



UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

Estudo Teórico de interações em complexos moleculares de CH₄, N₂ e CO com interesse astroquímico

Pedro Heitor Rodrigues Fernandes

Orientador: Prof. Dr. João Batista Lopes Martins

Brasília, DF
2018



UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

Estudo Teórico de interações em complexos moleculares de CH₄, N₂ e CO com interesse astroquímico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial da obtenção do título de mestre.

Pedro Heitor Rodrigues Fernandes

Orientador: Prof. Dr. João Batista Lopes Martins

Brasília, DF
2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Pedro Heitor Rodrigues Fernandes**, matrícula nº **16/0095948**, intitulada ***“Estudo Teórico de interações em complexos moleculares de CH₄, N₂ e CO com interesse astroquímico”***, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 23 de fevereiro de 2018.

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Ricardo Gargano
Membro Titular (IF/UnB)

Prof. Dr. Davi Alessandro Cardoso Ferreira
Membro Suplente (IQ /UnB)

Em 23 de fevereiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha mãe, Maria Aparecida Piedade Rodrigues, por estar sempre ao meu lado, por nunca desistir de mim, por acreditar nos meus sonhos e me ajudar a alcançá-los, por ser essa pessoa que me ama e me dá forças em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis. Eu te amo MUITO, Mãe! Sem você na minha vida, eu COM TODA CERTEZA, não completaria todas essas metas e sonhos!

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor João Batista Lopes Martins, por ter oferecido uma mão amiga e com ela uma grande oportunidade quando eu precisei, por ter me dado uma chance quando tudo parecia sem rumo, por ter ajudado esse garoto que entrou cru na Físico-Química e eu sei que não foi tarefa fácil, mas o senhor não desistiu de mim e eu sou muito grato por tudo!

Gostaria de agradecer aos Professores Doutores: José Roberto dos Santos Politi e Ricardo Gargano, pelo auxílio que me ofereceram tanto para melhor compreensão de certos cálculos e análises presentes neste trabalho, como pelas sugestões e críticas construtivas que me foram apresentadas na minha Qualificação.

Gostaria de agradecer a minha família que sempre me apoiou e sempre teve orgulho de mim, sempre me dando forças para continuar trilhando por esse caminho. Amo muito vocês! Em especial a minha avó, Maria de Jesus Piedade Rodrigues, que eu tenho certeza estaria muito orgulhosa do seu neto, feliz e pulando de alegria neste momento, se não fosse pela doença de Alzheimer.

Agradeço também a todos os meus colegas e amigos, tanto de laboratório, quanto de curso, como também de fora da área universitária. Obrigado!

RESUMO

Dada a grande quantidade de moléculas de N_2 , CH_4 e CO em gelos espaciais presentes no espaço interestelar, bem como a suposta estabilidade da diazirinona, um composto formado da interação entre N_2 e CO , foram estudadas as diferentes possibilidades de interações entre essas moléculas, formando sistemas complexos, por meio de métodos teóricos, com o intuito de melhor entendimento das interações entre essas moléculas. Os complexos entre esses gases que foram estudados são: $N_2...CO$, $N_2...CH_4$, $CH_4...CO$. Realizou-se a análise da estabilidade desses complexos, buscando entender a influência desses dímeros, associados à química pré-biótica. Para realizar essa análise, foram avaliadas as energias de interação e de formação, frequência vibracional e também as constantes espectroscópicas desses dímeros. Os cálculos foram feitos utilizando-se os métodos CCSD(T), a teoria de perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem e a teoria do funcional de densidade, DFT, essa última utilizando-se diferentes funcionais. Dois conjuntos de funções de base foram usadas: aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVQZ. O primeiro conjunto de bases foi usado para cálculos CCSD(T), devido ao alto custo de cálculos de frequências, enquanto que o segundo foi usado para a otimização dos sistemas. Os resultados obtidos neste trabalho auxiliaram em uma melhor compreensão do comportamento das moléculas de N_2 , CO e CH_4 , nos complexos estudados, Foi possível perceber uma correlação entre os resultados obtidos nos cálculos com um dos funcionais do método DFT, HCTH, quando comparados aos resultados obtidos pelos métodos CCSD(T) e MP2.

Palavras-Chaves: DFT, Dímeros, Complexos, Diazirinona, Gelos Espaciais, Química Pré-biótica.

ABSTRACT

Given the great amount of N_2 , CH_4 and CO molecules on ice surface of interstellar systems and the suggested stability of diazirinone, a compound formed by the interaction between the molecules of N_2 and CO , the different possibilities of interactions including these molecules were studied. The complex systems obtained from the interaction of these molecules were studied by means of theoretical methods in order to contribute to a better understanding of these interactions. The complex systems that have been studied in this work are: $N_2...CO$, $N_2...CH_4$, and $CH_4...CO$. Analysis of the stability of these complex were carried out, which is important to contribute to the understanding the influence of these dimers in Earth's Prebiotic Chemistry. These analysis take into consideration include the formation and interaction energies, the vibrational frequency and also the spectroscopic constants of these dimers. We have used the CCSD(T), MP2 and DFT levels of theory. In the DFT we also used a variety of different functionals. Two basis sets were used: aug-cc-pVDZ and aug-cc-PVQZ. The first one was used only for the CCSD(T) method, due to the large cost of frequency calculations, while the second one was used for the optimization of all studied systems. With the results obtained in this work we are able to have a better comprehension of the interaction regarding these molecules of N_2 , CO and CH_4 . We were able to notice a correlation between the results obtained from one of the DFT functionals, HCTH, when compared to the CCSD(T) e MP2 methods.

Keywords: DFT, Dimers, Complexes, Diazirinone, Outer solar system bodies, ice surface, Prebiotic Chemistry.

I - ÍNDICE DE TÍTULOS

1 - INTRODUÇÃO	12
1.1. Química Pré-biótica	12
1.2. Astroquímica, Gelos Espaciais e Superfícies Interestelares	13
2 – OBJETIVOS	17
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. A síntese da diazirinona, N₂CO	18
3.2 Estudos dos Complexos CH₄...CO e N₂...CH₄	20
4 - METODOLOGIA	21
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1. Análise das Moléculas Livres	29
5.2. Complexos envolvendo N₂, CO e CH₄	32
5.3. Análise do Complexo CH₄...CO	32
5.4. Análise do Complexo N₂...CH₄	40
5.5. Análise do Complexo N₂...CO	48
5.6. Comparativo das Energias de Interação nos Complexos com os diferentes métodos, funcionais e bases	56
5.7. Estudo da Diazirinona pelo método CCSD(T) com a base aug-cc-pvDZ	62
5.8. Análise de orbitais moleculares nos dímeros	63
5.9. Procedimentos e Cálculos para Obtenção das Constantes Espectroscópicas dos Complexos	67
6 – CONCLUSÕES	75
7 – REFERÊNCIAS	77
8 – ANEXOS	82

II – ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Complexo CH₄...CO (estrutura linear)	26
Figura 2. Complexo CH₄...CO (estrutura perpendicular)	27
Figura 3. Complexo N₂...CH₄ (estrutura linear)	27
Figura 4. Complexo N₂...CH₄ (estrutura perpendicular)	28
Figura 5. Complexo N₂...CO (estrutura perpendicular CO)	28
Figura 6. Complexo N₂...CO (estrutura perpendicular N₂)	29
Figura 7. Geometria Otimizada da Molécula CH₄	29
Figura 8. Geometria Otimizada da Molécula CO	29
Figura 9. Geometria Otimizada da Molécula N₂	29
Figura 10. Geometria Otimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional B3LYP	32
Figura 11. Geometria Otimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional B3PW91	33
Figura 12. Geometria Otimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional CAMB3LYP	33
Figura 13. Geometria Otimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional HCTH	33
Figura 14. Geometria Otimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional HSEH1PBE	33
Figura 15. Geometria Otimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional MPW1PW91	34

Figura 16. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional PBE/PBE	34
Figura 17. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional TPSS/TPSS	34
Figura 18. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional ωB97XD	34
Figura 19. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional MP2	35
Figura 20. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional CCSD(T)	35
Figura 21. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional CCSD(T) com a base "aug-cc-pvDZ"	35
Figura 22. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional B3LYP	40
Figura 23. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional B3PW91	41
Figura 24. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional CAMB3LYP	41
Figura 25. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional HCTH	41
Figura 26. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional HSEH1PBE	41
Figura 27. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional MPW1PW91	42
Figura 28. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional PBE/PBE	42
Figura 29. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional TPSS/TPSS	42
Figura 30. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional ωB97XD	42
Figura 31. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional MP2	43

Figura 32. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional CCSD(T)	43
Figura 33. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CH₄ para o funcional CCSD(T) com a base "aug-cc-pvDZ"	43
Figura 34. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional B3LYP	48
Figura 35. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional B3PW91	48
Figura 36. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional CAMB3LYP	48
Figura 37. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional HCTH	49
Figura 38. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional HSEH1PBE	49
Figura 39. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional MPW1PW91	49
Figura 40. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional PBEPBE	49
Figura 41. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional TPSSTPSS	50
Figura 42. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional ωB97XD	50
Figura 43. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional MP2	50
Figura 44. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional CCSD(T)	50
Figura 45. Geometria Optimizada do Complexo N₂...CO para o funcional CCSD(T) com a base "aug-cc-pvDZ"	50
Figura 46. Gráfico relacionando as energias de interação (sem correção) (kJ/mol) em relação aos dímeros	56

Figura 47. Gráfico relacionando as energias de interação (sem correção) (kJ/mol) em relação aos métodos e funcionais	57
Figura 48. Gráfico relacionando as energias de interação (com correção ZPE) (kJ/mol) em relação aos dímeros	58
Figura 49. Gráfico relacionando as energias de interação (com correção ZPE) (kJ/mol) em relação aos métodos e funcionais	58
Figura 50. Gráfico relacionando as energias de interação (com correção BSSE) (kJ/mol) em relação aos dímeros	59
Figura 51. Gráfico relacionando as energias de interação (com correção BSSE) (kJ/mol) em relação aos métodos e funcionais	60
Figura 52. Figura adaptada das conformações estudadas na literatura para o complexo N₂...CH₄	61
Figura 53. Geometria otimizada para a molécula de diazirinona pelo método CCSD(T) na base “aug-cc-pvDZ”	62
Figura 54. Interação dos Orbitais Moleculares no Dímero CH₄...CO	64
Figura 55. Interação dos Orbitais Moleculares no Dímero N₂...CH₄	65
Figura 56. Interação dos Orbitais Moleculares no Dímero N₂...CO	66
Figura 57. Curva de Energia para o Dímero CH₄...CO (método DFT funcional HCTH)	68
Figura 58. Curva de Energia para o Dímero CH₄...CO (método DFT funcional PBEPBE)	68
Figura 59. Curva de Energia para o Dímero CH₄...CO (método MP2)	69

Figura 60. Curva de Energia para o Dímero N₂...CH₄ (método DFT funcional HCTH)	69
Figura 61. Curva de Energia para o Dímero N₂...CH₄ (método DFT funcional PBEPBE)	70
Figura 62. Curva de Energia para o Dímero N₂...CH₄ (método MP2)	70
Figura 63. Curva de Energia para o Dímero N₂...CO (método DFT funcional HCTH)	71
Figura 64. Curva de Energia para o Dímero N₂...CO (método DFT funcional PBEPBE)	71
Figura 65. Curva de Energia para o Dímero N₂...CO (método MP2)	72

III – ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores de energia para as moléculas livres (kJ/mol)	30
Tabela 2. Valores da Distância de Ligação das Moléculas para os diferentes métodos e funcionais	31
Tabela 3. Valores de frequência vibracional (cm^{-1}) das moléculas livres para os diferentes métodos	31
Tabela 4. Valores de Energia de Interação do Complexo $\text{CH}_4\cdots\text{CO}$, em kJ/mol, nos diferentes métodos, funcionais e bases	36
Tabela 5. Valores da Distância de Ligação (intramolecular) no Complexo $\text{CH}_4\cdots\text{CO}$ para os diferentes métodos	37
Tabela 6. Valores da Distância (intermolecular) no Complexo $\text{CH}_4\cdots\text{CO}$ para os diferentes métodos	38
Tabela 7. Porcentagem da Diferença na distância de ligação no complexo $\text{CH}_4\cdots\text{CO}$	38
Tabela 8. Valores de frequência vibracional (cm^{-1}) dos estiramentos das ligações no complexo $\text{CH}_4\cdots\text{CO}$, para os diferentes métodos, funcionais e bases	39
Tabela 9. Porcentagem da diferença da frequência vibracional no complexo $\text{CH}_4\cdots\text{CO}$	40
Tabela 10. Valores de Energia de Interação do Complexo $\text{N}_2\cdots\text{CH}_4$, em kJ/mol, nos diferentes métodos, funcionais e bases	44
Tabela 11. Valores da distância de ligação (intramolecular) no Complexo $\text{N}_2\cdots\text{CH}_4$ para os diferentes métodos, funcionais e bases	45
Tabela 12. Valores da Distância (intermolecular) no Complexo $\text{N}_2\cdots\text{CH}_4$ para os diferentes métodos, funcionais e bases	45
Tabela 13. Porcentagem da Diferença da distância de ligação no complexo $\text{N}_2\cdots\text{CH}_4$	46
Tabela 14. Valores de frequência vibracional (cm^{-1}) dos estiramentos das ligações no complexo $\text{N}_2\cdots\text{CH}_4$, para os diferentes métodos, funcionais e bases	47
Tabela 15. Porcentagem da diferença da frequência vibracional no complexo $\text{N}_2\cdots\text{CH}_4$	47
Tabela 16. Valores de Energia de Interação do Complexo $\text{N}_2\cdots\text{CO}$, em kJ/mol, nos diferentes métodos, funcionais e bases	51
Tabela 17. Valores da distância de ligação (intramolecular) no Complexo $\text{N}_2\cdots\text{CO}$ para os diferentes métodos, funcionais e bases	52
Tabela 18. Valores da Distância (intermolecular) no complexo $\text{N}_2\cdots\text{CH}_4$ para os diferentes métodos, funcionais e bases	53

Tabela 19. Porcentagem da Diferença da distância de ligação no complexo N₂...CO	54
Tabela 20. Valores de frequência vibracional (cm⁻¹) dos estiramentos das ligações no complexo N₂...CO, para os diferentes métodos, funcionais e bases	54
Tabela 21. Porcentagem da diferença da frequência vibracional no complexo N₂...CO	55
Tabela 22. Valores de Distância de Ligação da molécula de diazirinona	63
Tabela 23. Valores de Energia Total (otimizada) e energia ZPE para a molécula de diazirinona pelo método CCSD(T) na base “aug-cc-pvDZ”	63
Tabela 24. Coeficientes ajustados para os Complexos	72
Tabela 25. Constantes Espectroscópicas para o método de cálculo DVR	73
Tabela 26. Constantes Espectroscópicas para o método de cálculo Dunham	73

1. INTRODUÇÃO

O desconhecido é algo que fascina os estudiosos desde tempos mais remotos, no qual o espaço interestelar pode ser considerado como um grande foco de tal interesse. Descobrir o que há além do nosso Planeta; procurar por semelhanças e até mesmo diferenças relacionadas à Terra no espaço é um dos grandes motivos que impulsionam o crescente desenvolvimento de tecnologias espaciais e da Astroquímica.¹⁻⁵

Então, para melhor conhecimento desse ambiente, faz-se necessário que estudos, de componentes dessa região, sejam analisados. A Astroquímica abrange estudos voltados a análises de comportamento de moléculas e átomos no espaço (ambiente rarefeito), os quais são de extrema importância para a tecnologia espacial, visto que, esses dados servirão de molde para a escolha das composições dos materiais a serem utilizados na criação de naves, satélites, foguetes, etc.^{1,2,5}

Devido às diferenças existentes no ambiente espacial, de pressão, temperatura e radiações (principalmente quando comparado ao ambiente terrestre), moléculas, podendo-se incluir ainda átomos, poderão apresentar comportamentos dependentes destes espaços. Por isso a importância da Astroquímica e de seus estudos. Com essa perspectiva e novos estudos, observou-se que certos compostos possuem uma maior disposição de serem formados em tal região quando comparados à sua formação em ambiente terrestre.⁴⁻¹¹

1.1. Química Pré-biótica

O início da vida na Terra é um assunto que é muito questionado e investigado por diversas áreas da ciência¹²⁻¹⁴. Uma área da Química que investiga esse assunto é a chamada Química pré-biótica, a qual teve sua origem, experimentalmente, em 1953, com Stanley Miller, em sua tentativa de reproduzir o ambiente atmosférico da Terra em seu estado inicial, apesar de problemas relacionados às proporções dos gases.⁸ Miller utilizou-se de um sistema fechado onde foram confinados alguns gases que seriam os primeiros gases existentes na superfície terrestre, eram eles: H₂O; NH₃; CH₄ e H₂. Esse sistema sofreu descargas elétricas para simular os efeitos das descargas elétricas na atmosfera e, então, o produto foi condensado.¹⁵ A análise desse produto mostrou que uma considerável quantidade de carbono em forma de compostos orgânicos foi formada, dentre os quais alguns aminoácidos estavam presentes.¹⁶

Apesar do experimento de Miller ser considerado o início da Química Pré-Biótica (experimentalmente), é interessante destacar que antes de Miller, Friedrich Wöhler demonstrou que

compostos diretamente ligados à vida poderiam ser obtidos a partir de compostos inorgânicos. Tal síntese é conhecida como “Síntese de Wöhler”. Neste experimento, Wöhler mostrou que cianato de amônio poderia ser interconvertido em uréia.¹⁷

Assim como a suposição de Miller, existem diversas outras sugestões para a composição da atmosfera terrestre em seu estado primordial, principalmente devido ao fato de que ainda não existe um acordo sobre a composição atmosférica da Terra à época.¹⁶

Uma outra suposição para a origem da vida analisava a importância da molécula de HCN e compostos derivados desta molécula na síntese pré-biótica¹⁸, pensamento que ganhou ainda mais interesse devido ao fato de que moléculas que possuem CN em suas composições podem ser encontradas em diversas partes do Sistema Solar. Outro fator que fortaleceu a teoria de que HCN poderia estar envolvido na síntese desses primeiros aminoácidos foi a facilidade com que essa molécula pode ser formada a partir da mistura de diferentes gases.¹⁶

Dentre as diversas reações entre gases que podem formar a molécula de HCN, duas reações são interessantes de serem destacadas. São elas: a produção de HCN pela reação de CO, N₂ e H₂; e a produção de HCN pela reação entre N₂ e CH₄. A importância aqui está no fato de que as moléculas de CO, N₂ e CH₄, supostamente precursoras de HCN, bem como os seus dímeros: N₂...CO, N₂...CH₄ e CH₄...CO, foram os sistemas estudados neste trabalho.

