



ESTUDO DA TEORIA DE TRANSIÇÃO VARIACIONAL PARA SISTEMAS DE INTERESSE AMBIENTAL

Henrique de Oliveira Euclides

Bolsista PIBIC/CNPq
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/MCT),
Laboratório Associado de Plasma (LAP),
São José dos Campos, SP, CEP 12247-970, CP515, Brasil.

2016

ESTUDO DA TEORIA DE TRANSIÇÃO VARIACIONAL PARA SISTEMAS DE INTERESSE AMBIENTAL

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Henrique de Oliveira Euclides (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: henriqueuclides@gmail.com

Dra Patrícia R. P. Barreto (LAP/INPE, Orientadora)
E-mail: patricia@plasma.inpe.br

Julho de 2016

Agradecimentos

Agradeço a minha família pelo apoio e motivação.

Agradeço a minha orientadora Dra Patrícia R. P. Barreto pela atenção, disponibilidade a sanar minhas diversas dúvidas no decorrer desse trabalho, e principalmente pela amizade.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Para esta etapa do projeto, apresentamos a parte gráfica do programa que calcula taxa de reação. O programa foi nomeado APUAMA, que vem do tupi-guarani e significa “veloz”, pois calcula velocidades de reação de forma rápida e prática. Nessa versão do programa, desenvolvida no QT, portamos todos os cálculos que fazíamos anteriormente, como as correções de tunelamento, os espectros rovibracionais por Dunham, a apresentação da taxa na forma de Arrhenius. Como saída do programa, temos arquivos texto com informações tabeladas da taxa, os níveis rovibracionais, barreiras de energia, entre outros dados importantes, e também damos a opção ao usuário salvar em arquivo de imagem alguns gráficos, como da taxa, MEP (caminho de mínima energia). Os dados de entrada são definidos em modo texto, para os reagentes, produtos, estrutura de transição, no que se referem à geometria, modos vibracionais e energias. O código APUAMA roda em ambiente Windows em Linux, podendo ainda criar executável que possa ser instalado em diferentes máquinas.

Lista de figuras

Figura 1: Página inicial do APUAMA.....	8
Figura 2: Tipos de entradas.....	9
Figura 3: Informações de entrada.....	10
Figura 4: Entrada para os níveis rovibracionais.....	10
Figura 5: Tabela com as energias de vibração e rotação (v, J).....	11
Figura 6: Dados de entrada após a inclusão nos níveis.....	12
Figura 7: Saídas do programa.....	12
Figura 8: Plot de Arrhenius da taxa de reação com as correções de tunelamento consideradas.....	13
Figura 9: Gráfico do caminho de mínima energia.....	13
Figura 10: Barreiras de energia, entalpia de reação e ângulo de inclinação.....	14
Figura 11: Taxa como Arrhenius.....	15
Figura 12: Comparação das taxas com a temperatura recíproca para a reação $\text{CO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, com os níveis rovibracionais (8, 8).....	16
Figura 13: Comparação da MEP com correção de ponto zero para a reação $\text{CO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, com os níveis rovibracionais (8, 8).....	17
Figura 14: Comparação da taxa de reação para diversos níveis vibracionais e dados experimentais.....	17
Figura 15: Comparação das taxas com a temperatura recíproca para o etanol hidratado....	18

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. APUAMA.....	8
3. RESULTADOS OBTIDOS.....	16
1. $\text{CO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$	16
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HOH}_2\text{OH}$	18
4. CONCLUSÃO.....	19
REFERÊNCIAS.....	20

1. Introdução

O conhecimento das propriedades termodinâmicas de espécies químicas é de fundamental importância para estudos como os de processos de combustão; estudo de reações que ocorrem na atmosfera como o efeito estufa, chuva ácida, camada de ozônio, poluição, composições do espaço interestelar; saber a rapidez com que um medicamento atua no organismo; descoberta de catalisadores para acelerar a síntese de algum produto; processo de dessecção de água de farelo de soja; estudo de crescimento de filmes finos em processos CVD (deposição química a partir da fase vapor) como do tipo diamante, nitreto de boro, carbeto de boro, nitreto de carbono, nanotubos diversos, entre outros.

Visto essas aplicações, conhecer a taxa dessas reações é essencial para sabermos a velocidade com que elas acontecem, outra forma de explicar isto seria a taxa de variação das concentrações dos reagentes e produtos, divididos pelos respectivos coeficientes estequiométricos, em função da variação da temperatura.

Com base em um programa em Fortran desenvolvido pela Dr a Patrícia R. P. Barreto [1], que calcula a taxa de reação, foi desenvolvido o APUAMA, um programa em linguagem C com interface gráfica para essa finalidade. Como nosso programa calcula a velocidade de reação, de forma simples e rápida, nomeamos o programa APUAMA que vem do Tupi Guarani, e significa "veloz". Como dados iniciais para o cálculo da taxa de reação, são necessários conhecer as geometrias, energias e frequências vibracionais no ponto de sela (estrutura de transição), dos reagentes e produtos, que são obtidos previamente, via cálculos de estrutura eletrônica, usando programas específicos para esta finalidade, tais como GAUSSIAN [2], Molpro [3], Gamess [4], Molcas [5], Dalton [6] e tantos outros, e que posteriormente devem ser tabelados num formato pré estabelecido para o uso no cálculo da taxa.

