

UFRRJ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE REAÇÕES
UNIMOLECULARES DA FORMAMIDA EM FASE GASOSA**

Renato Berutti Neto

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE REAÇÕES UNIMOLECULARES
DA FORMAMIDAEM FASE GASOSA

RENATO BERUTTI NETO

Sob a Orientação do Professor

Glauco Favilla Bauerfeldt

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Físico-Química.

Seropédica, RJ

Março de 2012

541.3

B552i

T

Berutti Neto, Renato, 1988-
Investigação teórica de reações unimoleculares da formamida em fase gasosa / Renato Berutti Neto - 2012.
106 f.: il.

Orientador: Glauco Favilla
Bauerfeldt.

Dissertação (mestrado) -
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Teoria molecular - Teses. 3. Teoria cinética dos gases - Teses. 4. Formamida - Teses. I. Bauerfeldt, Glauco Favilla, 1974-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Química. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA

RENATO BERUTTI NETO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, área de Concentração em Físico-Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 14/03/2012.



Glauco Favilla Bauerfeldt, DSc. (Orientador)

DEQUIM – ICE – UFRJ



Graciela Arbilla de Klachquin, DSc.

DFQ – IQ – UFRJ



Leonardo Baptista, DSc.

FAT - UERJ

*A minha mãe,
por toda confiança depositada em mim.*

AGRADECIMENTOS

Neste momento é imprescindível agradecer algumas pessoas que participaram e que ainda participam de minha vida, não só acadêmica como também pessoal. Tendo a certeza que sem as quais não alcançaria este momento.

A minha mãe Vania Maria pelo seu descomunal e incomparável esforço até seu último momento em vida para que tivesse minha formação completa, sua atenção para que não desistisse nos momentos mais difíceis, por todas suas lições de vida, por tudo que me ensinou, pelo amor, carinho e paciência em todos os momentos.

Aos meus amigos, com os quais dividi tantos momentos, dos felizes até aos tristes, e que me ensinaram muito sobre a vida.

Ao Professor Glauco, que disponibilizou seu tempo para orientar este trabalho desde os momentos mais triviais aos mais complexos.

RESUMO

NETO, Renato Berutti. **Investigação Teórica de Reações Unimoleculares da Formamida em Fase Gasosa**. 2012. 93p. Dissertação (Mestrado em Química, Físico-Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Cinética, situado no Departamento de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, visando o estudo das Reações Unimoleculares da Formamida em Fase Gasosa e no Estado Fundamental: (1) $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{NH}_3$, (2) $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ e (3) $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$. Cálculos teóricos, incluindo otimizações de geometria e frequências, foram procedidos em nível CASSCF com correções em nível MRMP2 para a energia eletrônica. Bases cc-pVDZ e cc-pVTZ, assim como aug-ccpVDZ foram utilizados para fins comparativos. As reações unimoleculares foram tratadas diferentemente, dependendo da topologia específica da superfície de energia potencial. Para as decomposições, pontos de sela correspondentes foram localizados e caminhos de menor energia foram calculados com o método da coordenada de reação intrínseca (IRC). A reação de dissociação foi descrita a partir do levantamento da curva de potencial considerando otimizações parciais de geometria dos fragmentos NH_2 e HCO , mantendo fixas as distâncias CN, coordenada interna esta, assumida como a coordenada de reação. Os cálculos *ab initio* foram realizados com o pacote GAMESS. Os resultados mostram que a melhor descrição da molécula de formamida foi obtida em nível CAS(10,9)/CCT, promovendo menores desvios das propriedades moleculares calculadas em relação as experimentais disponíveis na literatura. As energias críticas para as reações de decomposição foram determinadas, sendo (1): 77,60kcal/mol e (2): 73,56 kcal/mol, ambas em nível MRMP2/CAS(10,9)/CCT. Para esses resultados, observou-se que as correções MRMP2 foram muito importantes, trazendo esses dados calculados a valores muito próximos aos recomendados na literatura. A partir da análise dos caminhos de reação, pode-se inferir que a dinâmica da decomposição $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{NH}_3$ é iniciada pelo movimento de torção ao longo do eixo molecular, fazendo girar levemente o fragmento NH_2 em relação ao HCO , ao mesmo tempo em que o eixo CN se alonga e a distância HC aumenta, com a diminuição do ângulo HCN, o átomo de hidrogênio se liga ao nitrogênio e, a partir do aumento progressivo da distância CN, os fragmentos NH_3 e CO se formam, tendo lentamente suas geometrias relaxadas. Já a decomposição $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ é iniciada pelo aumento da distância HC no radical HCO e posterior abstração de um dos átomos de hidrogênio do fragmento NH_2 para a formação de H_2 , que se distancia progressivamente, após a região do ponto de sela, do fragmento HNCO , gerando os dois produtos desta reação. A dissociação, interpretada como o estiramento da ligação CN, promove a separação dos fragmentos NH_2 e HCO , cujas geometrias são otimizadas ao longo da curva de potencial. O limite de dissociação, calculado em nível MRMP2/CAS(10,9)/CCT foi determinado como 91,52 kcal/mol. As constantes variacionais canônicas foram calculadas na faixa de 300 - 2000K com o programa kvvt, sendo os valores, em s^{-1} , obtidos a 1600K: (1) $k = 5,62 \times 10^3$, (2) $k = 1,07 \times 10^3$ e (3) $k = 3,45$. Conclui-se que o canal (1) é privilegiado na temperatura de 1600K, e que as decomposições são mais rápidas que a dissociação.

Palavras – chave: Formamida. CASSCF. Constantes de Velocidade Variacionais

ABSTRACT

NETO, Renato Berutti. **Theoretical Investigation of Unimolecular Reaction of Formamide in the Gas Phase**. 2012. 93p. Dissertation (Master Science in Chemistry, Physical Chemistry) Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

This work has been performed at the Laboratory of Chemical Kinetics, located in the Chemistry Department of Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, for the study of unimolecular reactions of formamide in gas phase and on the ground state: (1) $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{NH}_3$ (2) $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HNCO}$ and (3) $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$. Theoretical calculations including geometry optimizations and frequencies, have been performed at CASSCF level, with corrections at MRMP2 level for the electronic energy. The cc-pVDZ, cc and cc-pVTZ basis sets as well as the aug-cc-pVDZ have been used for comparative purposes. The unimolecular reactions were differently treated, depending on the specific topology of the potential energy surface. For the decompositions, corresponding saddle points have been located and the lowest energy paths have been calculated with the intrinsic reaction coordinate (IRC) method. The dissociation reaction has been described in terms of a scanning on the potential curve considering partial geometry optimizations of the fragments NH_2 and HCO , keeping the CN distances frozen, those assumed as the internal reaction coordinate. *Ab initio* calculations were performed with the package GAMESS. The results show that the best description of the molecule has been obtained at CAS(10,9)/CCT level, yielding minimum deviations for the calculated molecular properties in relation to the experimental data available in the literature. The critical energies for the reactions of the decomposition have been determined, being (1): 77.60 kcal / mol and (2): 73.56 kcal / mol, both at level MRMP2/CAS(10,9)/CCT. For these results, it has been observed that the corrections MRMP2 are very important, bringing data calculated values very close to the literature values. From the analysis of the reaction pathways, it can be inferred that the dynamics of decomposition $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{NH}_3$ is initiated by the torsional movement along the axis molecular by slightly rotating the fragment HCO in relation to the NH_2 , while the distance CN extends and the HC distance increases, with decreasing of HCN angle; the hydrogen atom bonds to the nitrogen atom and, with progressive increase of the distance CN, the fragments NH_3 and CO are formed, achieving relaxed geometries. The decomposition $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$, by its turn, is initiated by increasing the distance HC at the HCO fragment, and further hydrogen abstraction of the atom at the NH_2 fragment to form H_2 , which progressively separates from the HNCO , after the saddle point, generating the two products of this reaction. Dissociation is interpreted as the stretching of the CN bond, which promotes the separation of the NH_2 and HCO fragments, whose geometries are relaxed along the curve of potential. The dissociation limit, determined at level MRMP2/CAS(10,9)/CCT is 91.52 kcal/mol. The canonical variational constant were calculated in the range of 300 - 2000K, being the values, in s^{-1} , obtained at 1600K: (1) $k = 5.62 \times 10^3$, (2) $k = 1.07 \times 10^3$ and (3) $k = 3.45$. It follows that the channel (1) is privileged at a temperature of 1600K, and the decompositions are faster than the dissociation.

Key words: Formamide. CASSCF. Variational Rate Constants.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Geometria da molécula de Formamida (distâncias em angstroms, ângulos e diedros em graus).	6
Tabela 2 - Coeficientes das configurações dominantes da função de onda CASSCF da Formamida.	37
Tabela 3 - Distancias em Angstroms (Å) e ângulos de ligação (em graus) para a Formamida em nível <i>ab initio</i> , CAS(10,9)/CCD, CCT e ACCD.	39
Tabela 4 - Frequências vibracionais (em cm ⁻¹), obtidas para a formamida em nível <i>ab initio</i> , CAS(10,9) /CCD, CCT e ACCD.	40
Tabela 5 - Distâncias em Angstroms (Å) e ângulos de ligação (em graus) para o ponto de sela para a decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ em nível <i>ab initio</i> , CAS(10,9)/CCD, ACCD e CCT.	46
Tabela 6 - Frequências vibracionais (em cm ⁻¹) obtidas para o ponto de sela da decomposição da Formamida: $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ em nível <i>ab initio</i> , CAS(10,9)/CCD, ACCD e CCT.	47
Tabela 7 - Barreiras de Energia para a reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$.	50
Tabela 8 - Valores de coeficientes de transmissão de Wigner.	51
Tabela 9 - Parâmetros de Arrhenius obtidos para a decomposição unimolecular $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ na faixa de temperatura de 1600 – 2000 K corrigido pelo efeito túnel.	51
Tabela 10 - Distâncias em angstroms (Å) e ângulos de ligação (em graus) para o ponto de sela do caminho de reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$, em nível CASSCF/CCD, ACCD e CCT.	63
Tabela 11 - Tabela 11 - Frequências em cm ⁻¹ , obtidas para o ponto de sela da decomposição da Formamida: $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ em nível <i>ab initio</i> , CAS(10,9)/CCD, ACCD e CCT.	64
Tabela 12 - Barreiras de Energia para a reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$.	64
Tabela 13- Parâmetros de Arrhenius obtidos para a reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$.	65
Tabela 14 - Limites de Dissociação para a reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$.	74
Tabela 15 - Parâmetros de Arrhenius obtidos para a reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{N} + \text{CHO}$.	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Molécula de Formamida.	4
Figura 2 - Ilustração dos métodos HF e CASSCF.	18
Figura 3 - Fluxograma.	30
Figura 4 - Fluxograma.	31
Figura 5 - Geometria otimizada para a Formamida em nível HF/CCD.	33
Figura 6a - Orbitais MP2/CAS(10,9)/CCD da Formamida.	34
Figura 6b - Orbitais Otimizados CAS(10,9)/CCT da Formamida.	35
Figura 6c - Orbitais Otimizados CAS(10,9)/ACCD da Formamida.	36
Figura 7 - Figura 7 – Geometria otimizada para o ponto de sela da reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ em nível CAS(10,9)/CCD.	42
Figura 8a - Orbitais Otimizados CAS(10,9)/CCD do ponto de sela para a decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$.	43
Figura 8b - Orbitais Otimizados CAS(10,9)/CCT do ponto de sela para a decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$.	44
Figura 8c - Orbitais Otimizados CAS(10,9)/ACCD do ponto de sela para a decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$.	45
Figura 9 - Energias relativas da Formamida e do ponto de sela para a decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ obtidas em nível CAS(10,9) em diferentes bases.	48
Figura 10a - Gráficos de Arrhenius.	53
Figura 10b - Gráficos de Arrhenius.	54
Figura 11 - A - IRC CAS(10,9)/CCD completa; B – Corte na IRC CAS(10,9)/CCT mostrando apenas a região do ponto de sela; C – Corte na IRC CAS(10,9)/ACCD mostrando apenas a região do ponto de sela.	55
Figura 12 - Mudança na geometria ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$.	56
Figura 13 - Figura 13 - Frequências vibracionais ao longo do caminho de reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$. A - CAS(10,9)/CCD; B –CAS(10,9)/CCT; C – CAS(10,9)/ACCD.	57

Figura 14 – Geometria otimizada para o ponto de sela da reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ em nível CAS(10,9)/CCD.	59
Figura 15a - Orbitais MP2/CAS(10,9)/CCD do ponto de sela.	60
Figura 15b - Orbitais MP2/CAS(10,9)/CCT do ponto de sela.	61
Figura 15c - Orbitais MP2/CAS(10,9)/ACCD do ponto de sela.	62
Figura 16 - A - IRC CAS(10,9)/CCD, B – Corte na IRC CAS(10,9)/CCT e C – Corte na IRC CAS(10,9)/ACCD todas mostrando apenas a região do ponto de sela.	66
Figura 17 - Mudança na geometria ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$.	67
Figura 18 - Frequências vibracionais ao longo do caminho de reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$. A - CAS(10,9)/CCD; B –CAS(10,9)/CCT; C –CAS(10,9)/ACCD.	68
Figura 19 - Curva de dissociação da formamida em nível CAS(10,9)/CCD.	69
Figura 20 - Frequências vibracionais ao longo do caminho de reação ($\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{HCO}$).	71
Figura 21.1a - Orbitais CAS(10,9)/CCD da coordenada 1,98.	72
Figura 21.1b - Orbitais CAS(10,9)/CCD da coordenada 2,78.	72
Figura 21.1c - Orbitais CAS(10,9)/CCD da coordenada 4,38.	72
Figura 21.2a - Orbitais CAS(10,9)/CCT da coordenada 1,98.	73
Figura 21.2b - Orbitais CAS(10,9)/CCT da coordenada 2,78.	73
Figura 21.2c - Orbitais CAS(10,9)/CCT da coordenada 4,38.	73
Figura 22 - A - Curva de dissociação CAS(10,9)/CCD; B – Curva de dissociação CAS(10,9)/CCT. Todas as curvas são comparadas ao valor da diferença de energia experimental através da linha vermelha.	76
Figura 23 - Gráfico de Arrhenius.	77
Figura 24 - Esquema de ramificação do modelo de Reações Unimoleculares da Formamida	78
Figura 25 – <i>Branching Ratio</i> dos canais de Reação da Formamida.	79

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

CASSCF	Espaço Ativo Completo do Campo Auto Consistente;
MRPT2	Teoria de Perturbação Multi Referência de Segunda Ordem;
DFT	Teoria do Funcional da Densidade;
CCD	Abreviação para a base cc-pVDZ
ACCD	Abreviação para a base aug-cc-pVDZ;
CCT	Abreviação para a base aug-cc-pVTZ;
MRMP2	Multi Referência Moller Plesset de Segunda Ordem;
CCSD	<i>Coupled Cluster</i> com excitações simples e duplas;
HF	Hartree-Fock;
IRC	Coordenada de Reação Intrínseca;
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus;
UV	Ultra Violeta;
k^{TST}	Abreviação para Constante de Velocidade aplicada pela Teoria do Estado de Transição Convencional
k^{exp}	Abreviação para Constante de Velocidade calculada experimentalmente

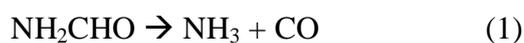
SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
CAPÍTULO II - REVISÃO DE LITERATURA	4
CAPÍTULO III - CONCEITOS TEÓRICOS	11
3.1 O Método Hartree-Fock	12
3.2 A Correlação Eletrônica	15
3.3 MCSCF e CASSCF	16
3.4 A Cinética das Reações	19
3.5 A Teoria do Estado de Transição	21
CAPÍTULO IV - METODOLOGIA	27
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 Escolha do Espaço Ativo e Análise da Função de Onda CASSCF	32
5.1.1 Geometria e Frequências Vibracionais dos Reagentes	39
5.2 Caminhos de Decomposição Unimolecular $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$	41
5.2.1 Geometrias e Frequências Vibracionais do Ponto de Sela para a Decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$	42
5.2.2 Barreiras de Energia para a reação de decomposição da formamida $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$	47
5.2.3 Cálculos MRMP2	49
5.2.4 Constantes de Velocidade $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$	50
5.2.5 Coordenada de Reação para $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$	55
5.3 Decomposição Unimolecular (dehidrogenação) $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$	58
5.3.1 Geometrias e Frequências Vibracionais dos Pontos de Sela para a decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$	58
5.3.2 Barreiras de Energia para a reação de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$	64
5.3.3 Constantes de Velocidade para $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$	65
5.3.4 Coordenada de Reação	65
5.4 Caminho de Dissociação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$	68
5.4.1 Curva de Dissociação	69
5.4.2 Diferença de Energia para a reação de dissociação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$	74

5.4.3 Constantes de Velocidade para $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$	75
5.5 Comparando os caminhos de Reação	76
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	80
6.1 Perspectivas Futuras	81
CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS E NOTAS	82
ANEXOS	86
Anexo A - Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ na base CCD. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação (bohr.uma^{1/2}).	86
Anexo B – Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ na base CCT. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação (bohr.uma^{1/2}).	87
Anexo C – Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ na base ACCD. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação (bohr.uma^{1/2}).	88
Anexo D – Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ na base CCD. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação (bohr.uma^{1/2}).	89
Anexo E – Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ na base CCT. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação (bohr.uma^{1/2}).	90
Anexo F – Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ na base ACCD. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação (bohr.uma^{1/2}).	91
Anexo G - Geometria da Formamida ao longo do caminho de dissociação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$ na base CCD. Os dados apresentados estão em Angstroms, assim como a Coordenada de Reação.	92
Anexo H - Geometria da Formamida ao longo do caminho de dissociação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$ na base CCT. Os dados apresentados estão em Angstroms, assim como a Coordenada de Reação.	93

A formamida é alvo de muitos estudos, uma vez que representa um protótipo estrutural para as ligações peptídicas. Através dos estudos das propriedades moleculares, estruturais e de reatividade deste protótipo é possível inferir sobre o importante papel nos processos biológicos desempenhado pelos peptídeos (SOBOLEWSKI, 1995; LIU *et al.* 2000; KANG & KIM, 2006; ANTOL *et al.*, 2007; ANTOL *et al.*, 2008; MARDYUKOV *et al.*, 2009; BAKÓ *et al.*, 2010; NGUYEN *et al.* 2011).

As propriedades moleculares e espectroscópicas da formamida têm sido estudadas por diversas técnicas experimentais, como microondas (GHERMAN *et al.*, 2001; SIVARAMAKRISHNAN *et al.*, 2009), infra-vermelho, podendo citar ainda estudos de fotodissociação (KANG & KIM, 2006) e das interações com outros solventes, através de ligações hidrogênio, formando dímeros e complexos (JACINTO *et al.*, 2009; SRIVASTAVA *et al.*, 2009). Estudos por métodos teóricos focam na caracterização da molécula e seus dímeros e complexos tanto em estado fundamental quanto excitado (SOBOLEWSKI, 1995; KRAUSS & WEBB, 1997; KAUR & KAUR, 2005; ANTOL *et al.*, 2007; ANTOL *et al.*, 2008; MARDYUKOV *et al.*, 2009; BAKÓ *et al.*, 2010). Ainda em relação a estudos teóricos, a geometria molecular se mostra plana no estado eletrônico fundamental e a molécula pertence ao ponto de grupo Cs (LIU *et al.* 2000; MARDYUKOV *et al.*, 2009), ainda que sugestões discordantes ocorram na literatura (KAUR & KAUR, 2005). Sua reatividade em fase gasosa desperta ainda grande interesse, sendo os caminhos de decomposição e dissociação prioritários:

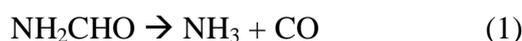


A fim de investigar com precisão as propostas de mecanismos de reações e as velocidades dos processos químicos primários, as reações elementares devem ser tratadas na abordagem da Teoria de Reações Unimoleculares. Nessa abordagem, as reações são classificadas como reações de decomposição, dissociação e isomerização, de acordo com a topologia da superfície de energia potencial e com as modificações estruturais e de natureza das ligações química ao longo dessa superfície.

Neste trabalho, o estudo teórico dos processos unimoleculares da formamida, em fase gasosa, é proposto, especificamente, suas reações de decomposição e dissociação unimolecular, visando entender qual a contribuição de cada canal para a cinética de decomposição térmica da formamida em fase gasosa. Ainda com o objetivo de estudar comparativamente as vias de decomposição e dissociação da formamida em fase gasosa, cálculos *ab initio* e cinéticos (com a aplicação da Teoria de Estado de Transição Convencional e Variacional) são adotados para os cálculos das constantes de velocidade dos caminhos de reação.

1.1 Objetivos

Estudar as etapas elementares que representam os caminhos de reação de decomposição e dissociação mais importantes na decomposição térmica da formamida, descritas por:



A investigação aqui proposta segue a abordagem teórica, segundo o método de dinâmica direta, na qual a superfície de energia potencial é descrita por métodos *ab initio* altamente correlacionados (CASSCF e MRMP2) e os coeficientes de velocidade são calculados a partir da Teoria de Estado de Transição (convencional ou variacional).

No contexto do método de dinâmica direta, o termo *dinâmica* aborda a movimentação nuclear na superfície de energia potencial e as forças que impulsionam esse movimento que leva uma configuração nuclear reconhecida como reagente a outra reconhecida como produto. Como a mudança estrutural é dada na trajetória mais provável (ou seja, adota-se aqui o conceito do caminho de menor energia), a força motriz é originada nos osciladores e as mudanças de parâmetros geométricos são acompanhadas de modificações de modos normais

de vibração, ortogonais a coordenada de reação. Nessa aproximação, as rotações mantêm-se inativas, sem contribuir para a redistribuição de energia interna.

Por isso, também faz parte desse estudo a análise das modificações estruturais, geométricas e vibracionais, tanto por meios qualitativos quanto quantitativos (no caso da análise de modos normais, ortogonais ao caminho de reação, as frequências vibracionais são utilizadas como parâmetros quantitativos).

Em geral, as classes de compostos que possuem ligações N-H atraem a atenção de um grande número de pesquisadores devido a sua atuação enquanto agentes farmacêuticos (LUCARINI *et al.* 1999), na construção de biomoléculas e na síntese de produtos comerciais. Com o grande interesse dos aspectos fundamentais, tecnológicos e biológicos atribuídos a moléculas que apresentam o fragmento OCNH e, em especial, a formamida, inúmeros trabalhos sobre esta substância, tanto em fase gasosa quanto líquida, no estado fundamental ou excitado, podem ser encontrados na literatura. No capítulo anterior, alguns destes trabalhos foram citados. Nesta seção, será apresentada uma revisão bibliográfica contendo os artigos mais relevantes e que demonstram o estado de conhecimento mais atual acerca das propriedades químicas e físico-químicas da formamida.

A geometria da formamida é um importante ponto, onde algumas questões são levantadas. Dada a possibilidade da piramidalização de grupo NH_2 alguns trabalhos apontam a formamida com estrutura plana enquanto outros demonstram que a geometria de equilíbrio pertencente ao grupo de ponto C_1 , com ângulo diedro HNCO diferente de 0° ou 180° . A Tabela 1 apresenta os parâmetros geométricos obtidos por métodos experimentais e teóricos para a formamida. A estrutura molecular (assim com o código identificador do átomo de hidrogênio no fragmento NH_2 adotado na Tabela 1) é apresentada na Figura 1.

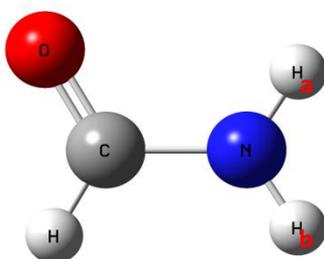


Figura 1 – Molécula de formamida.

A Tabela 1 apresenta discrepância na questão da planaridade da molécula, onde resultados experimentais (KURLAND & JR., 1957; JORGENSEN & SWENSON, 1987), discordam de trabalhos teóricos (KAUR & KAUR, 2005). Entre os trabalhos teóricos,

cálculos realizados com o funcional de densidade B3LYP mostram resultados mais consistentes com os experimentais em relação aos ângulos diedros que os resultados MP2. Ainda que a geometria prevista pelo método DFT/B3LYP já se aproxime da geometria Cs descrita experimentalmente, o aumento da base não contribui para que os ângulos cheguem aos valores exatos 0,00 e 180,00. Cálculos B3LYP com restrição de simetria Cs ou com critérios rígidos para a convergência na otimização de geometria, porém, atingem esse resultado, demonstrando ainda que a geometria plana (Cs) corresponde a um mínimo (MARTELL *et al.*, 1997).

Tabela 1 – Geometria da molécula de Formamida (distâncias em angstroms, ângulos e diedros em graus).

Parâmetros	B3LYP/ 6-31+G ^a	MP2/ 6-31+G ^a	B3LYP/ 6-11++G(d,p) ^a	CASSCF(10,8) /6-31G(d) ^b	MR- CISD(10,8)/ 6-31G(d) ^b	Exp. ^c	Exp. ^d
R(CH)	1,107	1,103	1,106	1,087	1,099	1,094	1,098
R(CO)	1,219	1,229	1,212	1,223	1,225	1,243	1,219
R(CN)	1,362	1,363	1,361	1,367	1,364	1,343	1,352
R(NH _a)	1,013	1,103	1,009	0,995	1,007	0,995	1,001
R(NH _b)	1,010	1,010	1,007	0,993	1,004	0,995	1,001
A(OCH)	122,5	122,4	122,6	122,5	122,7	-	-
A(NCO)	124,8	124,6	124,9	125,6	124,9	123,58	124,7
A(HNH)	-	-	-	-	-	118,98	121,6
A(H _a NC)	119,5	119,1	119,4	119,9	119,0	103,9	118,5
A(H _b NC)	121,6	121,3	121,4	118,8	119,1	103,9	112,7
N-C-O-H	180,1	180,9	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
H _a -N-C-O	0,2	4,5	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
H _b -N-C-O	179,7	174,5	179,7	180,0	180,0	180,0	180,0

^a KAUR & KAUR, 2005; ^b ANTOL *et al.*, 2007; ^c KURLAND & JR., 1957; ^d JORGENSEN & SWENSON 1987

Cálculos em nível multiconfiguracional (ANTOL *et al.*, 2007), sugerem a geometria plana, em acordo com os dados experimentais. Ainda que o conjunto de dados na Tabela 1 seja relativamente pequeno, uma conclusão fundamental da análise destes dados pode ser tomada: métodos teóricos baseados em uma única referência não são descrevem tão bem uma propriedade molecular fundamental: a geometria molecular, sendo necessária a adoção de múltiplos determinantes de Slater para a descrição molecular. Entende-se, portanto, que a descrição da formamida, suas propriedades moleculares e reações a melhor opção se dá pelo uso de métodos multiconfiguracionais.

Assim como suas propriedades moleculares, os seus caminhos de reações em fase gasosa vêm sendo alvo de investigação. KAKUMOTO e colaboradores (1985) realizaram um trabalho experimental sobre as decomposições unimoleculares em fase gasosa, que apresenta resultados para a decomposição térmica, usando argônio como gás banho, conduzidas em tubos de choques. As constantes de velocidade foram obtidas na faixa de temperatura de 1690-2180K e em regime de *falloff*, através do monitoramento da banda do CO(g) na região do infravermelho. Através de dados experimentais e também de cálculos *ab initio*, KAKUMOTO e colaboradores (1985) calcularam as constantes de velocidade (RRKM) no limite de alta pressão encontrando $k_{CO(\infty)}/s^{-1} = 10^{14,02} \exp((-75,5 \text{ kcal/mol})/RT)$. Outros trabalhos experimentais relacionados à decomposição da formamida podem ser encontrados na literatura, como a decomposição térmica conduzida em um reator de fluxo tubular direcionado com vapor de água quente (573 - 693K) e pressurizado a 23 MPa (OKAZAKI & FANAZUURI, 2006). Este trabalho relata que os principais produtos de decomposição são NH₃(g) e CO(g).

O canal de descarbonilização (NH₂CHO → NH₃ + CO) é experimentalmente bem caracterizado, apresentando energia de ativação de 75,52 kcal/mol, na faixa de 1690 – 2180K (KAKUMOTO *et al.*, 1985). Nguyen e colaboradores (2011) descreveram em nível *ab initio* este e outros canais de reação por mecanismos diretos e também passando por diversas estruturas intermediárias, isômeros conformacionais da formamida, eventualmente com energias relativas ao mínimo (formamida) muito altas. Neste trabalho, cálculos CCSD(T)/CBS foram adotados e constantes de velocidade RRKM foram calculadas. Seu estudo mostra que as reações são competitivas sendo que, para temperaturas inferiores a 600K, o domínio da dehidrogenação sobre a descarbonilização é observado ($k_{dehidrogenação}(300K) = 2,28 \times 10^{-44} \text{ s}^{-1}$ e $k_{descarbonilização}(300K) = 2,74 \times 10^{-45} \text{ s}^{-1}$), no limite de alta pressão. A 600K, os

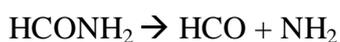
caminhos de reação mostram praticamente a mesma contribuição, sendo $k_{dehidrogenação}(600K) = 1,05 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ e $k_{descarbonilização}(600K) = 1,00 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$. Com $T > 600K$ ocorre o predomínio da descarbonilização, sendo reportadas as constantes de velocidade $k_{descarbonilização}(1000K) = 3,24 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $k_{dehidrogenação}(1000K) = 7,78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (NGUYEN *et al.*, 2011).

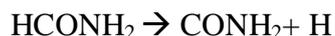
Nguyen e colaboradores (2011) reportam ainda que a superfície de energia potencial para a formamida é extremamente rica, apresentando vários caminhos de dissociação, decomposição e isomerização distintos. Nesta superfície se pode ainda esperar cruzamentos entre sistemas (singlete/triplete) e outros processos não adiabáticos que conduzem à formação de isômeros menos estáveis e produtos de dissociação promovidos por canais de mais alta energia, em um complexo mecanismo (NGUYEN *et al.*, 2011).

Estudos mostram que H_2 e CO são eliminados por distintos processos elementares, se estes ocorrem no estado fundamental e neutro da formamida (MARTELL *et al.*, 1997). A eliminação fotoquímica de H_2 pode ocorrer tanto a partir do estado fundamental, S_0 , quanto a partir do estado triplete T_1 (LIU *et al.*, 2000); quando a decomposição ocorre via superfície S_0 o processo é elementar e, se for iniciado a partir da superfície T_1 , a decomposição se desenvolve em duas etapas, sendo a primeira a dissociação de um átomo de H e formação de um estado de transição triplete do tipo $H...HNCHO$ e, na segunda etapa, a migração do átomo de H do fragmento CHO em direção ao H dissociado, formando H_2 e o fragmento $HNCO(^3A'')$.

Ainda como um protótipo para biomoléculas, estudos das propriedades espectroscópicas e estruturais da formamida são conduzidos para se obter informações acerca do comportamento de proteínas quando submetidas a perturbações externas, como a irradiação de luz na região do UV. O espectro eletrônico da formamida foi explorado sendo a transição eletrônica de menor energia próxima a 220 nm e associada a transição $n \rightarrow \pi_{C=O}^*$ (BASCH *et al.*, 1968; SZALAY & FOGARASI, 1997). A geometria no estado eletrônico fundamental ($n\pi^*$) é piramidal devido ao enfraquecimento da interação entre par eletrônico isolado centrado no átomo de nitrogênio com o orbital $\pi_{C=O}$, presente na estrutura eletrônica da molécula no estado fundamental e provável responsável pela estrutura plana naquele estado (KANG & KIM, 2006).

