-61,46
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aVQZ}}$	62,36	-104,28	-63,90
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/aV5Z}}$	63,13	-105,54	-64,91
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	64,50	-106,62	-65,89
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVDZ}}$	63,85	-103,28	-63,71
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVTZ}}$	63,29	-104,43	-64,12
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/pVQZ}}$	62,33	-105,69	-64,80
$\Delta E_{\text{DLPNO-CCSD(T)-F12/CBS}_{\text{D-Q}}}$	61,49	-106,77	-65,38

ximação entre os elétrons. No caso deste trabalho, podemos comparar os resultados de DLPNO-CCSD(T)-F12/CBS<sub>T-5</sub> com os resultados de DLPNO-CCSD(T)/CBS<sub>T-5</sub>. De modo geral, a inclusão de efeitos de correlação explícita não alterou de modo substancial a energética já discutida, com excessos de alguns pontos, como o canal de entrada no

excitado excitado ( $\text{H}_2\text{CN}_2(^2\text{A}_1) + \text{N}(^2\text{D})$ ). Mais estudos com inclusão de efeitos de correlação explícita se fazem necessários que possamos verificar a eficácia na descrição desses sistemas.

A exploração da correlação caroço-valência foi realizada com objetivo de incluir o efeito dos elétrons do caroço na determinação energética, de modo a melhorar a convergência das propriedades energéticas dos sistemas estudados. Os valores de energia para as reações partindo do  $\text{H}_2\text{CN} + \text{N}(^4\text{S})$  como canal de entrada ((R4) e (R5)) estão listados nas Tabelas 3.12 e 3.13, respectivamente. Já os valores de energia para as reações partindo do  $\text{H}_2\text{CN} + \text{N}(^2\text{D})$  como canal de entrada ((R6) e (R7)) estão listados nas Tabelas 3.14 e 3.15, respectivamente, em que aWcVnZ indica o uso de bases do tipo aug-cc-pwCVnZ, em que  $n = \text{T}, \text{Q}$  e 5.

Tabela 3.12: Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R4), obtidas através de cálculos *single-point*, para a correlação dos elétrons do caroço e da valência, partindo da estrutura otimizada em CCSD(T)/aVDZ.

	$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^4\text{S})$	TS1	$\text{HCN}(^1\Sigma^+) + \text{NH}(^3\Sigma^-)$
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcVTZ}}$	0,00	3,58	-50,04
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcVQZ}}$	0,00	3,24	-51,55
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcV5Z}}$	0,00	3,16	-52,07
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	0,00	3,11	-52,50

Tabela 3.13: Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R5), obtidas através de cálculos *single-point*, para a correlação dos elétrons do caroço e da valência, partindo da estrutura otimizada em CCSD(T)/aVDZ.

	$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^4\text{S})$	$\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$	TS2	$\text{CH}_2(^3\Sigma_g^-) + \text{N}_2(^1\Sigma^+)$
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcVTZ}}$	0,00	-68,22	-53,32	-71,71
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcVQZ}}$	0,00	-71,07	-55,57	-73,62
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcV5Z}}$	0,00	-71,88	-56,31	-74,33
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	0,00	-72,49	-56,92	-74,96

Avaliando os valores obtidos a partir da inclusão da correlação caroço-valência, foi possível observar uma melhora na energética no que diz respeito a convergência frente ao mesmo método, sem a inclusão desse tipo de correlação. De modo geral, ao comparar as energias CCSD(T)/CBS<sub>T-5</sub> com as energias, no mesmo nível de teoria, porém com



Tabela 3.14: Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R6), obtidas através de cálculos *single-point*, para a correlação dos elétrons do caroço e da valência, partindo da estrutura otimizada em CCSD(T)/aVDZ.

	$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^2\text{D})$	$\text{HCN}(^1\Sigma^+) + \text{NH}(^1\Delta)$
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcVTZ}}$	62,84	-6,05
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcVQZ}}$	62,07	-8,07
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcV5Z}}$	61,79	-8,76
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	61,55	-9,36

Tabela 3.15: Energias relativas (em kcal/mol) dos pontos estacionários da reação (R7), obtidas através de cálculos *single-point*, para a correlação dos elétrons do caroço e da valência, partindo da estrutura otimizada em CCSD(T)/aVDZ.

	$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^2\text{D})$	$\text{H}_2\text{CN}_2(^1\text{A}')$	$\text{CH}_2(^1\text{A}_1) + \text{N}_2(^1\Sigma^+)$
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcVTZ}}$	62,84	-102,70	-61,72
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcVQZ}}$	62,07	-106,10	-63,83
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/aWcV5Z}}$	61,79	-107,12	-64,62
$\Delta E_{\text{CCSD(T)/CBS}_{\text{T-5}}}$	61,55	-107,91	-65,33

as bases do tipo aWcVnZ, as energias variaram de 0,88 à 0,34 kcal/mol, variações essas bastante expressivas, demonstrando a importância da inclusão desse tipo de correlação para o presente trabalho. No entanto, é válido destacar que a correlação dos elétrons do caroço na função de onda aumentam o custo computacional dos cálculos de estrutura eletrônica.