1.2. Astroquímica, Gelos Espaciais e Superfícies Interestelares

O estudo da Química pré-biótica é um dos focos de análise da Astroquímica, ramo da ciência que envolve principalmente a Biologia, a Química e a Física. A Astroquímica procura explicar e descrever os diversos fenômenos químicos que ocorrem e/ou ocorreram no espaço interestelar; a formação, degradação e abundância de moléculas interestelares; a composição de corpos celestes, planetas, satélites naturais/luas, meteoritos, etc; a evolução química do Universo de um modo geral.¹⁹⁻²¹

A astroquímica pode ser dividida em 3 “áreas”: A Astroquímica observacional, responsável pela análise dos espectros espaciais, obtidos por sondas, satélites, etc; a astroquímica teórica, responsável pelos estudos teóricos, os quais fornecem explicações dos resultados obtidos pela astroquímica observacional; e, a astroquímica experimental, responsável por reproduzir os resultados obtidos pela Astroquímica observacional, através de experimentos de síntese e outros, muitas vezes utilizando-se dos parâmetros/fundamentos propostos pela Astroquímica teórica, com a finalidade, tanto de ratificar os resultados encontrados como para melhor compreensão dos

fenômenos envolvidos.¹⁹⁻²¹ A Astroquímica permite, então, melhor compreensão do Espaço, tanto no que tange à composição dos corpos ali imersos quanto dos fenômenos envolvidos em tal ambiente.

O estudo do espaço está ganhando mais foco a cada dia, isso se deve muito ao desenvolvimento de novas tecnologias e novas informações referentes ao ambiente espacial (incluindo-se informações sobre planetas, cometas, gelos) que estão sendo obtidas, influenciando assim novos desenvolvimentos na área. Sondas e satélites estão sendo desenvolvidos para alcançarem locais cada vez mais longínquos e serem capazes de aguentar ambientes e condições cada vez mais inóspitos.

Em 19 de Março de 2015 a sonda espacial Rosetta, da Agência Espacial da Europa, fez a primeira medição de nitrogênio molecular em um cometa.²² Um marco importante para a Astroquímica, visto que nitrogênio, até então, só tinha sido detectado ligado a outros compostos, como HCN e amônia. Essa detecção foi de extrema importância pois o nitrogênio molecular é tido como sendo a espécie de maior abundância de nitrogênio quando o Sistema Solar estava sendo formado.⁵ O nitrogênio molecular tem um grande papel na incorporação de átomos de nitrogênio nos planetas gasosos e também domina a atmosfera densa de Titan, a lua de Saturno, além de estar presente na superfície gélida, tanto de Plutão quanto de Triton, a lua de Netuno.²³⁻²⁶

Um dos fatores interessantes dessa detecção é o de que a temperatura necessária (supostamente) para o aprisionamento desse nitrogênio molecular é bem próxima da temperatura necessária para o aprisionamento de monóxido de carbono, quando comparadas as temperaturas de ebulição para ambas as moléculas. Sendo relevante, então, destacar a possibilidade de existência de nitrogênio molecular, N_2 , e monóxido de carbono, CO, na composição de um mesmo gelo espacial.²⁷

Estudos de gelos espaciais, bem como de superfícies extraterrestres, são realizados com o intuito de descobrir suas composições, o que está diretamente associado aos estudos da Astroquímica de meteoros e cometas, no que diz respeito a suas funções como carreadores de elementos, compostos, moléculas, e que está relacionado ao impacto que esse transporte pode vir a gerar na formação/evolução de processos intrínsecos de um corpo celeste. Além da análise da composição desses gelos espaciais e superfícies extraterrestres, estudos referentes ao comportamento dos compostos presentes nesses ambientes são comumente realizados utilizando-se processos de radiação.¹⁻¹¹

Muitas das menores e mais voláteis moléculas produzidas através dessas radiações nesses ambientes, já conseguiram ser bem caracterizadas em experimentos laboratoriais. No entanto, os compostos mais complexos ainda não foram indubitavelmente identificados.²⁸

A presença de três moléculas é majoritária na composição de certos gelos espaciais: N_2 , CO e CH_4 .²⁶ Sabendo-se que no ambiente espacial compostos/moléculas/átomos podem apresentar características das condições ambientes, com reações e/ou interações distintas, desperta o interesse na análise da possível interação entre essas moléculas e geração de complexos envolvendo tais moléculas, como: $N_2...CO$; $N_2...CH_4$; e $CH_4...CO$.

Em um trabalho sobre irradiação de UV em gelos espaciais contendo uma composição formada por $N_2:CH_4:CO$, na proporção 100:1:1, observou-se a produção de mistura complexa de moléculas abrangendo desde moléculas mais voláteis, de baixa massa, a materiais refratários de alta massa.²⁸ Dentre os produtos formados, estão ácidos carboxílicos, nitrilas e ureia, compostos esses que também são encontrados nas superfícies de corpos mais longínquos do Sistema Solar, como Plutão e outros corpos transneptunianos.²⁸

A superfície de Plutão é dominada pela presença de gelos voláteis compostos em sua grande maioria por moléculas de CH_4 , CO e N_2 , e os mesmos possuem uma distribuição espacial complicada, devido as tantas condensações, sublimações e fluxos glaciais dependentes dos processos geológicos e mudanças de estações que ocorrem no corpo espacial.²⁹

Em um trabalho sobre a investigação dos gelos criogênicos presentes na superfície de Plutão, gelos voláteis compostos por CH_4 , CO e N_2 , foi estudado a dependência espectral da reflexão dos raios de luz, de comprimentos de onda entre 400 a 2500 nm, pelas superfícies desses corpos através de dados obtidos pela sonda “New Horizons” da NASA.³⁰ O estudo nos mostra a distribuição desses gelos sobre a superfície de Plutão e convém destacar, para o foco deste trabalho, que, a região denominada “Tombaugh Regio” (Coração de Plutão) apresentou espectros de absorção para as três moléculas, CH_4 , CO e N_2 , podendo ser um indicativo da existência de gelos contendo mais de uma dessas moléculas. Outras regiões também apresentaram espectros de absorção contendo combinações dessas três moléculas.³⁰

O Cinturão de Kuiper, área do Sistema Solar que se estende desde a órbita de Netuno até 50 UA (unidade astronômica) do Sol, também é uma região de grande interesse para a Astroquímica, dada a existência de uma grande quantidade de pequenos objetos celestes, os quais possuem formação semelhante à de cometas com a diferença de que os mesmos não possuem cauda, devido ao fato de que orbitam longe do calor do Sol. Estudos desses corpos celestes e seus gelos também possuem grande foco atualmente, visto que estudos referentes a espectros de reflexão de luz Solar dessa região indicaram uma ligação com a dinâmica da origem primordial, dando indícios de como teria sido a era referente a formação e evolução de planetas do Sistema Solar exterior.^{31,32}

Como estudo de caso, gelos compostos por moléculas de CO e N_2 (1:1), produzidos em laboratório para representação de uma das possíveis composições dos gelos espaciais presentes no

Cinturão de Kuiper, foram irradiados.³³ Um estudo laboratorial referente a simulação dos gelos espaciais voláteis encontrados na região do Cinturão de Kuiper foi realizado, com o intuito de se analisar o comportamento das moléculas presentes nesses gelos sob o efeito de radiação ionizante.³⁴ O estudo aponta a formação de diferentes espécies de nitrogênio como OCN, *l*-NCN, NO, NO₂ e, de grande interesse para o este trabalho, a formação de um composto metaestável denominado diazirinona (N₂CO), chegando inclusive a indicar o comprimento de onda de absorção desse composto, dito como sendo 1860 cm⁻¹. O estudo ainda indica que devido à estabilidade térmica e radioativa desse composto tanto na fase gasosa como sólida existe a possibilidade de detecção do mesmo em gelos espaciais presentes no Cinturão de Kuiper.³³

O trabalho anterior, referente a investigação do comportamento das moléculas presentes nos gelos espaciais do Cinturão de Kuiper sob o efeito de irradiação de elétrons, foi continuado mas agora utilizando-se de gelos compostos por moléculas de N₂, CO e CH₄, como modelos de reprodução dos gelos presentes no Cinturão de Kuiper.³⁴ O interessante é que os resultados do estudo não indicaram a presença de alguns compostos que, aparentemente, foram apresentados no estudo anterior realizado por Kim et al, com destaque para o composto diazirinona (N₂CO). Uma investigação mais a fundo deve ser realizada para melhor compreensão da ausência desses compostos no sistema estudado.³⁴

2. OBJETIVOS

Esse trabalho visa analisar alguns dos dímeros que podem ser encontrados em gelos voláteis e superfícies de corpos celestes no ambiente espacial, em princípio, os formados pela interação entre os gases: CO, N₂ e CH₄ (N₂...CO, N₂...CH₄, CH₄...CO), no que diz respeito às energias de interação e de formação, frequência vibracional e também estabilidade desses dímeros; calcular a estabilidade desses dímeros em ambiente rarefeito, através de recursos computacionais, buscando contribuir para um maior entendimento desses complexos.

Pode-se inferir que muitos desses complexos necessitam de condições especiais para sua formação, como os encontrados no espaço interestelar, tentar entender este processo é um dos motivos para o estudo desses complexos.

Análises das interações dos orbitais moleculares das moléculas presentes nesses complexos foram realizadas no intuito de melhor compreensão das interações que possivelmente estão presentes nos distintos complexos.

Realização de cálculos para obtenção das constantes espectroscópicas (rovibracionais), características dos diferentes complexos, para melhor entendimento do comportamento desses sistemas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A síntese da diazirinona, N₂CO

O sistema complexo N₂...CO apresenta um interesse a mais, trata-se da formação da espécie diazirinona, supostamente formado pela interação entre as moléculas de N₂ e CO. A análise desse dímero misto, provindo da interação entre as duas moléculas diatômicas de alta estabilidade é uma oportunidade para testar os limites da interação molecular.³⁵

A diazirinona é uma das moléculas orgânicas mais simples que contém o conjugado N=N e C=O de duplas ligações e é o objeto de estudo teóricos e experimentais.³³⁻⁴⁴

Com esse pressuposto e intrigado pelas reportagens de sucesso sobre a síntese da diazirinona, estudos teóricos e experimentais têm sido realizados para caracterização espectroscópica dessa espécie.³⁵ O estudo relata que as tentativas de geração e detecção da diazirinona, tanto na fase condensada (usando-se espectroscopia de matriz isolada) quanto na fase gasosa (usando-se espectroscopia rotacional de onda-milimétrica), não foram bem-sucedidas, principalmente, com relação a geração do composto.³⁵ O estudo também relata que o pico de absorção da diazirinona foi calculado com CCSD(T)/ANO2 em 2046 cm⁻¹,³⁵ valor esse distinto do apresentado em outra literatura, como sendo, aproximadamente, em 2150 cm⁻¹,⁴⁵ (ao longo do trabalho, o autor sugere que esse pico em 2150 cm⁻¹, na verdade, refere-se a absorção da molécula de CO em fase condensada). O momento dipolar da molécula é de 1,05 D.³⁵ O estudo conclui que embora não possam excluir o mecanismo proposto por outros autores, para a formação da diazirinona, as observações indicam que o tempo de meia-vida do complexo é menor do que o relatado originalmente. Os dois motivos plausíveis para isso são que a Diazirinona é formada, mas é instável para as condições reacionais; ou que N₂ e CO são formados sem que haja a formação do complexo.³⁵

Diversos estudos teóricos relatam a estabilidade eletrônica deste composto, utilizando-se HF/6-31G, MP2/6-31+G e B3LYP/6-3111+G, com geometria congelada em QCISD(T)/6-311+G*//MP2/6-31+G* e CCSD(T)/6-31+G(2D)//B3LYP/6-311+G*³⁶ realizado em 1994, além de B3LYP/6-311+G(d),³⁷ realizado em 2010. Esses estudos mostram que a diazirinona é um dos mais estáveis isômeros de N₂CO.³⁶ É computada como 11 kcal.mol⁻¹ mais estável do que seu isômero de cadeia aberta, cianeto de nitrosilo (CNNO); sua decomposição em N₂ e CO é tida como exotérmica em >90 kcal/mol,^{36,46} mas apresenta uma barreira energética de aproximadamente 27 kcal.mol⁻¹, logo a diazirinona é caracterizada como observável, mas metaestável.³⁷

A formação da diazirinona, através de estudos computacionais, utilizando-se cálculos com o método CCSD(T)/ANO2 foi estudada previamente na literatura. O estudo indicou que o complexo provavelmente absorve em 2046 cm^{-1} , valor também indicado em outro trabalho na literatura;³⁵ não apresentou sucesso ao tentar isolar o composto em matrizes criogênicas e nem em “*cold traps*”, sob pressão reduzida; indicou que a diazirinona é instável para as condições de reação proposta no estudo para a formação do complexo; sugere que a diazirinona é, provavelmente, gerada pela reação da diazirina com fluoreto, mas é rapidamente destruída pelo fluoreto catalítico e se decompõe em CO e N₂.³⁷

Uma abordagem das distintas análises feitas em espécies do tipo CN₂O a fim de traçar um paralelo com a formação do composto diazirinona pode ser encontrada na literatura.³⁸ O estudo conclui com informações de interesse para este trabalho, as quais são: Estiramento da ligação CO do composto diazirinona, previsto em 2046 cm^{-1} e encontrado experimentalmente em 2034 cm^{-1} .³⁸ Os valores suportados pelas identificações de frequências fundamentais fracas, extensivos estudos de isótopos, e pela observação de um forte pico em 1857 cm^{-1} , consistente com a predição de uma grande ressonância de Fermi com a banda em 2034 cm^{-1} . O estudo ainda sugere, assim como outro trabalho presente na literatura,³⁴ a possível detecção desse composto no espaço interestelar.

A análise da molécula de diazirinona em sua fase gasosa utilizando espectro de infravermelho de alta resolução na região que compreende $1810 - 2100\text{ cm}^{-1}$ foi realizada.³⁹ O estudo *ab initio* relata a determinação das constantes rotacionais para o complexo diazirinona em seu estado fundamental; relata também que para os níveis de rotação mais elevados, ocorre a ressonância de Fermi (quando ocorrem acoplamentos de modos fundamentais ou com *overtone* de uma segunda vibração) entre os picos localizados em 1857 cm^{-1} e 2034 cm^{-1} ; ainda comenta que essas mesmas bandas ainda são perturbadas pela ressonância envolvendo estados não identificados.

O foco em estudos da molécula de N₂CO é em grande parte devido a sua natureza metaestável, pela sua importância como material de alta energia e densidade e também pela possibilidade de estar presente na composição de gelos espaciais.⁴⁰

Mais recentemente, uma investigação extensa das estruturas cristalinas do complexo de diazirinona sob altas pressões, utilizando-se da combinação do método DFT com a técnica de pesquisa de estrutura “*enxame*”, pode ser encontrada na literatura.⁴⁰ O estudo relata que N₂CO tem a habilidade de formar ligações covalentes fortes, o que indica que o complexo pode possuir forte energia de ligação. A diazirinona pode ser considerada como um material de alta densidade de massa e energia, devido a sua instabilidade em condições ambientes. Tende a dissociar-se em CO e N₂,

eliminando grande quantidade de calor. Presumiu-se 3 estruturas para o N_2CO como sendo, possivelmente, estáveis.

De um lado, a estabilidade dessa molécula é atribuída, em parte, devido ao seu carácter aromático. Do outro, sua estabilidade é diminuída pela formação de um anel de três átomos.⁴⁴ Como predito por cálculos de estrutura eletrônicos, a diazirinona apresenta alta estabilidade na fase gasosa com um tempo de meia-vida de 1,4 h à temperatura ambiente.^{38,42,43} Estudos DFT recentes mostram a estabilidade de dímeros do N_2CO .⁴⁷

Com base nos artigos presentes na literatura e apresentados neste trabalho, pode-se perceber que a molécula diazirinona ainda é pouco conhecida, os valores obtidos por análises experimentais são destoantes entre si, provavelmente devido à dificuldade em isolar tal molécula/provar sua existência. Tais fatores impactam na afirmação de que essa molécula possa realmente existir ou não, até o momento em que este trabalho foi escrito, a molécula de diazirinona era tida como uma molécula que apresentava uma baixa estabilidade e baixo tempo de meia-vida, podendo ser facilmente dissociada.

3.2 Estudos dos Complexos $CH_4...CO$ e $N_2...CH_4$.

Existem, comparativamente, poucos estudos de espectroscopia de alta resolução para complexos de baixa interação, formados por metano.⁴⁸ Isso pode ser devido as complicações provindas dos efeitos de rotação interna da molécula de CH_4 dentro do complexo.⁴⁸

Xia e colaboradores,⁴⁸ trazem a primeira observação espectroscópica nas regiões do infravermelho e onda milimétrica do complexo de $CH_4...CO$. O trabalho apresenta um valor de 2143 cm^{-1} , para o estiramento da ligação C-O no complexo, bem como uma distância entre os centros (C-C) de, aproximadamente, $3,994\text{ \AA}$.

Shadman e colaboradores,⁴⁹ apresentam um estudo do complexo $N_2...CH_4$, com intuito de um melhor entendimento das propriedades termodinâmicas e de transporte dessas moléculas, bem como da energia de interação entre essas moléculas no complexo. Utilizando-se do método MP2 e de conjunto de base de correlação consistente, o trabalho apresenta a geometria de mínimo obtida, bem como a distância entre os centros (N-C) das moléculas presentes no complexo.⁴⁹

4. METODOLOGIA

A Química Computacional/Química Teórica envolve diversas análises utilizando-se de sistemas computacionais para execução de cálculos de estrutura eletrônica (cálculos de energia; otimização; estabilidade; etc.).^{47-49,53,54} Com o avanço da área tecnológica, os computadores estão ficando cada vez mais potentes e mais rápidos, auxiliando, assim, cada vez mais na confiabilidade dos resultados (ao usar melhores aproximações) e na agilidade dos cálculos. Logo, a área da Química Computacional vem ganhando grande destaque no que diz respeito ao seu uso como ferramenta para testes, relacionados ao comportamento de espécies químicas em diferentes ambientes.