Os processos fotoquímicos primários da formamida a partir do estado S_0 ($n\pi^*$) são:





Estudos a 193nm em baixas temperaturas mostram que o principal canal de dissociação é $\text{HCONH}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$, e ainda que a dissociação é conduzida a partir do estado triplete populado pelo cruzamento deste com o estado $S_1(n\pi^*)$ inicial (KANG & KIM, 2006). Este cruzamento é observado em espectro Raman ressonante, que apresenta interferências e acoplamentos vibracionais (LUNDELL *et al.*, 1998).

Para o estudo da dinâmica de dissociações levando à formação de hidrogênio atômico, $\text{HCONH}_2 \rightarrow \text{HCONH} + \text{H}$ e $\text{HCONH}_2 \rightarrow \text{CONH}_2 + \text{H}$, emprega-se geralmente a transição $1s \rightarrow 2p$, absorção e emissão em 121,6 nm, para o acompanhamento do processo. Entretanto, sabe-se que o átomo de hidrogênio no estado $1s$ comumente alcança o estado $3d$ pela absorção de dois fótons em 205,14 nm, e o espectro pode ser medido pela detecção de fluorescência em 656,6 nm ($3d \rightarrow 2p$) ou fluorescência subsequente em 121,6 nm ($2p \rightarrow 1s$). Os caminhos $\text{HCONH}_2 \rightarrow \text{HCONH} + \text{H}$ e $\text{HCONH}_2 \rightarrow \text{CONH}_2 + \text{H}$, foram estudados a partir do espectro de fluorescência do átomo de hidrogênio (QUANDT *et al.*, 1998).

Para a compreensão dos mecanismos de dissociação, tem-se em vista que os produtos radicalares dubletes em estado fundamental (e sem a degenerescência orbital) deve ser correlacionados tanto com o estado inicial triplete quanto com o singlete. Ou seja, a dissociação molecular deve ocorrer tanto pela superfície S_0 quanto pela T_1 . Para tanto, um mínimo na superfície T_1 deve ser esperado ou essa superfície deve ser atingida a partir de cruzamentos ou relaxação de estados singletes excitados. Quando a dissociação ocorre no estado eletrônico fundamental, após uma conversão interna do estado inicialmente excitado, uma dissociação lenta é esperada.

Em um estudo da fotólise da formamida, conduzido a 150°C (BACK & BODEN, 1971) foram detectados os produtos $\text{NH}_2 + \text{CO} + \text{H}$, $\text{HNCHO} + \text{H}$ e $\text{NH}_3 + \text{CO}$, que correspondem aos três principais canais de dissociação. Estudos sobre a fotólise induzida da formamida a 193nm em argônio mostram que a partir da excitação $n\pi^*$ o primeiro estado singlete excitado é atingido com subsequente formação dos produtos $\text{NH}_2 + \text{CHO}$ (LIU *et al.*, 1999). O radical aquecido CHO transfere hidrogênio para o radical NH_2 , formando $\text{CO} + \text{NH}_3$. Usando xenônio ao invés do argônio, a mesma excitação em 193 nm favorece a formação dos produtos $\text{HNCO} + \text{H}_2$ (LIU *et al.*, 1999).

O estudo da fotodissociação da formamida em nível *ab initio* realizados em seu estado S_0 , S_1 e T_1 pelo método CASSCF, num CAS(8,7) por Dan Liu e colaboradores (1999), mostra as barreiras de energia para os caminhos fotodissociativos para esta molécula, onde a barreira de energia para o caminho $\text{NH}_2\text{CHO}(S_0) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$, é de 74,9 kcal/mol, e para $\text{NH}_2\text{CHO}(S_0) \rightarrow \text{NHCO} + \text{H}_2$ é de 85,0 kcal/mol. E $\text{NH}_2\text{CHO}(S_1) \rightarrow \text{NH}_2 + \text{CHO}(S_1)$ é de 19,7 kcal/mol, e para $\text{NH}_2\text{CHO}(S_1) \rightarrow \text{NH}_2\text{CO}(S_1) + \text{H}$ é de 41,3 kcal/mol. Para $\text{NH}_2\text{CHO}(T_1) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}(T_1)$ é de 45 kcal/mol (LIU *et al.*, 1999).

Outros aspectos do espectro eletrônico da formamida são demonstrados por I. Antol e colaboradores (2008) através de cálculos CASSCF e MRCISD. Neste trabalho, energias de excitação $\pi - \pi^*$ (S_2) são calculadas, além da excitação de menor energia, $n - \pi^*$ (S_1), sendo para $n_o - \pi^*$, $\Delta E = 5,72$ eV e para $\pi - \pi^*$, $\Delta E = 7,60$ eV em nível MRCISD+Q/CAS(10,8)/aug-cc-pVDZ (ANTOL *et al.*, 2007) em bom acordo com os dados experimentais disponíveis: 5,8 eV e 7,4 eV, respectivamente (GINGELL *et al.*, 1997). Antol e colaboradores (2008) mostraram a partir de simulações que o estado excitado singlete S_1 ($n_o\pi^*$) é o caminho prioritário é o da dissociação através da quebra da ligação C-N. E quando se inicia a excitação para o estado singlete S_2 ($\pi\pi^*$), o descaimento de energia é muito rápido. A dissociação C-N continua sendo majoritária, contudo também há a probabilidade de quebra da ligação C-O.

Atualmente encontra-se disponível um conjunto diversos de métodos teóricos, eventualmente com diferentes implementações em diferentes códigos computacionais, para os cálculos de estrutura eletrônica e propriedades moleculares. Muitos deles têm base na otimização da função de onda do sistema e cabe ao pesquisador a escolha do nível de teoria que virá trazer os resultados mais satisfatórios para seu estudo particular. Certamente essa escolha se dá de acordo com a natureza e/ou tamanho do sistema e da propriedade particular, associada ao sistema, que se deseja atingir e descrever.

A busca por uma metodologia adequada de um determinado problema nos remete, quase sempre, a aplicação de métodos *ab initio*, baseados nos princípios fundamentais da mecânica quântica. Tendo em vista que o único problema quântico, atômico ou molecular, com solução exata é o caso hidrogenóide, métodos numéricos são adotados com o intuito de promover iterativamente uma solução de equação de Schrödinger associada ao sistema.

Essas soluções são ainda obtidas considerando algumas aproximações físicas e matemáticas ao problema. A aproximação de Born-Oppenheimer considera o movimento eletrônico frente ao nuclear, propondo o tratamento destes de forma separada. Uma vez que os elétrons movem-se mais rapidamente que os núcleos, dadas suas diferenças de massas, a equação de Schrödinger completa, que descreve tanto os movimentos eletrônicos e nucleares, pode ser separada em equações para os elétrons e para os núcleos. Ao assumir que o sistema de N elétrons pode ser descrito como uma soma de N sistemas de um elétron que se movem num campo gerado pelos núcleos estacionários e um campo médio resultante da distribuição espacial de todos os outros elétrons, o problema reduz-se ao problema de N elétrons independentes. Assim os métodos *ab initio* são uma excelente solução para uma ampla gama de problemas, porém ainda são limitados para alguns casos (HIRST, 1990).

Os métodos *ab initio* são baseados na construção de uma função de onda inicial, tomada como ponto de partida, que será otimizada em procedimento variacional, que garantem a minimização da energia. Abaixo será fornecida uma descrição dos principais métodos *ab initio* adotados neste trabalho.

3.1 O Método Hartree-Fock

No método Hartree-Fock uma função de onda é construída tomando-se os termos de 1 elétron, tanto de energia cinética, quanto de atração elétron-núcleo e tratando a repulsão eletrônica parametricamente. Omitem-se, numa primeira aproximação as repulsões instantâneas entre os n elétrons no problema, tomando um termo de repulsão entre um elétron e um campo de potencial formado pela ação dos $(n-1)$ elétrons que será calculado para todas as permutações dos n elétrons e, enfim, repetidamente calculado até a convergência. Assim, uma única equação para n elétrons será dividida em n equações de um único elétron, tendo assim como resultado n funções de onda de um elétron, que serão multiplicadas, sendo função de onda final um produto antissimetrizado de todas as funções de onda de um elétron. Como demonstrado abaixo pela equação (1) uma hamiltoniana diatômica molecular (em u.a.):

$$\hat{H} = \sum_A \frac{-\nabla_A^2}{2M_A} + \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_i \sum_j \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1)$$

possui termos são relacionados a energia cinética nuclear e ao potencial repulsivo internuclear. E também termos relacionados a atração elétron-núcleo e a repulsão elétron-elétron. Assim, a hamiltoniana resulta da soma das contribuições associadas ao movimento nuclear, \hat{H}_N , com a energia eletrônica calculada na presença de núcleos fixos, \hat{H}_e :

$$\hat{H}_T = \hat{H}_N + \hat{H}_e \quad (2)$$

Uma hamiltoniana para um átomo que contém dois elétrons é apresentada pela equação (3)

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \{\nabla_1^2 + \nabla_2^2\} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|} \quad (3)$$

Esta hamiltoniana exibe uma simetria particular: se permutarmos dois elétrons, a hamiltoniana se torna indistinguível da original. Tecnicamente, isto significa que o operador de permutação e a hamiltoniana comutam entre si, acarretando que a auto função da energia seja, simultaneamente, uma função própria do operador de permutação.

A função de onda tem como argumento um conjunto de quatro coordenadas para cada elétron do sistema. As três primeiras são coordenadas cartesianas que definem a parte espacial, genericamente designada por q , e uma última coordenada é relacionada ao *spin* do elétron, σ . Assim, embora em princípio desconheçamos a forma funcional de Ψ , sabe-se que o operador permutação possui uma equação de autovalor associada, segundo a qual

$$P_{12}\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = p\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \quad (4)$$

Onde p é o seu autovalor. Da mesma forma, ao aplicarmos o operador permutação de duas partículas sobre uma função de onda arbitrária Ψ temos, na primeira operação, a equação (5)

$$P_{12}\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = \psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (5)$$

Enquanto na segunda encontramos:

$$P_{12}^2\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = 1.\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \quad (6)$$

para estimar os valores aceitáveis de p , é necessário avaliar os valores do quadrado do operador permutação. Sabendo-se que $[H, A] = 0$ e $[H, A^2] = 0$. Assim, tornando-se o

quadrado desse operador e fazendo-o atuar sobre a função de onda de N elétrons, observa-se que o autovalor desse operador é idempotente, ou seja:

$$P_{12}^2(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = P_{12}\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = p^2\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \quad (7)$$

por outro lado, não é difícil reconhecer a ação do operador P_{12} sobre a função arbitrária definida anteriormente gera:

$$P_{12}^2\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = P_{12}\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = 1.\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (8)$$

o que identifica o quadrado de p , autovalor do operador permutação de duas partículas, p , a unidade. Assim, sabe-se que p só admite como resultado os números ± 1 , ou seja, a função de onda deve ser par ou ímpar em relação à troca de índices entre duas partículas, assim é conhecido o Princípio de Pauli.

As equações de Hartree-Fock são uma gama de equações que podem somente ser resolvidas por um método iterativo. Seu início é dado a partir de um conjunto de orbitais e a construção do operador de Fock (9).

$$\hat{F}_i = \hat{h} + \sum_j [2\hat{J}_j - \hat{K}_j] \quad (9)$$

onde \hat{h} é o operador de um único elétron, \hat{J} é o operador de Coulomb que representa a interação eletrostática entre as densidades de carga e \hat{K} o operador que representa os termos de troca.

E a partir da solução da equação (10)

$$\hat{F}_i \phi_i = E_i \phi_i \quad (10)$$

onde ε_i é a energia do orbital para o orbital i , ϕ_i é a função de onda e \hat{F} é o operador Fock, tem-se um novo conjunto de orbitais que estão melhorados em relação ao conjunto de orbitais inicial. Este novo conjunto de orbitais obtidos é então utilizado para uma nova construção do operador Fock e solução das equações de Hartree-Fock, tendo como resultado um terceiro conjunto de orbitais. Assim este processo é repetido sucessivas vezes até um critério de convergência estabelecido seja atendido, onde este pode ser baseado na energia ou nos orbitais propriamente ditos (HIRST, 1990).

O operador Fock representado pela equação (10), tem no seu segundo termo a representação do efeito do campo eletrostático do elétron do orbital ϕ_i , para os elétrons em todos os outros orbitais. Como o procedimento iterativo é contínuo até o momento em que efeito do campo fique inalterado, assim este é conhecido como método de campo auto consistente (SCF) (HIRST, 1990).

Deste modo, ressalta-se no método Hartree-Fock a possibilidade deste para a realização de cálculos de energia, tendo em vista as suas aproximações.

3.2 A Correlação Eletrônica

O termo “correlação eletrônica” se refere às interações instantâneas entre elétrons em um sistema. O método Hartree-Fock, considera a aproximação SCF, e tratando parametricamente a repulsão intereletrônica, gera resultados para a energia com erros de 1%. Contudo para a obtenção de um resultado mais preciso a correlação eletrônica pode ser inserida no cálculo, tanto por métodos variacionais quanto perturbativos (HIRST, 1990).

Ainda dentro do método Hartree-Fock existe as equações de Roothaan, que são uma representação dos conjuntos de bases. Onde estas podem expandir o conjunto de orbitais até onde o conjunto de bases em questão permita. Há alguns casos onde os resultados não dependem mais do conjunto de bases empregado, neste caso tem-se o limite Hartree-Fock,

definido unicamente pelo conjunto de defeitos e peculiaridades inerente ao modelo Hartree-Fock (Hollauer, 2008).

A função de onda Hartree-Fock, construída a partir da expansão das funções de base, mesmo no limite de base infinita, é representada por um só determinante de Slater. As funções de onda exatas, entretanto, em geral não podem ser representadas como determinantes únicos. A descrição com um único determinante não tem em conta a correlação entre elétrons de spin oposto, o que leva a uma energia eletrônica superior à solução exata da equação de Schrödinger não-relativística dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Assim, o limite Hartree-Fock está sempre acima desta energia.

3.3 MCSCF e CASSCF

Um cálculo Hartree-Fock é, sem dúvida, o mais empregado para se obter uma primeira descrição do sistema molecular. Contudo, dentro dos métodos *ab initio*, além dos métodos pós-Hartree-Fock bastante utilizados (CI e outros), há ainda outros tipos de cálculos em que se pode obter resultados mais acurados, como o *Multiconfigurational Self-Consistent Field* (MCSCF) e o *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF).

O método MCSCF é o que apresenta a maior flexibilidade para explorar reações químicas e as várias categorias de estados eletrônicos. A função de onda MCSCF é construída a partir de uma combinação linear de todos os determinantes de Slater gerados através das excitações simples e duplas de n elétrons, devidamente escolhidos entre os N elétrons no sistema, em m orbitais ($m > n/2$). Cada função de onda gerada a partir de cada excitação forma uma configuração. Os números n e m são escolhidos de forma a garantir que o número de configurações forme um problema computacionalmente viável, dentro do compromisso entre a qualidade do resultado e o tempo de execução do cálculo. Os m orbitais serão escolhidos de forma a garantir que as modificações estruturais e configuracionais previstas para o fenômeno que se deseja descrever estejam contempladas no espaço destes orbitais.

Descrevendo o sistema como uma combinação linear de configurações, e empregando um procedimento semelhante ao método SCF para otimizar os orbitais, o peso de cada

configuração será obtido variacionalmente formando uma função de onda multiconfiguracional auto-consistente. Assim, esse procedimento é conhecido como método MCSCF. Tomando as configurações formadas a partir de todas as possíveis excitações dos n elétrons em m orbitais (não apenas as excitações simples e duplas), obtemos a função de onda CASSCF – *complete active space self consistent field*.

Uma função de onda multiconfiguracional é descrita da seguinte forma:

$$\psi = \sum_I^M C_I \phi_I = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + \dots + c_M \phi_M \quad (11)$$

onde cada c_I é o coeficiente associado à configuração ϕ_I . A soma é realizada sobre todas as M possíveis configurações ϕ_I , as quais normalmente são escritas por combinações lineares de determinantes de Slater. A função de onda final será obtida após a otimização dos coeficientes c_I e dos orbitais moleculares utilizados para gerar as configurações eletrônicas ϕ_I .

A energia da função de onda multiconfiguracional é dada pela seguinte expressão:

$$E = \left\langle \sum_I c_I \phi_I \left| H \right| \sum_j c_j \phi_j \right\rangle \quad (12)$$

Sendo H o operador Hamiltoniano eletrônico.

No método multiconfiguracional o conjunto de orbitais, tanto ocupados como virtuais, é dividido em quatro subconjuntos:

- Orbitais de caroço (*core*). São aqueles orbitais moleculares mais internos, com características atômicas. Por isso, permanecem praticamente inalterados durante os processos de excitação e ionização de elétrons de valência, quebra e forma de ligações químicas.
- Orbitais inativos. São orbitais que apesar de não participarem diretamente dos processos mencionados acima, precisam ser otimizados para melhorar a descrição do sistema.

- Orbitais ativos. São os m orbitais (ocupados e virtuais na referência Hartree-Fock) diretamente envolvidos nos processos de excitação, ionização, quebra e formação de ligações químicas.
- Orbitais virtuais.

Após escolher quais orbitais irão preencher os espaços acima descritos, distribui-se os elétrons do espaço ativo de todas as maneiras possíveis dentre os orbitais deste espaço, gerando todas as configurações possíveis devidamente adaptadas à simetria espacial e de spin do problema (ou seja, um *full-CI* no espaço dos orbitais). Essas configurações serão uma base para a construção da função de onda CASSCF.

Se uma nova lista de configurações for gerada a partir de uma função de onda CASSCF, tomando-se excitações simples e duplas a partir do espaço ocupado (duplamente ocupado e espaço ativo) para o espaço virtual, uma nova função de onda CI é construída a partir desta função de onda, CASSCF, de referência, sendo este cálculo conhecido como *multireference CI* (MRCISD). Tomando apenas as excitações simples, tem-se um cálculo do tipo *First Order CI* (FOCI). Com excitações simples e duplas, tem-se o cálculo do tipo *Second Order CI* (SOC), este extremamente acurado, porém de aplicação bastante limitada dada a enorme exigência de *hardware* para sua execução. Alternativas computacionalmente viáveis a esses cálculos são dadas tratando o problema perturbativamente, através de cálculos *multireference perturbation theory* - MRPT (CASPT2, MRMP2 etc) ilustrados pela Figura 2.

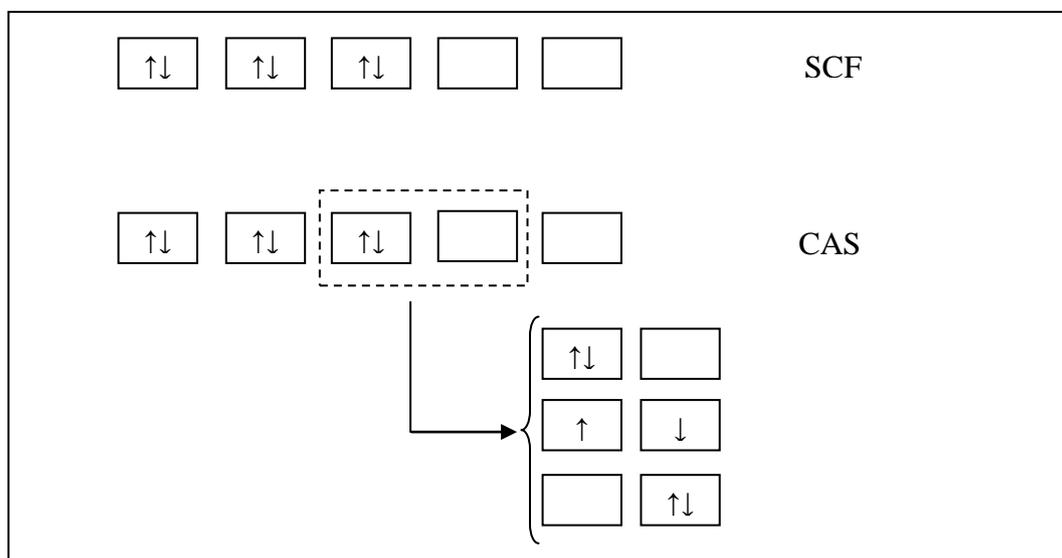


Figura 2 - Ilustração dos métodos HF e CASSCF.

3.4 A Cinética das Reações

Os cálculos realizados com base na mecânica quântica têm como objetivo a descrição microscópica, incluindo a obtenção dos perfis de energia eletrônica e propriedades moleculares das espécies nos sistemas alvo do estudo. E a partir desta descrição fundamental, podem ser realizados outros estudos, como por exemplo, um estudo cinético. Tema que será apresentado abaixo.

As constantes de velocidade podem ser calculadas a partir da dinâmica molecular, quando se tem uma superfície de energia potencial completa para a reação. Estes cálculos, porém, são extremamente complexos, visto que, para sistemas de tamanho moderado a grande, o número de trajetórias a serem consideradas, mesmo num ensemble mínimo, é imenso, da ordem de grandeza de 10^5 ou maior, e as amostragens das condições iniciais são limitadas. De outra forma, cálculos estatísticos para a previsão de constantes de velocidade são possíveis, levando em consideração apenas os cortes na superfície de energia potencial que representam os caminhos de menor energia.

Uma superfície de energia potencial pode ser construída na base da aproximação de Born-Oppenheimer: levando em consideração a separação dos movimentos eletrônico e nuclear, a função de onda total pode ser descrita como um produto de uma função de onda eletrônica, e uma nuclear. A superfície de energia potencial será dada por um conjunto de valores de energia eletrônica, cada energia correspondente a uma geometria inicial.

A abordagem matemática para a construção das superfícies de energia potencial e caracterização de seus pontos críticos é fornecida abaixo.

As superfícies podem ser determinadas por cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica. Com o auxílio da aproximação de Born-Oppenheimer, a função de onda molecular é descrita pela equação (13):

$$\psi = \psi_e(r, R)\psi_n(R) \quad (13)$$

onde ψ_e é a função de onda eletrônica que depende das coordenadas eletrônicas \mathbf{r} e das coordenadas nucleares \mathbf{R} , e ψ_n é a função de onda nuclear. Através da solução da equação de Schrödinger para a molécula

$$(T_e + V_{ee} + V_{en})\psi_e = E(R)\psi_e \quad (14)$$

Numa dada configuração molecular \mathbf{R} dá as energias eletrônicas E_e para a configuração. Na equação (14), T_e , V_{ee} , V_{en} são as energias: cinética dos elétrons, de repulsão elétron-elétron, e de atração elétron núcleo. A soma de E_e e repulsão núcleo-núcleo V_{nn} é a energia potencial total onde o núcleo move-se com energia cinética T_n . Ao realizar o cálculo em muitas configurações diferentes de uma superfície de energia potencial pode ser determinada. A função de onda pode ser encontrada pela solução da equação de Schrödinger nuclear

$$(T_n + V_{nn} + E_e)\psi_n = E\psi_n \quad (15)$$

onde T_n é o operador de energia cinética para o núcleo.

Um problema de N átomos em uma molécula não linear, descritos por suas coordenadas cartesianas é, na verdade, um problema de $3N$ dimensões. Separando as rotações e translações do centro de massa, o sistema passa a ser descrito por $3N-6$ coordenadas internas (ou $3N-5$ coordenadas, se o sistema for linear). Mínimos locais ou globais são caracterizados por suas derivadas primeiras nulas (em relação a todas as coordenadas internas, R) e derivadas segundas positivas (em relação a todas as coordenadas internas, R):

$$\frac{dU}{dR} = 0 \quad ; \quad \frac{d^2U}{dR^2} > 0 \quad (16)$$

As coordenadas internas, R , combinam-se ainda na coordenada de reação s , por restrição, ortogonal as demais coordenadas, \mathbf{u} , separável de s :

$$R \rightarrow (s, \mathbf{u}) \quad (17)$$

sendo s definida como zero no ponto de sela, $s > 0$ na região dos produtos e $s < 0$ na região dos reagentes. A primeira e a segunda derivadas da energia em relação à coordenada de reação, s no ponto de sela seguem as restrições:

$$\frac{dU}{ds} = 0 ; \quad \frac{d^2U}{ds^2} < 0 \quad (18)$$

A derivada segunda relativa à coordenada de reação diminui ao longo da superfície de energia potencial no voo em direção ao ponto de sela, atingindo valores negativos. No ponto de sela, a curvatura da superfície de energia potencial ao longo do caminho de reação é negativa, sendo a constante de força associada a esse movimento negativa.

Como o ponto de sela é um máximo apenas na direção de s , em relação a qualquer outra coordenada (\mathbf{u}) será um mínimo e suas derivadas serão:

$$\frac{dU}{du} = 0 ; \quad \frac{d^2U}{du^2} > 0 \quad (19)$$

Logo, espera-se apenas uma única frequência imaginária para o ponto de sela.

3.5 A Teoria do Estado de Transição

A Teoria do Estado de Transição (TST) foi introduzida por Eyring, Evans e Polanyi, nesta teoria o estado de transição está localizado numa superfície divisória, que separa as regiões dos reagentes e dos produtos. As propriedades do estado de transição e dos reagentes são usadas em uma expressão para a constante de velocidade em função da temperatura.

Outros trabalhos contribuíram para a formulação da TST: a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann e a aproximação de Born-Oppenheimer. Outras suposições fundamentais da Teoria de Estado de Transição são:

- Sistemas moleculares que atravessaram o estado de transição na direção dos produtos não podem retornar a forma de reagentes;
- No estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação pode ser separado dos outros movimentos e ser tratado classicamente como uma translação;
- Mesmo na ausência de um equilíbrio entre as moléculas de reagentes e os produtos o estado de transição que está se tornando em produto é distribuído entre seus estados de acordo com as leis de Maxwell-Boltzmann.

O terceiro pressuposto, a hipótese de um quase equilíbrio, é baseado na simples interpretação física. Suponha que há uma reação genérica:



onde X^* é o estado de transição, A e B são os reagentes, e C é o produto. Suponha também que é possível definir uma pequena região no topo de uma barreira de energia potencial, tal que todos os sistemas possam passar de reagentes à produtos sem poder retornar por esta barreira, e similarmente todos os produtos da direita possam passar para a forma de reagentes. Devido ao fato de haver um equilíbrio entre os produtos e reagentes, pode-se quantificar de forma separada o fluxo de trajetórias partindo do estado de transição no sentido dos reagentes e o fluxo no sentido dos produtos. Assim podemos associar N_d^* e N_i^* , onde d e i são os índices para o sentido direto e inverso da reação respectivamente. Na situação de equilíbrio, o fluxo de trajetórias no sentido direto deve ser o mesmo do sentido inverso, conseqüentemente, as concentrações de espécies “estado de transição” que flui no sentido de reagentes e no sentido de produtos devem ser iguais, assim:

$$N_d^* + N_i^* = N^* = K^* [A][B] \quad (21)$$

Caso todos os produtos sejam removidos para o estado de equilíbrio, isto é, se:

$$N_i^* = 0 \quad (22)$$

então, já que a constante de reação direta deve ser a mesma da inversa, segue-se que a concentração dos estados de transição que se movem para frente, é a mesma que seria para um equilíbrio pleno, logo:

$$N_d^* = K^*[A][B]/2 \quad (23)$$

Esta é a hipótese do estado de quase equilíbrio da TST.

Para o cálculo da constante de velocidade é necessário derivar:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\delta N^*}{\delta t} \text{ (reagentes } \rightarrow \text{ produtos)} \quad (24)$$

O tempo médio δt para os estados de transição δN^* cruzarem a barreira é igual a densidade δ da superfície dividida pela velocidade média \bar{v}_s na qual os estados de transições cruzem a barreira divisora, na qual:

$$\delta t = \frac{\delta}{\bar{v}_s} \quad (25)$$

Por isso,

$$\frac{dN}{dt} = \delta N^* \frac{\bar{v}_s}{\delta} \quad (26)$$

Da equação (23), o número de espécies “estado de transição” que cruza a barreira de energia no sentido dos produtos é a metade do número total N^* de espécies “estados de transição”,

$$\delta N^* = \frac{N^*}{2} \quad (27)$$

e, substituindo (27) em (26):

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N^*}{2} \frac{\bar{v}_s}{\delta} \quad (28)$$

Na suposição de que é válida a distribuição das velocidades segundo Maxwell-Boltzmann, a velocidade média das espécies “estado de transição”, movendo-se em uma direção é:

$$\bar{v}_s = \frac{\int_0^{\infty} v_s e^{\left(\frac{-\mu_s v_s^2}{2k_B T}\right)} dv_s}{\int_0^{\infty} e^{\left(\frac{-\mu_s v_s^2}{2k_B T}\right)} dv_s} = \left(\frac{2k_B T}{\pi \mu_s}\right)^{1/2} \quad (29)$$

onde μ_s é a massa reduzida para o movimento através da barreira. Inserindo este valor para \bar{v}_s na equação (28) temos:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N^*}{2} \left(\frac{2k_B T}{\pi \mu_s} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (30)$$

Desde que o estado de transição esta em equilíbrio com os reagentes, é possível obter N^* para um equilíbrio mecânico estatístico:

$$K^* = \frac{N^*}{[A][B]} \quad (31)$$

Esta constante de equilíbrio pode ser expressa em termos das funções de partições como:

$$K^* = \frac{N^*}{[A][B]} = \frac{Q_{tot}^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/k_B T} \quad (32)$$

onde Q_{tot}^* é a função de equilíbrio de partição por unidade de volume para o estado de transição, Q_A e Q_B são as mesmas funções para os reagentes, E_0 é a diferença de energia eletrônica entre o estado de transição e os reagentes. Combinando as equações (30) e (32), nós temos, para as constantes de reação:

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{2k_B T}{\pi \mu_s} \right)^{1/2} \frac{1}{2\delta} \frac{Q_{tot}^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/k_B T} [A][B] \quad (33)$$

Nas abordagens de Eyring, Evans e Polanyi, a função de partição para a coordenada de reação no estado de transição é considerada para ser a função translacional. Desde que o movimento é considerado separado, função de partição de translação é entretanto separada como:

$$Q_{tot}^* = Q_s Q^* \quad (34)$$

onde Q_s é a função de partição para o movimento da coordenada a reação e Q^* é a função de partição para todos os outros $3N-1$ estados de liberdade do estado de transição. A função de partição translacional para o movimento em uma dimensão em um sistema de comprimento δ é:

$$Q_s = (2\pi\mu_s k_B T)^{1/2} \delta / h \quad (35)$$

Este Q_s não é dividido por 2, desde que a função de partição seja para todos os estados de transição (equação (32)). Substituindo esta expressão na equação (34), tem-se como resultado:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/k_B T} [A][B] \quad (36)$$

Tendo em vista a constante para a reação bimolecular:

$$\frac{dN}{dt} = k[A][B] \quad (37)$$

Comparando as equações (39) e (40), a constante para uma reação genérica $A + B \rightarrow$ produtos é:

$$K = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/k_B T} \quad (38)$$

Neste trabalho, a investigação teórica das reações unimoleculares da formamida foi realizada em nível *ab initio* pelo método CASSCF (HEGARTY & ROBB, 1979), com bases cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ (WOON & JR., 1993), e cc-pVTZ (KENDALL & DUNNING, 1992). Correções de energia para inclusão de correlação dinâmica foram realizadas. Uma vez que essas correções são feitas com base em funções de onda multiconfiguracionais, esses cálculos são ditos multi-referência sendo, daqui para frente, denominados MRMP2 (*multireference MP2*).

