



Universidade Federal da Bahia  
Instituto de Química  
Programa de Pós-graduação em Química

# Estudo Teórico das Reações de Abstração de Hidrogênio do Formiato de Metila pelo Radical OH

**Igor Araujo Lins**  
Dissertação de Mestrado

Salvador/BA  
Julho de 2019

**Igor Araujo Lins**

Dissertação de Mestrado

**Estudo Teórico das Reações de Abstração de  
Hidrogênio do Formiato de Metila pelo Radical OH**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia para obtenção do Título de Mestre em Química

Salvador/BA

Julho de 2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Araujo Lins, Igor

Estudo Teórico das Reações de Abstração de Hidrogênio  
do Formiato de Metila pelo Radical OH / Igor Araujo  
Lins. -- Salvador, 2019.

79 f. : il

Orientador: Tiago Vinicius Alves.

Dissertação (Mestrado - Química) -- Universidade  
Federal da Bahia, Instituto de Química, 2019.

1. Química Computacional. 2. Cinética Química. 3.  
Combustão. 4. Formiato de Metila. 5. Teoria do  
Funcional da Densidade. I. Vinicius Alves, Tiago. II.  
Título.

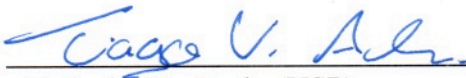
TERMO DE APROVAÇÃO

IGOR ARAUJO LINS

“ESTUDO TEÓRICO DAS REAÇÕES DE ABSTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO DO  
FORMIATO DE METILA PELO RADICAL OH”

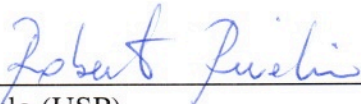
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química,  
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves

  
Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo (USP)

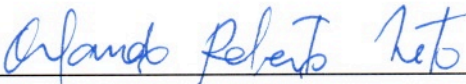
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

  
Doutorado em Física, Universidade de São Paulo (USP)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Orlando Roberto Neto

  
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)

Instituto de Estudos Avançados - IEAv

Salvador, 05 de julho de 2019.

À minha avó, Josefina Freitas de Araújo (*In  
Memoriam*)

# Agradecimentos

À minha mãe, pelo amor e educação, fundamental nesta conquista.

Aos meus irmãos, pelo apoio e incentivo.

À minha namorada, Leila, pelo companheirismo, amizade e compreensão durante essa jornada.

Aos meus sobrinhos e demais familiares, pelo carinho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves, pelos ensinamentos e paciência no meu aprendizado.

Aos meus colegas de estudo, por todo conhecimento compartilhado.

À banca examinadora, pela disponibilidade, assim como pelas críticas fundamentais a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, do Instituto de Química-USP por disponibilizar o ambiente computacional utilizado neste trabalho.

Ao corpo docente e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia por contribuírem na minha formação.

À FAPESB pela bolsa concedida neste período.

À CAPES e CNPq pela infraestrutura disponível no laboratório.

LINS, I. A., **Estudo Teórico das Reações de Abstração de Hidrogênio do Formiato de Metila pelo Radical OH**. 2019. 79p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

## Resumo

Neste estudo, foram obtidos os parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos para os pontos estacionários gerados pela reação de abstração de hidrogênio do formiato de metila ( $\text{CH}_3\text{OCOH}$ ) pelo radical OH no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. Esta aproximação teórica foi escolhida após a construção de um *benchmark* energético, utilizando como referência os resultados de altura de barreira e energia de reação no nível de teoria CCSD(T)-F12a/CBS. Os valores de altura de barreira clássica ( $V^\ddagger$ ) para (R1) e (R2) encontrados foram de 1,27 e 2,40  $\text{kcal.mol}^{-1}$ , respectivamente. Com a inclusão da energia do ponto zero, esses valores energéticos foram de 0,2 e 1,2  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . A entalpia de reação a 0 K, encontrada para as reações (R1) e (R2), foram de -19,1 e -18,5  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . No aspecto da cinética e dinâmica química, foram obtidos os valores de constante de velocidade térmica pela teoria do estado de transição clássica (TST) e pela teoria do estado de transição variacional canônica (CVT) com adição do fator de correção por tunelamento de pequena curvatura (SCT), numa ampla faixa de temperaturas (233 e 2500 K). Os valores obtidos para as constantes de velocidade térmica mostraram boa concordância com dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

**Palavras-chave:** Química Computacional, Cinética Química, Combustão, Formiato de Metila e Teoria do Funcional da Densidade.

LINS, I. A., **Theoretical Study of the Hydrogen Abstraction Reactions of the Methyl Formate with the OH Radical**. 2019. 79p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

## Abstract

In this study, the structural, energetic, and spectroscopic parameters for the stationary points generated by the hydrogen abstraction reaction between methyl formate and the OH radical were obtained at the level of theory M06-2X/maug-cc-pVTZ. This approach was chosen after an energetic benchmark construction using the CCSD(T)-F12a/CBS classical barrier height and reaction energy as a reference. The values of classical barrier height ( $V^\ddagger$ ) for (R1) and (R2) were 1.27, and 2.40 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectively. With the inclusion of the zero-point energy, these energetic parameters were 0.2, and 1.2 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectively. The enthalpy of reaction at 0 K at this level were -19.1, and -18.5 kcal.mol<sup>-1</sup>. In the chemical kinetics and dynamics study, we applied the classical transition state theory (TST), and canonical variational theory (CVT) with small-curvature tunneling (SCT) in a wide temperature range (233 - 2500 K). The thermal rate constant obtained are in good agreement with the theoretical and experimental predictions.

**Keywords:** Computational Chemistry, Chemical Kinetics, Combustion, Methyl Formate, and Density Functional Theory.



# Lista de Abreviaturas

**ACEA** *European Automobile Manufacturers Association* - Associação Europeia de Fabricantes de Automóveis

**ANP** Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

**CBS** *Complete Basis Set* - Conjunto de Base Completa

**CCD** Coupled-cluster com Excitações Duplas

**CCSD** Coupled-cluster com Excitações Simples e Duplas

**CCSD(T)** Coupled-cluster com Excitações Simples, Duplas e Triplas Perturbativas

**CVT** *Canonical Variational Theory* - Teoria Variacional Canônica

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

**DME** Dimetil éter

**DMM** Dimetoximetano

**GGA** *Generalized Gradient Approximation* - Aproximação do Gradiente Generalizado

**GTO** *Gaussian-type Orbitals* - Orbitais do Tipo Gaussianos

**HF** Hartree-Fock

**HPAs** Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

**IEA** *International Energy Agency* - Agência Internacional de Energia

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

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

**MF** Formiato de Metila ou Metanoato de Metila

**SCF** *Self-consistent Field* - Teoria do Campo Autoconsistente

**SCT** *Small-curvature Tunneling* - Tunelamento de Pequena Curvatura

**STO** *Slater-type Orbitals* - Orbitais Tipo Slater

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

**VTST** *Variational Transition State Theory* - Teoria do Estado de Transição Variacional

# Lista de Tabelas

1.1	Produção de derivados de petróleo 2015-2017 (valores na potência de base 10 entre parênteses). Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). . . . .	16
2.1	Composição dos conjuntos de bases de Pople em termos de funções de bases contraídas e primitivas. . . . .	31
2.2	Composição dos conjuntos de bases consistente na correlação, em termos de funções de bases contraídas e primitivas. . . . .	33
2.3	Funções difusas adicionais para as bases consistentes na correlação. . . . .	33
3.1	Lista de funcionais e conjunto de bases escolhidos para construção do <i>benchmark</i> . . . . .	47
4.1	Altura de barreira clássica ( $V^\ddagger$ ), energia de reação ( $\Delta E$ ) e erro absoluto médio (MAE), em kcal.mol <sup>-1</sup> , para as reações (R1) e (R2) (valores obtidos com as geometrias otimizadas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ). . . . .	50
4.2	Valores para a constante de velocidade térmica (em cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) obtidas por diferentes abordagens cinéticas, no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ para (R1) e (R2) (valores na potência de base 10 entre parênteses). . . . .	58
4.3	Valores para a constante de velocidade térmica totais (em cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) obtidas por diferentes abordagens cinéticas, no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ (valores na potência de base 10 entre parênteses). . . . .	60

4.4	Valores para a constante de velocidade térmica total (em $\times 10^{-13}$ cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) obtidas por diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. Dados experimentais disponíveis na literatura também estão listados. . . . .	62
4.5	Valores para a constante de velocidade térmica total (em $\times 10^{-12}$ cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) obtidas por diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. Dados experimentais disponíveis na literatura também estão listados. . . . .	63

# Lista de Figuras

1.1	Matriz energética mundial. Fonte: <i>International Energy Agency</i> (IEA). . .	16
1.2	Reações de abstração de hidrogênio do metanoato de metila pelo radical OH.	20
2.1	Esquema de trajetórias reacionais mostrando os possíveis caminhos de cruzamento do estado de transição. A reta $r$ representa a superfície divisora do estado de transição no ponto de sela $e$ , a reta $r'$ , representa um estado de transição alternativo. Fonte: Steinfeld e colaboradores. . . . .	43
4.1	Geometria de equilíbrio para os confôrmeros mais estáveis para as espécies envolvidas nas reações de abstração de hidrogênio do formiato de metila pelo radical OH obtidas no nível de teoria M06-2x/maug-cc-pVTZ. Os comprimentos de cada ligação são descritos em angstroms (Å) e os ângulos entre as ligações em graus . . . . .	52
4.2	Perfil energético para as reações (R1) e (R2) obtidos no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. . . . .	53
4.3	Perfil energético (com inclusão da energia do ponto zero) para as reações (R1) e (R2) obtidas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. A energia relativa aos reagentes é representada em kcal.mol <sup>-1</sup> . Os valores obtidos por Tan <i>et al.</i> e Wu <i>et al.</i> também são representados. . . . .	54
4.4	Caminho de energia mínima ( $V_{MEP}$ , em kcal.mol <sup>-1</sup> ), em função da coordenada de reação $s$ (em Å), obtidos no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ.	55
4.5	Caminho de energia potencial adiabática ( $V_a^G$ , em kcal.mol <sup>-1</sup> ), em função da coordenada de reação $s$ (em Å), obtidos no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. . . . .	56

4.6	Constantes de velocidade térmica para (R1) e (R2) computadas por diversas abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. Dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura também são mostrados. .	57
4.7	Constantes de velocidade térmica calculadas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ obtidos pelas abordagens TST, CVT e CVT/SCT. . . . .	59
4.8	Gráfico de Arrhenius para constante térmica de velocidade calculadas por diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ com valores experimentais e teóricos disponíveis na literatura. . . . .	64

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>21</b>
2.1	Métodos de Estrutura Eletrônica . . . . .	21
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	23
2.1.2	A antissimetria, O Princípio de Exclusão de Pauli e o Determinante de Slater . . . . .	24
2.1.3	O Método Hartree-Fock . . . . .	25
2.1.4	Bases Atômicas . . . . .	27
2.1.5	Método <i>Coupled-Cluster</i> . . . . .	34
2.1.6	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	36
2.2	Métodos de Cinética e Dinâmica Química . . . . .	39
2.2.1	Teoria do Estado de Transição . . . . .	40
2.2.2	Teoria do Estado de Transição Variacional . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Detalhes Computacionais</b>	<b>46</b>
3.1	Metodologia de Estrutura Eletrônica . . . . .	46
3.2	Metodologia de Cinética Química e Dinâmica Química . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>49</b>
4.1	<i>Benchmark</i> . . . . .	49
4.2	Estruturas e Frequências Vibracionais . . . . .	51
4.3	Energética dos Caminhos (R1) e (R2) . . . . .	53
4.4	Cinética e Dinâmica Química . . . . .	55

5	Considerações Finais	65
	Referências Bibliográficas	66
	Apêndice	74



# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos 200 anos, a população mundial aumentou consideravelmente, saindo de aproximadamente 1 bilhão para mais de 7,6 bilhões de habitantes. Este número corresponde a 6,7% do total de habitantes que já existiu em toda a história da vida humana em nosso planeta [1,2]. Este aumento excessivo na população mundial traz consequências irreversíveis para o equilíbrio ambiental do planeta Terra. Entre eles, está o crescimento da demanda energética mundial, que por sua vez, também foi impulsionada pelo alto crescimento industrial nos últimos anos, marcados a partir da Revolução industrial ocorrida entre os séculos XVIII e XIX.

Segundo a *International Energy Agency* (IEA), dentre as fontes de energia primária mundial, os combustíveis fósseis não renováveis, somam pouco mais 81% da matriz energética, no qual cerca de 32% é constituído pelos derivados do petróleo, como mostra a Figura 1.1 [3]. Através do Anuário Estatístico de 2018 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), também é possível observar que o óleo Diesel corresponde mais de 40% da produção de derivados energético do petróleo, como mostra a Tabela 1.1. Este tipo de combustível é bastante utilizado em veículos de carga e transporte público, veículos *off-road* e em geradores de energia [4]. No Brasil apenas 9,9% dos veículos são movidos a óleo Diesel [5], porém em países do continente europeu, esse combustível é muito mais popular, correspondendo a aproximadamente 41% de toda a frota automobilística, como mostra o relatório estatístico da *European Automobile Manufacturers Association* (ACEA) [6].

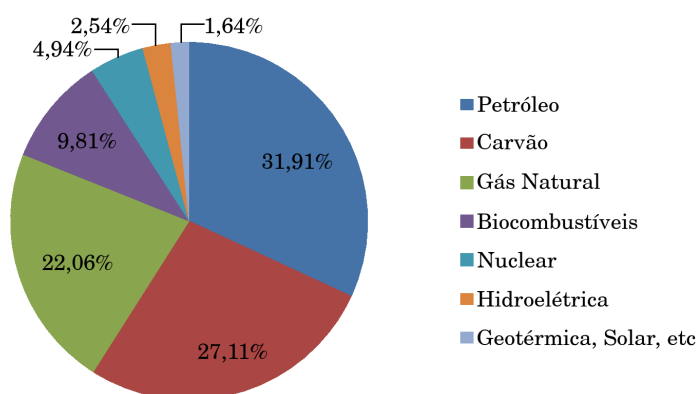


Figura 1.1: Matriz energética mundial. Fonte: *International Energy Agency (IEA)*.

Tabela 1.1: Produção de derivados de petróleo 2015-2017 (valores na potência de base 10 entre parênteses). Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Derivados de Petróleo	Produção em m <sup>3</sup>			17/16%
	2015	2016	2017	
TOTAL	1,22(+08)	1,14(+08)	1,10(+08)	-3,70
Gasolina A	2,69(+07)	2,77(+07)	2,77(+07)	-0,21
Gasolina de aviação	7,25(+04)	5,39(+04)	5,97(+04)	10,69
GLP	9,90(+06)	9,66(+06)	1,03(+07)	6,71
Óleo combustível	1,43(+07)	1,15(+07)	1,17(+07)	1,62
Óleo Diesel	4,95(+07)	4,54(+07)	4,06(+07)	-10,55
QAV	5,66(+06)	5,79(+06)	6,17(+06)	6,55
Querosene iluminante	7,40(+03)	7,67(+03)	5,90(+03)	-23,07
Outros energéticos	3,64(+05)	1,20(+05)	6,27(+04)	-47,92
Asfalto	2,02(+06)	2,15(+06)	1,96(+06)	-9,14
Coque	4,96(+06)	5,08(+06)	4,93(+06)	-2,92
Nafta	4,61(+06)	3,18(+06)	3,09(+06)	-2,71
Óleo lubrificante	6,40(+05)	6,17(+05)	5,94(+05)	-3,73
Parafina	1,37(+05)	1,62(+05)	1,20(+05)	-26,06
Solvente	3,58(+05)	3,36(+05)	3,30(+05)	-1,83
Outros não energéticos	2,68(+06)	2,67(+06)	2,62(+06)	-1,69

O óleo Diesel, obtido do petróleo, é constituído de hidrocarbonetos de cadeias carbônicas compostas por 12 a 22 átomos de carbono. No processo de combustão do óleo Diesel em motores, são liberados gases altamente poluente, intensificadores do efeito estufa e/ou gases tóxicos, como por exemplo os óxidos  $\text{CO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ . Além disso, também são liberados possíveis compostos carcinogênicos, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e materiais particulados, ambos de alto risco à saúde humana [7]. Os HPAs, por sua vez, também são responsáveis por produzirem fototoxinas que participam da destruição de florestas [8].

Diante tamanha problemática envolvida na queima deste combustível fóssil, muitos estudos tiveram como principal objetivo a redução da emissão desses poluentes em sua combustão. Uma alternativa encontrada para o Diesel convencional é o Biodiesel, constituído por uma mistura de ésteres de ácidos graxos, obtidos a partir de processos de transesterificação de gorduras animais e óleos vegetais, podendo ser utilizado tanto puro, quanto em misturas com o Diesel de petróleo [9]. O Biodiesel tem como vantagens a rápida biodegradação, não toxicidade, e emissão de 78% menos gases intensificadores do efeito estufa, comparativamente ao Diesel. Outra importante vantagem é a total compatibilidade com os motores de combustão a Diesel de petróleo já existentes, dispensando modificações significativas na engenharia dos veículos [10,11].

No Brasil, a obrigatoriedade de utilizar uma parte de Biodiesel ao Diesel convencional veio pelo artigo 2º da Lei nº 11.097/2005 [12], sendo, a partir de janeiro de 2008, obrigatório o uso de 2% de Biodiesel no Diesel convencional vendido em postos de gasolina, atualmente conhecido como Diesel B2. Posteriormente, essa lei foi revogada pela lei nº 13.033/2014 [13], e esta, alterada pela lei nº 13.263/2016 [14]. Esta medida também deliberou um aumento gradativo nessa quantidade adicionada ao Diesel convencional, até que, em março de 2018, já se comercializava este combustível com 10% de biodiesel (Diesel B10).