Dentre os vários recursos que podem ser usados para o cálculo desses diferentes sistemas, o programa Gaussian09 é um dos programas mais utilizados na Química Computacional,⁵³ tanto pelo seu fácil manuseio quanto pelo seu leque de opções distintas, no que diz respeito aos métodos; bases; funcionais; propriedades, etc. Estes podem ainda servir de comparativo para melhor entendimento de uma mesma espécie (comparação de resultados para melhor aproximação do valor presente na literatura), podem ser utilizados também como comparativos para valores obtidos por cálculos experimentais. Vale ressaltar que essa seara de opções é algo bastante visado em programas de cálculos computacionais.

Tomando-se:

$$\hat{H} \Phi = E \Phi \quad (1)$$

Na Equação de Schrödinger independente do tempo, o operador Hamiltoniano é expresso por:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2)$$

onde os operadores T_n e T_e são, respectivamente as energias cinéticas dos M núcleos e dos N elétrons, o operador V_{ne} é a energia de atração elétron-núcleo, e os operadores V_{ee} e V_{nn} são as energias de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

O método escolhido para a realização dos cálculos de interesse deste trabalho foi o DFT,⁵⁴ do inglês *Density Functional Theory*, não apenas por ser um método bastante utilizado na literatura, para estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas, como também pelo seu baixo

custo computacional (quando comparado a outros métodos, como o MP2) e relativa qualidade demonstrada na literatura.⁵² Visando-se uma análise comparativa, no formato custo-benefício, cálculos utilizando os métodos MP2 e CCSD(T), que apresentam custo computacional maiores que o DFT, também foram realizados neste trabalho.

O método DFT, como o próprio nome sugere, utiliza-se da densidade eletrônica para descrever os sistemas atômicos e moleculares. Ele tem sido muito utilizado para análise de moléculas com o número de átomos relativamente grande, mas isso não impede a sua utilização em sistemas mais simples.⁵⁴ O método tem como princípio a utilização da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, como variável básica, algo primeiramente utilizado por Drude no estudo da condutividade de metais.

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (3)$$

onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

Muitos estudos foram realizados e modelos diversos foram elaborados para demonstrar a dependência existente entre a densidade eletrônica de um sistema e a energia desse mesmo sistema, dentre eles, o modelo de Thomas-Fermi-Dirac foi um dos que apresentou uma melhor explicação, para a época.⁵⁴ O modelo continha uma equação que apresentava uma relação entre energia e densidade eletrônica. Mas o modelo era muito simples e não servia para reproduzir de forma correta a estrutura quântica de camadas de átomos ou ligações químicas.

Foi apenas com Hohenberg e Kohn, em 1964,⁵⁰ por meio de dois teoremas que a energia foi exatamente descrita como um funcional de densidade. Os teoremas estabelecem que a densidade eletrônica de um sistema apresenta uma dependência com o potencial externo, $v(\mathbf{r})$, e, conseqüentemente, com o Hamiltoniano desse mesmo sistema, o qual opera na equação de onda, resolvendo a equação de Schrödinger e nos dando a energia do sistema.

$$A : w(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (4)$$

A Equação (4) expressa a relação entre potencial externo (w) e densidade eletrônica (ρ), onde para cada potencial externo existe uma única densidade eletrônica.

$$E_w[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{W} + \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (5)$$

A Equação (5) expressa a energia do sistema em função da densidade eletrônica e dependente do potencial externo como sendo igual a ao Hamiltoniano operado na equação de onda.

Os Teoremas ainda descrevem que cada densidade eletrônica distinta nos dá um valor único de potencial externo e energia, para um dado sistema.

A partir desses Teoremas, Hohenberg e Kohn conseguiram desenvolver um Funcional Universal, dependente da densidade eletrônica, que pode ser utilizado em qualquer sistema para determinação do estado fundamental de um modo menos complexo do que se utilizada a função de onda de N-elétrons

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (6)$$

A Equação (6) expressa esse Funcional Universal, onde os operadores T e V aplicam-se a todos os sistemas eletrônicos.

Em 1965, Kohn e Sham fizeram algumas alterações na equação de energia do sistema,⁵¹ previamente elaborada por Hohenberg e Kohn, para que a mesma fosse capaz de distinguir os elétrons interagentes dos elétrons não interagentes, criando-se assim uma nova equação para a determinação da energia de um sistema, a qual gera equações para um elétron, mas a mesma é capaz de descrever sistemas de muitos elétrons. Tais equações foram denominadas Equações de Kohn-Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (7)$$

é a solução proposta por Kohn e Sham para representar a densidade de carga.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (8)$$

é a equação de Kohn-Sham, onde “ $V_H(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$ ” é o potencial externo efetivo e as funções “ $\phi_i(\mathbf{r})$ ” são as autofunções da equação de Kohn-Sham.

Essas equações utilizam funcionais de troca-correlação que precisam ser descritos. Existem atualmente muitos funcionais de troca-correlação diferentes (puros, híbridos, meta-GGA...), mas, ao mesmo tempo, bem específicos para determinados sistemas, podendo responder melhor a um dado sistema do que a outro.

Dentre os diversos Funcionais de Troca-Correlação, nove foram selecionados para serem utilizados no estudo deste trabalho, são eles: B3LYP; B3PW91; CAMB3LYP; HCTH; HSEH1PBE; MPW1PW91; PBEPBE; TPSSTPSS; e ω B97XD. Tais funcionais foram escolhidos para selecionar aquele(s) que melhor caracterizasse(m) os sistemas de interesse neste trabalho (complexo/dímero).

A teoria de perturbação de Moller-Plesset (MP)⁵⁵ é outro método utilizado nos cálculos computacionais para análise dos sistemas deste trabalho. Neste caso, é baseado no formalismo da teoria de perturbação.⁵⁵ A sua principal característica se dá pela escolha de uma partição do Hamiltoniano eletrônico, conhecida como partição de Moller-Plesset, na qual o Hamiltoniano não-perturbado passa a ser considerado como o somatório do operador de Fock em i , onde i é o número de elétrons do sistema.⁵⁵ O método MP2 é definido através da expressão:

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} + E_0^{(2)} \quad (9)$$

onde E_{HF} é a própria Energia de Hartree-Fock e $E_0^{(2)}$ é a correção de segunda ordem na energia do sistema.

Esse método (MP2) inclui somente determinantes com perturbação de segunda ordem e é o tratamento de mais baixa ordem em MP, com a inclusão de parte da energia de correlação. Uma das vantagens do método MP é que é extensivo para o tamanho.^{55,56} Em geral, é descrito na literatura que funcionais de densidade (DFT) podem trazer resultados energéticos e de frequências comparáveis aos obtidos com MP2.^{52,57}

O método Coupled Cluster foi originalmente formulado por Coster e Kümmel e desenvolvido por J. Čížek e tem se tornado muito popular nos últimos anos. A teoria é baseada na observação de que deve-se existir um operador unitário que leve à solução do Hartree-Fock.⁵⁵ O princípio do método se dá na separação de um sistema contendo muitos elétrons em menores aglomerados com poucos elétrons (“clusters”), para assim serem realizados os cálculos de interações entre os elétrons de um mesmo cluster, seguidamente do cálculo de interações entre os elétrons de clusters distintos.⁵⁵

A função de onda de “coupled cluster” é tida como⁵⁸:

$$\Phi = e^T \Phi_0 \quad (10)$$

Onde T é chamado operador de cluster e definido como

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots T_p \quad (11)$$

O termo CCSD é o método Coupled Cluster que leva em consideração as substituições simples e duplas e a função de onda é descrita como⁵⁹

$$\Phi_{\text{CCSD}} = e^{T_1+T_2} \Phi_0 \quad (12)$$

A inclusão das substituições triplas ao método CCSD origina o nome CCSD(T), proposto por Gauss e Cremer, em que a correção é incluída por perturbação. É um dos métodos mais poderosos e bem utilizados no que tange correções para os efeitos de correlação eletrônica.⁵⁵

O programa Multiwfn foi um programa utilizado nesse trabalho com o intuito de analisar o comportamento dos orbitais e também das interações entre eles, tanto do dímero como dos fragmentos que compreendem os dímeros.⁴²

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para análise das interações, cálculo de energias (ligação, interação, formação), geometria dos complexos e estudos de otimização, foram realizados cálculos de otimização e frequência, utilizando-se o programa Gaussian09. Com o intuito de comparação entre diversos funcionais, alguns foram escolhidos (B3LYP; B3PW91; CAM-B3LYP; HCTH; HSEH1PBE; MPW1PW91; PBEPBE; TPSSTPSS; e ω B97XD) e os complexos foram submetidos a um mesmo tipo de cálculo utilizando-se, para todos, a mesma função de base: aug-cc-pVQZ,^{60,61} A escolha dos funcionais tentou abranger o maior espectro de novos funcionais, partindo do B3LYP. As funções de base escolhidas foram as bases consistentes-correlacionadas de Dunning, adicionando funções difusas, necessárias para tratar sistemas com interações de van der Waals. Os métodos CCSD(T) e MP2 também foram utilizados nesse estudo, e, em seus cálculos, foi-se empregado o mesmo conjunto de base aug-cc-pVQZ. O conjunto de base aug-cc-pvDZ foi utilizado apenas no método CCSD(T). Apesar dos cálculos realizados com esses métodos serem ambos para comparação, vale ressaltar que o método CCSD(T), por ser um método mais preciso, teve seus cálculos utilizados como referências para os funcionais DFT e comparados com MP2, proporcionando também uma análise comparativa de custo-benefício com o método DFT.

Os complexos de interesse, neste trabalho, são os formados pela interação entre as moléculas de N₂, CO e CH₄. Os dímeros envolvidos nos estudos realizados neste trabalho foram: CO...CH₄; N₂...CH₄; e N₂...CO. As moléculas de N₂, CH₄ e CO são, normalmente, encontradas em um mesmo ambiente, podendo assim existir uma interação entre elas. As Figuras de 1 a 6 ilustram os complexos estudados neste trabalho.

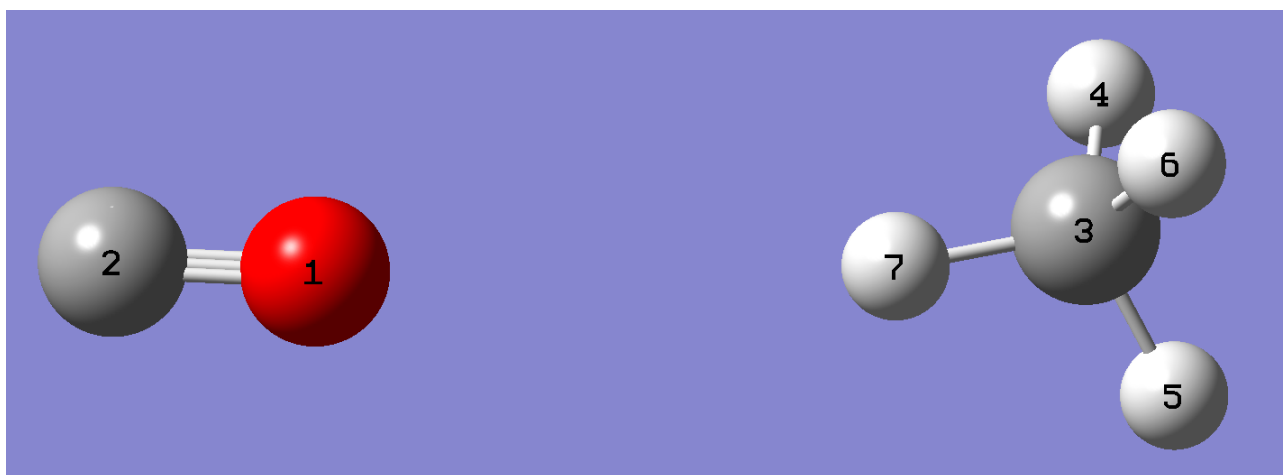


Figura 1. Complexo CH₄...CO (estrutura linear)

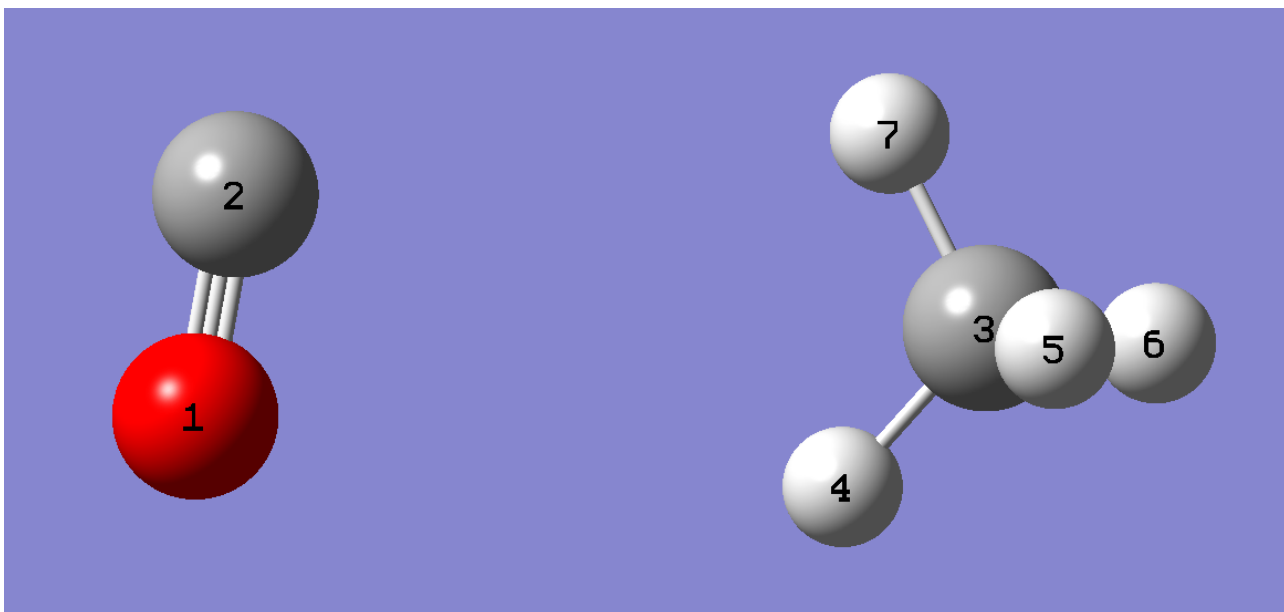


Figura 2. Complexo CH₄...CO (estrutura perpendicular)

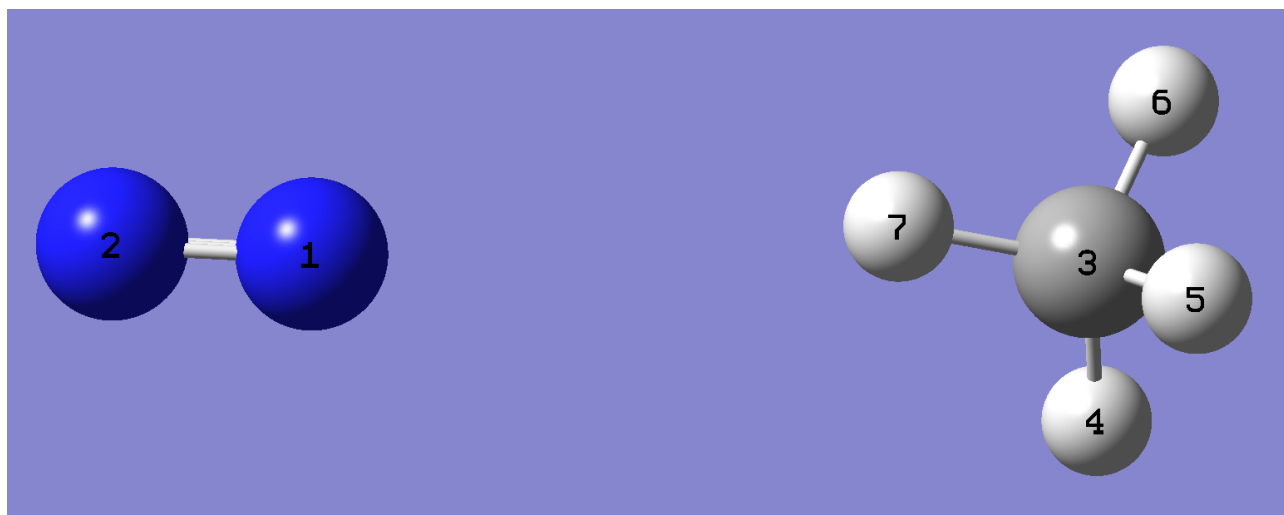


Figura 3. Complexo N₂...CH₄ (estrutura linear)

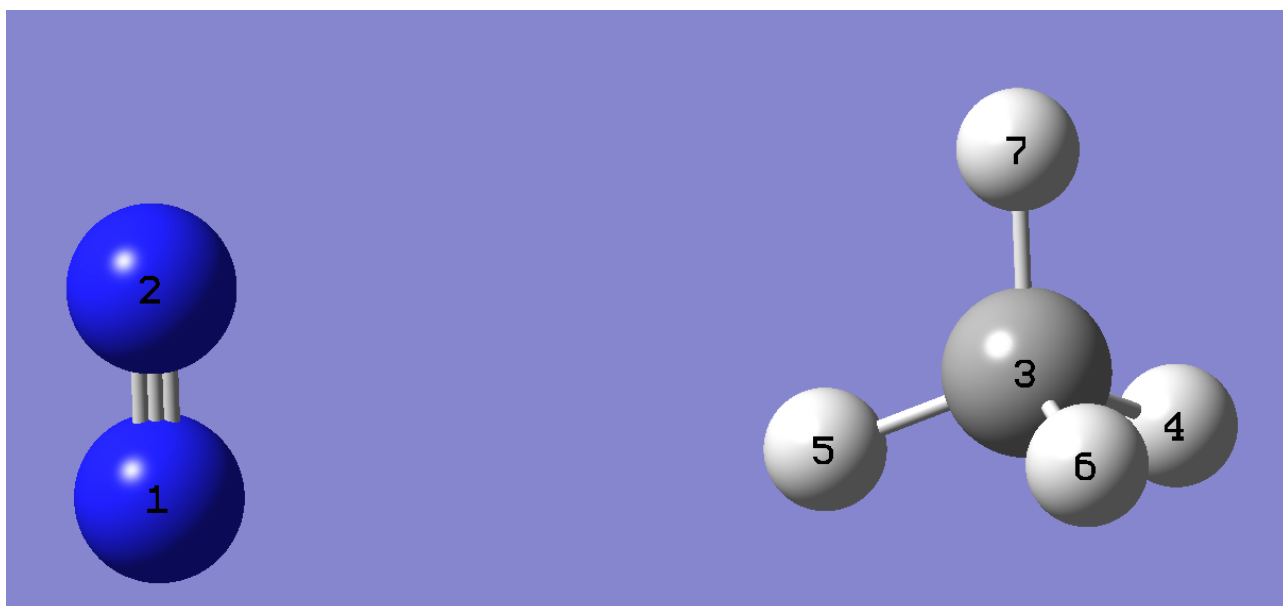


Figura 4. Complexo N₂...CH₄ (estrutura perpendicular)