Após termos os dados de entrada no formato padrão, podemos inseri-los no programa da taxa de reação e obtermos as saídas desejadas. No cálculo da taxa, está incluso a correção de tunelamento de pequena curvatura, a correção usando coeficiente de transmissão de Wigner e Eckart, a representação da taxa na forma de Arrhenius, e também incluímos a obtenção dos espectros rovibracionais, pelo método de Dunham, para ajustar reações onde temos reagentes, produtos, e/ou estrutura de transição em estado rovibracional excitado.

2. APUAMA

O programa da taxa foi implementado inicialmente pela Dr a Patrícia R. P. Barreto [7], onde calculava-se a taxa de reação com o coeficiente de transmissão de Wigner. Posteriormente foi incluso a correção de tunelamento de Eckart e o cálculo do caminho de mínima energia [8]. Para a primeira parte do trabalho de graduação, foi feita a tradução do Fortran para o C deste código, onde incluímos a correção de pequena curvatura e os níveis rovibracionais de Dunham. Agora, para esta etapa, desenvolvemos uma interface gráfica, que nomeamos APUAMA, que vem do Tupi-Guarani e significa "veloz".

O programa foi desenvolvido em linguagem C++ no Qt [9], uma ferramenta de desenvolvimento de softwares.

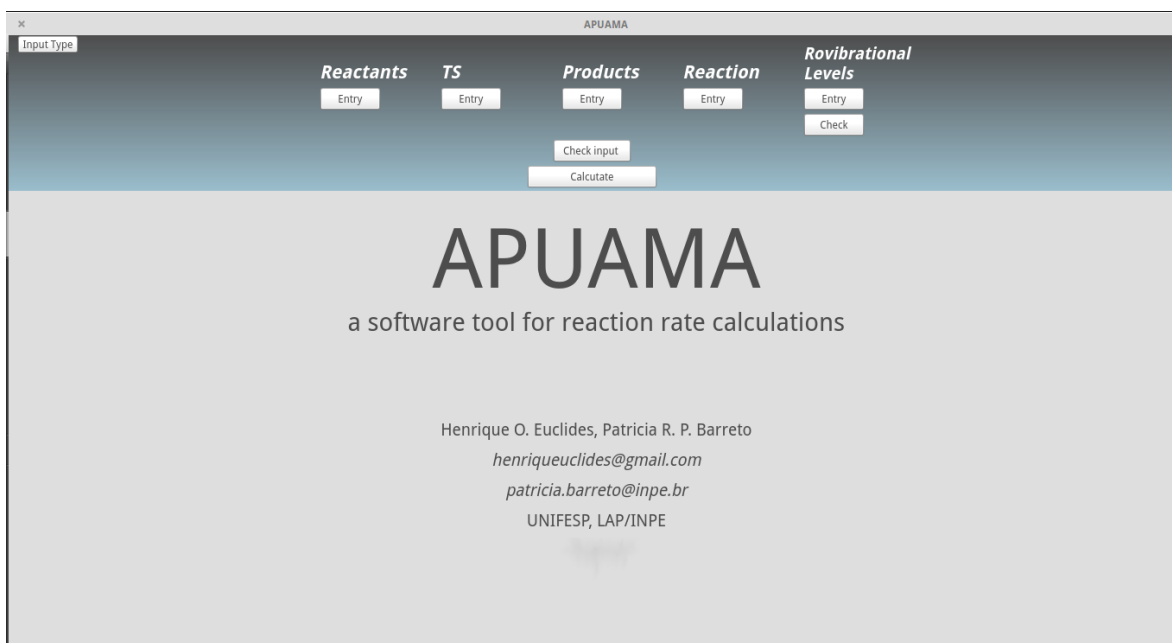


Figura 1: Página inicial do APUAMA

Nessa primeira imagem (figura 1) vemos como o programa inicia, na parte superior temos os botões de entrada de arquivo para reagentes, TS, produtos e reação que são dados obrigatórios para o cálculo da taxa, para os níveis rovibracionais fica a critério do usuário incluir ou não. Os dados de entrada seguem um padrão, e isso é mostrado apertando o botão superior esquerdo chamado "Input Type"(figura 2).

APUAMA

Input Type

Reactants TS Products Reaction Rovibrational Levels

Entry Entry Entry Entry Entry

Check input

Calculate

Clear

EXAMPLE FOR REACTANTS, TS AND PRODUCTS (Input is only red text) (Unity in green)

Name of Specie	# Atoms	# Freq	Type (1 for atom, 2 for linear and 3 for non linear)	Sigma (external simetry)
C2O2	4	5	3	1

Mass (atomic unity) Coordinates (Å) x y z

12.00000	-0.0575219378	0.0646325147	0.0601924965
12.00000	0.0785799255	-0.0718357288	2.7006328027
15.99491	0.3417312904	-0.0693771228	1.528709391
15.99491	0.0237332029	0.1775441321	3.8456409101

Energy (Hartree) Negative Frequency (only for TS, leave blank for reactants and products) (cm⁻¹)

-225.9941208 **-907.7706**

Frequencies (cm⁻¹)

92.6917
431.6611
534.1647
1067.5773
2239.6699

A = Angstrom

EXAMPLE FOR REACTION

Name of Reactant 1	Name of Reactant 2	Name of Product 1	Name of Product 2
CO	CO	C	CO2

Energy of reactants or RC (Hartree) Energy of products or PC (Hartree)

Figura 2: Tipos de entradas

Em azul estão os títulos referentes aos tipos de entrada, em vermelho os dados referentes as moléculas de interesse, como massa, coordenada, energia e frequência, e finalmente, em verde as unidades de cada entrada.