Apesar das diversas vantagens, o Biodiesel também traz uma série de desvantagens que precisam ser consideradas. A principal desvantagem é um possível desequilíbrio econômico. Caso a demanda aumente exageradamente, visto que o Biodiesel é produzido a

partir de fontes animais e vegetais, a alta procura por esses produtos poderia torná-los mais caros no setor alimentício, prejudicando a nutrição de pessoas financeiramente desfavorecidas. Além disso, a monocultura, a alta demanda de recursos hídricos e o crescimento no uso de fertilizantes são fatores que impactam negativamente na qualidade do solo e, conseqüentemente, no meio ambiente. Outras desvantagens do Biodiesel atualmente são: o seu preço, custando cerca de 50% a mais que o Diesel convencional e, a necessidade de melhorias na cadeia de distribuição, visto que nem todas as regiões são capazes de suportar o cultivo necessário [15].

Nas últimas décadas, uma alternativa para a diminuição de poluentes emitidos na combustão do óleo Diesel em motores que vem ganhando destaque é a adição de compostos oxigenados à sua composição. Estudos mostram que a mistura do Diesel com álcoois, carbonatos, éteres, ésteres e acetatos reduzem a emissão de  $\text{CO}_x$  e material particulados sem aumentar a concentração de  $\text{NO}_x$  [16–18]. Além disso, estudos mostraram que os éteres são mais eficientes que os álcoois na redução dessas espécies [19], sendo o dimetil éter (DME) e o dimetoximetano (DMM), os aditivos que se mostraram mais promissores. Diversos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de estudar a oxidação atmosférica do DME [20–25]. Através desses estudos, foi observado que este aditivo possui como intermediário principal em sua oxidação o metanoato de metila, ou também chamado de formiato de metila (MF) [26,27]. O MF também é o principal intermediário da combustão do DMM na presença de óxidos  $\text{NO}_x$  e em oxidação atmosférica [28,29]. Por essa razão, uma melhor compreensão dos mecanismos de oxidação do MF se faz necessária.

No estudo realizado por Dooley e colaboradores, a construção de um modelo cinético da reação de combustão do metanoato de metila foi validada [30]. Nesta investigação, os autores mostraram que o mecanismo é dado por reações de eliminação, formando principalmente de metanol e monóxido de carbono, bem como por reações bimoleculares de abstração de hidrogênio. Neste mesmo estudo, após a simulação do mecanismo de combustão, os autores observaram que, nas reações de abstração de hidrogênio, o radical H foi responsável pelo consumo de 56,0% do combustível total, seguidos por 24,2%, 3,4% e 1,6% do consumo total dados pelos radicais OH,  $\text{HO}_2$  e O, respectivamente.

Dentro deste contexto, estudos concentraram esforços em explicar a cinética envolvida nessas reações através de determinações de constantes de velocidade térmica  $k(T)$ . Wallington e colaboradores obtiveram a constante de velocidade absoluta para a reação de abstração de hidrogênio do metanoato de metila pelo radical OH na temperatura de 296 K, através de experimentos de fotólise por flash [31]. Le Calvé e colaboradores realizaram experimentos com a técnica de fotólise por pulso de laser acoplada a fluorescência induzida por laser para determinar os parâmetros cinéticos para essa reação em um intervalo de temperatura de 233-372 K [32]. No trabalho realizado por Good e colaboradores, cálculos *ab initio* no nível de teoria MP2/6-31G(d) para  $k(T)$ , a temperatura ambiente (298 K), demonstraram boa concordância com dados experimentais. Os resultados deste estudo mostraram que cerca de 86% do consumo de metanoato de metila, em reações de abstração de hidrogênio pelo radical OH, é dado via abstração do hidrogênio no grupo formiato [33]. Szilágyi e colaboradores também determinaram as constantes de velocidade a temperatura ambiente para esta reação utilizando método isotérmico de fluxo rápido com detector de fluorescência acoplado [34].

Em um estudo mais recente, Tan e colaboradores determinaram as constantes de velocidade empregando a teoria do funcional da densidade (DFT), no nível de teoria B3LYP(M06-2X)/cc-pVTZ//MRACPF/cc-pV $\infty$ Z [35]. Lam e colaboradores determinaram estas constantes a altas temperaturas (876-1371 K) utilizando um sistema constituído de um tubo de choques e um detector UV [36]. Num estudo teórico recente, Wu e colaboradores determinaram a dependência da pressão nas constantes de velocidade desta reação empregando a teoria de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus/equação mestra (RRKM/ME), utilizando o nível de teoria M06-2X/ma-TZVP [37].

Esta dissertação tem como objetivo principal o estudo cinético das reações de abstração de hidrogênio do metanoato de metila pelo radical hidroxil (OH). Esta reação pode se processar por dois caminhos diferentes: (i) a abstração do hidrogênio do grupo metila (R1); (ii) a abstração do hidrogênio ligado ao grupo formiato (R2). A Figura 1.2 ilustra as duas possibilidades para estas reações.

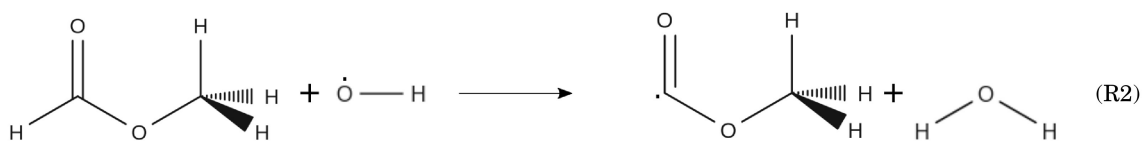
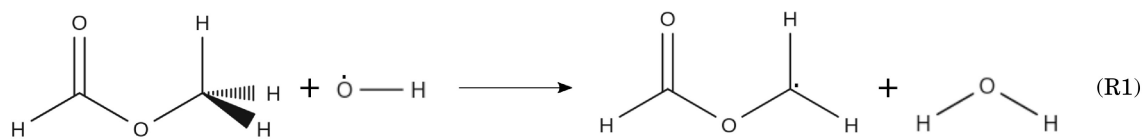


Figura 1.2: Reações de abstração de hidrogênio do metanoato de metila pelo radical OH.

# Capítulo 2

## Fundamentos Teóricos

Neste capítulo, serão apresentados de forma sucinta, os principais conceitos das abordagens teóricas utilizadas no campo da química computacional, necessários para as discussões futuras dos resultados apresentados nesta dissertação de mestrado. Inicialmente, será realizada uma breve introdução das abordagens convencionais de estrutura eletrônica, seguido de uma apresentação do formalismo envolvido nas metodologias de cinética e dinâmica química. Os textos convencionais da área de química quântica utilizados na elaboração deste documento, apresentam de forma mais detalhada todo o formalismo matemático abordados neste capítulo [38–45].

### 2.1 Métodos de Estrutura Eletrônica

A compreensão do comportamento de sistemas microscópicos, como átomos e moléculas, é o principal objetivo da química quântica. Para tal entendimento, é necessário fazer uso da equação de Schrödinger. Esta equação, apresentada no ano de 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger, sua resolução permite a obtenção de parâmetros energéticos, estruturais e espectroscópicos para tais sistemas. Suas soluções, conhecidas como funções de onda, podem fornecer a descrição completa de qualquer sistema quântico de interesse.

A equação de Schrödinger dependente do tempo, pode ser descrita por:

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

em que  $\Psi(r, t)$  é a função de onda que contém toda informação do sistema,  $\vec{r}$  é o vetor posição,  $t$  é o tempo,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\hbar = h/2\pi$  ( $h$  é a constante de Planck,  $6,626 \times 10^{-34} J.s$ ) e  $\hat{H}$ , o operador hamiltoniano. Neste estudo, é de interesse apenas o estudo de estados estacionários dessa classe de sistema, podendo assim, desvincular o domínio temporal da equação acima, obtendo a expressão:

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

em que  $E$  é a energia total do sistema dependente apenas das coordenadas espaciais de  $\Psi(r)$ . A Equação(2.2) também é conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo.

Para um sistema molecular, o Operador Hamiltoniano pode ser descrito por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.3)$$

Na Equação (2.3)  $\hat{T}_e$  corresponde ao operador de energia cinética eletrônica,  $\hat{T}_n$  ao operador de energia cinética nuclear,  $\hat{V}_{en}$  ao operador de energia potencial de atração elétron-núcleo,  $\hat{V}_{ee}$  ao operador de energia potencial de repulsão elétron-elétron e  $\hat{V}_{nn}$ , o operador de energia potencial de repulsão núcleo-núcleo. A Equação (2.3) pode ser explicitamente escrita no sistema de unidades atômicas, para um sistema de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons, por:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.4)$$

em que  $\nabla^2$  é o operador Laplaciano das coordenadas relativas nucleares,  $M_A$  representa a massa do núcleo  $A$ ,  $Z_A$  o número atômico desse núcleo,  $r_{iA}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ,  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ , e  $r_{AB}$  a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ . O operador Hamiltoniano descrito pela Equação (2.4) descreve os termos de atração e repulsão de forma emparelhadas.



### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em 1927, Max Born e J. Robert Oppenheimer propuseram uma aproximação baseada na grande diferença de massa entre prótons e elétrons, podendo-se afirmar que a velocidade de movimento do núcleo é muito menor que a velocidade de movimento dos elétrons. Assim, ao mudar a configuração do núcleo, os elétrons quase que instantaneamente ajustam-se a uma nova posição, permitindo assim, a separação do movimento do núcleo e dos elétrons de um sistema. Com isso, é possível obter uma solução para a equação de Schrödinger e determinar a energia eletrônica de um sistema molecular para diferentes arranjos nucleares, construindo o que conhecemos por curvas ou superfícies de energia potencial.

Matematicamente, essa aproximação efetua uma separação de variáveis na função de onda total, que pode ser representada por:

$$\Psi_{total}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{eletrônica}(\vec{r}; \vec{R}) \Psi_{nuclear}(\vec{R}) \quad (2.5)$$

em que  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  representam respectivamente os vetores posição eletrônico e nuclear.

Desta forma, a Equação de Schrödinger eletrônica para uma configuração nuclear fixa pode ser descrita por:

$$\hat{H}_{eletrônico}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{eletrônica}(\vec{r}; \vec{R}) = E_{eletrônica} \Psi_{nuclear}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.6)$$

em que o operado Hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$\hat{H}_{eletrônico} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (2.7)$$

A resolução da Equação (2.6) permite obter o potencial ao qual os núcleos estão submetidos, assim, a parte nuclear da Equação de Schrödinger pode ser calculada pela equação abaixo:

$$[\hat{T}_n + E_{eletrônica}(\vec{R})] \Psi_{nuclear}(\vec{R}) = E_{total} \Psi_{nuclear}(\vec{R}) \quad (2.8)$$

### 2.1.2 A antissimetria, O Princípio de Exclusão de Pauli e o Determinante de Slater

Como pode ser visto pela Equação (2.6), o Hamiltoniano eletrônico depende das coordenadas espaciais dos elétrons do sistema. Porém para a descrição completa do comportamento eletrônico é necessário especificar sua componente de spin. A introdução do spin pode ser feita pelo número quântico  $\pm 1/2$ , sendo as funções de spin possíveis de serem descritas por  $\alpha$  e  $\beta$ , que obedecem as condições de ortonormalidade, ou seja:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (2.9)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (2.10)$$

A função de onda para um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica na mudança de coordenadas entre quaisquer dois elétrons do sistema quântico, tanto para coordenadas espaciais quanto para o spin. A ideia da antissimetria é uma afirmação de um dos principais postulados da mecânica quântica, o Princípio da Exclusão de Pauli, o qual afirma que dois elétrons não podem ter os mesmo valores para os quatro números quânticos ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$ ) [46]. Para satisfazer a condição imposta acima, Slater propôs expandir as funções de onda eletrônicas na forma de funções determinantis, denominadas determinante de Slater. Assim, a função de onda para um sistema de muitos elétrons é dada por:

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

em que  $\chi_i$  são conhecidas como funções *spin-orbitais* moleculares, que são funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron, ou seja,  $\chi_1(x_1) = \varphi(x_1)\alpha$ ,  $\chi_1(x_2) = \varphi(x_2)\beta$ , assim por diante. Por esse determinante, podemos notar pelas propriedades matemáticas das matrizes, que a troca de coordenada entre dois elétrons é igual a troca

de duas linhas da matriz, o que muda o sinal do determinante. Além disso, ter dois elétrons com mesmas coordenadas é ter duas colunas iguais, o que tornaria o determinante igual a zero. Sendo assim, dois elétrons não podem possuir o mesmo conjunto de números quânticos quando descritos na forma de um determinante de Slater.

### 2.1.3 O Método Hartree-Fock

Visto que a resolução da equação de Schrödinger não é possível de ser determinada exatamente para problemas de 2 elétrons ou mais, encontrar soluções aproximadas tem sido o principal objetivo da mecânica quântica. O método de Hartree-Fock (HF), ou método do Campo Autoconsistente (*Self-consistent Field* - SCF), é tido como ponto de partida para métodos mais acurados. Nesta seção será realizadas uma descrição concisa das principais ideias que dão suporte à aproximação.

O método de Hartree-Fock, toma como base os conceitos descritos na seção anterior, fazendo uso da aproximação de Born-Oppenheimer e do determinante de Slater. O objetivo principal deste método é determinar o melhor conjunto de *spin-orbitais* para descrever o sistema de interesse. Para um sistema de camada fechada, descrito por um único determinante de Slater, a energia eletrônica pode ser descrita por:

$$E[\chi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_a \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (2.12)$$

em que  $\hat{h}$  é o operador de um elétron, representado por:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.13)$$

os termos  $\langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle$  e  $\langle \chi_b | \hat{h} | \chi_a \rangle$  são conhecidos como integrais de Coulomb e de Troca. Estes termos são, respectivamente, representados por:

$$\langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle = \langle \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) \rangle \quad (2.14)$$

$$\langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle = \langle \chi_a(x_1) \chi_a(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(x_1) \chi_a(x_2) \rangle \quad (2.15)$$

Para se chegar ao melhor conjunto de orbitais deve-se minimizar a energia mantendo-se o vínculo da ortonormalidade. Isso se faz por meio da técnica de multiplicadores indeterminados de Lagrange, para simplificar o problema da solução de uma equação de  $N$  elétrons em um problema de  $N$  equações de um elétron. Estas equações são denominadas como as equações de Hartree-Fock, e são dadas por:

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

em que  $\varepsilon_a(i)$  é a energia do *spin-orbital*  $\chi_a(i)$ , e  $\hat{F}$  é chamado de operador de Fock de um elétron, dado por:

$$\hat{F}(x_i) = \hat{h}(x_i) + \sum_b [J_b(x_i) - K_b(x_i)] \quad (2.17)$$

em que  $J_b$  e  $K_b$  são os operadores de Coulomb e Troca para camadas fechadas, definidos por:

$$J_b(x_1) \varphi_a(x_1) = \langle \varphi_b(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_b(x_2) \rangle \varphi_a(x_1) \quad (2.18)$$

$$K_b(x_1) \varphi_a(x_1) = \langle \varphi_b(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a(x_2) \rangle \varphi_b(x_1) \quad (2.19)$$

Como podemos notar, a Equação (2.16), é descrita como uma função de pseudo-autovalores, pois o operador de Fock depende das soluções da equação. Além disso, existe uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais do operador de Fock. Desta forma, as soluções devem ser encontradas de forma iterativa, sendo que no final do processo iterativo, os  $\chi$ 's encontrados pela equação de Hartree-Fock devem ser os mesmos  $\chi$ 's que se obteve através do operador de Fock.

Através do formalismo matemático do método de HF, é possível observar que a aproximação da função de onda como um único determinante de Slater é, por si só, uma

limitação do método. Além disso, a repulsão elétron-elétron é tratada através de um potencial efetivo médio, chamado de potencial autoconsistente. Este potencial é denominado de campo médio, por levar em conta o efeito de outros elétrons de forma média ou efetiva. Deste modo, detalhes das interações efetivas elétron-elétron não são levados em conta [47].

Dessa forma, existe uma diferença entre a energia exata para o sistema e a energia prevista pelo cálculo de Hartree-Fock. Esta diferença é denominada energia de correlação eletrônica [48], dada por:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (2.20)$$

### 2.1.4 Bases Atômicas

O emprego dos métodos de estrutura eletrônica, ocorrem juntamente com a definição de um conjunto de bases atômicas. Na matemática, um conjunto de bases é um grupo de vetores que definem o espaço no qual a solução do problema encontra-se. Na química quântica, esse conjunto é usado para expandir o conjunto de orbitais moleculares utilizando um conjunto de funções atômicas conhecidas.

Em 1951, Roothaan [49], sugeriu que para o cálculo SCF fosse mais conveniente, seria necessário a utilizações de um conjunto de funções base espaciais,  $\chi_{\mu}(r)$  ( $\mu = 1, 2, \dots, N$ ), o que transforma a equação diferencial em um conjunto de equações algébricas que podem ser resolvidas através de técnicas matemáticas convencionais. Portanto, ao introduzir um conjunto de  $N$  funções bases conhecidas  $g_{\mu}\vec{r}$  e, realizar uma expansão linear, temos:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} g_{\mu}\vec{r} \quad (2.21)$$

em que  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ,  $C_{\mu i}$  os coeficientes de expansão determinados de forma iterativa. É possível substituir a Equação (2.21) na equação de Hartree-Fock, (2.16), e obter uma equação matricial para  $C_{\mu i}$ , dada por:

$$\hat{F}(x_i) \sum_{\nu} C_{\nu i} \chi_{\nu}(x_i) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \chi_{\nu}(x_i) \quad (2.22)$$

Essa equação ficou conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan-Hall, e pode ser representada de forma compacta através da expressão:

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

em que  $\mathbf{C}$  é uma matriz  $N \times N$  dos coeficientes de expansão e  $\varepsilon$  é a matriz diagonal das energias orbitais  $\varepsilon_i$  representadas por:

$$\mathbf{C} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1N} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{N1} & C_{N2} & \cdots & C_{NN} \end{vmatrix} \quad (2.24)$$

$$\varepsilon = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_N \end{vmatrix} \quad (2.25)$$

Nos primeiros estudos que empregaram as funções de base no cálculo de HF, as funções utilizadas eram do tipo hidrogenóides, pois foram obtidas soluções exatas da equação de Schrödinger para os átomos monoelétrônicos [50]. Esse tipo de função pode ser descrita na forma:

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.26)$$

em que  $R_{n,l}$  são as soluções radiais da Equação de Schrödinger e,  $Y_{l,m}$ , os harmônicos esféricos.