De modo a avaliar propriedades termodinâmicas, é importante incluir a correção da Energia do Ponto Zero (*Zero-Point Energy* - ZPE) na energética dos sistemas estudados. Temos, portanto, na Tabela 3.16, os valores de energia determinados no nível de teoria CCSD(T)/CBS<sub>T-5</sub>//CCSD(T)/aVDZ, com correção do ZPE, para as reações (R4) e (R5), e, na Tabela 3.17, temos os valores de energia, determinados no mesmo nível de teoria, com correção do ZPE, para as reações (R6) e (R7). A Figura 3.3 ilustra as energias relativa dos pontos estacionários do mecanismo estudado, com o nível de teoria CCSD(T)/CBS<sub>T-5</sub>//CCSD(T)/aVDZ, com correção do ZPE.

Uma última análise feita neste trabalho é quanto ao cruzamento entre as superfícies de energia potencial nas multiplicidades tripleto e singleto. Esses cruzamentos acontecem em dois pontos da superfície, na etapa de adição do átomo de nitrogênio ao fragmento

Tabela 3.16: Energia relativa (em kcal/mol), dos pontos estacionários das reações (R4) e (R5), determinados no nível de teoria CCSD(T)/CBS<sub>T-5</sub>//CCSD(T)/aVDZ, com correção ZPE, determinada no nível de teoria CCSD(T)/aVDZ.

$E_{\text{CCSD(T)/CBS}_{T-5}\text{//CCSD(T)/aVDZ}}$	
<b>Reagentes</b>	
$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^4\text{S})$	0,00
<b>(R4)</b>	
TS1	0,59
$\text{HCN}(^1\Sigma^+) + \text{NH}(^3\Sigma^-)$	-53,41
<b>(R5)</b>	
$\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$	-69,26
TS2	-56,66
$\text{CH}_2(^3\Sigma^-) + \text{N}_2(^1\Sigma^+)$	-67,56

Tabela 3.17: Energia relativa (em kcal/mol), dos pontos estacionários das reações (R6) e (R7), determinados no nível de teoria CCSD(T)/CBS<sub>T-5</sub>//CCSD(T)/aVDZ, com correção ZPE, determinada no nível de teoria CCSD(T)/aVDZ

$E_{\text{CCSD(T)/CBS}_{T-5}\text{//CCSD(T)/aVDZ}}$	
<b>Reagentes</b>	
$\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^2\text{D})$	60,92
<b>(R6)</b>	
$\text{HCN}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{NH}(^1\Delta)$	-10,60
<b>(R7)</b>	
$\text{H}_2\text{CN}_2(^1\text{A}')$	-103,32
$\text{CH}_2(^1\text{A}_1) + \text{N}_2(^1\Sigma^+)$	-76,30

$\text{H}_2\text{CN}$  para a formação do diazometano, e na etapa de degradação para a formação do  $\text{CH}_2 + \text{N}_2$ . Esses cruzamento são mostrados, de modo qualitativo, na Figura 3.3. No entanto, se faz necessária uma busca mais exata do ponto de cruzamento entre as duas superfícies. Esse ponto é mais conhecido com Ponto de Cruzamento de Menor Energia (*Minimum Energy Crossing Point* - MECP). Neste trabalho, o MECP foi determinado a partir da realização de um *scan* relaxado das superfícies de energia potencial. O *scan* relaxado da superfície de energia potencial e o ponto de cruzamento para a etapa de adição das reações (R5) e (R7) esta ilustrado na Figura 3.4.

Nesse caso, foi possível identificar o ponto de cruzamento por volta de 1,39 Å, com