Assim, para a introdução de correlação dinâmica e correção das energias CASSCF, cálculos em nível MRPT2 (ou MRMP2) foram adotados. A escolha do espaço ativo é dada através das opções “nfzc”, “ndoc”, “nval” e “next”, que representam o número de orbitais de caroço congelados, o número de orbitais duplamente ocupados na referência, número de orbitais vazios na referência e número de orbitais externos, respectivamente. A opção \$DET é descrita com a especificação “ncore”, “nact” e “nels”, que representam o número de orbitais duplamente ocupados, número total de orbitais ativos e número total de elétrons ativos, respectivamente. Para o nível MRMP2 (GORDON *et al*, 1988) foram adotados opções como *frozen core* ou *full-MP2*. Estes níveis são descritos pelas opções \$MRMP e \$MP, onde neste trabalho foi utilizada a primeira opção, pois neste caso foi tratado um cálculo MCSCF. Nesta opção \$MRMP deve definir o “mrpt”, a qual aplica os denominadores de energia no caso dos “orbitais intrusos”, ou encontra o peso para o estado MCQDPT de ordem zero.

A geometria da formamida foi inicialmente otimizada em nível HF/cc-pVDZ e, usando essa geometria otimizada como ponto de partida, novos procedimentos de otimização de geometria, agora em nível CASSCF, foram realizados. Para os cálculos em nível multiconfiguracional, foi feita uma escolha adequada e criteriosa de orbitais e espaço ativo que garantisse a melhor descrição (computacionalmente viável em nosso laboratório) das principais modificações estruturais e de ligações químicas na dinâmica de reação. Da mesma forma geometrias para os pontos de sela foram otimizadas em nível CASSCF. Cálculos também foram realizados para os produtos nos caminhos de reações.

A caracterização dos pontos estacionários foi feita pela avaliação dos modos normais de vibração. Frequências vibracionais reais são esperadas para os mínimos locais e globais, e uma única frequência imaginária correspondente ao modo vibracional da coordenada de reação deve ser observada para o ponto de sela.

Partindo de cada ponto de sela, caminhos de menor energia foram descritos através do método da coordenada de reação intrínseca (IRC). Estes caminhos de reação são calculados por otimizações de geometrias de uma sequência de pontos ao redor do ponto de sela.

Para o cálculo IRC o pacote GAMESS (GAMESS Version 25 MAR 2010(R2)) oferece opções para diferentes de métodos de integração. Com a opção PACE=GS2, seleciona-se o método de integração de segunda ordem de Gonzalez-Schlegel para a construção do caminho de reação, que é o padrão do pacote. Com PACE=LINEAR, o programa utiliza o método de Euler. Com PACE=QUAD, adota-se o algoritmo de convergência quadrática. PACE=AMPC4, este seleciona o passo variável de quarta de Adams-Moulton. PACE=RK4, seleciona o método de integração de quarta ordem de Runge-Kutta. Ainda dentro de todas possibilidades, acrescentam-se algumas opções de comando como STRIDE e NPOINT, onde estas dizem respeito à distância entre os pontos no caminho de reação a ser calculado e o número de pontos da IRC a serem localizados, respectivamente. Neste trabalho foi utilizada a opção PACE=RK4, STRIDE=0.01, NPOINT=300, SADDLE=.TRUE. e FORWRD=.FALSE.. A opção RK4 é um dos métodos de integração mais preciso no pacote GAMESS, e é também a mais demorada. As opções STRIDE e NPOINT referem-se a quão distante estará um ponto do outro na IRC e o número de pontos a ser calculados na IRC, respectivamente. SADDLE indica que as coordenadas apresentadas para o cálculo referem-se à um ponto de sela. FORWRD indica se a IRC será descrita em direção dos produtos, no caso FALSE, indica que o sentido da IRC será para o reagente.

Os caminhos de reação onde não há um ponto de sela são descritos através de cálculos de otimizações de geometrias de uma sequência de pontos determinadas a partir do alongamento de uma distância interatômica, em um *scan* relaxado. No caso de decomposição da formamida, à distância em questão é a C-N.

Neste trabalho, toda a informação *ab initio* do caminho de reação foi traduzida em termos da variação da energia livre de Gibbs padrão. A aplicação do método de dinâmica direta envolve a construção de um caminho de reação descrito por um potencial dado pela energia livre de Gibbs. Assim, a IRC *ab initio* é transformada em um caminho de reação considerando a energia livre de Gibbs em função da coordenada de reação. Através de um algoritmo variacional, a variação da energia livre de Gibbs de ativação, ΔG^\ddagger , é maximizada e este ponto de máxima energia livre corresponde a localização do estado de transição variacional. Este algoritmo considera o ajuste do caminho de reação na superfície de energia livre de Gibbs a um polinômio de 3º ou 5º grau e a derivação analítica desse polinômio para a

determinação do ponto de máximo. Esse procedimento é repetido para cada temperatura e um estado de transição em cada temperatura é localizado. As propriedades moleculares deste estado de transição, localizado para cada temperatura, foram interpoladas e novas funções de partição foram construídas, permitindo a aplicação da equação de Eyring para o cálculo das constantes de velocidade. De outra forma, a quantidade $\Delta G^{\text{máx}}(s,T)$ é usada diretamente na equação de Eyring para a interpretação termodinâmica da teoria de estado de transição. Essas opções são usadas de forma criteriosa no programa *kcvt*, desenvolvido neste laboratório.

Desta forma o trabalho se dá na seguinte ordem: descrição dos produtos e reagentes isolados em nível *ab initio*, descrição dos respectivos pontos de sela em nível *ab initio*, cálculo da coordenada de reação intrínseca em nível *ab initio*, cálculos das constantes variacionais canônicas. Estas etapas são ilustradas na Figura 3 para a decomposição. Já para a dissociação não há a caracterização do ponto de sela, logo a descrição da reação é feita a partir da descrição do reagente em nível *ab initio*, e descrição da superfície de energia da reação tomando um parâmetro do reagente como coordenada de reação.

Os cálculos *ab initio* foram realizados com o pacote GAMESS (GAMESS Version 25 MAR 2010 (R2)). Os cálculos cinéticos foram realizados com o programa *kcvt*.

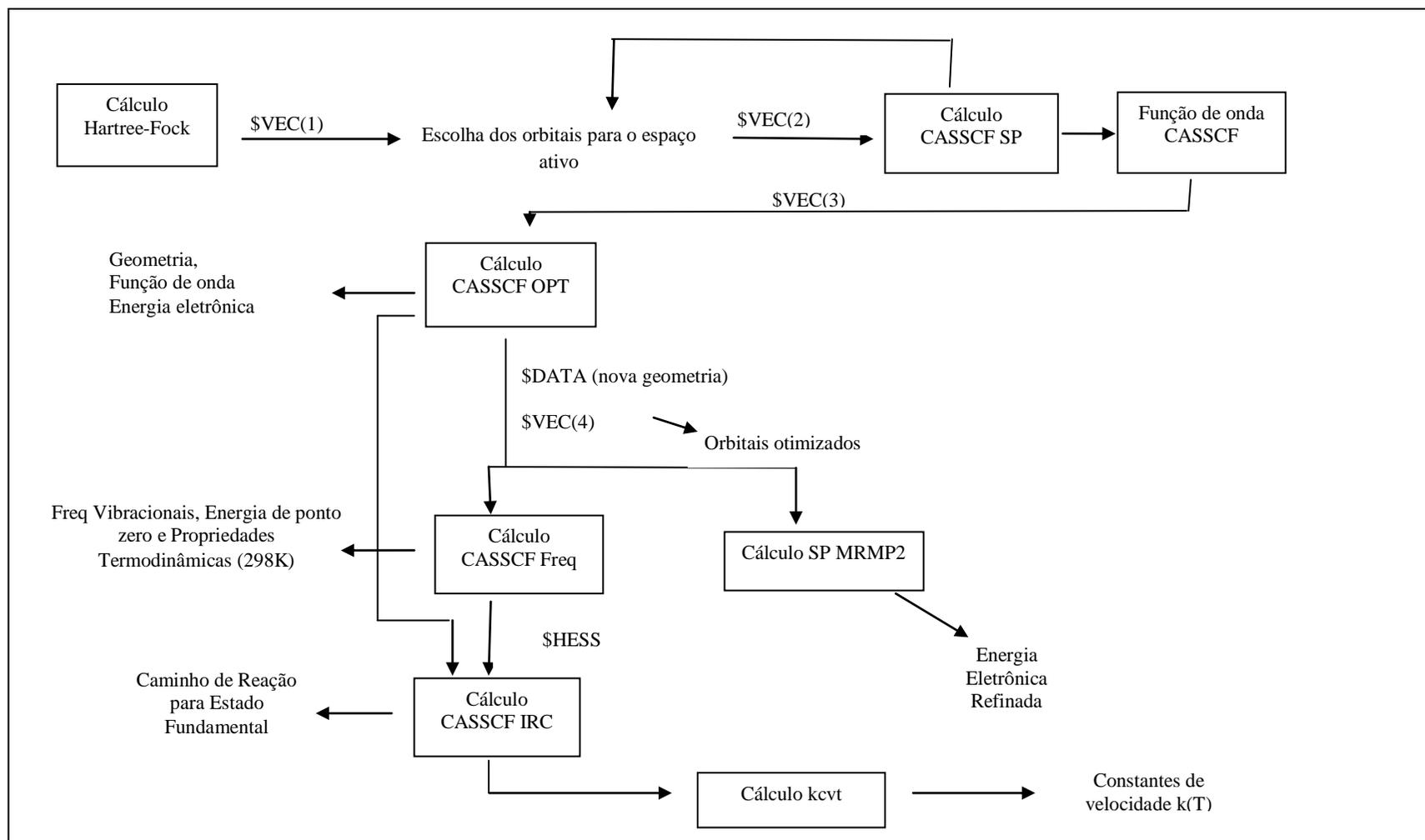


Figura 3 - Fluxograma.

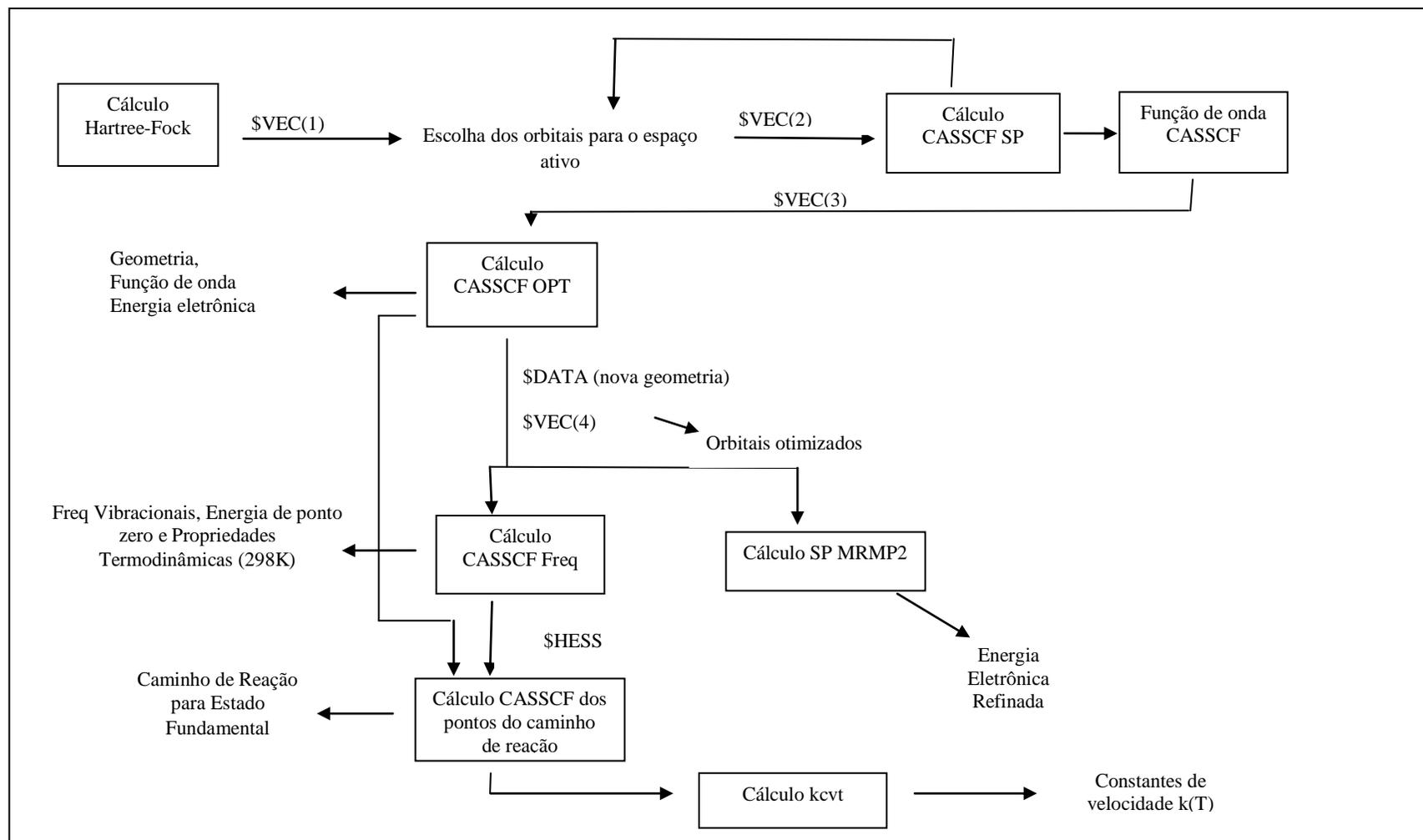


Figura 4 - Fluxograma.

O presente capítulo apresentará o estudo teórico dos processos unimoleculares da formamida, em fase gasosa para suas reações de decomposição e dissociação unimolecular, visando entender qual a contribuição de cada canal para a cinética de decomposição unimolecular da formamida em fase gasosa.

5.1 Escolha do Espaço Ativo e Análise da Função de Onda CASSCF

Cálculos *ab initio* foram iniciados a partir da otimização de geometria em nível Hartree-Fock na base cc-pVDZ (daqui em diante, CCD), sendo a estrutura da formamida apresentada na Figura 5, para obter tanto uma geometria quanto um conjunto (base) inicial de orbitais moleculares para os cálculos CASSCF. Para essa estrutura de simetria C_s , o esquema de orbitais Hartree-Fock foi analisado, mostrando-se em acordo com o esperado para a molécula. As subcamadas fechadas referem-se aos orbitais:

caroço: $1s(O)$ ($1a'$); $1s(N)$ ($2a'$); $1s(C)$ ($3a'$);

valência: σ_{CO} ($4a'$); σ_{NH} ($5a'$); σ_{NH} ($6a'$); σ_{CH} ($7a'$); σ_{CN} ($8a'$); $n(O)$ ($9a'$); π_{CN} ($1a''$); $n(O)$ ($10a'$); π_{CO} ($2a''$).

Entre os primeiros virtuais, encontram-se os orbitais antiligantes π^*_{CO} ($3a'$) e σ^*_{CN} ($11a'$). Estes orbitais foram utilizados como base para o cálculo multiconfiguracional, descrito abaixo:

- Para o espaço duplamente ocupado foram escolhidos os orbitais 1 - $3a'$ (orbitais de caroço) e os orbitais 4 - $6a'$ (que se referem às ligações CH e NH e mostram pouco envolvimento com a quebra da ligação CN, que se deseja descrever);
- O espaço ativo foi composto pelos orbitais 7 - $10a'$ e 1 - $2a''$ (duplamente ocupados na referência HF e referentes às ligações CN e sua vizinhança principal com maior influência no processo de quebra da ligação CN), e pelos virtuais π^*_{CO} e σ^*_{CN} , além de outros dois orbitais virtuais de simetria a' , tipicamente atômicos.

A escolha do método CASSCF se dá pela ausência da correlação eletrônica no método Hartree-Fock e pela natureza multiconfiguracional do problema, que envolve quebra e

formação de ligação, portanto, sendo dificilmente descrito por uma função de onda que leva em consideração apenas um determinante de Slater. Para a inclusão de correlação eletrônica proveniente de toda a valência na molécula, um *CASSCF full valence*, nesse caso, CAS(18,18), seria a melhor proposta. Contudo este cálculo se torna impraticável tendo em vista seu alto custo computacional, logo a busca por uma solução viável se faz necessária através da escolha de um espaço ativo interno que considere a contribuição dos elétrons em orbitais ocupados e virtuais que possam interagir e que sejam mais sensíveis para o processo que se deseja descrever.

Dessa forma, um espaço ativo de 10 elétrons em 9 orbitais foi escolhido para esse cálculo, CAS(10,9) daqui em diante.

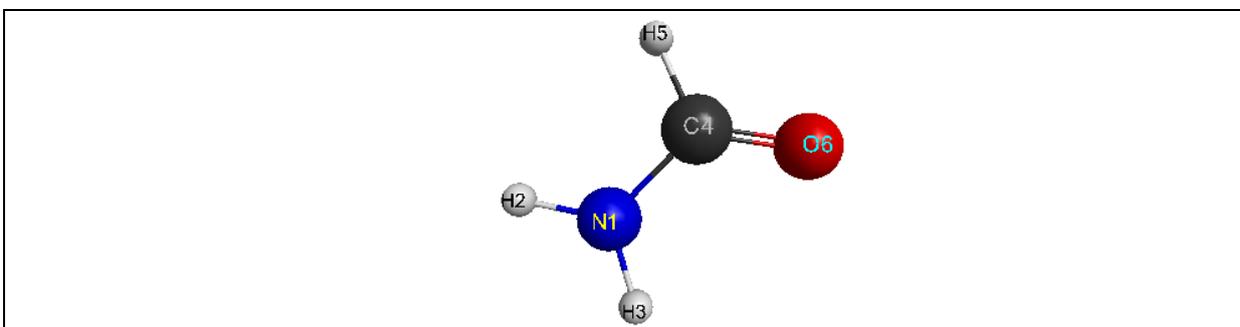


Figura 5 – Geometria otimizada para a formamida em nível HF/CCD

Cálculos de otimizações de geometria foram realizados em nível CAS(10,9)/CCD. Outras bases da mesma família foram utilizadas: cc-pVTZ (CCT) e aug-cc-pVDZ (ACCD). Os orbitais otimizados MCSCF, após otimização de geometria, nas diferentes bases são apresentados na Figura 6. Os orbitais foram plotados com o programa MacMolPlot (opções usadas: *Surface3D;MCSCF Optimized Orbitals, Contour Value: 0,10 – 0,01, Number of Grid Points: 100; Grid Size: 100*).

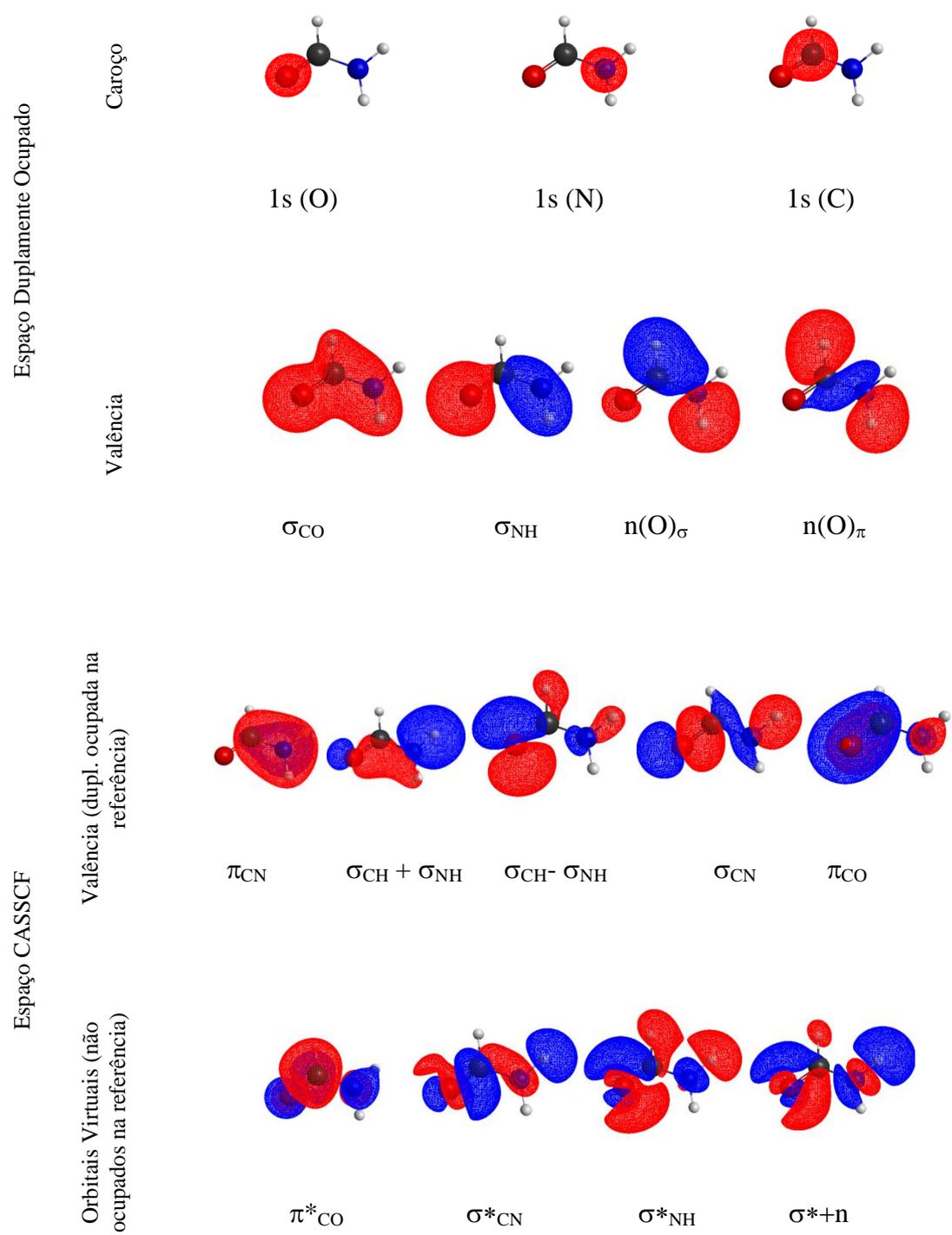


Figura 6a – Orbitais MP2/CAS(10,9)/CCD da Formamida.

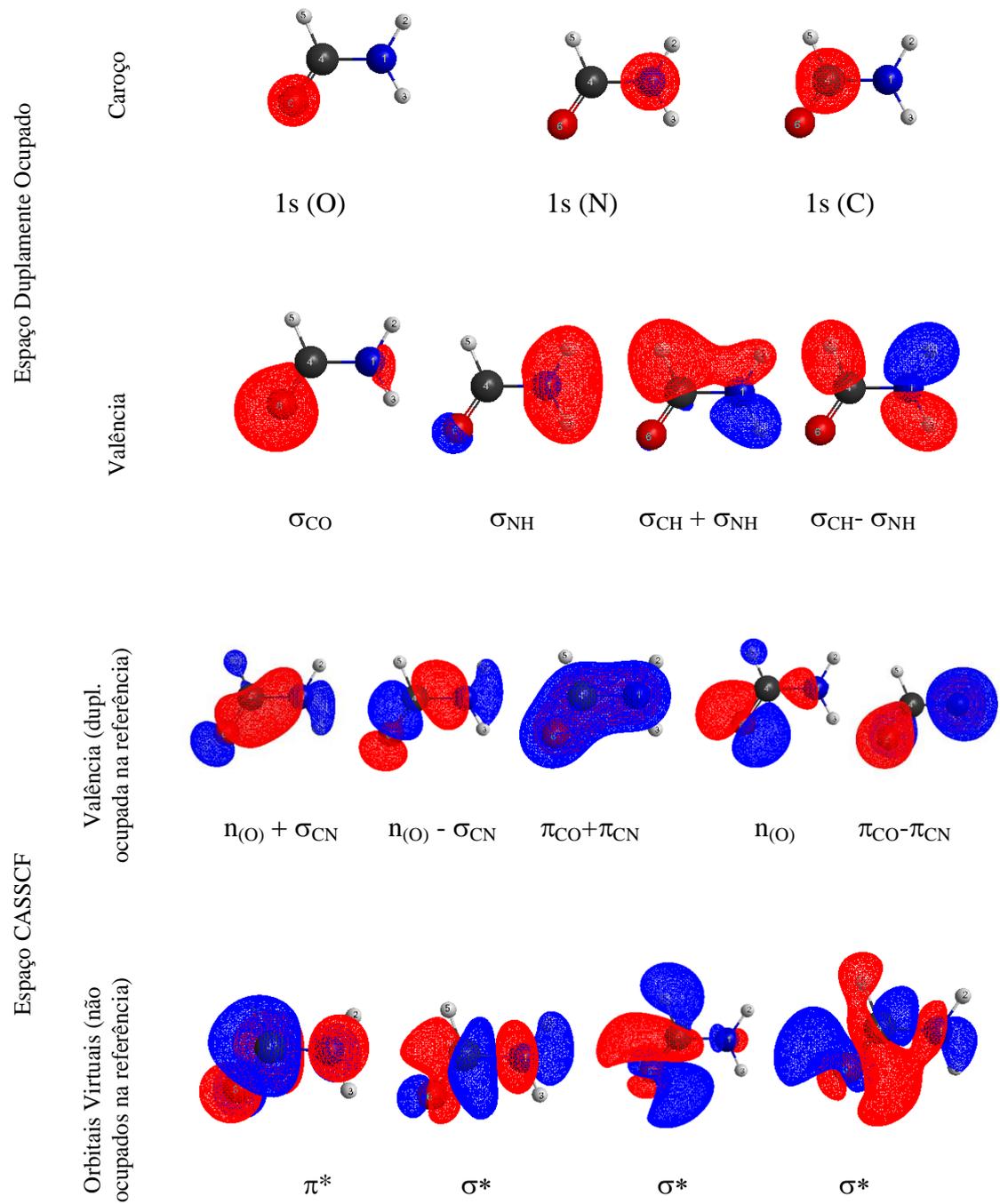


Figura 6b – Orbitais Otimizados CAS(10,9)/CCT da Formamida.

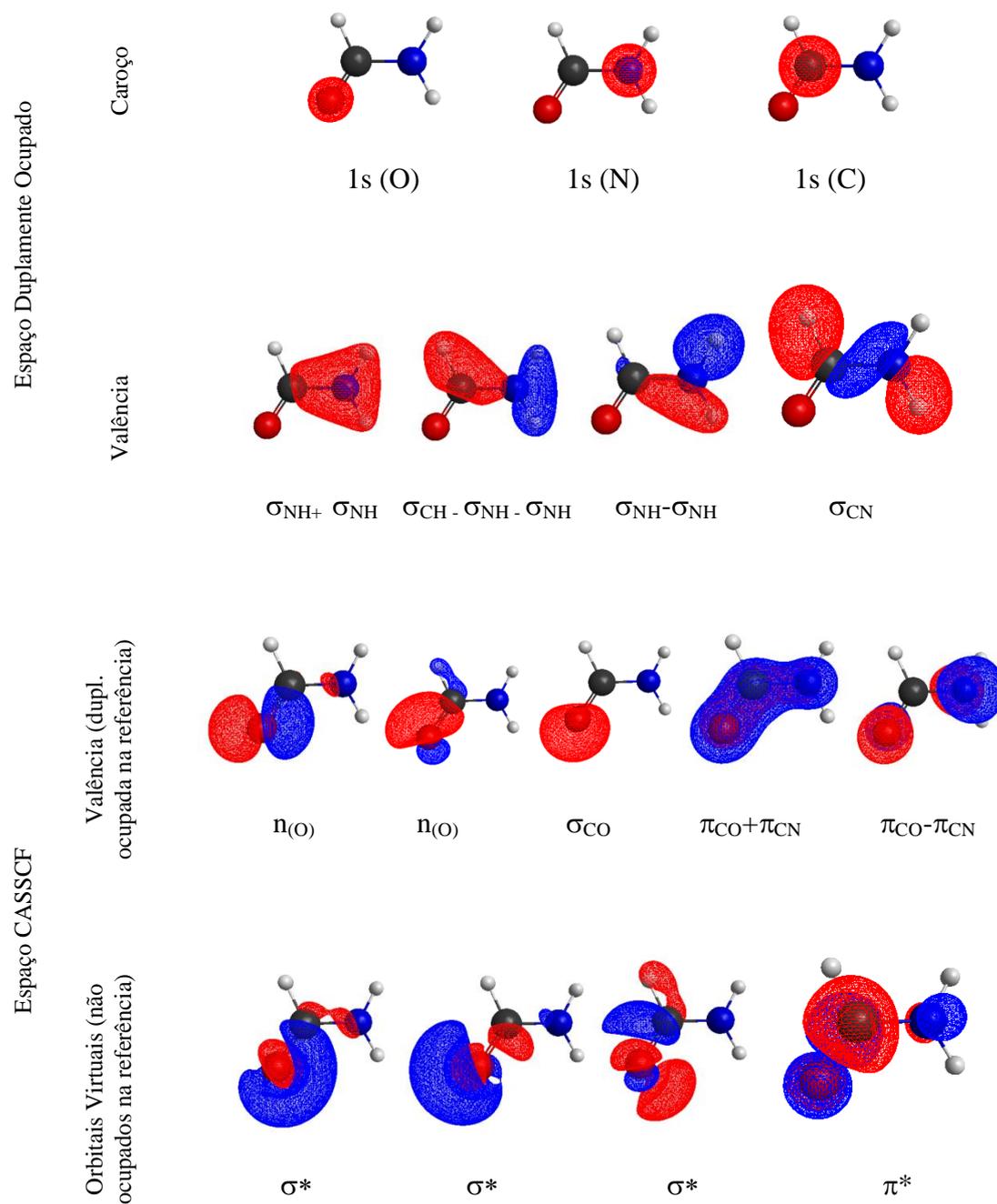


Figura 6c – Orbitais OtimizadosCAS(10,9)/ACCD da Formamida.

A Tabela 2 apresenta as configurações dominantes na função de onda CASSCF, os coeficientes e seus quadrados. Em cada configuração, o caroço e o espaço duplamente ocupado são omitidos e cada ocupação refere-se ao orbital CASSCF apresentado nas figuras acima.

Tabela 2 – Coeficientes das configurações dominantes da função de onda CASSCF da Formamida.

