MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/04.08.21.37-TDI

MAPEAMENTO GLOBAL DO EQUILÍBRIO E ESTRUTURAS DE TRANSIÇÃO: APLICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL E TAXA DE REAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMALDEÍDO, RADICAL KETENYL E DIAZIRINE

Henrique de Oliveira Euclides

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto, aprovada em 09 de abril de 2019.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3T4J6E8>

INPE
São José dos Campos
2019

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Gabinete do Diretor (GBDIR)
Serviço de Informação e Documentação (SESID)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/04.08.21.37-TDI

MAPEAMENTO GLOBAL DO EQUILÍBRIO E ESTRUTURAS DE TRANSIÇÃO: APLICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL E TAXA DE REAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMALDEÍDO, RADICAL KETENYL E DIAZIRINE

Henrique de Oliveira Euclides

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto, aprovada em 09 de abril de 2019.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3T4J6E8>

INPE
São José dos Campos
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Euclides, Henrique de Oliveira.

Eu23m Mapeamento global do equilíbrio e estruturas de transição: aplicação de superfícies de energia potencial e taxa de reação para os sistemas formaldeído, radical ketenyl e diazirine / Henrique de Oliveira Euclides. – São José dos Campos : INPE, 2019.

xx + 99 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/04.08.21.37-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2019.

Orientadora : Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto.

1. Taxa de reação. 2. APUAMA. 3. Formaldeído. 4. Radical ketenyl. 5. Diazirine. I.Título.

CDU 531.64:661.727.1

Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Aluno (a): ***Henrique de Oliveira Euclides***

Título: "MAPEAMENTO GLOBAL DO EQUILÍBRIO E ESTRUTURAS DE TRANSIÇÃO: APLICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL E TAXA DE REAÇÃO PARA OS SISTEMAS FORMALDEÍDO, RADICAL KETENYL E DIAZIRINE"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de ***Mestre*** em

ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores

Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto

Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

( ) Participação por Video - Conferência

(X) Aprovado ***( ) Reprovado***

Dr. Eduardo Abramof

Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

( ) Participação por Video - Conferência

(X) Aprovado ***( ) Reprovado***

Dra. Alessandra Ferreira Albernaz

Convidado(a) / UNB / Brasília - DF

( ) Participação por Video - Conferência

(X) Aprovado ***( ) Reprovado***

Este trabalho foi aprovado por:

( ) maioria simples

(X) unanimidade

São José dos Campos, 09 de abril de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, meu pai José e minha mãe Marta por acreditarem e me apoiarem, agradeço minha irmã Rebeca por ser meu porto seguro quando preciso, ao meu irmão Fernando e Matheus pelo amor e sinceridade.

Agradeço ao Augusto pela amizade, amor e suporte a qualquer hora.

Agradeço à Ana Cláudia pela amizade e suporte a esse trabalho.

Agradeço à Dra. Patrícia R. P. Barreto pela orientação e acima de tudo pela amizade.

Agradeço também ao INPE e à CAPES pelo suporte a esse trabalho.

RESUMO

Neste trabalho são estudados os seguintes sistemas reativos: H_2CO (formaldeído), HCCO (radical ketenyl) e HCN_2 (diazirine). Para cada sistema reativo, foram calculados os possíveis caminhos de reação, frequências, energias, geometrias moleculares otimizadas e por fim as propriedades termodinâmicas e a taxa de reação. O método de calculo utilizado é CBS-QB3 onde as geometrias e frequências são determinadas em B3LYP/6-311(2d,d,p). Os cálculos finais como o das propriedades termodinâmicas e da taxa de reação são realizados usando nosso programa proprietário APUAMA, onde aplicados correções de tunelamento e apresentamos a taxa na forma de Arrhenius. Comparações com dados experimentais são realizadas quando possível.

Palavras-chave: Taxa de reação. Estrutura de transição. APUAMA. Formaldeído. Radical Ketenyl. Diazirine.

GLOBAL MAPPING OF EQUILIBRIUM AND TRANSITION STRUCTURES: APPLICATION OF POTENTIAL ENERGY SURFACES AND REACTION RATE FOR FORMALDEHYDE, KETENYL RADICAL AND DIAZIRINE SYSTEMS

ABSTRACT

In this work, the following reactive systems are studied: H_2CO (formaldehyde), HCCO (ketenyl radical) and HCN_2 (diazirine). For each reactive system, the possible reaction paths, frequencies, energies, optimized molecular geometries and, finally, the thermodynamic properties and the reaction rate were calculated. The calculation method used is CBS-QB3 which the geometries and frequencies are determined in B3LYP/6-311(2d,d,p). The final calculations such as the thermodynamic properties and the reaction rate are performed using our proprietary program APUAMA, were tunneling corrections are applied and the rate in the form of Arrhenius is presented. Comparisons with experimental data are performed where possible.

Keywords: Reaction rate. Transition structure theory. APUAMA code. Formaldehyde. Ketenyl Radical. Diazirine.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

2.1 Sistema de coordenadas molecular, onde A e B são os núcleos, i e j são os elétrons . . . 3
2.2 Superfície de energia potencial (SEP) 3-D para uma reação A + BC = AB + C . . . 9
2.3 Tela inicial do programa APUAMA . . . 15

3.1 SEP para os três caminhos de reação H_2CO (^{1}A) . . . 18
3.2 Geometrias otimizadas para espécies calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do H_2CO (^{1}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus . . . 21
3.3 Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para H_2CO (^{1}A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3, **(d)** para TS4 e **(e)** para TS5 . . . 24
3.4 Captura de tela do APUAMA mostrando o cálculo de taxa e CME para o PW1 do H_2CO (^{1}A) . . . 26
3.5 Captura de tela do APUAMA mostrando o cálculo das propriedades termodinâmicas (calor específico, entalpia e entropia) para o PW1 do H_2CO (^{1}A) . . . 27
3.6 Taxa para o PW1 do H_2CO (^{1}A) com as correções de tunelamento . . . 29
3.7 Taxa para os três caminhos de reação com SCT do H_2CO (^{1}A) . . . 29
3.8 Relação de ramificação para os três caminhos de reação do H_2CO (^{1}A) . . . 30
3.9 SEP para os dois caminhos de reação do H_2CO (^{3}A) . . . 31
3.10 Geometrias otimizadas para espécies calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do H_2CO (^{3}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus . . . 33
3.11 Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para o H_2CO (^{3}A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3 e **(d)** para TS4 35
3.12 Taxa para os dois caminhos de reação com SCT do H_2CO (^{3}A) . . . 36
3.13 Relação de ramificação para os dois caminhos de reação do H_2CO (^{3}A) . 37
3.14 SEP para os dois caminhos de reação do HCCO (^{2}A) . . . 38
3.15 Geometrias otimizadas para espécies calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCCO (^{2}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus . . . 41

3.16 Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para o HCCO (^{2}A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3, **(d)** para TS4, **(e)** para TS5 e **(f)** para TS6 44
3.17 Taxa com SCT para os dois caminhos de reação do HCCO (^{2}A) 46
3.18 Relação de ramificação para os dois caminhos de reação do HCCO (^{2}A) . 46
3.19 SEP para os oito caminhos de reação do HCCO (^{4}A) 48
3.20 Geometrias otimizadas para reagentes, produtos e produtos intermediários calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCCO (^{4}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus 51
3.21 Geometrias otimizadas para TS calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCCO (^{4}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus 52
3.22 Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para o HCCO (^{4}A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3, **(d)** para TS4, **(e)** é o IRC para a TS5, **(f)** para TS6, **(g)** para TS7, **(h)** para TS8, **(i)** para TS9 e **(j)** para TS10 55
3.23 Taxa com SCT para os oito caminhos de reação do radical ketenyl quadrupleto 58
3.24 Relação de ramificação para os oito caminhos de reação do radical ketenyl quadrupleto 59
3.25 SEP para diazirine do HCN_2 (^{2}A) 60
3.26 Geometrias otimizadas para espécies calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCN_2 (^{2}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus 63
3.27 Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para o HCN_2 (^{2}A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3, **(d)** para TS4, **(e)** para TS5 e **(f)** para TS6 67
3.28 Taxa para o HCN_2 (^{2}A) 68
3.29 SEP para os seis caminhos de reação do HCN_2 (^{4}A) 70
3.30 Geometrias otimizadas para espécies calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCN_2 (^{4}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus 73
3.31 Geometrias otimizadas para estruturas de transição calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCN_2 (^{4}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus 74

3.32 Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para o HCN_2 (^{4}A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3, **(d)** para TS4, **(e)** para TS5, **(f)** para TS6, **(g)** para TS7, **(h)** para TS8, **(i)** para TS9, **(j)** para TS10, **(k)** para TS11, **(l)** para TS12, **(m)** para TS13, **(n)** para TS14 e **(o)** para TS15 82
3.33 Taxa para os seis caminhos de reação do HCN_2 (^{4}A) 87
3.34 Relação de ramificação para os seis caminhos de reação do HCN_2 (^{4}A) . . 87

LISTA DE TABELAS

Pág.

3.1 Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do H_2CO (^1A) 20
3.2 Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ (kcal mol^{-1}) para todas as espécies e TS do H_2CO (^1A) 22
3.3 Saída do APUAMA para a taxa de reação com os tunelamentos de Wigner, Eckart e SCT para o PW1 do H_2CO (^1A) 27
3.4 Saída do APUAMA para a taxa de reação escrita na forma de Arrhenius para o PW1 do H_2CO (^1A) 28
3.5 Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do H_2CO (^3A) 32
3.6 Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ (kcal mol^{-1}) para todas as espécies e TS do H_2CO (^3A) 34
3.7 Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do HCCO (^2A) 40
3.8 Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ (kcal mol^{-1}) para todas as espécies e TS do HCCO (^2A) 42
3.9 Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do HCCO (^4A) 50
3.10 Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ (kcal mol^{-1}) para todas as espécies e TS do HCCO (^4A) 53
3.11 Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do HCN_2 (^2A) 62
3.12 Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ (kcal mol^{-1}) para todas as espécies e TS do HCN_2 (^2A) 65
3.13 Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do HCN_2 (^4A) 72
3.14 Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ (kcal mol^{-1}) para todas as espécies e TS do HCN_2 (^4A) 76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TST	–	Transition Structure Theory (teoria das estruturas de transição)
TS	–	Transition State (estrutura de transição)
IRC	–	Intrinsic Reaction Coordinate (coordenada de reação intrínseca)
CME	–	Caminho de Mínima Energia
SEP	–	Superfície de Energia Potencial
EPZ	–	Energia de Ponto Zero
H	–	Hartree

SUMÁRIO

Pág.

1 INTRODUÇÃO **1**

2 METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO **3**
2.1 Cálculos de Estrutura Eletrônica 3
2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer 4
2.1.2 Métodos Computacionais 5
2.1.3 GAUSSIAN 7
2.1.4 Métodos *AB initio* 7
2.2 Teoria das Estruturas de Transição 8
2.3 Caminho de Mínima Energia 11
2.4 Correções de tunelamento 11
2.4.1 Coeficiente de transmissão de Wigner 12
2.4.2 Coeficiente de transmissão de Eckart 12
2.4.3 Tunelamento de pequena curvatura 13
2.5 Arrhenius 14
2.6 APUAMA 15

3 RESULTADOS **17**
3.1 Formaldeído H_2CO 17
3.1.1 H_2CO (^1A) 17
3.1.1.1 SEP 17
3.1.1.2 Taxa de reação 24
3.1.2 H_2CO (^3A) 30
3.1.2.1 SEP 30
3.1.2.2 Taxa de reação 35
3.2 Radical Ketenyl HCCO 37
3.2.1 HCCO (^2A) 37
3.2.1.1 SEP 37
3.2.1.2 Taxa de reação 44
3.2.2 HCCO (^4A) 47
3.2.2.1 SEP 47
3.2.2.2 Taxa de reação 55
3.3 Diazirine HCN_2 59

3.3.1 HCN_2 (^2A) 59
3.3.1.1 SEP 59
3.3.1.2 Taxa de reação 67
3.3.2 HCN_2 (^4A) 68
3.3.2.1 SEP 68
3.3.2.2 Taxa de reação 83

4 CONCLUSÕES 89

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 91

APÊNDICE A - ARTIGOS E CONGRESSOS 99

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento das propriedades termodinâmicas e a taxa de reação de espécies químicas são 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 dessorção 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. Nesses casos, conhecer a taxa com que uma reação acontece é essencial bem como o calor de reação.

Neste trabalho serão apresentadas as seguintes reações de dissociação: H_2CO (formaldeído) (SNYDER et al., 1969) e HCCO (radical ketenyl) (AGÚNDEZ et al., 2015) que são encontrados no espaço interestelar e o HCN_2 (diazirine) (BERMAN et al., 2007) encontrado em atmosferas planetárias e processos de combustão.

Formaldeído, H_2CO, foi a primeira espécie orgânica descoberta no espaço interestelar (SNYDER et al., 1969) e é um produto da decomposição natural de vários tipos de compostos orgânicos em regiões urbanas e remotas (MITCHELL et al., 2017). Seu estudo também é de grande importância na fotoquímica e fotofísica (ELANGO et al., 2010), onde pode ser usado para rastrear parâmetros físicos locais. Pode ser encontrado também em fontes contínuas comuns, como supernovas remanescentes e nuvens de poeira escura (PALMER, 1971), onde o formaldeído não é identificado em estrelas que exibem fortes linhas de absorção interestelar, o que prova que a proteção contra radiação é necessária para fornecer abundância suficiente do formaldeído em tais meios.

O radical ketenyl, HCCO, é uma molécula orgânica encontrada principalmente em nuvens interestelares, tanto em nuvens ao redor de objetos estelares jovens quanto em nuvens escuras frias (AGÚNDEZ et al., 2015). No primeiro caso, moléculas de radical ketenyl provavelmente são formadas na superfície de grão de poeira e liberados para a fase gasosa por evaporação térmica (HERBST; DISHOECK, 2009), enquanto em nuvens escuras, a composição química é caracterizada por cadeias de carbono altamente insaturadas das famílias de *polyyne* (composto orgânico com alternância entre ligações singleto e tripleto) e moléculas orgânicas relativamente simples contendo oxigênio, cuja síntese depende em grande parte de processos químicos em fase gasosa (AGÚNDEZ; WAKELAM, 2013). Portanto, uma melhor compreensão da quí-

mica das nuvens escuras deve necessariamente implicar em estudos observacionais profundos capazes de ampliar tanto o número de fontes quimicamente caracterizadas quanto o inventário de moléculas identificadas (AGÚNDEZ et al., 2015).

A reação de CH com N_2 é de grande importância em baixas temperaturas na química de atmosferas planetárias e em altas temperaturas em química de combustão. No sistema $CH + N_2$, o intermediário HNNC pode dissociar-se diretamente formando os produtos $CN_2 + H$, que são consideravelmente mais altos em energia que $NCN + H$, $HNC + N$ e $HCN + N$. Além disso, o intermediário HNNC pode conectar outras estruturas na superfície de energia potencial e pode abrir caminhos anteriormente não considerados que devem ser incluídos para mapear totalmente a superfície de energia potencial neste sistema (BERMAN et al., 2007; CHEN et al., 2012), logo, o estudo do diazirine, HCN_2, é essencial para descobrir novos caminhos de reação e consequentemente novos produtos.

2 METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO

2.1 Cálculos de Estrutura Eletrônica

Para entender as ligações existentes entre os átomos, é necessário um estudo teórico de sistemas poliatômicos através da mecânica quântica, que é obtido via resolução da equação de Schrödinger (SZABO; OSTLUND, 1982) associada aos sistemas estudados. A resolução da equação de Schrödinger para a função de onda que representa um sistema molecular nos fornece a energia desse sistema, permitindo, a partir disso, obter diversas propriedades importantes, bem como propor mecanismos de reação e estruturas de intermediários. Para descrever quanticamente uma molécula poliatômica qualquer, é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo não relativística:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi(\vec{r},\vec{R}) \tag{2.1}$$

onde $\hat{\mathrm{H}}$ é o operador hamiltoniano total não relativístico para um sistema de núcleos e elétrons descritos por vetores de posição $\mathrm{R_A}$ e $\mathrm{r_i}$, respectivamente, $\Psi(\tilde{\mathrm{r}},\tilde{\mathrm{R}})$ é a função de estado do sistema, E é a energia total do sistema.

Um sistema de coordenadas molecular é mostrado na figura 2.1. A distância entre o i-ésimo elétron e A-ésimo núcleo é $\mathrm{r_{iA}} = \mathrm{r_i} - \mathrm{R_A}$; a distância entre o i-ésimo e j-ésimo elétron é $\mathrm{r_{ij}} = \mathrm{r_i} - \mathrm{r_j}$, e a distância entre o A-ésimo e B-ésimo núcleo é $\mathrm{r_{AB}} = \mathrm{R_A} - \mathrm{R_B}$.

Figura 2.1 - Sistema de coordenadas molecular, onde A e B são os núcleos, i e j são os elétrons

O operador hamiltoniano (HIRST, 1985) $\hat{\mathrm{H}}$ da equação 2.1 de um sistema constituído por N elétrons e M núcleos, em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{2.2}$$

onde $\mathrm{M_A}$ é a razão da massa dos núcleos A para a massa de um elétron, e $\mathrm{Z_A}$ é o número atômico do núcleo A. Os operadores laplacianos ∇_i^2 e ∇_A^2 envolvem diferenciação com relação às coordenadas dos i-ésimo elétrons e aos A-ésimo núcleos. $\sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{N}} \frac{1}{2}\nabla_\mathrm{i}^2$ é o operador de energia cinética dos elétrons, $\sum_{\mathrm{A=1}}^{\mathrm{M}} \frac{\nabla_\mathrm{A}^2}{2\mathrm{M_A}}$ é o operador de energia cinética dos núcleos, $\sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{N}}\sum_{\mathrm{A=1}}^{\mathrm{M}} \frac{\mathrm{Z_A}}{\mathrm{r_{iA}}}$ representa a atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos, $\sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{N}}\sum_{\mathrm{j>i}}^{\mathrm{N}} \frac{1}{\mathrm{r_{ij}}}$ e $\sum_{\mathrm{A=1}}^{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{B>A}}^{\mathrm{M}} \frac{\mathrm{Z_A Z_B}}{\mathrm{R_{AB}}}$ representam a repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente. A interação elétron-núcleo é forte o suficiente e não pode ser desprezada, sendo assim não há possibilidade de se resolver esta equação sem que haja aproximações. A separação dos movimentos nuclear e eletrônico é quase invariavelmente o primeiro passo em qualquer aplicação de mecânica quântica a moléculas e cristais. Fisicamente essa separação considera a magnitude das massas dos elétrons e dos núcleos e que, portanto, se pode imaginar que os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons. De qualquer forma, considera-se como uma boa aproximação que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A solução da equação 2.2 é complexa devido aos inúmeros acoplamentos elétrons-núcleos existentes no sistema. Como os elétrons possuem massa mil vezes menor do que os núcleos faz com que os mesmos se movam muito mais rápido. Essa é uma condição que facilita a resolução do problema, pois a dependência da função de onda que descreve a interação elétron-núcleo torna-se paramétrica em relação às coordenadas nucleares $\tilde{\mathrm{R}}$. Assim, a função de onda poderá ser expressa em termos de uma expansão adiabática dada pela expressão:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{ele}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_N(\vec{R}) \tag{2.3}$$

onde $\Psi_{\mathrm{ele}}(\tilde{\mathrm{r}}, \tilde{\mathrm{R}})$ representa a função de onde eletrônica, que depende parametricamente das coordenadas nucleares, e $\Psi_N(\vec{R})$ é a função de onda nuclear. Substituindo a equação 2.3 pela 2.1, pode-se reescrever o hamiltoniano descrito na equação 2.2 como uma soma das contribuições eletrônica e nuclear. Esta separação é conhe-

cida como a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) (ou aproximação adiabática), que permite resolver a equação de Schrödinger, para o movimento eletrônico em relação aos núcleos de uma molécula, considerando os núcleos parados. Por outro lado, ela permite que a equação de Schrödinger para o movimento nuclear seja resolvida considerando-se a influência eletrônica como um potencial dependente das posições nucleares. Esta aproximação produz uma grande simplificação matemática no estudo mecânico-quântico das moléculas.

Desta forma, a equação que descreve a parte nuclear será dada pela seguinte expressão:

$$\hat{H}_N \Psi_N = E_N(\vec{R}) \Psi_N \tag{2.4}$$

onde o hamiltoniano passa a ser:

$$\hat{H}_N = -\sum_{A=1}^{M} \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{2.5}$$

já a equação que descreve a parte eletrônica será dada pela expressão:

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele}(\vec{R}) \Psi_{ele} \tag{2.6}$$

enquanto que o hamiltoniano será

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{2.7}$$

A equação 2.7 é conhecida como a equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo que deve ser resolvida para cada configuração nuclear $\tilde{\mathrm{R}}$. Assim, teremos um conjunto de funções de onda eletrônica e suas respectivas energias, onde estas podem ser ajustadas para uma função $\mathrm{V}(\tilde{\mathrm{R}})$. Esta função que fornece a energia eletrônica para cada configuração nuclear é conhecida como a Superfície de Energia Potencial (SEP).

2.1.2 Métodos Computacionais

Para a solução da equação de Schrödinger eletrônica, eq. 2.3, é necessário o uso de códigos de estrutura eletrônica. Usando os métodos de correlação de elétrons locais, que reduzem significativamente o aumento do custo computacional com o

tamanho molecular, cálculos *ab initio* são realizados em moléculas muito maiores em relação à maioria dos outros programas. Estes métodos tem sido recentemente aumentados por termos explicitamente correlacionados, o que reduz tanto os erros de truncamento do conjunto de bases quanto os erros das aproximações locais.

A base do programa consiste na multiconfiguration SCF, multireference CI e rotinas coupled Cluster, e estes são acompanhados por um conjunto completo de recursos de apoio. Dentre muitos outros recursos, o pacote inclui:

- Muitas propriedades para um elétron
- Algumas propriedades para dois elétrons
- Camada fechada (Closed-shell) e Camada aberta(Open-shell), (spin restrito e irrestrito)
- Campo auto consistente
- Teoria da Densidade funcional com vários gradientes corrigidos de potenciais de troca e correlação
- Multiconfiguração SCF, procedimento quadraticamente convergente. O programa pode otimizar a energia média ponderada de vários estados
- Teoria de perturbação Møller Plesset (MPPT)(MøLLER; PLESSET, 1934), Coupled Cluster (CCSD)(POPLE et al., 1978), a interação de configuração quadrática (QCISD), e Brueckner Coupled Cluster (BCCD) para sistemas de camada fechada
- Teorias coupled cluster camada aberta Open-Shell
- Gradientes de energia analíticos para métodos SCF, DFT, MP2 e QCISD(T)
- Otimização de geometria automática
- Cálculos automáticos da frequência vibracional, intensidade e propriedades termodinâmicas
- Execução paralela em máquinas de memória distribuída

2.1.3 GAUSSIAN

O Gaussian é um código computacional para química, lançado inicialmente em 1970 por John Pople e seu grupo de pesquisa na Universidade Carnegie-Mellon University como GAUSSIAN70 (HEHRE et al., 1970). Atualmente o Gaussian está na versão 16 (FRISCH et al., 2016) lançada em 2016, enquanto a versão usada nesse trabalho foi a 9 (FRISCH et al., 2009), ambas oferecem recursos de *state-of-the-art* para a modelagem de estrutura eletrônica.

Os métodos coupled cluster explicitamente correlacionados desenvolvidos recentemente fornecem resultados CCSD(T) com conjunto de base próximo ao limite de precisão já com conjuntos de base dupla-ζ ou tripla-ζ, reduzindo assim o esforço computacional para cálculos desta qualidade por duas ordens de magnitude.

O programa é escrito principalmente em padrão Fortran-90. Essas partes dependentes da máquina são mantidas através do uso de um pré-processador fornecido, o que permite uma fácil interconversão entre versões de máquinas diferentes. Cada versão do programa é transferido e testado em um número de sistemas. Uma grande biblioteca de conjuntos de bases orbitais comumente utilizados está disponível, que pode ser estendido, conforme necessário. Há um manual compreensível para usuários, que inclui instruções de instalação.

A execução do Gaussian é controlada por dados preparado pelo usuário. Se o arquivo de dados não é dado na linha de comando, os dados serão lidos do arquivo de entrada padrão e os resultados do programa vão para um arquivo de saída padrão. Caso contrário, os dados são tomados a partir de arquivo de dados, o que chamamos de input, e o resultado é gravado em um arquivo de saída, output, cujo nome é gerado a partir do nome do arquivo de entrada, removendo qualquer sufixo posterior, e anexando a extensão .log.

Através do Gaussian podemos realizar cálculos de otimização de geometria, frequência, energia em HF (Hartree-Fock), MP2 (Møller Plesset), DFT (teoria do funcional da densidade), CCSD (Couple-Cluster) e outros, além disso podemos calcular propriedades eletrônicas, tais como, momento de dipolo e polarizabilidade, determinação de superfície de energia potencial (SEP).

2.1.4 Métodos *AB initio*

Para os sistemas: H_2CO, HCCO e HCN_2, são calculados possíveis caminhos de reação, suas energias, cálculos de taxa e as propriedades termodinâmicas. Um refi-

namento de base é realizado com o programa Gaussian (FRISCH et al., 2009) para cada sistema, onde o método B3LYP (BECKE, 1992a; BECKE, 1992b; BECKE, 1993; LEE; PARR, 1988) é utilizado para otimizar as geometrias, calcular as frequências e energias nas bases: 6-31G(d) (DITCHFIELD et al., 1971), 6-311G(d) (MCLEAN; CHANDLER, 1980) e 6-311G(2d,d,p) (MONTGOMERY et al., 1999). As energias são obtidas pelo método CBS-QB3 (WOOD et al., 2006), que utiliza as geometrias e frequências em B3LYP/6-311G(2d,d,p), internas ao método, e faz uma expansão de base para a obtenção da energia, é conhecido também como um método combinado, bem como os métodos Gn (POPLE et al., 1989) e W1n (BARNES et al., 2009; KNOWLES et al., 1991).