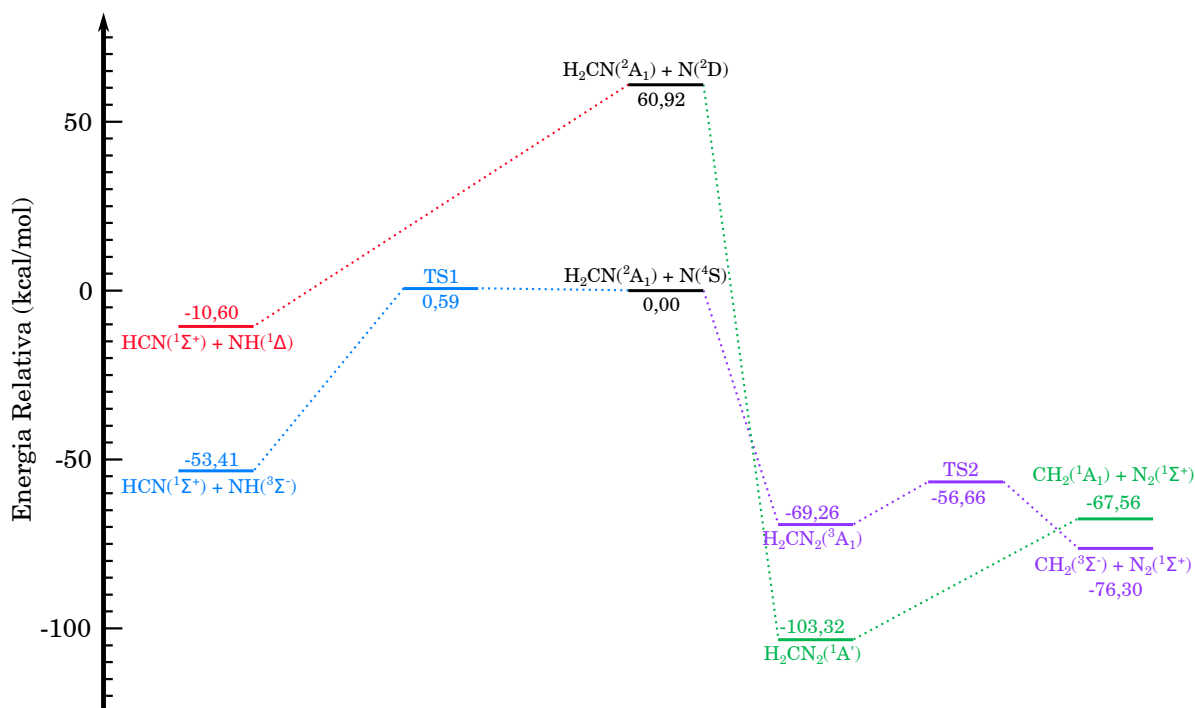


Figura 3.3: Superfície de Energia Potencial para as reações de adição e abstração propostas, com o nível de teoria CCSD(T)/CBS<sub>T-5</sub>//CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, com correção ZPE, determinada no nível de teoria CCSD(T)/aVDZ.

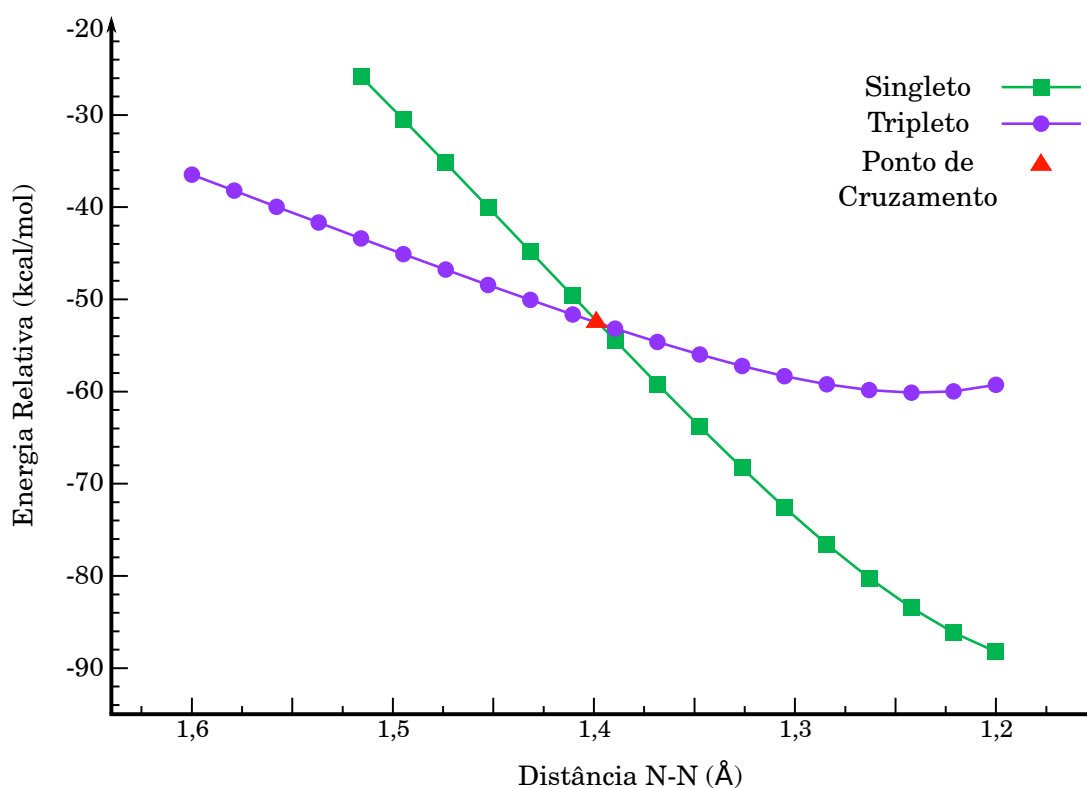


Figura 3.4: *Scan* relaxado da reação de adição, com nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, nos estados tripleto e singleto e o ponto de cruzamento entre as superfícies, localizado à -50,85 kcal/mol com relação ao canal de entrada.

energia de -50,85 kcal/mol. Desse modo, é possível discutir sobre o caminho reacional, partindo dos reagentes no estado fundamental ( $\text{H}_2\text{CN} + \text{N}(^4\text{S})$ ), e, ao chegar no MECP, passa da superfície de multiplicidade tripleto para uma superfície de multiplicidade singleto, formando, portanto, o  $\text{H}_2\text{CN}_2(^1\text{A}')$ . Já o *scan* relaxado da superfície de energia potencial e o ponto de cruzamento para a etapa de degradação das reações (R5) e (R7) esta ilustrado na Figura 3.5.