	CCD		CCT		ACCD	
	C	C ²	C	C ²	C	C ²
222220000>	-0,97265	0,94604	0,972	0,945	0,882	0,778
222202000>	0,073121	0,005347	-0,077	0,006	-	-
221212000>	-0,06289	0,003956	-0,060	0,004	-	-
220222000>	0,062889	0,003955	-0,067	0,004	-	-
212220100>	-	-	-	-	-0,245	0,060
221220010>	-	-	-	-	0,201	0,041
212221000>	-	-	-	-	-0,155	0,024
221221000>	-	-	-	-	-0,126	0,016
222210001>	-	-	-	-	0,088	0,008
222120001>	-	-	-	-	0,074	0,005
211220110>	-	-	-	-	-0,068	0,005
122220010>	-	-	-	-	0,062	0,004
122221000>	-	-	-	-	0,062	0,004
222020002>	-	-	-	-	-0,058	0,003
212220010>	-	-	-	-	0,054	0,003
222110002>	-	-	-	-	-0,051	0,003

Ainda que partindo do mesmo arranjo inicial de orbitais, os cálculos CASSCF nas diferentes bases convergem para diferentes espaços ativos. Observa-se que no cálculo CCD, os orbitais não ligantes (pares isolados) ficaram fora do espaço ativo, sendo a combinação linear dos orbitais CH e NH privilegiada. Observa-se também que um dos orbitais NH ficou fora do espaço ativo. Isso faz com que as duas ligações NH não sejam tratadas com o mesmo peso na função de onda molecular e algumas consequências disso são esperadas, como diferenças nas distâncias de ligação NH e alterações nas frequências vibracionais, principalmente relacionadas aos movimentos do grupo NH₂, como a deformação angular fora do plano. Além disso, a fuga dos pares isolados do espaço ativo para o espaço duplamente ocupado deve, provavelmente, acarretar numa configuração de maior energia eletrônica, uma vez que se esperava (pelo espectro de absorção eletrônica) que esses orbitais ficassem

próximos ao HOMO, π_{CO} . Mesmo com essa alteração na configuração de *input*, os orbitais σ_{CN} e σ^*_{CN} foram mantidos no espaço ativo, o que deverá contribuir muito para a descrição da quebra desta ligação. Cabe aqui ainda mencionar que tentativas de retornar com esses orbitais a configuração de interesse não foram bem sucedidas, ora resultando em cálculos não convergidos, ora convergindo para o mesmo arranjo final obtido. Para corrigir esse problema, os três orbitais (ou combinações lineares dos orbitais) σ_{CH} , σ_{NH1} e σ_{NH2} deveriam ser incluídos no espaço ativo, resultando num cálculo CAS(16,12), considerado, nesse momento, de elevado custo computacional.

No cálculo CAS(10,9)/CCT, o arranjo inicial dos orbitais foi mantido e o cálculo convergiu para o espaço ativo de interesse, com os orbitais σ_{CO} e as combinações lineares dos orbitais σ_{CH} , σ_{NH1} e σ_{NH2} no espaço Hartree-Fock e os orbitais π_{CN} , pares isolados e π_{CO} no espaço CAS, junto com os virtuais (não ocupados na referência) π^* e σ^* . A presença desses orbitais no espaço CAS é importante para possibilitar a construção de configurações vinda de excitações eletrônicas entre orbitais de mesma simetria espacial, porém diferentes em caráter (como: $\pi \rightarrow \pi^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$). Apesar da presença de orbitais de simetria a' no espaço ativo, a contribuição de configurações construídas por excitações eletrônicas $a' \rightarrow a'$ foi muito pequena e a função de onda (dominada pela configuração Hartree-Fock) apresenta peso de cerca de 1,4% para configurações construídas por excitações duplas no espaço $\pi \rightarrow \pi^*$ (configurações $|222202000\rangle$, $|221212000\rangle$ e $|220222000\rangle$, que representam, respectivamente: as excitações de dois elétrons do orbital $\pi - \pi$ para o π^* , a excitação de dois elétrons, um do orbital $\pi + \pi$ e um do orbital $\pi - \pi$ para o π^* e a excitação de dois elétrons do orbital $\pi + \pi$ para o π^*)

Finalmente no cálculo CAS(10,9)/ACCD, tal como no cálculo CAS(10,9)/CCT, as combinações dos três orbitais σ_{CH} , σ_{NH1} e σ_{NH2} se mostram no espaço duplamente ocupado, diferindo porém no ordenamento dos orbitais σ_{CN} e σ_{CO} . Em todas as descrições anteriores, o σ_{CO} se mantinha no espaço duplamente ocupado, enquanto o σ_{CN} se mostrava no espaço ativo. Com a base ACCD, a função de onda convergida mostra o orbital σ_{CN} no espaço duplamente ocupado e o σ_{CO} no espaço ativo. O espaço virtual também se modifica em relação aos demais cálculos, privilegiando orbitais a' de alta densidade eletrônica em torno do eixo CO. A função de onda ainda é dominada pela configuração Hartree-Fock, porém com menor peso. Configurações construídas por excitações simples e duplas no espaço $\pi \rightarrow \pi^*$ ainda ocorrem

(note, por exemplo, as configurações $|222210001\rangle$, $|222120001\rangle$, $|222020002\rangle$ e $|222110002\rangle$ e seus pesos na Tabela 1), porém as configurações de maior peso na função de onda, além da configuração Hartree-Fock, são aquelas construídas a partir de excitações simples $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (especificamente: $|212220100\rangle$, $|221220010\rangle$, $|212221000\rangle$, $|212221000\rangle$, $|211220110\rangle$, $|122220010\rangle$, $|122221000\rangle$ e $|212220010\rangle$).

5.1.1 Geometria e Frequências Vibracionais dos Reagentes

Os parâmetros geométricos otimizados em nível *ab initio*, CASSCF nas bases CCD, ACCD e CCT, e estes são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Distancias em Angstroms (Å) e ângulos de ligação (em graus) para a formamida em nível *ab initio*, CAS(10,9)/CCD, CCT e ACCD.

Geometria	CCD	CCT	ACCD	Exper ^a
R(CH ₍₅₎)	1,102	1,092	1,097	1,090
R(CO)	1,217	1,216	1,221	1,210
R(CN)	1,365	1,370	1,354	1,350
R(NH ₍₂₎)	1,001	0,989	0,994	1,001
R(NH ₍₃₎)	1,018	0,991	0,996	1,001
A(OCH ₍₅₎)	122,81	122,63	122,13	122,5
A(NCO)	112,27	124,97	124,74	124,7
A(H ₍₂₎ NH ₍₃₎)	115,87	119,95	119,41	121,6

^aGeometrias (disponível em <http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

Observa-se que os parâmetros geométricos calculados diferem muito pouco dos valores experimentais, destacando as distâncias interatômicas (R(CH_{ald}), R(CO), R(CN) e R(NH₍₂₎)), e o ângulo A(OCH_{ald}) que mostram desvios menores que 1,5% em todas as bases adotadas. A distância interatômica R(NH₍₃₎) calculada com a base CCD apresenta desvio de 1,7% em relação ao valor experimental e, nesta base, se distancia levemente do valor encontrado para a distância R(NH₍₂₎). Os desvios em relação ao valor experimental e em relação a outra distância NH foram minimizados com o uso das bases CCT e ACCD, em consequência da melhoria na função de onda discutida acima. Os valores ângulos de ligação A(NCO) e A(H₂NH₃) também mostram desvios menores em relação aos valores

experimentais com o aumento da base, passando de desvios de (respectivamente) 10% e 5% com a base CCD para (respectivamente) 0% e 1,8% com a base ACCD.

Para garantir um caráter de mínimo global à geometria otimizada, frequências vibracionais foram calculadas. Em todas as bases, as frequências vibracionais calculadas mostraram valores reais, sendo apresentadas na Tabela 4. Nesta apresentação, os modos normais de vibrações são assinalados por: 1a' estiramento assimétrico NH, 2a' estiramento simétrico NH, 3a' estiramento CH_{ald}, 4a' estiramento CO, 5a' deformação angular NH₂, 6a' deformação angular CHO, 7a' estiramento CN, 8a' deformação angular NCO para dentro do plano, 9a' deformação angular NCO para fora do plano, 1a'' deformação angular CHO para fora do plano, 2a'' torsão, 3a'' NH para fora do plano.

Tabela 4 – Frequências vibracionais (em cm⁻¹), obtidas para a formamida em nível *ab initio*, CAS(10,9) /CCD, CCT e ACCD.

Frequencias	CCD	CCT	ACCD	Exper ^a
1a'	3843	3957	3959	3564
2a'	3589	3809	3812	3439
3a'	3126	3102	3159	2854
4a'	1861	1808	1820	1754
5a'	1694	1737	1738	1577
6a'	1507	1496	1495	1390
7a'	1348	1295	1341	1258
8a'	1152	1111	1130	1046
9a'	606	597	598	581
1a''	1112	1086	1121	1021
2a''	680	696	650	603
3a''	465	285	274	289

^a Frequências Vibracionais (disponível em <http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

Os valores calculados para as frequências vibracionais em nível CAS(10,9) com as bases CCD, CCT e ACCD mostram, em geral, desvios relativos aos valores experimental típicos de 10%. Esses valores de desvios são aceitáveis considerando as aproximações realizadas para o cálculo das frequências vibracionais (aproximação harmônica e introdução de correlação apenas no espaço restrito CAS). Em média, observam-se desvios para os valores calculados em relação aos experimentais de 12% (com a base CCD) e 7% (com as bases

ACCD e CCT). O maior desvio relativo foi observado para a frequência vibracional correspondente ao modo vibracional $3a''$ calculado com a base CCD (60%), sendo esse desvio diminuído com a adoção das bases estendidas (1% e 5% com as bases CCT e ACCD, respectivamente).

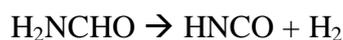
Tanto para a descrição dos parâmetros geométricos como para as frequências vibracionais verifica-se que o aumento da base, tomando-se como exemplo da base CCD para CCT, observa-se que há uma contribuição para a minimização dos desvios das propriedades calculadas, em relação aos valores experimentais, principalmente quando comparamos esta diminuição com os valores obtidos quando comparamos o aumento da mesma base CCD para desta vez uma ACCD, assim sugerindo que a inclusão de funções difusas à base é menos importante que a extensão da base de qualidade *double zeta* para a *triple zeta* para atingir uma boa descrição teórica das propriedades moleculares.

5.2 Caminhos de Decomposição Unimolecular $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$

Entre os possíveis caminhos de decomposição unimolecular (passando por uma barreira formal de energia potencial, em que um ponto de sela possa ser caracterizado), foram investigados nesse trabalho os de menor energia:



e



Os principais resultados obtidos na investigação teórica para a decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ são apresentados nas seções seguintes.

5.2.1 Geometrias e Frequências Vibracionais do Ponto de Sela para a decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$.

Após a investigação da estrutura da formamida, cálculos em nível CASSCF com as bases CCD, ACCD e CCT foram conduzidos visando a otimização de geometria do ponto de sela para a decomposição da formamida, $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$. A Figura 7 apresenta a geometria otimizada desse ponto de sela. Nenhuma modificação estrutural significativa foi observada com o aumento de base, de forma que o ponto de sela otimizado com a base CCD representa bem aqueles otimizados com bases CCT e ACCD.

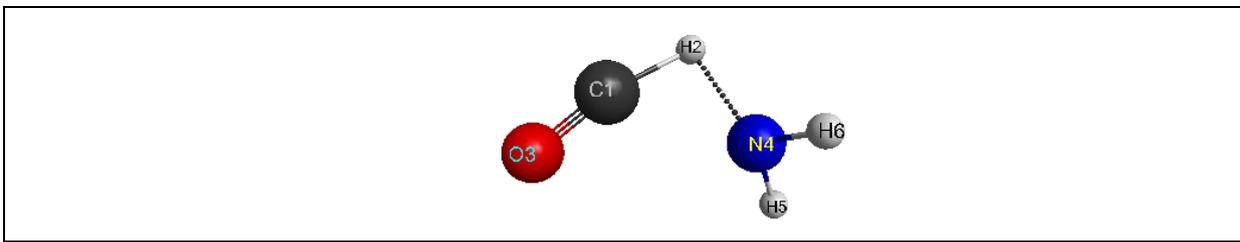


Figura 7 – Geometria otimizada para o ponto de sela da reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ em nível CAS(10,9)/CCD.

Os orbitais otimizados CASSCF, após otimização de geometria nas diferentes bases, são apresentados na Figura 8.

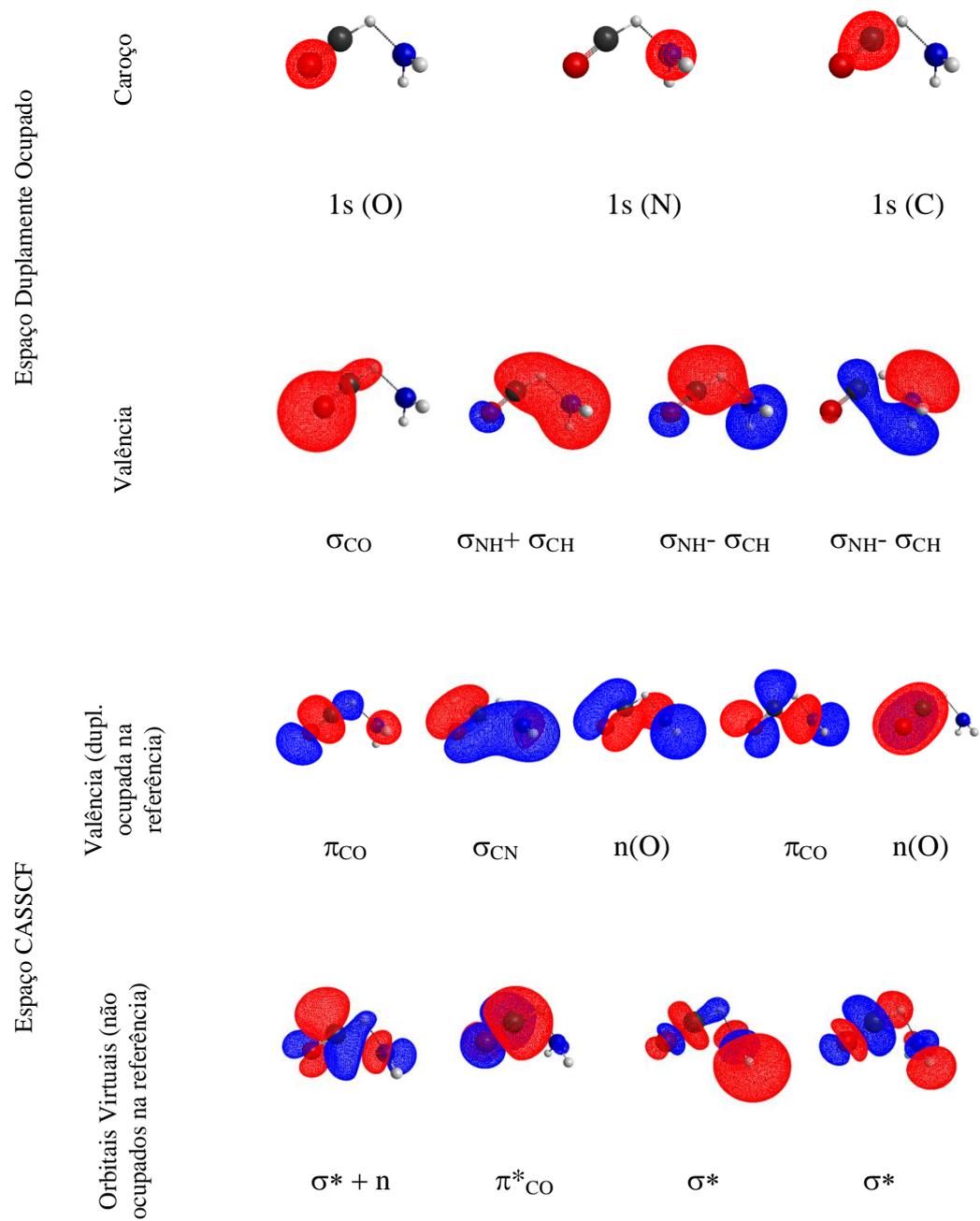


Figura 8a – Orbitais Otimizados CAS(10,9)/CCD do ponto de sela para a decomposição $H_2NCHO \rightarrow NH_3 + CO$.

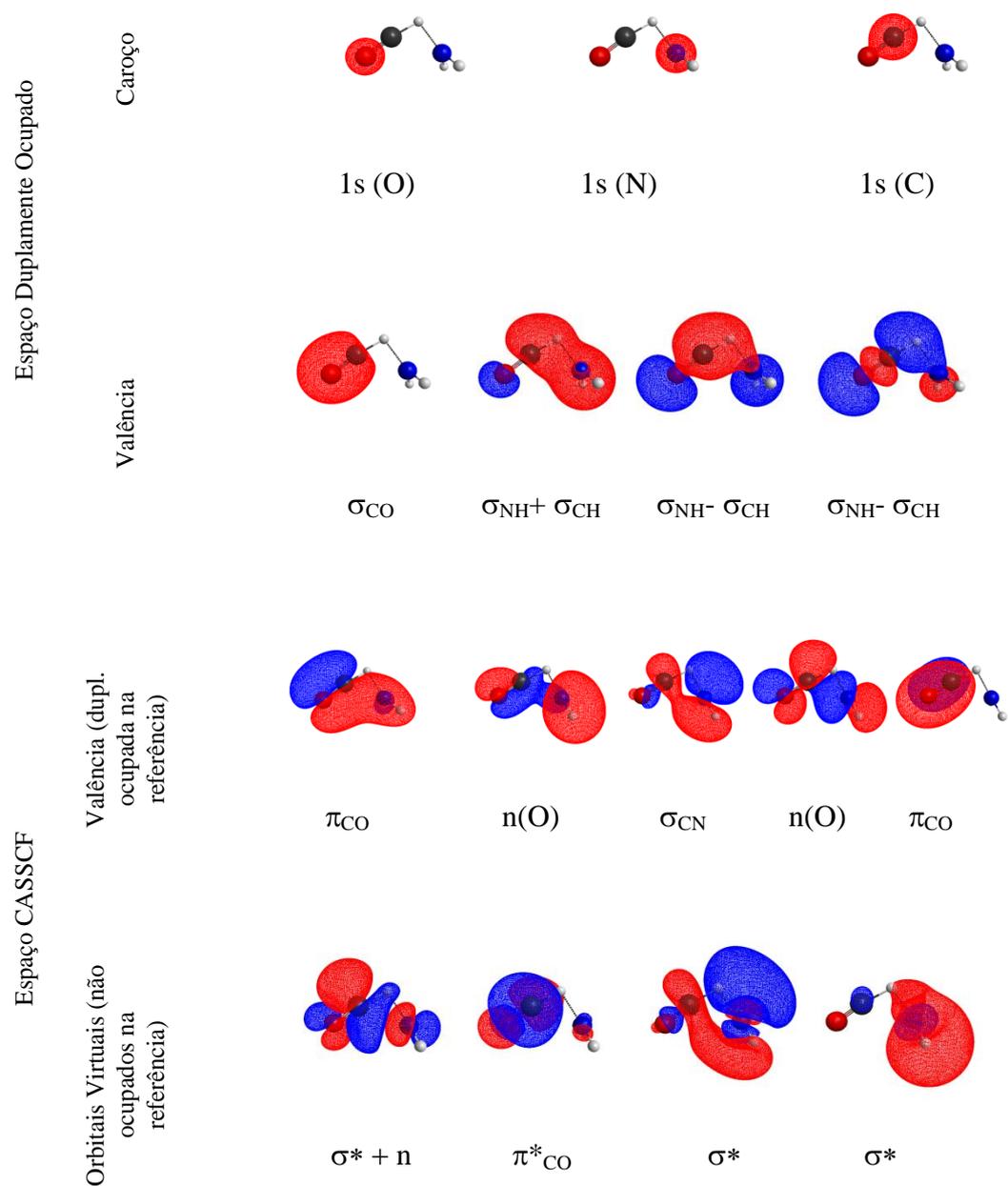


Figura 8b – Orbitais Otimizados CAS(10,9)/CCT do ponto de sela para a decomposição $H_2NCHO \rightarrow NH_3 + CO$.

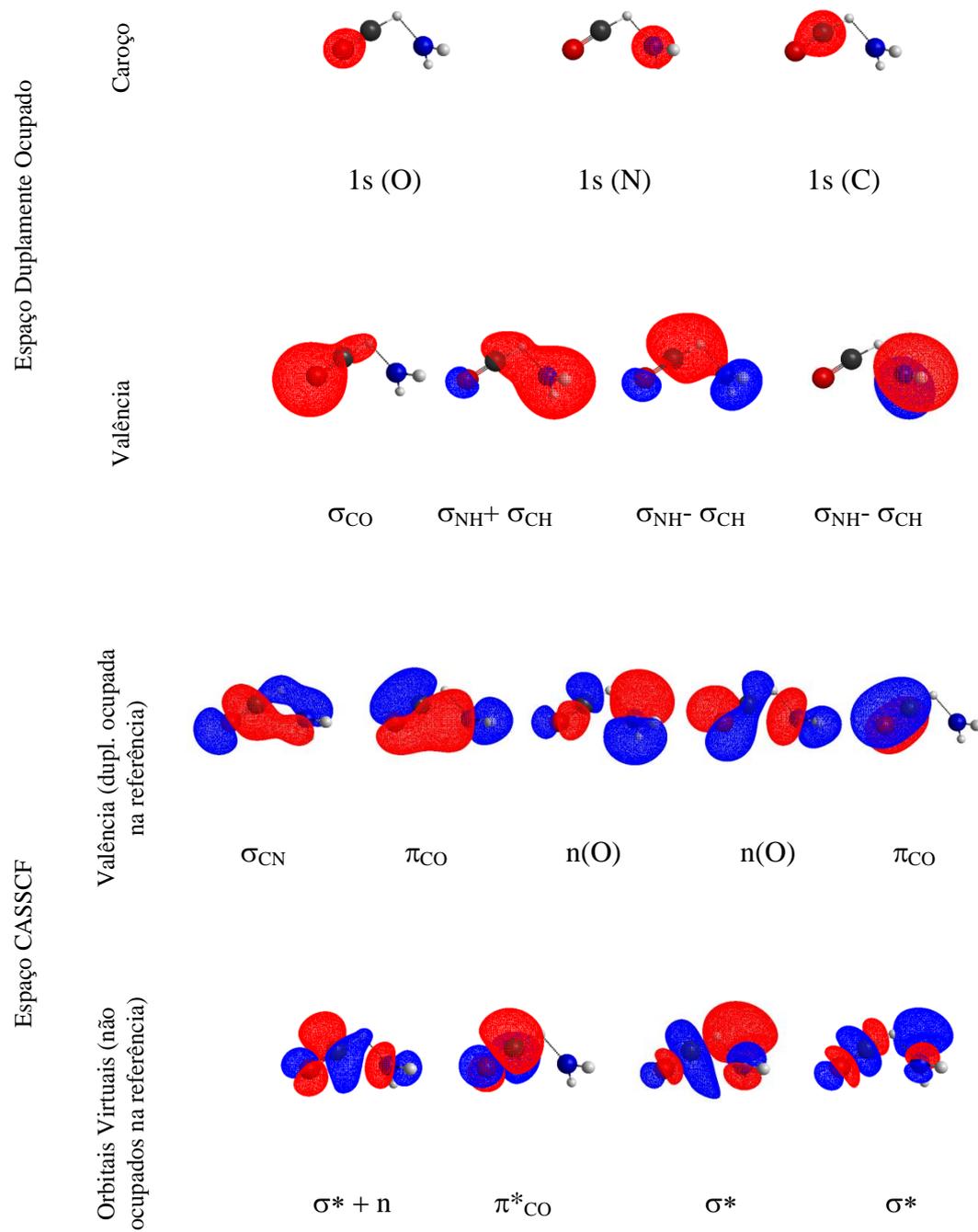


Figura 8c – Orbitais Otimizados CAS(10,9)/ACCD do ponto de sela para a decomposição $H_2NCHO \rightarrow NH_3 + CO$.

Como apresentado anteriormente para a formamida na Tabela 3, valores otimizados das distancias de ligação (em Å) e dos ângulos de ligação (em graus) do ponto de sela para a decomposição, em nível CASSCF, todos nas bases CCD, ACCD e CCT são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Distancias em Angstroms (Å) e ângulos de ligação (em graus) para o ponto de sela para a decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ em nível *ab initio*, CAS(10,9)/CCD, ACCD e CCT.

Geometria	CCD	ACCD	CCT	Ref ^a
R(CH _{ald})	1,129	1,163	1,157	1,209
R(CO)	1,165	1,160	1,139	1,169
R(NH _{ald})	1,490	1,498	1,465	1,394
R(CN)	1,992	1,961	1,953	1,828
R(NH ₍₁₎)	1,013	1,005	0,999	1,020
R(NH ₍₂₎)	1,036	1,005	1,022	1,021
A(OCH _{ald})	169,29	174,46	172,32	157,20
A(NCO)	121,53	124,84	124,23	121,90
A(HNH)	106,66	111,18	111,02	111,50

^a Geometria calculada em nível B3LYP/6-31G(d,p), reportada por MARTELL *et al* (1997).

Dentre os resultados teóricos obtidos para a decomposição da formamida, $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$, pode-se observar que o aumento da base não causa alteração significativa na geometria, sendo a diferença de maior relevância observada de 4,24% para o ângulo A(HNH), além da diminuição das distâncias de ligação NH e da distância de ligação CO. Quando estes dados obtidos são comparados a dados de literatura observa-se que não há grandes diferenças, contudo o ângulo A(OCH_{ald}) é o que apresenta o maior desvio, sendo este de 7,69%. Os dados de literatura foram calculados em nível B3LYP com um conjunto de base 6-31G(d,p) (MARTELL *et al*, 1997).

A caracterização dos pontos estacionários foi feita pela avaliação dos modos normais de vibração, onde frequências reais são esperadas para os mínimos locais e globais, e uma única frequência imaginária corresponde ao movimento translacional na coordenada de reação deve ser observada para o ponto de sela. As frequências vibracionais são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Frequências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas para o ponto de sela da decomposição da Formamida: $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ em nível *ab initio*, CAS(10,9)/CCD, ACCD e CCT.

Frequencias	CCD	ACCD	CCT
1a	3694	3830	3760
2a	3381	3700	3465
3a	2844	2598	2542
4a	1917	1893	1966
5a	1619	1610	1592
6a	1183	1227	1238
7a	822	727	777
8a	715	579	605
9a	496	557	481
10a	396	408	345
11a	327	314	306
12a	1905i	1808i	1893i

A frequência imaginária do ponto de sela convencional, sugere que a quebra de ligação CH no fragmento HCO com a formação da ligação NH no fragmento NH_3 .

5.2.2 Barreiras de Energia para a reação de decomposição da formamida $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$

A barreira de energia para a decomposição da formamida pelo caminho $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$, é apresentada por Nguyen e colaboradores (2011) com um valor de 80,50 kcal/mol, e 76,10 kcal/mol por Martell e colaboradores (1997), os níveis de cálculos aplicados foram CCSD(T)/aug-cc-pVnZ (n=D, T e Q), e MP4/6-311G(d,p) respectivamente, ambas corrigidas pela energia de ponto zero. Esta barreira também se relaciona com a energia de ativação (75,52 kcal/mol) obtida experimentalmente por Kakumoto e colaboradores (1985).

Os resultados obtidos nesse trabalho em nível CAS(10,9) para as diferenças de energia eletrônica corrigidas por energias de ponto zero apresentam desvios consideráveis quando comparados aos valores experimentais de energia de ativação: 83,39 kcal/mol, 95,05 kcal/mol e 93,93 kcal/mol para CCD, ACCD e CCT respectivamente. Observa-se um grande salto nos valores com o aumento da base, decorrente de um maior abaixamento da energia do reagente, promovido pela ACCD e CCT em relação à CCD, conforme esquematizado na Figura 9,

justificando o aumento da barreira promovido pelo aumento da base. Cabe ainda ressaltar, que neste caso o aumento da base faz com esta possua uma função de onda mais flexível capaz de reportar dados com valores de energia absolutos menores, quando comparamos os conjuntos de bases utilizados. Nesta Figura, as setas tracejadas representam os abaixamentos de energia eletrônica da formamida e do ponto de sela decorrentes da mudança de base.

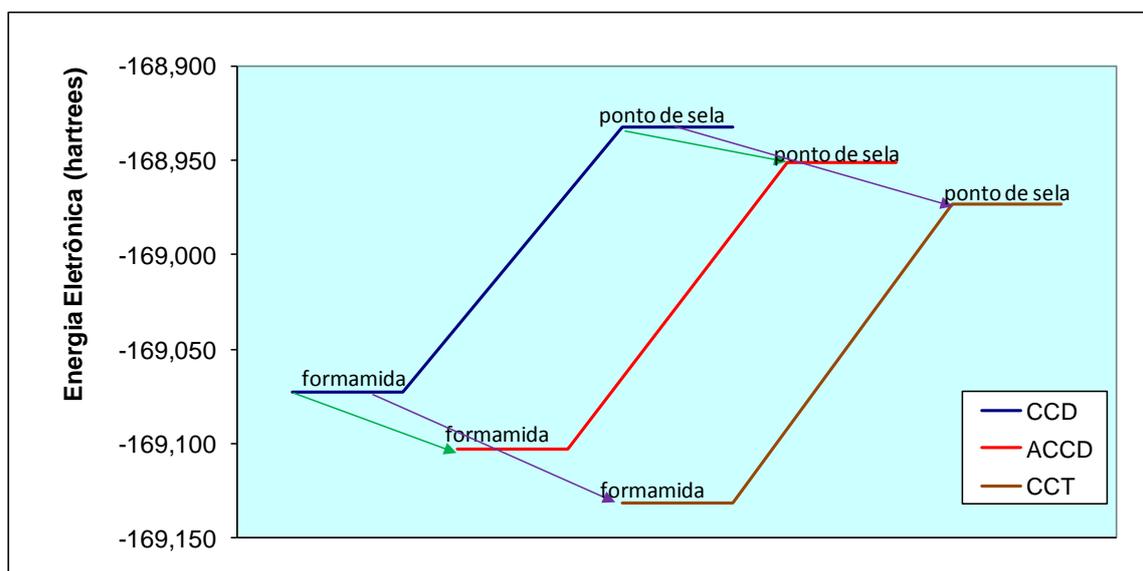


Figura 9 – Energias relativas da formamida e do ponto de sela para a decomposição $H_2NCHO \rightarrow NH_3 + CO$ obtidas em nível CAS(10,9) em diferentes bases.

Os dados CASSCF apresentados pelas barreiras de energia divergem dos dados da literatura. Toma-se como exemplo a barreira na base CCT, que possui o valor de 93,93 kcal/mol. Quando esta é comparada ao resultado de Martell e colaboradores (1997) possui uma diferença de 17,83 kcal/mol, já para o trabalho de Kakumoto e colaboradores (1985) esta diferença é de 18,41 kcal/mol e para o trabalho de Nguyen e colaboradores (2011) é de 13,43 kcal/mol. Esta diferença é aceitável dentro do nível de cálculo utilizado até então. Assim é necessária a aplicação de outros níveis de cálculos para obtenção de melhores resultados, assim como a inserção da correlação eletrônica, como é apresentado a partir da seção 5.3.3.