Os primeiros conjuntos de bases propostos, foram do tipo *Slater-type Orbitals* (STO). Os orbitais do tipo STO são descritos matematicamente por:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{\text{STO}}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.27)$$

em que  $\zeta$  é um parâmetro que deverá ser ajustado, geralmente utilizando o critério da minimização energética, e  $N$  é a constante de normalização expressa por:

$$N(n, \zeta) = \frac{(2/\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} \quad (2.28)$$

Através das equações acima, podemos observar que as STO representam bem a dependência da distância entre o núcleo e o elétron para o átomo de hidrogênio, entretanto não apresentam nenhum nó radial, o que pode ser introduzido a partir da combinação linear das STOs. Mesmo mostrando semelhanças com funções hidrogenóides, o uso de funções STO podem apresentar alto custo computacional para sistemas com mais de dois átomos [43].

Buscando de simplificar os cálculos computacionais para sistemas mais complexos, Boys propôs em 1950, o uso de funções do tipo gaussiana para descrição de sistemas quânticos [51]. Essas funções foram denominadas *Gaussian-type Orbitals* (GTO) e são representadas por:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{\text{GTO}}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-l-2}e^{-\zeta r^2} \quad (2.29)$$

ou em coordenadas polares por:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{\text{GTO}}(r, \theta, \varphi) = Nx^l x^l y^l y^l z^l z^l e^{-\zeta r^2} \quad (2.30)$$

Analisando as funções do tipo STO e GTO descritas pelas Equações (2.27) e (2.29) podemos observar que, nas funções do tipo GTO, o termo exponencial encontra-se elevado ao quadrado, o que garante que o produto de duas ou mais funções gaussianas seja sempre uma nova função gaussiana. Assim, cálculos empregando funções desse tipo possuem facilidade ao fatorar e reescrever os produtos das integrais multidimensionais [50].

O menor número de funções possíveis é conhecido como conjunto de base mínima. Uma

base mínima consiste em utilizar uma STO para cada orbital do caroço ou da valência de um átomo. Para o átomo de hidrogênio e hélio, por exemplo, seria utilizado uma função do tipo  $s$  (1s), para os elementos do segundo período da tabela periódica seriam utilizadas duas funções do tipo  $s$  (1s e 2s) e um conjunto de funções do tipo  $p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ). Já para os elementos do terceiro período da tabela periódica, seriam empregadas três funções do tipo  $s$  (1s, 2s, 3s) e dois conjuntos de funções do tipo  $p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  e  $3p_x$ ,  $3p_y$ ,  $3p_z$ ).

No intuito de diminuir o número de parâmetros a serem otimizados em um cálculo de estrutura eletrônica, que usa funções do tipo gaussiana, pode-se realizar o agrupamento dessas funções. A combinação de um conjunto de funções de base, conhecidas como funções gaussianas primitivas (*Primitive Gaussian-Type Orbitals* - PGTO),  $g$ , em um conjunto menor de funções, as denominadas funções gaussianas contraídas (*Contracted Gaussian-Type Orbitals* - CGTO),  $\varphi$ . Dessa forma, podemos escrever as funções gaussianas na forma de uma única função gaussiana, que quando centrada em um mesmo núcleo pode ser representada por:

$$\varphi_j = \sum_i d_{ij} g_i \quad (2.31)$$

sendo  $d_{ij}$  os coeficientes de contração.

A combinação de funções do tipo STO com funções do tipo GTO, que possui melhor desempenho computacional, dão origem as bases mínimas mais simples, denominadas STO- $n$ G, em que  $n$  representa o número de gaussianas utilizadas. Ainda que, tenham sido desenvolvidos conjuntos de base com os valores de  $n$  variando entre 2 e 6, a base mais empregada é a STO-3G, pois não é observada nenhuma melhora significativa com o uso de valores de  $n$  superiores a 3. Além disso, outro tipo de melhora que pode ser conhecida na definição do conjunto de funções de base é dobrar, triplicar, quadruplicar o conjunto de base mínima. Esses conjuntos são conhecidos como dupla-zeta (DZ), tripla-zeta (TZ), quadrupla-zeta (QZ) assim por diante, em referência ao termo  $\zeta$  presente nas funções STO/GTO.

Levando em conta que uma ligação química depende da interação dos elétrons de valência, pode-se usar apenas uma função de base para descrever cada orbital do caroço



e, um número maior de funções para os orbitais de valência, dando origem as bases to tipo valência desdodrada (*split-valence*). Esse classe de bases foram desenvolvidas por John Pople, algumas de suas bases têm sido muito utilizadas em cálculos de sistemas de muitos átomos ou em cálculos de cinética e dinâmica química, a exemplo da base 6-31G, que utiliza de seis funções gaussianas somadas para os elétrons do caroço e para cada elétron de valência são usadas duas funções, uma composta por três primitivas gaussianas e outra por uma gaussiana não-contraída, esse tipo de base é chamada de valência tripla-zeta (*Valence Triple-Zeta-VTZ*). A composição dessas funções de base estão descritas na Tabela 2.1 [52].

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

Base	Hidrogênio		1º Período		2º Período	
	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.	Contr.	Prim.
STO-3G	1s	3s	2s1p	6s3p	3s2p	9s6p
3-21G	2s	3s	3s2p	6s3p	4s3p	9s6p
6-31G(d,p)	2s1p	4s	3s2p1d	10s4p	4s3p1d	16s10p
6-311G(2df,2dp)	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	11s5p	6s4p2s1f <sup>a</sup>	13s9p <sup>a</sup>

<sup>a</sup> conjunto de base de McLean-Chandler

Funções polarizadas também podem ser adicionadas ao conjunto de funções de base para melhora sistemática da convergência do cálculo. Funções desse tipo são caracterizadas por possuírem momento angular maior do que os considerados como orbitais ocupados, como por exemplo, a adição de funções do tipo *p* para o átomo de hidrogênio, ou também a adição de orbitais do tipo *d* para átomos do segundo período. A adição de funções desse tipo gera melhoras melhoras significativas devido as deformações que surgem nos orbitais que participam de uma ligação química [38]. Estas funções são representadas por um asterisco (\*) no final ou, representadas entre parêntese, pelo tipo de função polarizada. A adição de funções polarizadas do tipo *d* na base 6-31G, gera a base atômica representada por 6-31G\* ou 6-31G(d).

Um outro importante tipo de função que pode ser adicionada ao conjunto de funções

de base são as funções difusas (funções com expoentes pequenos). Essa classe de função tem como objetivo descrever melhor os elétrons mais afastados do núcleo, corrigindo erros nos cálculos energéticos de elétrons fracamente ligados, como por exemplo em estados eletrônicos excitados e ânions [43]. A nomenclatura dessas funções consiste em incluir o símbolo + antes do termo G nas funções, a representação da adição de funções difusas a base 6-31G é dada por 6-31+G. Assim, o conjunto de bases 6-31G com a adição de funções polarizadas e difusas é representado por 6-31+G(d,p) [53]. Um outro conjunto de bases foi desenvolvido a partir das funções gaussianas de valência tripla-zeta e com uso de funções difusas para todos os elementos, exceto para o hidrogênio. Esse conjunto foi denominado de MG3S [54].

Como o objetivo dos cálculos da química computacional é obter valores cada vez mais próximo do exato, é importante que os cálculos apresentem uma convergência sistemática para o que convenientemente chamamos de limite de base completa (*Complete Basis Set - CBS*), que será discutida mais adiante. Para isso, bases extensas foram desenvolvidas por Dunning e seus colaboradores com o objetivo de melhor descrever a energia de correlação dos elétrons de valência [55,56]. Esses conjuntos de bases foram denominadas como bases consistentes na correlação (cc), e são representados por cc-pVnZ ( $n=D, T, Q, 5, \dots$ ), em que  $n$  representa o conjunto do tipo dupla-zeta (D), tripla-zeta (T), quadrupla-zeta(Q), assim por diante. A Tabela 2.2 demonstra a composição das bases consistente na correlação em termos de funções contraídas e primitivas.

Nas bases consistentes na correlação, quando se inclui funções difusas, adiciona-se o prefixo “aug” (*augmented*) na nomenclatura do conjunto de bases. A Tabela 2.3 demonstra a composição das funções difusas adicionais as descritas na Tabela 2.2.

Mais recentemente, Truhlar e seus colaboradores, desenvolveram um novo conjunto de bases através da utilização de um conjunto mínimo de funções difusas para um subconjunto de elementos. Essas bases foram desenvolvidas truncando o conjunto de base aug-cc-pVnZ, incluindo apenas funções difusas do tipo  $s$  e  $p$ , para os átomos não-hidrogenóides [57–59].

Tabela 2.2: Composição dos conjuntos de bases consistente na correlação, em termos de funções de bases contraídas e primitivas.

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

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

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

As bases consistentes na correlação mostram ótimo desempenho em tentar alcançar o limite CBS, porém para se aproximar do valor ideal, seria necessário uma expansão muito grande de bases finitas, e seu uso prático está limitado apenas a sistemas moleculares pequenos. A tentativa de alcançar este limite levou ao desenvolvimento de diversos modelos de extrapolação. Feller propôs um esquema de extrapolação dado por um sistema de equações exponenciais dada por [60]:

$$E(n) = E_{\text{CBS}} + Ae^{-bn} \quad (2.32)$$

em que  $A$  e  $b$  são parâmetros de ajuste e,  $n$  é o cardinal expresso por  $n = i, i + 1, i + 2, \dots$ ,

sendo  $i = 2$  para dupla-zeta,  $i = 3$  para tripla-zeta, e assim por diante.

Um esquema de extrapolação do limite CBS que têm sido muito utilizada na literatura é um sistema de equações mistas (gaussianas/exponencial), proposto por Peterson e seus colaboradores [61]. Este esquema pode ser representado por:

$$E(n) = E_{\text{CBS}} + Ae^{-(n-1)} + Be^{-(n-1)^2} \quad (2.33)$$

Outro importante método de extrapolação do limite CBS que surgiu foi proposto por Martin [62]. Neste modelo, uma relação na forma de uma potência inversa descrita por:

$$E(l_{\text{max}}) = E_{\text{CBS}} + \frac{B}{l_{\text{max}}^2} + \frac{C}{l_{\text{max}}^3} \quad (2.34)$$

em que  $l_{\text{max}}$  é o número correspondente ao maior momento angular presente no conjunto de funções base.

No estudo desenvolvido por Feller e seus colaboradores foi demonstrado que as equações exponenciais, Equação (2.32), e as equações mistas, Equação (2.33), subestimam o valor do limite CBS, enquanto que equação da potência inversa de  $l_{\text{max}}$  descrita pela Equação (2.34) superestima esse valor. Os autores então propuseram estimar o erro da extrapolação como a metade da diferença entre os dados obtidos pelas duas extrapolações para o limite de base completa. Esta aproximação teve eficiência comprovada em cálculos *Coupled-Cluster* realizados [63].

### 2.1.5 Método *Coupled-Cluster*

Os métodos pós-Hartree-Fock, tem como objetivo principal a recuperação da energia de correlação. Dentre as diversas aproximações disponíveis, a aproximação *Coupled-Cluster* (CC) destaca-se por recuperar mais de 99% da energia de correlação. Este método foi proposto por Coester [64] e Kümmel [65], e desenvolvida por Čížec [66,67]

Neste método, o formalismo envolve a expansão da função de onda de muitos elétrons em operadores de *cluster*. Inicialmente, calcula-se as interações dos elétrons de um *cluster*, e depois, calcula-se as interações entre elétrons de diferentes *clusters*. Matematicamente,

isso significa escrever a função de onda como:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0 \quad (2.35)$$

em que  $\Psi_0$  representa a função de onda Hartree-Fock,  $\hat{T}$  é o operador de *cluster*, ou operador de excitação, que por sua vez, gera todos os determinantes excitados através da promoção dos elétrons da função de onda de HF. Esse operador pode ser escrito através da soma dos  $n$  operadores  $T_n$ , definidos por:

$$\hat{T}_1 = \sum_i \sum_a t_a^i \hat{a}^a \hat{a}_i \quad (2.36)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} t_{ab}^{ij} \hat{a}^a \hat{a}^b \hat{a}_i \hat{a}_j \quad (2.37)$$

Em termos gerais, os operadores de *Cluster* de  $n$ -ordem podem ser escritos, genericamente, por:

$$\hat{T}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n} \sum_{a_1, a_2, \dots, a_n} t_{a_1, a_2, \dots, a_n}^{i_1, i_2, \dots, i_n} \hat{a}^{a_1} \hat{a}^{a_2} \dots \hat{a}^{a_n} \hat{a}_{i_n} \dots \hat{a}_{i_2} \hat{a}_{i_1} \quad (2.38)$$

em que  $a$  e  $b$  representam os orbitais ocupados,  $i$  e  $j$  representam os orbitais virtuais,  $t_a^i$  e  $t_{ab}^{ij}$  são os denominados amplitudes de *cluster*. Além disso,  $\hat{T}_1$  é o operador responsável por gerar os determinantes unicamente substituídos e  $\hat{T}_2$  os duplamente substituídos.

Como o objetivo é a solução da Equação de Schrödinger, as amplitudes do *cluster* devem satisfazer a equação:

$$\hat{H} e^{\hat{T}} \Psi_0 = E e^{\hat{T}} \Psi_0 \quad (2.39)$$

Através da Equação (2.39) podemos descrever a energia obtida pelo método de *Coupled-Cluster* através da equação:

$$E = \frac{\langle \Psi_0 | e^{\hat{T}^\dagger} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | e^{\hat{T}^\dagger} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle} \quad (2.40)$$

A expansão da Equação (2.40) leva a uma série infinita e, para tornar possível sua operação, devemos truncar o termo  $e^{\hat{T}}$  em determinado valor. Dessa forma, para o método CC com excitações duplas (CCD), o operador de *cluster* é dado por  $\hat{T} = \hat{T}_2$ , enquanto que para o método CC com excitações simples e duplas (CCSD), o operador de *cluster* é dado por  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ . A função de onda do método CCSD pode ser escrita por:

$$\Psi_{\text{CCSD}} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Psi_0 \quad (2.41)$$

A Equação (2.41) pode ser expandida em uma série de Taylor e reescrita na forma:

$$\Psi_{\text{CCSD}} = [1 + \hat{T}_1 + (\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2) + (\hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3) + \dots] \Psi_0 \quad (2.42)$$

Também é possível utilizar de excitações triplas, como por exemplo no método de CC com excitações simples, duplas e triplas. Devido ao alto custo computacional, limita-se esta aproximação a pequenas moléculas. Uma alternativa encontrada foi adicionar as excitações triplas através de um tratamento perturbativo, gerando o método de *Coupled-Cluster* com excitações simples, duplas e triplas perturbativas, CCSD(T), atualmente bastante empregada na literatura [44].

Por fim, outro método *ab initio* que ganhou destaque pelo baixo custo computacional, foi o método explicitamente correlacionado CCSD(T)-F12 desenvolvido por Adler e seus colaboradores [68]. A correção F12 baseia-se na convergência sistemática da energia de correlação através da inclusão de excitações perturbativas de segunda ordem de Møller-Plesset [69] no conjunto de base auxiliar.

### 2.1.6 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) foi proposta inicialmente por Hohenberg e Kohn [70], em seus estudos sobre gases de elétrons não-homogêneos e tornou-se uma abordagem amplamente utilizada em cálculos de estrutura eletrônica. Outro importante trabalho no desenvolvimento da DFT foi realizado por Kohn e Sham [71], com o desenvolvimento de equações auto-consistentes. A relevância da DFT,

deve-se ao fato de permitir realizar cálculos computacionais para sistemas complexos (milhares de átomos) com precisão química aceitável e, com baixo custo computacional, comparativamente aos métodos *ab initio*. No caso de medidas de altura de barreira o erro estimado é inferior a 1 kcal.mol<sup>-1</sup>. A teoria do funcional da densidade pode ser descrita por dois postulados básicos [42, 72]:

(1) a função de onda do estado fundamental e daí todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica  $\rho(r)$ ;

(2) a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo  $v(r)$ , pode ser escrita como:

$$E_v[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr + F(\rho) \quad (2.43)$$

no qual  $F$  é o funcional universal de  $\rho$ , que indenpende do potencial externo  $v(r)$ . Substituindo-se a função densidade exata deste estado por uma outra função aproximada  $\tilde{\rho}$ ,  $E_v$  aumenta, assim:

$$\tilde{E} = \tilde{E}[\tilde{\rho}] = \int v(r)\tilde{\rho}(r)dr + F(\tilde{\rho}) \geq E_0 = E[\rho] \quad (2.44)$$

O termo  $F[\rho]$  possui as contribuições de energia cinética e da repulsão intereletrônica, podendo ser escrito como

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.45)$$

Assim, em seus estudos, Kohn e Sham formularam de forma simples a seguinte expressão para a energia do estado fundamental:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.46)$$

em que alguns termos são explicitamente conhecidos [73]. Sendo  $\rho(r)$  é a densidade eletrônica, podemos descrever  $T_s[\rho]$  como o termo da energia cinética do sistema de elétrons que não interagem e possui mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons interagente,

$V_{ne}[\rho]$  a atração núcleo-elétron,  $J[\rho]$  o termo que descreve a energia de repulsão clássica elétron-elétron. Explicitamente, cada um dos termos pode ser escrito por:

$$\rho(r) = \sum_i |\chi_i(r)|^2 \quad (2.47)$$

$$T_s[\rho] = \sum_i \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (2.48)$$

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr \quad (2.49)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.50)$$

O termo  $E_{XC}[\rho]$  inclui não só o termo de troca e correlação mas também a parte residual da energia cinética,  $T[\rho] - T_s[\rho]$ . Na representação de Kohn-Sham o potencial  $v_{XC}$  é definido como a derivada funcional da energia total de troca-correlação [44, 72], dada por:

$$v_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.51)$$

Uma variedade de tipos funcionais têm surgido na literatura para buscar o tipo de funcional  $E_{XC}$  que melhor descreve cada sistema. Na Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation* - LDA), é considerado que a densidade varia pouco localmente e, que pode ser tratada como um gás uniforme de elétrons. A energia de troca e correlação na LDA é escrita como:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (2.52)$$

em que  $\varepsilon_{XC}$  a soma das contribuições individuais de troca e correlação,  $\varepsilon_X + \varepsilon_C$ .