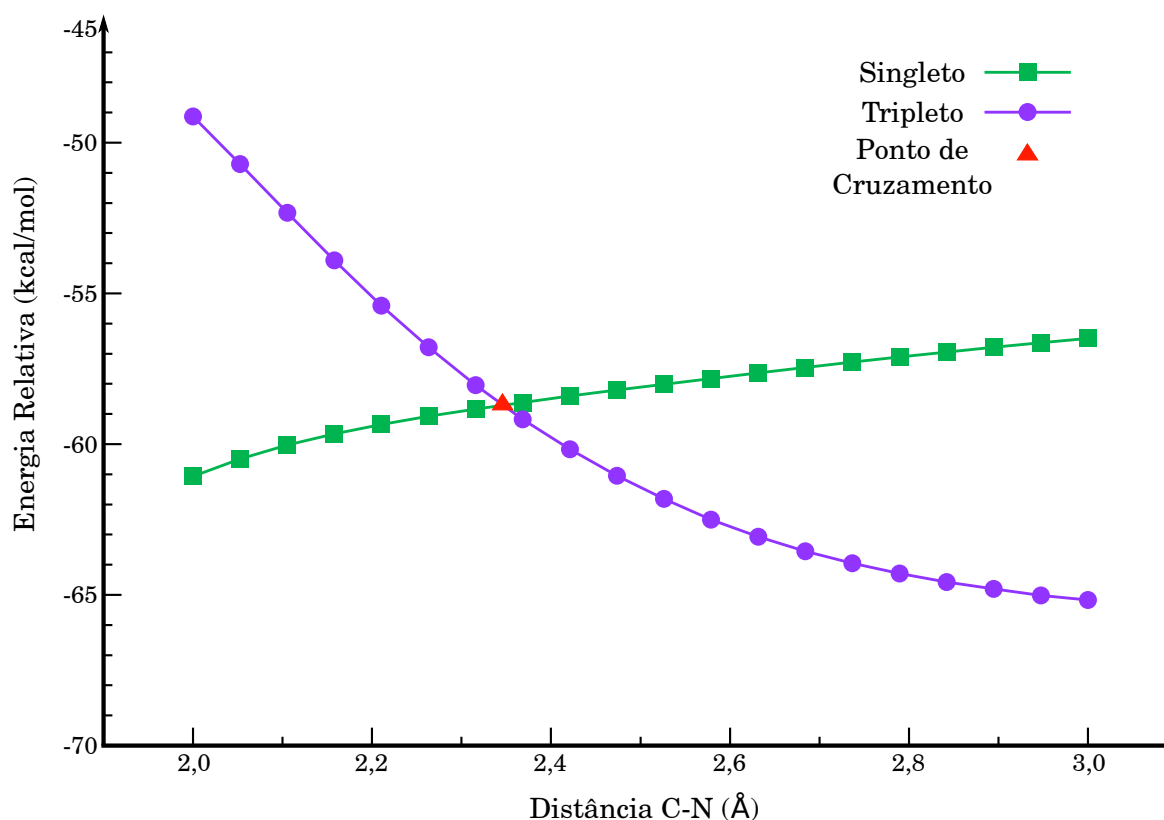


Figura 3.5: *Scan* relaxado da reação de degradação, com nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, nos estados tripleto e singleto e o ponto de cruzamento entre as superfícies, localizado à -59,15 kcal/mol com relação ao canal de entrada

Para a degradação, foi possível identificar o ponto de cruzamento por volta de 2,38 Å, com energética de -59,15 kcal/mol. Dando mais destaque aos motivos pelo qual ocorre os cruzamentos discutidos, se faz necessária a análise de três fatores importantes para a determinação da energia eletrônica do sistema, a energia dos orbitais, a energia de troca eletrônica e a energia de repulsão eletrônica, como mostrado na Equação 3.2.

$$E_{\text{sis}} = E_{\text{orb}} + E_{\text{exc}} + E_{\text{rep}} \quad (3.2)$$

em que  $E_{\text{sis}}$  é a energia total do sistema,  $E_{\text{orb}}$  é a energia dos orbitais ocupados,  $E_{\text{exc}}$  é a energia de troca eletrônica, e  $E_{\text{rep}}$ , a energia de repulsão.

Inicialmente, é necessário entender o motivo da diferença energética entre o  $\text{N}(^4\text{S})$  e o  $\text{N}(^2\text{D})$ . Considerando que os orbitais do tipo  $2p$  são degenerados ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ), a distribuição eletrônica de valência para os átomos está ilustrada na Figura 3.6.