5.2.3 Cálculos MRMP2

A obtenção de resultados teóricos altamente precisos para posterior aplicação de teorias cinéticas e estatísticas é de extrema importância. Erros da ordem de 1,0 kcal/mol na determinação da altura da barreira, por exemplo, podem ser propagados em até 3 ordens de grandeza na determinação da constante de velocidade. O grande desvio observado para a barreira de energia calculada em nível CASSCF em relação aos dados experimentais sugere a necessidade de se aumentar a qualidade dos cálculos teóricos. Sendo assim, correções para a energia CASSCF foram realizadas por novos cálculos que consideram a introdução de correlação eletrônica dinâmica na função de onda CASSCF.

O cálculo MPn (Moller-Plesst) é baseado na teoria perturbativa e fornece as energias correlacionadas. Sendo diferente dos demais, este não é um cálculo variacional. A ordem de perturbação aplicada aos cálculos é definida por n, onde, por exemplo, n=2 é equivalente a uma perturbação de segunda ordem. MP2-*fc* remete ao cálculo MP2 com caroço congelado (*frozen core*), onde excitações a partir dos orbitais mais internos (1s) não são consideradas. Em contrapartida, MP2-*full*, refere-se ao cálculo completo considerando as excitações eletrônicas a partir de todos os orbitais. A influência dos orbitais de caroço no cálculo faz com que haja uma diferença muito pequena na energia obtida, como 0,2 kcal/mol. Dado que o abaixamento de energia não foi significativo, todos os demais cálculos consideraram a aproximação do caroço congelado, assim como os resultados apresentados daqui para frente serão relacionados ao MP2-*fc*.

Como esperado, a inclusão de correlação dinâmica altera significativamente os valores da energia obtida, como pode ser observado na Tabela 7. Nesta tabela, são apresentados os valores de energia do ponto de sela, relativa ao reagente, corrigido pelas energias de ponto zero. O aumento da base de *double zeta* para *triple zeta* promove um abaixamento de cerca de 1 kcal/mol na energia da barreira calculadas em nível MRMP2/CAS(10,9), enquanto a inclusão de funções difusas não promove nenhum efeito significativo.

Tabela 7 – Barreiras de Energia para a reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$.

Nível Computacional		ΔE (kcal/mol)
CAS(10,9)	CCD	83,01
	CCT	93,93
	ACCD	95,05
MRMP2/CAS(10,9)	CCD	77,60
	CCT	76,47
	ACCD	77,70
Literatura		80,50 ^a

^a NGUYEN *et al.*, 2011

Observa-se que os valores apresentados para a barreira de energia na Tabela acima se encontram em bom acordo com a literatura quando a estes são aplicados a correlação eletrônica. O valor mais próximo dos dados apresentados por Martell e colaboradores (1997) e Kakumoto e colaboradores (1985), é o MRMP2/CAS(10,9)/CCT que possui um desvio de 0,49% e 1,24% respectivamente. Comparando ainda os resultados obtidos neste trabalho com os da literatura, observa-se especificamente em relação ao resultado de Nguyen (2011), obtido em nível CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (80,50 kcal/mol) que este deve estar superestimado.

5.2.4 Constantes de Velocidade $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$

Com os dados de geometrias, frequências e energias críticas obtidas na investigação da decomposição da formamida, se aplica a teoria de estado de transição convencional para os cálculos das constantes de velocidade. Para comparação com dados experimentais, as constantes de velocidade foram calculadas na faixa de 1600 a 2000 K. Correções de efeito túnel foram realizadas usando coeficientes de transmissão de Wigner, apresentados na Tabela 8 para algumas temperaturas. Como as correções de Wigner dependem apenas do módulo do quadrado da frequência imaginária, e as frequências vibracionais foram calculadas somente em nível CASSCF, apenas três conjuntos de coeficientes de transmissão foram obtidos, referentes as três bases adotadas nesse trabalho. As constantes de velocidade obtidas em

níveis CASSCF e MRMP2/CASSCF foram corrigidas por cada conjunto de coeficientes de transmissão, respeitando a base. Observa-se que o efeito túnel eleva os valores das constantes de velocidade por fatores que variam de 7 (alta temperatura) a 350% (baixa temperatura).

Verifica-se ainda que as constantes de velocidade se ajustam a gráficos de Arrhenius e os parâmetros fator pré-exponencial e energia de ativação obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 8 - Valores de coeficientes de transmissão de Wigner.

T (K)	CAS/CCD	CAS/CCT	CAS/ ACCD
300	4,49	4,43	4,15
500	2,25	2,23	2,13
1000	1,31	1,31	1,28
1500	1,15	1,14	1,13
2000	1,07	1,07	1,07

Tabela 9 - Parâmetros de Arrhenius obtidos para a decomposição unimolecular $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ na faixa de temperatura de 1600 – 2000 K corrigido pelo efeito túnel.

$\text{NH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$		A (s^{-1})	Ea (kcal/mol)
CAS(10,9)	CCD	$4,67 \times 10^{14}$	85,95
	CCT	$4,03 \times 10^{14}$	96,93
	ACCD	$3,25 \times 10^{14}$	93,01
MRMP2/CAS(10,9)	CCD	$4,66 \times 10^{14}$	80,52
	CCT	$4,07 \times 10^{14}$	79,50
	ACCD	$3,27 \times 10^{14}$	80,68
Literatura		$1,05 \times 10^{14}$ ^a	75,52 ^a
		$3,17 \times 10^{14}$ ^b	80,50 ^b

^a Valores experimentais, obtidos na faixa 1690 a 2180K (KAKUMOTO *et al.*, 1985).

^b Valores calculados na faixa 200 a 2000K usando propriedades moleculares *ab initio*, obtidas em nível CCSD(T)/CBS (NGUYEN *et al.*, 2011).

Os fatores pré-exponenciais obtidos são cerca de 3 a 4 vezes maiores que o valor experimental (KAKUMOTO *et al.*, 1985), porém em acordo com o dado calculado por Nguyen e colaboradores (2011). O trabalho de Kakumoto e colaboradores (1985) foi realizado

através de experimentos em tubos de choque com diferentes concentrações de gás argônio na faixa de temperatura de 1680 – 2180 K, em regime de *falloff*. O fator pré-exponencial foi obtido através da entropia de ativação calculada em nível Hartree-Fock com bases de baixa qualidade (3-21G, 4-31G e 6-31G) e esse fator foi usado para a extrapolação das constantes de velocidade observadas em regime de *falloff* para o limite de alta pressão, de onde se obteve, finalmente, a energia de ativação. No trabalho realizado por Nguyen e colaboradores (2011), cálculos em nível CCSD(T) em diferentes bases aug-cc-pVn (n= D, T e Q) foram realizados para otimização de geometria e frequências vibracionais da formamida e do ponto de sela, e constantes de velocidade foram obtidas com a aplicação da teoria de estado de transição convencional, sem a inclusão de efeito túnel. Observa-se bom acordo entre os dados obtidos neste trabalho em nível MRMP2/CAS(10,9)/ACCD e os dados da literatura obtidos em nível CCSD(T)/CBS (NGUYEN *et al.*, 2011). Estes, por sua vez, representam constantes de velocidade com inclinações diferentes da obtida por Kakumoto e colaboradores (1985). Dada a maior qualidade dos cálculos teóricos realizados tanto neste trabalho como no trabalho anterior de Nguyen e colaboradores (2011), em contraste com o procedimento adotado por Kakumoto e colaboradores (1985) para a obtenção das constantes de velocidade no limite de alta pressão, sugere-se que os valores dos parâmetros de Arrhenius obtidos por Kakumoto e colaboradores (1985) estão subestimados.

A Figura 10 apresenta os gráficos de Arrhenius obtidos para os diferentes dados calculados nesse trabalho e alguns dados da literatura (KAKUMOTO *et al.*, 1985). Nesta Figura, são apresentadas as constantes de velocidade calculadas na faixa de 300 a 2000K. e uma ampliação da mesma ao lado na faixa 1600 a 2000K, para comparação com dados experimentais. A Figura 10 é dividida em duas partes A e B, sendo a parte A os gráficos de Arrhenius em nível MP2 e a parte B os gráficos de Arrhenius em nível CASSCF. Pode-se observar que o nível MP2 apresenta resultados muito mais acurados quando comparados ao MP2, tendo em vista a sobreposição das curvas. Contudo pode-se destacar o gráfico MP2/CAS(10,9)/CCD pois este apresentou o melhor resultado, tendo em vista que a razão entre k^{TST}/k^{exp} na faixa de 1600 a 2000K foi igual a 0,85.

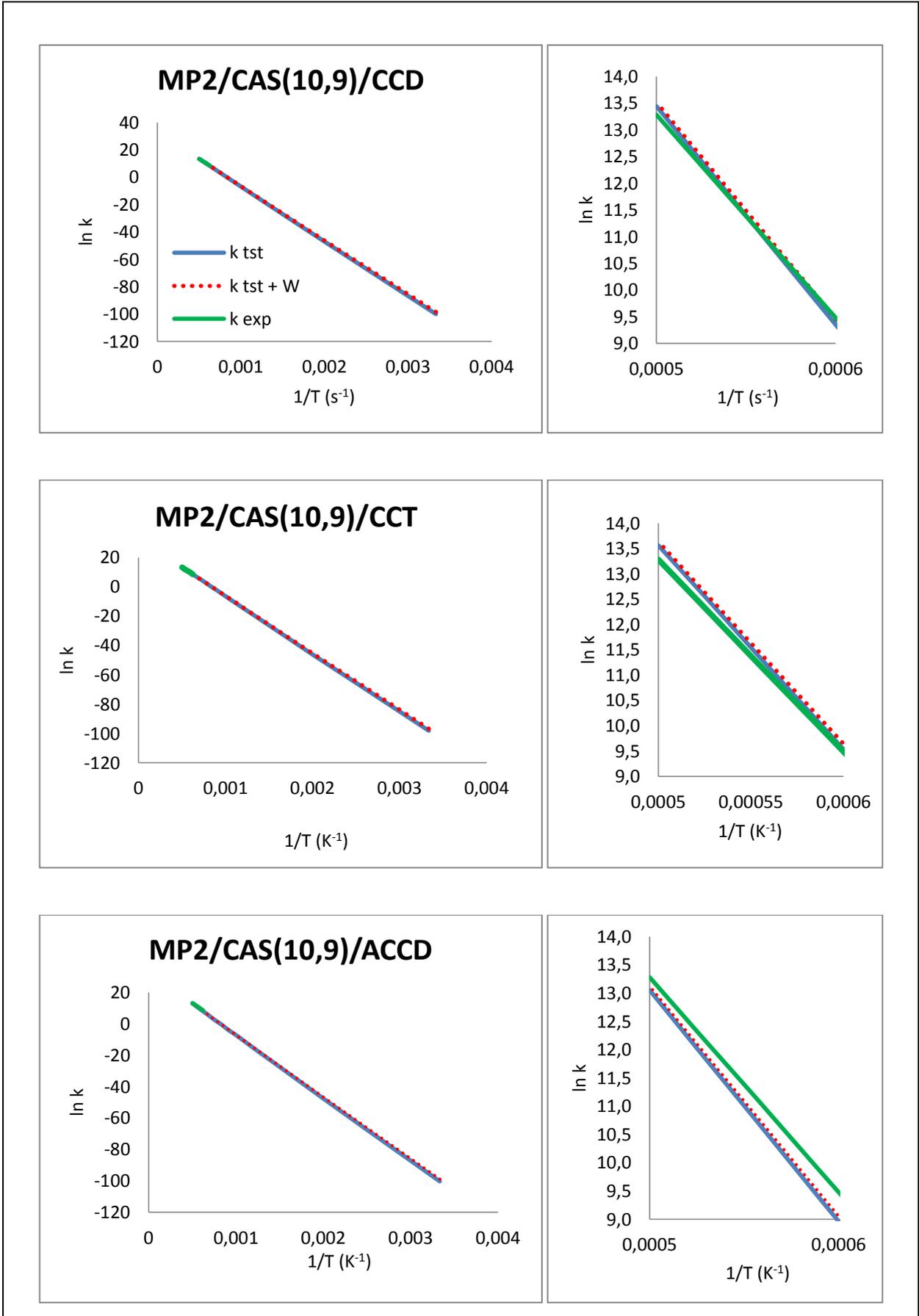


Figura 10a - Gráficos de Arrhenius.

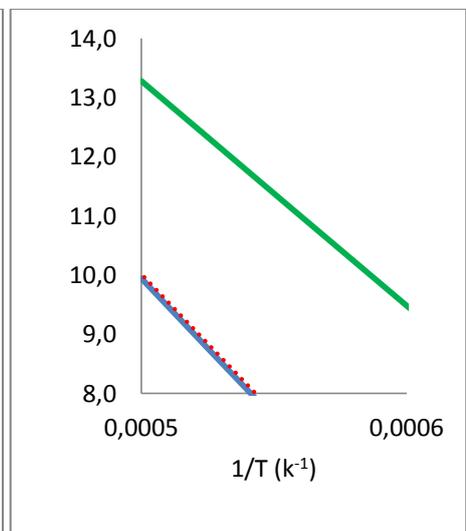
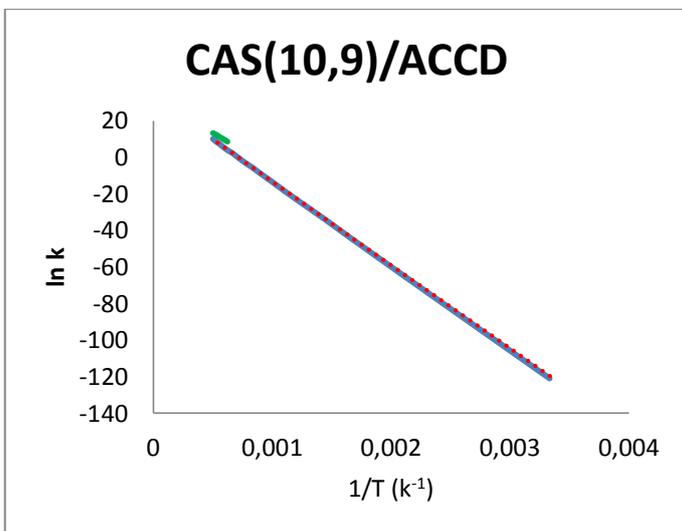
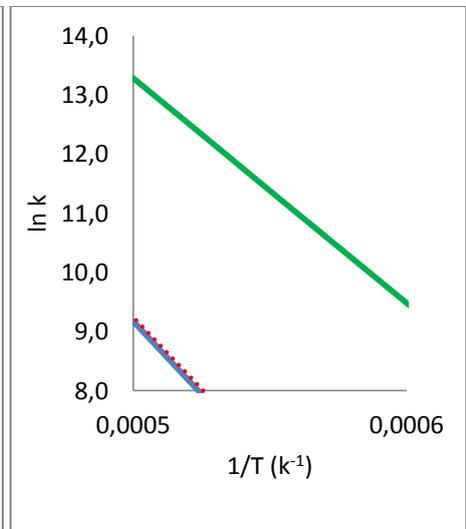
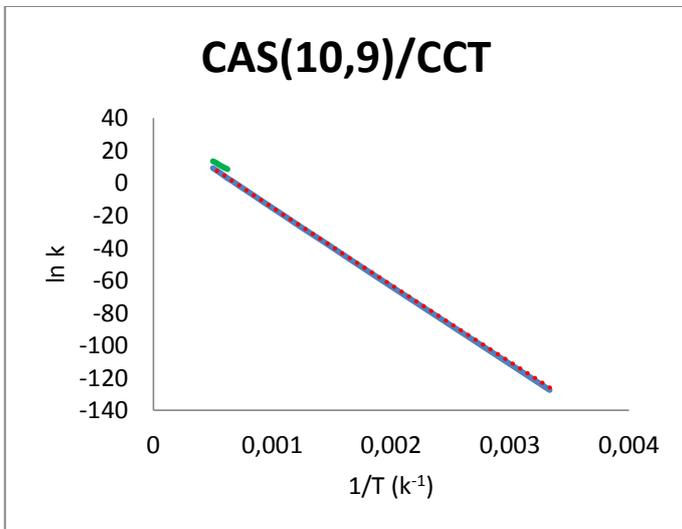
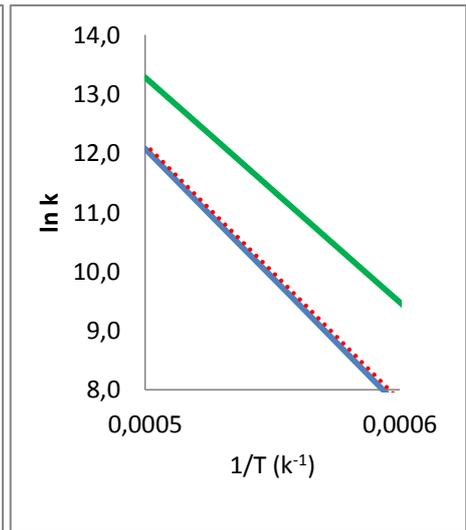
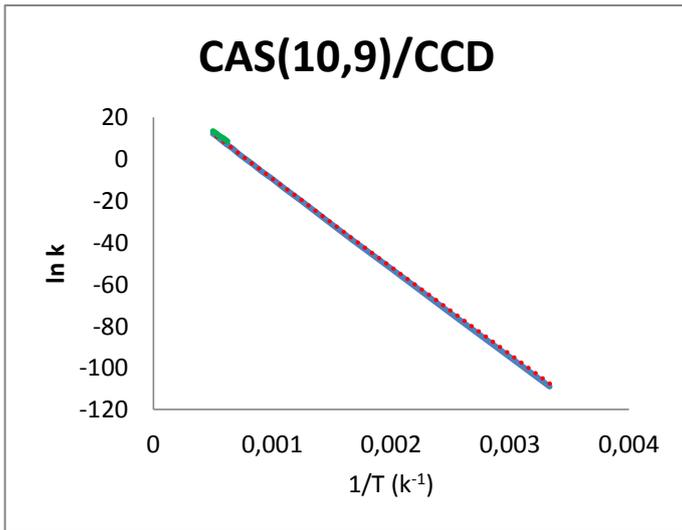


Figura 10b – Gráficos de Arrhenius.

5.2.5 Coordenada de Reação para $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$

A partir da geometria otimizada do ponto de sela, partiu-se para o cálculo do caminho de reação, a partir do método da coordenada de reação intrínseca (IRC -*Intrinsic Reaction Coordinate*). Este cálculo foi conduzido até valores a coordenada de reação, s (em unidades bohr.uma^{1/2}) a localização de pontos no caminho de reação que representam as geometrias típicas do reagente (para um lado, $s < 0$) e de produtos ($s > 0$). Os caminhos de reação obtidos em nível CAS(10,9) com diferentes bases são apresentados na Figura 11 abaixo.

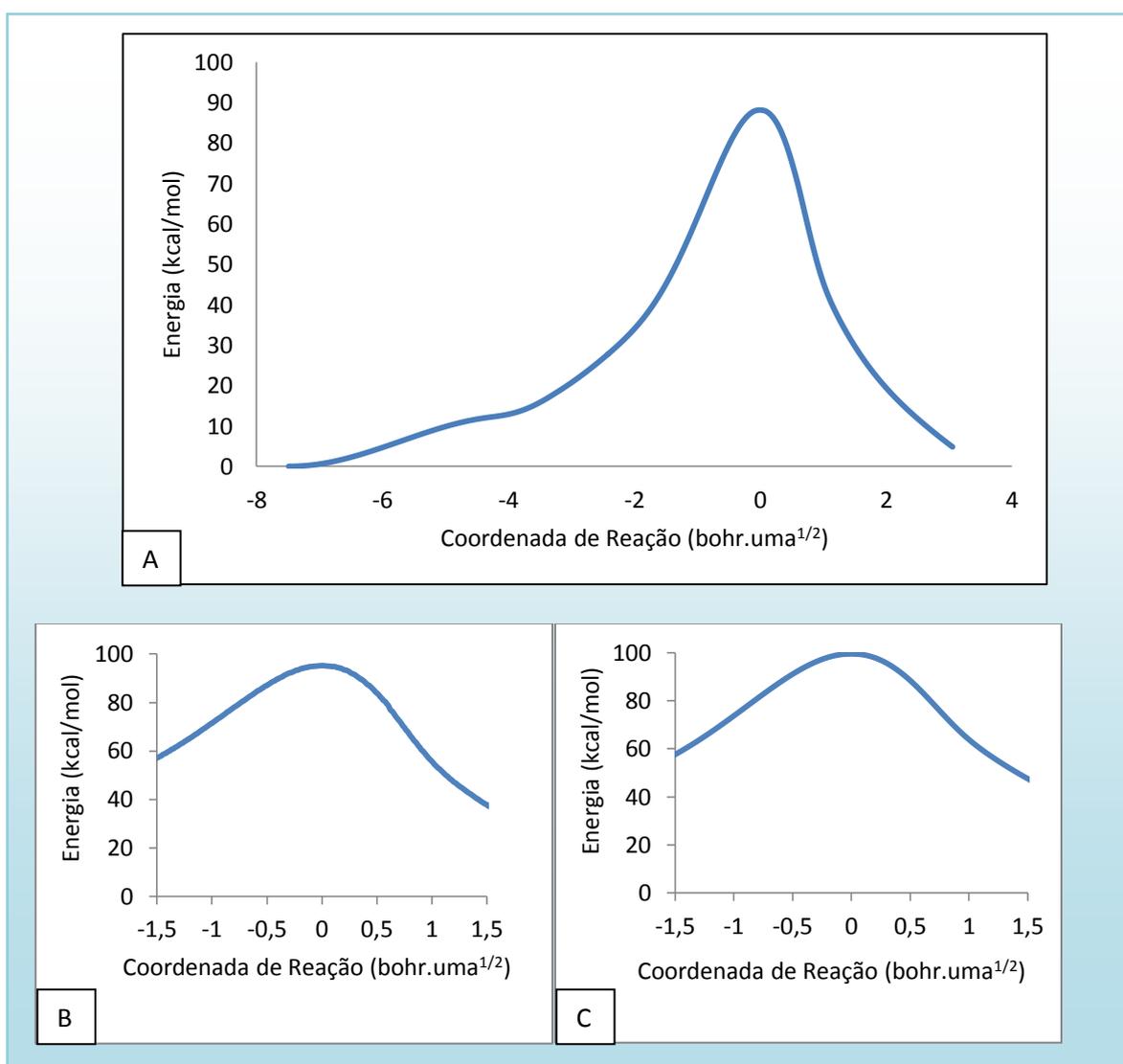


Figura 11 - A - IRC CAS(10,9)/CCD completa; B – Corte na IRC CAS(10,9)/CCT mostrando apenas a região do ponto de sela; C – Corte na IRC CAS(10,9)/ACCD mostrando apenas a região do ponto de sela.

A Figura 11 apresenta um caminho de reação comumente encontrado para reações de decomposição: alta barreira, com formato sino assimétrico e com ponto de sela bem definido.

As geometrias das estruturas ao longo da IRC são apresentadas na Figura 12, e os valores das mesmas são apresentados nos Anexos A, B e C.

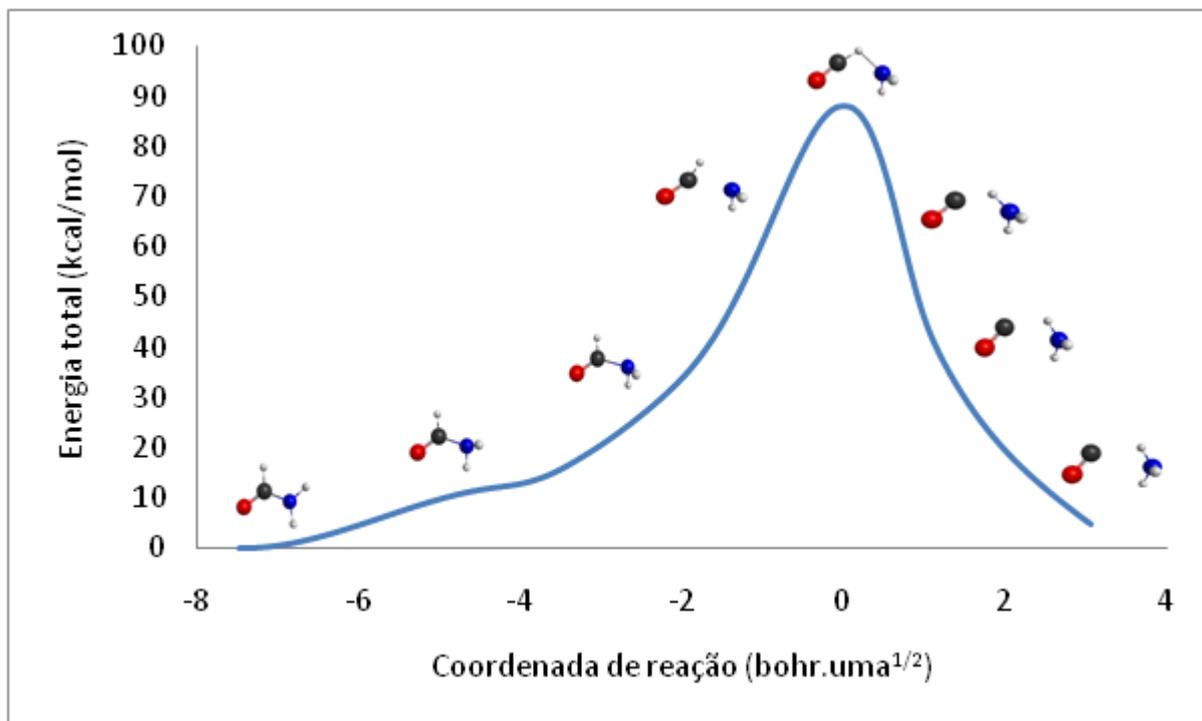


Figura 12 - Mudança na geometria ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$.

O caminho de menor energia apresentado na Figura 12 ilustra as mudanças na geometria do sistema HCONH_2 ao longo da decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$, onde se observa num primeiro momento a inversão em cerca de $-5 \text{ bohr.uma}^{1/2}$, seguida pela torção da ligação CN em torno do eixo molecular e pela dissociação da ligação CN em cerca de $-1,5 \text{ bohr.uma}^{1/2}$. A partir deste ponto, se observa a aproximação do átomo de hidrogênio do radical HCO ao átomo de nitrogênio, simultaneamente ao alongamento da distância CN em um movimento concertado dando origem ao ponto de sela localizado no máximo da curva, caracterizado por uma estrutura ligada de três centros (CHN). Essa movimentação, que caracteriza a coordenada de reação, permanece é observada depois do ponto de sela, levando a formação dos produtos, CO e NH_3 , que finalmente sofre a piramidalização até atingir o mínimo pertencente ao um grupo de ponto C_{3v} .

Frequências vibracionais ao longo da coordenada de reação foram calculadas e são apresentadas na Figura 13 (A - IRC CAS(10,9)/CCD completa; B - Corte na IRC

CAS(10,9)/CCT mostrando apenas a região do ponto de sela; C – Corte na IRC CAS(10,9)/ACCD mostrando apenas a região do ponto de sela).

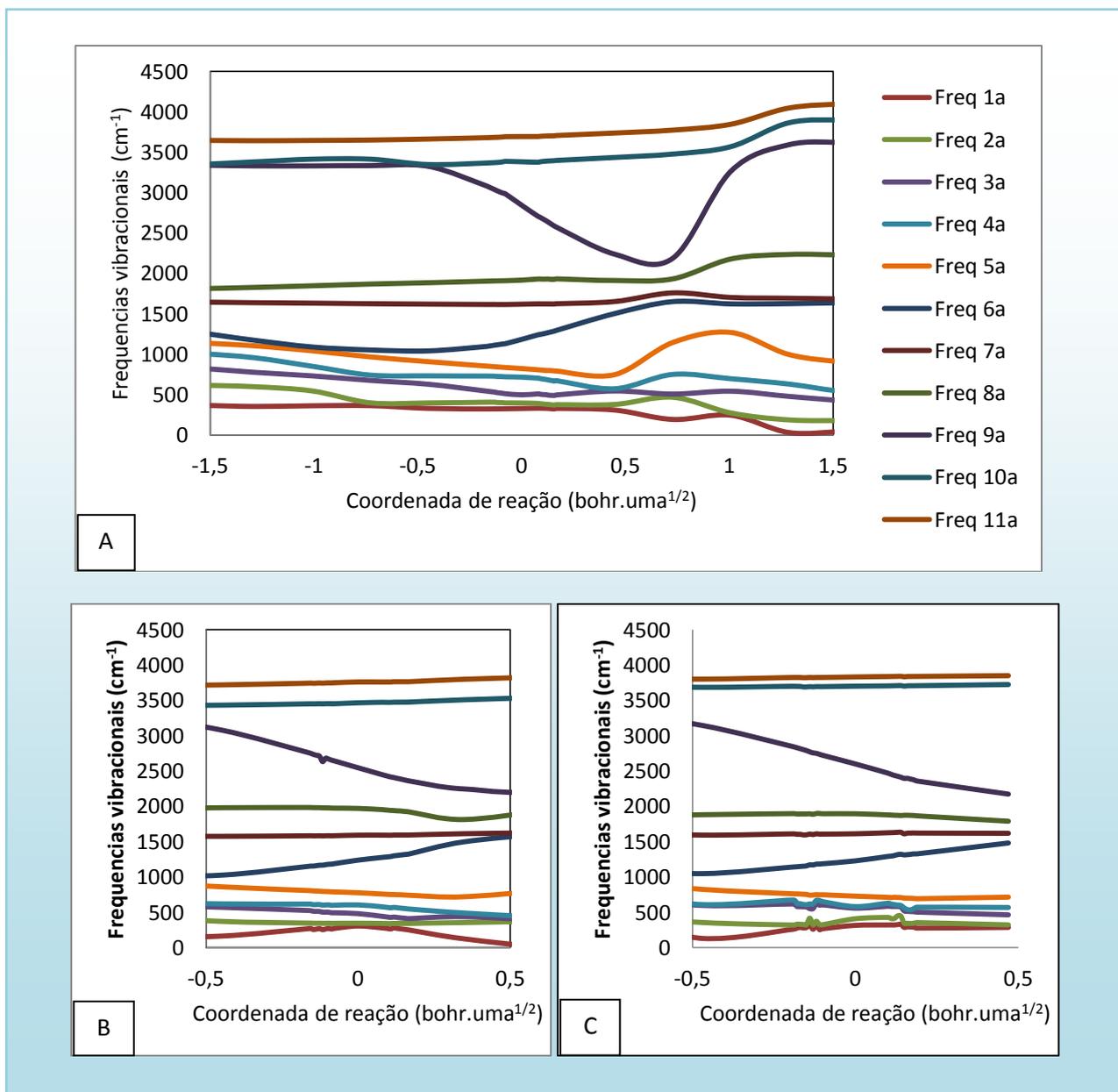


Figura 13 - Frequências vibracionais ao longo do caminho de reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$. A - CAS(10,9)/CCD; B - CAS(10,9)/CCT; C - CAS(10,9)/ACCD.