Tendo em mãos as geometrias otimizadas, frequências e energias devidamente calculadas, utilizamos o programa APUAMA (EUCLIDES; BARRETO, 2017) que foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa para os cálculos das propriedades termodinâmicas e da taxa de reação. O APUAMA usa a teoria das estruturas de transição para calcular a taxa, aplicando correções de tunelamento de Wigner (WIGNER, 1932), Eckart (ECKART, 1930) e pequena curvatura (GONZALEZ-LAFONT et al., 1991), e calculando a taxa na forma de Arrhenius (KOOIJ, 1893; ARRHENIUS, 1889) que pode ser usada em modelagem de mecanismos cinéticos. Com o produto final do APUAMA, podemos comparar os dados teóricos calculados com dados experimentais/teóricos e verificar a acuidade deste trabalho.

2.2 Teoria das Estruturas de Transição

A teoria das estruturas de transição do inglês *Transition State Theory - TST* foi proposta por Eyring (EYRING, 1935), originada por Wigner e Peltzer (PELZER; WIGNER, 1932) e posteriormente complementada por Evans e Polanyi (EVANS; POLANYI, 1935), onde assume-se que existe uma estrutura, não estável, de mínima energia entre os reagentes e produtos, chamado de estrutura de transição (TS) ou ponto de sela, onde tem-se uma abordagem mais estatística do que colisional para a reação. Considerando uma reação bimolecular entre A e BC (onde A e BC podem ser átomos ou moléculas) dado por:

$$\mathrm{A} + \mathrm{BC} \Longrightarrow \mathrm{X}^{\ddagger} \Longrightarrow \mathrm{AB} + \mathrm{C} \tag{R1}$$

É definido que essa estrutura, $\mathrm{X}^{\ddagger}$, tem uma condição de "quase equilíbrio" com energia mínima entre os reagentes e produtos. A energia potencial V do sistema de reação depende das posições relativas de A, B e C, as distâncias interatômicas R_{AB},

R_{BC} e o ângulo interatômico θ_{ABC}, como mostra a figura 2.2. A reação começa no ponto D onde é representado pelos reagentes, passa pelo ponto de sela $\mathrm{X}^{\ddagger}$ que é a estrutura de transição e leva até o ponto F representado pelo produto, o ponto E mostra a dissociação completa das espécies. Para grandes valores da distância R_{AB} não há interação entre A e BC, e a sessão transversal nesta região corresponde à curva de energia potencial da molécula BC. Da mesma forma, grandes valores da distância R_{BC} implica que não existe interação entre AB e C, e a sessão transversal nesta região corresponde à curva de energia potencial da molécula AB.

Figura 2.2 - Superfície de energia potencial (SEP) 3-D para uma reação A + BC = AB + C

A equação para a taxa de reação usando a teoria das estrutura de transição é definida por:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{X^{\ddagger}}}{Q_A Q_{BC}} \exp\left(-\frac{V_a^{G^{\ddagger}}}{RT}\right) \tag{2.8}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, h constante de Planck, T temperatura, $Q_{X^{\ddagger}}$ é a função de partição da TS, Q_{A} e Q_{BC} as funções de partição para os reagentes A e BC, respectivamente, e $V_a^{G^{\ddagger}}$ é a barreira de energia. As funções de partição para todas as espécies são dadas como produto das funções de partição de translação (Q_{trans}), rotação (Q_{rot}), vibração (Q_{vib}) e eletrônica (Q_{elet}) em funções da temperatura:

$$Q = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} Q_{elet} \tag{2.9}$$

A função de partição de translação (Q_{trans}) depende apenas da massa da molécula m, tendo três graus de liberdade, e é definida pela seguinte equação:

$$Q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \tag{2.10}$$

A função de partição de rotação, dependerá do momento de inércia, I, para moléculas lineares, ou do produto de inércia, $\mathrm{I_n}$, para moléculas não lineares e terá dois ou três graus de liberdade, respectivamente, dado por:

$$Q_{rot-2D} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \tag{2.11}$$

e

$$Q_{rot-3D} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_n k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \tag{2.12}$$

Em ambos casos depende, também da simetria externa σ.

A função de partição de vibração (Q_{vib}) tem $n = 3N - 5$ ou $n = 3N - 6$ graus de liberdade para moléculas lineares e não lineares, respectivamente, onde N é o número de átomos da molécula, depende das frequências vibracionais ν_i e a degenerescência g_i, sendo definida por:

$$Q_{vib} = \prod_{i=1}^{n} \left[1 - \exp\left(\frac{-h\nu_i}{k_B T} \right) \right]^{g_i} \tag{2.13}$$

A estrutura de transição tem um grau de liberdade vibracional a menos, que corresponde a coordenada de reação. Desse modo, o número de graus de liberdade vibracional será $n = 3N - 6$ ou $n = 3N - 7$ para moléculas lineares e não lineares, respectivamente.

A função de partição eletrônica depende dos níveis de energia eletrônica ε_i e a degenerescência g_i, definida pela equação:

$$Q_{elet} = \sum_{i=0}^{n} g_i \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right) \tag{2.14}$$

2.3 Caminho de Mínima Energia

O Caminho de mínima energia do inglês *Minimum Energy Path - MEP* de acordo com Eckart (ECKART, 1930) é definido como:

$$\begin{aligned}
V_{MEP}(s) &= \frac{AY}{1-Y} + \frac{BY}{(1+Y)^2} \qquad (2.15)\\
Y &= \exp\alpha\,(s - S_0)\\
A &= V_{MEP}(s = +\infty)\\
B &= (2V^{\ddagger} - A) + 2[V^{\ddagger}(V^{\ddagger} - A)]^{1/2}\\
S_0 &= -\frac{1}{\alpha}\ln\left(\frac{A+B}{B-A}\right)\\
\alpha^2 &= -\frac{\mu(\omega^{\ddagger})^2 B}{2V^{\ddagger}(V^{\ddagger} - A)}\\
V_a^G(s) &= \frac{ay}{1-y} + \frac{by}{(1+y)^2} + c \qquad (2.16)\\
y &= \exp\alpha\,(s - s_0)\\
a &= V_a^G(s = +\infty) - V_a^G(s = -\infty)\\
b &= (2\Delta V_a^{\ddagger G} - a) + 2[\Delta V_a^{\ddagger G}(\Delta V_a^{\ddagger G} - a)]^{1/2}\\
c &= \varepsilon_{int}^G(s = -\infty)\\
s_0 &= \frac{-1}{\alpha}\ln\left(\frac{a+b}{b-a}\right)
\end{aligned}$$

Nessas equações, s é a distância ao longo do caminho de reação, $\omega^{\ddagger}$ é a frequência da estrutura de transição (frequência imaginária), μ é a massa reduzida, $V^{\ddagger}$ é a altura da barreira clássica, $V_{MEP}(s)$ é a energia clássica (também chamado de potencial de Born-Oppenheimer) ao longo do caminho de reação definida igual a zero nos reagentes, $\Delta V_a^{\ddagger G}$ é a correção de energia de ponto zero (EPZ) no ponto de sela, relativo aos reagentes, $\varepsilon_{int}^G(s = -\infty)$ é a soma das energias de ponto zero dos reagentes.

2.4 Correções de tunelamento

Na maioria das reações, é necessário levar em conta efeitos de tunelamento, que são causados pelo tratamento ondulatório de partículas subatômicas da mecânica

quântica. Este efeito prevê a probabilidade de uma partícula de energia menor que a barreira possa "penetrar" ou tunelar a barreira de potencial. Dentro do contexto da mecânica clássica esse fenômeno é impossível. A taxa de reação corrigida pelo tunelamento é dada por:

$$k^i(T) = \kappa^i(T)k(T) \tag{2.17}$$

onde $k(T)$ é a taxa de reação calculada usando a TST Eq.2.8 e $\kappa^i(T)$ é o coeficiente de transmissão que corrige os efeitos quânticos, como o tunelamento.

Estes efeitos tornam-se mais críticos para baixas temperaturas, em reações que envolvam átomos pequenos como hidrogênio, e pequenos ângulos de inclinação (ângulo de ataque), de tal forma que facilite o movimento de elétrons dos reagentes para o produto. O ângulo de inclinação (TRUHLAR et al., 1985) mede a limitação da curvatura do caminho de reação, dado por:

$$\beta = ArcCos\left[\frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)}\right]^{1/2} \tag{2.18}$$

onde m_{A}, m_{B} e m_{C} são as massas de A, B e C respectivamente, para a reação esquemática mostrada na reação R1 ou na equação 2.8. Grandes curvaturas do caminho de reação são frequentemente encontradas na região de tunelamento em sistemas com pequenos ângulos de inclinação.

2.4.1 Coeficiente de transmissão de Wigner

A correção de tunelamento de Wigner (WIGNER, 1932), dada por:

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24}\left(\frac{h\omega^{\ddagger}}{k_B T}\right)^2 \tag{2.19}$$

assume um potencial parabólico para o movimento nuclear, próximo à estrutura de transição. Esse tunelamento não é o melhor para ser utilizado, pois depende apenas da frequência imaginária($\omega^{\ddagger}$) da estrutura de transição e não leva em consideração as coordenadas de reação.

2.4.2 Coeficiente de transmissão de Eckart

A correção de Eckart é obtida como razão do coeficiente de reação quântico e clássico, e é calculada pela integração das respectivas probabilidades de transmissão sobre toda energia possível (ECKART, 1930):

$$\kappa(T) = \frac{\exp(\Delta V^{\ddagger}/RT)}{RT} \int_0^{\infty} \exp(-E/RT)\Gamma(E)dE \tag{2.20}$$

onde $\Gamma(E)$ é o coeficiente de probabilidade dado por:

$$\begin{aligned}
\Gamma(E) &= 1 - \frac{cosh[2\pi(\alpha_E - \beta_E)] + cosh(2\pi\gamma_E)}{cosh[2\pi(\alpha_E + \beta_E)] + cosh(2\pi\gamma_E)} \\
\alpha_E &= \frac{1}{2}(E/C)^{1/2} \\
\beta_E &= \frac{1}{2}\left(\frac{E-a}{C}\right)^{1/2} \\
\gamma_E &= \frac{1}{2}\left(\frac{b-C}{C}\right)^{1/2} \\
C &= \frac{(h\omega^{\ddagger})^2 B}{16\Delta V^{\ddagger}(\Delta V^{\ddagger} - A)}
\end{aligned} \tag{2.21}$$

A, B, C, a e b são definidos pelas equações 2.17.

2.4.3 Tunelamento de pequena curvatura

A correção de tunelamento variacional SCT (*small correction tunneling*) sobre a coordenada de reação s é aproximado como razão entre a média multi-dimensional térmica do estado fundamental da probabilidade de transmissão, a probabilidade média de transmissão do estado fundamental clássico, dada pela equação (GONZALEZ-LAFONT et al., 1991):

$$\kappa(T) = \frac{\int_0^{\infty} P(E)\exp(-E/k_BT)dE}{\int_{V_a^G}^{\infty} P(E)\exp(-E/k_BT)dE} \tag{2.22}$$

onde

$$P(E) = \begin{cases} [1+\exp(2\theta(E))]^2, & E_0 \leq E \leq V_a^{AG} \\ 1 - P(2V_a^{AG} - E), & V_a^{AG} \leq E \leq 2V_a^{AG} - E \\ 1, & 2V_a^{AG} - E_0 \leq E \end{cases} \tag{2.23}$$

com

$$E_0 = \max\{V_a^G(s=-\infty), V_a^G(s=+\infty)\} \tag{2.24}$$

$$\theta(E) = \frac{1}{h}\int_{<s}^{>s} [2\mu(s)(V_a^G(s) - E)]^{1/2} ds \tag{2.25}$$

$s >$ e $s <$ são os pontos da curva clássica da coordenada de reação, $\mu(s)$ é a massa reduzida do sistema, e as demais variaveis e funções já foram descritas anteriormente.

2.5 Arrhenius

A taxa pode ser escrita na forma de Arrhenius (KOOIJ, 1893), que é amplamente utilizada na modelagem de mecanismos cinéticos, assim como em processos de combustão e/ou para descrever a fase gasosa em crescimento de filmes finos através de processos CVD, como citado anteriormente. Programas de cinética, como Chemkin (CHEMKIN..., 2013) ou Comsol (COMSOL..., 2015), usam a taxa na forma de Arrhenius generalizada (ARRHENIUS, 1889):

$$k(T) = A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{2.26}$$

ou na forma de Arrhenius generalizada (KOOIJ, 1893), dada pela equação:

$$k(T) = AT^n\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{2.27}$$

onde A é chamado de fator pré-exponencial e E_a é a energia de ativação da reação, T temperatura e n fator da temperatura. A energia de ativação para a maioria dos reagentes é positiva e vem do fato de que os reagentes precisam passar por uma barreira de energia, onde os elétrons de valência são rearranjados para formar o produto. A fórmula de Arrhenius da equação 2.26, geralmente é válida para uma

faixa restrita de temperatura, e devido a esse fato não reproduz a curvatura dos dados, logo utilizaremos na forma de Arrhenius-Kooij (eq.2.27), incluindo o termo T^n e ampliando a faixa de temperatura, onde a curvatura da taxa pode ser reproduzida corretamente.

2.6 APUAMA

O programa APUAMA (EUCLIDES; BARRETO, 2017) foi desenvolvido para calcular a taxa de reação e as propriedades termodinâmicas das espécies envolvidas em uma dada reação. Este programa é fundamentado na teoria das estruturas de transição, com a inclusão das correções de tunelamento e cálculo dos níveis rovibracionais de moléculas diatômicas.

Figura 2.3 - Tela inicial do programa APUAMA

A figura 2.3 mostra a janela inicial do programa, com os ícones de entrada para cada tipo de espécie: reagentes, TS ou produtos, também deve ser definido quem são os reagentes e produtos junto com suas respectivas energias totais. Após entrar com todos os dados necessários, os cálculos podem ser realizados, onde é possível visualizar as saidas na forma gráfica e/ou tabela. Todos os dados calculados são salvos na pasta onde estão os arquivos de entradas. Os inputs devem ser tabelados numa forma padrão definida pelo programa para leitura correta, o modelo de en-

trada é encontrado clicando no botão “Input Type”. O programa pode ser executado nos sistemas operacionais Windows e Linux, e é livre podendo ser distribuido para comunidade.

3 RESULTADOS

3.1 Formaldeído H_2CO

3.1.1 $H_2CO\,(^1A)$

3.1.1.1 SEP

Foram encontrados três caminhos de reação para o estado singleto, o primeiro por dissociação direta, o segundo via isomerização trans-HCOH e cis-HCOH, e o terceiro semelhante ao segundo, indo do H_2CO para o cis-HCOH depois os produtos H_2+CO, definidos por:

$$\mathrm{H_2CO} \rightleftarrows^{k_1}_{k_{-1}} \mathrm{H_2 + CO} \tag{PW1}$$

$$\mathrm{H_2CO} \rightleftarrows^{\mathrm{k_2}}_{\mathrm{k_{-2}}} \mathrm{trans-HCOH} \rightleftarrows^{k_3}_{k_{-3}} \mathrm{cis-HCOH} \rightarrow^{\mathrm{k_4}} \mathrm{H_2 + CO} \tag{PW2}$$

$$\mathrm{H_2CO} \rightleftarrows^{k_5}_{k_{-5}} \mathrm{cis-HCOH} \rightarrow^{\mathrm{k_4}} \mathrm{H_2 + CO} \tag{PW3}$$

A figura 3.1 apresenta a SEP para os três caminhos de reação no estado singleto. No primeiro caminho de reação, temos uma entalpia de formação de $-1.3\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($-3.1\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (MAEDA; OHNO, 2005) B3LYP/6-311++G(d,p)) e uma barreira de $82.4\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($82.0\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (MAEDA; OHNO, 2005)) para atravessar a TS1 e formar H_2 + CO. Para o segundo caminho de reação temos três estruturas de transição, a primeira para formar trans − HCOH com uma energia de $52.9\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($51.8\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (MAEDA; OHNO, 2005)) e barreira de $83.4\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($82.5\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (MAEDA; OHNO, 2005)) na TS2, depois disso a TS3 com uma barreira de $27.1\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($27.8\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (MAEDA; OHNO, 2005)) formando cis−HCOH com calor de formação de $57.3\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($55.9\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (MAEDA; OHNO, 2005)), e finalmente, para atravessar a TS4 com uma barreira de $48.2\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($47.2\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (MAEDA; OHNO, 2005)) e formar H_2 + CO. Para o terceiro e último caminho de reação, temos uma barreira de $86.2\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($86.0\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (MAEDA; OHNO, 2005)) para atravessar a TS5 e formar cis − HCOH.

Figura 3.1 - SEP para os três caminhos de reação H_2CO (^1A)

A tabela 3.1 compara as geometrias otimizadas e energias para cada espécie do H_2CO (^1A) nas três bases descritas. Comparando os dados calculados com a referência para o H_2, observamos que as bases 6-31G(d) e 6-311G(d) apresentam valor mais próximo de (HUBER; HERZBERG, 1979) para a distância R_{HH} com uma diferença de 0.001Å, para a energia observamos uma diferença de até 0.012 H na menor base quando comparado com (HWANG; MEBEL, 2001) que calcula em MP2/6-311+G(3df,2p). Para o CO a maior base se aproxima melhor de (NIST..., 2018) diferindo em 0.001Å para a distância R_{CO}, enquanto para a energia, o cálculo em 6-31G(d) difere de 0.173 H com (HWANG; MEBEL, 2001). O formaldeído, H_2CO (^1A), apresenta distâncias e ângulos na base 6-311G(2d,d,p) mais proxímos da ref.(GURVICH et al., 1989), com uma diferença de 0.006Å para R_{CO}, 0.001Å para R_{CH} e $R_{CH'}$, 0.7° para o ângulo $A_{HCH'}$ e 0.3° para o ângulo A_{HCO} enquanto a energia difere de 0.230 H com (HWANG; MEBEL, 2001). A base 6-311G(2d,d,p) também apresenta valores mais próximos de (HUBER; HERZBERG, 1979) para trans e cis − HCOH. Para trans − HCOH a distância R_{CO} difere de 0.001Å, os ângulos A_{HCO} e $A_{H'OC}$ diferem de 0.1°. Para cis − HCOH as distâncias R_{HC} e R_{OH} diferem de 0.001Å. As TSs para o formaldeído singleto também são comparadas com referências como mostra a figura 3.2. Para TS1 observamos uma diferença de 0.007Å na distância R_{CH} e de 0.051Å em $R_{HH'}$, o ângulo $A_{HH'C}$ difere em 1.8° e $A_{H'CO}$ em 50.3° quando comparados com

(MARTINS et al., 1998). As TS2 e TS3 foram comparadas com (BAUERFELDT et al., 2002), para a segunda estrutura de transição observamos uma diferença de (0.005, 0.011 e 0.003) Å para as distâncias R_{OH}, R_{OC} e $R_{CH'}$, respectivamente, os ângulos A_{HOC} e $A_{OCH'}$ diferem em 0.3° cada. A TS3 difere em 0.009 e 0.004Å para as distâncias R_{CO} e $R_{CH'}$ enquanto o ângulo A_{HOC} difere em 0.3°. A figura 3.2 mostra a geometria para todas espécies e TS do formaldeído no estado singleto.

Tabela 3.1 - Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do H_2CO (^1A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)	Referência
H_2 ($X^1\Sigma_g$)		$R_{HH} = 0.742$	$R_{HH} = 0.742$	$R_{HH} = 0.744$	$R_{HH} = 0.741^a$
	E	-1.1754824	-1.1766319	-1.1795709	-1.16276[d]
CO ($X^1\Sigma_g$)		$R_{CO} = 1.137$	$R_{CO} = 1.127$	$R_{CO} = 1.127$	$R_{CO} = 1.128^b$
	E	-113.3094543	-113.3462354	-113.3462354	-113.13623[d]
H_2CO (^1A)		$R_{CO} = 1.206$, $R_{CH} = 1.110$, $R_{CH'} = 1.110$	$R_{CO} = 1.199$, $R_{CH} = 1.11$, $R_{CH'} = 1.109$	$R_{CO} = 1.199$, $R_{CH} = 1.11$, $R_{CH'} = 1.11$	$R_{CO} = 1.205$, $R_{CH} = 1.111$, $R_{CH'} = 1.111^c$
		$A_{HCH'} = 115.2°$, $A_{HCO} = 122.3°$	$A_{HCH'} = 115.7°$, $A_{HCO} = 122.1°$	$A_{HCH'} = 115.4°$, $A_{HCO} = 122.2°$	$A_{HCH'} = 116.1°$, $A_{HCO} = 121.9°$
	E	-114.5004725	-114.5333698	-114.5363414	-114.30616[d]
trans − HCOH ($^1A'$)		$R_{HC} = 1.122$, $R_{CO} = 1.320$, $R_{OH} = 0.976$	$R_{HC} = 1.116$, $R_{CO} = 1.312$, $R_{OH} = 0.969$	$R_{HC} = 1.117$, $R_{CO} = 1.313$, $R_{OH} = 0.968$	$R_{HC} = 1.117$, $R_{CO} = 1.312$, $R_{OH} = 0.968^b$
		$A_{HCO} = 101.1°$, $A_{H'OC} = 107.9°$	$A_{HCO} = 101.6°$, $A_{H'OC} = 109.1°$	$A_{HCO} = 101.9°$, $A_{H'OC} = 108.4°$	$A_{HCO} = 101.8°$, $A_{H'OC} = 108.3°$
	E	-114.4091369	-114.4447352	-114.4521043	
cis − HCOH (^1A)		$R_{HC} = 1.128$, $R_{CO} = 1.312$, $R_{OH} = 0.985$	$R_{HC} = 1.124$, $R_{CO} = 1.305$, $R_{OH} = 0.979$	$R_{HC} = 1.124$, $R_{CO} = 1.307$, $R_{OH} = 0.976$	$R_{HC} = 1.125$, $R_{CO} = 1.307$, $R_{OH} = 0.977^b$
		$A_{HCO} = 106.6°$, $A_{H'OC} = 116.8°$	$A_{HCO} = 107.0°$, $A_{H'OC} = 117.1°$	$A_{HCO} = 107.0°$, $A_{H'OC} = 115.9°$	$A_{HCO} = 107°$, $A_{H'OC} = 115.9°$
	E	-114.4011524	-114.4358603	-114.4435533	

[a] (HUBER; HERZBERG, 1979), [b] (NIST..., 2018), [c] (GURVICH et al., 1989), [d] (HWANG; MEBEL, 2001)

Figura 3.2 - Geometrias otimizadas para espécies calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do H_2CO (^1A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus

[a](HUBER; HERZBERG, 1979), [b](NIST..., 2018), [c](GURVICH et al., 1989), [d](MARTINS et al., 1998) e [e](BAUERFELDT et al., 2002)

A tabela 3.2 mostra as frequências vibracionais e a energia de ponto zero EPZ para as espécies e estruturas de transição do formaldeído do H_2CO (^1A). Comparando H_2 com a referência (HUBER; HERZBERG, 1979) observamos que o cálculo na base 6-311G(2d,d,p) é o mais próximo para a frequência com uma diferença de 13 cm^{-1} e de 0.02 kcal mol^{-1} para EPZ comparado com (IRIKURA, 2007). No CO observamos que a base 6-31G(d) melhor aproxima de (HUBER; HERZBERG, 1979) onde a frequência

difere em 38 cm^{-1} e EPZ em 0.05 kcal mol^{-1} comparado com (IRIKURA, 2007). O formaldeído, H_2CO (^1A), calculado na base 6-311G(2d,d,p) tem as frequências mais próximas de (NAKANAGA et al., 1982) diferenciando em (35, 21, 39, 81, 86, 75) cm^{-1} e 0.49 kcal mol^{-1} para EPZ. Tanto trans$-$HCOH quanto cis$-$HCOH são comparados com (NIST..., 2018) e as frequências calculadas na base 6-311G(2d,d,p), observa-se uma diferença de (59, 39, 32, 53, 126, 215) cm^{-1} e (0.6, 0.6, 0.6, 0.2, 0.6, 1.0) cm^{-1} e 0.76 kcal mol^{-1} e 0.0 kcal mol^{-1} em EPZ, para trans e cis$-$HCOH, respectivamente. As estruturas de transição também foram comparadas com (BAUERFELDT et al., 2002) para as frequências das TS1, TS2 e TS3 e com (HWANG; MEBEL, 2001) para a EPZ da TS1, onde observa-se que a base 6-311G(2d,d,p) melhor aproxima os dados. As diferenças das frequências são (65i, 49, 27, 112, 37, 7) cm^{-1}, (25i, 0.9, 12, 5, 18, 44) cm^{-1} e (37i, 1.6, 0.2, 13, 47, 20) cm^{-1} para as TS1-3 e 0.31 kcal mol^{-1} para EPZ da TS1.