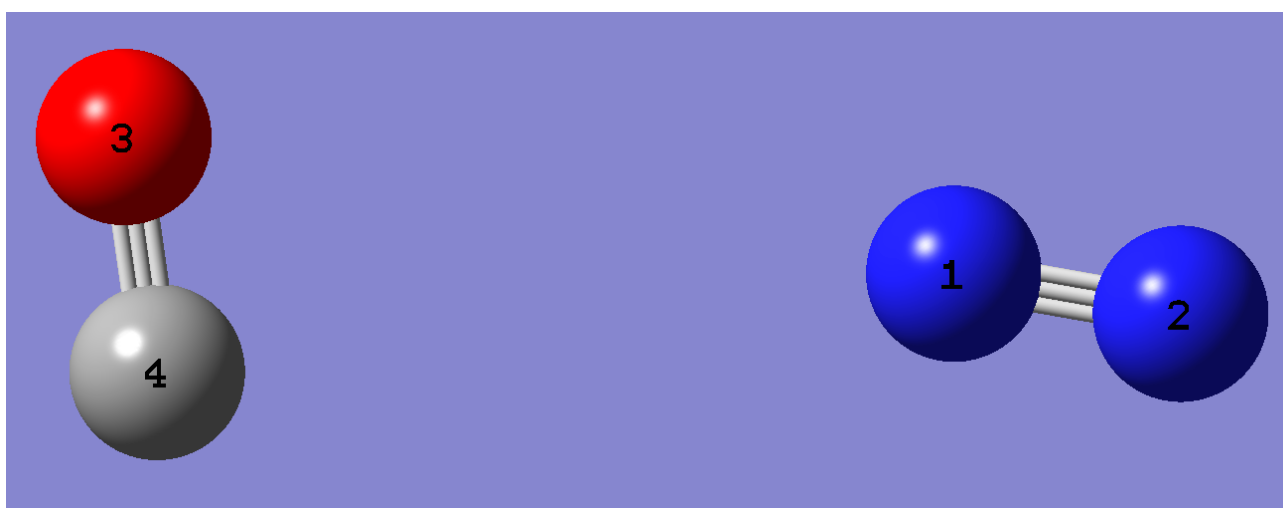


Figura 5. Complexo N₂...CO (estrutura perpendicular CO)



Figura 6. Complexo $N_2...CO$ (estrutura perpendicular N_2)

5.1. Análise das Moléculas Livres

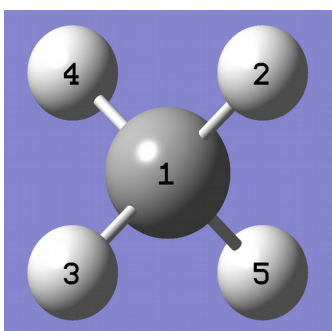


Figura 7. Geometria Otimizada da Molécula CH_4

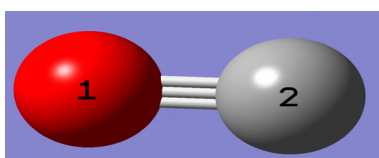


Figura 8. Geometria Otimizada da Molécula CO

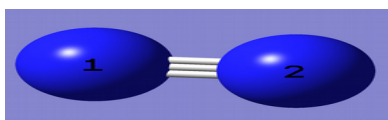


Figura 9. Geometria Otimizada da Molécula N_2

Tabela 1. Valores de energia para as moléculas livres (kJ/mol).

Método	Valores de Energia (kJ/mol)					
	CH ₄		CO		N ₂	
	Total	ZPE	Total	ZPE	Total	ZPE
B3LYP	-106.421,77	-106.538,80	-297.588,91	-297.602,14	-287.642,32	-287.656,96
B3PW91	-106.376,95	-106.494,05	-297.451,47	-297.464,74	-287.512,63	-287.527,33
CAMB3LYP	-106.331,95	-106.449,72	-297.475,56	-297.489,05	-287.527,39	-287.542,33
HCTH	-106.449,56	-106.565,56	-297.494,19	-297.507,07	-287.558,40	-287.572,72
HSEH1PBE	-106.263,05	-106.380,38	-297.270,68	-297.284,06	-287.334,85	-287.349,68
MPW1PW91	-106.378,54	-106.496,22	-297.489,82	-297.503,22	-287.549,88	-287.564,73
PBEPBE	-106.225,63	-106.339,83	-297.252,96	-297.265,74	-287.324,74	-287.338,80
TPSSTPSS	-106.427,87	-106.544,23	-297.620,43	-297.631,12	-287.682,77	-287.696,93
ωB97XD	-106.374,02	-106.492,22	-297.481,37	-297.494,81	-287.535,36	-287.550,25
MP2	-106.121,94	-106.241,09	-297.078,92	-297.091,62	-287.158,44	-287.171,61
CCSD(T)/DZ	-106.039,03	-106.155,49	-296.819,39	-296.831,98	-286.900,22	-286.914,08
CCSD(T)/QZ	-106.185,79		-297.124,72		-287.194,01	

A Tabela 1 expressa as energias obtidas para as moléculas livres, onde “Total”, na tabela, é referente a energia de otimização para a molécula livre (sem correções); “ZPE”, na tabela, é a energia de otimização com a correção ZPE, do inglês, *zero-point energy*, relacionada a energia do ponto zero, ou seja, energia do estado fundamental. Os resultados “ZPE” para o método CCSD(T) com a base “aug-cc-pVQZ” não foram apresentados na Tabela 1, pois seus cálculos não foram completados.

A partir dos dados da Tabela 1, podemos observar que os valores de energia apresentaram certas variações entre os métodos utilizados, mas, podemos notar que tal variação foi menor do que 1%. Outro ponto interessante é perceber que existiu um mesmo comportamento entre os valores da energia otimizada sem correção e da energia com a correção de ZPE, entre os métodos e funcionais utilizados.

Tabela 2. Valores da Distância de Ligação das Moléculas para os diferentes métodos e funcionais

Métodos	Distância de Ligação (Å)		
	CH ₄ (C-H)	CO	N ₂
B3LYP	1,087	1,124	1,090
B3PW91	1,088	1,124	1,090
CAMB3LYP	1,086	1,119	1,086
HCTH	1,089	1,130	1,096
HSEH1PBE	1,088	1,122	1,088
MPW1PW91	1,087	1,121	1,088
PBEPBE	1,095	1,135	1,102
TPSSTPSS	1,091	1,134	1,100
ωB97XD	1,087	1,122	1,088
MP2	1,085	1,135	1,111
CCSD(T)/DZ	1,103	1,147	1,121
CCSD(T)/QZ	1,088	1,132	1,101
Literatura*	1,087	1,128	1,098

* NIST Webbook⁶²

As Figuras de 7 a 9 e a Tabela 2 apresentam os resultados obtidos para as distâncias de ligação nas moléculas isoladas. Podemos observar que os valores da distância de ligação obtidos pelos diferentes métodos e funcionais para as moléculas isoladas são muito próximos aos valores da literatura. Isso era de se esperar, por se tratarem de moléculas simples isoladas, portanto, o desvio apresentado pelos funcionais deveria realmente ser pequeno. Podemos notar também que os valores obtidos para o método DFT com os diferentes funcionais foram muito próximos dos obtidos para os métodos MP2 e CCSD(T).

Tabela 3. Valores de frequência vibracional (cm⁻¹) das moléculas livres para os diferentes métodos

Método	Frequencia Vibracional (cm ⁻¹)		
	CH ₄	N ₂	CO
B3LYP	3.029,75	2.447,89	2.212,20
B3PW91	3.034,88	2.458,34	2.219,69
CAMB3LYP	3.050,41	2.498,46	2.255,49
HCTH	3.011,21	2.393,50	2.153,45
HSEH1PBE	3.042,76	2.479,59	2.237,83
MPW1PW91	3.048,84	2.481,97	2.240,82
PBEPBE	2.968,86	2.350,45	2.127,71
TPSSTPSS	3.002,27	2.367,08	2.137,63
ωB97XD	3.041,47	2.489,80	2.247,51
MP2	3.072,29	2.201,61	2.122,95
CCSD(T)/DZ	3.015,87	2.318,44	2.105,42
Literatura*	2.917,00	2.359,00	2.170,00

*NIST Webbook⁶²

A Tabela 3 apresenta os valores das frequências vibracionais das moléculas livres sem aplicação de fator de correção. Através da Tabela 3, podemos perceber que dentre todos os métodos e funcionais nela presentes, o funcional PBEPBE é o que apresenta valores mais próximos dos valores presentes na literatura para as moléculas de CH₄ e N₂, já para a molécula de CO o método HCTH foi o que apresentou valor mais próximo do da literatura. Isso é algo interessante e importante, pois nos permite associar que um método DFT, de baixo custo computacional, possui maior precisão do que um método MP2, que possui um custo computacional maior, para uma análise de frequência vibracional, pelo menos para essas determinadas moléculas, o mesmo acontece para o CCSD(T) com base “aug-cc-pvDZ”, podemos observar que o funcional PBEPBE do método DFT apresentou valores mais próximos da literatura do que os obtidos por tal método. Os valores de frequência para o método CCSD(T) com base “aug-cc-pVQZ” não foram apresentados na Tabela 3 devido ao fato de que os cálculos de frequência referentes aos complexos para tal método não tinham apresentado conclusão até a data de finalização da parte escrita deste trabalho.

5.2. Complexos envolvendo N₂, CO e CH₄

Uma mesma geometria inicial foi utilizada para todos os cálculos de otimização, para um mesmo complexo, com os diferentes métodos e funcionais.

Para os cálculos DFT, foram selecionados os nove funcionais: B3LYP; B3PW91; CAM-B3LYP; HCTH; HSEH1PBE; MPW1PW91; PBEPBE; TPSSTPSS; e ω B97XD, com a adição dos métodos MP2 e CCSD(T) (sendo esse último tanto com a base aug-cc-pvQZ quanto com a aug-cc-pvDZ).

Para obtenção de maiores dados dos complexos, referentes ao estudo da espectroscopia, análises envolvendo cálculos de frequência vibracional foram realizadas em sequência, tomando-se como ponto de partida para tais cálculos, os resultados da conformação de menor energia.

5.3. Análise do Complexo CH₄...CO



Figura 10. Geometria Optimizada do Sistema CH₄...CO para o funcional B3LYP

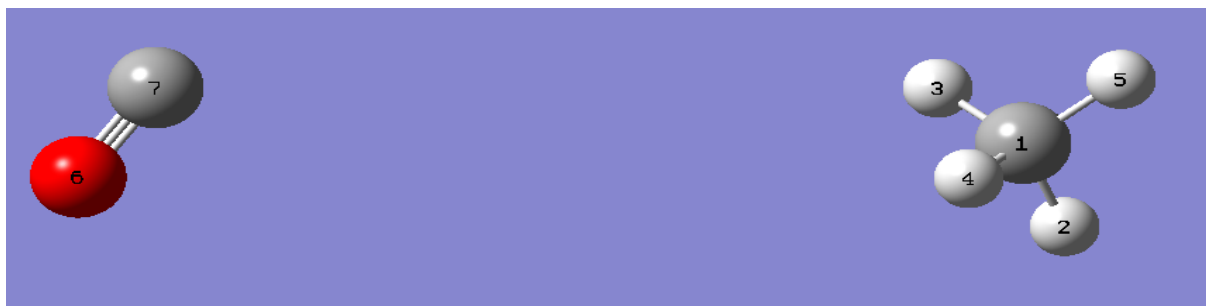


Figura 11. Geometria Optimizada do Sistema CH₄...CO para o funcional B3PW91



Figura 12. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional CAMB3LYP

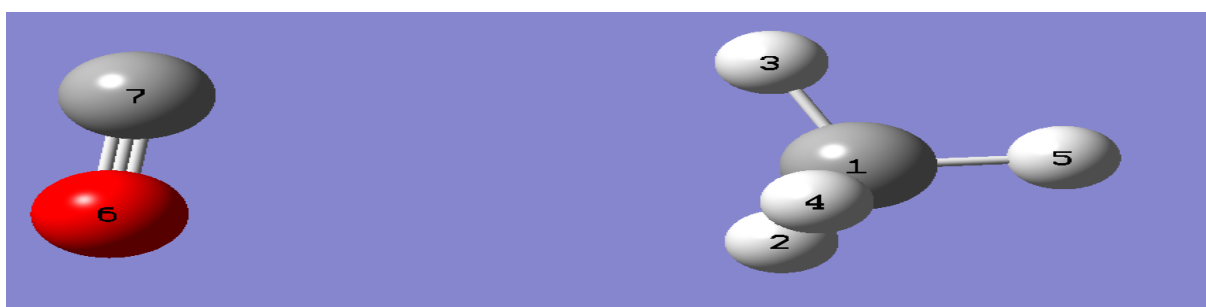


Figura 13. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional HCTH



Figura 14. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional HSEH1PBE



Figura 15. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional MPW1PW91



Figura 16. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional PBEPBE



Figura 17. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional TPSSTPSS



Figura 18. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o funcional ωB97XD



Figura 19. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o método MP2



Figura 20. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o método CCSD(T)

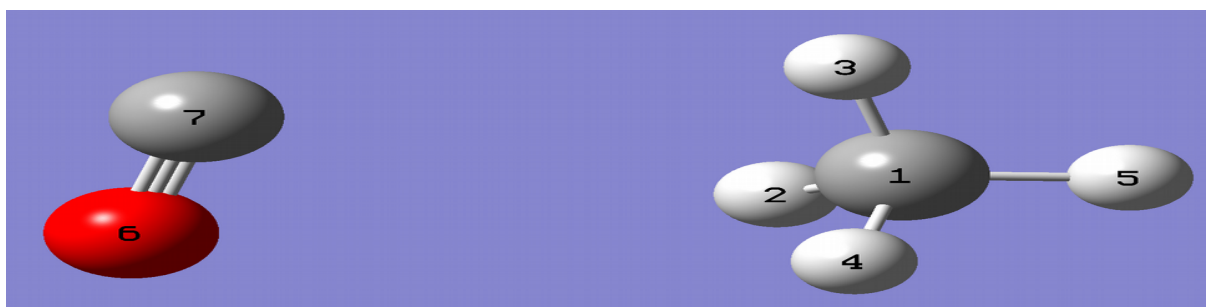


Figura 21. Geometria Optimizada do Complexo CH₄...CO para o método CCSD(T) com a base “aug-cc-pvDZ”

As Figuras de 10 a 21, mostram as conformações mais estáveis do complexo CH₄...CO para os diferentes métodos e funcionais. Observa-se que as geometrias obtidas foram bem próximas, tanto dentre os funcionais do método DFT, quanto dentre os métodos. As geometrias de otimização sugerem que existe uma possível interação entre o carbono da molécula de CO com a molécula de CH₄, essa interação aparenta ser mais acentuada que a do oxigênio, mas análises das energias de interação envolvidas se veem necessárias para veracidade de tal suposição. Na maioria dos casos, a suposta interação ocorre apenas com um dos átomos do CO, somente MP2 e HCTH divergem deste modo de interação, pois apresentam, supostamente, interações tanto do carbono quanto do oxigênio da molécula CO com o carbono e hidrogênio da molécula CH₄. Os cálculos CCSD(T), em ambas as

bases utilizadas, também apresentam o carbono da molécula de CO, supostamente, interagindo com a molécula de CH₄.

Tabela 4. Valores de Energia de Interação do Complexo CH₄...CO, em kJ/mol, nos diferentes métodos, funcionais e bases.

Método	Energia de Interação (kJ/mol)		
	Total	Correção ZPE	Correção BSSE
B3LYP	0,01	-0,22	0,00
B3PW91	0,02	-0,28	0,00
CAMB3LYP	-0,26	-1,19	-0,21
HCTH	-3,00	-4,65	-2,93
HSEH1PBE	-0,87	-1,85	-0,80
MPW1PW91	-0,34	-1,19	-0,34
PBEPBE	-1,06	-1,83	-1,00
TPSSTPSS	-0,53	-3,53	-0,50
ωB97XD	-1,52	-3,91	-1,51
MP2	-2,37	-3,86	-2,01
CCSD(T)/DZ	-3,56	-5,08	-0,46
CCSD(T)/QZ	-2,34		
Exp.*	-2,13		

*Surin e colaboradores⁶³

Os valores presentes na Tabela 4 foram obtidos através daqueles presentes nas Tabelas 1, 2, 5, 6, 9 e 10 do Anexo. As energias de interação “Total” foram obtidas seguindo-se a equação: $E_I = E_{AB} - E_A - E_B$, em que E_I é a energia de interação do complexo; E_{AB} é a energia total do complexo; E_A e E_B são as energias das moléculas que compõem os complexos otimizadas. Por exemplo, o valor obtido para a energia de interação no método DFT, utilizando-se o funcional B3LYP, foi obtido a partir da subtração do valor da energia total do Complexo CH₄...CO, Tabela 1 do Anexo, pelos valores de energia total das moléculas que compõem tal complexo, CH₄ e CO, Tabela 2 do Anexo.

As energias de interação “ZPE” foram obtidas seguindo-se a equação: $E_I = (E_{AB} + E_{ABZ}) - (E_A + E_{AZ}) - (E_B + E_{BZ})$, onde E_I é a energia de Interação do complexo; E_{AB} é a energia total do complexo; E_{ABZ} é a energia ZPE do complexo; E_A e E_B são as energias das moléculas que compõem os complexos; e E_{AZ} e E_{BZ} são as energias ZPE das moléculas que compõem os complexos.