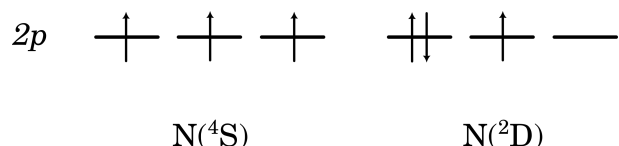


Figura 3.6: Distribuição eletrônica de valência dos átomos de nitrogênio no estado fundamental ( $^4\text{S}$ ) e primeiro excitado ( $^2\text{D}$ ).

Para o  $\text{N}(^4\text{S})$ , tem-se os três orbitais do tipo  $2p$  parcialmente ocupados. Considerando essa a configuração eletrônica de referencia, podemos discutir sobre a distribuição eletrônica do nitrogênio no primeiro estado excitado e suas implicações na energia do sistema. Neste caso, um dos orbitais do tipo  $2p$  está completamente ocupado, um parcialmente ocupado e um orbital vazio. Desse modo, temos um aumento da energia de repulsão eletrônica e uma diminuição da energia de troca eletrônica. Ambos fatores contribuem de modo a desestabilizar o sistema, de modo que, o  $\text{N}(^2\text{D})$  é mais instável que o  $\text{N}(^4\text{S})$ .

Tratando agora do diazometano, as configurações eletrônicas dos elétrons de fronteira para o  $\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$  e para o  $\text{H}_2\text{CN}_2(^1\text{A}')$  estão ilustrados na Figura 3.7

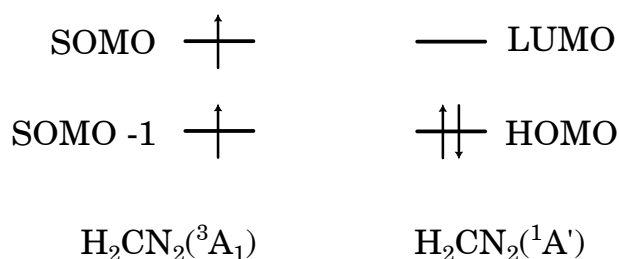


Figura 3.7: Distribuição eletrônica dos orbitais de fronteira para o  $\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$  e para o  $\text{H}_2\text{CN}_2(^1\text{A}')$ .

Fazendo uso da Equação 3.2 para justificar a diferença energética entre o diazometano no estado tripleto e singleto, a partir da configuração eletrônica dos orbitais de fronteira. Apesar de, no estado singleto, termos uma contribuição maior no termo de repulsão eletrônica do que para a multiplicidade tripleto, a ocupação de um elétron no

orbital SOMO do  $\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$  contribui de modo substancial para a desestabilização do sistema, visto que esse é um orbital de energia mais alta do que a energia do orbital HOMO do sistema  $\text{H}_2\text{CN}_2(^1\text{A}')$ . Desse modo, a contribuição energética dos orbitais ocupados supera a contribuição de repulsão eletrônica, resultando no diazometano no estado singlete sendo mais estável do que a mesma espécie no estado tripleto. Como o  $\text{H}_2\text{CN}_2(^3\text{A}_1)$  é resultado da adição do canal de entrada  $\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^4\text{S})$ , e o  $\text{H}_2\text{CN}_2(^1\text{A}')$  é resultado da adição do canal de entrada  $\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1) + \text{N}(^2\text{D})$ , ocorre o cruzamento nas superfícies de energia potencial.

No caso da formação dos produtos  $\text{CH}_2 + \text{N}_2$ , o motivo da diferença energética são as diferentes multiplicidades do radical metileno. A distribuição eletrônica de fronteira para o metileno nas multiplicidades tripleto e singlete estão ilustradas na Figura 3.8.

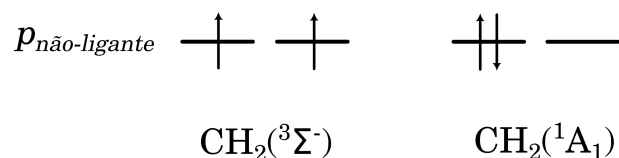


Figura 3.8: Distribuição eletrônica dos orbitais de fronteira para o  $\text{CH}_2(^3\Sigma^-)$  e para o  $\text{CH}_2(^1\text{A}_1)$ .

Nesse caso, é possível traçar um paralelo com o que foi discutido no caso do átomo de nitrogênio. Os elétrons não-ligantes do metileno ocupam os orbitais  $p_{\text{não-ligantes}}$  do carbono, sendo estes orbitais degenerados. Desse modo, para o estado tripleto, os elétrons ocupam dois orbitais  $p_{\text{não-ligante}}$  de mesma energia, enquanto no estado singlete, os elétrons ocupam um único orbital, de modo a aumentar da contribuição da energia de repulsão eletrônica e a diminuir a contribuição da energia de troca, resultando no  $\text{CH}_2(^3\Sigma^-)$  sendo mais estável que o  $\text{CH}_2(^1\text{A}_1)$ .