Ao entrarmos com os dados, é mostrado na tela automaticamente suas informações mais relevantes, tais como: nome das espécies, número de átomos, número de modos vibracionais, tipo de molecula (atômica, linear ou não linear), simetria externa e energia, no caso das TS também é mostrado a frequência negativa. Ao finalizar a entrada de dados é possível conferir se todos os dados foram entrados corretamente, e corrigir qualquer problema. Durante um cálculo, se necessário, é possível conferir os dados iniciais pelo botão "Check Input", com isso são mostradas, novamente, todas as informações referentes aos dados iniciais (figura 3).

Input Type

Reactants TS Products Reaction Rovibrational Levels

Entry Entry Entry Entry Entry Check

Check input

Calculate

Clear

# Atoms	# Freq	CI Type	Sigma	Energy	+	# Atoms	# Freq	HF Type	Sigma	Energy
1	0	atom	1	-459.572		2	1	atom	1	-100.208

FCIH									
-->	# Atoms	# Freq	Type	Sigma	Energy	-Freq	-->		
	3	2	non linear	1	-559.648	-2288.120			

# Atoms	# Freq	H Type	Sigma	Energy	+	# Atoms	# Freq	FCl Type	Sigma	Energy
1	0	atom	1	-0.498		2	1	atom	1	-559.166

Reactant 1	Reactant 2	Product 1	Product 2	EnergyRC	EnergyPC
HF	Cl	H	FCl	-559.664	-559.781

Figura 3: Informações de entrada

Após entrar com os dados obrigatórios (reagentes, produtos, TS e reação), será permitido calcular os níveis rovibracionais para a espécie desejada, para isso entramos com os valores da curva de energia potencial, calculados previamente, e inserimos o nível v para a vibração e J para rotação, como mostra a figura 4.

Input Type

Reactants TS Products Reaction Rovibrational Levels

Entry Entry Entry Entry Entry Check

Check input

Calculate

Enter with vibrational and rotational level (v,J) (between 0 and 49) for the species you want.

Reactant 1	Reactant 2	Product 1	Product 2
Cl	HF	H	FCl
v: 0	v: 5	v: 0	v: 0
J: 0	J: 8	J: 0	J: 0

the data were saved as "EspecieName_En.dat".

Enter

Figura 4: Entrada para os níveis rovibracionais

Cada nível rovibracional que desejamos incluir deve ser associado a apenas uma espécie, por exemplo: para a reação $\text{HF} + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{F}$, devemos entrar com os dados da curva de energia potencial para HF, e depois outro conjunto de dados para HCl. Depois podemos verificar a tabela com todos esses níveis, figura 5, onde cada elemento da tabela (v, J) é um nível de energia com v de vibração e J de rotação.

Table with the levels of vibrational and rotational energy (v, J).

	1	2	3	4	5	6	7
1	1129.08073	1132.85274	1140.39663	1151.71216	1166.79893	1185.65644	1208.28406
2	3368.54798	3372.28408	3379.75615	3390.96395	3405.90710	3424.58510	3446.99733
3	5587.63820	5591.33955	5598.74212	5609.84567	5624.64983	5643.15410	5665.35788
4	7787.43820	7791.10592	7798.44124	7809.44391	7824.11357	7842.44975	7864.45183
5	9968.93967	9972.57486	9979.84510	9990.75017	10005.28971	10023.46324	10045.27016
6	12133.03921	12136.64291	12143.85021	12154.66085	12169.07450	12187.09069	12208.70884
7	14280.53831	14284.11156	14291.25795	14301.97725	14316.26912	14334.13311	14355.56861
8	16412.14336	16415.68716	16422.77464	16433.40558	16447.57964	16465.29639	16486.55521
9	18528.46567	18531.98097	18539.01146	18549.55692	18563.61703	18581.19135	18602.27934
10	20630.02143	20633.50916	20640.48452	20650.94730	20664.89716	20682.33370	20703.25631
11	22717.23174	22720.69280	22727.61482	22737.99759	22751.84080	22769.14404	22789.90671
12	24790.42260	24793.85786	24800.72826	24811.03362	24824.77363	24841.94788	24862.55581
13	26849.82491	26853.23519	26860.05565	26870.28609	26883.92622	26900.97564	26921.43381

Figura 5: Tabela com as energias de vibração e rotação (v, J)

Com a inclusão dos níveis rovibracional ocorre uma alteração da energia inicial dos reagentes e/ou produtos, que são automaticamente acrescidas da energia rovibracional desejada. Utilizando o botão "Check Input", aparecerá os dados iniciais dos reagentes, TS e produtos, porém com as novas energias, que trocaram de cor, passaram do preto para o vermelho, conforme mostra a figura 6.