Em sistemas no qual o número de elétrons  $\alpha$  é diferente do número de elétrons  $\beta$ , a aproximação LDA é substituída pela Aproximação da Densidade de Spin Local (*Local Spin Density Approximation* - LDA), descrita por:



$$E_{XC}^{\text{LSDA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \varepsilon_{XC}[\rho^\alpha(r)\rho^\beta(r)]\rho(r)dr \quad (2.53)$$

Adicionalmente, outro importante funcional para o termo de troca e correlação é dado pela Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA). Essa aproximação surge como uma alternativa de melhoria na aproximação LSDA. Além de levar em consideração a densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , ela também considera o gradiente da densidade eletrônica,  $\nabla\rho(r)$ , que surge na forma de uma expansão de Taylor da densidade uniforme. A adição desse gradiente é dada para se levar em conta a não-homogeneidade da densidade eletrônica. Assim, o termo de troca e correlação pode ser descrito como:

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]\rho(r)dr \quad (2.54)$$

Os funcionais que ficaram conhecidos como meta-GGA, surgem a partir de uma expansão do gradiente em termos de segunda ordem e da inserção de uma densidade da energia cinética no Laplaciano dos orbitais. Por fim, funcionais híbridos podem ser criados a partir da combinação de outros funcionais, esses funcionais são caracterizados pela inserção de parte do termo de troca exato do método de HF,  $E_X^{\text{HF}}$ , no funcional GGA. A exemplo de funcionais dentro dessa classe que possuem destaques em cálculos de altura de barreira de reações químicas temos o B3LYP [74], BB1K [75], MPWB1K [76] e M06-2X [77].

## 2.2 Métodos de Cinética e Dinâmica Química

A cinética química é o ramo da físico-química que busca compreender como uma reação química ocorre e, como são dadas as mudanças químicas em função do tempo. Esse estudo possui enorme importância para diversos campos da ciência para além da química, como por exemplo, a engenharia, biologia, geologia, entre outros.

Considerando uma equação química para reação geral dada por:



Dessa forma, a velocidade de reação pode ser escrita em função do tempo,  $v(t)$ , na forma:

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\nu_Y} \frac{d[Y]}{dt} = +\frac{1}{\nu_Z} \frac{d[Z]}{dt} \quad (2.56)$$

A relação entre  $v(t)$  e as concentrações das espécies químicas envolvidas é denominada Lei de Velocidade, e devem ser determinadas experimentalmente [39]. Regularmente, a lei de velocidade para uma reação geral pode ser escrita como:

$$v(t) = k[A]^{m_A}[B]^{m_B} \dots \quad (2.57)$$

em que  $m_A$  e  $m_B$  são valores contantes obtidos empiricamente e  $k$  é a constante de velocidade de reação.

Em 1899, o químico Svante Arrhenius, utilizando argumentos baseados na mecânica estatística, desenvolveu um modelo para descrever a dependência da temperatura na constante de velocidade, que ficou conhecido como a Equação de Arrhenius [78], descrita por:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.58)$$

ou em sua forma alternativa:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.59)$$

em que  $R$  é a constante dos gases,  $E_a$  é a energia de ativação e  $A$  é o fator pré-exponencial, que inclui a frequência de colisões e suas orientações. Nesta seção serão brevemente apresentadas as fundamentações teóricas de outras duas importantes abordagens cinéticas, a Teoria do Estado de Transição (*Trasition State Theory* - TST) e a Teoria do Estado de Transição Variacional (*Variational Trasition State Theory* - VTST).

### 2.2.1 Teoria do Estado de Transição

A Teoria do Estado de Transição (*Trasition State Theory* - TST) foi proposta na década de 30 por Eyring [79, 80] e, por Evans e Polanyi [81], como primeira tentativa

teórica de prever a constantes absolutas de velocidade de reação. A TST tem como base a definição de um estado de transição, separando os reagentes dos produtos. Posteriormente, Wigner [82], discutiu a relação entre a TST e as teorias dinâmicas.

Na obtenção da expressão da constante TST, algumas aproximações são consideradas [40]:

- (1) *A aproximação de Born-Oppenheimer é válida;*
- (2) *A distribuição de energia das está de acordo com a distribuição estatística de Maxwell-Boltzmann;*
- (3) *Um sistema molecular que cruza o estado de transição em direção aos produtos não pode retornar no sentido dos reagentes;*
- (4) *No estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação deve ser separado dos outros movimentos;*
- (5) *É considerado um pré-equilíbrio entre os reagentes e estado de transição.*

Considerando uma reação em que  $X^\ddagger$ , definido como o estado de transição, representada pela equação química:



Podemos escrever a constante de equilíbrio entre reagente e estado de transição, por:

$$K^\ddagger = \frac{N^\ddagger}{[A][B]} = \frac{Q_{tot}^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-V^\ddagger/k_b T} \quad (2.61)$$

em que  $N^\ddagger$  é a concentração do estado de transição,  $Q_{tot}^\ddagger$  é a função de partição clássica para o estado de transição por unidade de volume, e pode ser dado pelo produto  $Q_s Q^\ddagger$ , sendo  $Q_s$  a função de partição para a coordenada de reação e,  $Q^\ddagger$  a função de partição para todos os outros  $3N - 7$  graus de liberdade do estado de transição. As funções de partição,  $Q_A$  e  $Q_B$ , são as funções de partição clássica para os reagentes por unidade de volume,  $k_b$  é a constante de Boltzmann e,  $V^\ddagger$  é a diferença de energia do estado de transição relativa aos reagentes, denominada como altura de barreira clássica. Apesar da Equação (2.61)

descrever um estado de equilíbrio, isto não implica em um estado de transição com tempo de vida longo. Portanto,  $K^\ddagger$  é denominada constante de "quase-equilíbrio".

Dessa forma, a constante de velocidade absoluta para a TST pode ser expressa por:

$$k^{\text{TST}}(T) = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\Delta V^\ddagger / k_b T} \quad (2.62)$$

ou em uma formulação termodinâmica por:

$$k^{\text{TST}}(T) = \frac{k_b T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (2.63)$$

em que  $\Delta S^\ddagger$  e  $\Delta H^\ddagger$  são, respectivamente, a entropia e a entalpia padrão do estado de transição respectivamente,  $h$  é a constante de Planck e  $R$  a constante dos gases.

## 2.2.2 Teoria do Estado de Transição Variacional

A TST apresentada na seção anterior, através de suas considerações, é capaz de fornecer a constante de velocidade absoluta. Esta determinação será válida sempre que o fluxo de espécies que cruzam a superfície divisora, que separa o estado de transição dos produtos, no sentido direto e inverso seja o mesmo. Porém, se uma trajetória reacional cruzar a superfície divisora mais de uma vez, essa contribuição será computada no valor da constante de velocidade. Essas situações são denominadas de recruzamentos, e são ilustradas pela Figura 2.1, que ilustra seis possíveis trajetórias reacionais. Podemos observar que apenas os caminhos 1 e 4 cruzam o estado de transição, representado pela reta  $r$ , apenas uma vez, já as demais trajetórias cruzam o estado de transição mais de uma vez.

O estado de transição alternativo, identificado na Figura 2.1 pela reta  $r'$ , sugere que podemos considerar diferentes posições da superfície divisora e calcular a constante de velocidade para cada uma delas. Dessa forma, surge a Teoria do Estado de Transição Variacional (*Variational Transition State Theory* - VTST) [82, 83]. Na VTST, a superfície

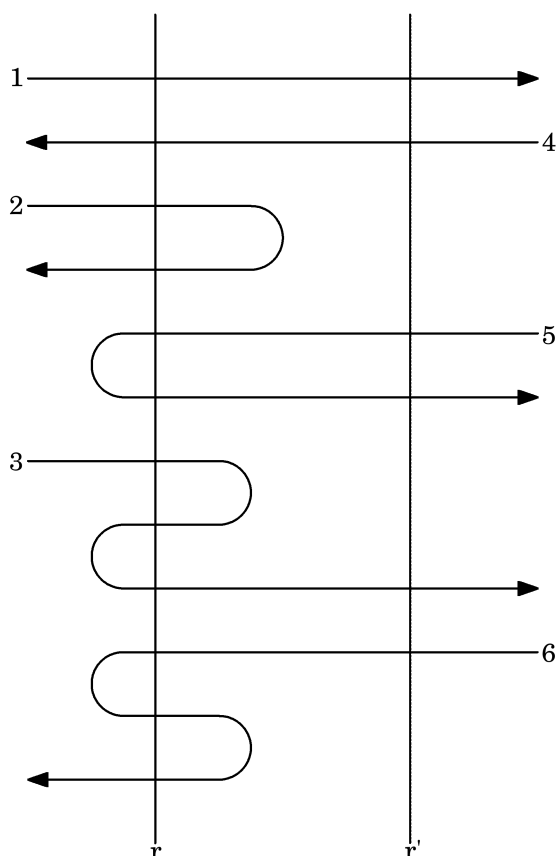


Figura 2.1: Esquema de trajetórias reacionais mostrando os possíveis caminhos de cruzamento do estado de transição. A reta  $r$  representa a superfície divisora do estado de transição no ponto de sela  $e$ , e a reta  $r'$ , representa um estado de transição alternativo. Fonte: Steinfeld e colaboradores.

divisora é vista como um gargalo dinâmico para o fluxo na direção dos produtos, e o melhor gargalo é localizado variacionalmente [84, 85].

O movimento de um sistema de  $N$ -átomos sobre uma superfície de energia potencial (SEP) pode ser descrito em termos das  $3N$  coordenadas de cada átomo. Uma aproximação prática usada na VTST é definir a superfície divisora como ortogonal ao caminho de reação, e a coordenada de reação como o caminho de mínima energia (*Minimum Energy Path* - MEP) que conecta o ponto de sela primário (Estado de Transição) com os reagentes e produtos. A expressão geral para a constante de velocidade térmica pode ser dada em função da localização do caminho reacional,  $s$ , por:

$$k^{\text{GT}}(T, s) = \sigma \frac{k_b T}{h} \frac{Q^{\text{GT}}(T, s)}{\Phi^{\text{R}}(T)} e^{-V_{\text{MEP}}(s)/k_B T} \quad (2.64)$$

em que  $\sigma$  é o fator de simetria definido em termos das simetrias de reagente e produtos [86],  $Q^{\text{GT}}(T, s)$  é a função de partição geral para o estado de transição generalizado,  $\Phi^{\text{R}}(T)$  é a função de partição para os reagentes e,  $V_{\text{MEP}}$ , o valor da energia potencial mínima do caminho reacional  $s$ . O estado de transição está localizado em  $s = 0$ , a região dos reagentes corresponde a valores de  $s < 0$  e a dos produtos corresponde a valores de  $s > 0$ . Com o objetivo de minimizar os efeitos de recruzamento, foi proposta a teoria variacional canônica (*Canonical Variational Theory* - CVT). A constante de velocidade resultante desse processo é obtido através da seguinte expressão:

$$k^{\text{CVT}}(T) = \min_s k^{\text{GT}}(T, s) \quad (2.65)$$

Para diversas reações químicas, a introdução de efeitos quânticos podem resultar em valores da constante térmica devidamente precisos. O desenvolvimento de fatores de correção de tunelamento multidimensionais foram fundamentais para a descrição mais acurada deste parâmetro. Um importante método proposto para empregar esses fatores, foi o tunelamento de pequena curvatura (*Small-Curvature Tunneling* - SCT), desenvolvido por Thrular e colaboradores [87]. Uma expressão para essa correção pode ser dada em função da probabilidade de tunelamento de pequena curvatura  $P^{\text{SCT}}(E)$  para as energias abaixo do máximo na curva de energia potencial do estado fundamental ( $V_{\text{a}}^{\text{G}}$ ) por:

$$k^{\text{SCT}}(T) = \frac{1}{k_{\text{b}}T} e^{\frac{V_{\text{a}}^{\text{G}}}{k_{\text{b}}T}} \int_0^{\infty} dE P^{\text{SCT}}(E) e^{-\frac{E}{k_{\text{b}}T}} \quad (2.66)$$

em que  $V_{\text{a}}^{\text{G}}$  é a energia potencial vibracional adiabática para o estado fundamental, dada em função do potencial do caminho de energia mínima e da soma das energias vibracionais ortogonais do ponto-zero,  $\varepsilon^{\text{G}}(s)$ , por:

$$V_{\text{a}}^{\text{G}} = V_{\text{MEP}}(s) + \varepsilon^{\text{G}}(s) \quad (2.67)$$

A combinação do coeficiente de transmissão SCT, juntamente com a teoria do estado de transição variacional fornece valores mais precisos para a constante de velocidade através da expressão:

$$k^{\text{CVT/SCT}}(T) = K^{\text{SCT}}(T)k^{\text{CVT}}(T) \quad (2.68)$$

A introdução de efeitos não dinâmicos, como o tunelamento quântico na constante de velocidade térmica, é tido como fundamental, principalmente a baixas temperaturas.

# Capítulo 3

## Detalhes Computacionais

Como apresentado anteriormente no Capítulo 1, o objetivo dessa dissertação de mestrado é estudar as reações de abstração de hidrogênio do metanoato de metila pelo radical OH. Dessa forma, neste capítulo serão apresentados os procedimentos computacionais empregados para a realização deste estudo, bem como, a apresentação pacotes de programas utilizados.

### 3.1 Metodologia de Estrutura Eletrônica

Inicialmente, faz-se necessário determinar as estruturas dos mínimos de energia para as moléculas dos reagentes, produtos, bem como para os estados de transição de cada reação química. Para isso, foram realizados cálculos de otimização de geometria e determinação das frequências vibracionais harmônicas para todos os pontos estacionários gerados pelas reações (R1) e (R2). Estas determinações estruturais foram realizadas utilizando com o pacote de programas Gaussian09 [88], utilizando o funcional da densidade M06-2X [77] juntamente com o conjunto de bases maug-cc-pVTZ [57].

Em seguida, com os resultados obtidos na otimização de geometria, foi realizado a construção de um *benchmark* para avaliação do desempenho de diversos funcionais e conjuntos de bases frente a abordagem altamente correlacionada CCSD(T)-F12. Para isso, cálculos *single-point* foram realizados para uma série de funcionais e conjuntos de bases escolhidos, como mostra a Tabela 3.1.



Tabela 3.1: Lista de funcionais e conjunto de bases escolhidos para construção do *benchmark*.

Funcional	Conjuntos de Bases
B3LYP <sup>a</sup>	6-31+G(d,p) <sup>e</sup>
BB1K <sup>b</sup>	MG3S <sup>f</sup>
MPWB1K <sup>c</sup>	aug-cc-pVTZ <sup>g</sup>
M06-2X <sup>d</sup>	maug-cc-pVTZ <sup>h</sup>

<sup>a</sup>ref. [74], <sup>b</sup>ref. [75], <sup>c</sup>ref. [76], <sup>d</sup>ref. [77], <sup>e</sup>ref. [53]  
<sup>f</sup>ref. [54], <sup>g</sup>ref. [55], <sup>h</sup>ref. [57]

O *Benchmark* foi construído avaliando-se o desempenho dessas abordagens através dos resultados obtidos nos cálculos de altura de barreira ( $V_f^\ddagger$ ) e energia de reação ( $\Delta E$ ) direta para (R1) e (R2). Em seguida, foi determinado o erro absoluto médio (*Mean Absolute Error* - MAE) para cada par funcional/conjunto de base proposto na Tabela 3.1, de acordo a expressão:

$$\text{MAE} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (3.1)$$

em que  $x_i$  são os valores de altura de barreira e energia de reação de cada conjunto e  $\bar{x}$  é o valor de referência, que neste trabalho foi obtido como o valor obtido pelo nível de teoria CCSD(T)-F12a/CBS. Para determinação do valor de referência, foi empregado cálculos de estrutura eletrônica nos níveis CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVDZ e CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ utilizando o pacote de programas Molpro 2010 [89], seguido de uma extrapolação para o limite de base completa, pela expressão da potência inversa descrito pela Equação (2.34).

## 3.2 Metodologia de Cinética Química e Dinâmica Química

No âmbito da cinética e dinâmica química, foram determinados os valores do potencial dos caminhos de energia mínima ( $V_{MEP}$ ) na coordenada reacional, para as reações (R1) e (R2), utilizando a teoria do estado de transição (TST) e, a teoria do estado de transição variacional canônica (CVT), para um intervalo de caminho de reação de -1,5 a 1,5 Å. O algoritmo de Page-McIver [90] foi empregado com um passo de 0,005 Å, a Hessiana estimada a cada 9 passos, e a massa reduzida foi assumida como 1 u.m.a.. A faixa de temperatura escolhida foi de 233-2500K. As contribuições dos efeitos de tunelamento foram consideradas pela aproximação de pequena curvatura (SCT). Por fim, os resultados encontrados serão comparados frente aos valores teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

Todos os cálculos de cinética e dinâmica química foram realizados com uso do programa Polyrate 17-C [91], juntamente com o programa Gaussrate 17-B [92], que realiza a interface entre o Polyrate e o Gaussian.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

### 4.1 *Benchmark*

Para o estudo cinético de uma reação química, faz-se necessário a determinação acurada das estruturas de mínima energia para cada espécie, para posteriormente realização do estudo do caminho reacional e determinação dos parâmetros cinéticos. Inicialmente, neste trabalho, foi realizado uma exaustiva busca pelos pontos estacionários gerados pelas reações (R1) e (R2).