Por fim, é importante destacarmos a dificuldade de implementação de teorias cinéticas, como a TST ou a CVT, para as reações aqui discutidas, tanto pela presença de pontos de cruzamento entre as superfícies de energia potencial, quanto pela falta de barreira energética para alguns caminhos reacionais estudados. Nesse caso, o uso de teorias como a Dinâmica Molecular *ab initio* Não-Adiabática (NA-AIMD) pode auxiliar na determinação das constantes de velocidade térmica. No entanto, teorias como a NA-AIMD tem

um custo computacional elevado quando comparados com as outras abordagens cinéticas, dificultando o seu uso para sistemas grandes.

# Capítulo 4

## Conclusão

Neste projeto de dissertação, determinamos parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos associados aos mínimos e estados de transição gerados pelas reações de adição e abstração de hidrogênio, tendo como canal de entrada o  $\text{H}_2\text{CN}(^2\text{A}_1)$  e os átomos de nitrogênio no estado eletrônico fundamental ( $^4\text{S}$ ) e primeiro excitado ( $^2\text{D}$ ) no nível de teoria  $\text{MRCI+Q}(12,11)/\text{aug-cc-pVDZ}//\text{CASSCF}(12,11)/\text{aug-cc-pVDZ}$ . Determinamos também as propriedades para as reações mencionadas, agora com os níveis de teoria  $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVDZ}$ ,  $\text{M06-2X}/\text{aug-cc-pVDZ}$  e  $\text{MP2}/\text{aug-cc-pVDZ}$ . A partir da comparação energética entre os nível  $\text{MRCI+Q}(12,11)/\text{aug-cc-pVDZ}//\text{CASSCF}(12,11)/\text{aug-cc-pVDZ}$  e os demais níveis de teoria, aquele que apresentou menor diferença foi o  $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVDZ}$ , com Erro Médio Absoluto de 3,72 kcal/mol, enquanto o  $\text{M06-2X}/\text{aVDZ}$  apresentou EMA de 10,81 kcal/mol, e o  $\text{MP2}/\text{aVDZ}$  apresentou Erro Médio Absoluto de 13,03 kcal/mol. A partir da estrutura otimizada no nível de teoria  $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVDZ}$ , realizamos cálculos *single-point* de energia, utilizando os métodos  $\text{CCSD(T)}$ ,  $\text{DLPNO-CCSD(T)}$  e  $\text{DLPNO-CCSD(T)-F12}$ , junto com o uso da extrapolação no limite de base completa. Dada as propriedades das reações estudadas, especialmente no que diz respeito ao caráter multireferencial, determinamos que o melhor nível de teoria para a descrição energética do problema aqui discutido, dentre os métodos utilizados foi o  $\text{CCSD(T)}/\text{CBS}_{\text{T-5}}$ . Neste estudo, verificamos também o efeito de correlação entre os elétrons do caroço e os elétrons de valência, a partir do uso de bases



desenvolvidas para determinação desses efeitos, e observamos uma diferença de energia entre 0,88 e 0,34 kcal/mol, quando comparado com o mesmo nível de teoria, sem a inclusão da correlação caroço-valência, mostrando a importância do uso desse tipo de tratamento para compreender melhor as propriedades energéticas dos mecanismos estudados. Por fim, identificamos dois cruzamentos entre as superfícies de energia potencial, o primeiro na reação de formação do diazometano, sendo este 50,85 kcal/mol mais estável que o canal de entrada no estado fundamental, e um segundo ponto de cruzamento, a partir da reação de degradação, sendo este 59,15 kcal/mol mais estável que o canal de entrada. Além disso, conseguimos atribuir as razões pelas quais tais pontos de cruzamento acontecem nesta superfície de energia potencial. Como perspectivas futuras, pretendemos fazer uso de abordagens apropriadas para a determinação das constantes de velocidade para as reações em que há cruzamento entre as SEPs, tal como a Dinâmica Molecular *ab initio* Não-Adiabática (NA-AIMD). Além disso, almejamos contribuir para o entendimento da composição de Titã, tal como das possíveis reações que possam ocorrer em sua atmosfera.

# Referências Bibliográficas

- [1] K. S. O. Filho, M. F. O. Saraiva, *Astronomia e Astrofísica 1st ed.*, Autores Associados, Porto Alegre, RS, **2014**.
- [2] J. L. E. Dreyer, *A History of Astronomy : from Thales to Kepler 2nd ed.*, Dover Publications, **1953**.
- [3] S. N. Shore, *Astrochemistry 3rd ed.*, Academic Press, New York, **2003**.
- [4] R. B. Jackson, P. Friedlingstein, R. M. Andrew, J. G. Canadell, C. Le Quéré, G. P. Peters, *Environ. Res. Lett.* **2019**, *14* (12), 121001.
- [5] J. Houghton, *ROPP* **2005**, *68* (6), 1343–1403.
- [6] N. Capitaine, B. Guinot, S.A. Klioner, *Observatoire de Paris* **2011**, 20–23.
- [7] A. R. Hendrix, Y. K. Yung, *JAsBO* **2017**, *5* (2), 157.
- [8] G. P. Kuiper, *ApJ* **1944**, *100*, 378.
- [9] G. F. Lindal, G. E. Wood, H. B. Hotz, D. N. Sweetnam, V. R. Eshleman, G. L. Tyler, *Icarus* **1983**, *53* (2), 348.
- [10] R. Hanel, B. Conrath, F. M. Flasar, V. Kunde, W. Maguire, J. Pearl, J. Pirraglia, R. Samuelson, L. Herath, M. Allison, D. Cruikshank, D. Gautier, P. Gierasch, L. Horn, R. Koppany, C. Ponnampereuma, *Science* **1981**, *212* (4491), 192.
- [11] A. E. Thelen, M. A. Cordiner, C. A. Nixon, V. Vuitton, Z. Kisiel, S. B. Charnley, M. Y. Palmer, N. A. Teanby, P. G. J. Irwin, *Astrophys. J. Lett.* **2020**, *903* (1), L22.