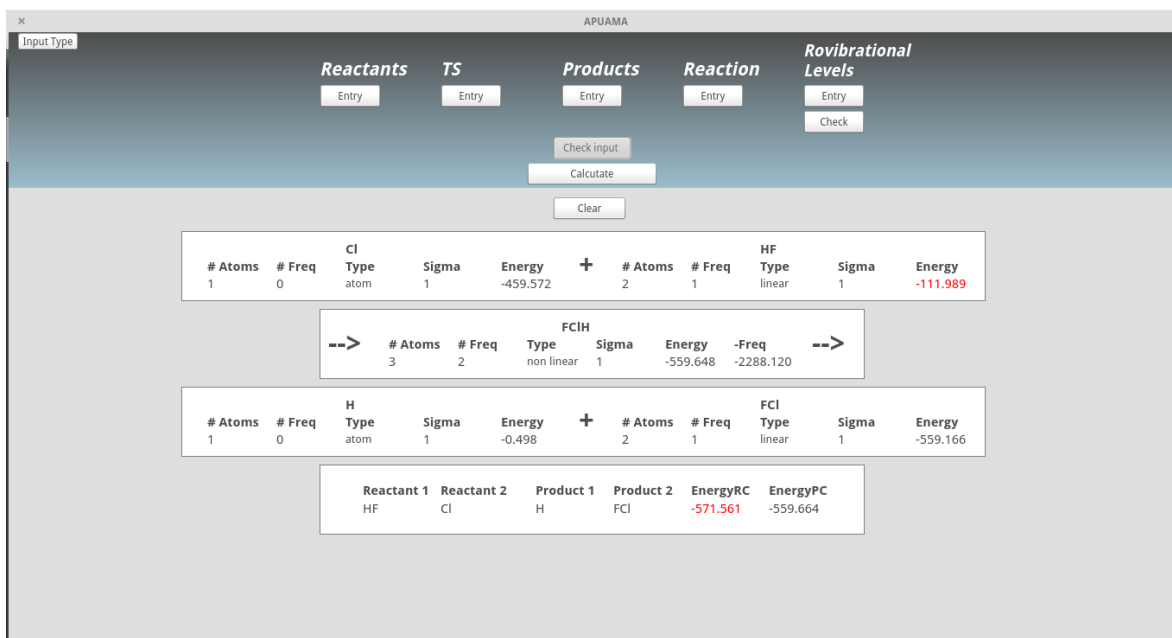


Figura 6: Dados de entrada após a inclusão nos níveis

Depois de incluir os dados necessários, podemos calcular a taxa apertando o botão "Calculate". Se os arquivos de entrada estiverem corretos, será criada uma pasta com o nome da sua TS no mesmo diretório onde estavam as entradas, e serão salvos os dados de saída. Será exibida na tela quatro botões para as saídas, figura 7. Isto pode ser visualizado na parte inferior da janela, onde mostramos o caminho onde foi criado o diretório com os arquivos de saída.

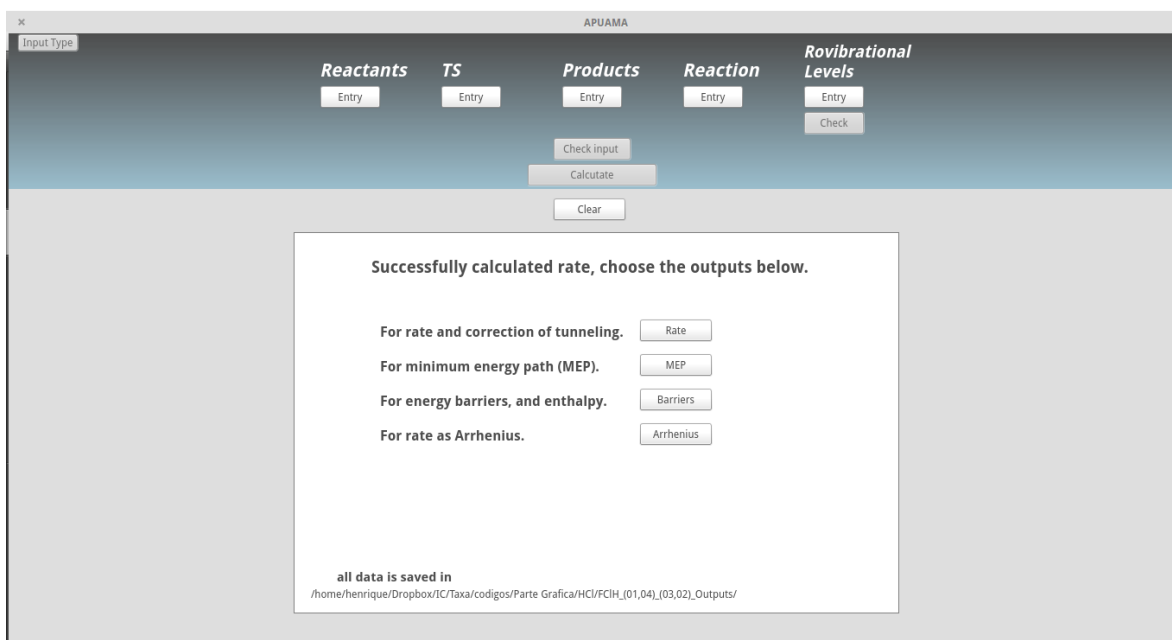


Figura 7: Saídas do programa

Ao apertarmos o botão "Rate", será exibido um gráfico comparando a taxa com as correções de tunelamento utilizadas, onde inclusive podemos salvar esse gráfico no mesmo diretório designado para as saídas, figura 8. Para as correções de tunelamento de Eckart e pequena curvatura (onde temos integrais que não podem ser resolvidas analiticamente), foi necessário utilizar integração numérica para resolver esses coeficientes de transmissão.