Para essa determinação, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ para a otimização da geometria e obtenção das frequências vibracionais harmônicas. Os parâmetros estruturais determinados neste estudo estão em boa concordância com os obtidos anteriormente por Tan *et al.* no nível de teoria B3LYP/cc-pVTZ e M06-2X/cc-pVTZ [35], e também por Wu *et al.* no nível de teoria M06-2X/ma-TZVP [37].

Para validar a metodologia a ser utilizada nos cálculos de cinética e dinâmica química, faz-se necessário a construção de um *benchmark* de desempenho energético. utilizando vários métodos de DFT, juntamente a diferentes conjuntos de bases disponíveis, através de cálculos *single-point* utilizando as geometrias otimizadas na etapa anterior. Além do método utilizado anteriormente, M06-2X/maug-cc-pVTZ, também foram utilizados outras aproximações, como sugeridos na Seção 3.1 do Capítulo 3.

Tabela 4.1: Altura de barreira clássica ( $V_f^\ddagger$ ), energia de reação ( $\Delta E$ ) e erro absoluto médio (MAE), em kcal.mol<sup>-1</sup>, para as reações (R1) e (R2) (valores obtidos com as geometrias otimizadas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ).

Método	(R1)		(R2)		MAE
	$V_f^\ddagger$	$\Delta E$	$V_f^\ddagger$	$\Delta E$	
CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVDZ	2,44	-17,42	3,05	-19,19	–
CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ	2,33	-17,70	3,01	-19,35	–
CCSD(T)-F12a/CBS	2,29	-17,80	3,00	-19,40	–
M06-2X/maug-cc-pVTZ	1,27	-17,71	2,40	-18,57	0,64
M06-2X/aug-cc-pVTZ	1,14	-17,83	2,25	-18,73	0,65
M06-2X/MG3S	1,28	-17,45	2,37	-18,36	0,76
MPWB1K/aug-cc-pVTZ	2,32	-16,15	2,71	-17,22	1,04
BB1K/aug-cc-pVTZ	2,89	-16,26	3,04	-17,40	1,04
BB1K/MG3S	2,75	-16,29	2,98	-17,23	1,05
MPWB1K/maug-cc-pVTZ	2,39	-16,05	2,78	-17,08	1,10
MPWB1K/MG3S	2,16	-16,14	2,63	-17,03	1,13
BB1K/maug-cc-pVTZ	2,95	-16,17	3,11	-17,27	1,13
M06-2X/6-31+G(d,p)	1,13	-15,91	2,44	-16,68	1,58
MPWB1K/6-31+G(d,p)	2,14	-14,63	2,88	-15,53	1,83
BB1K/6-31+G(d,p)	2,72	-14,73	3,22	-15,71	1,85
B3LYP/maug-cc-pVTZ	-0,90	-18,09	-2,21	-19,00	2,27
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-0,91	-18,23	-2,27	-19,16	2,28
B3LYP/MG3S	-1,02	-18,14	-2,32	-18,97	2,35
B3LYP/6-31+G(d,p)	-1,33	-16,51	-2,25	-12,27	3,07

O desempenho de cada nível de teoria foi avaliado frente ao resultado obtido pelo método *ab initio* CCSD(T)-F12a/CBS. A Tabela 4.1 apresenta os valores de altura de barreira clássica e energia de reação para ambas reações, obtidas para cada uma das combinações dos pares DFT/base propostos. Os valores de erro médio (MAE) para cada conjunto também estão listados na Tabela 4.1. Podemos observar claramente que o nível

de teoria que mostrou melhor desempenho, ou seja, menor valor de erro absoluto médio, foi o M06-2X/maug-cc-pVTZ, com valor de MAE de 0,64 kcal.mol<sup>-1</sup>. Deste modo, este nível de teoria foi o escolhido para realização dos cálculos de cinética e dinâmica química.

## 4.2 Estruturas e Frequências Vibracionais

Uma vez escolhido o método de estrutura eletrônica a ser utilizado através do *benchmark* realizado na seção anterior, devemos avaliar estrutura e as frequências vibracionais harmônicas das espécies envolvidas nas reações (R1) e (R2). Como esta aproximação foi a mesma utilizada para numa primeira aproximação, não foi necessário realizar um novo procedimento de otimização de geometria. A Figura 4.1 traz detalhadamente os parâmetros estruturais para os reagentes, produtos e estados de transição gerados pelas reações (R1) e (R2).

Nas Tabelas A.1 - A.7 da seção apêndice deste trabalho encontra-se as geometrias de equilíbrio em coordenadas cartesianas, juntamente a seu valor de energia M06-2X/maug-cc-pVTZ, bem como os valores para frequências vibracionais harmônicas para todas as espécies.

Analisando a estrutura do estado de transição TS1, pode-se notar que a ligação C4-H5, a que participa da quebra da ligação durante a reação, possui comprimento de 1,192 Å. Este valor subestima o valor B3LYP/cc-pVTZ encontrado por Tan e colaboradores (1,206 Å) [35]. Por outro lado, este parâmetro encontra-se em concordância com a descrição no nível de teoria M06-2X/ma-TZVP previsto por Wu e colaboradores [37]. Já o ângulo  $\angle$ C4-H5-O9 previsto por este trabalho foi de 163,9°, este valor subestima em 3,5° o determinado por Tan e colaboradores e, superestima em 0,6° o descrito por Wu e colaboradores.

Analogamente, para o estado de transição TS2, pode-se notar que a ligação que participa da quebra da ligação durante a reação, C2-H8, possui comprimento de 1,170 Å. Este valor superestima em 0,004 Å o valor a nível de teoria M06-2X/cc-pVTZ descrito por Tan e colaboradores [35] e, em 0,003 Å o descrito por Wu e colaboradores, pelo nível M06-2X/ma-TZVP [37]. Já o ângulo  $\angle$ C2-H8-O9 descrito neste estudo foi de 158,9°. Este valor superestima o determinado por Tan e colaboradores em cerca de 1,9°, e em 0,5°

o descrito por Wu e colaboradores.

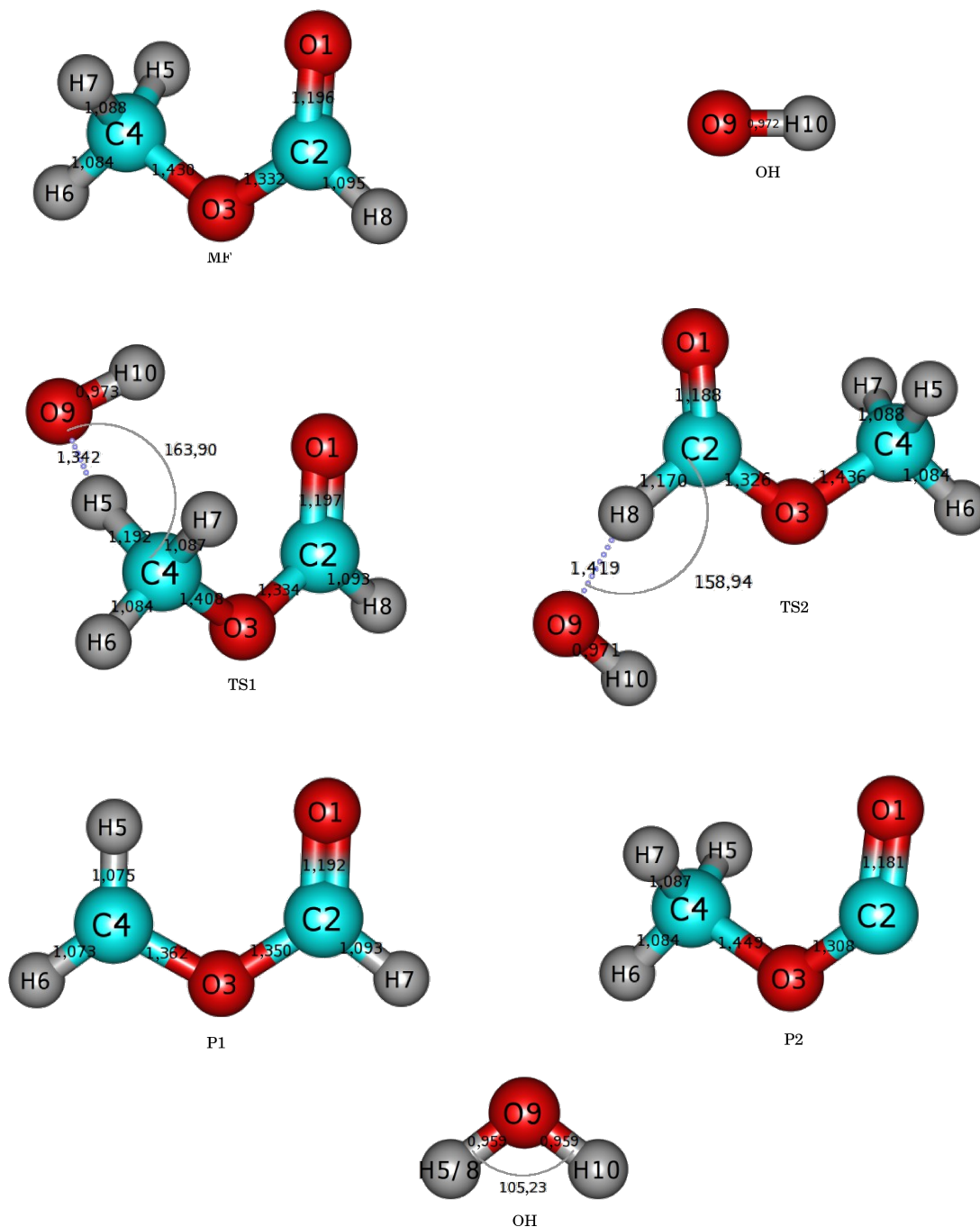


Figura 4.1: Geometria de equilíbrio para os confôrmeros mais estáveis para as espécies envolvidas nas reações de abstração de hidrogênio do formiato de metila pelo radical OH obtidas no nível de teoria M06-2x/maug-cc-pVTZ. Os comprimentos de cada ligação são descritos em angstroms (Å) e os ângulos entre as ligações em graus

Dentre as frequências vibracionais harmônicas para os estados de transição, os resultados no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ mostraram valores de frequências imaginária de  $1209,3i \text{ cm}^{-1}$  para o TS1 e  $752,3i \text{ cm}^{-1}$  para o TS2. A presença de uma única

frequência imaginária em cada estado de transição comprova a natureza desses pontos estacionários como sendo um ponto de sela primário.

### 4.3 Energética dos Caminhos (R1) e (R2)

Com os valores de energia das espécies envolvidas pela seção anterior e, demonstrados no apêndice deste trabalho, podemos construir um perfil energético representando as alturas de barreira clássica ( $V^\ddagger$ ) e energias de reação ( $\Delta E$ ) para as reações (R1) e (R2). Esses valores são apresentados pela Figura 4.2. Podemos observar que (R1) possui altura de barreira menor que (R2). Os valores de alturas de barreira clássica foram de 1,3 e 2,4 kcal.mol<sup>-1</sup> para as reações (R1) e (R2), respectivamente. Para as energias de reação, foram encontrados os valores de -17,7 kcal.mol<sup>-1</sup> e -18,5 kcal.mol<sup>-1</sup> para as reações (R1) e (R2), respectivamente. O fato do valor de altura de barreira encontrado para a reação 1 ser menor que o determinado para a reação 2 pode ser explicado pela estabilização por um anel de sete membros na espécie TS1, como podemos observar por sua estrutura na Figura 4.1.

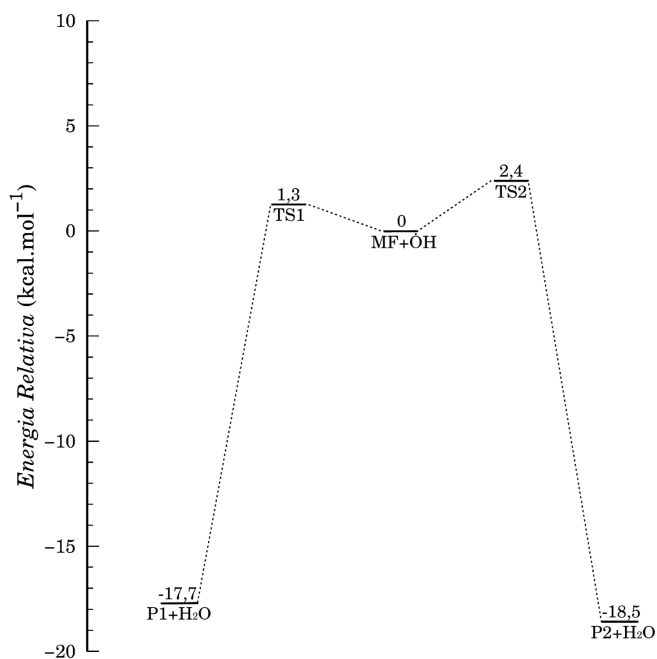


Figura 4.2: Perfil energético para as reações (R1) e (R2) obtidos no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ.

Com a inclusão da energia do ponto zero (*zero-point energy* - ZPE) dos reagentes e estados de transição à barreira clássica, pode-se determinar as energias para o estado de transição a 0 K ( $\Delta V_a^{\ddagger,G}$ ). Dessa forma, para as reações (R1) e (R2), os valores encontrados foram de 0,2 e 1,2 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivamente, como ilustra a Figura 4.3. Comparativamente, para R1, o valor encontrado difere de 3,3 kcal.mol<sup>-1</sup> do encontrado por Tan e colaboradores, utilizando MRSDCI+DS(MRACPF)/cc-pV $\infty$ Z//B3LYP(M06-2X)/cc-pVTZ [35]. Entretanto, em comparação ao estudo realizado por Wu e colaboradores, o valor encontrado neste trabalho subestima em apenas 0,6 kcal.mol<sup>-1</sup> o seu resultado M06-2X/ma-TZVP [37]. Por sua vez, as determinações encontradas para as energias de ativação para o estado de transição a 0 K da reação 2, subestimam a determinada no estudo de Tan e colaboradores em cerca de 2,8 kcal.mol<sup>-1</sup> e, em apenas 0,2 kcal.mol<sup>-1</sup> a determinada por Wu e colaboradores.

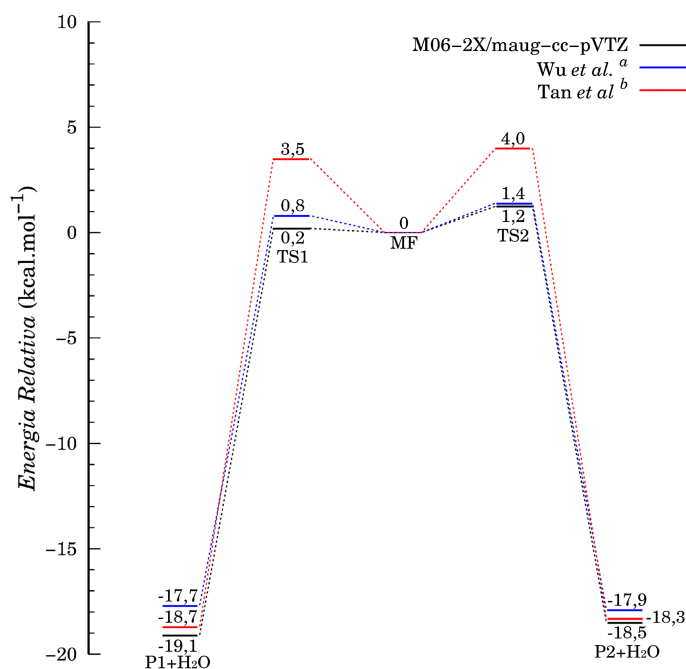


Figura 4.3: Perfil energético (com inclusão da energia do ponto zero) para as reações (R1) e (R2) obtidas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. A energia relativa aos reagentes é representada em kcal.mol<sup>-1</sup>. Os valores obtidos por Tan *et al.* e Wu *et al.* também são representados.

A entalpia de reação de reação a 0 K ( $\Delta_r H^{\circ}_0$ ), pode ser obtida a partir da soma da energia de reação com a energia do ponto zero dos reagentes e produtos. Para (R1), estes valores subestimaram em 0,4 kcal.mol<sup>-1</sup> o descrito no estudo de Tan e colaboradores [35]



e, em  $1,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , o valor obtido por Wu e colaboradores [37]. Para a reação (R2), por sua vez, foi encontrado valores que subestimam em  $0,2$  e  $0,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  do valor obtidos nos mesmos estudos, respectivamente.

## 4.4 Cinética e Dinâmica Química

Diante de todas as estruturas de mínimos das espécies envolvidas nas reações, as constantes de velocidade térmica neste trabalho foram computadas utilizando o nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ através do programa Polyrate 17-C [91] e, da interface de comunicação Gaussrate 17-B [92]. As curvas de energia potencial para os caminhos de energia mínima das reações (R1) e (R2) estão ilustradas na Figura 4.4. Podemos observar claramente a localização do estado de transição em  $s = 0$ , como previsto pela teoria do estado de transição clássica.