Tabela 3.2 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ (kcal mol^{-1}) para todas as espécies e TS do H_2CO (^1A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)	Referência
H_2 ($X^1\Sigma_g$)	ν_i	4452.4	4392.0	4414.2	4401[a]
	EPZ	6.36	6.27	6.31	6.29[b]
CO ($X^1\Sigma_g$)	ν_i	2208.6	2219.8	2219.8	2170[a]
	EPZ	3.15	3.17	3.17	3.10[b]
H_2CO (^1A)	ν_i	1198.7, 1279.6, 1563.3	1192.8, 1281.2, 1549.4	1202.3, 1270.3, 1539.1	1167, 1249, 1500[d]
		1850.7, 2916.4, 2967.1	1835.0, 2880.0, 2931.4	1827.2, 2868.8, 2918.1	1746, 2782, 2843
	EPZ	16.83	16.68	16.62	16.13[d]
trans $-$ HCOH ($^1A'$)	ν_i	1099.0, 1223.4, 1330.1	1124.4, 1243.7, 1329.3	1108.8, 1222.8, 1329.6	1049, 1183, 1297[c]
		1535.6, 2827.3, 3634.5	1542.8, 2847.9, 3680.0	1519.1, 2829.6, 3716.9	1466, 2703, 3501
	EPZ	16.65	16.82	16.76	16.0[c]
cis $-$ HCOH (^1A)	ν_i	1018.1, 1232.4, 1345.1	1035.0, 1253.9, 1337.6	1021.4, 1209.4, 1334.6	1022, 1210, 1334[c]
		1491.2, 2728.5, 3415.3	1495.9, 2733.8, 3445.4	1477.2, 2723.6, 3522.0	1477, 2723, 3521
	EPZ	16.05	16.15	16.13	16.13[c]
$TS1$ (^1A)	ν_i	749.6i, 319.2, 872.8	1886.3i, 766.9, 917.9	1865.7i, 789.6, 929.7	1930i, 838, 902[e]
		1097.7, 1967.5, 2568.6	1244.5, 1935.2, 3192.7	1331.0, 1931.8, 3194.2	1443, 1894, 3187
	EPZ	9.75	11.51	11.68	11.99[f]
$TS2$ (^1A)	ν_i	2091.3i, 760.4, 1330.3		2102.6i, 751.9, 1320.9	2077i, 751, 1308[e]
		1459.8, 2616.9, 2878.0		1442.5, 2618.8, 2864.6	1437, 2636, 2908
	EPZ	12.93		12.86	
$TS3$ (^1A)	ν_i	1528.3i, 667.7, 1212.3	1550.3i, 666.5, 1206.7	1519.6i, 646.6, 1203.8	1482i, 645, 1204[e]
		1427.1, 2638.9, 3817.3	1425.9, 2657.0, 3847.7	1411.8, 2646.1, 3876.3	1398, 2693, 3896
	EPZ	13.95	14.01	13.98	
$TS4$ (^1A)	ν_i	2585.3i, 923.4, 959.9	2600.4i, 926.6, 960.6	2500.3i, 974.5, 991.0	
		1536.0, 1702.7, 2154.7	1533.5, 1751.1, 2149.9	1540.3, 1808.6, 2214.5	
	EPZ	10.40	10.46	10.76	
$TS5$ (^1A)	ν_i	944.9i, 590.8, 842.6	880.1i, 572.8, 789.7	885.1i, 566.5, 788.4	
		1071.3, 1925.7, 2799.3	1034.3, 1946.8, 2819.0	1016.4, 1947.0, 2811.4	
	EPZ	10.33	10.23	10.19	

[a] (HUBER; HERZBERG, 1979), [b] (IRIKURA, 2007), [c] (NIST..., 2018), [d] (NAKANAGA et al., 1982), [e] (BAUERFELDT et al., 2002), [f] (HWANG; MEBEL, 2001)

O cálculo de IRC (SCHLEGEL, 1989), do inglês *Intrinsic Reaction Coordinate*, calcula a geometria da molécula no decorrer do caminho de reação do reagente ao produto. A figura 3.3 mostra o cálculo de IRC para todas as TSs do formaldeído no estado singleto. Em cada parte da figura 3.3(a)-(e), temos a variação das distâncias e ângulos interatômicos ao longo da coordenada de reação para cada um dos três caminhos de reação. Na figura 3.3(a) podemos ver a distância CO quase constante (varia em torno de 6%), a variação da distância $R_{HH'}$ diminui formando H_2, o comprimento das ligações CH e CH′ aumentam, R_{CH} e $R_{CH'}$, respectivamente; o ângulo $A_{OCH'}$ varia menos do que 6%, enquanto os ângulos $A_{H'HC}$ aumentam e A_{OCH} tem um pico na estrutura de transição. Figura 3.3(b) mostra a distância $R_{H'O}$ diminuindo e formando a ligação H′O, a ligação R_{CH} varia de 1.10967 até 1.11718Å e $R_{CH'}$ aumenta e quebra a ligação CH′; o ângulo $A_{COH'}$ diminui formando trans − HCOH, A_{HCO} tem uma variação de 21.1° e $A_{HCH'}$ tem um pico na TS2. Na figura 3.3(c), como esperamos, tem uma variação mínima em quase todas as distâncias e ângulos, exceto pelo ângulo de diedro $A_{HCOH'}$ o qual tem uma variação total de $180 - 0°$ responsável pela transição entre trans − HCOH até cis − HCOH. Na figura 3.3(d) ambas distâncias R_{CH} e $R_{H'O}$ aumentam quebrando as ligações CH e H′O respectivamente, enquanto a distância R_{CO} é mantida quase constante (variando 0.2Å) e $R_{HH'}$ diminui e forma H_2; o ângulo $A_{HH'O}$ aumenta e $A_{COH'}$ diminui enquanto A_{OCH} tem uma variação mínima (6.5°). Figura 3.3(e) mostra uma pequena variação na distância R_{CH} responsável pela quebra da distância CH e formando OH, as outras distâncias e ângulos são mantidas quase constante, exceto pelo ângulo A_{HCO} que varia levando a molécula da geometria C_{2v} do H_2CO até C_1 do cis − HCOH.

Figura 3.3 - Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para H_2CO (^1A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3, **(d)** para TS4 e **(e)** para TS5

3.1.1.2 Taxa de reação

A taxa para o primeiro caminho de reação PW1 é direta pois não temos produtos intermediários. Para PW2 e PW3, onde existem intermediários, trans-HCOH e cis-HCOH, será necessário a construção de um mecanismo de reação. Utilizando a condição de estado estacionário, tem-se:

$$\frac{d[trans - HCOH]}{dt} = \frac{d[cis - HCOH]}{dt} = 0 \tag{3.1}$$

Analizando a formação e destruição dessas espécies:

$$\frac{d[trans-HCOH]}{dt} = k_2[H_2CO] - k_{-2}[trans-HCOH] - \\ k_3[trans-HCOH] + k_{-3}[cis-HCOH] = 0 \tag{3.2}$$

$$\frac{d[cis-HCOH]}{dt} = k_3[trans-HCOH] - k_{-3}[cis-HCOH] - k_4[cis-HCOH] = 0 \tag{3.3}$$

Dessa forma, obtemos a concentração de trans-HCOH e cis-HCOH na condição de contínuo:

$$[trans-HCOH] = \frac{k_2(k_{-3}+k_4)}{k_3k_4 + k_{-2}(k_{-3}+k_4)}[H_2CO] \tag{3.4}$$

$$[cis-HCOH] = \frac{k_3}{k_{-3}+k_4}\frac{k_2(k_{-3}+k_4)}{k_3k_4 + k_{-2}(k_{-3}+k_4)}[H_2CO] \tag{3.5}$$

A taxa de produção de $H_2 + CO$ (Prod) é dada por:

$$\frac{d[Prod]}{dt} = k_4[cis-HCOH] = k_{PW2}[H_2CO] \tag{3.6}$$

Com isso a taxa relativa ao caminho PW2 será:

$$k_{PW2} = \frac{k_2k_3k_4}{k_3k_4 + k_{-2}(k_{-3}+k_4)} \tag{3.7}$$

Análogo ao PW2, podemos obter o mecanismo para o PW3, com $d[cis-HCOH]/dt = 0$, e taxa:

$$k_{PW3} = \frac{k_4k_5}{k_4 + k_{-5}} \tag{3.8}$$

A taxa global para o sistema singleto é dada pelo mecanismo:

$$k_{tot} = k_1 + \frac{k_2 k_3 k_4 + (k_{-2} + k_3) k_4 k_5}{k_3(k_4 + k_{-5}) + k_{-2}(k_{-3} + k_4 + k_{-5})} \tag{3.9}$$

A taxa de reação e as propriedades termodinâmicas foram calculadas usando o APUAMA. A figura 3.4 mostra os gráficos do cálculo da taxa e do caminho de mínima energia pelo APUAMA, enquanto a figura 3.5 mostra os gráficos para as propriedades termodinâmicas calculadas (calor específico, entalpia e entropia) para o PW1 do H_2CO (^{1}A). Como saída do programa, são tabelados em arquivo de texto a taxa em função da temperatura, a taxa na forma de Arrhenius, o CME, as propriedades termodinâmicas e as barreiras de energia, para exemplicar as saídas a tabela 3.3 mostra a taxa em função da temperatura com os tunelamentos de Wigner, Eckart e SCT e a tabela 3.4 mostra a taxa escrita na forma de Arrhenius.

Figura 3.4 - Captura de tela do APUAMA mostrando o cálculo de taxa e CME para o PW1 do H_2CO (^{1}A)

Figura 3.5 - Captura de tela do APUAMA mostrando o cálculo das propriedades termodinâmicas (calor específico, entalpia e entropia) para o PW1 do H_2CO (^1A)

Tabela 3.3 - Saída do APUAMA para a taxa de reação com os tunelamentos de Wigner, Eckart e SCT para o PW1 do H_2CO (^1A)

10000/T	log(k(T))	log(k_W(T))	log(k_E(T))	log(k_{SCT}(T))
5,000000e+01	-7,208213e+01	-7,123671e+01	-4,771513e+01	-7,222645e+01
4,000000e+01	-5,500681e+01	-5,432167e+01	-3,849385e+01	-5,512705e+01
3,354016e+01	-4,395858e+01	-4,339012e+01	-3,237541e+01	-4,406303e+01
3,333333e+01	-4,360451e+01	-4,303996e+01	-3,217473e+01	-4,370845e+01
2,500000e+01	-2,931436e+01	-2,891620e+01	-2,321314e+01	-2,939768e+01
2,000000e+01	-2,070692e+01	-2,041448e+01	-1,639087e+01	-2,077773e+01
1,666667e+01	-1,494671e+01	-1,472471e+01	-1,150855e+01	-1,500912e+01
1,250000e+01	-7,710777e+00	-7,572371e+00	-5,236240e+00	-7,762628e+00
1,000000e+01	-3,343663e+00	-3,250168e+00	-1,404776e+00	-3,389144e+00
8,333333e+00	-4,188083e-01	-3,518075e-01	1,176149e+00	-4,600284e-01
7,142857e+00	1,677935e+00	1,728143e+00	3,032874e+00	1,639765e+00
6,250000e+00	3,255004e+00	3,293955e+00	4,432799e+00	3,219126e+00
5,555556e+00	4,484447e+00	4,515507e+00	5,526090e+00	4,450353e+00
5,000000e+00	5,469859e+00	5,495186e+00	6,403575e+00	5,437194e+00
4,545455e+00	6,277370e+00	6,298406e+00	7,123426e+00	6,245875e+00
4,166667e+00	6,951183e+00	6,968927e+00	7,724628e+00	6,920664e+00
3,846154e+00	7,521974e+00	7,537139e+00	8,234284e+00	7,492281e+00
3,571429e+00	8,011697e+00	8,024804e+00	8,671828e+00	7,982713e+00
3,333333e+00	8,436481e+00	8,447921e+00	9,051555e+00	8,408111e+00
3,125000e+00	8,808442e+00	8,818512e+00	9,384215e+00	8,780609e+00
2,941176e+00	9,136856e+00	9,145788e+00	9,678048e+00	9,109498e+00
2,777778e+00	9,428950e+00	9,436925e+00	9,939479e+00	9,402013e+00
2,631579e+00	9,690432e+00	9,697597e+00	1,017359e+01	9,663873e+00
2,500000e+00	9,925876e+00	9,932348e+00	1,038444e+01	9,899657e+00

Tabela 3.4 - Saída do APUAMA para a taxa de reação escrita na forma de Arrhenius para o PW1 do H_2CO (^1A)

TS	A	n	Ea
TS	1,976028e+11	8,123558e-01	7,810115e+04
W	7,024795e+10	9,237518e-01	7,711287e+04
E	1,272402e-12	7,078470e+00	5,058311e+04
SCT	1,862814e+11	8,139216e-01	7,821368e+04

A figura 3.6 mostra a taxa de reação para o H_2CO (^1A), comparando as taxas do PW1 com as respectivas correções tunelamentos, Wigner, Eckart e SCT. Aplicando um ajuste de curva (*fitting*) para a taxa de reação com a correção de tunelamento de Eckart, temos um erro assintótico de 2.3×10^{-6} usando Arrhenius generalizada (KOOIJ, 1893), enquanto usando a função de Arrhenius padrão (ARRHENIUS, 1889) o ajuste de curva apresenta um erro maior.

A figura 3.7 compara as taxas calculadas com tunelamento SCT para cada caminho de reação e as referências (TROE, 2005), (FRIEDRICHS et al., 2004), (MARTINS et al., 1998) e (VICHIETTI et al., 2016). Para altas temperaturas (TROE, 2005) e (FRIEDRICHS et al., 2004) representam melhor os caminhos de reação PW1 e PW2 juntamente com a taxa total, enquanto em toda faixa de temperatura (MARTINS et al., 1998) e (VICHIETTI et al., 2016) representam o caminho de reação PW3. A taxa de ramificação também foi calculada para determinar quais caminhos de reação são mais prováveis de ocorrer. Na figura 3.8, mostramos as taxas de ramificação para o estado singleto em uma faixa de temperatura de 200-4000K, podemos observar que o caminho de reação PW1 é mais prováveis de ocorrer com uma probabilidade de quase 90% para altas temperaturas e 100% para temperaturas abaixo de 1000K, enquanto os caminhos PW2 e PW3 tem 5% de ocorrer em temperaturas próximas a 4000K cada. A taxa de reação total pode ser representada na forma de Arrhenius usando tunelamento SCT, como:

$$k_{tot}(s^{-1}) = 1.34 \times 10^{-4} T^{-0.60} \exp(6.57 kcalmol^{-1}/RT)$$

Figura 3.6 - Taxa para o PW1 do H_2CO (^1A) com as correções de tunelamento

Figura 3.7 - Taxa para os três caminhos de reação com SCT do H_2CO (^1A)

(TROE, 2005), (FRIEDRICHS et al., 2004), (MARTINS et al., 1998) e (VICHIETTI et al., 2016)

Figura 3.8 - Relação de ramificação para os três caminhos de reação do $H_2CO\,(^1A)$

3.1.2 $H_2CO\,(^3A)$

3.1.2.1 SEP

Para o estado tripleto, foram encontrados dois caminhos de reação, com a dissociação do formaldeído em $H + HOC$ e $H + HCO$, descritos por:

$$H_2CO \rightleftarrows^{k_1}_{k_{-1}} HCOH \rightleftarrows^{k_2}_{k_{-2}} H_2OC \rightarrow^{k_3} H + HOC \qquad \text{(PW1)}$$

$$H_2CO \rightleftarrows^{k_1}_{k_{-1}} HCOH \rightarrow^{k_4} H + HCO \qquad \text{(PW2)}$$

Na figura 3.9 mostramos a SEP para o $H_2CO\,(^3A)$. Em ambos caminhos de reação, temos uma barreira de $35.2\,\text{kcalmol}^{-1}$ para atravessar a TS1 e formar HCOH. Seguindo o PW1, temos mais duas estruturas de transição, TS2 com uma barreira de $67.6\,\text{kcalmol}^{-1}$ formando H_2OC, e a TS3 para formar os produtos $H + HOC$ temos uma barreira de $27.2\,\text{kcalmol}^{-1}$. Para o PW2 temos a TS4 com barreira de $25.1\,\text{kcalmol}^{-1}$ para atravessar e formar os produtos $H + HCO$.

Figura 3.9 - SEP para os dois caminhos de reação do H_2CO (^3A)

A tabela 3.5 compara as geometrias otimizadas e energias para cada espécie do H_2CO (^3A) nas três bases descritas. A figura 3.10 mostra a geometria para todas espécies e TS do formaldeído no estado tripleto.

Tabela 3.5 - Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do H_2CO (^3A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)
HCO ($^2A'$)		$R_{CO} = 1.182$, $R_{CH} = 1.128$	$R_{CO} = 1.174$, $R_{CH} = 1.127$	$R_{CO} = 1.174$, $R_{CH} = 1.127$
		$A_{HCO} = 123.6°$	$A_{HCO} = 123.3°$	$A_{HCO} = 124.0°$
	E	-113.850171	-113.8848149	-113.886595
HOC ($^2A'$)		$R_{CO} = 1.279$, $R_{OH} = 0.995$	$R_{CO} = 1.269$, $R_{OH} = 0.990$	$R_{CO} = 1.271$, $R_{OH} = 0.987$
		$A_{HOC} = 114.7°$	$A_{HOC} = 115.6°$	$A_{HOC} = 114.5°$
	E	-113.7787172	-113.8134064	-113.819609
H_2CO (^3A)		$R_{CO} = 1.313$, $R_{CH} = 1.102$, $R_{CH'} = 1.102$	$R_{CO} = 1.305$, $R_{CH} = 1.102$, $R_{CH'} = 1.102$	$R_{CO} = 1.305$, $R_{CH} = 1.101$, $R_{CH'} = 1.101$
		$A_{HCH'} = 113.4°$, $A_{HCO} = 113.0°$, $A_{OCHH'} = 130.4°$	$A_{HCH'} = 113.1°$, $A_{HCO} = 113.0°$, $A_{OCHH'} = 130.0°$	$A_{HCH'} = 113.5°$, $A_{HCO} = 113.6°$, $A_{OCHH'} = 131.9°$
	E	-114.3920708	-114.4248414	-114.4285884
H_2OC ($^3A''$)		$R_{OC} = 1.908$, $R_{OH} = 0.972$, $R_{OH'} = 0.972$	$R_{OC} = 1.866$, $R_{OH} = 0.965$, $R_{OH'} = 0.965$	$R_{OC} = 1.888$, $R_{OH} = 0.966$, $R_{OH'} = 0.966$
		$A_{COH} = 99.1°$, $A_{HOH'} = 105.3°$, $A_{COHH'} = 102.2°$	$A_{COH} = 102.9°$, $A_{HOH'} = 107.8°$, $A_{COHH'} = 108.4°$	$A_{COH} = 101.6°$, $A_{HOH'} = 106.0°$, $A_{COHH'} = 105.8°$
	E	-114.2797391	-114.3164277	-114.3280195
HCOH (^3A)		$R_{CO} = 1.338$, $R_{CH} = 1.096$, $R_{OH'} = 0.976$	$R_{CO} = 1.333$, $R_{CH} = 1.094$, $R_{OH'} = 0.970$	$R_{CO} = 1.334$, $R_{CH} = 1.093$, $R_{OH'} = 0.969$
		$A_{HCO} = 123.0°$, $A_{H'OC} = 111.3°$, $A_{HCOH'} = 101.4°$	$A_{HCO} = 122.9°$, $A_{H'OC} = 112.5°$, $A_{HCOH'} = 102.7°$	$A_{HCO} = 123.6°$, $A_{H'OC} = 111.4°$, $A_{HCOH'} = 102.5°$
	E	-114.3718107	-114.4050316	-114.4140158

Figura 3.10 - Geometrias otimizadas para espécies calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do H_2CO (^3A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus

A tabela 3.6 mostra as frequências vibracionais e a energia de ponto zero EPZ para as espécies e estruturas de transição do H_2CO (^3A). Comparando HCO a maior base se aproxima melhor da ref.(NIST..., 2018) com as frequências diferenciando em (29, 73, 188.5) cm^{-1} e 0.42 kcal mol^{-1} para EPZ.

Tabela 3.6 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ ($kcal\ mol^{-1}$) para todas as espécies e TS do H_2CO (^3A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)	Referência
HCO ($^2A'$)	ν_i	1130.7, 1947.4, 2663.1	1126.0, 1942.8, 2628.2	1110.7, 1941.0, 2622.5	1081, 1868, 2434[a]
	EPZ	8.20	8.14	8.11	7.69[a]
HOC ($^2A'$)	ν_i	1134.6, 1385.3, 3156.3	1156.4, 1382.8, 3158.6	1130.7, 1388.0, 3264.9	
	EPZ	8.11	8.14	8.26	
H_2CO (^3A)	ν_i	811.0, 884.2, 1299.2	800.4, 888.1, 1294.0	765.1, 869.1, 1291.2	
		1326.6, 2957.9, 3050.1	1311.4, 2917.0, 3005.6	1293.3, 2917.8, 3007.6	
	EPZ	14.76	14.60	14.5	
H_2OC ($^3A''$)	ν_i	346.5, 550.4, 558.4	356.8, 587.6, 610.1	338.4, 547.1, 560.2	
		1675.0, 3699.4, 3818.0	1691.4, 3743.6, 3855.8	1603.9, 3768.6, 3869.9	
	EPZ	15.22	15.50	15.28	
HCOH (^3A)	ν_i	482.0, 1091.1, 1174.8	469.7, 1085.7, 1175.1	458.7, 1076.7, 1156.8	
		1315.6, 3065.0, 3579.3	1302.1, 3041.0, 3610.6	1301.3, 3045.1, 3671.5	
	EPZ	15.30	15.27	15.31	
$TS1$ (^3A)	ν_i	2089.8i, 775.2, 1062.8	2116.1i, 766.3, 1056.9	2053.4i, 761.5, 1048.4	
		1291.7, 2434.8, 3045.4	1282.1, 2386.0, 3018.4	1282.2, 2442.8, 3017.3	
	EPZ	12.30	12.16	12.22	
$TS2$ (^3A)	ν_i	1452.9i, 618.0, 835.9	1526.2i, 595.7, 864.8	1453.7i, 625.9, 829.9	
		1257.9, 2063.9, 3655.2	1263.9, 2044.3, 3689.4	1174.6, 2121.7, 3723.9	
	EPZ	12.05	12.09	12.11	
$TS3$ (^3A)	ν_i	1824.7i, 791.6, 861.0	1849.7i, 798.2, 870.7	1826.4i, 782.9, 845.9	
		1100.3, 1256.2, 3398.9	1108.5, 1301.4, 3401.8	1114.8, 1206.2, 3437.4	
	EPZ	10.59	10.69	10.56	
$TS4$ (^3A)	ν_i	1518.7i, 652.1, 761.6	1556.5i, 652.4, 770.6	1493.3i, 627.9, 725.8	
		1132.5, 1701.8, 2835.1	1125.3, 1686.5, 2814.0	1112.9, 1702.1, 2796.6	
	EPZ	10.12	10.07	9.95	

[a] (NIST..., 2018)

O cálculo de IRC (SCHLEGEL, 1989) para o estado tripleto é mostrado na figura 3.11(a)-(d). Na figura 3.11(a) vemos o aumento da distância $R_{CH'}$ quebrando a ligação CH′ e formando OH′ através da diminuição de $R_{OH'}$; o ângulo $A_{HCH'}$ varia menos que 10°, enquanto $A_{H'CO}$ diminui a quase 70° e o ângulo de diedro $A_{H'COH}$ aumenta ao menos 60°. Figura 3.11(b) mostra a distância R_{HO} diminuindo e quebrando a ligação CH e formando OH, R_{CO} tem uma pequena variação de até 0.3Å, e R_{CH} aumenta quebrando CH e formando a ligação R_{CO}; o ângulo A_{COH} tem uma variação total de 63° enquanto o ângulo de diedro é mantido quase constante. Na figura 3.11(c) vemos o incremento da distância R_{HO} da TS quebrando a ligação HO e formando os produtos H′ + HOC enquanto a distância R_{CO} tem uma pequena variação; os ângulos $A_{H'OH}$ e A_{COH} variam antes da estrutura de transição, aumentando e diminuindo, respectivamente, e mantidos quase constantes após a TS, assim como o ângulo de diedro. Figura 3.11(d) mostra a distância R_{CO} quase constante enquanto $R_{H'O}$ aumenta quebrando a ligação H′O e formando os produtos HCO + H′; o ângulo A_{OCH} tem uma pequena variação enquanto $A_{H'OC}$ e o ângulo de diedro $A_{H'COH}$

variam até 10°.

Figura 3.11 - Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para o H_2CO (^3A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3 e **(d)** para TS4

3.1.2.2 Taxa de reação

A taxa para o primeiro caminho de reação PW1, assim como no caso singleto, é definida usando a condição de estado estacionário para o HCOH e H_2OC, dada equação:

$$k_{PW1} = \frac{k_1 k_3 (k_{-2} + k_3)}{k_2 k_3 + k_{-1}(k_{-2} + k_3)} \tag{3.10}$$

Análogo ao PW1, a taxa para o segundo caminho de reação PW2 é dada pela equação:

$$k_{PW2} = \frac{k_1 k_4}{k_{-1} + k_4} \tag{3.11}$$

A taxa global para o sistema tripleto é dada pelo mecanismo:

$$k_{tot} = \frac{k_1 k_3 (k_{-2} + k_3)}{k_2 k_3 + k_{-1}(k_{-2} + k_3)} + \frac{k_1 k_4}{k_{-1} + k_4} \tag{3.12}$$

A figura 3.12 compara a taxa com tunelamento SCT no estado tripleto dos caminhos de reação PW1, PW2 e a taxa total com as referências (TSUBOI et al., 1981) e (ARONOWITZ; NAEGELI, 1977). As referências (TSUBOI et al., 1981) e (ARONOWITZ; NAEGELI, 1977) são para a reação $H_2CO \rightarrow H + HCO$, que corresponde ao caminho PW2. A taxa de ramificação foi calculado como mostra a figura 3.13, podemos notar que para altas temperaturas ambos caminhos de reação tem aproximadamente 50% de chance de ocorrer, ao passo que para temperaturas menores o caminho PW1 ocorre numa probabilidade de 75% e consequentemente o caminho PW2 diminui a chance para 25%. A taxa de reação total pode ser representada na forma de Arrhenius usando tunelamento SCT, como:

$$\mathrm{k_{tot}(s^{-1}) = 1.90 \times 10^{46} T^{-35.36} exp(-245.11 kcalmol^{-1}/RT)}$$

Figura 3.12 - Taxa para os dois caminhos de reação com SCT do H_2CO (^3A)

(TSUBOI et al., 1981) e (ARONOWITZ; NAEGELI, 1977)

Figura 3.13 - Relação de ramificação para os dois caminhos de reação do H_2CO (^3A)

3.2 Radical Ketenyl HCCO

3.2.1 HCCO (^2A)

3.2.1.1 SEP

Foram encontrados dois caminhos de reação para o estado dupleto, ambos levam ao mesmo produto CCO + H, definidos por:

$$\mathrm{HCCO} \rightleftarrows^{k_1}_{k_{-1}} \mathrm{HC_2O} \rightleftarrows^{k_2}_{k_{-2}} \mathrm{HC_2O} \rightleftarrows^{k_3}_{k_{-3}} \mathrm{HOCC} \rightleftarrows^{k_4}_{k_{-4}} \mathrm{HOCC} \rightarrow^{k_5} \mathrm{CCO} + \mathrm{H} \quad \text{(PW1)}$$

$$\mathrm{HCCO} \rightleftarrows^{k_6}_{k_{-6}} \mathrm{HOCC} \rightleftarrows^{k_4}_{k_{-4}} \mathrm{HOCC} \rightarrow^{k_5} \mathrm{CCO} + \mathrm{H} \quad \text{(PW2)}$$

A figura 3.14 apresenta a SEP para os dois caminhos de reação do HCCO (^2A). No primeiro caminho de reação PW1 temos uma barreira de 72.6 kcalmol^{-1} (60.9 kcalmol^{-1} (ZHAO et al., 2007) CCSD(T)//B3LYP/6-311G(d,p)) para passar pela TS1 e formar HC_2O com uma energia de 52.9 kcalmol^{-1} (52.7 kcalmol^{-1} (ZHAO et al., 2007)), em seguida temos uma reação de troca do HC_2O com uma barreira de 50.5 kcalmol^{-1} para atravessar a TS2, para formar HOCC com energia

de 55.8 kcalmol^{-1} (55.0 kcalmol^{-1} (ZHAO et al., 2007)) temos a TS3 com barreira de 57.1 kcalmol^{-1} (54.9 kcalmol^{-1} (ZHAO et al., 2007)), a TS4 é uma reação de troca do HOCC com barreira de 53.3 kcalmol^{-1}, e para formar o produto CCO + H com energia de 118.04 kcalmol^{-1} (92.7 kcalmol^{-1} (ZHAO et al., 2007)) é necessário atravessar a TS5 com uma barreira de 65.5 kcalmol^{-1} (45.4 kcalmol^{-1} (ZHAO et al., 2007)). No ultimo caminho de reação PW2 temos a TS6 com barreira de 99.7 kcalmol^{-1} para formar HOCC à partir do reagente HCCO.