As energias de interação com correção BSSE, do inglês *Basis Set Superposition Error*, referentes aos erros de superposição de bases, foram obtidas através do cálculo *counterpoise* nos sistemas otimizados.

A Tabela 4 nos permite observar que existe uma flutuação dos valores obtidos para a energia de interação, tanto quando comparamos os métodos DFT entre si, quanto quando comparamos com

o método MP2, ficando mais evidente quando se compara ainda com o método CCSD(T). Observa-se que o método DFT com os funcionais HCTH e ω B97XD apresentou valores próximos daqueles obtidos pelos métodos de referência (MP2 e CCSD(T)). Com a correção ZPE, percebemos que o método DFT com o funcional TPSSTPSS apresentou um valor próximo do obtido pelo método MP2, assim como os funcionais HCTH e ω B97XD. Com a correção BSSE, percebemos que os funcionais do método DFT foram os que menos sofreram alteração em seus valores, já o método MP2 apresentou leve alteração e o método CCSD(T) com a base “aug-cc-pVDZ” apresentou grande variação. Isso demonstra que os funcionais do método DFT apresentam baixos erros por superposição de base quando comparado aos outros métodos.

Tabela 5. Valores da Distância de Ligação (intramolecular) no Complexo CH₄...CO para os diferentes métodos.

Método	Distância de Ligação (Å)	
	C-O	C-H
B3LYP	1,12	1,09
B3PW91	1,12	1,09
CAMB3LYP	1,12	1,09
HCTH	1,13	1,09
HSEH1PBE	1,12	1,09
MPW1PW91	1,12	1,09
PBEPBE	1,14	1,10
TPSSTPSS	1,13	1,09
ω B97XD	1,12	1,09
MP2	1,14	1,08
CCSD(T)/DZ	1,15	1,10
CCSD(T)/QZ	1,13	1,09
Moléculas Iso	1,13	1,09

Comparando-se os valores apresentados na Tabela 5, podemos perceber que a distância de ligação intramolecular, não sofreu grande alteração, tanto no que tange os valores obtidos pelos métodos utilizados, como também sob a influência da interação entre os átomos de diferentes moléculas na interação já existente entre os átomos de uma mesma molécula. Isso nos leva a crer que, apesar de existir uma interação entre as moléculas, dentro do complexo, ela não é suficientemente forte a ponto de alterar de forma perceptível a interação já existente nas moléculas.

Tabela 6. Valores da Distância (intermolecular) no Complexo CH₄...CO para os diferentes métodos.

Método	Distância (Å)		
	H-C (CO)	H-O (CO)	C-C
B3LYP	6,09	6,89	7,01
B3PW91	6,73	7,44	7,46
CAMB3LYP	3,31	3,88	3,86
HCTH	3,35	3,77	3,85
HSEH1PBE	3,31	3,89	3,84
MPW1PW91	3,84	4,42	4,43
PBEPBE	3,18	3,81	3,89
TPSSTPSS	3,49	4,11	4,24
ω B97XD	3,27	3,73	3,76
MP2	3,20	3,58	3,58
CCSD(T)/DZ	3,14	3,71	3,49
CCSD(T)/QZ	3,20	3,58	3,57
Exp.*			3,99

* Xia e colaboradores⁴⁸

Os valores da Tabela 6 demonstram que o método DFT com os funcionais B3LYP e B3PW91 não respondeu bem a esse tipo de análise, visto que apresentaram uma distância muito divergente das apresentadas pelos outros métodos e funcionais. Podemos notar que os funcionais CAMB3LYP, HCTH, HSEH1PBE, PBEPBE e ω B97XD apresentaram valores próximos dos obtidos pelos métodos de referência, O dado experimental apresenta valor próximo aos obtidos pelo método DFT com os funcionais acima citados, até mais do que com os métodos de referência.

Os dados presentes na Tabela 6 nos permitem calcular a percentagem da diferença nas distâncias de ligação das moléculas isoladas e das moléculas no complexo. A Tabela 7 expressa essa percentagem.

Tabela 7. Porcentagem da Diferença na distância de ligação no complexo CH₄...CO.

Método	% Distância de Ligação	
	% d(CO)	% d(CH)
B3LYP	0,00	0,03
B3PW91	0,00	0,01
CAMB3LYP	0,01	0,01
HCTH	0,00	0,06
HSEH1PBE	0,01	0,02
MPW1PW91	0,01	0,01
PBEPBE	0,00	0,01
TPSSTPSS	0,00	0,06
ω B97XD	0,01	0,04
MP2	0,01	0,02
CCSD(T)/DZ	0,02	0,03
CCSD(T)/QZ	0,01	0,01

Observa-se da Tabela 7 que existe uma certa diferença na distância de ligação entre o carbono e o hidrogênio assimétrico na molécula de CH₄, visto que todos os métodos e funcionais apresentaram alguma alteração, mas não é observada diferença na distância de ligação na molécula de CO. Conseguimos perceber, através das geometrias que há uma alteração na disposição das moléculas e, através das energias de interação, que existe uma interação ocorrendo no complexo, mas, há a possibilidade de que tal interação seja referente apenas a molécula de CH₄, já que no complexo foi a única que apresentou alteração significativa na distância de ligação.

Tabela 8. Valores de frequência vibracional (cm⁻¹) dos estiramentos das ligações no complexo CH₄...CO, para os diferentes métodos, funcionais e bases.

Método	Frequencia Vibracional (cm ⁻¹)	
	C-H (assim.)	C-O
B3LYP	3.027,66	2.212,45
B3PW91	3.033,01	2.219,69
CAMB3LYP	3.049,15	2.254,76
HCTH	3.006,37	2.153,07
HSEH1PBE	3.041,65	2.236,59
MPW1PW91	3.048,04	2.239,71
PBEPBE	2.967,45	2.127,55
TPSSTPSS	2.994,80	2.137,77
ω B97XD	3.044,18	2.246,20
MP2	3.070,55	2.122,48
CCSD(T)/DZ	3.016,54	2.104,04
Exp.*		2.143,00
Literatura**	2.917,00	2.170,00

* Xia e colaboradores⁴⁸ ** NIST Webbook⁶²

A Tabela 8 apresenta os valores de frequência vibracional, estiramento da ligação carbono e hidrogênio assimétrico na molécula de CH₄ e estiramento da ligação carbono e oxigênio da molécula de CO no complexo CH₄...CO. Podemos observar que dentre os valores obtidos o método

DFT com o funcional PBEPBE foi o que apresentou resultados mais próximos dos apresentados na literatura para ambos estiramentos, mais próximo inclusive do que os de referência (MP2 e CCSD(T)).

A partir dos dados da Tabela 8, podemos fazer um comparativo entre os valores das frequências de vibração dos estiramentos das ligações C-H assimétrico e C-O no complexo e nas moléculas isoladas. A Tabela 9 expressa essa diferença em forma de percentagem.

Tabela 9. Porcentagem da diferença da frequência vibracional no complexo CH₄...CO.

Método	% Diferença na Frequência	
	% C-H	% C-O
B3LYP	0,07	0,01
B3PW91	0,06	0,00
CAMB3LYP	0,04	0,03
HCTH	0,16	0,02
HSEH1PBE	0,04	0,05
MPW1PW91	0,03	0,05
PBEPBE	0,05	0,01
TPSSTPSS	0,25	0,01
ωB97XD	0,09	0,06
MP2	0,06	0,02
CCSD(T)/DZ	0,02	0,07
Exp.*		0,14

* Xia e colaboradores⁴⁸

Podemos perceber, pela Tabela 9, que a frequência de vibração do estiramento da ligação sofreu maior alteração do que a distância de ligação, nas moléculas presentes no complexo CH₄...CO. Apesar das alterações serem mais perceptíveis nos valores das frequências vibracionais, tais valores ainda são menores que 1%, indicando que a interação é de baixa intensidade. Essas variações eram esperadas, visto que a análise das distâncias de ligação no complexo apontou que os comprimentos de ligação sofreram leves alterações, logo, as frequências vibracionais também deveriam.

5.4. Análise do Complexo N₂...CH₄

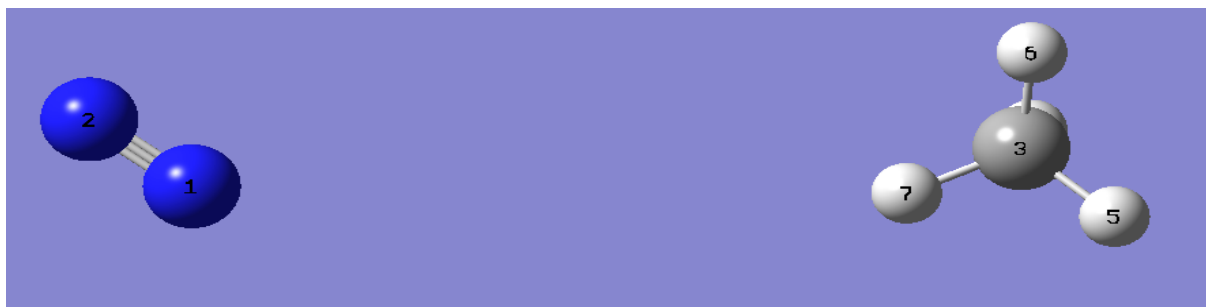


Figura 22. Geometria Optimizada do Sistema $N_2...CH_4$ para o funcional B3LYP

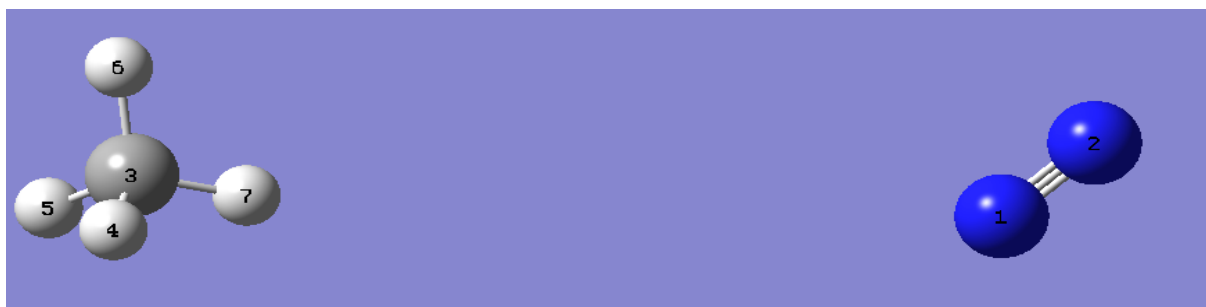


Figura 23. Geometria Optimizada do Sistema $N_2...CH_4$ para o funcional B3PW91



Figura 24. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CH_4$ para o funcional CAMB3LYP



Figura 25. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CH_4$ para o funcional HCTH

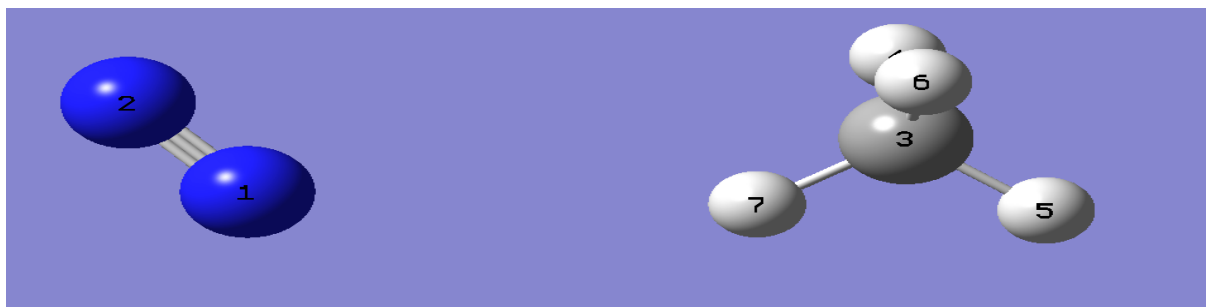


Figura 26. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CH_4$ para o funcional HSEH1PBE

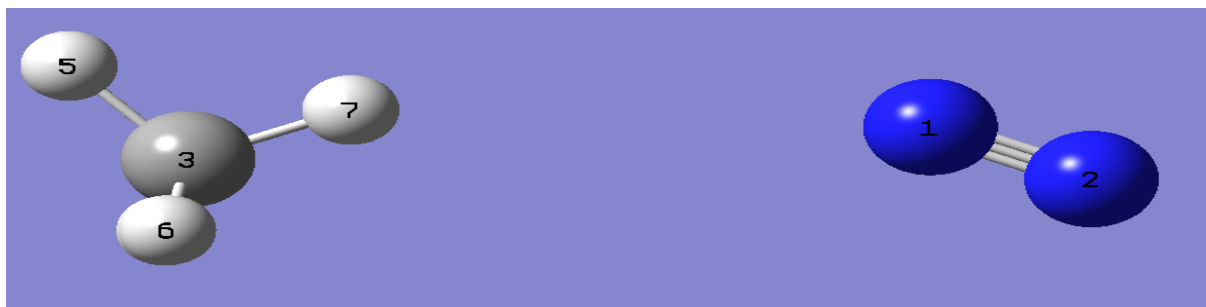


Figura 27. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CH_4$ para o funcional MPW1PW91



Figura 28. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CH_4$ para o funcional PBE



Figura 29. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CH_4$ para o funcional TPSS



Figura 30. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CH_4$ para o funcional $\omega B97XD$



Figura 31. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CH_4$ para o método MP2

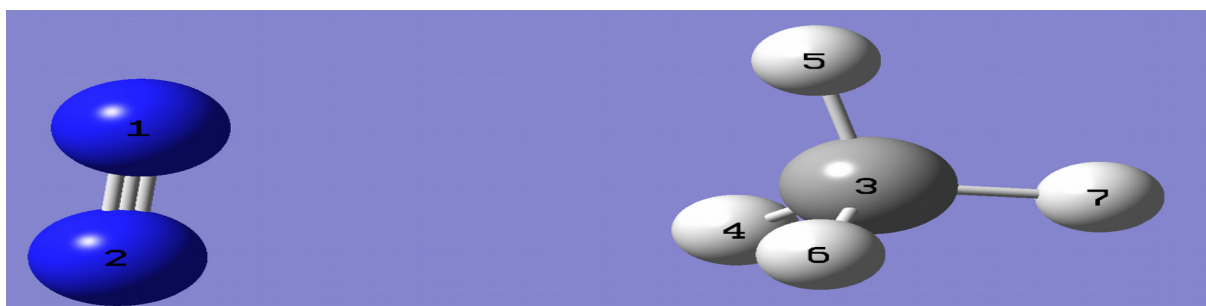


Figura 32. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CH_4$ para o método CCSD(T)



Figura 33. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CH_4$ para o método CCSD(T) na base “aug-cc-pvDZ”

As Figuras de 22 a 33, nos mostram as conformações mais estáveis do complexo $N_2...CH_4$ para os diferentes métodos/funcionais. Podemos observar que as geometrias para esse complexo

possuem mais diferenças entre si do que as do complexo CH₄...CO. A maioria dos métodos apresentou supostas interações entre um dos dois nitrogênios da molécula de N₂ com o hidrogênio da ligação assimétrica da molécula de CH₄. O método DFT com o funcional HCTH apresentou uma geometria que sugere que os dois átomos de nitrogênio da molécula de N₂ interagem com a molécula de CH₄, assim como o MP2 e os CCSD(T). Novamente, o método DFT com o funcional HCTH apresenta geometria muito próxima da obtida pelos métodos de referência. A geometria apresentada por esses métodos condiz com a característica da molécula de N₂, uma diatômica homonuclear.

Tabela 10. Valores de Energia de Interação do Complexo N₂...CH₄, em kJ/mol, nos diferentes métodos, funcionais e bases.

Método	Energia de Interação (kJ/mol)		
	Total	ZPE	BSSE
B3LYP	0,00	-0,27	0,00
B3PW91	0,01	-0,25	0,00
CAMB3LYP	-0,17	-0,72	-0,13
HCTH	-2,93	-3,56	-2,85
HSEH1PBE	-0,63	-1,43	-0,59
MPW1PW91	-0,30	-0,87	-0,29
PBEPBE	-0,86	-1,82	-0,75
TPSSTPSS	-0,43	-1,09	-0,42
ωB97XD	-0,65	-2,05	-0,71
MP2	-2,62	-4,06	-2,18
CCSD(T)/DZ	-3,39	-5,05	-1,13
CCSD(T)/QZ	-2,13		
Exp.*	-2,75		

* Shadman e colaboradores⁴⁹

Os valores apresentados na Tabela 10 foram obtidos a partir do mesmo cálculo apresentado anteriormente, neste trabalho, na análise da energia de interação do complexo CH₄...CO.

A Tabela 10 nos permite observar que os diferentes funcionais apresentaram valores próximos de energia de interação, com exceção do funcional HCTH. Vale notar que o método DFT com funcional HCTH, no entanto, foi o que apresentou valor de energia de interação mais próximo dos obtidos pelos cálculos com os métodos de referência. Indicando, novamente, que é o funcional que mais se aproxima dos valores tidos como corretos. Podemos perceber também que o valor experimental é próximo dos valores obtidos pelos métodos MP2, CCSD(T) e também do obtido pelo funcional HCTH, mostrando então uma boa relação entre os valores teóricos calculados e o valor experimental obtido no estudo deste complexo. Com a correção ZPE, percebemos que há uma

inversão no comportamento dos métodos MP2 e DFT (com funcional HCTH), onde o MP2, agora, expressa valor de energia de interação menor que o do DFT com funcional HCTH, onde no comportamento sem a correção era menos. Com a correção BSSE, percebemos o mesmo comportamento do complexo anterior, onde as correções nos valores para os funcionais do método DFT sofreram menos variação que as dos de referências, neste complexo porém, existem variações maiores para alguns funcionais, como o HCTH e o ω B97XD.

Tabela 11. Valores da distância de ligação (intramolecular) no Complexo $N_2...CH_4$ para os diferentes métodos, funcionais e bases.