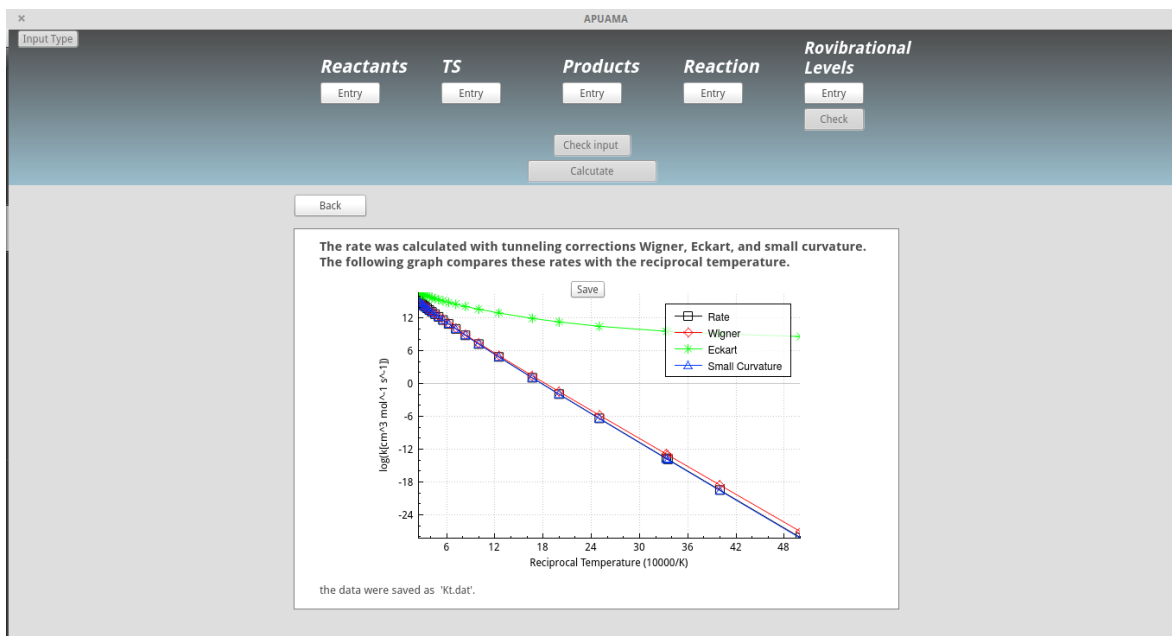


Figura 8: Plot de Arrhenius da taxa de reação com as correções de tunelamento consideradas

Apertando o botão "MEP", exibimos um gráfico que compara o caminho de mínima energia com a correção de energia de ponto zero, figura 9.

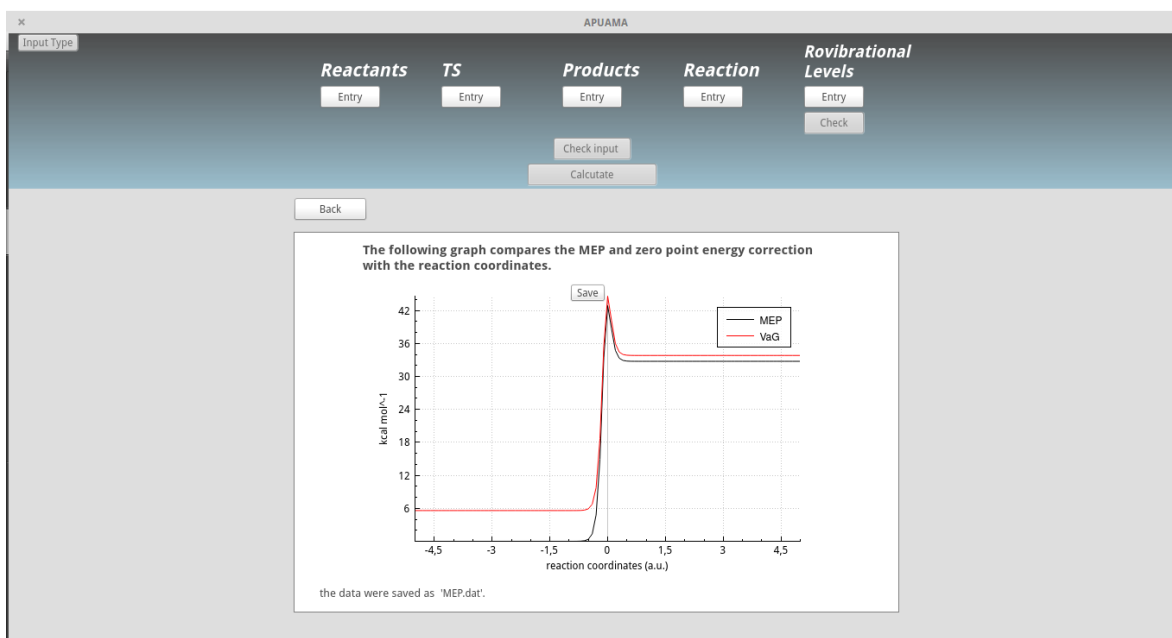


Figura 9: Gráfico do caminho de mínima energia

Para o botão "Barriers", exibimos as barreiras de energia no sentido direto e reverso, com a correção de energia de ponto zero ZEP, entalpia de reação e ângulo de inclinação, figura 10.