Figura 3.14 - SEP para os dois caminhos de reação do HCCO (^{2}A)

A tabela 3.7 compara as geometrias otimizadas e energias para cada espécie do HCCO (^{2}A) nas três bases descritas. Comparando as distâncias calculadas em 6-311G(2d,d,p) com as respectivas referências, observamos uma menor diferença nos valores quando comparado com bases menores. Para HCCO as geometrias otimizadas na maior base se aproximam melhor de (SATTELMEYER et al., 2004) diferindo em (0.004, 0.003 e 0.007) Å para as distâncias R_{HC}, R_{CC} e R_{CO}, respectivamente, os ângulos A_{HCC} e A_{CCO} diferem em 0.9 e 0.7°, a energia foi comparada com (ZHAO et al., 2007) onde temos uma diferença de 89 μH com a base 6-311G(2d,d,p). As distâncias do HOCC diferem em 0.008 e 0.009 Å para R_{HO} e R_{CC} com (SATTELMEYER et al., 2004) enquanto os ângulos A_{HOC} e A_{OCC} diferem em 0.6 e 3.9°, a

energia é comparada com (ZHAO et al., 2007) e a maior base diferindo em 20 μH. Para HC_2O ($^2A''$) as distâncias diferem com (SATTELMEYER et al., 2004) em (0.016, 0.01 e 0.028) Å para as distâncias R_{CC}, R_{CH} e R_{CO}, respectivamente, e os ângulos A_{CCH} e A_{CCO} diferem em 6.0 e 7.0°, a energia comparada com (ZHAO et al., 2007) difere em 2 μH. A TS3 (^2A) é comparada com a referência (ZHAO et al., 2007) como mostra a figura 3.15, podemos observar que a distância R_{HC} calculada na maior base difere 0.001 Å enquanto o ângulo A_{OCC} difere em 0.1°. A figura 3.15 mostra todas espécies calculadas para o radical ketenyl no estado dupleto e quando possível foram comparados com a referência.

Tabela 3.7 - Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do HCCO (^{2}A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)	Referência
CCO (^{1}A)		$R_{CC} = 1.364$, $R_{CO} = 1.178$	$R_{CC} = 1.358$, $R_{CO} = 1.168$	$R_{CC} = 1.358$, $R_{CO} = 1.168$	
	E	-151.217116	-151.2611535	-151.2611535	
HCCO (^{2}A)		$R_{HC} = 1.074$, $R_{CC} = 1.295$, $R_{CO} = 1.182$	$R_{HC} = 1.072$, $R_{CC} = 1.289$, $R_{CO} = 1.173$	$R_{HC} = 1.071$, $R_{CC} = 1.286$, $R_{CO} = 1.174$	$R_{HC} = 1.067$, $R_{CC} = 1.283$, $R_{CO} = 1.167^a$
		$A_{HCC'} = 135.9°$, $A_{CC'O} = 169.8°$	$A_{HCC'} = 137.0°$, $A_{CC'O} = 170.7°$	$A_{HCC'} = 139.1°$, $A_{CC'O} = 171.2°$	$A_{HCC'} = 138.2°$, $A_{CC'O} = 170.5°$
	E	-151.9232762	-151.9682555	-151.97041	-151.9704099^b
HOCC (^{2}A)		$R_{HO} = 0.979$, $R_{OC} = 1.293$, $R_{CC'} = 1.290$	$R_{HO} = 0.973$, $R_{OC} = 1.284$, $R_{CC'} = 1.283$	$R_{HO} = 0.972$, $R_{OC} = 1.285$, $R_{CC'} = 1.282$	$R_{HO} = 0.964$, $R_{OC} = 1.285$, $R_{CC'} = 1.271^a$
		$A_{HOC} = 110.8°$, $A_{OCC'} = 170.0°$, $A_{HOC'C} = 113.7°$	$A_{HOC} = 111.9°$, $A_{OCC'} = 172.0°$, $A_{HOC'C} = 116.1°$	$A_{HOC} = 111.0°$, $A_{OCC'} = 171.6°$, $A_{HOC'C} = 114.1°$	$A_{HOC} = 110.4°$, $A_{OCC'} = 167.7°$
	E	-151.8279367	-151.871738	-151.8783992	-151.8784012^b
HC_2O (^{2}A$''$)		$R_{CC'} = 1.357$, $R_{CH} = 1.084$, $R_{CO} = 1.313$	$R_{CC'} = 1.354$, $R_{CH} = 1.083$, $R_{CO} = 1.302$	$R_{CC'} = 1.352$, $R_{CH} = 1.082$, $R_{CO} = 1.304$	$R_{CC'} = 1.336$, $R_{CH} = 1.072$, $R_{CO} = 1.332^a$
		$A_{C'CH} = 152.5°$, $A_{C'CO} = 78.6°$	$A_{C'CH} = 151.1°$, $A_{C'CO} = 80.3°$	$A_{C'CH} = 151.3°$, $A_{C'CO} = 79.6°$	$A_{C'CH} = 157.3°$, $A_{C'CO} = 72.6°$
	E	-151.8387231	-151.8777843	-151.8800848	-151.8800846^b

^{a}(SATTELMEYER et al., 2004), ^{b}(ZHAO et al., 2007)

Figura 3.15 - Geometrias otimizadas para espécies calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCCO (^{2}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus

[a](SATTELMEYER et al., 2004) e [b](ZHAO et al., 2007)

A tabela 3.8 mostra as frequências vibracionais e EPZ para todas as espécies e TS do HCCO (^{2}A). Assim como para as geometrias, as frequências vibracionais calculadas em 6-311G(2d,d,p) comparadas com as respectivas referências apresentam menor diferença nos valores quando comparado com bases menores. Para HCCO, HOCC, e H_2CO ($^2A''$) as frequências diferem com (ZHAO et al., 2007) em (0.6, 0.4, 0.4, 0.4, 0.1, 0.4) cm^{-1}, (13.4, 0.7, 0.4, 0.1, 2.6, 0.4) cm^{-1} e (0.8, 0.5, 0.8, 2.7, 0.5, 1.3) cm^{-1}, respectivamente. As frequências da TS3 (^{2}A) foi comparada com (ZHAO et al., 2007)

diferindo em (1.4i, 0.6, 0.4, 0.1, 0.1, 1.3) cm^{-1}.

Tabela 3.8 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ (kcal mol^{-1}) para todas as espécies e TS do HCCO (^{2}A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)	Referência
CCO (^{1}A)	ν_i	447.9, 1118.5, 2043.7	307.4, 1113.2, 2044.4	307.4, 1113.2, 2044.4	
	EPZ	5.16	4.95	4.95	
HCCO (^{2}A)	ν_i	492.2, 513.6, 542.1	494.3, 508.2, 566.1	440.4, 508.6, 564.4	441, 509, 564[b]
		1268.8, 2097.2, 3368.4	1263.8, 2091.4, 3342.3	1269.6, 2092.1, 3354.6	1270, 2092, 3355
	EPZ	11.84	11.81	11.76	
HOCC (^{2}A)	ν_i	215.3, 321.5, 1076.0	199.3, 329.7, 1070.4	206.4, 332.7, 1070.4	193, 332, 1070[b]
		1263.7, 1974.1, 3589.8	1274.0, 1982.5, 3627.4	1257.1, 1979.4, 3668.6	1257, 1982, 3669
	EPZ	12.06	12.12	12.17	
HC_2O (^{2}A″)	ν_i	324.0, 803.9, 1043.5	299.0, 816.5, 1038.2	303.2, 824.5, 1039.8	304, 823, 1039[b]
		1311.5, 1559.3, 3254.3	1307.2, 1549.1, 3216.6	1299.7, 1551.5, 3218.7	1297, 1552, 3220
	EPZ	11.86	11.76	11.77	
$TS1$ (^2A)	ν_i	775.6i, 518.6, 670.4	742.1i, 465.0, 660.8	755.1i, 459.4, 655.9	
		1032.1, 1565.8, 3102.9	1031.2, 1579.2, 3088.9	1017.1, 1577.4, 3079.5	
	EPZ	9.84	9.75	9.70	
$TS2$ (^2A)	ν_i	1008.1i, 603.2, 783.8	987.9i, 599.1, 794.0	950.3i, 583.1, 796.3	
		1033.2, 1286.1, 2229.4	1030.9, 1289.7, 2245.5	1011.8, 1289.4, 2262.7	
	EPZ	8.48	8.51	8.49	
$TS3$ (^2A)	ν_i	1237.3i, 634.0, 828.0	1352.8i, 620.9, 836.3	1312.6i, 618.4, 821.6	1314i, 619, 822[b]
		1104.1, 1293.6, 2103.1	1083.9, 1291.6, 2045.1	1086.9, 1297.9, 2124.3	1087, 1298, 2123
	EPZ	8.52	8.40	8.50	
$TS4$ (^2A)	ν_i	341.0i, 580.9, 739.8	315.9i, 607.1, 741.7	320.2i, 601.3, 710.6	
		1065.5, 1307.9, 3674.7	1040.9, 1319.9, 3716.3	1002.7, 1318.8, 3745.5	
	EPZ	10.53	10.61	10.54	
$TS5$ (^2A)	ν_i	444.1i, 234.9, 407.1	499.7i, 248.0, 426.7	482.2i, 240.9, 420.4	
		500.6, 1133.0, 1944.4	530.1, 1130.5, 1931.3	529.1, 1129.3, 1936.8	
	EPZ	6.03	6.09	6.08	
$TS6$ (^2A)	ν_i	1893.7i, 235.6, 349.8		1902.2i, 262.8, 341.2	
		1059.1, 1816.2, 2534.5		1059.9, 1822.4, 2540.9	
	EPZ	8.57		8.61	

[b](ZHAO et al., 2007)

O cálculo de IRC (SCHLEGEL, 1989) é mostrado na figura 3.16(a)-(f). A figura 3.16(a) mostra a diminuição da distância R_{CO} responsável pela mudança na geometria quase planar do HCCO até HC_2O enquanto a distância $R_{C'O}$ tem uma pequena variação de até 0.4Å; os ângulos $A_{C'CO}$ e A_{HCO} variam em torno de 45° e 25°, respectivamente, enquanto o ângulo de diedro A_{HCCO} varia de 180 até 68° na estrutura de transição e depois volta para 180°. Na figura 3.16(b) vemos uma estrutura de transição de troca, onde o átomo de hidrogênio troca a ligação de um carbono com o outro, logo as distâncias $R_{HC'}$ e R_{HC} variam igualmente em sentidos opostos; o ângulo de diedro A_{HCCO} varia até a estrutura de transição e volta ao mesmo ponto, enquanto o ângulo $A_{HCC'}$ varia até 125°. A figura 3.16(c) mostra a formação da ligação HO através da

diminuição da distância R_{HO}, e o afastamento dos átomos CO com a diminuição da distância R_{CO} devido ao aumento do ângulo $A_{CC'O}$, o ângulo A_{HCO} varia em torno de 100°. Figura 3.16(d) mostra outra reação de troca assim como a figura 3.16(b), onde o oxigênio troca de carbono e observamos isso nas variações das distâncias R_{CO} e $R_{C'O}$ que aumentam e diminuem respectivamente; o ângulo de diedro A_{HCCO} tem uma leve variação em torno da estrutura de transição e o ângulo $A_{C'CO}$ diminui em até 70°. Na figura 3.16(e) temos a formação do produto $CCO + H$, onde a distância R_{HO} aumenta quebrando a ligação HO e o ângulo $A_{OCC'}$ varia levemente até tornar a molécula OCC' planar, as distâncias R_{CO} e $R_{CC'}$ são mantidas quase constante. A figura 3.16(f) mostra o átomo de hidrogênio trocando a ligação com o carbono pelo oxigênio, isso é observado pelas variações nas distâncias R_{HO} e $R_{HC'}$ que diminui e aumenta respectivamente; o ângulo $A_{CC'H}$ varia em torno de 30° enquanto A_{COH} varia até 70°.

Figura 3.16 - Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para o HCCO (^{2}A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3, **(d)** para TS4, **(e)** para TS5 e **(f)** para TS6

3.2.1.2 Taxa de reação

Para o primeiro caminho de reação PW1, aplicamos a condição de estado estacionário semelhante ao modelo utilizado na seção 3.1.1.2, e a taxa de reação é dada pela equação:

$$k_{PW1} = \frac{k_1 k_3 k_5}{k_3 k_{-3} - (k_{-3} + k_4 - k_{-4} + k_5)(k_2 - k_{-2} + k_3 + k_{-1})} \tag{3.13}$$

A taxa para o segundo caminho de reação PW2, e é definida por:

$$k_{PW2} = \frac{k_5 k_6}{k_4 - k_{-4} + k_5 + k_{-6}} \tag{3.14}$$

A taxa global para o sistema dupleto é:

$$k_{tot} = k_5 \left(\frac{k_6}{k_4 - k_{-4} + k_5 + k_{-6}} + \frac{k_1 k_3}{k_3 k_{-3} - (k_{-3} + k_4 - k_{-4} + k_5)(k_2 - k_{-2} + k_3 + k_{-1})} \right) \tag{3.15}$$

A taxa de reação para o HCCO (^{2}A) é apresentada na figura 3.17, onde comparamos as taxas para cada caminho de reação PW1 e PW2 juntamente com a taxa global usando tunelamento SCT. A taxa de ramificação foi calculada para determinar quais caminhos de reação são mais prováveis de ocorrer. Na figura 3.18, mostramos as taxas de ramificação para o estado dupleto em uma faixa de temperatura de 200-4000K, podemos observar que o caminho de reação PW2 é mais provável de ocorrer com uma probabilidade de quase 63% em altas temperaturas, enquanto o caminho PW1 tem 37% de ocorrer em temperaturas próximas a 4000K. A taxa de reação total é representada na forma de Arrhenius usando tunelamento SCT, como:

$$\mathrm{k_{tot}(s^{-1}) = 3.16 \times 10^{58} T^{-57.21} exp(-361.01 kcalmol^{-1}/RT)}$$

Figura 3.17 - Taxa com SCT para os dois caminhos de reação do HCCO (^{2}A)

Figura 3.18 - Relação de ramificação para os dois caminhos de reação do HCCO (^{2}A)

3.2.2 HCCO (^{4}A)

3.2.2.1 SEP

Para o estado quadrupleto foram encontrados oito caminhos de reação, todos levando ao mesmo produto CCO + H, definidos abaixo:

$$\mathrm{HC_2O\,(C_1)} \rightleftarrows^{\mathrm{k_1}}_{\mathrm{k_{-1}}} \mathrm{trans-HCCO} \rightleftarrows^{\mathrm{k_2}}_{\mathrm{k_{-2}}} \mathrm{cis-HCCO} \rightleftarrows^{\mathrm{k_3}}_{\mathrm{k_{-3}}}$$
$$\mathrm{HC_2O\,(C_S)} \rightarrow^{\mathrm{k_4}} \mathrm{CCO+H} \tag{PW1}$$
$$\mathrm{HC_2O\,(C_1)} \rightleftarrows^{\mathrm{k_1}}_{\mathrm{k_{-1}}} \mathrm{trans-HCCO} \rightleftarrows^{\mathrm{k_2}}_{\mathrm{k_{-2}}} \mathrm{cis-HCCO} \rightleftarrows^{\mathrm{k_3}}_{\mathrm{k_{-3}}}$$
$$\mathrm{HC_2O\,(C_S)} \rightleftarrows^{\mathrm{k_5}}_{\mathrm{k_{-5}}} \mathrm{trans-HOCC} \rightleftarrows^{\mathrm{k_6}}_{\mathrm{k_{-6}}} \mathrm{cis-HOCC} \rightarrow^{\mathrm{k_7}} \mathrm{CCO+H} \tag{PW2}$$
$$\mathrm{HC_2O\,(C_1)} \rightleftarrows^{\mathrm{k_8}}_{\mathrm{k_{-8}}} \mathrm{HC_2O\,(C_S)} \rightarrow^{\mathrm{k_4}} \mathrm{CCO+H} \tag{PW3}$$
$$\mathrm{HC_2O\,(C_1)} \rightleftarrows^{\mathrm{k_8}}_{\mathrm{k_{-8}}} \mathrm{HC_2O\,(C_S)} \rightleftarrows^{\mathrm{k_5}}_{\mathrm{k_{-5}}} \mathrm{trans-HOCC} \rightleftarrows^{\mathrm{k_6}}_{\mathrm{k_{-6}}}$$
$$\mathrm{cis-HOCC} \rightarrow^{\mathrm{k_7}} \mathrm{CCO+H} \tag{PW4}$$
$$\mathrm{HC_2O\,(C_1)} \rightleftarrows^{\mathrm{k_1}}_{\mathrm{k_{-1}}} \mathrm{trans-HCCO} \rightleftarrows^{\mathrm{k_2}}_{\mathrm{k_{-2}}} \mathrm{cis-HCCO} \rightleftarrows^{\mathrm{k_{10}}}_{\mathrm{k_{-10}}}$$
$$\mathrm{cis-HOCC} \rightarrow^{\mathrm{k_7}} \mathrm{CCO+H} \tag{PW5}$$
$$\mathrm{HC_2O\,(C_1)} \rightleftarrows^{\mathrm{k_9}}_{\mathrm{k_{-9}}} \mathrm{cis-HCCO} \rightleftarrows^{\mathrm{k_3}}_{\mathrm{k_{-3}}} \mathrm{HC_2O\,(C_S)} \rightarrow^{\mathrm{k_4}} \mathrm{CCO+H} \tag{PW6}$$
$$\mathrm{HC_2O\,(C_1)} \rightleftarrows^{\mathrm{k_9}}_{\mathrm{k_{-9}}} \mathrm{cis-HCCO} \rightleftarrows^{\mathrm{k_3}}_{\mathrm{k_{-3}}} \mathrm{HC_2O\,(C_S)} \rightleftarrows^{\mathrm{k_5}}_{\mathrm{k_{-5}}}$$
$$\mathrm{trans-HOCC} \rightleftarrows^{\mathrm{k_6}}_{\mathrm{k_{-6}}} \mathrm{cis-HOCC} \rightarrow^{\mathrm{k_7}} \mathrm{CCO+H} \tag{PW7}$$
$$\mathrm{HC_2O\,(C_1)} \rightleftarrows^{\mathrm{k_9}}_{\mathrm{k_{-9}}} \mathrm{cis-HCCO} \rightleftarrows^{\mathrm{k_{10}}}_{\mathrm{k_{-10}}} \mathrm{cis-HOCC} \rightarrow^{\mathrm{k_7}} \mathrm{CCO+H} \tag{PW8}$$

Na figura 3.19 temos a SEP para o HCCO (^{4}A), temos um total de oito caminhos de reação que levam $HC_2O\,(C_1)$ ao mesmo produto CCO + H com entalpia de formação de $-21.1\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$. Na TS1 temos uma barreira de $9.5\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ para formar trans-HCCO com energia de $-55.6\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$, para formar cis-HCCO com energia de $-62.5\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ temos uma barreira de $2.5\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ para TS2, para TS3 temos $68.3\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ de barreira de energia para formar $HC_2O\,(C_S)$ com energia de $-39.5\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$, e para formar o produto CCO + H temos uma barreira de $30.1\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ para a TS4. Para a TS5 temos uma barreira de $58.6\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ para atravessar e formar trans-HOCC com energia de $-5.9\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$, em seguida temos uma barreira de $7.0\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ para passar pela TS6 e formar cis-HOCC com energia de $-8.2\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$, e para formar o produto temos uma barreira de $17.8\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ para TS7. A TS8 leva a molécula HC_2O com a geometria (C_1) para (C_S) com uma barreira de $17.8\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$. TS9 leva $HC_2O\,(C_1)$ até cis-HCCO pulando o estado in-

termediário trans-HCCO com uma barreira de 9.2 kcalmol^{-1}. E por último, a TS10 com uma barreira de 67.3 kcalmol^{-1} leva cis-HCCO para formar cis-HOCC.

Figura 3.19 - SEP para os oito caminhos de reação do HCCO (^{4}A)

A tabela 3.9 compara as geometrias otimizadas e energias para cada espécie do HCCO (^{4}A) nas três bases descritas. Comparando as distâncias calculadas em 6-311G(2d,d,p) com as respectivas referências, observamos uma menor diferença nos valores quando comparado com bases menores. Para CCO (^{3}A$''$) comparamos as distâncias com (ZHAO et al., 2007), observamos uma diferença de 0.002 e 0.005 Å para R_{CC} e R_{CO}. Para trans e cis-HCCO comparamos as geometrias e energias calculadas com (SATTELMEYER et al., 2004), para trans-HCCO as distâncias variam em (0.003, 0.015 e 0.007) Å para R_{HC}, R_{CC} e R_{CO}, respectivamente, enquanto os ângulos A_{HCC} e A_{CCO} diferem em 1.4 e 0.8°, a energia calculada na base 6-31G(d) se aproxima melhor da referência, diferindo em 0.2 H. Para cis-HCCO as distâncias diferem em (0.005, 0.014 e 0.005) Å para R_{HC}, R_{CC} e R_{CO}, respectivamente, enquanto os ângulos A_{HCC} e A_{CCO} diferem em 1.5 e 0.1°, a energia calculada na base 6-31G(d) se aproxima melhor da referência, diferindo em 0.2 H. A figura 3.20 mostra os reagentes, produtos e produtos intermediários enquanto a figura 3.21 as TSs calculadas para o radical

ketenyl no estado quadrupleto.

Tabela 3.9 - Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do HCCO (^{4}A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)	Referência
CCO (^{3}A″)			$R_{CC} = 1.356$, $R_{CO} = 1.162$	$R_{CC} = 1.356$, $R_{CO} = 1.162$	$R_{CC} = 1.358$, $R_{CO} = 1.167$[b]
	E		-151.3011329	-151.3011329	
HC_2O (C_1) (^{4}A)		$R_{CC'} = 1.453$, $R_{CH} = 1.093$, $R_{CO} = 1.437$	$R_{CC'} = 1.452$, $R_{CH} = 1.091$, $R_{CO} = 1.435$	$R_{CC'} = 1.452$, $R_{CH} = 1.090$, $R_{CO} = 1.435$	
		$A_{C'CH} = 130.3°$, $A_{C'CO} = 56.8°$, $A_{C'CHO} = 100.5°$	$A_{C'CH} = 130.4°$, $A_{C'CO} = 56.6°$, $A_{C'CHO} = 100.1°$	$A_{C'CH} = 130.9°$, $A_{C'CO} = 56.5°$, $A_{C'CHO} = 100.6°$	
	E	-151.7336197	-151.7716856	-151.7735949	
HC_2O (C_S) (^{4}A″)		$R_{CC'} = 1.469$, $R_{CH} = 1.106$, $R_{CO} = 1.216$	$R_{CC'} = 1.472$, $R_{CH} = 1.105$, $R_{CO} = 1.207$	$R_{CC'} = 1.472$, $R_{CH} = 1.105$, $R_{CO} = 1.208$	
		$A_{C'CH} = 113.3°$, $A_{C'CO} = 125.1°$	$A_{C'CH} = 113.0°$, $A_{C'CO} = 125.3°$	$A_{C'CH} = 112.7°$, $A_{C'CO} = 125.1°$	
	E	-151.797014	-151.8376916	-151.8393271	
trans – HCCO (^{4}A″)		$R_{HC} = 1.081$, $R_{CC} = 1.424$, $R_{CO} = 1.216$	$R_{HC} = 1.080$, $R_{CC} = 1.422$, $R_{CO} = 1.207$	$R_{HC} = 1.079$, $R_{CC} = 1.422$, $R_{CO} = 1.207$	$R_{HC} = 1.076$, $R_{CC} = 1.437$, $R_{CO} = 1.200$[a]
		$A_{HCC'} = 135.4°$, $A_{CC'O} = 117.6°$	$A_{HCC'} = 135.8°$, $A_{CC'O} = 118.2°$	$A_{HCC'} = 136.3°$, $A_{CC'O} = 118.2°$	$A_{HCC'} = 134.9°$, $A_{CC'O} = 119.0°$
	E	-151.8228855	-151.864755	-151.8667663	-151.622080
cis – HCCO (^{4}A″)		$R_{HC} = 1.092$, $R_{CC} = 1.429$, $R_{CO} = 1.207$	$R_{HC} = 1.091$, $R_{CC} = 1.427$, $R_{CO} = 1.198$	$R_{HC} = 1.091$, $R_{CC} = 1.427$, $R_{CO} = 1.199$	$R_{HC} = 1.086$, $R_{CC} = 1.441$, $R_{CO} = 1.194$[a]
		$A_{HCC'} = 132.6°$, $A_{CC'O} = 124.9°$	$A_{HCC'} = 132.4°$, $A_{CC'O} = 125.1°$	$A_{HCC'} = 132.8°$, $A_{CC'O} = 125.1°$	$A_{HCC'} = 131.3°$, $A_{CC'O} = 125.2°$
	E	-151.8347841	-151.8763357	-151.8782061	-151.633676
trans – HOCC (^{4}A″)		$R_{HO} = 0.977$, $R_{OC} = 1.323$, $R_{CC'} = 1.455$	$R_{HO} = 0.971$, $R_{OC} = 1.315$, $R_{CC'} = 1.450$	$R_{HO} = 0.970$, $R_{OC} = 1.315$, $R_{CC'} = 1.451$	
		$A_{HOC} = 109.4°$, $A_{OCC'} = 115.8°$	$A_{HOC} = 110.6°$, $A_{OCC'} = 116.4°$	$A_{HOC} = 109.7°$, $A_{OCC'} = 116.5°$	
	E	-151.7378511	-151.7794654	-151.7860434	
cis – HOCC (^{4}A″)		$R_{HO} = 0.993$, $R_{OC} = 1.305$, $R_{CC'} = 1.451$	$R_{HO} = 0.987$, $R_{OC} = 1.296$, $R_{CC'} = 1.446$	$R_{HO} = 0.986$, $R_{OC} = 1.297$, $R_{CC'} = 1.447$	
		$A_{HOC} = 110.6°$, $A_{OCC'} = 118.6°$	$A_{HOC} = 111.9°$, $A_{OCC'} = 119.3°$	$A_{HOC} = 110.6°$, $A_{OCC'} = 119.2°$	
	E	-151.7426424	-151.7842562	-151.7906869	

[a](SATTELMEYER et al., 2004), [b](ZHAO et al., 2007)

Figura 3.20 - Geometrias otimizadas para reagentes, produtos e produtos intermediários calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCCO (^{4}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus

[a](SATTELMEYER et al., 2004) e [b](ZHAO et al., 2007)

Figura 3.21 - Geometrias otimizadas para TS calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCCO (^{4}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus

A tabela 3.10 mostra as frequências vibracionais e EPZ para todas as espécies e TS do HCCO (^{4}A). Assim como para as geometrias, as frequências vibracionais calculadas em 6-311G(2d,d,p) comparadas com as respectivas referências apresentam menor diferença nos valores quando comparado com bases menores. Comparando as frequências CCO (^{3}A$''$) com (ZHAO et al., 2007) observamos uma diferença de (3.4, 4.8, 5.9) cm^{-1}. Para trans e cis-HCCO as frequências diferem com (SATTELMEYER et al., 2004) em (18, 51, 20, 39, 37, 17) cm^{-1} e (1.3, 35, 23, 34, 32, 42) cm^{-1}.