Método	Distância de Ligação (Å)	
	N-N	C-H
B3LYP	1,09	1,09
B3PW91	1,09	1,09
CAMB3LYP	1,09	1,09
HCTH	1,10	1,09
HSEH1PBE	1,09	1,09
MPW1PW91	1,09	1,09
PBEPBE	1,10	1,10
TPSSTPSS	1,10	1,09
ω B97XD	1,09	1,09
MP2	1,11	1,08
CCSD(T)/DZ	1,12	1,10
CCSD(T)/QZ	1,12	1,10
Moléculas Iso	1,10	1,09

A Tabela 11 nos mostra o mesmo comportamento observado na análise da distância de ligação do complexo anterior ($CH_4...CO$), onde existe uma leve alteração nos valores das distâncias de ligação, mas a variação é pequena a ponto de não sabermos ao certo se é devida a interação existente entre as moléculas ou se é devido a s interações na própria molécula.

Tabela 12. Valores da Distância (intermolecular) no Complexo $N_2...CH_4$ para os diferentes métodos, funcionais e bases.

Método	Distância (Å)		
	H-N (prox)	H-N (afast)	C-N (prox)
B3LYP	6,05	6,95	7,02
B3PW91	6,63	7,45	7,63
CAMB3LYP	3,19	3,94	4,12
HCTH	3,47	3,71	3,84
HSEH1PBE	3,12	3,96	4,06
MPW1PW91	3,57	4,60	4,58
PBEPBE	3,10	4,20	4,19
TPSSTPSS	3,42	4,25	4,35
ω B97XD	3,24	4,23	4,32
MP2	3,16	3,49	3,55
CCSD(T)/DZ	3,23	3,66	3,49
CCSD(T)/QZ	3,23	3,66	3,49
Exp*			3,85

* Shadman e colaboradores⁴⁹

Como observado na análise do complexo anterior ($\text{CH}_4 \dots \text{CO}$), os funcionais B3LYP e B3PW91 apresentaram valores destoantes dos demais métodos e funcionais, mostrando, então, novamente, que não são muito interessantes para esse tipo de análise, já que seus resultados não respondem bem ao sistema. Percebemos também que os funcionais que na análise do complexo anterior apresentaram valores próximos dos de referência, para esse complexo não o fizeram, apenas o funcional HCTH apresentou valores mais próximos aos apresentados pelos métodos MP2 e CCSD(T). O valor experimental, assim como o obtido pelo funcional HCTH, apresentou um valor intermediário, já que ficou próximo tanto dos valores de referência quanto dos valores apresentados pelos outros funcionais do método DFT.

Os dados da Tabela 12 nos permitem fazer a mesma comparação realizada na Tabela 7.

Tabela 13. Porcentagem da Diferença da distância de ligação no complexo $\text{N}_2 \dots \text{CH}_4$.

Método	% Distância de Ligação	
	% d(NN)	% d(CH)
B3LYP	0,00	0,03
B3PW91	0,00	0,02
CAMB3LYP	0,00	0,01
HCTH	0,00	0,07
HSEH1PBE	0,00	0,01
MPW1PW91	0,00	0,00
PBEPBE	0,00	0,00
TPSSTPSS	0,00	0,05
ω B97XD	0,04	0,01
MP2	0,02	0,02
CCSD(T)/DZ	0,02	0,00
CCSD(T)/QZ	0,02	0,00

Os dados da Tabela 13 e as Figuras de 22 a 33, demonstram novamente o que foi observado no complexo CH₄...CO, que existe uma mudança nas disposições das moléculas quando no complexo, no que tange a análise das geometrias de mínimo, mas que as distâncias de ligação intramoleculares não sofrem grande alteração. A Tabela 13 nos mostra que apesar da maioria dos funcionais no método DFT não apresentarem alterações nas distâncias de ligação (em porcentagem), os métodos de referência concordam em valor que existe uma pequena diferença na distância de ligação, o único funcional que também mostra tal característica, apesar de superestimar o valor, é o funcional ω B97XD.

Tabela 14. Valores de frequência vibracional (cm⁻¹) dos estiramentos das ligações no complexo N₂...CH₄, para os diferentes métodos, funcionais e bases.

Método	Frequência Vibracional (cm ⁻¹)	
	N-N	C-H (assim.)
B3LYP	2.447,73	3.027,44
B3PW91	2.458,67	3.033,09
CAMB3LYP	2.498,03	3.049,50
HCTH	2.393,63	3.005,75
HSEH1PBE	2.479,96	3.042,37
MPW1PW91	2.482,32	3.047,99
PBEPBE	2.350,53	2.968,32
TPSSTPSS	2.367,40	2.995,48
ω B97XD	2.491,30	3.047,99
MP2	2.199,25	3.070,73
CCSD(T)/DZ	2.318,88	3.015,35
Literatura*	2.359,00	2.917,00

* NIST Webbook⁶²

A Tabela 14 nos mostra que, assim como na análise do complexo anterior, o método DFT com o funcional PBEPBE foi o método que apresentou os valores de frequência de vibração mais próximos dos valores da literatura. Indicando então que esse funcional responde bem a esse tipo de análise.

A partir dos dados da Tabela 14, podemos fazer um comparativo entre os valores das frequências de vibração dos estiramentos das ligações N-N e C-H assimétrico no complexo e nas moléculas isoladas. A Tabela 15 expressa essa diferença em forma de porcentagem.

Tabela 15. Porcentagem da diferença da frequência vibracional no complexo $N_2...CH_4$.

Método	% Distância Frequência	
	% C-H	% N-N
B3LYP	0,08	0,01
B3PW91	0,06	0,01
CAMB3LYP	0,03	0,02
HCTH	0,18	0,00
HSEH1PBE	0,01	0,01
MPW1PW91	0,03	0,01
PBEPBE	0,02	0,00
TPSSTPSS	0,23	0,01
ω B97XD	0,21	0,06
MP2	0,05	0,11
CCSD(T)/DZ	0,02	0,02

A Tabela 15 nos permite observar que para a frequência de vibração do estiramento N-N, a maioria dos métodos apresentou pequenos valores de diferença, com exceção dos métodos MP2 e DFT com o funcional ω B97XD, os quais apresentaram uma alteração maior nos valores. Para a frequência de vibração do estiramento C-H (assimétrico), observamos um comportamento parecido com o dos valores do estiramento N-N, onde alguns métodos, HCTH; TPSSTPSS e ω B97XD, apresentam uma maior variação dos valores, mas a maioria dos métodos apresenta apenas uma leve alteração. Também percebe-se, para a frequência de vibração do estiramento C-H (assimétrico), que o comportamento observado no complexo analisado anteriormente ($CH_4...CO$) é mantido, onde todos os métodos apresentaram um valor diferente de zero.

5.5. Análise do Complexo $N_2...CO$



Figura 34. Geometria Otimizada do Sistema $N_2...CO$ para o funcional B3LYP

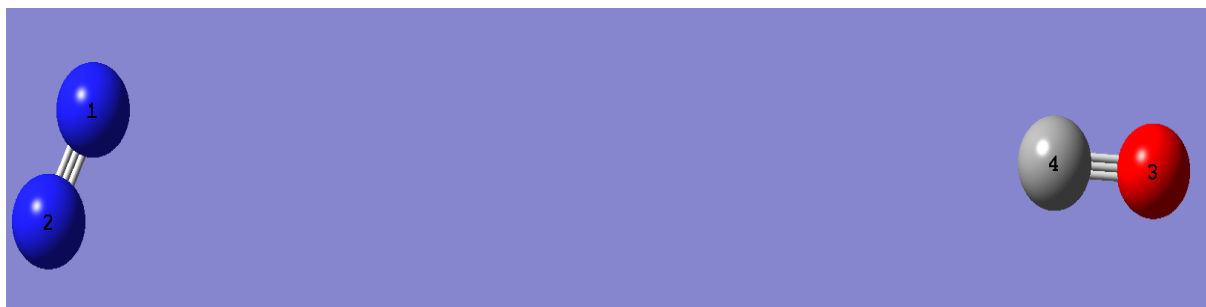


Figura 35. Geometria Optimizada do Sistema $N_2 \dots CO$ para o funcional B3PW91

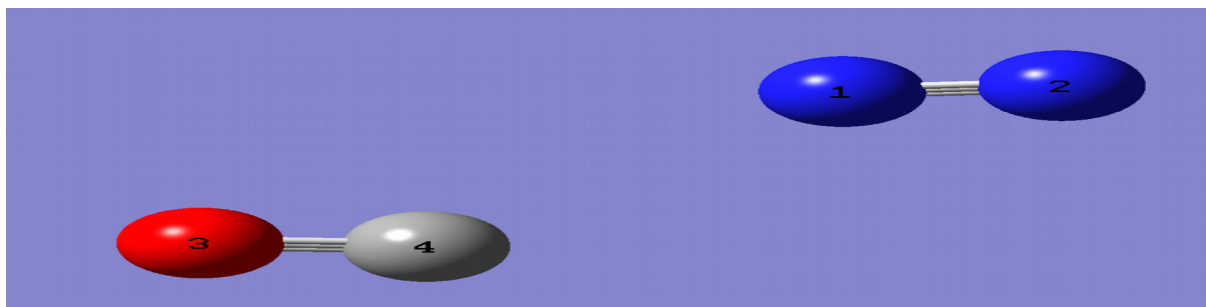


Figura 36. Geometria Optimizada do Complexo $N_2 \dots CO$ para o funcional CAMB3LYP



Figura 37. Geometria Optimizada do Complexo $N_2 \dots CO$ para o funcional HCTH

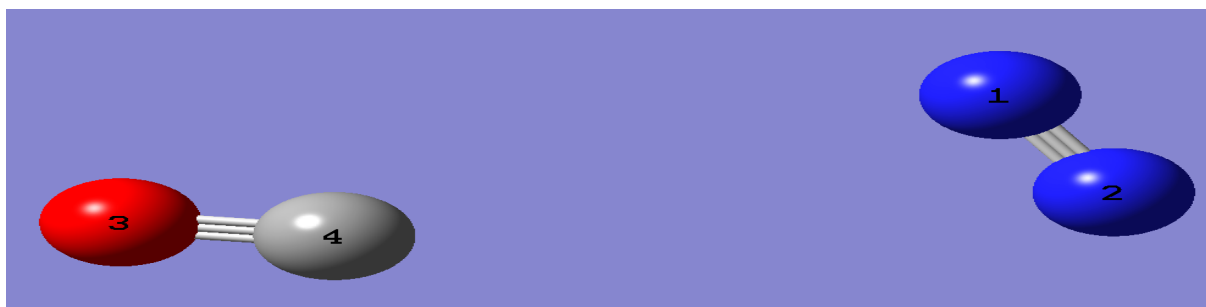


Figura 38. Geometria Optimizada do Complexo $N_2 \dots CO$ para o funcional HSEH1PBE

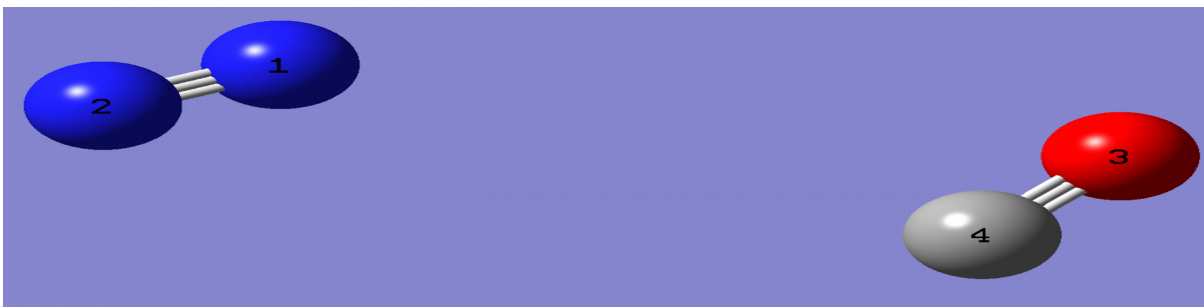


Figura 39. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CO$ para o funcional MPW1PW91

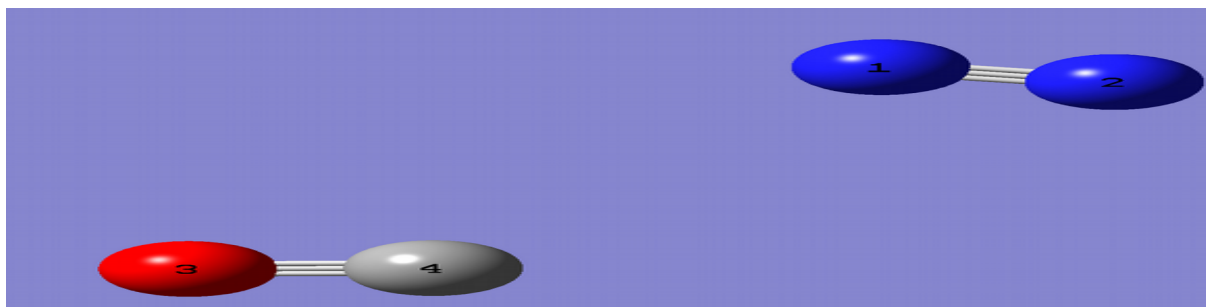


Figura 40. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CO$ para o funcional PBE/PBE



Figura 41. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CO$ para o funcional TPSS/TPSS

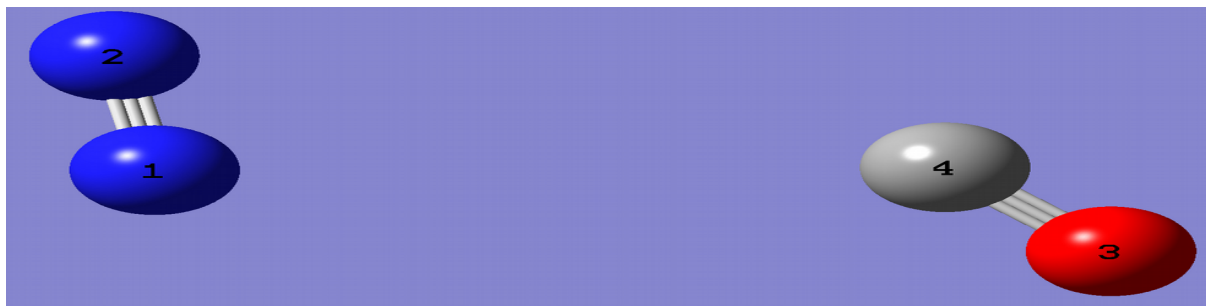


Figura 42. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CO$ para o funcional $\omega B97XD$

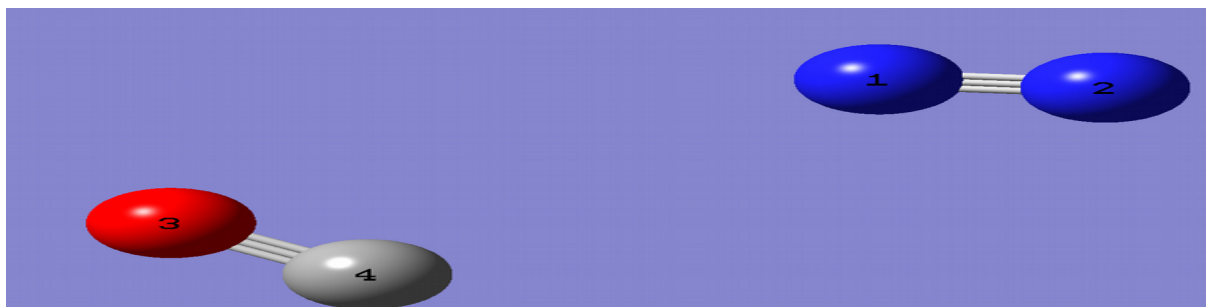


Figura 43. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CO$ para o método MP2



Figura 44. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CO$ para o método CCSD(T)

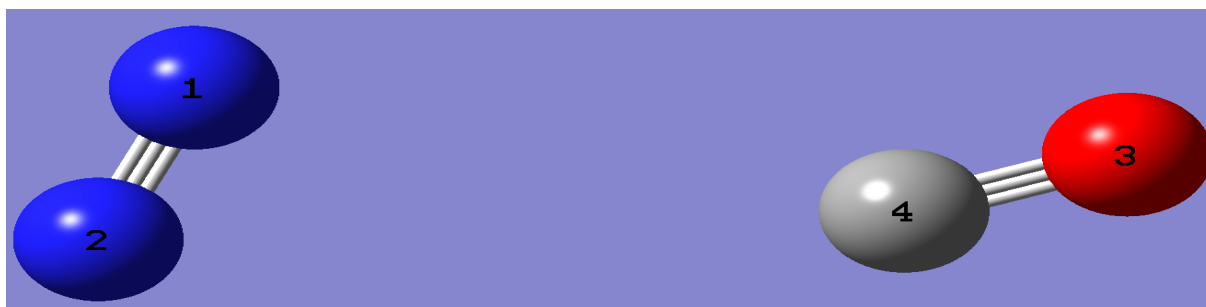


Figura 45. Geometria Optimizada do Complexo $N_2...CO$ para o método CCSD(T) com a base “aug-cc-pvDZ”

As Figuras de 34 a 45, nos mostram as conformações mais estáveis do complexo $N_2...CO$ para os diferentes métodos, funcionais e bases. Esse complexo foi o que apresentou maior diferença entre todas as suas conformações. Os funcionais B3LYP e B3PW91 apresentaram as geometrias onde as moléculas estão mais distantes uma da outra, mesmo comportamento observado nos outros complexos ($CH_4...CO$ e $N_2...CH_4$). Foram também, junto com o HCTH, os que apresentaram uma geometria em T, na qual a molécula de N_2 está quase a um ângulo de 90° em relação a molécula de CO, geometria essa que na literatura é tida como a mais estável. Apesar de diferentes, as geometrias dos outros métodos e funcionais apresentaram maior concordância com o método MP2 quando feita a mesma comparação da geometria do MP2 com a do B3LYP, B3PW91 e do HCTH. Para esse

complexo, os funcionais que mais se aproximaram da geometria do método MP2 foram CAMB3LYP e PBEPBE, já os que mais se aproximaram das geometrias obtidas pelos métodos CCSD(T), foram os funcionais ω B97XD e HCTH, apesar desse último apresentar uma conformação mais perpendicular entre as disposições das moléculas do que as geometrias dos métodos CCSD(T).

Tabela 16. Valores de Energia de Interação do Complexo N₂...CO, em kJ/mol, nos diferentes métodos, funcionais e bases.