- [12] N. A. Lombardo, C. A. Nixon, T. K. Greathouse, B. Bézard, A. Jolly, S. V., N. A. Teanby, M. J. Richter, P. J. G. Irwin, A. Coustenis, F. M. Flasar, *Astrophys. J. Lett.* **2019**, *881* (2), L33.
- [13] M. Sylvestre, N. A. Teanby, M. Dobrijevic, J. Sharkey, P. G. J. Irwin, *ApJ* **2020**, *160* (4), 178.
- [14] S. Vinatier, B. Bézard, S. Lebonnois, N. A. Teanby, R. K. Achterberg, N. Gorius, A. Mamoutkine, E. Guandique, A. Jolly, D. E. Jennings, F. Michael Flasar, *Icarus* **2015**, *250*, 95–115.
- [15] A. Coustenis, *Titan 2nd ed.*, Academic Press, San Diego, **2007**.
- [16] A. M. Shaw, *Astrochemistry: From Astronomy to Astrobiology 1st ed.*, John Wiley and Sons, Bristol, UK, **2006**.
- [17] N. Balucani, O. Asvany, R. I. Kaiser, Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (1), 4301.
- [18] G. Vanuzzo, D. Marchione, L. Mancini, P. Liang, G. Pannacci, P. Recio, Y. Tan, M. Rosi, D. Skouteris, P. Casavecchia, N. Balucani, *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126* (36), 6110–6123.
- [19] G. Vanuzzo, L. Mancini, G. Pannacci, P. Liang, D. Marchione, P. Recio, Y. Tan, M. Rosi, D. Skouteris, P. Casavecchia, N. Balucani, K. M. Hickson, J. Loison, M. Dobrijevic, *ACS Earth Space Chem.* **2022**, *6* (10), 2305–2321.
- [20] J. C. Loison, E. Hébrard, M. Dobrijevic, K. M. Hickson, F. Caralp, V. Hue, G. Gronoff, O. Venot, Y. Bénilan, *Icarus* **2015**, *247*, 218–247.
- [21] T. J. Millar, H. Olofsson, *MNRAS* **1993**, *262* (1), L55.
- [22] Y. K. Yung, M. Allen, J. P. Pinto, *ApJS* **1984**, *55*, 465.
- [23] A. Adriani, B.M. Dinelli, M. López-Puertas, M. García-Comas, M.L. Moriconi, E. D’Aversa, B. Funke, A. Coradini, *Icarus* **2011**, *214* (2), 584.

- [24] S. J. Kim, T. R. Geballe, K. S. Noll, R. Courtin, *Icarus* **2005**, *173* (2), 522.
- [25] R. Courtin, C. K. Sim, S. J. Kim, D. Gautier, *Planet. Space Sci.* **2012**, *69* (1), 89.
- [26] T. V. Alves, A. G. S. O. Filho, F. R. Ornellas, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457* (1), 36.
- [27] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 29–41.
- [28] J. Horiuti, *BCSJ* **1938**, *13* (1), 210–216.
- [29] L. J. Stief, G. Marston, D. F. Nava, W. A. Payne, F. L. Nesbitt, *Chemical physics letters* **1988**, *147* (6), 570–574.
- [30] S. Ghoshal, A. Pramanik, P. Sarkar, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124* (23), 4782–4792.
- [31] H. Sandstrom, M. Rahm, *J. Phys. Chem. A* **2023**.
- [32] F. L. Nesbitt, G. Marston, L. J. Stief, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4946.
- [33] B. K. D. Pearce, P. W. Ayers, R. E. Pudritz, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (9), 1861, PMID: 30721064.
- [34] B. K. D. Pearce, K. Molaverdikhani, R. E. Pudritz, Thomas Henning, Eric Hébrard, *ApJ* **2020**, *901* (2), 110.
- [35] L. Mancini, M. Rosi, D. Skouteris, G. Vanuzzo, G. Pannacci, P. Casavecchia, N. Balucani, *Computational and Theoretical Chemistry* **2023**, *1229*, 114341.
- [36] National Institute of Standards, Technologu, *Atomic Spectra Database*, **2023**. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
- [37] M. Born, R. Oppenheimer, *Annals of Physics* **1927**, *389* (20), 457.
- [38] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, of *Pearson advanced chemistry series*, Pearson, **2014**.
- [39] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry second edition ed.*, John Wiley and Sons, Odense, DK, **2007**.