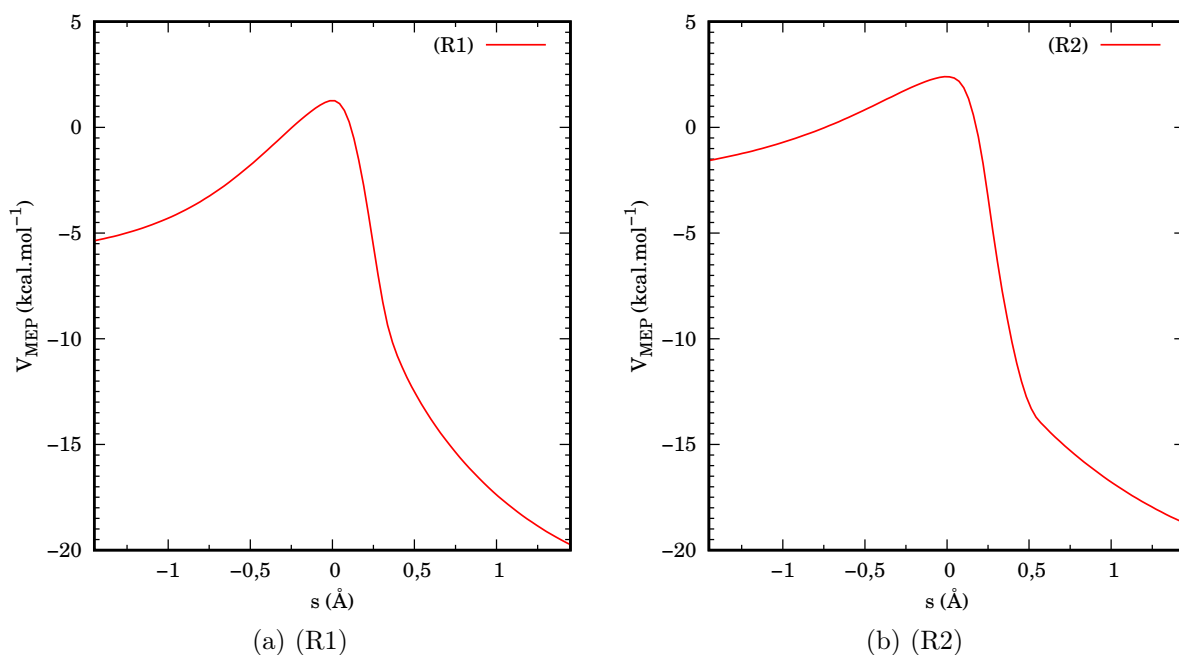


Figura 4.4: Caminho de energia mínima ( $V_{\text{MEP}}$ , em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ), em função da coordenada de reação  $s$  (em Å), obtidos no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ.

A Figura 4.5 demonstra as curvas de energia potencial adiabático para as reações (R1) e (R2). É importante notar que, o estado de transição variacional encontra-se em  $s = -0,090 \text{ Å}$  para a reação (R1), e em  $s = -0,225 \text{ Å}$  (R2), ou seja, em ambos os casos

deslocado para a região mais próximas dos reagentes.

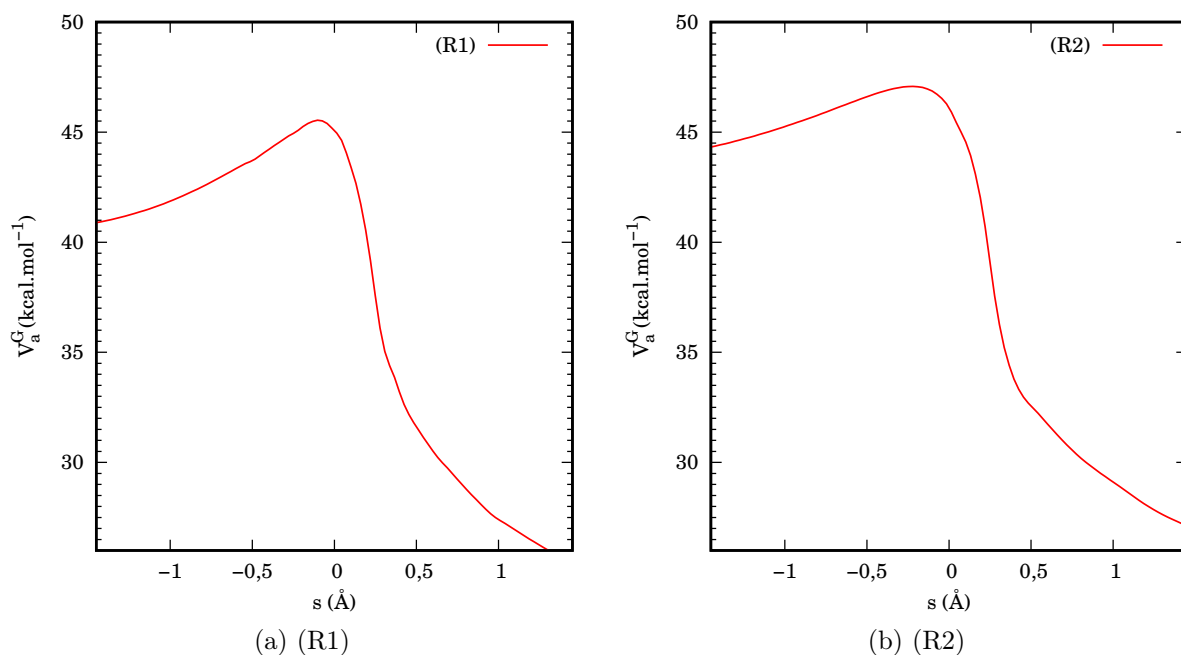


Figura 4.5: Caminho de energia potencial adiabática ( $V_a^G$ , em kcal.mol<sup>-1</sup>), em função da coordenada de reação  $s$  (em Å), obtidos no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ.

A Figura 4.6 ilustra o gráfico de Arrhenius para as constantes de velocidades térmica para as reações (R1) e (R2), no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. Os valores para as constantes computadas estão listados na Tabela 4.2. Para a reação (R1), podemos notar que, as constantes TST e CVT mostraram pouco desvio entre si, devido ao fato da superfície divisora do estado de transição variacional estar localizada relativamente próxima do estado de transição convencional, como demonstrado pela Figura 4.5. A temperatura ambiente (298 K), a constante TST obtida foi de  $2,27 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>molécula<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, enquanto a constante CVT determinada foi de  $1,59 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>molécula<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Também é possível observar que, com o aumento da temperatura, essas constantes convergem para o mesmo valor, e que acima de 965 K podemos considerar que as constantes TST e CVT são praticamente iguais.

Observando os valores de constantes de velocidade térmica determinados para a reação (R2) no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ, nota-se um comportamento diferente da anterior. Para (R2), os valores das constantes TST e CVT mostram maior desvio entre si. A temperatura ambiente, a constante TST apresenta valor de  $1,49 \times 10^{-13}$

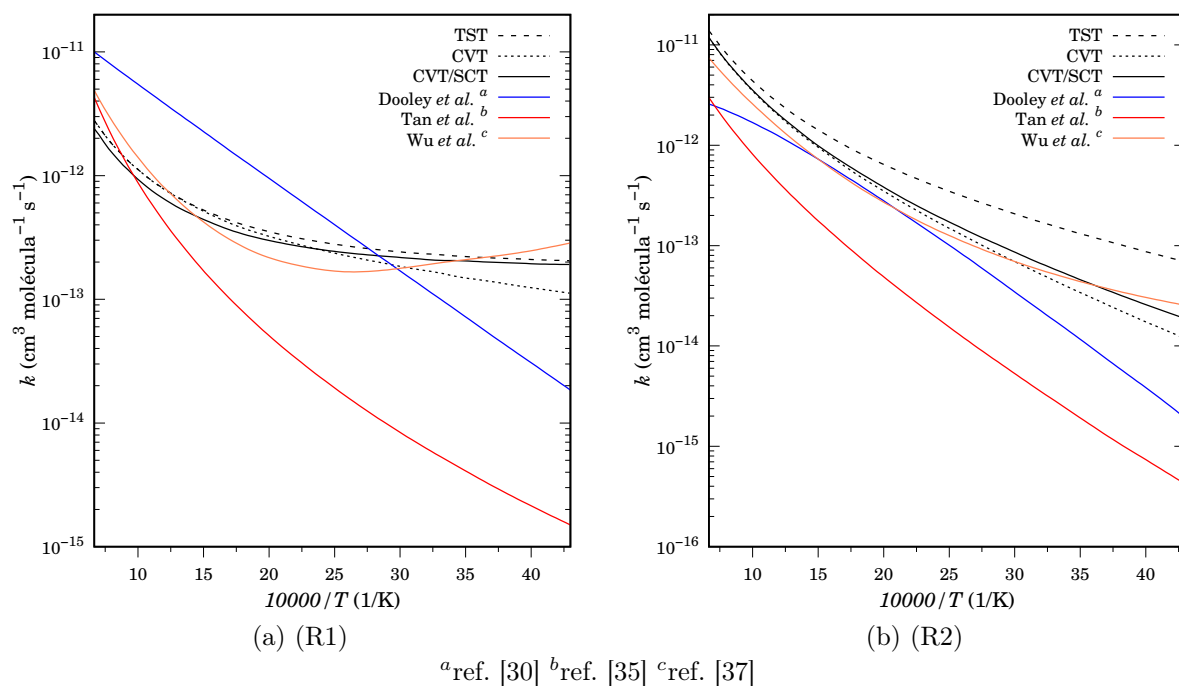


Figura 4.6: Constantes de velocidade térmica para (R1) e (R2) computadas por diversas abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. Dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura também são mostrados.

$\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , e  $4,16 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  pela abordagem CVT. Este desvio refere-se a um maior distanciamento entre a superfície divisora do estado de transição variacional e o estado de transição clássico. Assim como para (R1), os valores para  $k(T)$  obtidos nas abordagens TST e CVT convergem para o mesmo valor em altas temperaturas.

Também é importante destacar que, com a adição da correção de tunelamento de pequena curvatura, as constantes de velocidade térmica obtidas para a reação (R1), superestimaram as constantes TST e superestimaram as constantes CVT em temperaturas abaixo de 400 K. A partir desta temperatura, observa-se que as constantes CVT/SCT obtidas foram sempre inferiores às demais. Para a reação (R2), por sua vez, as constantes de velocidade térmica CVT/SCT mostraram ser sempre inferiores as constantes TST e superiores as constantes CVT, obtidas para toda a faixa de temperatura estudada.

Além disso, também podemos observar pela Figura 4.6, que as constantes de velocidade térmica para as reações (R1) e (R2) obtidas neste trabalho mostraram diferença significativa em relação as obtidas no mecanismo de combustão proposto por Dooley e

Tabela 4.2: Valores para a constante de velocidade térmica (em  $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) obtidas por diferentes abordagens cinéticas, no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ para (R1) e (R2) (valores na potência de base 10 entre parênteses).

$T(K)$	(R1)			(R2)		
	$k^{\text{TST}}$	$k^{\text{CVT}}$	$k^{\text{CVT/SCT}}$	$k^{\text{TST}}$	$k^{\text{CVT}}$	$k^{\text{CVT/SCT}}$
233	2,05(-13)	1,12(-13)	1,91(-13)	6,94(-14)	1,19(-14)	1,89(-14)
250	2,10(-13)	1,24(-13)	1,94(-13)	8,71(-14)	1,74(-14)	2,58(-14)
253	2,11(-13)	1,26(-13)	1,95(-13)	9,05(-14)	1,85(-14)	2,72(-14)
273	2,17(-13)	1,41(-13)	2,00(-13)	1,15(-13)	2,73(-14)	3,78(-14)
296	2,26(-13)	1,57(-13)	2,06(-13)	1,46(-13)	4,03(-14)	5,31(-14)
298	2,27(-13)	1,59(-13)	2,06(-13)	1,49(-13)	4,16(-14)	5,46(-14)
323	2,37(-13)	1,77(-13)	2,14(-13)	1,89(-13)	6,02(-14)	7,57(-14)
348	2,49(-13)	1,96(-13)	2,23(-13)	2,35(-13)	8,35(-14)	1,02(-13)
372	2,62(-13)	2,14(-13)	2,32(-13)	2,84(-13)	1,11(-13)	1,31(-13)
400	2,79(-13)	2,36(-13)	2,44(-13)	3,48(-13)	1,49(-13)	1,72(-13)
500	3,52(-13)	3,23(-13)	2,99(-13)	6,44(-13)	3,49(-13)	3,82(-13)
600	4,48(-13)	4,27(-13)	3,75(-13)	1,06(-12)	6,66(-13)	7,06(-13)
700	5,71(-13)	5,63(-13)	4,78(-13)	1,62(-12)	1,12(-12)	1,16(-12)
800	7,21(-13)	7,16(-13)	5,98(-13)	2,34(-12)	1,72(-12)	1,78(-12)
880	8,63(-13)	8,60(-13)	7,16(-13)	3,06(-12)	2,33(-12)	2,39(-12)
900	9,02(-13)	9,00(-13)	7,48(-13)	3,25(-12)	2,50(-12)	2,56(-12)
904	9,10(-13)	9,08(-13)	7,55(-13)	3,29(-12)	2,54(-12)	2,59(-12)
913	9,28(-13)	9,26(-13)	7,70(-13)	3,39(-12)	2,62(-12)	2,67(-12)
965	1,04(-12)	1,04(-12)	8,63(-13)	3,96(-12)	3,11(-12)	3,17(-12)
1000	1,12(-12)	1,12(-12)	9,30(-13)	4,37(-12)	3,47(-12)	3,53(-12)
1024	1,17(-12)	1,17(-12)	9,79(-13)	4,67(-12)	3,73(-12)	3,79(-12)
1060	1,26(-12)	1,26(-12)	1,06(-12)	5,15(-12)	4,15(-12)	4,21(-12)
1114	1,40(-12)	1,40(-12)	1,18(-12)	5,92(-12)	4,82(-12)	4,89(-12)
1124	1,43(-12)	1,43(-12)	1,20(-12)	6,08(-12)	4,96(-12)	5,02(-12)
1168	1,56(-12)	1,56(-12)	1,31(-12)	6,77(-12)	5,56(-12)	5,63(-12)
1229	1,74(-12)	1,74(-12)	1,48(-12)	7,82(-12)	6,48(-12)	6,55(-12)
1264	1,86(-12)	1,86(-12)	1,58(-12)	8,47(-12)	7,05(-12)	7,12(-12)
1289	1,94(-12)	1,94(-12)	1,65(-12)	8,95(-12)	7,48(-12)	7,55(-12)
1315	2,03(-12)	2,03(-12)	1,73(-12)	9,48(-12)	7,93(-12)	8,01(-12)
1337	2,11(-12)	2,11(-12)	1,80(-12)	9,93(-12)	8,33(-12)	8,41(-12)
1344	2,14(-12)	2,14(-12)	1,83(-12)	1,01(-11)	8,46(-12)	8,54(-12)
1500	2,77(-12)	2,77(-12)	2,39(-12)	1,38(-11)	1,17(-11)	1,18(-11)
2000	5,58(-12)	5,57(-12)	4,95(-12)	3,11(-11)	2,69(-11)	2,70(-11)
2500	9,78(-12)	9,76(-12)	8,84(-12)	5,82(-11)	5,04(-11)	5,06(-11)

colaboradores [30]. As constantes de velocidade deste estudo também mostraram-se em discordância com os valores teóricos de Tan *et al.* [35]. Por outro lado, relativamente ao trabalho de Wu e colaboradores, as constantes obtidas neste caso mostraram-se em excelente concordância [37].

Numa etapa seguinte, foi possível obter a constante total no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ para a reação de abstração de hidrogênio do formiato de metila pelo radical OH, através de uma soma entre as constantes da reação (R1) e (R2). Os valores determinados para estas constantes obtidas estão ilustrados pela Figura 4.7 e listados na Tabela 4.3.

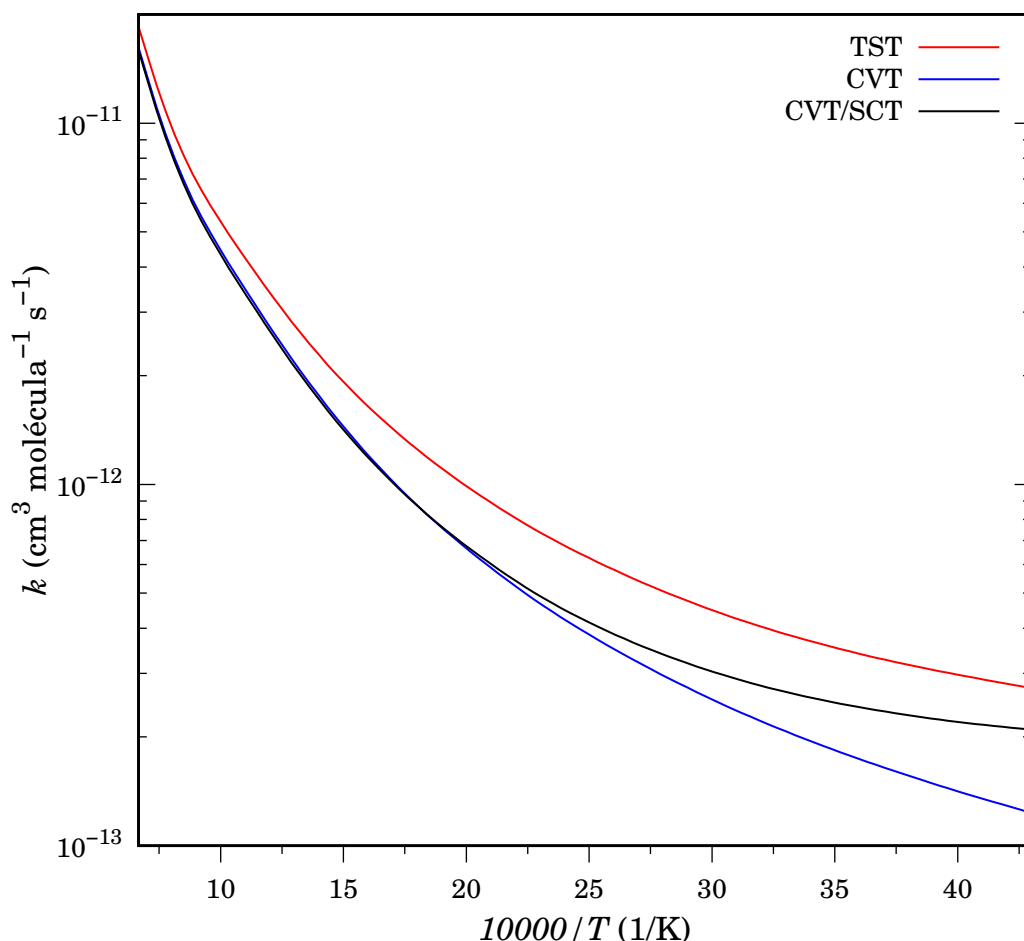


Figura 4.7: Constantes de velocidade térmica calculadas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ obtidos pelas abordagens TST, CVT e CVT/SCT.