Método	Energia de Interação (kJ/mol)		
	Total	ZPE	BSSE
B3LYP	-0,04	-0,33	-0,04
B3PW91	0,00	-0,18	0,00
CAMB3LYP	-0,31	-0,82	-0,26
HCTH	-2,64	-3,28	-2,53
HSEH1PBE	-0,75	-1,10	-0,70
MPW1PW91	-0,41	-0,86	-0,38
PBEPBE	-0,96	-1,55	-0,91
TPSSTPSS	-0,60	-3,31	-0,57
ω B97XD	-0,98	-1,71	-0,81
MP2	-1,85	-2,49	-1,54
CCSD(T)/DZ	-2,28	-2,91	-0,88
CCSD(T)/QZ	-1,17		

Os valores apresentados na Tabela 16 foram obtidos a partir do mesmo cálculo apresentado anteriormente, neste trabalho, na análise da energia de interação dos complexos (CH₄...CO e N₂...CH₄).

A Tabela 16 nos permite observar que o mesmo comportamento observado anteriormente nos outros complexos se repete para esse complexo também, onde os funcionais do método DFT, em sua maioria, apresentaram valores próximos de energia de interação, tendo o funcional HCTH apresentando um valor diferenciado. Fazendo-se um comparativo entre os valores obtidos pelo funcional HCTH e os apresentados nos métodos de referência, podemos perceber que, apesar de ainda apresentar um mesmo comportamento, no que se refere a superestimação do valor de energia de interação, podemos observar que para esse complexo, o funcional HCTH está superestimando essa energia para valores menores que os obtidos pelo método CCSD(T) com a base “aug-cc-pVDZ”, comportamento esse que difere dos apresentados nos outros complexos anteriormente analisados. Isso pode ser devido ao fato de que o funcional HCTH, para essa análise, apresentou uma geometria de mínimo mais próxima da tida na literatura como sendo a geometria mais estável para essas moléculas. Por sua vez, isso também pode ser visto como uma explicação para os valores de energia do funcional HCTH terem sido bem menores que os demais. A correção ZPE diminui

essa diferença de energia entre os métodos, mas ainda demonstra o mesmo comportamento de que o método DFT com o funcional HCTH ainda superestima a energia para valores menos que o CCSD(T) com base “aug-cc-pVDZ”. A correção BSSE, novamente, apresenta o mesmo comportamento observado nos outros complexos, onde o método DFT com todos os funcionais utilizados apresentam menores alterações em seus valores que os métodos MP2 e CCSD(T) com base “aug-cc-pVDZ”.

Tabela 17. Valores da distância de ligação (intramolecular) no Complexo N₂...CO para os diferentes métodos, funcionais e bases.

Método	Distância de Ligação (Å)	
	N-N	C-O
B3LYP	1,09	1,12
B3PW91	1,09	1,12
CAMB3LYP	1,09	1,12
HCTH	1,10	1,13
HSEH1PBE	1,09	1,12
MPW1PW91	1,09	1,12
PBEPBE	1,10	1,14
TPSSTPSS	1,10	1,13
ω B97XD	1,09	1,12
MP2	1,11	1,14
CCSD(T)/DZ	1,12	1,15
CCSD(T)/QZ	1,12	1,15
Moléculas Iso	1,10	1,13

Os dados da Tabela 17 nos permitem observar o mesmo comportamento apresentado nos outros complexos analisados anteriormente. Onde as distâncias de ligação sofreram alteração, mas tal variação foi pequena. Os funcionais do método DFT apresentaram, para a distância de ligação entre o carbono e o oxigênio da molécula de CO, valores próximos, com exceção do PBEPBE, o qual apresentou um valor mais próximo dos métodos de referência. Para a distância de ligação entre os nitrogênios da molécula de N₂, podemos observar que os valores novamente foram muito próximos, sendo que os métodos de referência apresentaram valores um pouco mais afastados do obtido para a molécula isolada. Vale destacar que o método DFT com os funcionais HCTH e TPSSTPSS apresentou valores iguais aos obtidos para as moléculas isoladas e o funcional PBEPBE apresentou um valor igual e o outro muito próximo.

Tabela 18. Valores da Distância (intermolecular) no Complexo N₂...CH₄ para os diferentes métodos, funcionais e bases.

Método	Distância (Å)	
	C-N (prox)	C-N (afast)
B3LYP	6,11	6,35
B3PW91	10,86	11,36
CAMB3LYP	3,71	4,46
HCTH	3,83	3,89
HSEH1PBE	3,82	4,13
MPW1PW91	4,09	4,92
PBEPBE	3,66	4,22
TPSSTPSS	4,06	4,39
ωB97XD	3,90	4,20
MP2	3,41	4,24
CCSD(T)/DZ	3,55	3,92
CCSD(T)/QZ	3,55	3,92

Igual para os outros dois complexos anteriores, os valores da Tabela 18, nos mostram que os funcionais B3LYP e B3PW91 não respondem bem a esse tipo de cálculo/análise, visto que seus valores de distância entre as moléculas para uma geometria de mínimo são destoantes dos valores obtidos nos demais métodos, nos indicando que, provavelmente, para esses dois métodos não há complexo e sim apenas um sistema. Como observado na geometria de mínimos, apresentada mais acima neste trabalho, podemos observar que para o funcional HCTH, as distâncias entre o carbono da molécula de CO e os nitrogênios da molécula de N₂ são bem próximos, o que era esperado, pois a molécula de N₂ se encontra em uma conformação perpendicular em relação a molécula de CO. Podemos notar que esse comportamento também é percebido nos métodos CCSD(T), onde os valores, das distâncias C-N, são próximos entre si, mas um pouco mais afastados, notável na geometria, onde as moléculas estão em uma conformação em T, mas apresentam leve distorção.

Como feito para os outros dois complexos, podemos expressar essa diferença na distância de ligação dos compostos presentes no complexo em forma de porcentagem, como mostra a Tabela 19.

Tabela 19. Porcentagem da Diferença da distância de ligação no complexo N₂...CO.

Método	% d(NN)	% d(CO)
B3LYP	0,00	0,00
B3PW91	0,00	0,00
CAMB3LYP	0,00	0,00
HCTH	0,01	0,01
HSEH1PBE	0,00	0,00
MPW1PW91	0,00	0,01
PBEPBE	0,00	0,01
TPSSTPSS	0,00	0,00
ω B97XD	0,04	0,00
MP2	0,00	0,00
CCSD(T)	0,02	0,00
CCSD(T)*	0,02	0,00

A Tabela 19 nos mostra que para esse complexo a diferença na distância de ligação é menos perceptível ainda. As Figuras de 34 a 45, deixam evidente o fato de que há uma disposição das moléculas e de que há uma possível presença de interação entre os átomos, mas, mesmo assim, ainda não é suficiente para uma alteração na força da ligação já existente nas moléculas que compõem o complexo. Para a distância de ligação na molécula de N₂, percebemos que os métodos CCSD(T) apresentaram valores diferentes de zero, comportamento esse observado apenas nos funcionais HCTH e ω B97XD, porém nenhum dos dois apresenta o mesmo valor que os CCSD(T). Para a molécula de CO, percebemos que apenas os funcionais HCTH, MPW1PW91 e PBEPBE apresentaram valores diferentes de zero, apesar de serem bem próximos.

Tabela 20. Valores de frequência vibracional (cm⁻¹) dos estiramentos das ligações no complexo N₂...CO, para os diferentes métodos, funcionais e bases.

Método	Frequencia Vibracional (cm ⁻¹)	
	N-N	C-O
B3LYP	2.447,86	2.211,98
B3PW91	2.459,00	2.219,38
CAMB3LYP	2.498,89	2.255,13
HCTH	2.394,30	2.154,64
HSEH1PBE	2.479,79	2.238,24
MPW1PW91	2.482,44	2.240,20
PBEPBE	2.350,83	2.128,01
TPSSTPSS	2.365,03	2.138,08
ω B97XD	2.489,19	2.247,74
MP2	2.201,02	2.123,55
CCSD(T)/DZ	2.319,56	2.105,48
Literatura*	2.359,00	2.170,00

* NIST Webbook⁶²

A Tabela 20 nos mostra que, apesar do método DFT com o funcional PBEPBE apresentar valores próximos dos da literatura, o método DFT com funcional TPSS/TPSS foi o método que apresentou os valores de frequência de vibração mais próximos para esse complexo. Demonstrando então que esse funcional respondeu melhor para essa análise do que o PBEPBE.

A partir dos dados da Tabela 20, podemos fazer um comparativo entre os valores das frequências de vibração dos estiramentos das ligações N-N e C-O no complexo e nas moléculas isoladas. A Tabela 21 expressa essa diferença em forma de porcentagem.

Tabela 21. Porcentagem da diferença da frequência vibracional no complexo N₂...CO.

Método	% Diferença Frequência	
	% N-N	% C-O
B3LYP	0,00	0,01
B3PW91	0,03	0,01
CAMB3LYP	0,02	0,02
HCTH	0,03	0,05
HSEH1PBE	0,01	0,02
MPW1PW91	0,02	0,03
PBEPBE	0,02	0,01
TPSS/TPSS	0,09	0,02
ω B97XD	0,02	0,01
MP2	0,03	0,03
CCSD(T)/DZ	0,05	0,00

A Tabela 21 nos permite observar que para esse complexo, as variações nas frequências de vibração dos estiramentos das ligações foram maiores. Podemos perceber que existem variações tanto na molécula de N₂, quanto na de CO e que os valores são distintos para os métodos. Para a molécula de N₂, temos que o método DFT nos funcionais B3PW91 e HCTH são os que apresentam valores mais próximos dos de referência, sendo iguais, inclusive, ao valor obtido pelo método MP2. Para a molécula de CO, temos que o método CCSD(T) apresenta valor igual a zero para a variação na frequência, comportamento esse não observado em nenhum outro método, apesar dos valores para os funcionais B3LYP, B3PW91, PBEPBE e ω B97XD serem próximos do mesmo. Ainda para essa molécula, o funcional MPW1PW91 apresenta valor igual ao do método MP2. Vale destacar que uma alteração em ambas as moléculas em um mesmo complexo pode ser considerado como um indicativo de possível interação entre as moléculas dentro do complexo.

5.6. Comparativo das Energias de Interação nos Complexos com os diferentes métodos, funcionais e bases

A partir dos valores obtidos para as Energias de Interação nos diferentes complexos estudados neste trabalho podemos elaborar um gráfico para comparação desses valores. As Figuras 46 e 47 expressam as energias de interação (sem correção) com os diferentes métodos e dímeros, sendo a primeira em relação aos dímeros, e a segunda em relação aos métodos e funcionais.

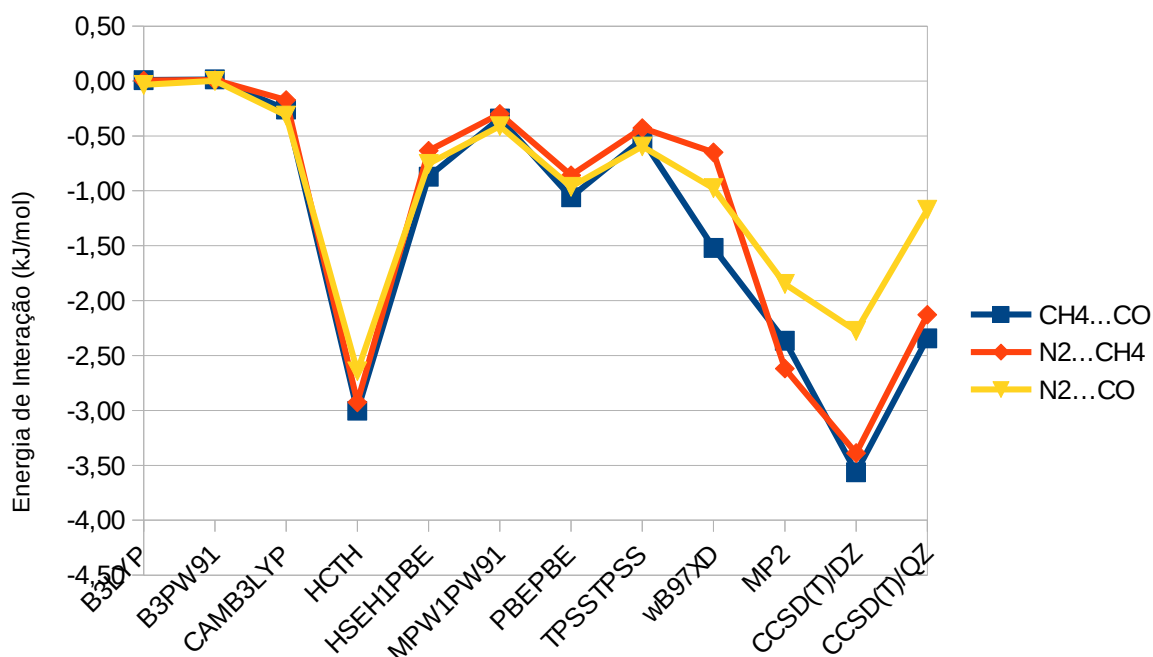


Figura 46. Gráfico relacionando as energias de interação (sem correção) (kJ/mol) em relação aos dímeros.

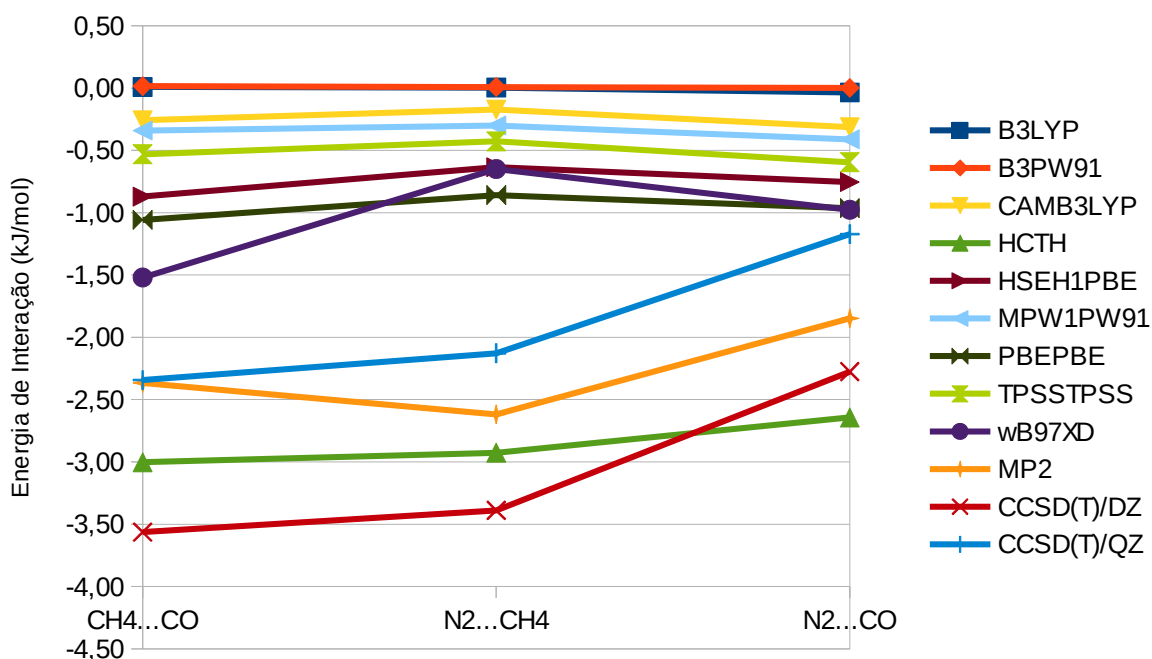


Figura 47. Gráfico relacionando as energias de interação (sem correção) (kJ/mol) em relação aos métodos e funcionais.

As Figuras 46 e 47 permitem elaborar uma correlação entre os métodos e dímeros. Primeiro, que houve um comportamento muito semelhante entre os resultados obtidos para os dímeros para cada funcional DFT, principalmente o B3LYP, B3PW91, CAMB3LYP, HCTH, HSEH1PBE, MPW1MPW1, PBEPBE, TPSSTPSS. Sendo alguns desses funcionais puros: MPW1MPW1, PBEPBE, TPSSTPSS. Segundo, podemos observar que, dentre os funcionais do método DFT, o HCTH foi o que apresentou valores mais próximos do método MP2, para todos os três complexos. Para o método CCSD(T) com a base “aug-cc-pVQZ”, o funcional HCTH apresentou valores mais próximos para os complexos CH₄...CO e N₂...CH₄, mas para o complexo N₂...CO foram os funcionais PBEPBE e ωB97XD. Para o método CCSD(T) com base “aug-cc-pVDZ”, o funcional HCTH apresentou também resultados mais próximos para os três complexos. Aparentemente, os métodos MP2, CCSD(T) com a base “aug-cc-pVDZ” e o método DFT com funcional HCTH apresentam a mesma tendência de superestimar a energia de interação quando comparados com o CCSD(T) com a base “aug-cc-pVQZ”.

Ainda com os dados apresentados anteriormente para as energias de interação, podemos elaborar os mesmos gráficos, agora com a energia de interação corrigida com ZPE. As Figuras 48 e 49 expressam as energias de interação (com correção ZPE) com os diferentes métodos e dímeros, sendo a primeira em relação aos dímeros, e a segunda em relação aos métodos e funcionais.

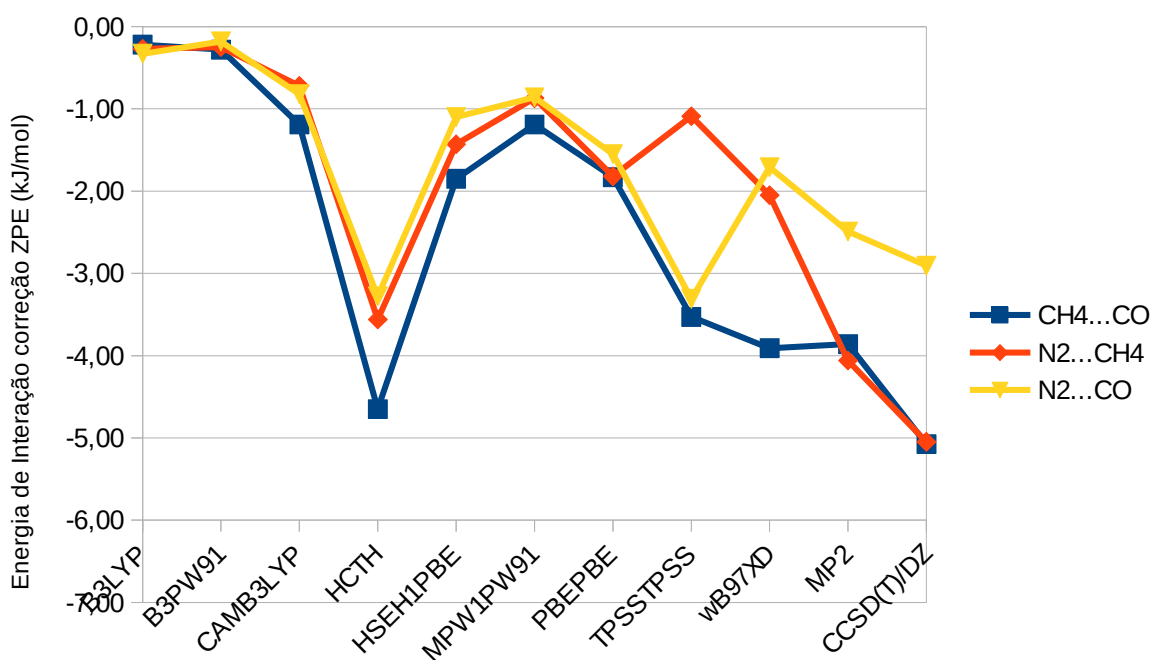


Figura 48. Gráfico relacionando as energias de interação (com correção ZPE) (kJ/mol) em relação aos dímeros.