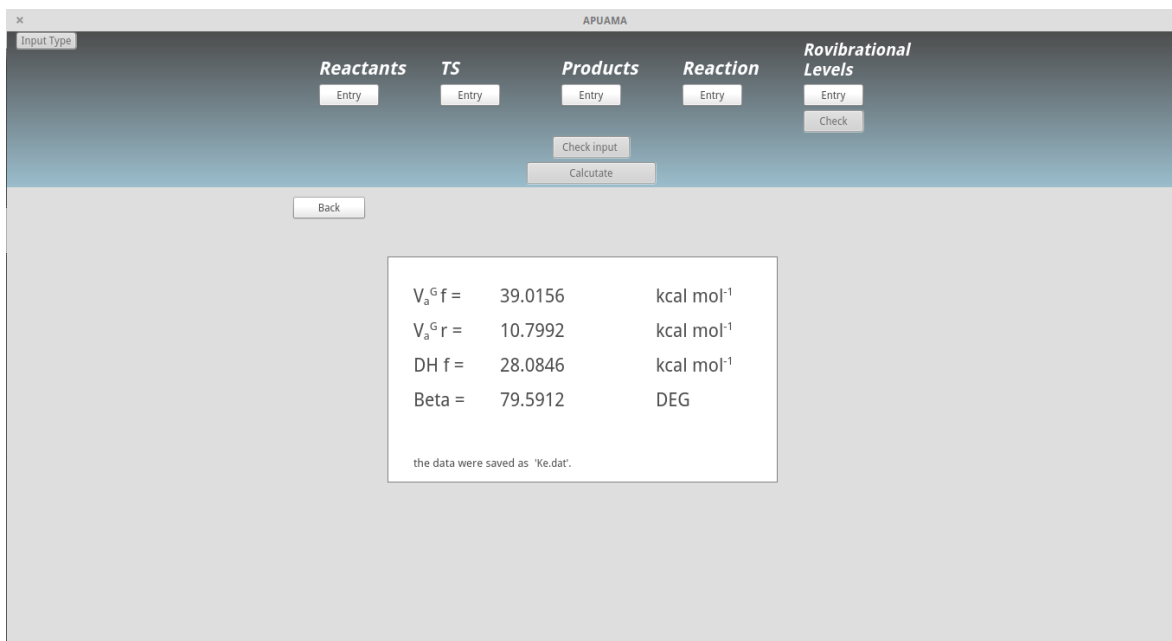


Figura 10: Barreiras de energia, entalpia de reação e ângulo de inclinação

As taxas foram calculadas para um conjunto de temperaturas variando entre 200 e 4000K, de acordo com a TST convencional e três formas de tunelamento diferentes, Wigner, Eckart e pequena curvatura, conforme mostrado na figura 8. Porém para apresentar estes dados de forma compacta ou utilizar em mecanismos cinéticos é necessário escrevê-los na forma de Arrhenius [10]. Dentro do código APUAMA existe uma rotina para fazer um ajuste não linear dos dados da taxa e apresentá-los desta forma, como mostra a figura 11, que é chamada através do botão "Arrhenius".



Figura 11: Taxa como Arrhenius

Todos os dados calculados são salvos em arquivos de texto, em diretórios criados pelo APUAMA para este fim, são eles: MEP.dat, para o caminho de mínima energia, Kt.dat, para a taxa de reação, Ke.dat, para o resumo das energias, Arrh.dat para os coeficientes de Arrhenius, A, n, E a e o RMS (erro quadrático médio) de cada ajuste, além de poder salvar os gráficos da MEP e taxa em arquivos BMP. Com isso os dados podem ser utilizados em tabelas e programas gráficos diversos.

3. Resultados Obtidos

1. $\text{CO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$

O cálculo para essa reação é importante para formação de carbono livre em processos de altas temperaturas, tais como em fluxo de gás, e descargas elétricas de não equilíbrio. Esta reação é importante também em processos de reentrada na atmosfera. Segundo ESSENHIGH [11], essa reação só ocorre se os reagentes estiverem em seu estado rovibracional elevado. A figura 12 apresenta a taxa calculada pelo APUAMA para CO no nível rovibracional (8, 8) idêntico para os 2 reagentes.

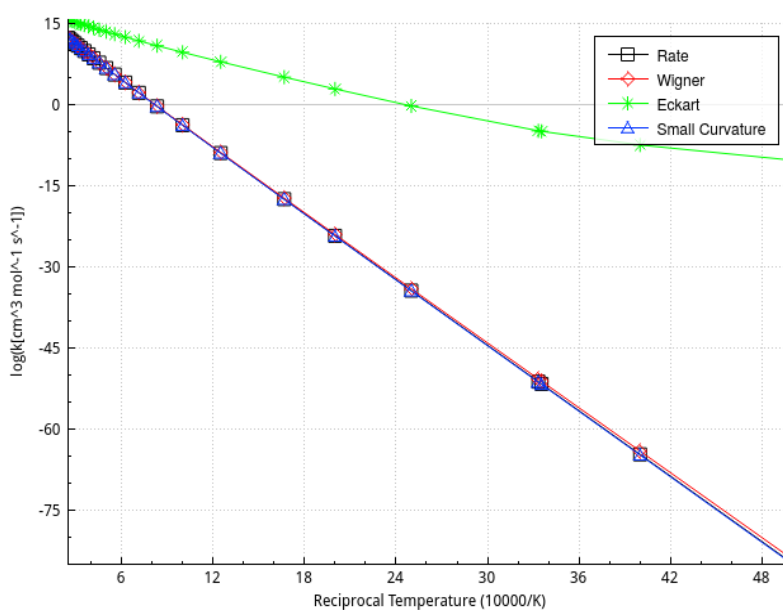


Figura 12: Comparação das taxas com a temperatura recíproca para a reação $\text{CO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, com os níveis rovibracionais (8, 8)