Tabela 3.10 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ (kcal mol^{-1}) para todas as espécies e TS do HCCO (^{4}A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)	Referência
CCO (^{3}A″)	ν_i		367.6, 1107.8, 2040.9	367.6, 1107.8, 2040.9	371, 1103, 2035[b]
	EPZ		5.02	5.02	
HC_2O (C_1) (^{4}A)	ν_i	757.5, 934.6, 1034.8	744.1, 926.6, 1023.4	744.6, 921.5, 1013.6	
		1063.3, 1377.6, 3101.3	1057.2, 1368.1, 3084.9	1053.1, 1367.4, 3083.5	
	EPZ	11.82	11.72	11.69	
HC_2O (C_S) (^{4}A″)	ν_i	585.2, 899.2, 1005.5	585.1, 896.8, 981.1	583.5, 900.2, 978.9	
		1289.2, 1650.1, 2960.6	1277.6, 1645.0, 2930.9	1259.1, 1642.4, 2921.3	
	EPZ	11.99	11.88	11.84	
trans − HCCO (^{4}A″)	ν_i	484.6, 539.5, 837.9	488.3, 533.8, 823.0	488.5, 532.7, 810.5	470, 481, 831[a]
		1155.0, 1679.4, 3272.4	1138.4, 1675.0, 3246.9	1135.4, 1675.1, 3246.1	1096, 1713, 3264
	EPZ	11.39	11.30	11.27	
cis − HCCO (^{4}A″)	ν_i	475.3, 717.5, 940.5	477.5, 711.0, 931.6	477.3, 709.1, 918.2	476, 674, 942[a]
		1144.1, 1748.4, 3134.0	1130.3, 1741.3, 3104.6	1129.1, 1739.9, 3102.1	1095, 1772, 3145
	EPZ	11.66	11.57	11.54	
trans − HOCC (^{4}A″)	ν_i	500.0, 511.5, 1002.1	505.0, 522.7, 1003.8	505.5, 508.3, 1000.2	
		1193.4, 1300.4, 3651.6	1196.0, 1299.4, 3685.0	1184.6, 1298.8, 3719.3	
	EPZ	11.66	11.73	11.74	
cis − HOCC (^{4}A″)	ν_i	501.5, 635.7, 1029.4	505.8, 641.3, 1029.7	501.9, 628.7, 1025.2	
		1170.6, 1313.2, 3342.7	1172.6, 1315.7, 3367.6	1163.4, 1315.1, 3416.1	
	EPZ	11.42	11.48	11.51	
$TS1$ (^4A)	ν_i	1717.8i, 823.2, 1012.3		1764.2i, 818.1, 987.6	
		1161.4, 1400.5, 2955.4		1140.6, 1390.7, 2940.4	
	EPZ	10.51		10.40	
$TS2$ (^4A)	ν_i	790.9i, 172.3, 526.3	796.3i, 119.4, 524.0	775.5i, 82.5, 529.1	
		1100.3, 1697.2, 3371.9	1084.8, 1690.5, 3330.2	1089.2, 1681.9, 3352.1	
	EPZ	9.81	9.64	9.62	
$TS3$ (^4A)	ν_i	1110.2i, 239.8, 274.6	1133.4i, 275.0, 347.0	1110.3i, 278.9, 383.3	
		527.2, 1870.6, 2399.7	520.3, 1886.9, 2472.6	542.9, 1881.3, 2472.8	
	EPZ	7.59	7.86	7.94	
$TS4$ (^4A)	ν_i	999.6i, 444.3, 557.7	1046.6i, 464.3, 570.2	1009.2i, 458.9, 564.8	
		608.4, 1082.0, 1859.0	633.3, 1074.8, 1852.4	621.1, 1075.7, 1858.1	
	EPZ	6.50	6.56	6.54	
$TS5$ (^4A)	ν_i	2013.7i, 443.5, 510.8	2046.9i, 439.0, 514.5	1993.1i, 441.9, 514.7	
		1063.9, 1363.6, 2043.3	1050.6, 1370.2, 1946.3	1053.1, 1365.5, 2069.0	
	EPZ	7.75	7.60	7.78	
$TS6$ (^4A)	ν_i	559.7i, 505.5, 957.8	569.3i, 510.9, 957.2	554.1i, 512.2, 946.6	
		1057.6, 1276.9, 3633.8	1054.3, 1279.1, 3660.1	1054.7, 1280.3, 3701.0	
	EPZ	10.62	10.66	10.71	
$TS7$ (^4A)	ν_i	1723.1i, 341.6, 536.8	1726.1i, 369.4, 546.0	1708.9i, 353.5, 531.8	
		799.0, 1119.3, 1754.7	806.6, 1108.6, 1747.4	782.9, 1105.4, 1770.9	
	EPZ	6.50	6.54	6.49	
$TS8$ (^4A)	ν_i	828.6i, 368.0, 805.0	656.6i, 300.9, 801.2	664.2i, 304.8, 791.0	
		1051.5, 1534.9, 2848.1	1052.5, 1552.5, 2815.5	1041.2, 1549.6, 2810.8	
	EPZ	9.44	9.32	9.28	
$TS9$ (^4A)	ν_i	1654.7i, 878.3, 1030.3	1643.6i, 875.3, 1019.9	1655.5i, 872.8, 1005.6	
		1168.1, 1420.9, 2996.4	1149.7, 1411.0, 2984.3	1146.5, 1409.8, 2979.1	
	EPZ	10.71	10.63	10.59	
$TS10$ (^4A)	ν_i	1783.0i, 703.9, 918.0		1773.3i, 722.8, 920.0	
		1096.4, 1350.7, 1712.7		1087.8, 1352.5, 1766.4	
	EPZ	8.26		8.36	

[a](SATTELMEYER et al., 2004), [b](ZHAO et al., 2007)

O cálculo de IRC (SCHLEGEL, 1989) para o estado quadrupleto é mostrado na figura 3.22(a)-(j). A figura 3.22(a) mostra a quebra da ligação CO com o aumento da distância R_{CO} enquanto a distância $R_{CC'}$ é mantida quase constante; o ângulo de

diedro A_{HCCO} varia de $100 - 180°$ e $A_{CC'O}$ tem um aumento de até 50°. Figura 3.22(b) mostra a transição da molécula da geometria trans para cis, logo as variações de distância R_{CH} e $R_{CC'}$ são mantidas quase constantes, assim como o ângulo $A_{CC'O}$, e o ângulo $A_{HCC'}$ tem um pico de 180° perto da estrutura de transição. Na figura 3.22(c) vemos o hidrogênio trocar de carbono pela formação da ligação C′H devido a diminuição da distância $R_{C'H}$ enquanto a distância $R_{CC'}$ aumenta até certo ponto e depois volta a diminuir aproximando CC′; o ângulo $A_{HCC'}$ é mantido quase constante enquanto $A_{HC'O}$ tem um pico de 180° próximo à estrutura de transição. A figura 3.22(d) mostra a formação do produto $CCO + H$ pela quebra de ligação dos átomos CH devido ao aumento da distância R_{CH} enquanto a distância $R_{CC'}$ é mantida quase constante; os ângulos A_{HCO} e $A_{C'CO}$ diminui e aumenta em torno de 40° e 45° respectivamente. Figura 3.22(e) mostra a quebra de ligação CH pela aumento da distância R_{CH} e formação da ligação HO pela diminuição da distância R_{HO}; o ângulo A_{HCO} tem uma variação de até 80° enquanto $A_{HCC'}$ tem um pico de 180° próximo à estrutura de transição. A 3.22(f) mostra a transição da molécula da geometria *trans* para *cis*, logo as distâncias e ângulos são mantidos quase constantes, exceto pelo ângulo de diedro A_{HOCC} que tem uma variação total de $180 - 0°$. Na figura 3.22(g) temos a formação do produto $CCO+H$, logo a distância R_{HO} aumenta até quebrar a ligação do hidrogênio com o resto da molécula enquanto a distância $R_{CC'}$ é mantida quase constante; o ângulo $A_{OCC'}$ aumenta até 180° tornando OCC′ planar, e o ângulo A_{HOC} varia em torno de 20°. A figura 3.22(h) mostra a transição do radical ketenyl de uma geometria não planar para planar, logo o ângulo de diedro A_{HCCO} aumenta até 180° enquanto $A_{C'CO}$ e A_{HCO} são mantidos quase constantes; a distância $R_{C'O}$ aumenta mas sem quebrar a ligação correspondente e $R_{CC'}$ tem um pico na estrutura de transição e depois volta a aproximar os átomos CC′. Figura 3.22(i) mostra a quebra da ligação CO com o aumento da distância R_{CO} enquanto a distância $R_{CC'}$ é mantida quase constante; o ângulo de diedro A_{HCCO} varia de $100 - 0°$ tornando a molécula planar e $A_{CC'O}$ aumenta em torno de 40°. Já a figura 3.22(j) mostra a transição do átomo de hidrogênio quebrando a ligação com o carbono e ligando com o oxigênio, como podemos observar pelas distâncias R_{CH} e R_{HO} aumentando e diminuindo, respectivamente; enquanto o ângulo $A_{HCC'}$ diminui em torno de 55° e $A_{HOC'}$ aumenta cerca de 40°.

Figura 3.22 - Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para o HCCO (^{4}A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3, **(d)** para TS4, **(e)** é o IRC para a TS5, **(f)** para TS6, **(g)** para TS7, **(h)** para TS8, **(i)** para TS9 e **(j)** para TS10

3.2.2.2 Taxa de reação

As taxas para os oito caminhos de reação foram calculadas usando condição de estado estacionário, definidas por:

$$k_{PW1} = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{k_2 k_3 k_4 + k_{-1}(k_3 k_4 + k_{-2}(k_{-3} + k_4))} \tag{3.16}$$

$$k_{PW2} = \frac{k_1 k_2 k_3 k_5 k_6 k_7}{k_{-1}(k_{-2}(k_{-3}(k_{-5}(k_{-6} + k_7) + k_6 k_7) + k_5 k_6 k_7) + k_3 k_5 k_6 k_7) + k_2 k_3 k_5 k_6 k_7} \tag{3.17}$$

$$k_{PW3} = \frac{k_4 k_8}{k_4 + k_{-8}} \tag{3.18}$$

$$k_{PW4} = \frac{k_5 k_6 k_7 k_8}{k_5 k_6 k_7 + k_{-8}(k_6 k_7 + k_{-5}(k_{-6} + k_7))} \tag{3.19}$$

$$k_{PW5} = \frac{k_1 k_2 k_7 k_{10}}{k_2 k_7 k_{10} + k_{-1}(k_7 k_{10} + k_{-2}(k_7 - k_{-10}))} \tag{3.20}$$

$$k_{PW6} = \frac{k_3 k_4 k_9}{k_3 k_4 + k_{-9}(k_{-3} + k_4)} \tag{3.21}$$

$$k_{PW7} = \frac{k_3 k_5 k_6 k_7 k_9}{k_3 k_5 k_6 k_7 + k_{-9}(k_5 k_6 k_7 + k_{-3}(k_6 k_7 + k_{-5}(k_{-6} + k_7)))} \tag{3.22}$$

$$k_{PW8} = \frac{k_{10} k_7 k_9}{k_{10} k_7 + k_{-9}(k_{-10} + k_7)} \tag{3.23}$$

A taxa global para o HCCO (^{4}A) é dada por:

$$
\begin{aligned}
k_{tot} =& (k_7(k_1k_2(k_{10}(k_{-3}(k_{-5}+k_6)+k_4(k_{-5}+k_6)+k_5k_6+k_{-8}(k_{-5}+k_6))+k_3k_5k_6)+\\
& k_{10}(k_{-1}+k_2)(k_{-3}(k_{-5}+k_6)(k_8+k_9)+k_9(k_4+k_{-8})(k_{-5}+k_6)+k_5k_6(k_8+k_9))+k_5\\
& k_6(k_{-1}(k_{-2}k_8+k_3(k_8+k_9)+k_8k_{-9})+k_2k_3(k_8+k_9)+k_2k_8k_{-9})))/(k_{-1}(k_{10}\\
& (k_{-3}k_7(k_{-5}+k_6)+k_4k_7(k_{-5}+k_6)+k_4k_{-5}k_{-6}+k_5k_6k_7+k_7k_{-8}(k_{-5}+k_6)+\\
& k_{-5}k_{-6}k_{-8})+k_{-2}(k_{-3}k_7(k_{-5}+k_6)+k_{-3}k_{-5}k_{-6}+k_4k_7(k_{-5}+k_6)+k_4\\
& k_{-5}k_{-6}+k_5k_6k_7+k_7k_{-8}(k_{-5}+k_6)+k_{-5}k_{-6}k_{-8})+k_3(k_4k_7(k_{-5}+k_6)+\\
& k_4k_{-5}k_{-6}+k_5k_6k_7+k_7k_{-8}(k_{-5}+k_6)+k_{-5}k_{-6}k_{-8})+k_{-9}(k_{-3}k_7(k_{-5}+\\
& k_6)+k_{-3}k_{-5}k_{-6}+k_4k_7(k_{-5}+k_6)+k_4k_{-5}k_{-6}+k_5k_6k_7+k_7k_{-8}(k_{-5}+k_6)+\\
& k_{-5}k_{-6}k_{-8}))+k_2(k_{10}(k_{-3}k_7(k_{-5}+k_6)+k_4k_7(k_{-5}+k_6)+k_4k_{-5}k_{-6}+\\
& k_5k_6k_7+k_7k_{-8}(k_{-5}+k_6)+k_{-5}k_{-6}k_{-8})+k_3(k_4k_7(k_{-5}+k_6)+k_4k_{-5}k_{-6}+\\
& k_5k_6k_7+k_7k_{-8}(k_{-5}+k_6)+k_{-5}k_{-6}k_{-8})+k_{-9}(k_{-3}k_7(k_{-5}+k_6)+k_{-3}\\
& k_{-5}k_{-6}+k_4k_7(k_{-5}+k_6)+k_4k_{-5}k_{-6}+k_5k_6k_7+k_7k_{-8}(k_{-5}+k_6)+k_{-5}k_{-6}\\
& k_{-8}))+k_{-10}(k_{-1}(k_{-2}(k_{-3}(k_{-5}+k_6)+k_4(k_{-5}+k_6)+k_5k_6+k_{-8}(k_{-5}+k_6))+\\
& k_3(k_4+k_{-8})(k_{-5}+k_6)+k_{-9}(k_{-3}(k_{-5}+k_6)+k_4(k_{-5}+k_6)+k_5k_6+k_{-8}(k_{-5}+\\
& k_6)))+k_2k_3(k_4+k_{-8})(k_{-5}+k_6)+k_2k_{-9}(k_{-3}(k_{-5}+k_6)+k_4(k_{-5}+k_6)+k_5k_6+\\
& k_{-8}(k_{-5}+k_6))))+(k_4k_{-6}((-k_{-5}k_{-6}(k_{10}+k_3)-k_{-10}k_3(k_{-5}+k_6)-\\
& k_3k_7(k_{-5}+k_6))((k_1k_2k_3+k_{10}k_8(k_{-1}+k_2)+k_8k_{-9}(k_{-1}+k_2)+k_{-1}k_{-2}k_8+\\
& k_{-1}k_3k_8+k_{-1}k_3k_9+k_2k_3k_8+k_2k_3k_9)(k_{10}k_{-6}(k_{-3}+k_4+k_5+k_{-8})+k_{-10}\\
& k_3k_5+k_3k_5(k_{-6}+k_7))+k_{10}k_8(k_3(-k_{-1}-k_2)(k_{10}k_5-k_{-3}k_{-6})-k_{-6}(k_{-3}+\\
& k_4+k_5+k_{-8})(k_{10}(k_{-1}+k_2)+k_{-1}(k_{-2}+k_3+k_{-9})+k_2(k_3+k_{-9})))))/((k_{10}k_{-6}\\
& (k_{-3}+k_4+k_5+k_{-8})+k_{-10}k_3k_5+k_3k_5(k_{-6}+k_7))(k_{-5}k_{-6}(k_{10}(k_{-1}+k_2)+\\
& k_{-1}(k_{-2}+k_3+k_{-9})+k_2(k_3+k_{-9}))+k_{-10}k_3(k_{-1}+k_2)(k_{-5}+k_6))-(-k_{-5}k_{-6}\\
& (k_{10}+k_3)-k_{-10}k_3(k_{-5}+k_6)-k_3k_7(k_{-5}+k_6))(k_3(-k_{-1}-k_2)(k_{10}k_5-k_{-3}k_{-6})-\\
& k_{-6}(k_{-3}+k_4+k_5+k_{-8})(k_{10}(k_{-1}+k_2)+k_{-1}(k_{-2}+k_3+k_{-9})+k_2(k_3+k_{-9}))))+\\
& k_{10}k_8)/(k_{10}k_{-6}(k_{-3}+k_4+k_5+k_{-8})+k_{-10}k_3k_5+k_3k_5(k_{-6}+k_7)) \qquad (3.24)
\end{aligned}
$$

A figura 3.23 compara a taxa do HCCO (^{4}A) dos caminhos de reação (PW1−PW8) e a taxa total com tunelamento SCT. A taxa de ramificação para o estado quadrupleto foi calculado como mostra a figura 3.24, para altas temperaturas PW3 tem mais chances de ocorrer com até 34%, enquanto em baixas temperaturas PW6 e PW8 ocorrem com uma probabilidade de até 32%, PW1 e PW5 oscilam entre $10-19\%$

para altas e baixas temperaturas, respectivamente, PW2 varia entre $19 - 0\%$, PW4 tem uma variação entre $9 - 0\%$ e PW7 tem a menor chance de ocorrer variando de $6 - 0\%$. A taxa de reação total é representada na forma de Arrhenius usando tunelamento SCT, como:

$$k_{tot}(s^{-1}) = 2.96 \times 10^5 T^{-0.55} exp(-1.26 kcalmol^{-1}/RT)$$

Figura 3.23 - Taxa com SCT para os oito caminhos de reação do radical ketenyl quadrupleto

Figura 3.24 - Relação de ramificação para os oito caminhos de reação do radical ketenyl quadrupleto

3.3 Diazirine HCN_2

3.3.1 $HCN_2\,(^2A)$

3.3.1.1 SEP

Para o estado dupleto foi encontrado um caminho de reação, definido por:

$$\begin{aligned} &HNNC \rightleftarrows^{k_1}_{k_{-1}} HN_2C\,(C_1) \rightleftarrows^{k_2}_{k_{-2}} HN_2C\,(C_1) \rightleftarrows^{k_3}_{k_{-3}} HNCN \rightleftarrows^{k_4}_{k_{-4}} \\ &HCN_2\,(C_{2v}) \rightleftarrows^{k_5}_{k_{-5}} HCN_2\,(C_1) \rightarrow^{k_6} CH + N_2 \end{aligned} \tag{3.25}$$

A figura 3.25 apresenta a superfície de energia potencial para $HCN_2\,(^2A)$. Temos uma barreira de energia inicial de $82.1\,kcalmol^{-1}$ para atravessar a TS1 e formar $HN_2C\,(C_1)$ com calor de formação de $29.7\,kcalmol^{-1}$ ($30.2\,kcalmol^{-1}$ (TENG et al., 2013) CCSD(T)/CBS//B3LYP/6-311++G(3df,2p)), em seguida temos uma reação de troca do $HN_2C\,(C_1)$ com uma barreira de $17.7\,kcalmol^{-1}$ para passar pela TS2, para TS3 temos uma barreira de $5.2\,kcalmol^{-1}$ ($5.6\,kcalmol^{-1}$ (TENG et al., 2013)) para formar HNCN com calor de formação de $-41.4\,kcalmol^{-1}$ ($-39.4\,kcalmol^{-1}$ (TENG et al., 2013)), para atravessar a TS4 e formar $HCN_2\,(C_{2v})$ com ener-

gia de $-1.5\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($0.4\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (TENG et al., 2013)) temos uma barreira de $100.8\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($74.2\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (TENG et al., 2013)), para TS5 temos que atravessar uma barreira de $18.7\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($18.3\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (TENG et al., 2013)) e formar HCN_2 (C_1) com calor de formação de $15.5\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($15.6\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (TENG et al., 2013)), e por último para formar o produto $CH + N_2$ com entalpia de formação de $25.0\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($24.1\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (TENG et al., 2013)) temos a TS6 com barreira de $18.0\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ ($19.2\,\mathrm{kcalmol^{-1}}$ (TENG et al., 2013)).

Figura 3.25 - SEP para diazirine do HCN_2 (^2A)

A tabela 3.11 compara as geometrias otimizadas e energias para cada espécie do HCN_2 (^2A) nas três bases descritas. Comparando a geometria calculada do CH com (TENG et al., 2013) observamos que a base 6-311G(d) se aproxima melhor diferindo em 0.005 Å. Para N_2 a maior base difere menos de (TENG et al., 2013) em 0.004 Å. HCN comparado com (TENG et al., 2013) difere em 0.011 e 0.001 Å para R_{HC} e R_{CN} na base 6-311G(d). As distâncias de HNNC com a base 6-311G(d) diferem de (TENG et al., 2013) em (0.001, 0.004 e 0.005) Å para R_{HN}, R_{NN} e R_{NC}, respectivamente, os ângulos A_{HNN} e A_{NNC} diferem em 0.3° e 0.1°. Para HNCN a maior base melhor aproxima de (TENG et al., 2013) diferindo em (0.001, 0.004 e 0.001) Å para R_{HN}, R_{NC} e R_{CN}, respectivamente, os ângulos A_{HNC} e R_{NCN} diferem em 1.2° e 0.2°. Para HCN_2 (C_{2v}), 6-311G(2d,d,p) difere em 0.001 e 0.004 Å e 0.1° para as distâncias R_{HC},

R_{NC} e o ângulo A_{HCN} comparado com (TENG et al., 2013). HCN_2 (C_1) (^2A) também tem valores mais próximos de (TENG et al., 2013) com a base 6-311G(2d,d,p), onde as distâncias R_{CH}, R_{CN} e $R_{CN'}$ diferem em (0.002, 0.005 e 0.003) Å, e os ângulos A_{HCN} e $A_{HCN'}$ diferem em 0.5° ambos. Para HN_2C (C_1) (^2A) (TENG et al., 2013) difere em 0.003 e 0.002 Å e 0.1° para R_{CN}, R_{NN} e A_{CNN}, respectivamente, quando comparados com calculos na maior base.

As estruturas de transição também são comparadas com referências e a base 6-311G(2d,d,p), como mostra a figura 3.26 para o estado dupleto. A TS3 (^2A) é comparada com (MOSKALEVA et al., 2000) onde as distâncias R_{NC} e $R_{N'C}$ diferem em 0.085 e 0.043 Å. TS4 (^2A) difere em suas distâncias com (TENG et al., 2013) em (0.038, 0.012 e 0.34) Å para R_{CH}, R_{CN} e $R_{CN'}$, respectivamente. A TS5 (^2A) também compara distâncias e ângulos com (TENG et al., 2013), onde as distâncias diferem em (0.002, 0.008 e 0.005) Å para R_{CH}, $R_{NN'}$ e R_{NC}, e 0.2° para as ambos ângulos A_{HCN} e $R_{NCN'}$. TS6 (^2A) difere com (TENG et al., 2013) em (0.002, 0.016 e 0.007) Å para R_{CH}, R_{CN} e R_{NN}, e 0.2° para $A_{N'NC}$. A figura 3.26 mostra todas espécies calculadas para o diazirine no estado dupleto.