Avaliando o comportamento apresentado pela Figura 4.7, é possível observar que as constantes TST superestimam as obtidas pelas abordagens CVT e CVT/SCT. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que a teoria do estado de transição clássica

Tabela 4.3: Valores para a constante de velocidade térmica totais (em  $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) obtidas por diferentes abordagens cinéticas, no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ (valores na potência de base 10 entre parênteses).

$T(K)$	$k^{\text{TST}}$	$k^{\text{CVT}}$	$k^{\text{CVT/SCT}}$
233	2,74(-13)	1,24(-13)	2,10(-13)
250	2,97(-13)	1,41(-13)	2,20(-13)
253	3,02(-13)	1,45(-13)	2,22(-13)
273	3,32(-13)	1,68(-13)	2,38(-13)
296	3,72(-13)	1,97(-13)	2,59(-13)
298	3,76(-13)	2,01(-13)	2,61(-13)
323	4,26(-13)	2,37(-13)	2,90(-13)
348	4,84(-13)	2,80(-13)	3,25(-13)
372	5,46(-13)	3,25(-13)	3,63(-13)
400	6,27(-13)	3,85(-13)	4,16(-13)
500	9,96(-13)	6,72(-13)	6,81(-13)
600	1,51(-12)	1,09(-12)	1,08(-12)
700	2,19(-12)	1,68(-12)	1,64(-12)
800	3,06(-12)	2,44(-12)	2,38(-12)
880	3,92(-12)	3,19(-12)	3,11(-12)
900	4,15(-12)	3,40(-12)	3,31(-12)
904	4,20(-12)	3,45(-12)	3,35(-12)
913	4,32(-12)	3,55(-12)	3,44(-12)
965	5,00(-12)	4,15(-12)	4,03(-12)
1000	5,49(-12)	4,59(-12)	4,46(-12)
1024	5,84(-12)	4,90(-12)	4,77(-12)
1060	6,41(-12)	5,41(-12)	5,27(-12)
1114	7,32(-12)	6,22(-12)	6,07(-12)
1124	7,51(-12)	6,39(-12)	6,22(-12)
1168	8,33(-12)	7,12(-12)	6,94(-12)
1229	9,56(-12)	8,22(-12)	8,03(-12)
1264	1,03(-11)	8,91(-12)	8,70(-12)
1289	1,09(-11)	9,42(-12)	9,20(-12)
1315	1,15(-11)	9,96(-12)	9,74(-12)
1337	1,20(-11)	1,04(-11)	1,02(-11)
1344	1,22(-11)	1,06(-11)	1,04(-11)
1500	1,66(-11)	1,45(-11)	1,42(-11)
2000	3,67(-11)	3,25(-11)	3,20(-11)
2500	6,80(-11)	6,02(-11)	5,94(-11)

pode contabilizar mais de uma vez a passagem de uma mesma espécie pela superfície divisora do estado de transição. Com a adição do efeito quântico de tunelamento de pequena curvatura, foi observado que, a altas temperaturas, as constantes CVT/SCT são praticamente iguais as CVT. Já a baixas temperaturas, a adição dos efeitos quânticos mostram ser de fundamental importância, pois acima de 500 K as constante CVT e CVT/SCT obtidas são aproximadamente iguais. Este fato, demonstra que em temperaturas mais baixas a probabilidade das moléculas dos reagentes sofrerem processo de tunelamento através da barreira de potencial para os produtos é maior, quando comparado a altas temperaturas.

Em seguida, foi possível comparar os resultados determinados para constante CVT/SCT com os valores determinados experimentalmente disponíveis na literatura. A Tabela 4.4 demonstra essa comparação a baixas temperaturas (233-372 K). Através da relação  $k^{\text{CVT/SCT}}/k^{\text{EXP}}$ , que representa a razão entre a constante total determinada neste estudo com os valores experimentais. Podemos observar claramente que, as constantes CVT/SCT estão na mesma ordem de grandeza das obtidas experimentalmente. Podemos também notar que, o fator  $k^{\text{CVT/SCT}}/k^{\text{EXP}}$  mostrou variação entre 1,14 e 1,63 neste intervalo de temperaturas. Dessa forma, podemos dizer que, os valores encontrados neste estudo, a baixas temperaturas, mostraram boa concordância com os experimentais. Como estes fatores mostraram-se sempre superiores a 1, tem-se que as constantes CVT/SCT superestimaram as experimentais. Também é importante destacar que na temperatura de 296 K, a constante CVT/SCT obtidas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ foi de  $2,59 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , enquanto da determinada experimentalmente por Wallington e colaboradores através de de experimentos de fotólise por flash foi de  $2,27 \pm 0,34 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [31], estando dentro da margem de erro experimental. O desvio observado nesta faixa de temperaturas pode ser explicado pela formação de possíveis complexos estáveis entre as espécies reagentes, como demonstra o estudo de Wu e colaboradores [37].

Uma análise semelhante também pode ser feita para os valores das constante CVT/SCT disponíveis na literatura a altas temperaturas (880 - 1344 K). A Tabela 4.5 compila os valores determinados neste trabalho e, compara-os com os valores determinados no trabalho de Lam e colaboradores [36]. Nesta comparação os fatores  $k^{\text{CVT/SCT}}/k^{\text{EXP}}$  encontrados

variaram entre 0,69 e 1,07. De forma geral, os valores de constante térmica encontrados a altas temperaturas mostraram boa concordância com os experimentais, um pequeno desvio observado a temperaturas entre 880 e 1024 K pode ser explicado pela não inclusão de efeitos anarmônicos associados a modos vibracionais de torção, bem como a inclusão de múltiplos caminhos.

Tabela 4.4: Valores para a constante de velocidade térmica total (em  $\times 10^{-13}$   $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) obtidas por diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. Dados experimentais disponíveis na literatura também estão listados.

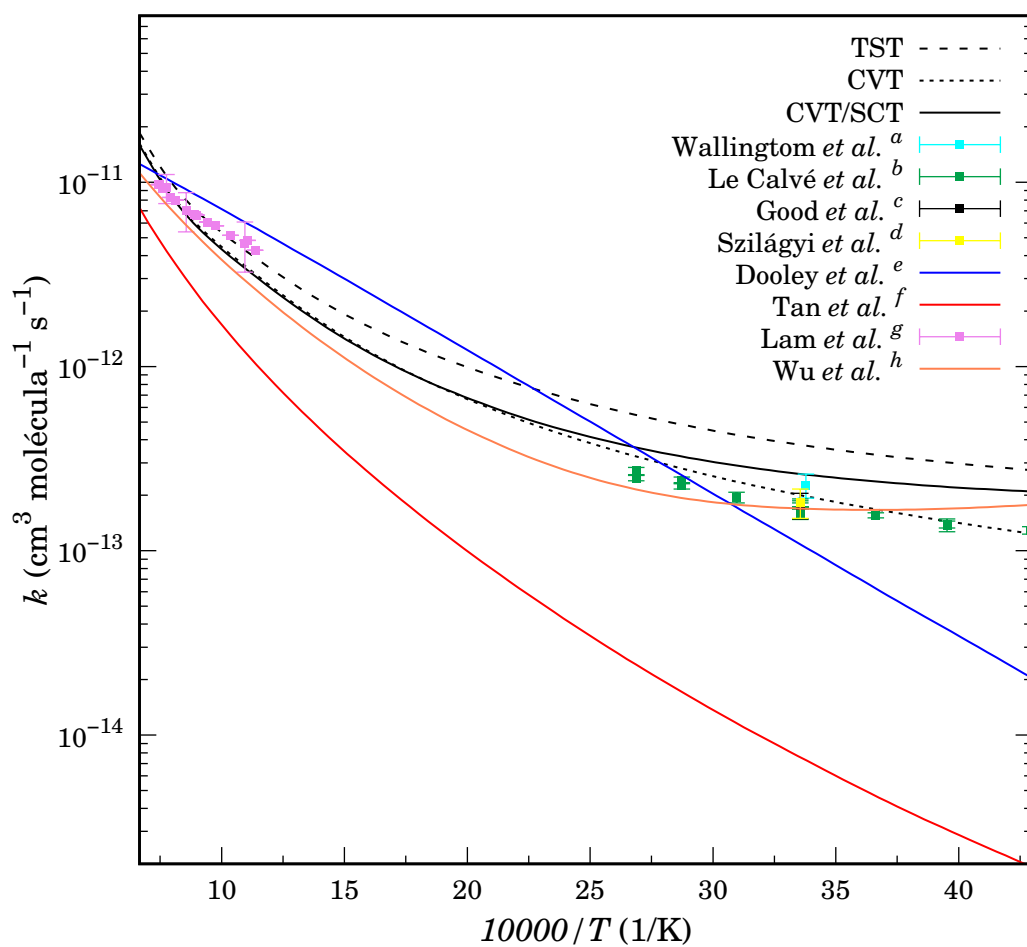
$T(K)$	$k^{\text{CVT/SCT}}$	Experimental				$k^{\text{CVT/SCT}}/k^{\text{EXP}}$
		Ref. [31]	Ref. [32]	Ref. [33]	Ref. [34]	
233	2,10		1,29±0,06			1,63
253	2,22		1,39±0,06			1,60
			1,38±0,11			1,61
273	2,38		1,56±0,05			1,53
296	2,59	2,27±0,34				1,14
298	2,61		1,80±0,07			1,45
			1,60±0,12			1,63
			1,82±0,09			1,43
			1,69±0,12			1,54
			1,75±0,07			1,49
				1,77±0,28		1,47
				1,83±0,83	1,43	
323	2,90		1,95±0,13			1,49
348	3,25		2,25±0,09			1,44
			2,41±0,12			1,35
372	3,63		2,48±0,08			1,46
			2,71±0,12			1,34



Tabela 4.5: Valores para a constante de velocidade térmica total (em  $\times 10^{-12}$   $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) obtidas por diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ. Dados experimentais disponíveis na literatura também estão listados.

$T(K)$	$k^{\text{CVT/SCT}}$	Exp. ref. [36]	$k^{\text{CVT/SCT}}/k^{\text{EXP}}$
880	3,11	4,27	0,73
904	3,35	4,83	0,69
913	3,44	4,66 $\pm$ 0,85	0,74
965	4,03	5,15	0,78
1024	4,77	5,81	0,82
1060	5,27	6,08	0,87
1114	6,07	6,63	0,91
1124	6,22	6,71	0,93
1168	6,94	7,07 $\pm$ 1,02	0,98
1229	8,03	7,99	1,00
1264	8,7	8,27	1,05
1289	9,2	9,33 $\pm$ 1,01	0,99
1315	9,74	9,3	1,05
1337	10,2	9,75	1,05
1344	10,4	9,71	1,07

A Figura 4.8 resume todos os resultados obtidos neste estudo para as constantes de velocidade total, comparando-as com os obtidos experimentalmente até o presente momento. Podemos destacar que, as deste estudo determinações exibiram melhor concordância com os dados experimentais, comparativamente a descrição teórica de Tan e colaboradores [35]. Os resultados desta investigação mostraram boa concordância com o trabalho desenvolvido por Wu e colaboradores. Entretanto, é importante destacar que, os resultados obtidos nesta descrição apresentaram melhor desempenho a altas temperaturas quando comparados aos dados estimados por Wu *et al.* [37]. A baixas temperatura as constantes computadas superestimaram as computada por estes autores, tendo em vista a inclusão dos complexos estáveis entre os reagentes.



<sup>a</sup>ref. [31] <sup>b</sup>ref. [32] <sup>c</sup>ref. [33] <sup>d</sup>ref. [34] <sup>e</sup>ref. [30] <sup>f</sup>ref. [35] <sup>g</sup>ref. [36] <sup>h</sup>ref. [37]

Figura 4.8: Gráfico de Arrhenius para constante térmica de velocidade calculadas por diferentes abordagens cinéticas no nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ com valores experimentais e teóricos disponíveis na literatura.

# Capítulo 5

## Considerações Finais

Neste trabalho, foram determinados os parâmetros estruturais, energéticos e espectroscópicos dos pontos estacionários gerados pela reação de abstração de hidrogênio do formiato de metila pelo radical OH. Com o objetivo de escolher o melhor nível de teoria para a descrição da cinética, foi construído um *benchmark* energético utilizando diferentes funcionais e conjuntos de bases, frente a valores acurados obtidos pela aproximação CCSD(T)-F12a/CBS. O conjunto que mostrou melhor desempenho, com o menor MAE, foi o nível de teoria M06-2X/maug-cc-pVTZ.

Numa segunda etapa, foi realizado o estudo cinético para as reações propostas. Foram determinadas as contantes para duas reações de abstração de hidrogênio através dos formalismos da Teoria do Estado de Transição Clássica (TST), Teoria do Estado de Transição Variacional (CVT) e também Teoria do Estado de Transição Variacional com Tunelamento de Pequena Curvatura (CVT/SCT). As constantes de velocidade CVT/SCT, estão em boa concordância com resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. A altas temperaturas, os valores de  $k(T)$  estão em excelente concordância com os resultados experimentais de Lam e colaboradores.

Como perspectiva futura, este estudo pretende incluir efeitos associados a anarmonicidade torcional, bem como a inclusão de múltiplas estruturas e múltiplos caminhos.

# Referências Bibliográficas

- [1] M. KREMER, *Quarterly Journal of Economics* , 681 (1993).
- [2] M. ROSER e E. ORTIZ-OSPINA, *Our World in Data* (2019), Disponível em: <https://ourworldindata.org/world-population-growth>. Visitado em: 20 de março de 2019.
- [3] IEA, Statistics: Global energy data at your fingertips, 2019, Disponível em: <https://iea.org/statistics/>. Visitado em: 20 de março de 2019.
- [4] ANP, Anuário Estatístico 2018, 2018, Disponível em: [http://anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario\\_2018.pdf](http://anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf). Atualizado em: 13 de Março de 2019. Visitado em: 20 de março de 2019.
- [5] SINDIPEÇAS, Relatório de Frota Circulante 2018, 2018, Disponível em: [https://sindipecas.org.br/sindinews/Economia/2018/R\\_Frota\\_Circulante\\_2018.pdf](https://sindipecas.org.br/sindinews/Economia/2018/R_Frota_Circulante_2018.pdf). Visitado em: 20 de março de 2019.
- [6] ACEA, ACEA Report: Vehicles in use Europe 2018, 2017, Disponível em: [https://acea.be/uploads/statistic\\_documents/ACEA\\_Report\\_Vehicles\\_in\\_use-Europe\\_2018.pdf](https://acea.be/uploads/statistic_documents/ACEA_Report_Vehicles_in_use-Europe_2018.pdf). Visitado em: 20 de março de 2019.
- [7] P. T. J. SCHEEPERS e R. P. BOS, *International Archive of Occupational and Environmental Health* **64**, 149 (1992).
- [8] G. P. BRASSEUR, J. J. ORLANDO e G. S. TYNDALL, *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Ed. Oxford, Oxford, 1999.
- [9] D. HUANG, H. ZHOU e L. LIN, *Energy Procedia* **16**, 1874 (2012).

- [10] C. B. GRANDA, L. ZHU e M. T. HOLTZAPPLE, *Environmentl Progress* **26**, 233 (2007).
- [11] A. DEMIRBAS, *Applied Energy* **86**, 108 (2009).
- [12] BRASIL, Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005., 2005, Brasília, DF, jan. 2005.  
Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm). Visitado em 25 de março de 2019.
- [13] BRASIL, Lei n. 13.033, de 24 de setembro de 2014., 2014, Brasília, DF, set. 2014.  
Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm). Visitado em 25 de março de 2019.
- [14] BRASIL, Lei n. 13.263, de 23 de março de 2016., 2016, Brasília, DF, mar. 2016.  
Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2015-2018/2016/Lei/L13263.htm#art1](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2015-2018/2016/Lei/L13263.htm#art1). Visitado em 25 de março de 2019.
- [15] S. FIROZ, *International Research Journal of Engineering and Technology* **4**, 530 (2017).
- [16] N. MIYAMOTO, H. OGAWA, T. ARIMA e K. MIYAKAWA, *SAE Technical Paper* (1996).
- [17] H. J. CURRAN, E. M. FISHER, P.-A. GLAUDE, N. M. MARINOV, W. J. PITZ, C. K. WESTBROOK, D. W. LAYTON, P. F. FLYNN, R. P. DURRETT, A. O. ZUR LOYE, O. C. AKINYEMI e F. L. DRYER, Detailed Chemical Kinetic Modeling of Diesel Combustion with Oxygenated Fuels, in *SAE Technical Paper*, SAE International, 2001.
- [18] T. KITAMURA, T. ITO, J. SENDA e H. FUJIMOTO, *International Journal of Engine Research* **3**, 223 (2002).
- [19] F. J. LIOTTA e D. M. MONTALVO, *SAE Technical Paper* (1993).
- [20] S. M. JAPAR, T. J. WALLINGTON, J. F. O. RICHERT e J. C. BALL, *International Journal of Chemical Kinetics* **22**, 1257 (1990).

- [21] M. JENKIN, G. HAYMAN, T. WALLINGTON, M. HURLEY, J. BALL, O. NIELSEN e T. ELLERMANN, *The Journal of Chemical Physics* **97**, 11712 (1993).
- [22] T. J. WALLINGTON, M. D. HURLEY, J. C. BALL e M. E. JENKIN, *Chemical Physics Letters* **211**, 41 (1993).
- [23] S. LANGER, E. LJUNGSTRÖM, T. ELLERMANN, O. NIELSEN e J. SEHESTED, *Chemical Physics Letters* **240**, 53 (1995).
- [24] J. SEHESTED, T. MØGELBERG, T. J. WALLINGTON, E. W. KAISER e O. J. NIELSEN, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 17218 (1996).
- [25] J. SEHESTED, K. SEHESTED, J. PLATZ, H. EGSGAARD e O. J. NIELSEN, *International Journal of Chemical Kinetics* **29**, 627 (1997).
- [26] C. A. DALY, J. M. SIMMIE, P. DAGAUT e M. CATHONNET, *Combustion and Flame* **125**, 1106 (2001).
- [27] A. SINHA e M. J. THOMSON, *International Research Journal of Engineering and Technology* **136**, 548 (2004).
- [28] I. LIU, N. W. CANT, J. H. BROMLY, F. J. BARNES, P. F. NELSON e B. S. HAYNES, *Chemosphere* **42**, 583 (2001).
- [29] D. A. GOOD e J. S. FRANCISCO, *The Journal of Physical Chemistry A* **104**, 1171 (2000).
- [30] S. DOOLEY, M. P. BURKE, M. CHAOS, Y. STEIN, F. L. DRYER, V. P. ZHUKOV, O. FINCH, J. M. SIMMIE e H. J. CURRAN, *International Journal of Chemical Kinetics* **42**, 527 (2010).
- [31] T. J. WALLINGTON, P. DAGAUT, R. LIU e M. J. KURYLO, *International Journal of Chemical Kinetics* **20**, 177 (1988).
- [32] S. L. CALVÉ, G. L. BRAS e A. MELLOUKI, *Journal of Physical Chemistry A* **101**, 5489 (1997).