Nessa figura 12, podemos observar uma maior correção de tunelamento de Eckart para baixas temperaturas. Mesmo nesse nível rovibracional, sabemos que a taxa ainda não está condizente com os valores experimentais. Na figura 13, podemos notar que esta reação endotérmica calculada pelo APUAMA, com barreira de $91.77 \text{ kcal mol}^{-1}$ e após correção de ponto zero, de $92.53 \text{ kcal mol}^{-1}$, a barreira no sentido reverso é de $31.28 \text{ kcal mol}^{-1}$ já com a correção de ponto zero, e a entalpia de reação de $61.07 \text{ kcal mol}^{-1}$. O ângulo de inclinação é de 58.51° .

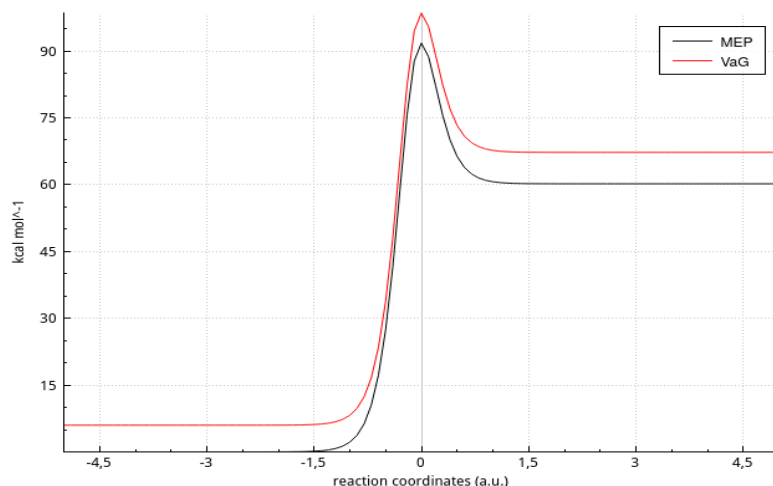


Figura 13: Comparação da MEP com correção de ponto zero para a reação $CO + CO = CO_2 + C$, com os níveis rovibracionais (8, 8)

Foram calculadas quatro níveis vibracionais diferentes mantendo o nível rotacional igual a 0 para o sistema completamente singleto, e um nível para um sistema misto, singleto/triplete. A figura 14 compara as taxas de reações convencionais obtidas para os níveis vibracionais (15, 15), (16, 16), (17, 15), (20, 15) do sistema singleto, e (5, 3) para o sistema misto, calculadas via APUAMA. Nestes casos o primeiro número é o nível vibracional do primeiro CO e o segundo o nível vibracional do segundo CO, uma vez que eles estão rotacional 0. Estas novas taxas são comparadas com dados de referência. A referência [11] está de acordo com o nível vibracional (16, 16), e as referências MAK [12], DUN [13] e IVA [14] estão próximas do nível (20, 15).

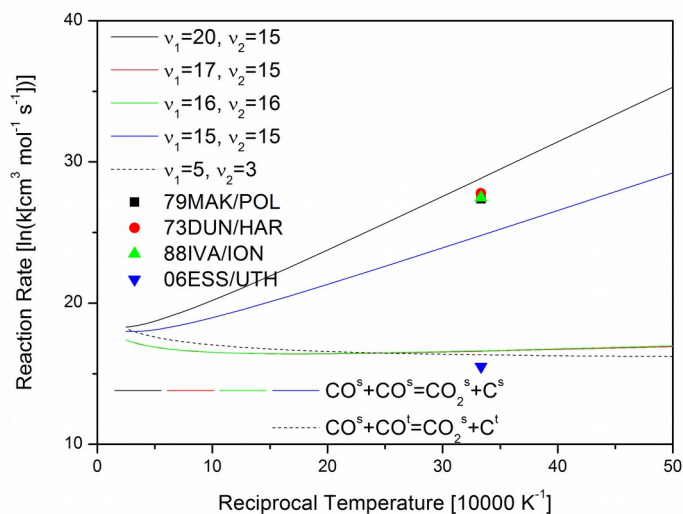


Figura 14: Comparação da taxa de reação para diversos níveis vibracionais e dados experimentais

2. $C_2H_5OH + H_2O = C_2H_4 + HOH_2OH$

Em colaboração com a Dr. Alessandra F. Albernaz [15] da Universidade de Brasília (UnB), foi realizado o cálculo da taxa de dissociação do etanol hidratado via APUAMA. Na figura 15 é possível observar a diferença do cálculo da taxa convencional (linha preta) com a correção de Eckart (linha verde) isso ocorre porque em baixas temperaturas a transição de elétrons entre reagentes e produtos é maior para essa reação, devido ao tunelamento.