Tabela 3.11 - Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do HCN_2 (^2A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)	Referência
CH ($X^2\Pi$)		$R_{CH} = 1.133$	$R_{CH} = 1.127$	$R_{CH} = 1.128$	$R_{CH} = 1.122^a$
	E	-38.4791627	-38.4902982	-38.4919773	
N_2 ($X^1\Sigma_g$)		$R_{NN} = 1.105$	$R_{NN} = 1.095$	$R_{NN} = 1.095$	$R_{NN} = 1.091^a$
	E	-109.5241291	-109.5559301	-109.5559301	
HNNC (^2A)		$R_{HN} = 1.033$, $R_{NN'} = 1.295$, $R_{NC} = 1.200$	$R_{HN} = 1.029$, $R_{NN'} = 1.291$, $R_{NC} = 1.193$	$R_{HN} = 1.030$, $R_{NN'} = 1.291$, $R_{NC} = 1.193$	$R_{HN} = 1.028$, $R_{NN'} = 1.287$, $R_{NC} = 1.188^a$
		$A_{HNN'} = 106.7°$, $A_{NN'C} = 171.5°$	$A_{HNN'} = 107.0°$, $A_{NN'C} = 171.4°$	$A_{HNN'} = 106.6°$, $A_{NN'C} = 171.5°$	$A_{HNN'} = 107.3°$, $A_{NN'C} = 171.5°$
	E	-148.063967	-148.1030771	-148.1064056	
HNCN ($^2A''$)		$R_{HN} = 1.025$, $R_{NC} = 1.280$, $R_{CN'} = 1.198$	$R_{HN} = 1.022$, $R_{NC} = 1.274$, $R_{CN'} = 1.189$	$R_{HN} = 1.022$, $R_{NC} = 1.273$, $R_{CN'} = 1.189$	$R_{HN} = 1.021$, $R_{NC} = 1.269$, $R_{CN'} = 1.188^a$
		$A_{HNC} = 112.5°$, $A_{NCN'} = 173.8°$	$A_{HNC} = 113.2°$, $A_{NCN'} = 174.2°$	$A_{HNC} = 112.6°$, $A_{NCN'} = 174.4°$	$A_{HNC} = 113.6°$, $A_{NCN'} = 174.4°$
	E	-148.1272424	-148.1671874	-148.1709374	
HCN_2 (C_{2v}) ($^2A2$)		$R_{CH} = 1.086$, $R_{CN} = 1.305$	$R_{CH} = 1.084$, $R_{CN} = 1.300$	$R_{CH} = 1.083$, $R_{CN} = 1.301$	$R_{CH} = 1.082$, $R_{CN} = 1.297^a$
		$A_{HCN} = 142.7°$	$A_{HCN} = 142.6°$	$A_{HCN} = 142.7°$	$A_{HCN} = 142.8°$
	E	-148.0634411	-148.097378	-148.0997914	
HCN_2 (C_1) (^2A)		$R_{CH} = 1.090$, $R_{CN} = 1.432$, $R_{CN'} = 1.431$	$R_{CH} = 1.089$, $R_{CN} = 1.429$, $R_{CN'} = 1.429$	$R_{CH} = 1.088$, $R_{CN} = 1.430$, $R_{CN'} = 1.429$	$R_{CH} = 1.086$, $R_{CN} = 1.425$, $R_{CN'} = 1.426^a$
		$A_{HCN} = 125.3°$, $A_{HCN'} = 125.3°$, $A_{NHCN'} = 65.0°$	$A_{HCN} = 125.2°$, $A_{HCN'} = 125.2°$, $A_{NHCN'} = 64.6°$	$A_{HCN} = 125.8°$, $A_{HCN'} = 125.8°$, $A_{NHCN'} = 65.1°$	$A_{HCN} = 126.3°$, $A_{HCN'} = 125.3°$
	E	-148.0372617	-148.0712747	-148.0733366	
HN_2C (C_1) (^2A)		$R_{CH} = 2.259$, $R_{CN} = 1.350$, $R_{NN'} = 1.390$	$R_{CH} = 2.250$, $R_{CN} = 1.342$, $R_{NN'} = 1.389$	$R_{CH} = 2.252$, $R_{CN} = 1.341$, $R_{NN'} = 1.389$	$R_{CN} = 1.338$, $R_{NN'} = 1.387^a$
		$A_{HCN} = 66.9°$, $A_{CNN'} = 62.4°$, $A_{HCNN'} = 19.6°$	$A_{HCN} = 67.5°$, $A_{CNN'} = 62.4°$, $A_{HCNN'} = 19.4°$	$A_{HCN} = 67.6°$, $A_{CNN'} = 62.4°$, $A_{HCNN'} = 19.3°$	$A_{CNN'} = 62.3°$
	E	-148.0119991	-148.0492312	-148.0524444	

[a] (TENG et al., 2013)

Figura 3.26 - Geometrias otimizadas para espécies calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCN_2 (^2A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus

[a](TENG et al., 2013) e [b](MOSKALEVA et al., 2000)

A tabela 3.12 mostra as frequências vibracionais e EPZ para todas as espécies e TS do HCN_2 (^{2}A). Comparando CH com a referência (MOSKALEVA et al., 2000), a maior base representa melhor a frequência diferindo em 0.3 cm^{-1}, enquanto para EPZ a base 6-311G(d) difere em 0.02 kcal mol^{-1} com (IRIKURA, 2007). Para N_2 a frequência na maior base é igual a (MOSKALEVA et al., 2000) e EPZ difere em 0.12 kcal mol^{-1} com (IRIKURA, 2007). HNNC tem frequências na base 6-311G(2d,d,p) mais próximas da ref.(HARDING et al., 2008) que diferenciam em (39, 5, 27, 9, 59,73) cm^{-1}. HNCN é comparado com (HARDING et al., 2008) e a base 6-311G(2d,d,p) para as frequências, diferenciando em (23, 34, 8, 12, 56, 38) cm^{-1}. Para HCN_2 (C_{2v}) e HCN_2 (C_1) (^{2}A) a menor base se aproxima melhor de (HARDING et al., 2008) diferenciando em (94, 35, 13, 24, 54, 45) cm^{-1} e (16, 7, 22, 28, 105, 54) cm^{-1}. Para HN_2C (C_1) (^{2}A) a menor base (6-31G(d)) também se aproxima melhor da ref.(HARDING et al., 2008) diferenciando em (42, 36, 33, 17, 6, 90) cm^{-1}.

Para as estruturas de transição do diazirine dupleto as frequências da base 6-311G(2d,d,p) se aproximam melhor de (HARDING et al., 2008) para TS3 (^{2}A) e (MOSKALEVA et al., 2000) para TS5 (^{2}A) e TS6 (^{2}A), diferenciando em (95i, 140, 165, 29, 39, 113) cm^{-1}, (0.7i, 0.1, 0.2, 0.1, 0.3, 1.1) cm^{-1} e (0.1i, 1.3, 0.4, 0.1, 0.1, 9.6) cm^{-1}, respectivamente.

Tabela 3.12 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ ($kcal\ mol^{-1}$) para todas as espécies e TS do HCN_2 (^2A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)	Referência
CH ($X^2\Pi$)	ν_i	2801.7	2812.9	2803.7	2804[a]
	EPZ	4.00	4.02	4.00	4.08[b]
N_2 ($X^1\Sigma_q$)	ν_i	2457.1	2447.0	2447.0	2447[a]
	EPZ	3.51	3.49	3.49	3.37[b]
HNNC (^2A)	ν_i	352.1, 353.3, 1093.2	355.8, 358.3, 1083.3	356.5, 358.1, 1084.4	317, 363, 1111[c]
		1382.1, 2005.5, 3324.9	1374.8, 1990.7, 3343.7	1359.4, 1990.7, 3343.9	1368, 1931, 3417
	EPZ	12.16	12.16	12.14	
HNCN ($^2A''$)	ν_i	451.8, 466.1, 1078.9	472.3, 489.9, 1078.7	470.7, 489.0, 1064.2	447, 455, 1072[c]
		1201.5, 1926.7, 3450.0	1196.4, 1919.5, 3463.2	1198.7, 1918.4, 3467.4	1186, 1862, 3505
	EPZ	12.25	12.32	12.30	
HCN_2 (C_{2v}) ($^2A2$)	ν_i	719.3, 856.0, 915.9	716.4, 837.2, 912.3	718.7, 837.1, 925.8	625, 891, 902[c]
		1201.9, 1642.3, 3241.3	1191.3, 1637.5, 3208.2	1192.2, 1635.3, 3207.7	1225, 1588, 3286
	EPZ	12.26	12.15	12.17	
HCN_2 (C_1) (^2A)	ν_i	650.6, 946.4, 1072.4	643.9, 936.8, 1066.1	637.1, 935.1, 1047.1	666, 953, 1050[c]
		1130.3, 1651.0, 3132.9	1116.5, 1648.6, 3104.4	1114.5, 1647.5, 3108.0	1102, 1546, 3186
	EPZ	12.27	12.17	12.13	
HN_2C (C_1) (^2A)	ν_i	534.7, 822.5, 1036.9	540.9, 825.0, 1035.1	535.0, 806.9, 1024.7	492, 786, 1003[c]
		1047.3, 1476.7, 3447.6	1043.2, 1481.8, 3464.2	1033.6, 1481.7, 3456.1	1064, 1482, 3537
	EPZ	11.95	11.99	11.92	
$TS1$ (^2A)	ν_i	1524.1i, 340.1, 471.0	1546.2i, 343.4, 479.9	1375.8i, 344.7, 447.3	
		826.3, 1539.2, 2633.9	809.1, 1532.7, 2598.0	819.6, 1514.2, 2741.0	
	EPZ	8.30	8.23	8.38	
$TS2$ (^2A)	ν_i	1342.6i, 790.9, 870.2	1370.1i, 782.1, 871.5	1297.8i, 786.7, 854.4	
		910.5, 1438.5, 2233.0	899.5, 1439.1, 2212.8	902.8, 1439.6, 2280.0	
	EPZ	8.92	8.87	8.95	
$TS3$ (^2A)	ν_i	721.7i, 474.5, 663.0	693.7i, 457.5, 629.3	679.8i, 418.3, 633.2	584i, 278, 798[c]
		1211.2, 1707.1, 3369.1	1208.9, 1718.7, 3383.4	1172.9, 1719.3, 3380.1	1202, 1680, 3267
	EPZ	10.61	10.57	10.47	
$TS4$ (^2A)	ν_i	1141.1i, 975.7, 1013.5	1153.2i, 966.3, 1029.8	1158.0i, 948.8, 1036.6	
		1271.5, 1349.5, 2814.8	1259.9, 1321.8, 2780.0	1259.3, 1319.3, 2771.8	
	EPZ	10.61	10.51	10.48	
$TS5$ (^2A)	ν_i	976.3i, 823.9, 925.2	975.1i, 810.1, 916.2	962.7i, 814.9, 914.8	962i, 815, 915[a]
		1096.9, 1583.9, 3219.8	1085.6, 1579.5, 3187.1	1080.9, 1578.7, 3192.1	1081, 1579, 3191
	EPZ	10.93	10.83	10.83	
$TS6$ (^2A)	ν_i	288.5i, 285.3, 648.7	345.8i, 299.8, 591.8	346.1i, 299.7, 600.4	346i, 301, 600[a]
		1000.0, 1845.6, 3017.3	1066.7, 1907.8, 3011.8	1037.1, 1900.1, 3009.6	1037, 1900, 3000
	EPZ	9.71	9.83	9.78	

[a](MOSKALEVA et al., 2000), [b](IRIKURA, 2007), [c](HARDING et al., 2008)

O cálculo de IRC (SCHLEGEL, 1989) para o diazirine dupleto é mostrado na figura 3.27(a)-(f). A figura 3.27(a) mostra o átomo de hidrogênio trocando a ligação de um nitrogênio para outro, como podemos observar pela quebra da ligação HN′ e formação da HN pelo aumento da distância $R_{HN'}$ e diminuição da R_{HN}, respectivamente; o ângulo $A_{N'NH}$ tem uma variação de até 70° e $A_{N'NC}$ varia em torno de 30°. Na figura 3.27(b) vemos uma estrutura de transição de troca, onde o átomo de hidrogênio troca a ligação de um nitrogênio com o outro, logo as distâncias $R_{HN'}$ e R_{HN} variam igualmente em sentidos opostos; os ângulos A_{HCN} e $A_{HN'C}$ variam diminuindo em até 25°. Figura 3.27(c) mostra a quebra da ligação NN′ pelo aumento

da distância $R_{NN'}$ enquanto a distância $R_{CN'}$ varia pouco mantendo a ligação CN′; o ângulo de diedro A_{HCNN} varia pouco em torno de 30° assim como o ângulo $A_{NCN'}$. Na figura 3.27(d) vemos a quebra da ligação HN′ pelo aumento da distância $R_{HN'}$ e consequentemente formando a ligação CH pela diminuição da distância R_{CH}; o ângulo $A_{NCN'}$ diminui até 65° aproximando os átomos NN' enquanto o ângulo $A_{HN'C}$ se mantém quase constante. A figura 3.27(e) mostra as distâncias quase constantes como podemos ver pela distância R_{CH}; os ângulos $A_{HCN'}$ e $A_{NCN'}$ também variam pouco em torno de 15° enquanto o de diedro A_{HCNN} varia de $0 - 60°$. Figura 3.27(f) mostra a formação do produto $CH+N_2$ pela quebra das ligações CN e CN', podemos observar isso pelo aumento das distâncias R_{CN} e $R_{CN'}$; o ângulo $A_{CNN'}$ varia até 20° enquanto o de diedro A_{HCNN} varia de $111 - 0°$.

Figura 3.27 - Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para o HCN_2 (^2A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3, **(d)** para TS4, **(e)** para TS5 e **(f)** para TS6

3.3.1.2 Taxa de reação

A taxa global usando a condição de estado estacionário, é dada pela equação:

$$k_{tot} = \frac{k_1 k_3 k_4 k_5 k_6}{k_{-3}k_{-4}k_{-5}(k_{-1}+k_2-k_{-2}) + k_6(k_{-3}k_{-4}(k_{-1}+k_2-k_{-2}) + k_5(k_{-3}(k_{-1}+k_2-k_{-2}) + k_4(k_{-1}+k_2-k_{-2}+k_3)))} \tag{3.26}$$

A taxa de reação para o diazirine dupleto é apresentada na figura 3.28. A taxa de reação total é representada na forma de Arrhenius usando tunelamento SCT, como:

$$k_{tot}(s^{-1}) = -7.15 \times 10^{40} T^{-38.59} \exp(-242.53 kcalmol^{-1}/RT)$$

Figura 3.28 - Taxa para o HCN_2 (^2A)

3.3.2 HCN_2 (^4A)

3.3.2.1 SEP

Para o estado quadrupleto foram encontrados seis caminhos de reação, com a dissociação do diazirine em NCN + H, HCN + N, HNC + N e CN_2 + H, descritos por:

$$\mathrm{HCN_2\,(C_S)} \rightleftarrows^{k_1}_{k_{-1}} \mathrm{HCN_2\,(C_1)} \rightleftarrows^{k_2}_{k_{-2}} \mathrm{trans-HCNN} \rightleftarrows^{k_3}_{k_{-3}} \mathrm{HN_2C\,(C_S)} \rightleftarrows^{k_4}_{k_{-4}}$$
$$\mathrm{HN_2C\,(C_S)} \rightleftarrows^{k_5}_{k_{-5}} \mathrm{trans-HNNC} \rightleftarrows^{k_6}_{k_{-6}} \mathrm{cis-HNNC} \rightarrow^{k_7} \mathrm{CN_2 + H} \qquad \text{(PW1)}$$
$$\mathrm{HCN_2\,(C_S)} \rightleftarrows^{k_1}_{k_{-1}} \mathrm{HCN_2\,(C_1)} \rightleftarrows^{k_2}_{k_{-2}} \mathrm{trans-HCNN} \rightleftarrows^{k_3}_{k_{-3}} \mathrm{HN_2C\,(C_S)} \rightleftarrows^{k_4}_{k_{-4}}$$
$$\mathrm{HN_2C\,(C_S)} \rightarrow^{k_8} \mathrm{HNC + N} \qquad \text{(PW2)}$$
$$\mathrm{HCN_2\,(C_S)} \rightleftarrows^{k_1}_{k_{-1}} \mathrm{HCN_2\,(C_1)} \rightleftarrows^{k_2}_{k_{-2}} \mathrm{trans-HCNN} \rightarrow^{k_9} \mathrm{HCN + N} \qquad \text{(PW3)}$$
$$\mathrm{HCN_2\,(C_S)} \rightleftarrows^{k_1}_{k_{-1}} \mathrm{HCN_2\,(C_1)} \rightarrow^{k_{10}} \mathrm{HN_2C\,(C_1)} \qquad \text{(PW4)}$$
$$\mathrm{HCN_2\,(C_S)} \rightleftarrows^{k_{11}}_{k_{-11}} \mathrm{trans-HNCN} \rightleftarrows^{k_{12}}_{k_{-12}} \mathrm{cis-HNCN} \rightleftarrows^{k_{13}}_{k_{-13}}$$
$$\mathrm{cis-HNCN} \rightarrow^{k_{14}} \mathrm{NCN + H} \qquad \text{(PW5)}$$
$$\mathrm{HCN_2\,(C_S)} \rightarrow^{k_{15}} \mathrm{HCN + N} \qquad \text{(PW6)}$$

Na figura 3.29 temos as barreiras de energia para quinze estruturas de transição, totalizando seis caminhos de reação e formando cinco produtos diferentes: $HN_2C\,(C_1)$, $CN_2 + H$, $HNC + N$, $NCN + H$ e $HCN + N$ à partir do reagente $HCN_2\,(C_S)$. Para o PW1 temos uma barreira de energia de 81.1 $kcalmol^{-1}$ para atravessar TS1 e formar $HCN_2\,(C_1)$ com calor de formação de 59.1 $kcalmol^{-1}$, para atravessar a TS2 temos uma barreira de 5.2 $kcalmol^{-1}$ e formar trans-HCNN com energia de 17.2 $kcalmol^{-1}$, em seguida temos uma TS3 com barreira de 69.9 $kcalmol^{-1}$ para formar $HN_2C\,(C_S)$ com energia de 51.6 $kcalmol^{-1}$, depois temos uma reação de troca do $HN_2C\,(C_S)$ com uma barreira de 58.6 $kcalmol^{-1}$ para passar pela TS4, para TS5 temos que atravessar uma barreira de 46.9 $kcalmol^{-1}$ e formar trans-HNNC com calor de formação de 61.4 $kcalmol^{-1}$, para formar cis-HNNC com energia de 58.7 $kcalmol^{-1}$ temos que atravessar a TS6 com barreira de 6.0 $kcalmol^{-1}$, e por último para formar o produto $CN_2 + H$ com calor de formação de 50.7 $kcalmol^{-1}$ temos uma barreira de 20.2 $kcalmol^{-1}$ para atravessar a TS7. Para o PW2 temos um caminho de reação semelhante ao PW1 até $HN_2C\,(C_S)$, logo após temos a formação do produto $HNC + N$ com calor de formação de 20.8 $kcalmol^{-1}$ (17.7 $kcalmol^{-1}$ (TENG et al., 2013)) e uma barreira de 5.7 $kcalmol^{-1}$ na TS8. PW3 é semelhante ao PW2 até trans-HCNN, depois temos a formação do produto $HCN + N$ com calor de formação de 5.1 $kcalmol^{-1}$ (4.1 $kcalmol^{-1}$ (TENG et al., 2013)) e uma barreira na TS9 de 20.3 $kcalmol^{-1}$. PW4 é semelhante ao PW3 até $HCN_2\,(C_1)$, depois temos a formação do produto $HN_2C\,(C_1)$ com calor de formação de 80.5 $kcalmol^{-1}$ e barreira de 53.4 $kcalmol^{-1}$ para atravessar a TS10. PW5 começa à partir do reagente e forma trans-HNCN com calor de formação 17.1 $kcalmol^{-1}$ e barreira de 51.0 $kcalmol^{-1}$ para passar pela TS11, para TS12 temos uma barreira de 8.3 $kcalmol^{-1}$ e formação de cis-HNCN com 18.3 $kcalmol^{-1}$

(17.7 kcalmol^{-1} (TENG et al., 2013)) de calor de formação, depois temos uma reação de troca do cis-HNCN com barreira de 28.5 kcalmol^{-1} na TS13, por último temos a TS14 com barreira de 25.9 kcalmol^{-1} (26.1 kcalmol^{-1} (TENG et al., 2013)) para formar o produto NCN + H com calor de formação de 20.6 kcalmol^{-1} (21.2 kcalmol^{-1} (TENG et al., 2013)). No PW6 temos uma reação direta formando HCN + N pela TS15 com barreira de 20.8 kcalmol^{-1} (21.1 kcalmol^{-1} (TENG et al., 2013)).

Figura 3.29 - SEP para os seis caminhos de reação do HCN_2 (^{4}A)

A tabela 3.13 compara as geometrias otimizadas e energias para cada espécie do HCN_2 (^{4}A) nas três bases descritas. Para CN_2 as bases 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) apresentam valores iguais e diferem de 0.001 e 0.008 Å para R_{CN} e R_{NN} quando comparados com (BERMAN et al., 2007). Para NCN a menor base melhor se aproxima de (TENG et al., 2013) diferindo em 0.002 Å para ambas distâncias. HCN_2 (C_S) tem geometria igual nas bases 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) que diferem menos comparado com (TENG et al., 2013), as diferenças são 0.002 e 0.004 Å para R_{CH} e R_{CN}, e 0.2° para A_{HCN}. HN_2C (C_1) (^{4}A) compara (ZHAO et al., 2007) com a base 6-311G(2d,d,p), na figura 3.30 podemos ver as diferenças de distância e ângulo, diferindo em (0.014, 0.016 e 0.072) Å para R_{HN}, R_{NC} e R_{NN}, respectivamente, e 10.0° para A_{NNH}. Para

cis-HNCN a maior base melhor aproxima de (TENG et al., 2013), diferindo em 0.002 e 0.004 Å para R_{HN} e R_{CN} e 0.5° para A_{NCN}.

As estruturas de transição também são comparadas com referências e a base 6-311G(2d,d,p), como mostra a figura 3.31 para o diazirine no estado quadrupleto. TS10 (^{4}A) compara as distâncias com (TENG et al., 2013), onde temos uma diferença de (0.002, 0.01, 0.215, 0.022 e 0.137) Å para R_{NH}, R_{HC}, $R_{CN'}$, R_{NN} e R_{NC}, respectivamente. Para TS14 (^{4}A) e TS15 (^{4}A) comparamos suas geometrias calculadas em 6-311G(2d,d,p) com (ZHAO et al., 2007), para TS14 (^{4}A) suas distâncias diferem em (0.005, 0.003 e 0.005) Å para $R_{N'C}$, R_{CN} e R_{NH}, e 1.0° para o ângulo $A_{N'CN}$, e por último, a TS15 (^{4}A) difere nas distâncias em (0.015, 0.004 e 0.002) Å para $R_{N'C}$, R_{CN} e R_{CH}, e 0.9° para o ângulo A_{HCN}. A figura 3.30 mostra os reagentes, produtos e produtos intermediários para o quadrupleto enquanto a figura 3.31 mostra as TSs no mesmo estado.