A Figura 13 acima mostra, para resultados em nível CAS(10,9) e bases CCD, CCT e ACCD, esta Figura é associada a Tabela 4 são apresentadas as frequências vibracionais da formamida. Pode-se destacar nesta Figura o estiramento CH_{ald} referente a Frequência 3a, o estiramento assimétrico e simétrico NH, representados respectivamente por 11a e 10a. Observa-se na Frequência 9a uma brusca queda em seu valor seguido de um aumento, esta

diminuição acentuada esta relacionada a quebra da ligação CH_{ald} , e seu aumento a formação de uma nova ligação, neste caso NH. Observa-se que há um cruzamento evitado neste caso, onde a Frequência 9a tem a continuidade de seu caminho de decréscimo dado pela Frequência 5a que representa o estiramento CN. As Frequências 11a e 10a apesar de não mostrarem comportamentos distintos na Figura 13, elas tendem a uma característica marcante da reação, onde estas com em um determinado ponto onde os fragmentos CO e NH_3 estejam suficientemente distantes, chegam a um valor equivalente. Esta característica é marcante pois neste ponto, assume-se que as distâncias das ligações NH são idênticas assim caracterizando o grupamento NH_3 formado. A terceira ligação NH formada a partir do H proveniente do radical HCO irá se igualar as Frequência 11a e 10a, assim caracterizando o grupamento C_{3v} , assim como a piramidalização do fragmento.

A Frequência 6a pode ser destacada pelo fato desta representar a deformação angular do fragmento HCO, onde esta também participa do cruzamento evitado tendo sua continuidade dada pela Frequência 9a, que representa a formação da ligação NH.

Com base na informação dinâmica da IRC, o cálculo variacional de constantes de velocidade foi conduzido. Entretanto, o efeito variacional observado foi muito pequeno e não trouxe qualquer contribuição ou mudança significativa para as constantes de velocidade calculadas pela aplicação da teoria de estado de transição convencional, sendo assim, omitidos nesse trabalho.

5.3 Decomposição Unimolecular (dehidrogenação) $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$

A reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ representa a desidrogenação 1,2 e é um caminho de decomposição importante na descrição de um modelo de pirólise da formamida, já que leva a um produto que será precursor de espécies identificadas ao final de experimentos de pirólise.

5.3.1 Geometrias e Frequências Vibracionais dos Pontos de Sela para a decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$

A localização do ponto de sela para a reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ foi conduzida em nível RHF/CCD e, uma vez localizada e confirmada essa geometria por cálculos de frequências vibracionais, geometria otimizada e orbitais Hartree-Fock foram utilizados para a

localização deste ponto estacionário em nível CASSCF com base CCD. Espaço ativo similar aos anteriormente adotados neste trabalho foi usado nesses cálculos, portanto, um espaço de 10 elétrons em 9 orbitais. Cálculos com bases CCT e ACCD foram conduzidos em sequência, seguindo o mesmo protocolo.

A Figura 14 apresenta a geometria otimizada do ponto de sela localizado para a decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$. A estrutura de quatro centros desse ponto de sela sugere a saída do átomo de hidrogênio do terminal HCO e posterior quebra da ligação HN e formação da ligação HH em um processo concertado.

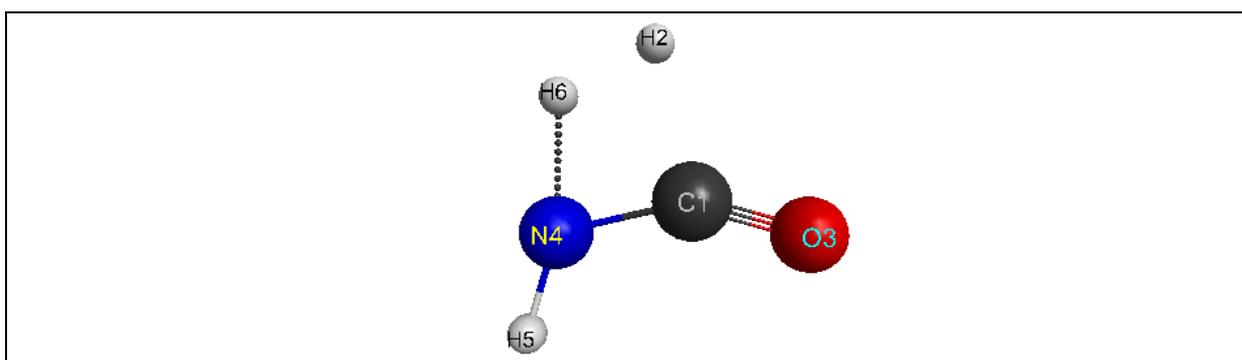


Figura 14 – Geometria otimizada para o ponto de sela da reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ em nível CAS(10,9)/CCD.

Os orbitais otimizados MCSCF, após otimização de geometria, nas diferentes bases são apresentados na Figura 15.

Valores otimizados das distâncias de ligação (em Å) e dos ângulos de ligação (em graus) do ponto de sela para a decomposição, em nível CASSCF, todos nas bases CCD, ACCD e CCT, são apresentados na Tabela 10.

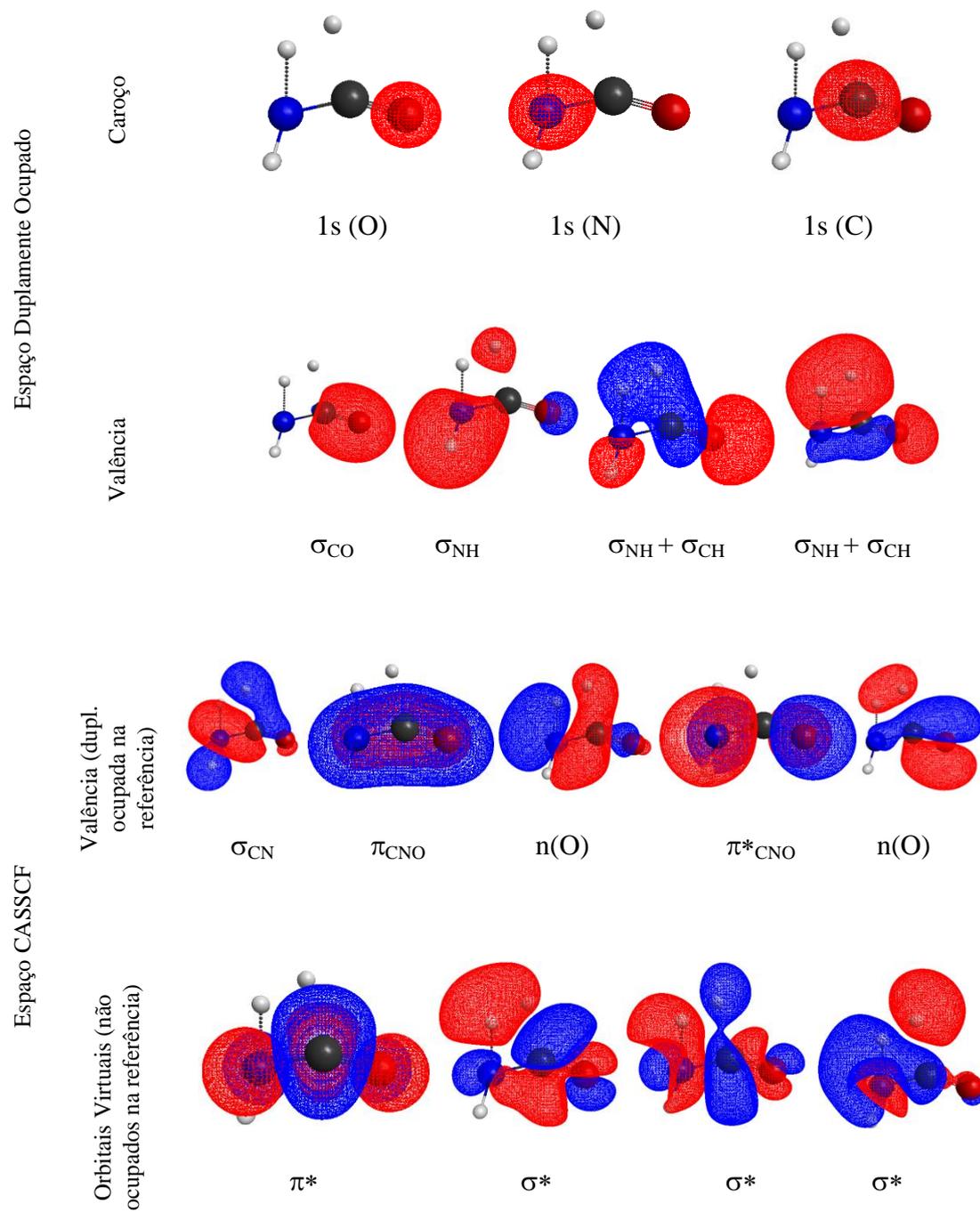


Figura 15a – Orbitais MP2/CAS(10,9)/CCD do ponto de sela.

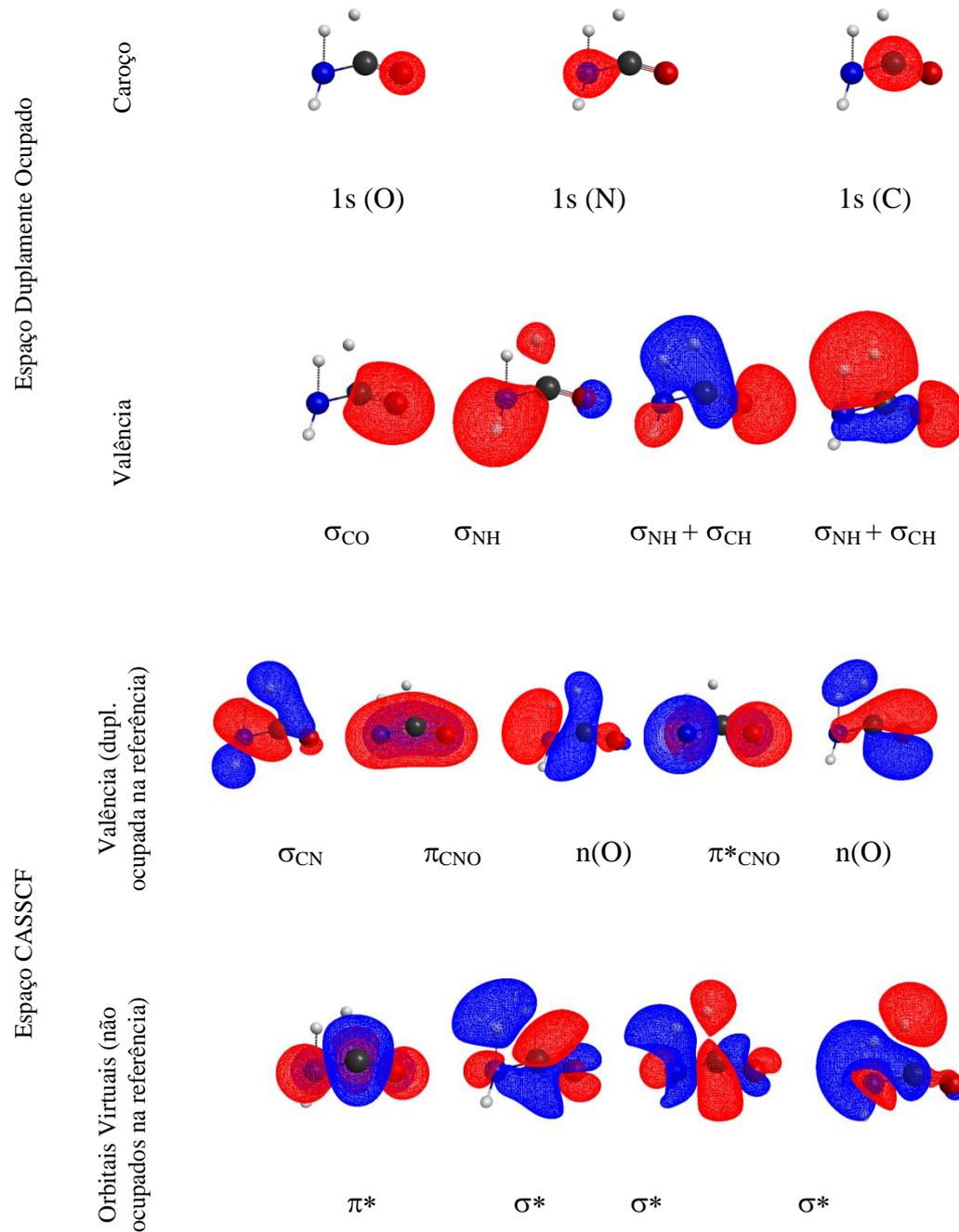


Figura 15b – Orbitais MP2/CAS(10,9)/CCT do ponto de sela.

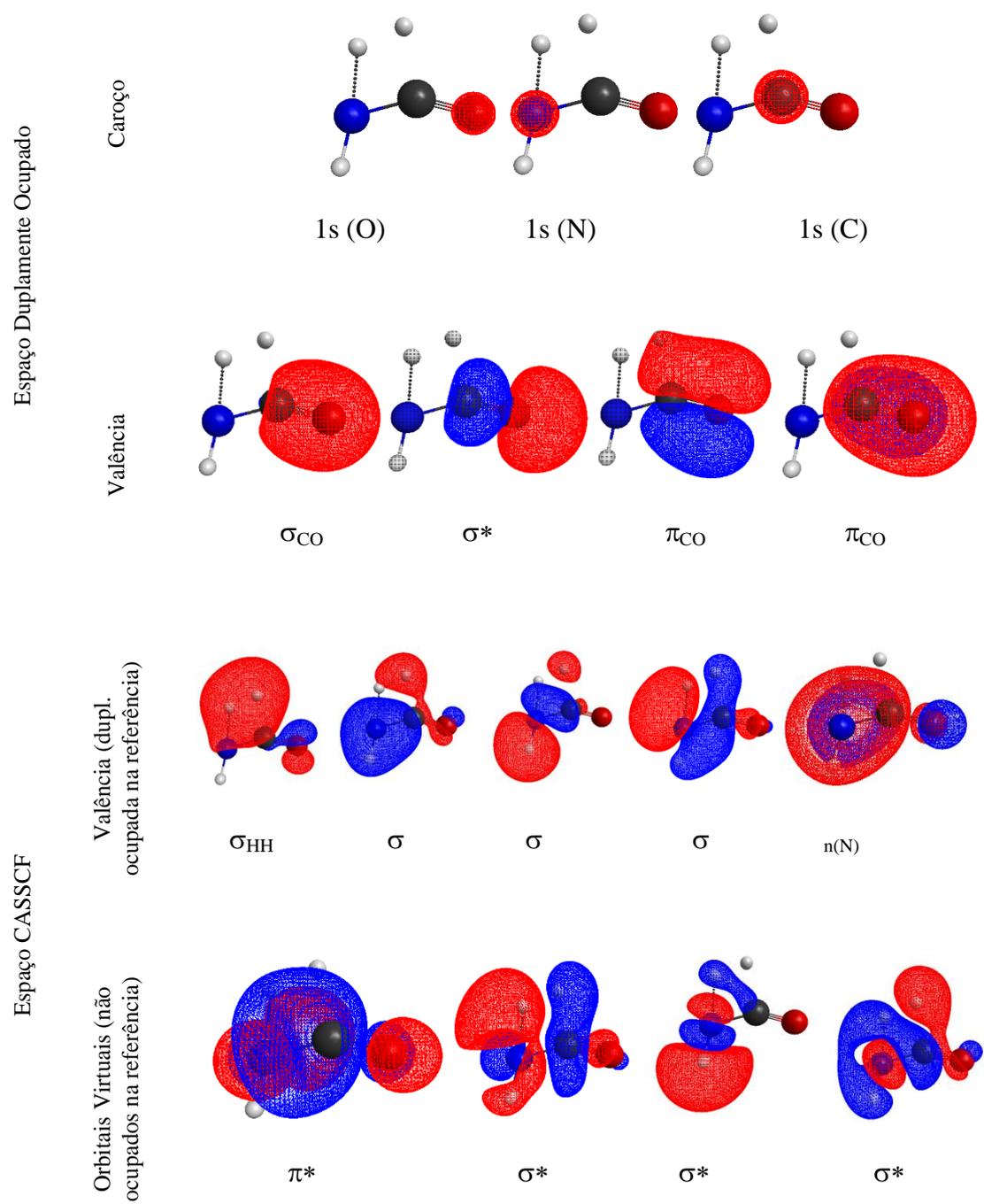


Figura 15c – Orbitais MP2/CAS(10,9)/ACCD do ponto de sela.

Tabela 10 - Distâncias em angstroms (Å) e ângulos de ligação (em graus) para o ponto de sela do caminho de reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$, em nível CASSCF/CCD, ACCD e CCT.

	CCD	ACCD	CCT
R(CO)	1,157	1,160	1,153
R(CN)	1,320	1,319	1,314
R(NH ₍₅₎)	1,010	1,031	1,003
R(NH ₍₆₎)	1,304	1,363	1,307
R(CH ₍₂₎)	1,550	1,443	1,529
A(OCH ₍₂₎)	118,81	114,27	117,83
A(NCH ₍₂₎)	89,88	94,89	90,83
A(H ₍₅₎ NC)	119,02	117,75	119,63

Dentre os resultados teóricos obtidos da decomposição com eliminação de hidrogênio da formamida, pode-se observar que o aumento da base de CCD para CCT não causa alteração significativa na geometria, enquanto a inclusão de funções difusas promove a diminuição da distância R(CH₍₂₎) e do ângulo A(OCH₍₂₎) e aumento da distância R(NH₍₆₎), levando à uma estrutura de ponto de sela mais rígida.

A caracterização dos pontos estacionários foi feita pela avaliação dos modos normais de vibração, onde frequências reais são esperadas para os mínimos locais e globais, e uma única frequência imaginária corresponde ao movimento translacional na coordenada de reação deve ser observada para o ponto de sela. Tais frequências são apresentadas na Tabela 11.

A frequência imaginária do ponto de sela corresponde a um movimento que sugere a quebra de ligação CH no fragmento HCO e a quebra da ligação NH com a posterior formação da ligação H-H, conforme o esperado para essa reação.

Tabela 11 - Frequências em cm^{-1} , obtidas para o ponto de sela da decomposição da Formamida: $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ em nível *ab initio*, CAS(10,9)/CCD, ACCD e CCT.

Frequências	CCD	ACCD	CCT
1a	3699	3422	3694
2a	2195	2174	2167
3a	2075	2094	2042
4a	1811	1880	1772
5a	1361	1352	1377
6a	1206	1227	1195
7a	1182	1103	1185
8a	685	807	780
9a	680	744	668
10a	594	649	595
11a	453	369	538
12a	2469i	2308i	2406i

5.3.2 Barreiras de Energia para a reação de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$

As barreiras de energias, corrigidas por energia de ponto zero, para o caminho de decomposição foram calculadas em diferentes níveis computacionais (CAS(10,9) e MRMP2/CASSCF), e estes são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Barreiras de Energia para a reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$.

Nível Computacional		ΔE (kcal/mol)
CAS(10,9)	CCD	93,15
	CCT	98,45
	ACCD	106,72
MRMP2/CAS(10,9)	CCD	73,56
	CCT	76,05
	ACCD	76,33
Literatura ^a		78,80

^aNGUYEN *et al.*, 2011 CCSD(T)/CBS

Observa-se na Tabela 12 que a inclusão de correlação dinâmica implica diretamente nos valores da energia obtida, assim como no caminho descrito anteriormente. Quando estes dados são comparados a literatura observa-se que a menor diferença é apresentada pelo nível MRMP2/CAS(10,9)/ACCD, onde valor da diferença é de 2,47 kcal/mol.

5.3.3 Constantes de Velocidade para $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$

Assim como na descrição cinética da decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$, descrita anteriormente, aplicou-se a teoria de estado de transição convencional para os cálculos das constantes de velocidade da decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$, na faixa de 1600 a 2000K sem tunelamento. Os parâmetros de Arrhenius obtidos são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Parâmetros de Arrhenius obtidos para a reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$.

$\text{NH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HNCO}$		A (s^{-1})	Ea (kcal/mol)
CAS(10,9)	CCD	$1,78 \times 10^{14}$	97,11
	CCT	$7,96 \times 10^{13}$	101,99
	ACCD	$9,59 \times 10^{13}$	110,42
MRMP2/CAS(10,9)	CCD	$1,78 \times 10^{14}$	77,51
	CCT	$7,98 \times 10^{13}$	79,60
	ACCD	$9,59 \times 10^{13}$	80,04

5.3.4 Coordenada de Reação

Os caminhos de reação são apresentados na Figura 16 abaixo. Nestas figuras, caminhos de reação comumente encontrados para reações de decomposição podem ser observados, com barreira alta e formato sino assimétrico onde o ponto de sela se apresenta bem definido no topo da curva. As geometrias das estruturas ao longo do caminho de reação estão apresentadas na Figura 16 (valores das coordenadas internas ao longo da IRC) são apresentados nos Anexos D, E e F. Observa-se ainda que em todos os cálculos, com diferentes bases, uma boa descrição do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ foi atingida.

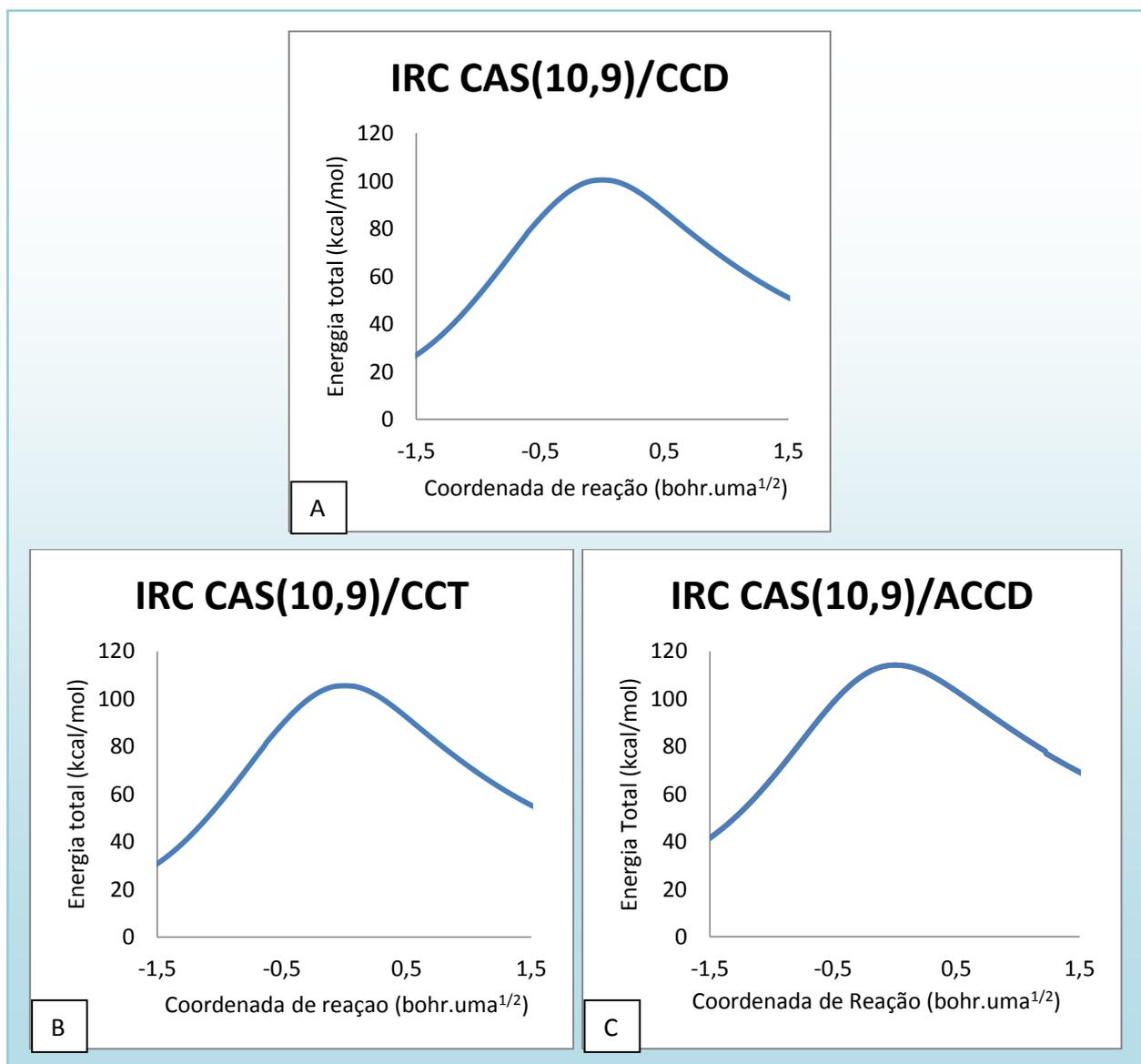


Figura 16 – A - IRC CAS(10,9)/CCD, B – Corte na IRC CAS(10,9)/CCT e C – Corte na IRC CAS(10,9)/ACCD todas mostrando apenas a região do ponto de sela.

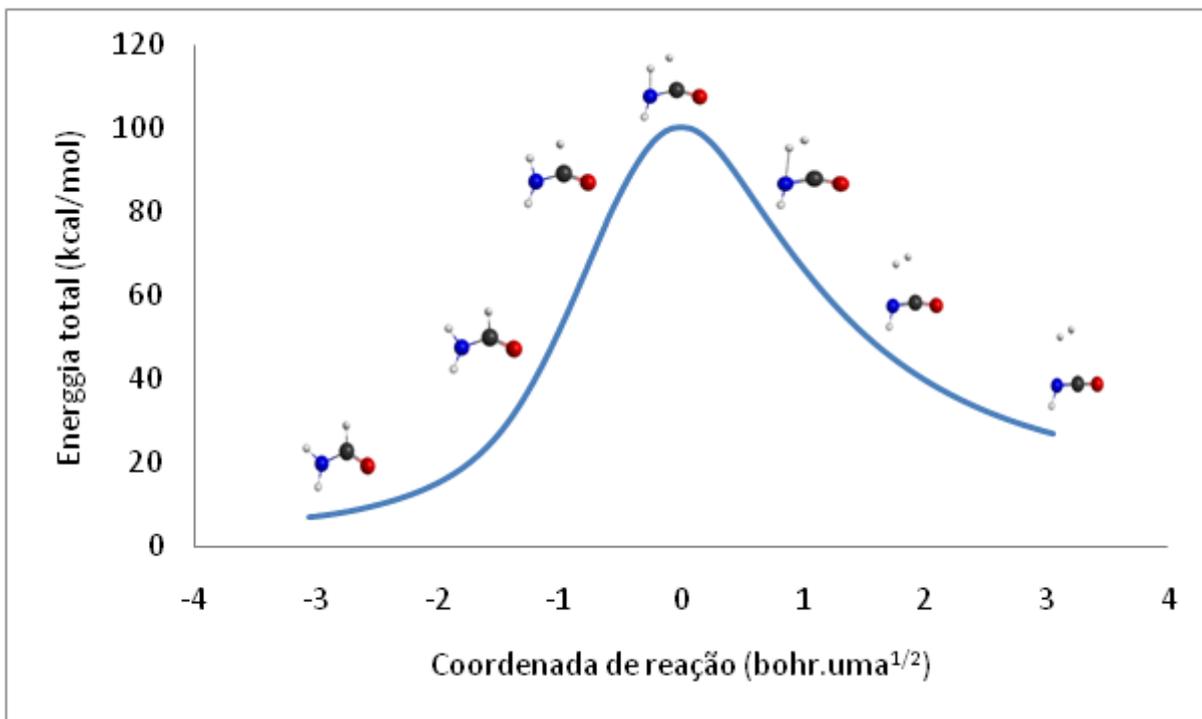


Figura 17 - Mudança na geometria ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$.

O caminho de menor energia apresentado na Figura 17 ilustra as mudanças na geometria do sistema HCONH_2 ao longo da decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$, se observa o alongamento da ligação CH, seguido pela aproximação do átomo de hidrogênio do radical CH ao átomo de hidrogênio do radical NH, simultaneamente ao alongamento da distância NH em um movimento concertado dando origem ao ponto de sela localizado no máximo da curva. Essa movimentação, que caracteriza a coordenada de reação, permanece é observada depois do ponto de sela, levando a formação dos produtos, HNCO e H_2 , que tem o ângulo NCO igual a 180° .

As frequências vibracionais dos pontos da IRC na região do ponto de sela são apresentadas na Figura 18 (A - IRC CAS(10,9)/CCD; B - IRC CAS(10,9)/CCT; C - IRC CAS(10,9)/ACCD), pode-se destacar a Frequência 2a, que representa o estiramento simétrico NH, observa-se um grande diminuição de seu valor sucedido por um aumento, este comportamento esta relacionado a quebra da ligação CH seguida da formação d ligação HH. Também se pode ressaltar na Figura um cruzamento evitado, que pode ser observado pela Frequência 2a, com a Frequência 4a, estiramento CO, onde esta segunda prossegue com o caminho de diminuição do valor da Frequência 2a.

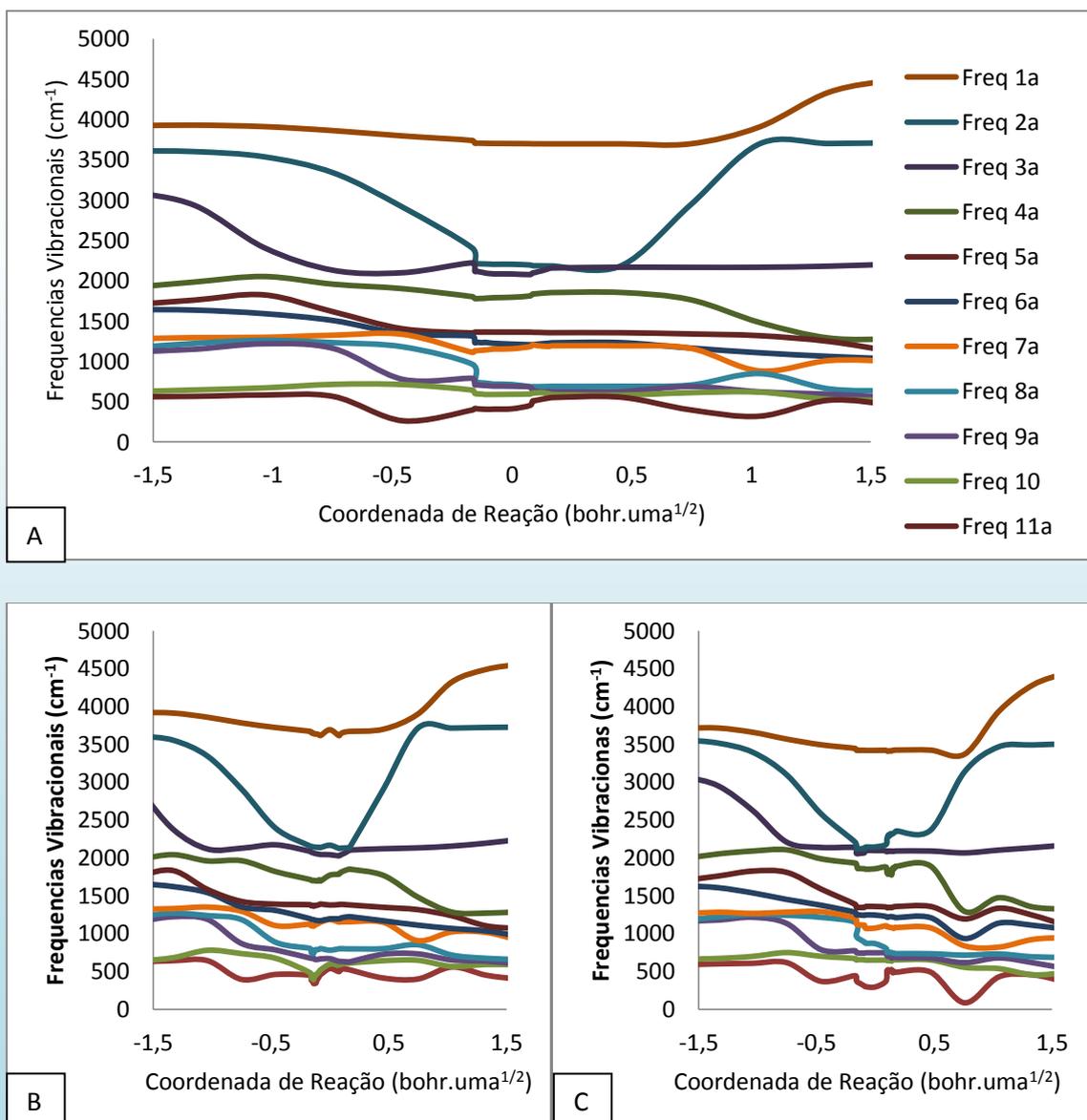


Figura 18 - Frequências vibracionais ao longo do caminho de reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$. A - CAS(10,9)/CCD; B - CAS(10,9)/CCT; C - CAS(10,9)/ACCD.