- [40] R. Eisinger, R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles second edition ed.*, John Wiley and Sons, California, USA, **1985**.
- [41] W. Pauli, *Phys. Rev.* **1940**, *58*, 716.
- [42] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory 1st ed.*, Dover Publications, Inc., Mineola, **1996**.
- [43] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [44] G. G. Hall, J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.* **1951**, *205* (1082), 357.
- [45] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (2), 1007.
- [46] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96* (9), 6796.
- [47] F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (8), 3175–3183.
- [48] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213* (5-6), 514–518.
- [49] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208* (5-6), 359–363.
- [50] C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (1), 59–66.
- [51] K. A. Peterson, T. B. Adler, H. Werner, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128* (8).
- [52] N. H. Morgon, K. R. Coutinho, *Métodos de química teórica e modelagem molecular*, **2007**.
- [53] J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259* (5-6), 669–678.
- [54] F. Coester, *Nucl. Phys.* **1958**, *7*, 421–424.
- [55] H. Kümmel, K. H. Lührmann, J. G. Zabolitzky, *Physics Reports* **1978**, *36* (1), 1–63.
- [56] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45* (11), 4256–4266.

- [57] T. D. Crawford, H. F. Schaefer III, *Reviews in computational chemistry* **2007**, *14*, 33–136.
- [58] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157* (6), 479–483.
- [59] R. O. Ramabhadran, K. Raghavachari, *J. Chem. Theory Comp.* **2013**, *9* (9), 3986–3994.
- [60] J. Rezac, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comp.* **2013**, *9* (5), 2151–2155.
- [61] W. Kutzelnigg, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (3), 1985–2001.
- [62] V. Termath, W. Klopper, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (3), 2002–2019.
- [63] W. Klopper, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (3), 2020–2030.
- [64] J. Noga, W. Kutzelnigg, W. Klopper, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199* (5), 497–504.
- [65] J. Noga, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101* (9), 7738–7762.
- [66] R. J. Gdanitz, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (22), 9795–9801.
- [67] G. Knizia, T. B. Adler, H. Werner, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130* (5).
- [68] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138* (3).
- [69] C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139* (13).
- [70] Y. Guo, C. Riplinger, U. Becker, D. G. Liakos, Y. Minenkov, L. Cavallo, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148* (1).
- [71] N. Sylvetsky, A. Banerjee, M. Alonso, J. M. L. Martin, *J. Chem. Theory Comp.* **2020**, *16* (6), 3641–3653.
- [72] D. G. Liakos, Y. Guo, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *124* (1), 90–100.
- [73] N. Sylvetsky, A. Banerjee, M. Alonso, J. M. L. Martin, *J. Chem. Theory Comp.* **2020**, *16* (6), 3641–3653.

- [74] T. J. Lee, P. R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, *36* (S23), 199–207.
- [75] C. L. Janssen, I. M. B. Nielsen, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290* (4-6), 423–430.
- [76] J. D. M. Canuto, S. E. Fazzio, *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*, Editora Livraria da Física, **2004**.
- [77] D. R. Hartree, W. Hartree, B. Swirles, *Philos. R. Soc. Lond. Transact. Ser. A Math. and Phys. Sci.* **1939**, *238* (790), 229–247.
- [78] G. Das, A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44* (1), 87–96.
- [79] H. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (11), 5053–5063.
- [80] P. J. Knowles, H. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115* (3), 259–267.
- [81] S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **1974**, *8* (1), 61–72.
- [82] J. Wang, S. Manivasagam, A. K. Wilson, *J. Chem. Theory Comp.* **2015**, *11* (12), 5865–5872.
- [83] H. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73* (5), 2342–2356.
- [84] H. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74* (10), 5794–5801.
- [85] P. J. Knowles, H. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145* (6), 514–522.
- [86] H. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89* (9), 5803–5814.
- [87] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [88] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Chem. Rev.* **2012** (1), 289.
- [89] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [90] N. H. Morgon, R. Custodio, *Quím. Nova* **1994**, *18*, 44.
- [91] J. D. M. Vianna, S. Canuto, A. Fazzio, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, **2004**.

- [92] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [93] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648.
- [94] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623.
- [95] Y. Zhao, B. J. Lynch, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (14), 2715.
- [96] Y. Zhao, D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [97] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.01*, **2009**.
- [98] F. Neese, *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **2022**, *12* (5), e1606.
- [99] H. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Györffy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, S. J. Bennie, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, S. J. R. Lee, Y. Liu, A. W. Lloyd, Q. Ma, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, T. F. Miller III, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer,



---

M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, M. Welborn, *MOLPRO, versão 2010.1, um pacote de programas ab initio*, **2010**, veja <https://www.molpro.net/info/2010.1/doc/manual.pdf>.