- [33] D. A. GOOD, J. HANSON e J. S. FRANCISCO, *Journal of Physical Chemistry A* **103**, 10893 (1999).
- [34] I. SZILÁGYI, S. DÓBÉ, T. BÉRCES, F. MÁRTA e B. VISKOLCZ, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **218**, 479 (2004).
- [35] T. TAN, M. PAVONE, D. B. KRISILOFF e E. A. CARTER, *Journal of Physical Chemistry A* **116**, 8431 (2012).
- [36] K. Y. LAM, D. F. DAVIDSON e R. K. HANSON, *Journal of Physical Chemistry A* **116**, 12229–12241 (2012).
- [37] J. WU, H. NING, L. MA e W. REN, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 26190 (2018).
- [38] A. SZABO e N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Mineola, 1996.
- [39] D. A. MCQUARRIE e J. D. SIMON, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, Suasalito, 1997.
- [40] J. I. STEINFELD, J. S. FRANCISCO e W. L. HASE, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Editora Livraria da Física, Upper Saddle River, 1999.
- [41] I. N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, 5 edição, 1999.
- [42] J. D. M. VIANNA, S. CANUTO e A. FAZZIO, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [43] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 2006.
- [44] K. MORGON, N. H. e COUTINHO, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [45] D. A. MCQUARRIE, *Quantum Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 2 edição, 2007.

- [46] W. PAULI, *Physical Review* **58**, 716 (1940).
- [47] S. A. MONTE e E. VENTURA, *Química Nova* **34**, 527 (2011).
- [48] P. O. LÖWDIN, *Advances in Chemical Physics* **2**, 207 (1959).
- [49] C. C. J. ROOTHAAN, *Reviews of Modern Physics* **23**, 69 (1951).
- [50] N. H. MORGON e R. CUSTÓDIO, *Chemkeys* (2001), Disponível em: <http://chemkeys.com/br/2001/02/18/funcoes-de-base-o-ajuste-variacional/>.
- [51] S. F. BOYS, *Proceedings of The Royal Society A* **200**, 542 (1950).
- [52] W. J. HEHRE, R. DITCHFIELD e J. A. POPLE, *The Journal of Chemical Physics* **56**, 2257 (1972).
- [53] M. J. FRISCH, J. A. POPLE e J. S. BINKLEY, *The Journal of Chemical Physics* **80**, 3265 (1984).
- [54] B. J. LYNCH, Y. ZHAO e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 1384 (2004).
- [55] T. H. DUNNING-JR, *The Journal of Chemical Physics* **90**, 1007 (1989).
- [56] R. A. KENDALL, T. H. DUNNING-JR e R. J. HARRISON, *The Journal of Chemical Physics* **96**, 6796 (1992).
- [57] E. PAPAIAK, H. R. LEVERENTZ, J. ZHENG e D. G. TRUHLAR, *Journal of Chemical Theory and Computation* **5**, 1197 (2009).
- [58] E. PAPAIAK e D. G. TRUHLAR, *Journal of Chemical Theory and Computation* **6**, 597 (2010).
- [59] E. PAPAIAK, J. ZHENG, X. XU, H. R. LEVERENTZ e D. G. TRUHLAR, *Journal of Chemical Theory and Computation* **7**, 3027 (2011).
- [60] D. FELLER, *The Journal of Chemical Physics* **96**, 6104 (1992).



- [61] K. A. PETERSON, D. E. WOON e T. H. DUNNING-JR., *The Journal of Chemical Physics* **100**, 7410 (1994).
- [62] J. M. L. MARTIN, *Chemical Physics Letters* **259**, 669 (1996).
- [63] D. FELLER, K. A. PETERSON e J. G. HILL, *The Journal of Chemical Physics* **135**, 044102 (2011).
- [64] F. COESTER, *Nuclear Physics* **7**, 421 (1958).
- [65] H. KÜMMEL, K. H. LÜHRMANN e J. G. ZABOLITZKY, *Physics Reports* **36**, 1 (1978).
- [66] J. ČÍŽEK, *The Journal of Chemical Physics* **45** (1966).
- [67] J. ČÍŽEK, *Advances in Chemical Physics* **14**, 35 (1969).
- [68] T. B. ADLER, G. KNIZIA e H. J. WERNER, *The Journal of Chemical Physics* **127** (2007).
- [69] C. MØLLER e M. S. PLESSET, *Physical Review* **46**, 618 (1934).
- [70] P. HOHENBERG e W. KOHN, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [71] W. KOHN e L. J. SHAM, *Physical Review* **140** (1965).
- [72] N. H. MORGON e R. CUSTODIO, *Química Nova* **18**, 44 (1994).
- [73] A. J. COHEN, P. MORI-SÁNCHEZ e W. YANG, *Chemical Reviews* **112**, 289 (2012).
- [74] P. J. STEPHENS, F. J. DEVLIN, C. F. CHABALOWSKI e M. J. FRISCH, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 11623 (1994).
- [75] Y. ZHAO, B. J. LYNCH e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 2715 (2004).
- [76] Y. ZHAO e D. G. TRUHLAR, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 6908 (2004).
- [77] Y. ZHAO e D. G. TRUHLAR, *Theoretical Chemistry Accounts* **120**, 215 (2007).
- [78] S. R. LOGAN, *Journal of Chemical Education* **59**, 279 (1982).

- [79] H. EYRING, *Journal of Chemical Physics* **3**, 107 (1935).
- [80] H. EYRING, *Transactions of the Faraday Society* **34**, 41–48 (1938).
- [81] M. G. EVANS e M. POLANYI, *Transactions of the Faraday Society* **31**, 875 (1935).
- [82] E. WIGNER, *Transactions of the Faraday Society* **34**, 29–41 (1938).
- [83] J. HORIUTI, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **13**, 210–216 (1938).
- [84] D. G. TRUHLAR e B. C. GARRETT, *Annual Review of Physical Chemistry* **35**, 159 (1984).
- [85] B. C. GARRETT, *ChemInform* **31**, 449 (2000).
- [86] A. FERNÁNDEZ-RAMOS, B. A. ELLINGSON, R. MEANA-PAÑEDA, J. M. C. MARQUES e D. G. TRUHLAR, *Theoretical Chemistry Accounts* **118** (2007).
- [87] W.-P. HU, Y.-P. LIU e D. G. TRUHLAR, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **90**, 1715 (1994).
- [88] 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. PETERSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, FAR-

- KAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI e D. J. FOX, Gaussian09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [89] H.-J. WERNER, P. J. KNOWLES, G. KNIZIA, F. R. MANBY, M. SCHÜTZ, P. CELANI, T. KORONA, R. LINDH, A. MITRUSHENKOV, G. RAUHUT, K. R. SHAMASUNDAR, T. B. ADLER, R. D. AMOS, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, D. L. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, E. GOLL, C. HAMPPEL, A. HESSELMANN, G. HETZER, T. HRENAR, G. JANSEN, C. KÖPPL, Y. LIU, A. W. LLOYD, R. A. MATA, A. J. MAY, S. J. MCNICHOLAS, W. MEYER, M. E. MURA, A. NICKLASS, D. P. O'NEILL, P. PALMIERI, K. PFLÜGER, R. PITZER, M. REIHER, T. SHIOZAKI, H. STOLL, A. J. STONE, R. TARRONI, T. THORSTEINSSON, M. WANG e A. WOLF, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs, Disponível em: <http://www.molpro.net>.
- [90] P. MICHAEL e M. W. JAMES, *The Journal of Chemical Physics* **88**, 922 (1988).
- [91] J. ZHENG, J. L. BAO, R. MEANA-PAÑEDA, S. ZHANG, B. J. LYNCH, J. C. CORCHADO, Y.-Y. CHUANG, P. L. FAST, W.-P. HU, Y.-P. LIU, G. C. LYNCH, K. A. NGUYEN, C. F. JACKELS, A. F. RAMOS, B. A. ELLINGSON, V. S. MELISSAS, J. VILLÀ, I. ROSSI, E. L. COITIÑO, J. PU, T. V. ALBU, A. RATKIEWICZ, R. STECKLER, B. C. GARRETT, A. D. ISAACSON e D. G. TRUHLAR, Polyrate-version 2017, University of Minnesota: Minneapolis (2017).
- [92] J. ZHENG, J. L. BAO, S. ZHANG, R. M.-P. J. C. CORCHADO, Y.-Y. CHUANG, E. L. COITIÑO, B. A. ELLINGSON e D. G. TRUHLAR, Gaussrate 17, University of Minnesota: Minneapolis (2017).

# Apêndice

Tabela A.1: Coordenadas cartesianas (em Å) e frequências vibracionais harmônicas (em  $cm^{-1}$ ) para a estrutura do MF.

Coordenadas Cartesianas			
Elemento	X	Y	Z
O	-1,295749	-0,73326	0,000060
C	-0,820657	0,364043	-0,000179
O	0,482107	0,639257	-0,000224
C	1,344566	-0,501478	0,000121
H	1,165367	-1,107402	-0,885647
H	2,355751	-0,109989	-0,000002
H	1,165377	-1,106855	0,886267
H	-1,396729	1,295384	-0,000389
Frequências Vibracionais Harmônicas			
3196,2956	3159,9448	3092,3828	3085,2261
1846,1271	1508,0052	1498,1374	1482,1295
1408,5937	1272,8081	1206,2704	1191,6719
1063,6245	982,1358	790,615	343,8292
318,2113	157,5695		
Energia M06-2X/maug-cc-pVTZ (a.u.): -229,062468			

Tabela A.2: Coordenadas cartesianas (em Å) e frequências vibracionais harmônicas (em  $cm^{-1}$ ) para a estrutura do radical OH.

Coordenadas Cartesianas			
Elemento	X	Y	Z
O	0,000000	0,000000	0,264037
H	0,000000	0,000000	1,235963
Frequência Vibracional Harmônica			
3776,9995			
Energia M06-2X/maug-cc-pVTZ (a.u.): -75,7333863			

Tabela A.3: Coordenadas cartesianas (em Å) e frequências vibracionais harmônicas (em  $cm^{-1}$ ) para a estrutura do P1.

Coordenadas Cartesianas			
Elemento	X	Y	Z
O	0,000000	0,000000	0,000000
C	0,000000	0,000000	1,191735
O	1,105192	0,000000	1,966961
C	2,319481	-0,013494	1,350545
H	2,354883	0,095196	0,281544
H	3,150531	0,076263	2,023922
H	-0,885768	0,000628	1,831638
Frequências Vibracionais Harmônicas			
3368,0257	3212,375100	3119,1216	1848,943400
1462,2814	1412,075200	1274,1127	1185,504600
1045,3087	1033,187400	768,9469	367,645800
345,4024	255,392500	229,7546	
Energia M06-2X/maug-cc-pVTZ (a.u.): -228,3945798			

Tabela A.4: Coordenadas cartesianas (em Å) e frequências vibracionais harmônicas (em  $cm^{-1}$ ) para a estrutura do P2.

Coordenadas Cartesianas			
Elemento	X	Y	Z
O	0,000000	0,000000	0,000000
C	0,000000	0,000000	1,180948
O	0,995199	0,000000	2,030480
C	2,315515	-0,000010	1,433559
H	2,435845	0,890560	0,821527
H	3,012371	-0,000208	2,263346
H	2,435700	-0,890393	0,821226
Frequências Vibracionais Harmônicas			
3209,2620	3173,0646	3090,5452	189,9002
1500,9271	1493,5911	1466,3479	1222,5543
1179,8793	1168,8222	950,7560	773,4034
381,3241	286,1338	120,7771	
Energia M06-2X/maug-cc-pVTZ (a.u.): -228,395953			

Tabela A.5: Coordenadas cartesianas (em Å) e frequências vibracionais harmônicas (em  $cm^{-1}$ ) para a estrutura do H<sub>2</sub>O.

Coordenadas Cartesianas			
Elemento	X	Y	Z
O	-0,003151	0,000000	-0,002403
H	-0,002125	0,000000	0,956830
H	0,922115	0,000000	-0,255404
Frequências Vibracionais Harmônicas			
3979,8414	3875,4180	1618,7930	
Energia M06-2X/maug-cc-pVTZ (a.u.): -76,4294914			

Tabela A.6: Coordenadas cartesianas (em Å) e frequências vibracionais harmônicas (em  $cm^{-1}$ ) para a estrutura do TS1.

Coordenadas Cartesianas			
Elemento	X	Y	Z
O	0,004095	0,032056	-0,019400
C	-0,00094	0,015366	1,177349
O	1,088280	-0,005847	1,947848
C	2,323142	-0,034547	1,271649
H	2,440782	0,959959	0,624730
H	3,109972	-0,027875	2,017037
H	2,385084	-0,863447	0,570810
H	-0,899179	0,016506	1,800711
O	2,250912	1,956728	-0,253087
H	1,485852	1,565863	-0,709499
Frequências Vibracionais Harmônicas			
1209,2311 <i>ν</i>	3758,4865	3214,9853	3117,6575
3114,5962	1834,9355	1494,3152	1468,6854
1412,1776	1366,6205	1277,0255	1230,462
1142,4644	1062,4196	1012,2557	906,8778
842,7572	743,0489	403,5734	343,8748
330,8834	305,7016	141,2567	110,0926
Energia M06-2X/maug-cc-pVTZ (a.u.): -304,7938291			

Tabela A.7: Coordenadas cartesianas (em Å) e frequências vibracionais harmônicas (em  $cm^{-1}$ ) para a estrutura do TS2.

Coordenadas Cartesianas			
Elemento	X	Y	Z
O	0,592340	1,356920	0,945122
C	0,030932	0,356806	1,255439
O	0,431363	-0,887324	1,028800
C	1,681380	-1,008642	0,331492
H	2,473519	-0,536274	0,907854
H	1,859835	-2,072902	0,229115
H	1,608578	-0,532085	-0,643394
H	-0,99050	0,320295	1,824867
O	-2,133418	-0,230790	2,460648
H	-1,926200	-1,172408	2,342565
Frequências Vibracionais Harmônicas			
752,3380 <i>l</i>	3784,2861	3166,9996	3166,9996
3089,0412	1887,0113	1683,3043	1506,2452
1495,7935	1477,8300	1252,5801	1200,2433
1185,3130	1029,1589	996,4599	963,7895
762,5150	678,5222	384,0762	309,6775
180,9963	150,2887	98,0034	93,9161
Energia M06-2X/maug-cc-pVTZ (a.u.): -304,7920304			



Tabela A.8: Valores para os coeficientes variacionais ( $\Gamma^{\text{CVT}}(T)$ ) e de correção por tunelamento ( $\kappa^{\text{SCT}}(T)$ ) para as reações (R1), (R2) e total.

$T(K)$	(R1)		(R2)		TOTAL	
	$\Gamma^{\text{CVT}}(T)$	$\kappa^{\text{SCT}}(T)$	$\Gamma^{\text{CVT}}(T)$	$\kappa^{\text{SCT}}(T)$	$\Gamma^{\text{CVT}}(T)$	$\kappa^{\text{SCT}}(T)$
253	0,60	1,55	0,20	1,47	0,48	1,53
273	0,65	1,42	0,24	1,38	0,51	1,42
296	0,69	1,31	0,28	1,32	0,53	1,31
298	0,70	1,30	0,28	1,31	0,53	1,30
323	0,75	1,21	0,32	1,26	0,56	1,22
348	0,79	1,14	0,36	1,22	0,58	1,16
372	0,82	1,08	0,39	1,18	0,60	1,12
400	0,85	1,03	0,43	1,15	0,61	1,08
500	0,92	0,93	0,54	1,09	0,67	1,01
600	0,95	0,88	0,63	1,06	0,72	0,99
700	0,99	0,85	0,69	1,04	0,77	0,98
800	0,99	0,84	0,74	1,03	0,80	0,98
880	1,00	0,83	0,76	1,03	0,81	0,97
900	1,00	0,83	0,77	1,02	0,82	0,97
904	1,00	0,83	0,77	1,02	0,82	0,97
913	1,00	0,83	0,77	1,02	0,82	0,97
965	1,00	0,83	0,79	1,02	0,83	0,97
1000	1,00	0,83	0,79	1,02	0,84	0,97
1024	1,00	0,84	0,80	1,02	0,84	0,97
1060	1,00	0,84	0,81	1,01	0,84	0,97
1114	1,00	0,84	0,81	1,01	0,85	0,98
1124	1,00	0,84	0,82	1,01	0,85	0,97
1168	1,00	0,84	0,82	1,01	0,85	0,97
1229	1,00	0,85	0,83	1,01	0,86	0,98
1264	1,00	0,85	0,83	1,01	0,87	0,98
1289	1,00	0,85	0,84	1,01	0,86	0,98
1315	1,00	0,85	0,84	1,01	0,87	0,98
1337	1,00	0,85	0,84	1,01	0,87	0,98
1344	1,00	0,86	0,84	1,01	0,87	0,98
1500	1,00	0,86	0,85	1,01	0,87	0,98
2000	1,00	0,89	0,86	1,00	0,89	0,98
2500	1,00	0,91	0,87	1,00	0,89	0,99