5.4 Caminho de Dissociação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$

Após a investigação da estrutura da formamida, cálculos em nível CASSCF com as bases CCD, ACCD e CCT foram conduzidos visando à otimização de geometria dos pontos de sela para diferentes vias de decomposição. Agora um novo caminho de reação proposto, sendo que neste não há um ponto de sela, e sim um caminho de reação sem barreira, assim é dada a dissociação.

5.4.1 Curva de Dissociação

As geometrias de todos os pontos referentes à construção da curva de dissociação são apresentadas nos Anexos G e H. Contudo a Figura 19 apresenta a curva de dissociação da formamida ressaltando suas principais mudanças de geometria. Esta curva foi criada a partir de 23 cálculos de otimizações de geometria e cálculos frequências para as respectivas estruturas otimizadas, através do alongamento da ligação CN, tomada como coordenada de reação, sendo este alongamento realizado suscetivamente com a distância definida de 0,2 Å. Observa-se que ao longo do caminho de reação descrito há a alteração significativa da geometria da molécula de formamida, associada ao alongamento da coordenada de reação. Assim como os demais canais de reações estudados, a molécula se encontra plana no início da reação e ao longo do caminho perde esta característica. Cabe ressaltar também a inflexão observada em torno de 2,5 Å, e a partir deste ponto a energia calculada para os pontos da curva se encontra praticamente constante. Vale destacar também a topologia apresentada para este caminho de reação, onde diferentemente dos caminhos de decomposições estudados até então neste trabalho, a topologia das dissociações não apresentam uma barreira de energia, nem o formato de sino assimétrico, sendo sua característica marcante ser uma reação sem barreira, conseqüentemente sem ponto de sela.

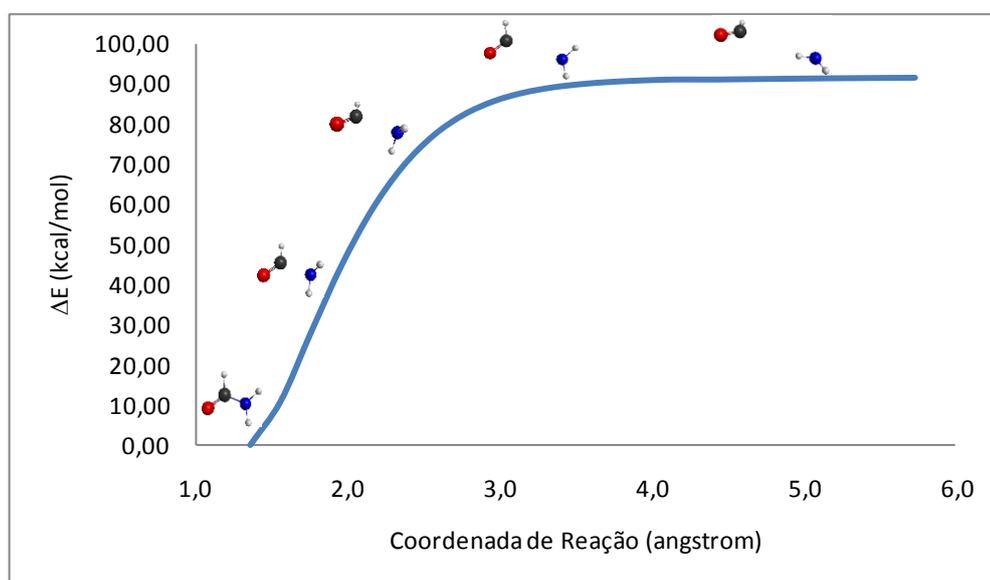


Figura 19 – Curva de dissociação da formamida em nível CAS(10,9)/CCD.

As frequências relacionadas às geometrias do caminho de dissociação são apresentadas na Figura 20. Observa-se que todos os modos vibracionais da molécula de formamida se conservam com exceção da Frequência 7a que se perde durante a reação, este modo vibracional está associado ao estiramento CN. Onde se pode observar um decréscimo de sua energia ao longo da coordenada de reação. Outras Frequências relevantes na Figura 20 são as Frequências 1a e 2^a, estas frequências estão associadas aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação NH, onde estas apresentam valores constantes, onde os mesmos tendem a apresentar valores muito próximos em um determinado ponto, se a coordenada de reação continuasse sendo alongada.

Diferentemente dos demais caminhos estudados anteriormente, não foram realizados cálculos com o conjunto de bases difusas até então utilizado, ACCD, sendo os dados apresentados a seguir calculados com as bases CCD e CCT.

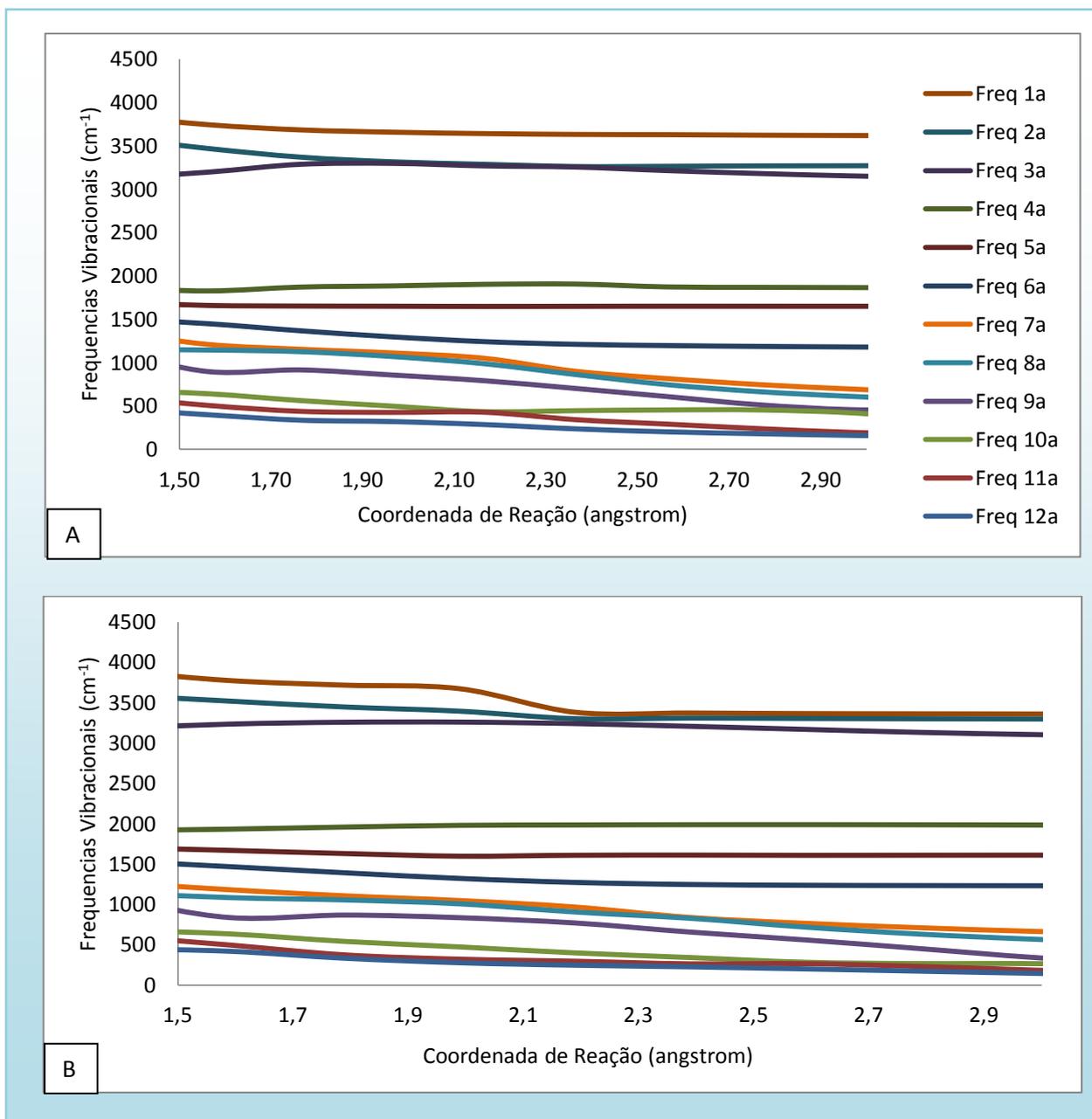


Figura 20 - Frequências vibracionais ao longo do caminho de reação ($\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{HCO}$).

Os orbitais correspondentes às dissociações são apresentados na Figura 21 nas bases CCD, CCT, ACCD. O fato da curva de dissociação não apresentar um ponto de sela a Figura 21 apresenta os pontos correspondentes às coordenadas 1,98; 2,78; 4,38 Å nas partes A, B, e C respectivamente.

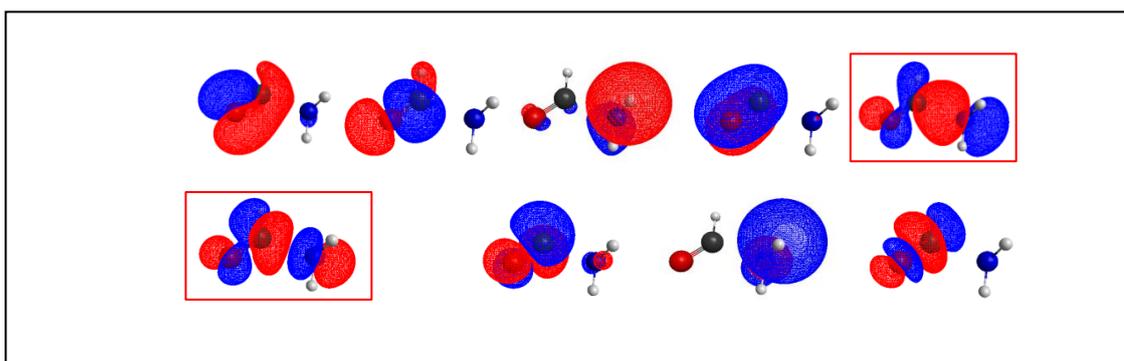


Figura 21.1a - Orbitais CAS(10,9)/CCD da coordenada 1,98 Å.

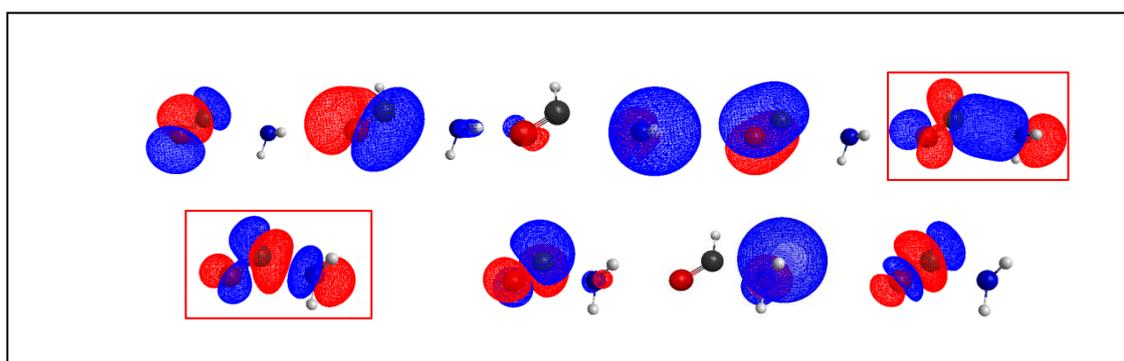


Figura 21.1b – Orbitais CAS(10,9)/CCD da coordenada 2,78 Å.

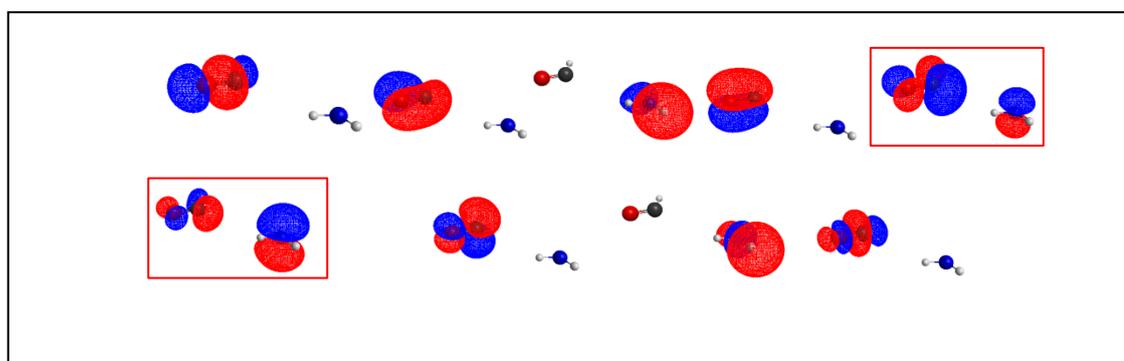


Figura 21.1c - Orbitais CAS(10,9)/CCD da coordenada 4,38 Å.

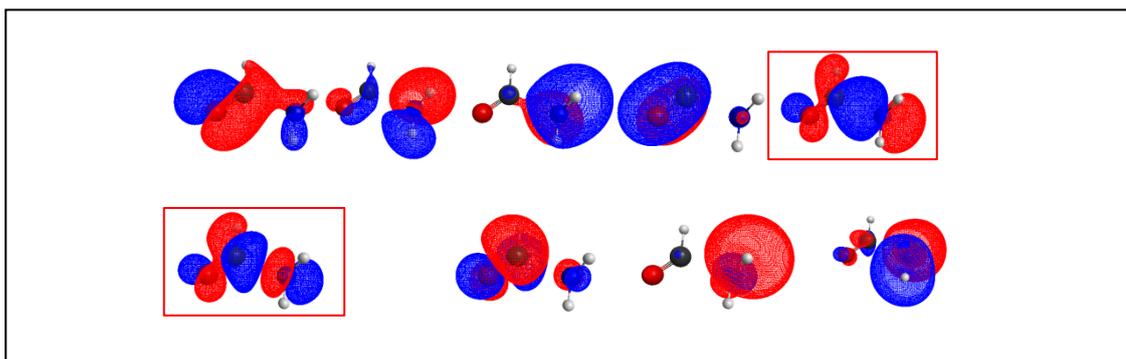


Figura 21.2a - Orbitais CAS(10,9)/CCT da coordenada 1,98 Å.

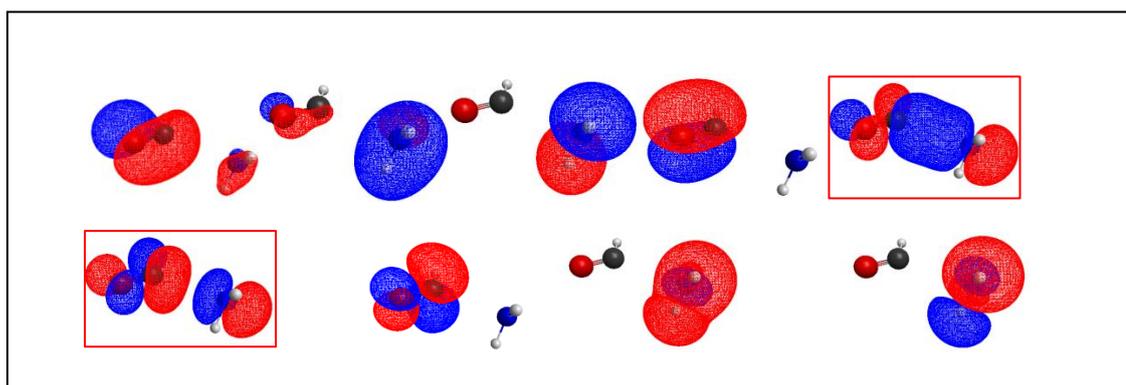


Figura 21.2b – Orbitais CAS(10,9)/CCT da coordenada 2,78 Å.

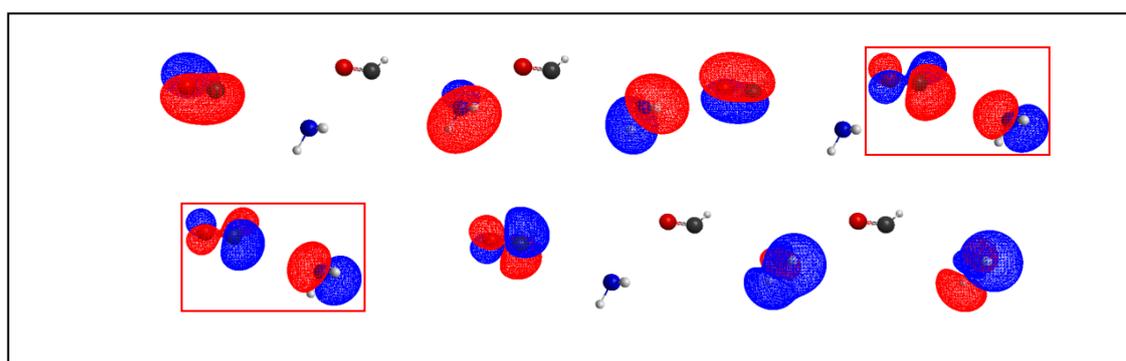


Figura 21.2c - Orbitais CAS(10,9)/CCT da coordenada 4,38 Å.

Os orbitais apresentados pela Figura 21 representam o espaço de valência e a referência duplamente ocupada em cada seção da Figura. Dentre os orbitais apresentados, alguns se encontram destacados com bordas em vermelho. Entre estes pares de orbitais destacam-se por ser uma combinação das contribuições ligante e não ligante, no início da curva de dissociação, e de orbitais mono ocupados, no final da curva de dissociação, sendo

este um processo de homólise. A mudança de caráter destes orbitais moleculares é notória e a dissociação pode ser garantida pela observação tanto da forma espacial destes orbitais quanto pelos números de ocupação no final da curva de dissociação, sendo 1 e 1, respectivamente (destaca-se que no início da curva, os números de ocupação são 2 e 0, respectivamente).

5.4.2 Diferença de Energia para a reação de dissociação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$

Os limites de dissociação, corrigidos por energia de ponto zero, para o caminho de dissociação foram calculados em diferentes níveis computacionais (CAS(10,9) e MRMP2/CASSCF), e estes são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Limites de Dissociação para a reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$.

Nível Computacional		ΔE (kcal/mol)
CAS(10,9)	CCD	85,23
	CCT	84,05
MRMP2/CAS(10,9)	CCD	86,63
	CCT	91,52
Literatura		98,00 ^a

^a: Valor obtido em nível CCSD(T)/CBS (NGUYEN *et al.* 2011).

O limite de dissociação apresentados por Nguyen e colaboradores (2011) é 98,00 kcal/mol, em níveis de cálculos CCSD(T)/CBS. A partir dos dados de entalpias de formação a 298K dos produtos de dissociação NH_2 (45,49 kcal/mol) e HCO (10,39 kcal/mol) e da formamida (-44,45 kcal/mol), pode-se determinar o ΔH^0 da reação como 100,33 kcal/mol (calculada a partir de dados de $\Delta_f H^{298}$, disponíveis em <http://webbook.nist.gov/chemistry/>).

A metodologia aplicada para o cálculo do limite de dissociação não foi satisfatória, tendo em vista que o valor mais próximo encontrado ao dado da literatura foi 91,52 kcal/mol no nível MP2/CAS(10,9)/CCT, que guarda uma diferença de 6,48 kcal/mol em relação ao dado de Nguyen (2011), e de 8,81 kcal/mol, em relação ao calculado pelas entalpias de formação. Nota-se, porém, que a mudança da base CCD para CCT promove um aumento de cerca de 5 kcal/mol no limite de dissociação. Um novo incremento na base possivelmente diminuiria a diferença entre o valor de limite de dissociação calculado em relação aos dados

disponíveis na literatura e a extrapolação ao limite de base infinita provavelmente anularia essa diferença. Essa metodologia, entretanto, foi aplicada no artigo de Nguyen (2011), não sendo de interesse a mera repetição do trabalho, mas a avaliação do resultado. Além disso, ainda que o limite de dissociação não tenha sido perfeitamente atingido, cálculos relacionados a cinética química e determinação de constantes de velocidade não devem ser descartadas, uma vez que a determinação destas constantes depende não do limite, mas do formato da curva de dissociação e da localização variacional do estado de transição.

5.4.3 Constantes de Velocidade para $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$

Através dos dados obtidos na investigação da decomposição da formamida como: geometrias, frequências e energias críticas, aplicam-se a teoria de estado de transição para os cálculos das constantes de velocidade. As constantes de velocidade foram calculadas na faixa de 1600 a 2000 K. Os parâmetros de Arrhenius obtidos são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros de Arrhenius obtidos para a reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{N} + \text{CHO}$.

$\text{NH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2\text{N} + \text{CHO}$		A (s^{-1})	Ea (kcal/mol)
CAS(10,9)	CCD	$4,70 \times 10^{15}$	87,04
	CCT	$1,13 \times 10^{14}$	91,48
MRMP2/CAS(10,9)	CCD	$4,17 \times 10^{16}$	91,36
	CCT	$1,11 \times 10^{14}$	98,88

Os caminhos de reação são apresentados na Figura 22 abaixo. Nestas figuras, caminhos de reação comumente encontrados para reações de dissociação, podem ser observados, sem barreira, e região de inflexão bem definida. As geometrias das estruturas ao longo do caminho de reação estão apresentadas na Figura 22 são apresentados nos Anexos G e H.

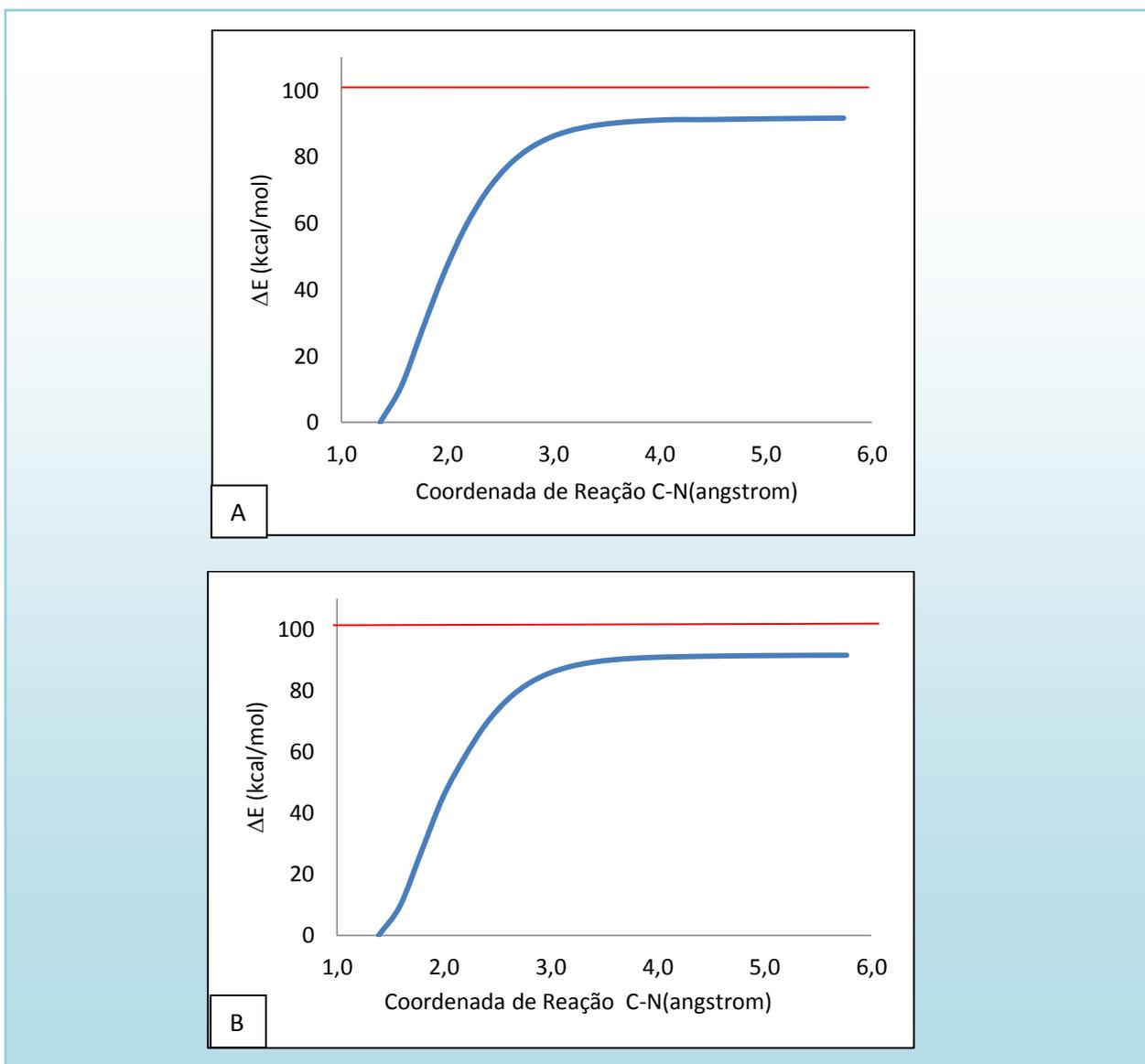


Figura 22 - A - Curva de dissociação CAS(10,9)/CCD; B – Curva de dissociação CAS(10,9)/CCT. Todas as curvas são comparadas ao valor da diferença de energia experimental através da linha vermelha.

5.5 Comparando os caminhos de Reação

O trabalho até então discutido visou o estudo dos caminhos de reação de forma individual, contudo esta seção tem por objetivo verificar se estes caminhos são competitivos entre si ou não.

A Figura 23 apresenta num mesmo gráfico de Arrhenius, as constantes de velocidade para os três caminhos de reação estudados.

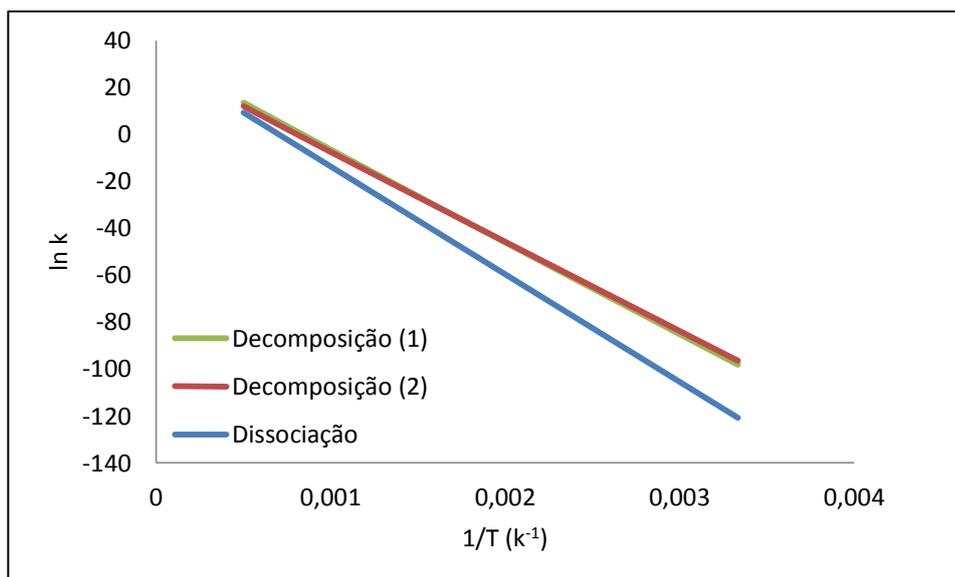


Figura 23 - Gráfico de Arrhenius.

Observa-se que as decomposições são competitivas em qualquer faixa de temperatura. Em todas as temperaturas os caminhos de decomposição são favorecidos perante a dissociação.

Foi realizado o cálculo das contribuições individuais dos canais (*branching ratios*) para a cinética global de reações unimoleculares da formamida no estado fundamental.

Considerando o modelo simplificado para a cinética das reações unimoleculares da formamida: $H_2NCHO \rightarrow NH_3 + CO$, $H_2NCHO \rightarrow HNCO + H_2$ e $H_2NCHO \rightarrow NH_2 + HCO$.

As equações cinéticas são:

$$\frac{-d}{dt}[H_2NCHO] = k_1[H_2NCHO] + k_2[H_2NCHO] + k_3[H_2NCHO] \quad (39)$$

$$\frac{-d}{dt}[H_2NCHO] = (k_1 + k_2 + k_3)[H_2NCHO] = k_{global}[H_2NCHO] \quad (40)$$

onde:

$$k_{global} = k_1 + k_2 + k_3 \quad (41)$$

A contribuição individual de cada etapa, i , será dada por:

$$\frac{k_i}{k_{global}} = r_i \quad (r_i: \text{branching ratio}) \quad (42)$$

e sendo dada em termos percentuais, r_i , mostra o quanto o modelo se ramifica para um dado caminho de reação, ilustrado pela Figura 24.

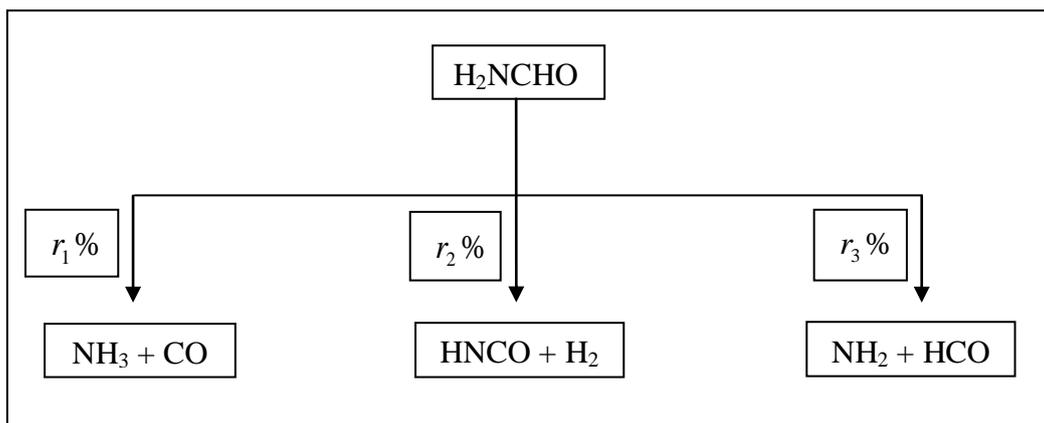


Figura 24 – Esquema de ramificação do modelo de Reações Unimoleculares da Formamida

O gráfico na Figura 25 mostra o perfil de $r_i(T)$ em função de T. Observa-se maior contribuição do canal $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ (2) na faixa de temperatura 300-400K. Acima desta temperatura, predomina o canal $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ (1) sobre $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ (2) na proporção de 80:20. O canal de dissociação não é privilegiado em nenhuma temperatura de reação, sendo a contribuição deste próximo à nula.