Tabela 3.13 - Geometrias otimizadas (Å para distâncias e grau para ângulos) e energias (H) calculadas nas bases 6-31G(d), 6-311G(d) e 6-311G(2d,d,p) para as espécies do HCN_2 (^4A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)	Referência
HCN ($^1A'$)		$R_{HC} = 1.049$, $R_{CN} = 1.150$	$R_{HC} = 1.055$, $R_{CN} = 1.144$	$R_{HC} = 1.054$, $R_{CN} = 1.144$	$R_{HC} = 1.066$, $R_{CN} = 1.145$[a]
	E	-93.422181	-93.4489794	-93.4518913	
HNC ($^1A'$)		$R_{HN} = 0.990$, $R_{NC} = 1.176$	$R_{HN} = 0.988$, $R_{NC} = 1.167$	$R_{HN} = 0.986$, $R_{NC} = 1.164$	
		$A_{HNC} = 148.9°$	$A_{HNC} = 153.1°$	$A_{HNC} = 159.0°$	
	E	-93.392442	-93.4215118	-93.4265213	
CN_2 ($^3A''$)		$R_{CN} = 1.233$, $R_{NN'} = 1.203$	$R_{CN} = 1.230$, $R_{NN'} = 1.198$	$R_{CN} = 1.230$, $R_{NN'} = 1.198$	$R_{CN} = 1.231$, $R_{NN'} = 1.206$[b]
		$A_{CNN'} = 175.6°$	$A_{CNN'} = 179.9°$	$A_{CNN'} = 179.9°$	
	E	-147.4446392	-147.4824382	-147.4824382	
NCN ($^3A''$)		$R_{NC} = 1.225$, $R_{CN'} = 1.225$	$R_{NC} = 1.217$, $R_{CN'} = 1.217$	$R_{NC} = 1.217$, $R_{CN'} = 1.217$	$R_{NC} = 1.223$, $R_{CN'} = 1.223$[a]
		$A_{NCN'} = 171.2°$	$A_{NCN'} = 174.7°$	$A_{NCN'} = 174.7°$	
	E	-147.4909755	-147.5294142	-147.5294142	
HCN_2 (C_S) (^4A)		$R_{CH} = 1.108$, $R_{CN} = 1.317$	$R_{CH} = 1.108$, $R_{CN} = 1.312$	$R_{CH} = 1.108$, $R_{CN} = 1.312$	$R_{CH} = 1.106$, $R_{CN} = 1.308$[a]
		$A_{HCN} = 116.5°$, $A_{NCN'} = 126.9°$	$A_{HCN} = 116.4°$, $A_{NCN'} = 127.0°$	$A_{HCN} = 116.4°$, $A_{NCN'} = 126.9°$	$A_{HCN} = 116.6°$
	E	-148.0390489	-148.0738593	-148.0754651	
HCN_2 (C_1) (^4A)		$R_{CH} = 1.094$, $R_{CN} = 1.394$, $R_{NN'} = 1.318$	$R_{CH} = 1.092$, $R_{CN} = 1.392$, $R_{NN'} = 1.312$	$R_{CH} = 1.091$, $R_{CN} = 1.391$, $R_{NN'} = 1.312$	
		$A_{HCN} = 127.0°$, $A_{CNN'} = 68.5°$, $A_{HCNN'} = 102.6°$	$A_{HCN} = 126.8°$, $A_{CNN'} = 68.7°$, $A_{HCNN'} = 102.3°$	$A_{HCN} = 127.5°$, $A_{CNN'} = 68.8°$, $A_{HCNN'} = 102.7°$	
	E	-147.9419578	-147.9764208	-147.9782826	
HN_2C (C_S) ($^4A''$)		$R_{NN'} = 1.340$, $R_{NH} = 1.037$, $R_{NC} = 1.336$	$R_{NN'} = 1.337$, $R_{NH} = 1.034$, $R_{NC} = 1.329$	$R_{NN'} = 1.337$, $R_{NH} = 1.035$, $R_{NC} = 1.328$	
		$A_{N'NH} = 111.1°$, $A_{N'NC} = 129.1°$	$A_{N'NH} = 111.6°$, $A_{N'NC} = 128.9°$	$A_{N'NH} = 111.6°$, $A_{N'NC} = 129.0°$	
	E	-147.9539808	-147.9930941	-147.9958923	
HN_2C (C_1) (^4A)		$R_{CH} = 2.149$, $R_{CN} = 1.449$, $R_{CN'} = 1.357$	$R_{CH} = 2.145$, $R_{CN} = 1.445$, $R_{CN'} = 1.354$	$R_{CH} = 2.145$, $R_{CN} = 1.445$, $R_{CN'} = 1.353$	$R_{CN'} = 1.409$[b]
		$A_{HCN} = 68.4°$, $A_{NCN'} = 62.7°$, $A_{HNCN'} = -23.6°$	$A_{HCN} = 68.6°$, $A_{NCN'} = 62.9°$, $A_{HNCN'} = -23.4°$	$A_{HCN} = 68.6°$, $A_{NCN'} = 62.9°$, $A_{HNCN'} = -23.4°$	
	E	-147.9056604	-147.9412371	-147.9442604	
trans − HCNN ($^4A''$)		$R_{NN'} = 1.270$, $R_{NH} = 2.131$, $R_{NC} = 1.299$	$R_{NN'} = 1.265$, $R_{NH} = 2.127$, $R_{NC} = 1.293$	$R_{NN'} = 1.265$, $R_{NH} = 2.131$, $R_{NC} = 1.294$	
		$A_{N'NH} = 143.4°$, $A_{N'NC} = 119.2°$	$A_{N'NH} = 143.9°$, $A_{N'NC} = 119.7°$	$A_{N'NH} = 143.7°$, $A_{N'NC} = 119.7°$	
	E	-148.0095196	-148.0457164	-148.0477336	
trans − HNNC ($^4A''$)		$R_{CH} = 3.218$, $R_{CN} = 1.393$, $R_{NN'} = 1.251$	$R_{CH} = 3.217$, $R_{CN} = 1.386$, $R_{NN'} = 1.245$	$R_{CH} = 3.217$, $R_{CN} = 1.386$, $R_{NN'} = 1.245$	
		$A_{HCN} = 18.3°$, $A_{CNN'} = 120.6°$	$A_{HCN} = 18.3°$, $A_{CNN'} = 121.2°$	$A_{HCN} = 18.3°$, $A_{CNN'} = 121.2°$	
	E	-147.9395423	-147.9783176	-147.9816931	
cis − HNNC ($^4A''$)		$R_{CH} = 2.570$, $R_{CN} = 1.381$, $R_{NN'} = 1.240$	$R_{CH} = 2.591$, $R_{CN} = 1.375$, $R_{NN'} = 1.232$	$R_{CH} = 2.590$, $R_{CN} = 1.375$, $R_{NN'} = 1.232$	
		$A_{HCN} = 49.5°$, $A_{CNN'} = 125.3°$	$A_{HCN} = 48.9°$, $A_{CNN'} = 125.9°$	$A_{HCN} = 48.9°$, $A_{CNN'} = 125.9°$	
	E	-147.942087	-147.9807819	-147.9840142	
trans − HNCN (^4A)		$R_{CH} = 2.010$, $R_{HN} = 1.019$, $R_{CN'} = 1.390$	$R_{CH} = 2.009$, $R_{HN} = 1.016$, $R_{CN'} = 1.385$	$R_{CH} = 2.009$, $R_{HN} = 1.016$, $R_{CN'} = 1.385$	
		$A_{CHN} = 31.5°$, $A_{NCN'} = 115.7°$	$A_{CHN} = 31.0°$, $A_{NCN'} = 116.2°$	$A_{CHN} = 31.0°$, $A_{NCN'} = 116.2°$	
	E	-148.0066616	-148.0445542	-148.0480578	
cis − HNCN ($^4A''$)		$R_{CH} = 2.040$, $R_{HN} = 1.028$, $R_{CN'} = 1.362$	$R_{CH} = 2.047$, $R_{HN} = 1.026$, $R_{CN'} = 1.356$	$R_{CH} = 2.034$, $R_{HN} = 1.026$, $R_{CN'} = 1.357$	$R_{HN} = 1.024$, $R_{CN'} = 1.353$[a]
		$A_{CHN} = 29.8°$, $A_{NCN'} = 121.0°$	$A_{CHN} = 29.5°$, $A_{NCN'} = 121.2°$	$A_{CHN} = 29.6°$, $A_{NCN'} = 121.2°$	$A_{NCN'} = 121.7°$
	E	-148.0055512	-148.0437716	-148.0473213	

[a](TENG et al., 2013), [b](BERMAN et al., 2007)

Figura 3.30 - Geometrias otimizadas para espécies calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCN_2 (^{4}A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus

[a](TENG et al., 2013) e [b](BERMAN et al., 2007)

Figura 3.31 - Geometrias otimizadas para estruturas de transição calculadas em B3LYP/6-311G(2d,d,p) do HCN_2 (^4A). Distâncias são dadas em Å e ângulos em graus

[a](BERMAN et al., 2007) e [b](TENG et al., 2013)

A tabela 3.14 mostra as frequências vibracionais e EPZ para todas as espécies e TS do HCN_2 (^{4}A). Para as frequências de HCN a base 6-311G(d) melhor aproxima de (HARDING et al., 2008) diferindo em (33, 123, 81) cm^{-1}, para EPZ a menor base difere em 0.35 kcal mol^{-1} com (KIM; KING, 1967). Para HNC a EPZ difere em 0.4 kcal mol^{-1} nas bases 6-31g(d) e 6-311G(d) com (GURVICH et al., 1989). Para NCN as frequências na maior base melhor aproximam de (HARDING et al., 2008) diferindo em (5, 74, 25) cm^{-1}. Para HCN_2 (C_S) a menor base (6-31G(d)) também se aproxima melhor da ref.(HARDING et al., 2008) diferenciando em (10, 3, 8, 8, 30, 112) cm^{-1}. Para cis-HNCN as frequências na maior base são mais próximas de (TENG et al., 2013) diferenciando em (0.2, 5, 1.2, 8, 4, 17) cm^{-1}. As TSs para o diazirine quadrupleto são comparadas com (TENG et al., 2013) onde as frequências calculadas na maior base melhor aproximam da referência, diferenciando em ($5i$, 14, 5, 3, 0.9, 2.4) cm^{-1} para a TS14 (^{4}A) e ($19i$, 10, 6, 4, 17, 1.3) cm^{-1} para TS15 (^{4}A).

Tabela 3.14 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) e EPZ ($kcal\ mol^{-1}$) para todas as espécies e TS do HCN_2 (^4A)

Espécie		6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2d,d,p)	Referência
HCN ($^1A'$)	ν_i	628.8, 2268.8, 3683.4	687.0, 2232.8, 3571.2	721.2, 2229.9, 3564.8	654, 2109, 3490[c]
	EPZ	9.40	9.27	9.31	9.75[d]
HNC ($^1A'$)	ν_i	286.4, 2130.4, 3936.1	295.9, 2125.3, 3932.2	243.4, 2135.8, 3954.7	
	EPZ	9.08	9.08	9.05	9.48[e]
CN_2 ($^3A''$)	ν_i	364.1, 1324.1, 1621.2	378.7, 1306.5, 1565.7	378.7, 1306.5, 1565.7	
	EPZ	4.73	4.64	4.64	
NCN ($^3A''$)	ν_i	394.5, 1322.8, 1660.2	412.7, 1314.5, 1653.4	415.6, 1310.7, 1648.0	420, 1236, 1623[c]
	EPZ	4.82	4.83	4.83	
HCN_2 (C_S) (^4A)	ν_i	560.0, 810.9, 1131.6	564.0, 805.6, 1109.3	562.1, 808.2, 1104.2	550, 807, 1139[c]
		1214.6, 1236.1, 2930.1	1203.3, 1226.9, 2896.4	1187.1, 1225.9, 2890.2	1222, 1266, 3042
	EPZ	11.27	11.15	11.11	
HCN_2 (C_1) (^4A)	ν_i	321.0, 875.5, 1038.2	313.8, 875.7, 1031.5	316.3, 870.1, 1014.5	
		1060.3, 1431.1, 3107.6	1053.5, 1427.0, 3085.6	1050.5, 1427.5, 3083.7	
	EPZ	11.19	11.13	11.09	
HN_2C (C_S) ($^4A''$)	ν_i	572.3, 665.8, 987.1	579.8, 683.2, 965.6	577.1, 676.5, 964.1	
		1218.3, 1318.0, 3196.9	1220.6, 1339.9, 3207.2	1219.8, 1304.3, 3200.5	
	EPZ	11.37	11.43	11.35	
HN_2C (C_1) (^4A)	ν_i	761.5, 964.4, 991.8	753.5, 956.5, 995.9	749.6, 943.7, 975.9	
		1064.9, 1418.5, 3306.9	1063.8, 1414.0, 3323.8	1050.3, 1414.9, 3318.6	

Tabela 3.14 – *Continuação*

	EPZ	12.16	12.16	12.08	
trans − HCNN (^{4}A″)	ν_i	549.1, 675.8, 1042.5	552.9, 671.5, 1033.2	553.0, 673.6, 1022.8	
		1142.5, 1378.9, 3190.3	1119.3, 1372.5, 3168.4	1116.7, 1369.4, 3163.7	
	EPZ	11.40	11.31	11.29	
trans − HNNC (^{4}A″)	ν_i	521.8, 542.9, 944.8	516.2, 543.6, 959.2	511.4, 542.6, 943.3	
		1148.0, 1424.0, 3415.5	1146.4, 1418.8, 3430.4	1135.5, 1419.1, 3424.7	
	EPZ	11.43	11.45	11.40	
cis − HNNC (^{4}A″)	ν_i	528.9, 635.9, 1000.7	528.7, 630.1, 993.3	527.0, 622.6, 973.9	
		1088.7, 1452.6, 3215.1	1090.4, 1452.9, 3218.3	1077.3, 1453.6, 3214.2	
	EPZ	11.32	11.31	11.24	
trans − HNCN (^{4}A)	ν_i	499.2, 662.4, 912.3	504.0, 665.6, 911.7	503.1, 659.8, 897.6	
		1089.3, 1583.4, 3523.4	1076.1, 1574.1, 3532.9	1067.4, 1576.1, 3526.9	
	EPZ	11.82	11.81	11.76	
cis − HNCN (^{4}A″)	ν_i	485.1, 698.5, 835.3	491.8, 706.1, 848.6	491.2, 698.9, 825.2	490, 693, 824[f]
		1100.6, 1590.5, 3352.2	1090.4, 1577.6, 3353.7	1087.6, 1579.7, 3352.3	1095, 1583, 3369
	EPZ	11.52	11.53	11.48	
$TS1$ (^4A)	ν_i	1087.5i, 531.1, 984.9	1017.2i, 491.7, 982.3	1020.7i, 482.4, 970.7	
		1019.4, 1327.4, 2684.3	1019.7, 1330.3, 2652.8	1002.7, 1333.3, 2651.4	
	EPZ	9.35	9.25	9.20	
$TS2$ (^4A)	ν_i	1302.3i, 811.4, 945.9	1317.0i, 799.9, 928.8	1327.7i, 802.5, 928.4	
		1080.8, 1434.8, 2938.0	1071.8, 1426.3, 2912.7	1060.6, 1425.4, 2910.9	
	EPZ	10.30	10.20	10.19	
$TS3$ (^4A)	ν_i	1819.1i, 297.9, 557.3	1831.3i, 286.9, 560.8	1800.8i, 255.2, 554.0	

Tabela 3.14 – *Continuação*

		788.4, 1293.7, 2194.0	758.1, 1304.4, 2192.3	758.6, 1304.4, 2248.9
	EPZ	7.33	7.29	7.32
$TS4\,(^4A)$	ν_i	1749.3i, 709.8, 1064.3	1767.0i, 704.3, 1053.9	1705.3i, 697.2, 1049.6
		1111.5, 1231.8, 1866.7	1099.9, 1220.2, 1840.8	1096.8, 1264.5, 1995.6
	EPZ	8.55	8.46	8.72
$TS5\,(^4A)$	ν_i	2141.9i, 187.2, 644.2	2195.6i, 344.3, 537.1	2139.6i, 343.7, 538.6
		853.1, 1201.3, 2359.6	1092.9, 1171.7, 2012.8	1093.2, 1164.9, 2146.4
	EPZ	7.49	7.37	7.55
$TS6\,(^4A)$	ν_i	553.0i, 560.8, 910.4	549.7i, 565.5, 917.1	545.7i, 565.6, 887.3
		1118.1, 1453.2, 3438.7	1125.0, 1442.7, 3445.7	1124.6, 1443.6, 3440.3
	EPZ	10.69	10.71	10.66
$TS7\,(^4A)$	ν_i	1659.3i, 354.4, 512.4	1626.0i, 372.6, 517.7	1585.1i, 373.2, 514.8
		575.7, 1159.9, 1606.7	582.7, 1153.4, 1588.4	565.2, 1163.0, 1580.1
	EPZ	6.01	6.02	5.99
$TS8\,(^4A)$	ν_i	624.6i, 382.4, 522.4	755.4i, 443.4, 543.4	757.9i, 442.4, 541.3
		1021.4, 1594.0, 3590.1	1116.2, 1567.6, 3487.3	1085.8, 1564.5, 3477.5
	EPZ	10.16	10.23	10.16
$TS9\,(^4A)$	ν_i	815.2i, 388.5, 567.7	818.0i, 392.3, 585.2	827.5i, 386.1, 553.7
		716.1, 1842.8, 3390.4	711.4, 1828.3, 3345.7	725.3, 1825.2, 3359.0
	EPZ	9.87	9.81	9.79
$TS10\,(^4A)$	ν_i	1679.0i, 558.5, 895.4	1673.2i, 547.3, 890.2	1630.1i, 542.4, 885.2
		1093.1, 1293.0, 2135.2	1081.7, 1291.3, 2120.6	1068.9, 1290.8, 2165.4
	EPZ	8.54	8.47	8.51

Tabela 3.14 – *Continuação*

$TS11\,(^4A)$	ν_i	2054.2i, 280.1, 514.7	2053.7i, 275.4, 518.1	2005.6i, 287.5, 517.8	
		1017.0, 1406.5, 2353.3	995.6, 1404.0, 2320.2	1001.9, 1397.6, 2360.3	
	EPZ	7.96	7.88	7.95	
$TS12\,(^4A)$	ν_i	896.7i, 155.1, 540.4	905.4i, 132.4, 542.1	876.0i, 218.8, 541.5	
		987.2, 1587.7, 3814.0	978.4, 1571.2, 3803.3	977.9, 1574.4, 3800.6	
	EPZ	10.12	10.04	10.16	
$TS13\,(^4A)$	ν_i	1962.5i, 757.8, 887.2	1978.1i, 748.1, 877.7	1910.8i, 765.2, 884.3	
		1213.5, 1314.3, 1792.8	1204.1, 1293.5, 1763.7	1196.4, 1306.8, 1856.9	
	EPZ	8.52	8.41	8.59	
$TS14\,(^4A)$	ν_i	1503.9i, 413.7, 577.6	1494.5i, 419.1, 588.1	1456.9i, 418.3, 583.0	1461i, 404, 578[f]
		613.1, 1187.3, 1662.4	622.6, 1176.6, 1643.6	613.4, 1177.9, 1640.6	610, 1177, 1643
	EPZ	6.36	6.36	6.33	
$TS15\,(^4A)$	ν_i	570.5i, 333.3, 727.3	591.2i, 346.3, 726.8	599.0i, 348.8, 740.2	580i, 338, 734[f]
		862.3, 1963.3, 3345.2	869.0, 1934.5, 3298.7	864.7, 1930.2, 3295.7	860, 1947, 3297
	EPZ	10.33	10.25	10.26	

[c](HARDING et al., 2008), [d](KIM; KING, 1967),[e](GURVICH et al., 1989), [f](TENG et al., 2013)

O cálculo de IRC (SCHLEGEL, 1989) para o diazirine quadrupleto é mostrado na figura 3.32(a)-(o). Na figura 3.32(a) vemos uma pequena variação das distâncias, como podemos observar pelas distâncias R_{CH} e R_{CN} quase constantes; o ângulo $A_{NCN'}$ tem uma diminuição de 71° enquanto o ângulo de diedro A_{HCNN} varia de $180 - 102°$. Figura 3.32(b) mostra a quebra da ligação CN' pelo aumento da distância $R_{CN'}$ enquanto a distância R_{CN} é mantida quase constante; o ângulo $A_{CNN'}$ aumenta 50° e o ângulo de diedro A_{HCNN} varia de $102 - 180°$. Na figura 3.32(c) podemos observar a quebra da ligação CH e formação da HN pelo aumento e diminuição das distâncias R_{CH} e R_{HN}, respectivamente; o ângulo A_{NCH} varia até 100° enquanto o diedro A_{HCNN} tem uma pequena variação até a estrutura de transição. A figura 3.32(d) mostra uma estrutura de transição de troca, onde o átomo de hidrogênio troca a ligação de um nitrogênio com o outro, logo as distâncias $R_{HN'}$ e R_{HN} variam igualmente em sentidos opostos; os ângulos $A_{HNN'}$ e diedro A_{HCNN} variam em até 60°. Na figura 3.32(e) podemos observar o hidrogênio trocando de ligação de um nitrogênio por outro pelo aumento e diminuição das distâncias R_{HN} e $R_{HN'}$, respectivamente; o ângulo $A_{HN'N}$ tem uma variação de 90° e o ângulo de diedro A_{HCNN} tem um pico próximo a estrutura de transição. Na figura 3.32(f) temos todas as distâncias e ângulos quase constantes, exceto pelo ângulo de diedro A_{HCNN} que tem uma variação total de $0 - 180°$ devido a mudança da geometria trans-HNNC para cis-HNNC. A figura 3.32(g) mostra a formação do produto $CN_2 + H$, logo a única distância que varia é $R_{HN'}$ enquanto as outras são mantidas quase constantes; o ângulo $A_{HN'N}$ e o ângulo $A_{CNN'}$ tem uma variação total de $126 - 180°$. Na figura 3.32(h) temos a formação do produto HNC + N, portanto a distância $R_{NN'}$ aumenta quebrando a ligação NN' enquanto as outras distâncias são mantidas quase constantes; o ângulo $A_{HNN'}$ diminui em até 65° enquanto A_{HNC} aumenta de $122 - 180°$. Figura 3.32(i) mostra a formação do produto HCN + N, a única distância que tem variação é $R_{NN'}$ que aumenta quebrando a ligação NN'; o ângulo A_{HCN} tem uma variação total de $128 - 180°$ enquanto $A_{CNN'}$ se mantém quase constante. Figura 3.32(j) mostra a formação do produto $HN_2C\,(C_1)$, onde o hidrogênio troca de ligação com o carbono e ligando ao nitrogênio, podemos observar isso pelo aumento da distância R_{CH} e diminuição de $R_{HN'}$; o ângulo $A_{CN'H}$ aumenta cerca de 100° enquanto o diedro A_{HCNN} varia de $100 - 24°$. A figura 3.32(k), assim como a a anterior, mostra a troca de ligação do hidrogênio-carbono por hidrogênio-nitrogênio, portanto a distância R_{CH} aumenta quebrando a ligação CH enquanto $R_{HN'}$ diminui formando a ligação CN'; o ângulo $A_{HCN'}$ diminui em até 90° enquanto $A_{NCN'}$ é mantido quase constante. Figura 3.32(l) mostra uma estrutura de transição do trans-HNCN até cis-HNCN, portanto as distâncias e ângulos são mantidos quase constantes, exceto pelo ângulo A_{CNH} que

tem um pico de 180° na estrutura de transição. A figura 3.32(m) mostra uma reação de troca assim como a figura (d), nela o hidrogênio troca de nitrogênio e vemos isso nas variações das distâncias R_{HN} e $R_{HN'}$ que aumenta e diminue respectivamente; os ângulos A_{HNC} e $A_{HN'C}$ também variam igualmente em até 75°. Figura 3.32(n) mostra a formação do produto $NCN + H$, portanto a única distância alterada é R_{HN} que aumenta quebrando a ligação do hidrogênio com o nitrogênio; o ângulo $A_{NCN'}$ varia de $122 - 180°$ tornando NCN planar enquanto A_{HNC} varia em 5°. E por último, a figura 3.32(o) mostra a formação do produto $HCN + N$ assim como a figura (i), porém com TS diferente, onde observamos a distância R_{CN} aumentar quebrando a ligação CN e o ângulo $A_{HCN'}$ variar de $116 - 180$ tornando HCN' planar, os outros ângulos e distâncias são mantidos quase constante.

Figura 3.32 - Distâncias e ângulos ao longo da coordenada de reação para o HCN_2 (^4A), onde **(a)** é o IRC para a TS1, **(b)** para TS2, **(c)** para TS3, **(d)** para TS4, **(e)** para TS5, **(f)** para TS6, **(g)** para TS7, **(h)** para TS8, **(i)** para TS9, **(j)** para TS10, **(k)** para TS11, **(l)** para TS12, **(m)** para TS13, **(n)** para TS14 e **(o)** para TS15

3.3.2.2 Taxa de reação

As taxas para os cinco caminhos de reação (PW1 − PW5) são definidas via condição do estado estacionário, a taxa para o caminho PW6 é direta. Definidas por:

$$k_{PW1} = \frac{k_1 k_2 k_3 k_5 k_6 k_7}{k_2 k_3 (k_4 k_{-5} k_{-6} + k_5 k_6 k_7 + k_4 k_7 (k_{-5} + k_6) - k_{-4}(k_{-5} k_{-6} + k_7 (k_{-5} + k_6))) + k_{-1}(k_{-5} k_{-6} (k_{-2} k_{-3} + k_{-2} k_4 + k_3 k_4 - k_{-4}(k_{-2} + k_3)) + k_7 (k_3 k_{-5} (k_4 - k_{-4}) + k_{-2} k_{-5} (k_{-3} + k_4 - k_{-4}) + k_3 k_6 (k_4 - k_{-4} + k_5) k_{-2} k_6 (k_{-3} + k_4 - k_{-4} + k_5)))} \tag{3.27}$$

$$k_{PW2} = \frac{k_1 k_2 k_3 k_8}{k_{-1} k_{-2} k_{-3} + (k_4 - k_{-4} + k_8)(k_2 k_3 + k_{-1}(k_{-2} + k_3))} \tag{3.28}$$

$$k_{PW3} = \frac{k_1 k_2 k_9}{k_2 k_9 + k_{-1}(k_{-2} + k_9)} \tag{3.29}$$

$$k_{PW4} = \frac{k_1 k_{10}}{k_{10} + k_{-1}} \tag{3.30}$$

$$k_{PW5} = \frac{k_{11} k_{12} k_{14}}{k_{-11} k_{-12} + (k_{13} - k_{-13} + k_{14})(k_{12} + k_{-11})} \tag{3.31}$$

A taxa global para o HCN_2 (^{4}A) foi dividida para a formação de cada produto. A

taxa global para formação do $CN_2 + H$ é:

$$
\begin{aligned}
k_{CN_2+H} = {} & (k_1k_2k_3k_5k_6k_7)/(k_{10}k_{-2}k_{-3}k_{-5}k_{-6} + k_{-1}k_{-2}k_{-3}k_{-5}k_{-6}+ \\
& k_{10}k_{-2}k_4k_{-5}k_{-6} + k_{-1}k_{-2}k_4k_{-5}k_{-6} + k_{10}k_3k_4k_{-5}k_{-6}+ \\
& k_{-1}k_3k_4k_{-5}k_{-6} + k_2k_3k_4k_{-5}k_{-6} - k_{10}k_{-2}k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_{-1} \\
& k_{-2}k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_{10}k_3k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_{-1}k_3k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_2 \\
& k_3k_{-4}k_{-5}k_{-6} + k_{10}k_{-2}k_{-3}k_{-5}k_7 + k_{-1}k_{-2}k_{-3}k_{-5}k_7 + k_{10} \\
& k_{-2}k_4k_{-5}k_7 + k_{-1}k_{-2}k_4k_{-5}k_7 + k_{10}k_3k_4k_{-5}k_7 + k_{-1}k_3k_4 \\
& k_{-5}k_7 + k_2k_3k_4k_{-5}k_7 - k_{10}k_{-2}k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{-1}k_{-2}k_{-4}k_{-5} \\
& k_7 - k_{10}k_3k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{-1}k_3k_{-4}k_{-5}k_7 - k_2k_3k_{-4}k_{-5}k_7 + k_{10} \\
& k_{-2}k_{-3}k_6k_7 + k_{-1}k_{-2}k_{-3}k_6k_7 + k_{10}k_{-2}k_4k_6k_7 + k_{-1}k_{-2}k_4 \\
& k_6k_7 + k_{10}k_3k_4k_6k_7 + k_{-1}k_3k_4k_6k_7 + k_2k_3k_4k_6k_7 - k_{10}k_{-2}k_{-4} \\
& k_6k_7 - k_{-1}k_{-2}k_{-4}k_6k_7 - k_{10}k_3k_{-4}k_6k_7 - k_{-1}k_3k_{-4}k_6k_7 - k_2 \\
& k_3k_{-4}k_6k_7 + k_{10}k_{-2}k_5k_6k_7 + k_{-1}k_{-2}k_5k_6k_7 + k_{10}k_3k_5k_6k_7+ \\
& k_{-1}k_3k_5k_6k_7 + k_2k_3k_5k_6k_7 + k_{10}k_{-2}k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-1}k_{-2}k_{-5} \\
& k_{-6}k_8 + k_{10}k_3k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-1}k_3k_{-5}k_{-6}k_8 + k_2k_3k_{-5}k_{-6}k_8+ \\
& k_{10}k_{-2}k_{-5}k_7k_8 + k_{-1}k_{-2}k_{-5}k_7k_8 + k_{10}k_3k_{-5}k_7k_8 + k_{-1}k_3 \\
& k_{-5}k_7k_8 + k_2k_3k_{-5}k_7k_8 + k_{10}k_{-2}k_6k_7k_8 + k_{-1}k_{-2}k_6k_7k_8+ \\
& k_{10}k_3k_6k_7k_8 + k_{-1}k_3k_6k_7k_8 + k_2k_3k_6k_7k_8 + (k_{10} + k_{-1} + k_2) \\
& (k_{-3}k_{-5}k_{-6} + k_4k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{-4}k_6k_7 + k_5 \\
& k_6k_7 + k_{-3}(k_{-5} + k_6)k_7 + k_4(k_{-5} + k_6)k_7 + k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-5}k_7k_8 + k_6k_7k_8)k_9)
\end{aligned}
\tag{3.32}
$$