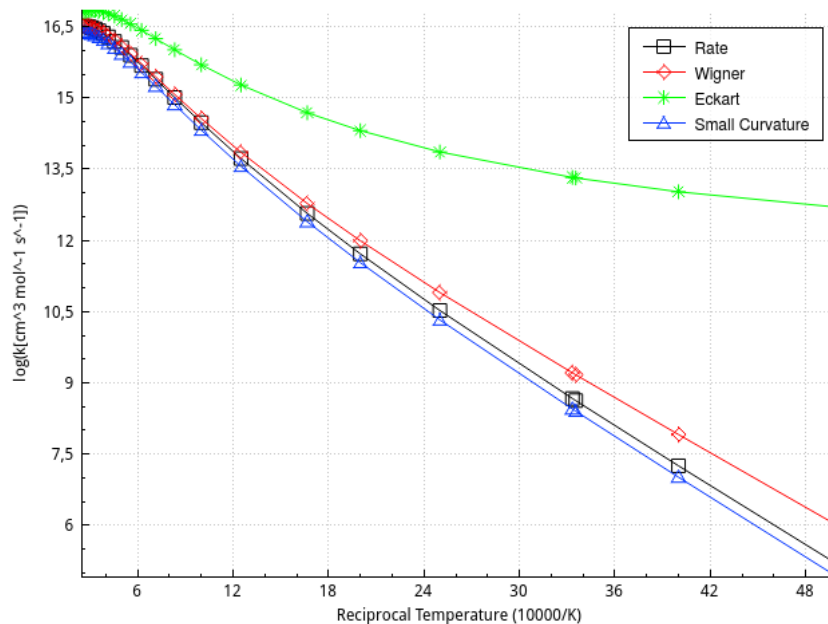


Figura 15: Comparação das taxas com a temperatura recíproca para o etanol hidratado

4. Conclusão

Nosso objetivo foi desenvolver um código simples de interface gráfica auto explicativa, fácil de utilizar e de obtenção de resultados rápidos para a determinação da velocidade de reação para sistemas gerais. O código desenvolvido permite calcular a taxa de sistemas bimolecular, unimolecular, troca e isomerização, levando em consideração níveis rovibracionais de espécies diatômicas, desde de que a superfície de energia potencial seja especificada a priori. O código apresentado foi testado para sistemas pequenos 3 e 4 átomos, levando em consideração os níveis rovibracionais e sistemas grandes de 12 átomos, não apresentando limitação de números de átomos.

Hoje levamos em consideração três fatores de tunelamento, sendo que, Wigner não é a melhor correção a ser feita, pois depende somente da frequência imaginária da estrutura de transição e não leva em consideração a coordenada de reação. E a correção de Eckart que superdimensiona o tunelamento.

Algumas modificações ainda podem ser implementadas, entre elas, podemos citar: inclusão de outros efeitos de tunelamentos e cálculos de propriedades termodinâmicas de espécies químicas, também escritas na forma polinomial, para a utilização em códigos cinéticos.

Desde trabalho resultou:

- Trabalho apresentado no CHITEL 2015 - Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina, foi realizado nos dias 26-31 de julho de 2015 em Turim, IT, com o título: The Code to determine the rate constant using the rovibrational level of reagent and products.
- Trabalho apresentado no XVIII – Simpósio Brasileiro de Química Teórica, que aconteceu em Pirenópolis (GO) de 22 à 25 de Novembro 2015, com o título: Reaction rate of HX+Y systems, with X,Y = H, F, Cl or Br and XY.
- Trabalho aceito para o ISWA – International Symposium and Workshop on Astrochemistry, que será realizado em Campinas-SP de 3 à 8 de julho de 2016, com o título: APUAMA: A Software tool for reaction rate calculations.

Referências

- [1] BARRETO, P. R. P. Termodinâmica de Gases a Altas Temperaturas e Misturas Quimicamente Reagentes. [S.l.], 2002.
- [2] FRISCH, M. J. et al. Gaussian 98, Revision A.9. Pittsburgh PA, 1998. Gaussian.
- [3] WERNER, H.-J. et al. MOLPRO, version , a package of ab initio programs. See.
- [4] M.W.SCHMIDT et al. General atomic and molecular electronic structure system. J. Comput. Chem., v. 14, p. 1347, 1993.
- [5] ANDERSSON, K. et al. MOLCAS Version 5.4. Sweden: [s.n.], 2002.
- [6] AIDAS, K. et al. "the dalton quantum chemistry program system". WIREs Comput. Mol. Sci., v. 4, p. 269, 2014.
- [7] BARRETO, P. R. P.; GARGANO, R.; VILELA, A. F. A. A simple program to determine the reaction rate and thermodynamic properties of reacting system. J. Mol. Struct. (Theochem), v. 639, p. 167, 2003.
- [8] BARRETO, P. R. P.; GARGANO, R.; VILELA, A. F. A. Theoretical study of the reactions $bf_3 + bx$, where $x = h$ or n . I. J. Quantum Chem., v. 103, p. 685, 2005.
- [9] QT. 2015. Site: www.qt.io.
- [10] ARRHENIUS, S. A. On the reaction rate of the inversion of non-refined sugar upon souring. Z.Phys., v. 4, p. 226, 1889.
- [11] ESSENHIGH, K. A. et al. Gas-phase boudouard disproportionation reaction between highly vibrationally excited co molecules. Chem. Phys., v. 330, p. 506, 2006.
- [12] MAKSIMOV, A. I. et al. Khim. Vys. Energy, v. 13, p. 358, 1979.
- [13] DUNN, O.; HARTECK, P.; DONDES, S. J. Phys. Chem., v. 77, p. 878, 1973.
- [14] IVANOV, E. E. et al. Khim. Fiz., v. 7, p. 1694, 1988.
- [15] ALBERNAZ, A. F. 2015. Trabalho não publicado.