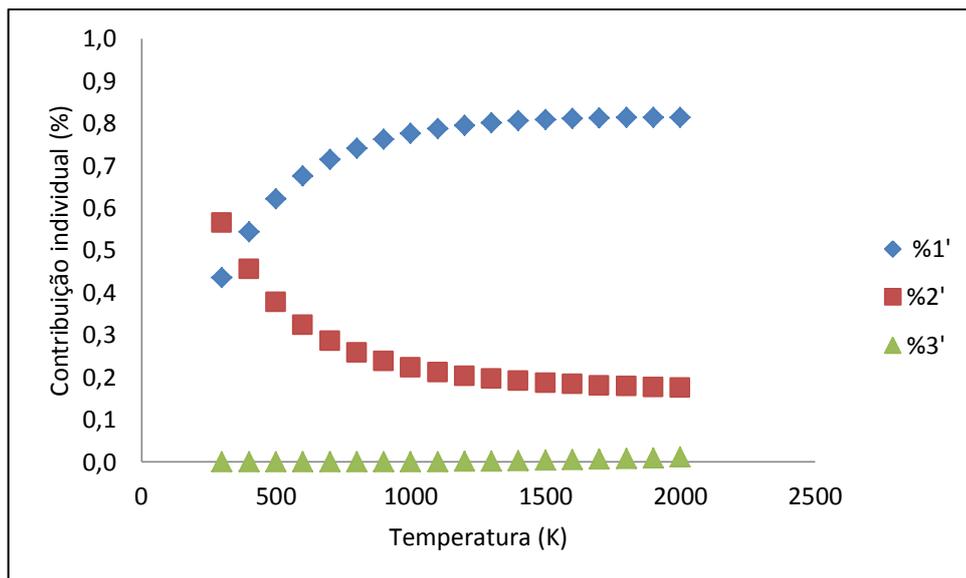


Figura 25 – *Branching Ratio* dos canais de Reação da Formamida.

Mesmo a barreira encontrada neste trabalho para este canal estar inferior aos dados da literatura, é possível argumentar que a contribuição da dissociação para a cinética global será muito baixa, pois com limites de dissociação ainda mais altos, espera-se que as velocidades específicas sejam ainda mais baixas.

Neste trabalho, foram investigadas as vias de decomposição e dissociação da formamida em fase gasosa, tendo como base estudos relacionados à reação de pirólise da formamida que possui vários canais de reação que são esperados num sistema térmico. Foram realizados cálculos em nível *ab initio*, e que com estes foi possível uma comparação entre parâmetros geométricos e frequências e cálculo de barreira de energia, para três caminhos de reação distintos, sendo que o caminho de dissociação não incluiu um cálculo para a barreira de energia. Além dos cálculos dos Parâmetros de Arrhenius.

Na análise dos parâmetros geométricos foi possível caracterizar de forma satisfatória tanto a formamida, quanto os respectivos pontos de sela das reações de decomposição, sendo que o nível CAS(10,9)/CCT apresentou as menores erros relativos, tanto para as distâncias de ligação, quanto para os ângulos. O mesmo comportamento para tal nível foi observado no cálculo das frequências vibracionais.

Os caminhos de reação de menor energia foram descritos, pela coordenada de reação intrínseca para as decomposições, enquanto para a dissociação foi descrito por sucessivas otimizações de geometria, tomando como coordenada de reação à distância CN. As topologias das curvas representam muito bem as características de cada reação. Assim dando início ao cálculo dos Parâmetros de Arrhenius, que apresentam as conclusões para a realização de um *branching ratio*, que mostra uma contribuição de aproximadamente 80% para o canal $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCO}$, e para o canal $\text{CHONH}_2 \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ aproximadamente 20%, em altas temperaturas. Sendo a contribuição da dissociação praticamente nula neste *branching ratio*. Pode-se ressaltar deste trabalho que este estudo teve uma contribuição significativa para o estudo dos canais de reação da formamida, e foi o primeiro a contribuir com um estudo *branching ratio* para esta molécula.

6.1 Perspectivas Futuras

Algumas das perspectivas de continuidade deste trabalho são:

- Aplicar cálculos *ab initio* de nível mais elevado, *Multireference Configuration Interaction* e *Multireference Averaged Quadratic Coupled Cluster*, implementados no programa COLUMBUS, aos caminhos de reação estudados, a fim de obter resultados mais acurados.
- Refinar os resultados caminho $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$, ainda em nível CASSCF e MMP2 para uma melhor compreensão dos valores apresentados pela literatura e neste trabalho.
- Estudo dos Estados Excitados.
- Aplicar o conjunto de base difusa no caminho de reação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{N} + \text{HCO}$.
- Estudar outros caminhos de reação num modelo de decomposição térmica da formamida, como por exemplo: $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS E NOTAS

ANTOL, I.; MAKSIC, M. E.; BARBATTI, M.; LISCHKA, H. *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127, 234303.

ANTOL, I.; VAZDAR, M.; BARBATTI, M.; MAKSIC, M. E. *J. Chem. Phys.*, **2008**, 349, 308.

BACK R. A.; BODEN, J.C.; *Trans. Faraday SOC.*, **1971**, 67, 88.

BAKÓ, I.; MEGYES, T.; BÁLINT, S.; CHIHAIA, V.; FUNEL, M. C. B.; KEINKE, H.; KOPF, A.; SUH, S. H., *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132, 014506.

BASCH, H.; ROBIN, M. B., KUEBLER, N. A., *J. Chem. Phys.*, **1969**, 49, 5007.

BROOKS, B.; SCHAEFER, H. F., *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, 5092.

GAMESS –SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. J.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S.; WINDUS, T. L.; DUPIUS, M.; MONTGOMERY, J. A., *J. Comput. Chem.*, **1993**, 14, 1347

Gaussian03 - Revision B.04., FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M.

W.;JOHNSON, B.; CHEN, W., WONG, M. W., GONZALEZ, C. AND POPLE, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

GHERMAN, B. F.; FRIESNER, R. A., WONG, T. H.; MIN, Z., *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 14.

GINGELL, J. M.; MASON, N. J.; ZHAO, H.; WALKER, I. C.; SIGGEL, M.R. F. *Chem. Phys.*,**1997**, 220, 191.

GORDON, M. H.; POPLE, J. A.;FRISCH, M. J.,*Chem. Phys. Lett.*,**1988**, 153, 503.

HEGARTY, D.; ROBB,M. A.,*Mol. Phys.*, **1979**, 38, 1795.

HIRST, D.M., *A Computational Approach to Chemistry*, **1990**.

HOLLAUER, E.,*Química Quântica*, **2007**.

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>, consultado em 05/12/2012.

IVANIC, J.; RUEDENBERG, K., *Theoret. Chem. Acc.*,**2001**, 106, 339.

JACINTO, F.S.; SIQUEIRA, L. J. A.; ALVES, W. A., *J. Raman Spectrosc.*,**2009**, 40, 1585.

JORGENSEN, W. L.; SWENSON, C. J., *J. Am. Chem.Soc.*, **1985**, 107, 569.

KAKUMOTO, T.; SAITO, K.; IAMAMURA, A., *J. Chem. Phys.*, **1985**, 89, 2286.

KANG, T. Y.; KIM, H. L. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 431, 24.

KAUR, D.; KAUR, R. P.;*J. Mol. Struct.(Theochem)*, **2005**, 757, 53.

- KENDALL, R. A.; JR., T. H. D.; HARRISON, R. J., *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 6796 .
- KRAUSS, M.; WEBB, S. P., *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 15.
- KURLAND, R. J.; JR., E. B. W., *J. Chem. Phys.*, **1957**, 27, 585.
- LIU, D.; FANG, W.H.; FU, X.Y. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 318, 291.
- LUCARINI, M.; PEDRIELLI, P.; PEDULLI, G. F.; VALGIMIGLI, L.; GIGMES, D.,
TORDO, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11546.
- LUNDELL, J.; KRAJEWSKA, M.; RÄSÄNEN, M., *J. Phys. Chem. A*, **1988**, 102, 6643.
- MACMOLPLOT - BODE, B.M.; GORDON, M.S., *J. Mol. Graphics Mod.*, **1998**, 16, 133.
- MARDYUKOV, A.; GARCÍA, E. S.; SANDER, W., *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 1086.
- MARTELL, J. M.; YU, H.; GODDARD, J. D., *Molec. Phys.*, **1997**, 92, 497.
- NGUYEN, V. S.; ABBOTT, H. L.; DAWLEY, M. M.; ORLANDO, T. M.; LESZCZYŃSKI, J.;
NGUYEN, M. T., *J. Phys. Chem.*, **2011**, 115, 841.
- OKAZAKI, M.; FUNAZUKURI, T., *J. Mater. Sci.*, **2006**, 41, 1517.
- QUANDT, R.; WANG, X.; MIN, Z.; KIM, H.O.; BERGSONS, R., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102,
6063.
- SIVARAMAKRISHNAN, R.; MICHAEL, J. V.; KLIPPENSTEIN, S. J., *J. Phys. Chem.
A*, **2010**, 114, 755.
- SZALAY, P. G.; FOGARASI, G.; *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 406, 270.

SOBOLEWSKI, A. L., *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1995**, 89, 89.

SRIVASTAVA, S. K.; SCHLÜCKER, S.; ALVES, W. A., *J. Raman Spectrosc.*, **2010**, 41, 1714.

WOON, D. E.; JR., T. H. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1358.

ANEXO

Anexo A – Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ na base CCD. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação ($\text{bohr.uma}^{1/2}$)

Coord. de Reação	R(CH _{ald})	R(CO)	R(NH _{ald})	R(CN)	R(NH ₍₁₎)	R(NH ₍₂₎)	A(OCH _{ald})	A(NCO)	A(HNH)
-0,72846	1,078	1,178	1,819	1,941	1,015	1,039	168,800	124,040	104,530
-0,44846	1,086	1,173	1,697	1,963	1,015	1,038	177,350	123,750	105,290
-0,16846	1,107	1,168	1,565	1,983	1,013	1,037	173,940	123,300	106,180
-0,15846	1,108	1,168	1,561	1,983	1,013	1,036	173,640	123,280	106,210
-0,14846	1,109	1,168	1,556	1,984	1,013	1,036	173,340	123,260	106,240
-0,13846	1,110	1,168	1,551	1,985	1,013	1,036	173,030	123,240	106,280
-0,12847	1,111	1,167	1,546	1,985	1,013	1,036	172,730	123,220	106,310
-0,11847	1,112	1,167	1,541	1,986	1,013	1,036	172,430	123,200	106,350
-0,10847	1,113	1,167	1,537	1,986	1,013	1,036	172,130	123,180	106,380
0,09847	1,114	1,167	1,532	1,987	1,013	1,035	171,820	123,160	106,420
-0,08847	1,114	1,167	1,527	1,988	1,013	1,035	171,520	123,140	106,450
-0,07847	1,114	1,167	1,522	1,988	1,012	1,034	171,210	123,110	106,490
0,00000	1,129	1,165	1,490	1,992	1,013	1,036	169,290	121,530	106,660
0,07847	1,144	1,163	1,458	1,996	1,013	1,037	167,410	122,830	106,840
0,08847	1,447	1,163	1,453	1,997	1,013	1,036	167,120	122,800	106,870
0,09847	1,146	1,630	1,448	1,997	1,012	1,036	166,830	122,780	106,910
0,10847	1,147	1,163	1,443	1,998	1,012	1,035	166,540	122,760	106,950
0,11847	1,149	1,163	1,439	1,998	1,012	1,035	166,260	122,740	106,980
0,12847	1,151	1,163	1,433	1,999	1,012	1,035	165,970	122,730	107,020
0,13847	1,152	1,162	1,428	1,999	1,012	1,034	165,690	122,710	107,050
0,14847	1,154	1,162	1,423	2,000	1,012	1,035	165,420	122,700	107,080
0,15847	1,156	1,162	1,419	2,001	1,012	1,034	165,140	122,680	107,120
0,16847	1,158	1,162	1,414	2,001	1,012	1,034	164,860	122,670	107,150
0,44847	1,226	1,156	1,283	2,016	1,010	1,031	158,000	122,440	108,000
0,72847	1,318	1,149	1,150	2,031	1,007	1,027	151,940	122,300	108,930

ANEXO

Anexo B – Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ na base CCT. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação ($\text{bohr} \cdot \text{uma}^{1/2}$)

Coord. de Reação	R(CH _{ald})	R(CO)	R(NH _{ald})	R(CN)	R(NH ₍₁₎)	R(NH ₍₂₎)	A(OCHald)	A(NCO)	A(HNH)
-0,72846	1,079	1,151	1,789	1,906	1,002	1,024	166,110	117,390	108,710
-0,44846	1,096	1,146	1,664	1,927	1,002	1,024	174,700	117,770	109,560
-0,16846	1,129	1,142	1,539	1,944	1,000	1,022	176,530	117,960	110,490
-0,15846	1,131	1,141	1,534	1,945	1,000	1,022	176,270	117,960	110,530
-0,14846	1,132	1,142	1,530	1,945	1,000	1,022	176,000	117,970	110,560
-0,13846	1,134	1,141	1,525	1,946	1,000	1,022	175,740	117,970	110,600
-0,12847	1,136	1,141	1,520	1,947	1,000	1,022	175,470	117,970	110,630
-0,11847	1,137	1,141	1,516	1,947	1,000	1,022	175,200	117,980	110,670
-0,10847	1,139	1,141	1,511	1,948	1,000	1,022	174,930	117,980	110,710
0,09847	1,141	1,141	1,506	1,948	1,000	1,022	174,650	117,990	110,750
-0,08847	1,143	1,141	1,502	1,949	1,000	1,022	174,380	117,990	110,780
-0,07847	1,144	1,141	1,497	1,949	1,000	1,022	174,110	117,990	110,820
0,00000	1,157	1,139	1,465	1,953	0,999	1,022	172,320	124,230	111,020
0,07847	1,171	1,137	1,433	1,957	0,999	1,021	170,550	128,420	111,210
0,08847	1,174	1,137	1,429	1,957	0,999	1,021	170,290	128,410	111,250
0,09847	1,176	1,137	1,424	1,958	0,999	1,021	170,020	128,390	111,290
0,10847	1,178	1,137	1,420	1,958	0,999	1,021	169,760	128,370	111,320
0,11847	1,180	1,137	1,415	1,959	0,999	1,021	169,500	128,350	111,360
0,12847	1,183	1,137	1,410	1,959	0,998	1,021	169,240	128,330	111,400
0,13847	1,185	1,137	1,405	1,960	0,998	1,021	168,980	128,310	111,430
0,14847	1,188	1,136	1,401	1,961	0,998	1,021	168,730	128,290	111,470
0,15847	1,190	1,136	1,396	1,961	0,998	1,021	168,470	128,270	111,510
0,16847	1,192	1,132	1,391	1,962	0,998	1,020	168,210	128,250	111,540
0,44847	1,269	1,132	1,266	1,975	0,997	1,018	161,770	127,630	112,480
0,72847	1,367	1,127	1,141	1,990	0,995	1,015	156,050	126,760	113,480

ANEXO

Anexo C – Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ na base ACCD. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação (bohr.uma^{1/2})

Coord. de Reação	R(CHald)	R(CO)	R(NHald)	R(CN)	R(NH(1))	R(NH(2))	A(OCHald)	A(NCO)	A(HNH)
-0,72846	1,079	1,189	1,846	1,846	1,006	1,006	143,850	115,390	108,990
-0,44846	1,083	1,175	1,902	1,902	1,006	1,006	160,600	117,180	109,480
-0,16846	1,120	1,164	1,944	1,944	1,006	1,006	177,640	118,070	110,530
-0,15846	1,123	1,164	1,945	1,945	1,006	1,006	178,190	118,090	110,580
-0,14846	1,125	1,164	1,947	1,947	1,006	1,006	178,700	118,110	110,620
-0,13846	1,128	1,163	1,948	1,948	1,006	1,006	179,120	118,120	110,670
-0,12847	1,131	1,163	1,949	1,949	1,005	1,006	179,250	118,140	110,720
-0,11847	1,134	1,163	1,950	1,950	1,005	1,005	178,990	118,160	110,760
-0,10847	1,137	1,162	1,952	1,952	1,005	1,005	178,530	118,170	110,810
0,09847	1,140	1,162	1,953	1,953	1,005	1,005	178,020	118,190	110,860
-0,08847	1,144	1,161	1,954	1,954	1,005	1,005	177,480	118,200	110,910
-0,07847	1,147	1,161	1,955	19,550	1,005	1,005	176,930	118,220	110,950
0,00000	1,163	1,159	1,961	1,196	1,005	1,005	174,460	118,250	111,180
0,07847	1,181	1,158	1,456	1,966	1,005	1,005	172,030	124,880	111,410
0,08847	1,184	1,158	1,452	1,966	1,005	1,005	171,770	124,860	111,440
0,09847	1,186	1,156	1,447	1,967	1,005	1,005	171,510	124,850	111,460
0,10847	1,188	1,157	1,443	1,967	1,004	1,005	171,250	124,830	111,490
0,11847	1,191	1,157	1,438	1,968	1,004	1,004	170,990	124,810	111,520
0,12847	1,193	1,157	1,433	1,968	1,004	1,004	170,730	124,790	111,540
0,13847	1,196	1,157	1,429	1,969	1,004	1,004	170,470	124,770	111,570
0,14847	1,198	1,157	1,424	1,970	1,004	1,004	170,220	124,750	111,590
0,15847	1,201	1,156	1,419	1,970	1,004	1,004	169,960	124,730	111,620
0,16847	1,203	1,156	1,415	1,971	1,004	1,004	169,710	124,710	111,640
0,44847	1,282	1,151	1,285	1,985	1,003	1,003	163,080	124,110	112,340
0,72847	1,378	1,146	1,160	2,000	1,001	1,001	157,330	123,310	113,100

ANEXOS

Anexo D– Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ na base CCD. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação ($\text{bohr} \cdot \text{uma}^{1/2}$)

Coord. de Reação	R(CH _{ald})	R(CO)	R(CN)	R(NH ₍₆₎)	R(NH ₍₅₎)	A(OCH _{ald})	A(NCO)	A(HNH)
-0,7458	1,364	1,166	1,332	1,080	1,005	117,104	148,272	150,282
-0,4558	1,445	1,160	1,328	1,152	1,008	117,806	149,557	156,483
-0,1658	1,513	1,158	1,323	1,245	1,010	118,465	150,679	161,945
-0,1558	1,515	1,158	1,323	1,249	1,010	118,487	150,716	162,117
-0,1458	1,518	1,158	1,323	1,252	1,010	118,510	150,753	162,287
-0,1358	1,520	1,158	1,323	1,256	1,010	118,532	150,791	162,456
-0,1258	1,522	1,158	1,323	1,259	1,010	118,555	150,828	162,625
-0,1158	1,524	1,158	1,322	1,263	1,010	118,577	150,866	162,792
-0,1058	1,527	1,158	1,322	1,266	1,010	118,599	150,903	162,958
-0,0958	1,529	1,158	1,322	1,270	1,010	118,621	150,941	163,123
-0,0858	1,531	1,158	1,322	1,273	1,010	118,643	150,978	163,287
-0,0758	1,533	1,158	1,322	1,277	1,010	118,664	151,016	163,450
0,0000	1,550	1,158	1,320	1,305	1,011	118,815	151,305	164,642
0,0758	1,567	1,157	1,319	1,333	1,011	118,954	151,596	165,791
0,0858	1,569	1,157	1,318	1,336	1,011	118,970	151,636	165,937
0,0958	1,571	1,157	1,318	1,340	1,011	118,985	151,675	166,082
0,1058	1,574	1,157	1,318	1,344	1,011	119,000	151,715	166,225
0,1158	1,576	1,157	1,318	1,348	1,011	119,014	151,755	166,368
0,1258	1,578	1,157	1,317	1,351	1,011	119,028	151,795	166,510
0,1358	1,580	1,157	1,317	1,355	1,011	119,041	151,836	166,651
0,1458	1,583	1,157	1,317	1,359	1,011	119,054	151,876	166,791
0,1558	1,585	1,157	1,317	1,363	1,011	119,066	151,917	166,930
0,1658	1,587	1,157	1,317	1,367	1,011	119,077	151,958	167,068
0,4558	1,660	1,158	1,308	1,479	1,010	118,999	153,284	170,599
0,7458	1,749	1,159	1,297	1,589	1,010	117,724	155,003	172,988

ANEXOS

Anexo E– Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ na base CCT. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação ($\text{bohr.uma}^{1/2}$)

Coord. de Reação	R(CH _{ald})	R(CO)	R(CN)	R(NH ₍₆₎)	R(NH ₍₅₎)	A(OCH _{ald})	A(NCO)	A(HNH)
-0,7458	1,364	1,163	1,330	1,075	0,998	116,902	148,404	150,195
-0,4558	1,445	1,158	1,326	1,149	1,002	117,645	149,657	156,457
-0,1658	1,513	1,157	1,323	1,244	1,005	118,414	150,717	161,948
-0,1558	1,516	1,157	1,322	1,247	1,005	118,442	150,751	162,121
-0,1458	1,518	1,157	1,322	1,251	1,005	118,470	150,785	162,293
-0,1358	1,520	1,157	1,322	1,254	1,005	118,499	150,819	162,463
-0,1258	1,523	1,157	1,322	1,258	1,006	118,528	150,852	162,633
-0,1158	1,525	1,157	1,322	1,261	1,006	118,556	150,886	162,801
-0,1058	1,527	1,157	1,322	1,265	1,006	118,585	150,919	162,967
-0,0958	1,530	1,157	1,322	1,269	1,007	118,614	150,951	163,132
-0,0858	1,532	1,157	1,322	1,272	1,008	118,643	150,984	163,294
-0,0758	1,534	1,158	1,322	1,276	1,009	118,671	151,015	163,452
0,0000	1,529	1,153	1,314	1,307	1,003	117,830	151,336	164,974
0,0758	1,566	1,157	1,319	1,333	1,009	118,937	151,602	165,786
0,0858	1,568	1,157	1,318	1,337	1,008	118,948	151,642	165,924
0,0958	1,570	1,156	1,318	1,340	1,007	118,958	151,683	166,063
0,1058	1,572	1,156	1,318	1,344	1,006	118,968	151,724	166,202
0,1158	1,574	1,156	1,317	1,348	1,006	118,978	151,766	166,340
0,1258	1,576	1,156	1,317	1,351	1,005	118,988	151,807	166,478
0,1358	1,578	1,156	1,317	1,355	1,005	118,997	151,849	166,615
0,1458	1,580	1,156	1,317	1,359	1,005	119,007	151,891	166,752
0,1558	1,582	1,156	1,316	1,362	1,005	119,016	151,933	166,888
0,1658	1,585	1,155	1,316	1,366	1,005	119,024	151,975	167,023
0,4558	1,654	1,154	1,307	1,478	1,004	118,935	153,302	170,495
0,7458	1,742	1,155	1,295	1,589	1,003	117,684	155,009	172,833

ANEXOS

Anexo F– Geometria da Formamida ao longo do caminho de decomposição $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}_2$ na base ACCD. Os dados apresentados estão em Angstroms e a Coordenada de Reação ($\text{bohr.uma}^{1/2}$)

Coord. de Reação	R(CH _{ald})	R(CO)	R(CN)	R(NH ₍₆₎)	R(NH ₍₅₎)	A(OCH _{ald})	A(NCO)	A(HNH)
-0,7458	1,274	1,165	1,334	1,124	1,027	113,784	147,778	157,595
-0,4558	1,562	1,158	1,306	1,532	1,030	113,478	153,148	177,267
-0,1658	1,485	1,159	1,315	1,426	1,031	114,207	151,619	174,140
-0,1558	1,405	1,161	1,323	1,306	1,031	114,215	150,146	169,202
-0,1458	1,408	1,161	1,323	1,310	1,031	114,222	150,188	169,368
-0,1358	1,410	1,161	1,322	1,313	1,031	114,228	150,229	169,534
-0,1258	1,412	1,161	1,322	1,317	1,031	114,235	150,271	169,698
-0,1158	1,415	1,160	1,322	1,142	1,031	114,241	150,312	169,862
-0,1058	1,417	1,160	1,322	1,324	1,031	114,246	150,354	170,024
-0,0958	1,419	1,160	1,322	1,327	1,032	114,252	150,396	170,186
-0,0858	1,422	1,160	1,321	1,331	1,032	114,257	150,438	170,346
-0,0758	1,424	1,160	1,321	1,334	1,032	114,262	150,481	170,506
0,0000	1,443	1,160	1,319	1,363	1,031	114,275	150,833	171,735
0,0758	1,462	1,160	1,317	1,393	1,031	114,273	151,191	172,918
0,0858	1,465	1,159	1,317	1,397	1,031	114,268	151,237	173,058
0,0958	1,467	1,159	1,317	1,400	1,031	114,263	151,284	173,197
0,1058	1,470	1,159	1,316	1,404	1,031	114,257	151,331	173,335
0,1158	1,472	1,159	1,316	1,408	1,031	114,250	151,378	173,472
0,1258	1,475	1,159	1,316	1,411	1,031	114,243	151,426	173,608
0,1358	1,477	1,159	1,316	1,415	1,031	114,235	151,474	173,743
0,1458	1,480	1,159	1,315	1,419	1,031	114,226	151,522	173,876
0,1558	1,482	1,159	1,315	1,423	1,031	114,217	151,570	174,009
0,1658	1,485	1,159	1,315	1,426	1,031	114,207	151,619	174,140
0,4558	1,562	1,158	1,306	1,532	1,030	113,478	153,148	177,267
0,7458	1,656	1,157	1,294	1,637	1,029	111,689	155,132	179,307

ANEXOS

Anexo G- Geometria da Formamida ao longo do caminho de dissociação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$ na base CCD. Os dados apresentados estão em Angstroms, assim como a Coordenada de Reação.

Coer. de Reação	R(CH _{ald})	R(CO)	R(CN)	R(NH ₍₂₎)	R(NH ₍₃₎)	A(OCH _{ald})	A(NCO)	A(H ₍₂₎ NH ₍₃₎)
1,38965	1,102	1,217	1,365	1,018	1,001	122,808	124,881	115,875
1,58964	1,095	1,199	1,565	1,028	1,008	125,631	123,967	108,736
1,78964	1,089	1,192	1,765	1,036	1,013	127,587	123,548	105,104
1,98964	1,088	1,187	1,965	1,041	1,015	129,102	123,533	103,198
2,18964	1,089	1,186	2,165	1,043	1,017	129,628	123,899	102,255
2,38964	1,091	1,186	2,365	1,043	1,018	129,237	124,507	102,031
2,58964	1,093	1,188	2,565	1,043	1,018	128,321	125,472	102,077
2,78963	1,095	1,190	2,765	1,042	1,018	127,352	126,111	102,172
2,98964	1,097	1,191	2,965	1,042	1,018	126,597	127,090	102,248
3,18964	1,098	1,192	3,154	1,042	1,018	126,071	129,038	102,287
3,38964	1,099	1,193	3,354	1,042	1,018	125,635	129,749	102,309
3,58964	1,100	1,193	3,554	1,042	1,019	125,377	131,261	102,337
3,78965	1,100	1,194	3,754	1,042	1,019	125,170	131,578	102,362
3,98965	1,101	1,194	3,954	1,042	1,019	125,038	131,573	102,372
4,18965	1,101	1,194	4,154	1,042	1,019	124,951	131,327	102,376
4,38312	1,101	1,194	4,354	1,042	1,019	124,953	131,327	102,486
4,58312	1,101	1,194	4,543	1,042	1,019	124,912	128,209	102,470
4,77765	1,101	1,194	4,743	1,042	1,019	124,912	128,032	102,461
4,97765	1,101	1,194	4,943	1,042	1,019	124,870	127,312	102,429
5,17300	1,101	1,194	5,143	1,042	1,019	124,819	126,807	102,474
5,37299	1,101	1,194	5,343	1,042	1,019	124,819	126,807	102,474
5,56900	1,102	1,194	5,543	1,042	1,019	124,786	127,002	102,457
5,76900	1,102	1,194	5,732	1,042	1,019	124,760	123,885	102,417

ANEXOS

Anexo H- Geometria da Formamida ao longo do caminho de dissociação $\text{H}_2\text{NCHO} \rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$ na base CCT. Os dados apresentados estão em Angstroms, assim como a Coordenada de Reação.

Coer. de Reação	R(CH _{ald})	R(CO)	R(CN)	R(NH ₍₂₎)	R(NH ₍₃₎)	A(OCH _{ald})	A(NCO)	A(H ₍₂₎ NH ₍₃₎)
1,38965	1,087	1,194	1,390	1,010	0,993	122,493	125,368	117,290
1,58964	1,083	1,179	1,590	1,018	0,999	125,486	123,920	111,167
1,78964	1,080	1,168	1,790	1,024	1,003	128,012	123,222	107,522
1,98964	1,080	1,162	1,990	1,029	1,008	129,689	123,104	105,132
2,18964	1,081	1,162	2,190	1,034	1,033	130,105	123,802	102,120
2,38964	1,083	1,162	2,390	1,034	1,034	129,828	124,592	101,853
2,58964	1,085	1,164	2,590	1,034	1,034	128,961	125,213	101,876
2,78963	1,088	1,166	2,790	1,034	1,034	128,054	126,094	101,921
2,98964	1,090	1,167	2,990	1,034	1,034	127,275	126,611	101,972
3,18964	1,091	1,169	3,190	1,034	1,034	126,711	127,969	102,006
3,38964	1,092	1,169	3,390	1,034	1,035	126,316	128,350	102,030
3,58964	1,093	1,170	3,590	1,035	1,034	126,056	128,733	102,048
3,78965	1,094	1,170	3,790	1,035	1,035	125,861	138,034	102,106
3,98965	1,094	1,170	3,990	1,035	1,034	125,761	138,221	102,122
4,18965	1,094	1,171	4,190	1,035	1,035	125,692	151,401	102,180
4,38312	1,094	1,171	4,383	1,035	1,035	125,692	150,733	102,180
4,58312	1,094	1,171	4,583	1,035	1,035	125,691	150,733	102,180
4,77765	1,094	1,171	4,778	1,035	1,034	125,691	150,173	102,180
4,97765	1,094	1,171	4,978	1,035	1,034	125,691	150,172	102,180
5,17300	1,094	1,171	5,173	1,035	1,034	125,691	149,695	102,180
5,37299	1,094	1,171	5,373	1,035	1,034	125,691	149,694	102,181
5,56900	1,094	1,171	5,569	1,035	1,034	125,691	149,283	102,181
5,76900	1,094	1,171	5,769	1,035	1,034	125,691	149,284	102,181