A taxa global para formação do HNC + N é:

$$
\begin{aligned}
k_{HNC+N} = {} & (k_1k_2k_3(k_6k_7 + k_{-5}(k_{-6} + k_7))k_8)/(k_{10}k_{-2}k_{-3}k_{-5}k_{-6} + k_{-1} \\
& k_{-2}k_{-3}k_{-5}k_{-6} + k_{10}k_{-2}k_4k_{-5}k_{-6} + k_{-1}k_{-2}k_4k_{-5}k_{-6}+ \\
& k_{10}k_3k_4k_{-5}k_{-6} + k_{-1}k_3k_4k_{-5}k_{-6} + k_2k_3k_4k_{-5}k_{-6} - k_{10} \\
& k_{-2}k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_{-1}k_{-2}k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_{10}k_3k_{-4}k_{-5}k_{-6}- \\
& k_{-1}k_3k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_2k_3k_{-4}k_{-5}k_{-6} + k_{10}k_{-2}k_{-3}k_{-5}k_7+ \\
& k_{-1}k_{-2}k_{-3}k_{-5}k_7 + k_{10}k_{-2}k_4k_{-5}k_7 + k_{-1}k_{-2}k_4k_{-5}k_7 + k_{10} \\
& k_3k_4k_{-5}k_7 + k_{-1}k_3k_4k_{-5}k_7 + k_2k_3k_4k_{-5}k_7 - k_{10}k_{-2}k_{-4}k_{-5} \\
& k_7 - k_{-1}k_{-2}k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{10}k_3k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{-1}k_3k_{-4}k_{-5}k_7- \\
& k_2k_3k_{-4}k_{-5}k_7 + k_{10}k_{-2}k_{-3}k_6k_7 + k_{-1}k_{-2}k_{-3}k_6k_7 + k_{10} \\
& k_{-2}k_4k_6k_7 + k_{-1}k_{-2}k_4k_6k_7 + k_{10}k_3k_4k_6k_7 + k_{-1}k_3k_4k_6k_7 + k_2 \\
& k_3k_4k_6k_7 - k_{10}k_{-2}k_{-4}k_6k_7 - k_{-1}k_{-2}k_{-4}k_6k_7 - k_{10}k_3k_{-4}k_6 \\
& k_7 - k_{-1}k_3k_{-4}k_6k_7 - k_2k_3k_{-4}k_6k_7 + k_{10}k_{-2}k_5k_6k_7 + k_{-1}k_{-2} \\
& k_5k_6k_7 + k_{10}k_3k_5k_6k_7 + k_{-1}k_3k_5k_6k_7 + k_2k_3k_5k_6k_7 + k_{10}k_{-2} \\
& k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-1}k_{-2}k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{10}k_3k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-1}k_3k_{-5} \\
& k_{-6}k_8 + k_2k_3k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{10}k_{-2}k_{-5}k_7k_8 + k_{-1}k_{-2}k_{-5}k_7k_8+ \\
& k_{10}k_3k_{-5}k_7k_8 + k_{-1}k_3k_{-5}k_7k_8 + k_2k_3k_{-5}k_7k_8 + k_{10}k_{-2}k_6k_7k_8+ \\
& k_{-1}k_{-2}k_6k_7k_8 + k_{10}k_3k_6k_7k_8 + k_{-1}k_3k_6k_7k_8 + k_2k_3k_6k_7k_8+ \\
& (k_{10} + k_{-1} + k_2)(k_{-3}k_{-5}k_{-6} + k_4k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_{-6}- \\
& k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{-4}k_6k_7 + k_5k_6k_7 + k_{-3}(k_{-5} + k_6)k_7 + k_4(k_{-5} + k_6)k_7+ \\
& k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-5}k_7k_8 + k_6k_7k_8)k_9)
\end{aligned}
\tag{3.33}
$$

A taxa global para formação do HCN + N é:

$$
\begin{aligned}
k_{HCN+N} = {} & k_{15} + k_1k_2(k_5k_{-5}(k_{-6} + k_7) - (k_6k_7 + k_{-5}(k_{-6} + k_7))(k_{-3} + k_4- \\
& k_{-4} + k_5 + k_8))k_9)/(-k_2k_{-2}(k_{-3}k_{-5}k_{-6} + k_4k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_{-6}- \\
& k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{-4}k_6k_7 + k_5k_6k_7 + k_{-3}(k_{-5} + k_6)k_7 + k_4(k_{-5}+ \\
& k_6)k_7 + k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-5}k_7k_8 + k_6k_7k_8) + (-k_{10} - k_{-1} - k_2)(k_3k_{-3} \\
& (k_6k_7 + k_{-5}(k_{-6} + k_7)) - (k_{-3}k_{-5}k_{-6} + k_4k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_{-6}- \\
& k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{-4}k_6k_7 + k_5k_6k_7 + k_{-3}(k_{-5} + k_6)k_7 + k_4(k_{-5} + k_6)k_7+ \\
& k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-5}k_7k_8 + k_6k_7k_8)(k_{-2} + k_3 + k_9))))
\end{aligned}
\tag{3.34}
$$

A taxa global para formação do $HN_2C\,(C_1)$ é:

$$k_{HN_2C\,(C_1)} = -1/(k_{10} + k_{-1} + k_2)k_1k_{10}(-1 + (k_2k_{-2}(k_5k_{-5}(k_{-6} + k_7) - (k_6k_7 + k_{-5}(k_{-6} + k_7))(k_{-3} + k_4 - k_{-4} + k_5 + k_8)))/(-k_2k_{-2}(k_{-3}k_{-5}k_{-6} + k_4k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{-4}k_6k_7 + k_5k_6k_7 + k_{-3}(k_{-5} + k_6)k_7 + k_4(k_{-5} + k_6)k_7 + k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-5}k_7k_8 + k_6k_7k_8) + (-k_{10} - k_{-1} - k_2)(k_3k_{-3}(k_6k_7 + k_{-5}(k_{-6} + k_7)) - (k_{-3}k_{-5}k_{-6} + k_4k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{-4}k_6k_7 + k_5k_6k_7 + k_{-3}(k_{-5} + k_6)k_7 + k_4(k_{-5} + k_6)k_7 + k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-5}k_7k_8 + k_6k_7k_8)(k_{-2} + k_3 + k_9))) \tag{3.35}$$

E por último, a taxa global para formação do NCN + H é:

$$k_{NCN+H} = -k_1 - k_{11} + (k_{11}k_{-11}(k_{-12} + k_{13} - k_{-13} + k_{14}))/(k_{12}(k_{13} - k_{-13} + k_{14}) + k_{-11}(k_{-12} + k_{13} - k_{-13} + k_{14})) - k_{15} - 1/(k_{10} + k_{-1} + k_2)k_1k_{-1} (-1 + (k_2k_{-2}(k_5k_{-5}(k_{-6} + k_7) - (k_6k_7 + k_{-5}(k_{-6} + k_7))(k_{-3} + k_4 - k_{-4} + k_5 + k_8)))/(-k_2k_{-2}(k_{-3}k_{-5}k_{-6} + k_4k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{-4}k_6k_7 + k_5k_6k_7 + k_{-3}(k_{-5} + k_6)k_7 + k_4(k_{-5} + k_6)k_7 + k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-5}k_7k_8 + k_6k_7k_8) + (-k_{10} - k_{-1} - k_2)(k_3k_{-3}(k_6k_7 + k_{-5}(k_{-6} + k_7)) - (k_{-3}k_{-5}k_{-6} + k_4k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_{-6} - k_{-4}k_{-5}k_7 - k_{-4}k_6k_7 + k_5k_6k_7 + k_{-3}(k_{-5} + k_6)k_7 + k_4(k_{-5} + k_6)k_7 + k_{-5}k_{-6}k_8 + k_{-5}k_7k_8 + k_6k_7k_8)(k_{-2} + k_3 + k_9)))) \tag{3.36}$$

A figura 3.33 compara a taxa no estado quadrupleto dos caminhos de reação (PW1−PW6) e a taxa total. A taxa de ramificação para o diazirine quadrupleto foi calculado como mostra a figura 3.34, em toda faixa de temperatura o caminho PW6, que é o caminho responsável pela reação direta do diazirine $HCN_2 \rightarrow HCN + N$, é o mais provável com 100% de chance na faixa de temperatura 200-1200K, enquanto para temperaturas superiores até 4000K o caminho PW5 tem uma pequena chance de $0,087\%$. A taxa de reação total é representada na forma de Arrhenius usando tunelamento SCT, como:

$$\mathrm{k_{tot}(s^{-1}) = 1.61 \times 10^{14} T^{-9.34} exp(-55.15 kcalmol^{-1}/RT)}$$

Figura 3.33 - Taxa para os seis caminhos de reação do HCN_2 (^4A)

Figura 3.34 - Relação de ramificação para os seis caminhos de reação do HCN_2 (^4A)

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas as seguintes reações de dissociação: formaldeído singleto e tripleto, radical ketenyl e diazirine dupleto e quadrupleto. Para cada um deles, foi feito uma otimização de geometria, com um incremento de bases, cálculo de frequências no método B3LYP e energias calculadas em CBS-QB3. Através do cálculo de IRC, podemos confirmar os caminhos de reação para cada estrutura de transição, e assim, mapear totalmente a superfície de energia potencial para cada sistema estudado. As taxas de reação foram calculadas usando o APUAMA e comparadas com valores teoricos e/ou experimentais quando possível. Para o formaldeído no estado singleto, a reação conduz para $H_2 + CO$, com três caminhos possíveis, ao passo que no estado tripleto os caminhos estudados levam para HCO+H e HOC+H. Para o estado singleto o caminho PW1 é o mais provável, e para o estado tripleto em baixa temperatura o caminho PW1 tem 75% mais chances de ocorrer e em altas temperatura, 50%. As taxas globais obtidas, já escritas na forma de Arrhenius são dadas por:

$$k_{(^1A)}(s^{-1}) = 1.95 \times 10^2 T^{-0.40} \exp(-62.38 kcalmol^{-1}/RT)$$
$$k_{(^3A)}(s^{-1}) = 1.90 \times 10^{46} T^{-35.36} \exp(-245.11 kcalmol^{-1}/RT)$$

Para o radical ketenyl temos a formação do produto CCO+H em ambos estados dupleto e quadrupleto. Para o estado dupleto o caminho PW2 tem mais chances de ocorrer com até 63% em baixas temperaturas, enquanto que para o quadrupleto o oitavo caminho PW8 tem mais chance de ocorrer em toda faixa de temperatura. As taxas globais na forma de Arrhenius são:

$$k_{(^2A)}(s^{-1}) = 3.16 \times 10^{58} T^{-57.21} \exp(-361.01 kcalmol^{-1}/RT)$$
$$k_{(^4A)}(s^{-1}) = 2.96 \times 10^{5} T^{-0.55} \exp(-1.26 kcalmol^{-1}/RT)$$

E para o diazirine, encontramos um caminho de reação para o estado dupleto formando $CH + N_2$, enquanto no quadrupleto encontramos seis caminhos de reação que formam um total de cinco produtos, NCN+H, HCN+N, HNC+N, $CN_2 + H$ e HN_2C (C_1). No estado quadrupleto o caminho PW6 é o mais provável de ocorrer com quase 100% em toda faixa de temperatura. As taxas globais na forma de Arrhenius

são:

$$k_{(^2A)}(s^{-1}) = -7.15 \times 10^{40} T^{-38.59} \exp(-242.53 kcalmol^{-1}/RT)$$
$$k_{(^4A)}(s^{-1}) = -1.61 \times 10^{14} T^{-9.34} \exp(-55.15 kcalmol^{-1}/RT)$$

Finalmente, como linhas de pesquisa para trabalhos futuros sugere-se o aprimoramento do programa APUAMA, de forma a melhorar a performance, deixar a interface gráfica mais fácil e intuitiva, e incluir novas correções de tunelamentos. A análise de mais sistemas reativos, com o objetivo de encontrar novos caminhos de reação e testar o APUAMA, é também uma continuação natural deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÚNDEZ, M.; CERNICHARO, J.; GUÉLIN, M. Discovery of interstellar ketenyl (hcco), a surprisingly abundant radical. **Astronomy and Astrophysics**, v. 50, n.5, p. 577, 2015. 1, 2

AGÚNDEZ, M.; WAKELAM, V. Chemistry of dark clouds: Databases, networks, and models. **Chemical Reviews**, v. 113, p. 8710, 2013. 1

ARONOWITZ, D.; NAEGELI, D. High-temperature pyrolysis of dimethyl ether. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 9, 1977. 36

ARRHENIUS, S. A. On the reaction rate of the inversion of non-refined sugar upon souring. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 4, p. 226, 1889. 8, 14, 28

BARNES, E. C.; PETERSSON, G. A.; MONTGOMERY, J. A.; FRISCH, M. J.; MARTIN, J. M. L. Unrestricted coupled cluster and brueckner doubles variations of w1 theory. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 5, 2009. 8

BAUERFELDT, G. F.; ALBUQUERQUE, L. M.; ARBILLA, G.; SILVA, E. C. Unimolecular reactions on formaldehyde s0 pes. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 580, p. 147–160, 2002. 19, 21, 22

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. i. the effect of the exchange-only gradient correction. **Journal of Chemical Physics**, v. 96, p. 2155–2160, 1992. 8

_____. Density-functional thermochemistry. ii. the effect of the perdew-wang generalized-gradient correlation correction. **Journal of Chemical Physics**, v. 97, p. 9173–9177, 1992. 8

_____. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648–5652, 1993. 8

BERMAN, M. R.; TSUCHIYA, T.; GREGUSOVá, A.; PERERA, S. A.; BARTLETT, R. J. Hnnc radical and its role in the $ch + n_2$ reaction. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, p. 6894–6899, 2007. 1, 2, 70, 72, 73, 74

BORN, M.; OPPENHEIMER, M. On the quantum theory of molecules. **Annalen der Physik**, v. 84, p. 457, 1927. 5

CHEMKIN 10131. San Diego. Disponível em: http://www.reactiondesign.com/products/chemkin/chemkin-2/: [s.n.], 2013. 14

CHEN, H.-L.; WU, S. ke; LU, Y.-H. Computational study on reaction mechanisms and kinetics of rncn (r = h, f, cl, br, ch_3) radicals with no. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, p. 3267–3273, 2012. 2

COMSOL MULTIPHYSICS. Stockholm, Sweden. Disponível em: http://www.comsol.com: [s.n.], 2015. 14

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. ix. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 54, 1971. 8

ECKART, C. The penetration of a potential barrier by electrons. **The Physical Review**, v. 35, p. 1303–1309, 1930. 8, 11, 12

ELANGO, M.; MACIEL, G. S.; LOMBARDI, A.; CAVALLI, S.; AQUILANTI, V. Quantum chemical and dynamical approaches to intra and intermolecular kinetics: The $c_nh_{2n}o$ (n = 1, 2, 3) molecules. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, p. 1784–1791, 2010. 1

EUCLIDES, H. O.; BARRETO, P. R. P. Apuama: a software tool for reaction rate calculations. **Journal of Molecular Modelling**, v. 23, p. 176, 2017. 8, 15

EVANS, M. G.; POLANYI, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. **Transactions of the Faraday Society**, v. 31, p. 875, 1935. 8

EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 3, p. 107–115, 1935. 8

FRIEDRICHS, G.; DAVIDSON, D. F.; HANSON, R. K. Validation of a thermal decomposition mechanism of formaldehyde by detection of ch_2o and hco behind shock waves. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 36, p. 157–169, 2004. 28, 29

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY; JR.; A., J.; 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.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, 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.; POPLE, J. A. **Gaussian 09**. Wallingford, CT: Gaussian, 2009. 7

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A. V.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERTS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCHIAN, H. P.; ORTIZ, J. V.; IZMAYLOV, A. F.; SONNENBERG, J. L.; WILLIAMS-YOUNG, D.; DING, F.; LIPPARINI, F.; EGIDI, F.; GOINGS, J.; PENG, B.; PETRONE, A.; HENDERSON, T.; RANASINGHE, D.; ZAKRZEWSKI, V. G.; GAO, J.; REGA, N.; ZHENG, G.; LIANG, W.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; THROSSELL, K.; A., M. J.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M. J.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E. N.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T. A.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A. P.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; ADAMO, C.; CAMMI, R.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; FOX, D. J. **Gaussian-16 Revision B.01**. [S.l.: s.n.], 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT. 7

GONZALEZ-LAFONT, A.; TRUONG, T. N.; TRUHLAR, D. G. Interpolated variational transition-state theory: Practical methods for estimating variational transition-state properties and tunneling contributions to chemical reaction rates from electronic structure calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 95, p. 8875, 1991. 8, 13

GURVICH, L. V.; VEYTS, I. V.; ALCOCK, C. B. **Thermodynamic properties of individual substances**. New York: Hemisphere Pub. Corp, 1989. 18, 20, 21, 75, 79

HARDING, L. B.; KLIPPENSTEIN, S. J.; MILLER, J. A. Kinetics of ch + n_2 revisited with multireference methods. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 522–532, 2008. 64, 65, 75, 79

HEHRE, W. J.; LATHAN, W. A.; DITCHFIELD, R.; NEWTON, M. D.; POPLE, J. A. **Gaussian 70**. [S.l.: s.n.], 1970. Gaussian Inc. Wallingford CT. 7

HERBST, E.; DISHOECK, E. F. van. Complex organic interstellar molecules. **Annual Review of Astronomy & Astrophysics**, v. 47, p. 427, 2009. 1

HIRST, D. M. **Potential Energy Surfaces: Molecular structure and reaction dynamics**. [S.l.]: Taylor & Franci, 1985. 4

HUBER, K. P.; HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure. IV. constants of diatomic molecules**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979. 18, 20, 21, 22

HWANG, D.-Y.; MEBEL, A. M. Conversion of co to formaldehyde catalyzed by beo: A theoretical study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, p. 10433–10438, 2001. 18, 20, 22

IRIKURA, K. Experimental vibrational zero-point energies: Diatomic molecules. **Journal of Physical Chemistry**, v. 36, p. 389, 2007. 21, 22, 64, 65

KIM, K.; KING, W. T. Absolute infrared vibrational band intensities of molecular ions determined by direct laser absorption spectroscopy in fast ion beams. **Journal of Chemical Physics**, v. 71, 1967. 75, 79

KNOWLES, P. J.; ANDREWS, J. S.; AMOS, R. D.; HANDY, N. C.; POPLE, J. A. Restricted møller-plesset theory for open-shell molecules. **Chemical Physics Letters**, v. 186, 1991. 8

KOOIJ, D. Reaciton rate and arrhenius. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 12, p. 155, 1893. 8, 14, 28

LEE, C.; PARR, W. Y. R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review**, B37, p. 785–789, 1988. 8

MAEDA, S.; OHNO, K. Global mapping of equilibrium and transition structures on potential energy surfaces by the scaled hypersphere search method: Applications to ab initio surfaces of formaldehyde and propyne molecules. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 5742–5753, 2005. 17

MARTINS, A. de; ARBILLA, G.; SILVA, E. C. da. Unimolecular decomposition of formaldehyde: $h_2cofh_2 + co$. part i: Ab initio reaction path and variational transition state rate constants. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, p. 10805–10812, 1998. 19, 21, 28, 29

MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. i. second row atoms, z=11-18. **Journal of Chemical Physics**, v. 72, 1980. 8

MITCHELL, Q. S.; DUNCAN, A. U.; MEREDITH, N. K. J. T. J.; SCOTT, H. K. The energy dependence of co(v,j) produced from h_2co via the transition state, roaming, and triple fragmentation channels. **The Journal of Chemical Physics**, v. 147, p. 013935, 2017. 1

MONTGOMERY, J. A.; FRISCH, M. J.; OCHTERSKI, J. W.; PETERSSON, G. A. A complete basis set model chemistry. vi. use of density functional geometries and frequencies. **Journal of Chemical Physics**, v. 110, 1999. 8

MOSKALEVA, L. V.; XIA, W. S.; LIN, M. C. The $ch + n_2$ reaction over the ground electronic doublet potential energy surface: a detailed transition state search. **Chemical Physics Letters**, v. 331, p. 269–277, 2000. 61, 63, 64, 65

MøLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Physical Review**, v. 46, p. 618, 1934. 6

NAKANAGA, T.; KONDO, S.; SAEKI, S. Infrared band intensities of formaldehyde and formaldehyde-d2. **Journal of Chemical Physics**, v. 76, p. 3860, 1982. 22

NIST **Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database**. Disponível em: http://cccbdb.nist.gov/: [s.n.], 2018. 18, 20, 21, 22, 33, 34

PALMER, P. **Highlights of astronomy**. Dordrecht, Netherlands: IAU by Reidel, 1971. 1

PELZER, H.; WIGNER, E. The speed constansts of the exchange reactions. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 15B, p. 445–471, 1932. 8

POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M.; FOX, D. J.; RAGHAVACHARI, K.; CURTISS, L. A. Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. **Journal of Chemical Physics**, v. 90, 1989. 8

POPLE, J. A.; KRISHNAN, R.; SCHLEGEL, H. B.; BINKLEY, J. S. Derivative studies in hartree-fock and møller-plesset theories. **International Journal of Quantum Chemistry**, p. 545, 1978. 6

SATTELMEYER, K. W.; YAMAGUCHI, Y.; III, H. F. S. Energetics of the low-lying isomers of hcco. **Chemical Physics Letters**, v. 383, p. 266–269, 2004. 38, 39, 40, 41, 48, 50, 51, 52, 53

SCHLEGEL, C. G. H. B. An improved algorithm for reaction path following. **Journal of Chemical Physics**, v. 90, p. 2154–2161, 1989. 23, 34, 42, 53, 65, 80

SNYDER, L. E.; BUHL, D.; ZUCKERMAN, B.; PALMER, P. Microwave detection of interstellar formaldehyde. **Physical Review Letters**, v. 22, p. 679–681, 1969. 1

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced eletronic structure theory**. New York: Macmillian publishing co., 1982. 3

TENG, W.-S.; MOSKALEVA, L. V.; CHEN, H.-L.; LIN, M. C. Ab initio chemical kinetics for h + ncn: Prediction of ncn heat of formation and reaction product branching via doublet and quartet surfaces. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, p. 5775–5784, 2013. 59, 60, 61, 62, 63, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 79

TROE, J. Theory of multichannel thermal unimolecular reactions. 2. application to the thermal dissociation of formaldehyde. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 8320–8328, 2005. 28, 29

TRUHLAR, D. G.; ISAACSON, A. D.; ; GARRETT., B. C. **Theory of chemical reaction dynamics**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1985. 65 p. 12

TSUBOI, T.; KATOH, M.; KIKUCHI, S.; HASHIMOTO, K. Thermal decomposition of methanol behind shock waves. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 20, 1981. 36

VICHIETTI, R. M.; SPADA, R. F. K.; SILVA, A. B. F. da; MACHADO, F. B. C.; HAIDUKE, R. L. A. The $h_2 + co \leftrightarrow h_2co$ reaction: Rate constants and relevance to hot and dense astrophysical media. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 2, p. 225, 2016. 28, 29

WIGNER, E. Über die geschwindigkeitskonstanten von austauschreaktionen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 15, p. 445, 1932. 8, 12

WOOD, G. P. F.; RADOM, L.; PETERSSON, G. A.; BARNES, E. C.; FRISCH, M. J.; MONTGOMERY, J. A. A restricted-open-shell complete-basis-set model chemistry. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, 2006. 8

ZHAO, X.; ZHANG, J.; LIU, J.; LI, X.; LI, Z. Theoretical study on the mechanism of the $c_2h + o$ reaction. **Chemical Physics Letters**, v. 436, p. 41–46, 2007. 37, 38, 39, 40, 41, 42, 48, 50, 51, 52, 53, 70, 71

APÊNDICE A - ARTIGOS E CONGRESSOS

P. R. P. Barreto, H. O. Euclides, A. F. Albernaz, V. Aquilanti, M. Capitelli, G. Grossi, A. Lombardi, S. Macheret, F. Palazzetti, **Gas phase Boudouard reactions involving singlet-singlet and singlet-triplet CO vibrationally excited states: implications for the non-equilibrium vibrational kinetics of** CO/CO_2 **plasmas**, Eur. Phys. J. D., volume 71, pagina 259, 2017

H. O. Euclides, P. R. P. Barreto, **APUAMA: A Software tool for reaction rate calculations**, VIII Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais 2017

H. O. Euclides, P. R. P. Barreto, **REACTION RATE OF** $H + HOC = H_2 + CO$, XXXVIII CBRAVIC/III WTMS

Henrique O. Euclides, Patricia R. P. Barreto, **APUAMA: A Software tool for reaction rate calculations**, J Mol Model, volume 23, pagina 176, 2017

H. O. Euclides, P. R. P. Barreto, **REACTION RATE OF** $H_2CO = H_2 + CO$, XIX SBQT Simposio Brasileiro de Quimica Teorica 2017

H. O. Euclides, P. R. P. Barreto, **Reaction rate of** $H_2CO \rightarrow H_2 + CO$ **via TST**, IX Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais 2018