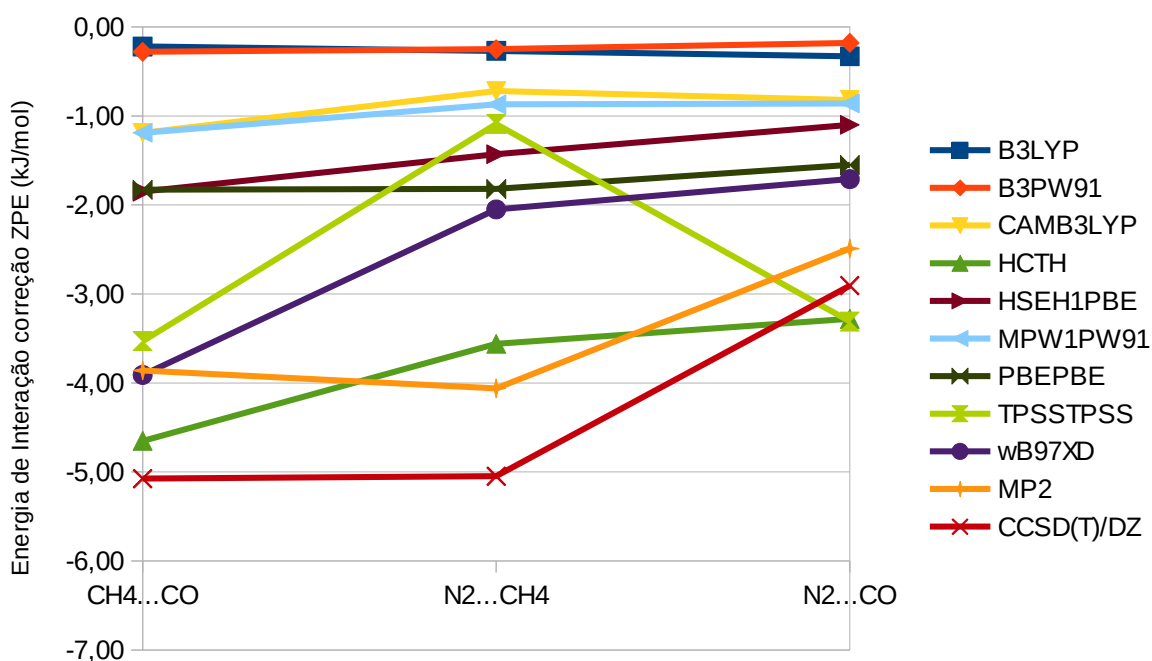


Figura 49. Gráfico relacionando as energias de interação (com correção ZPE) (kJ/mol) em relação aos métodos e funcionais.

As Figuras 48 e 49 permitem elaborar uma correlação entre os métodos e dímeros. Primeiro, podemos perceber que o comportamento apresentado na Figura 46 ainda está presente na Figura 48, mesmo com a correção ZPE, mas podemos notar que para os funcionais TPSSTPSS e ω B97XD ocorreu uma alteração no comportamento para os complexos $N_2...CO$ e $CH_4...CO$. Segundo, podemos observar que, dentre os funcionais do método DFT, o HCTH apresentou valores mais próximos do método CCSD(T) com a base “aug-cc-pVDZ”, para os complexos os três complexos. Sendo que para o complexo $N_2...CO$, o funcional TPSSTPSS também apresentou valor próximo. Para o método MP2, podemos perceber que o funcional HCTH se aproximou dos valores nos complexos $N_2...CH_4$ e $N_2...CO$, sendo que o TPSSTPSS também se aproximou nesse último complexo, mas no complexo $CH_4...CO$, o funcional ω B97XD apresentou valor mais próximo do MP2.

Podemos ainda elaborar para a correção BSSE. As Figuras 50 e 51 expressam as energias de interação (com correção BSSE) com os diferentes métodos e dímeros, sendo a primeira em relação aos dímeros, e a segunda em relação aos métodos e funcionais.

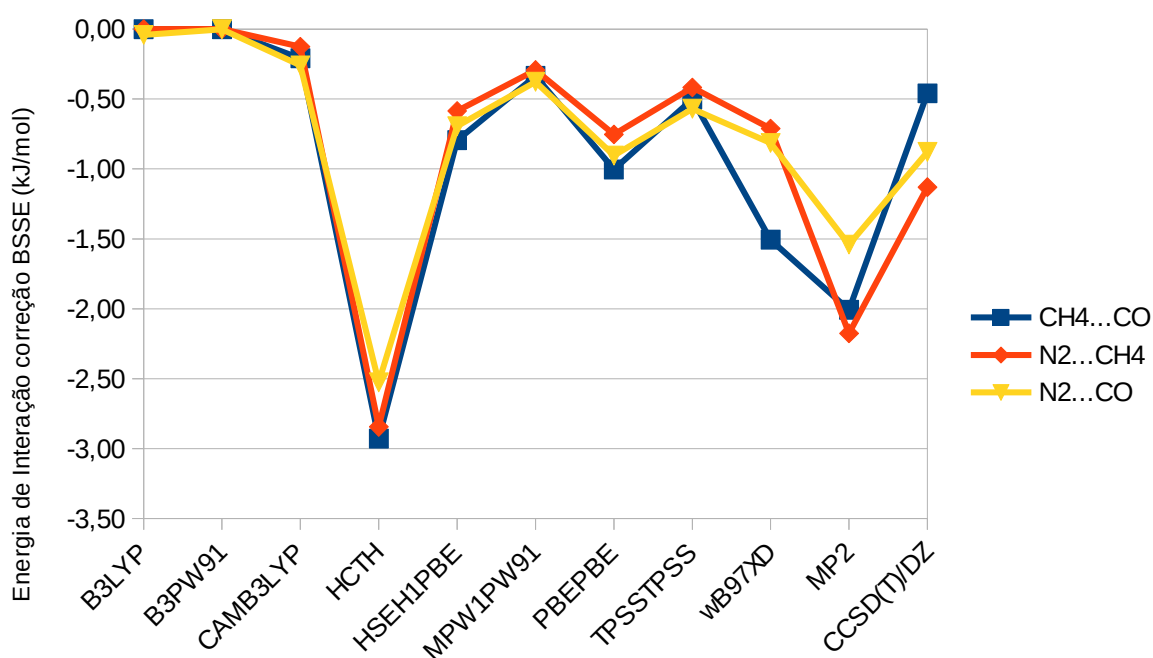


Figura 50. Gráfico relacionando as energias de interação (com correção BSSE) (kJ/mol) em relação aos dímeros.

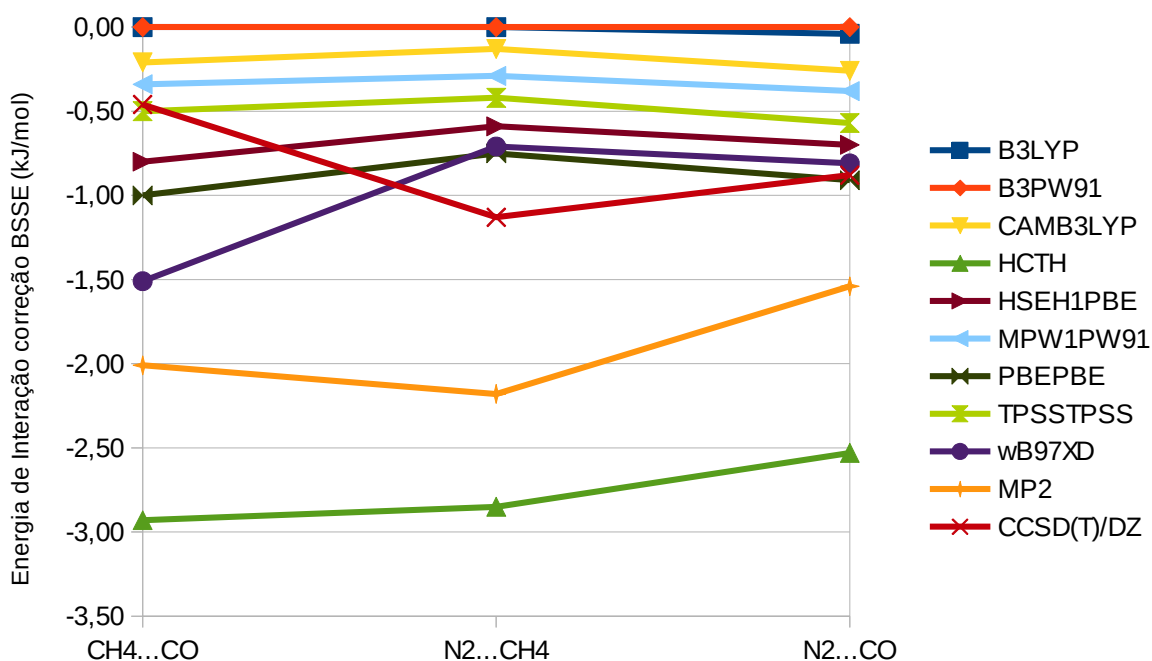


Figura 51. Gráfico relacionando as energias de interação (com correção BSSE) (kJ/mol) em relação aos métodos e funcionais.

As Figuras 50 e 51 permitem elaborar uma correlação entre os métodos e dímeros. Primeiro, podemos perceber que o comportamento apresentado na Figura 46 ainda está presente na Figura 50, com a correção BSSE, podemos notar que apenas o método CCSD(T) com a base “aug-cc-pVDZ” teve o comportamento alterado para os três complexos analisados. Segundo, podemos observar que, dentre os funcionais do método DFT, o HCTH apresentou valores bem mais negativos que os demais, como visto nos outros complexos, mas para essa correção, os valores ficaram afastados dos valores do método CCSD(T) com a base “aug-cc-pVDZ”, nos três complexos, já os outros funcionais apresentaram valores mais próximos desse método de referência. O funcional HCTH apresentou valores próximos do MP2, sendo o mais próximo no complexo N₂...CH₄, no entanto o funcional ωB97XD apresentou valores mais próximos nos outros dois complexos.

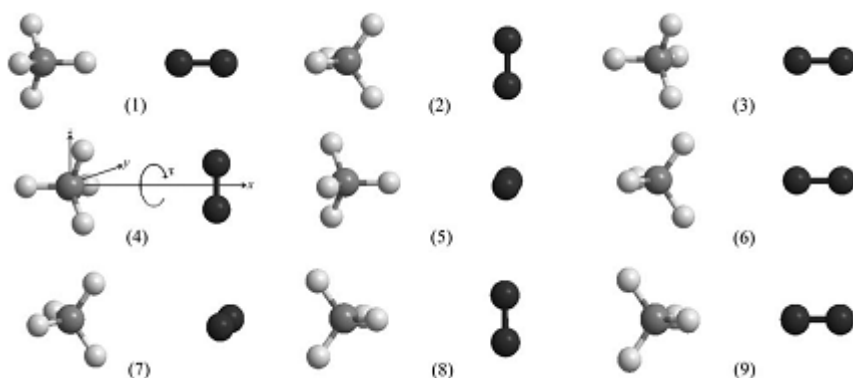


Figura 52. Figura adaptada das conformações estudadas na literatura para o complexo $N_2...CH_4$.⁶⁴

Estudos recentes mostram que a estrutura 4 (Figura 52) é a mais estável com energia de interação de -1,77 kJ/mol, calculado em CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, com correção BSSE.⁶⁴ Isso nos permite analisar o quão expressiva é essa concordância entre os métodos (MP2; CCSD(T); e CCSD(T) com base “aug-cc-pVDZ”) e o método DFT (funcional HCTH). Quando comparamos o método DFT com funcional HCTH com o método MP2, percebemos que para os complexos $CH_4...CO$ e $N_2...CO$ a diferença entre os valores está entre 0,7 e 0,8 (kJ/mol), mas quando comparamos os valores para o complexo $N_2...CH_4$ observamos que a diferença é pequena, aproximadamente 0,3 (kJ/mol). Já quando comparamos o método DFT com funcional HCTH com o método CCSD(T) com a base “aug-cc-pVDZ”, notamos que a diferença nos três complexos é pequena, aproximadamente 0,4 (kJ/mol), e, de certo modo, constante ao longo dos dímeros. Quando a comparação é feita entre os valores obtidos pelo método CCSD(T) com base “aug-cc-pVQZ” e os obtidos pelo método DFT com o funcional HCTH, percebemos que os valores possuem uma variação próxima da encontrada na comparação com o MP2 entre 0,7 e 0,8 (kJ/mol).

É interessante observar também que alguns dos métodos apresentam valores próximos de zero, isso pode gerar uma conclusão não tão correta de que não há interação entre as moléculas pois o valor de energia de interação foi nulo ou próximo de zero, mas deve-se tomar cuidado com essa suposição, visto que erros intrínsecos dos cálculos podem ter gerado essa aproximação para valores nulos.

Podemos observar, pelas imagens e pelas Tabelas apresentadas nas análises das energias de interação, que a correção pela utilização dos valores de ZPE alterou de forma perceptível os dados, inclusive no que diz respeito ao comportamento de certos funcionais ao observado anteriormente. Ainda podemos observar que o funcional HCTH é o que mais se aproxima dos valores do método MP2, mas agora podemos perceber que o funcional TPSSTPSS também apresenta valores próximos. Os funcionais ω B97XD, TPSSTPSS, e HCTH e o método MP2 apresentam os maiores valores de interação para o complexo CH_4CO e o mesmo se repete para o complexo N_2CO , mas não

para o complexo N_2CH_4 . É interessante destacar que o funcional HCTH apresenta uma interação mais forte nos complexos CH_4CO e N_2CO que o método MP2.

Quando comparamos os métodos e funcionais com o CCSD(T) com base “aug-cc-pvQZ”, podemos perceber que ocorreu, em certos funcionais e métodos, uma superestimação dos valores, de forma bem perceptível, visto que os valores obtidos pelo CCSD(T) com base “aug-cc-pvQZ”, que são tidos como os mais corretos, em alguns casos foram maiores que os obtidos por outros funcionais e/ou métodos. Neste caso, a inclusão do ZPE leva todos os funcionais a darem a mesma resposta, mostrando uma mesma tendência.

Já a correção BSSE apesar de ter grande efeito nos métodos MP2 e CCSD(T) com base “aug-cc-pVDZ” quase não alterou os valores obtidos pelos cálculos com os funcionais no método DFT, apontando que tal método, (DFT com funcionais), possui pouco erro de superposição de base presente em seus cálculos.

5.7. Estudo da Diazirinona pelo método CCSD(T) com a base aug-cc-pVDZ

Em busca de um melhor entendimento da molécula de diazirinona, foi-se realizado um cálculo de otimização de uma estrutura encontrada na literatura, tida como a da diazirinona. O cálculo foi realizado com o método CCSD(T) e a função de base aug-cc-pVDZ, a princípio, escolheu-se essa base e esse método para a obtenção de resultados mais corretos que poderiam ser utilizados como comparativos com o complexo $N_2...CO$, mas tais comparações foram realizadas de forma mais geral neste trabalho. A Figura 53 e as Tabelas 22 e 23 apresentam os dados obtidos.

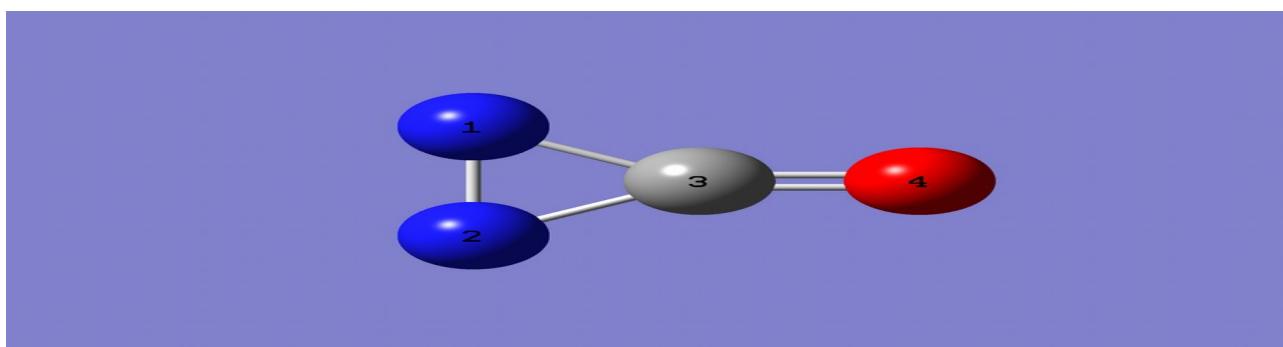


Figura 53. Geometria otimizada para a molécula de diazirinona pelo método CCSD(T) na base “aug-cc-pVDZ”

Tabela 22. Valores de Distância de Ligação da molécula de diazirinona

Método	Distância de Ligação (Å)			
	N-N	C-N (1)	C-N (2)	C-O
CCSD(T)	1,33754	1,40329	1,40303	1,20125

Tabela 23. Valores de Energia Total (otimizada) e energia ZPE para a molécula de diazirinona pelo método CCSD(T) na base “aug-cc-pvDZ”

Molécula	Energia Total (a.u.)	Energia ZPE (a.u.)
Diazirinona	-222,23	0,01

Quando comparamos a energia total obtida para a diazirinona e a energia total obtida para o complexo N_2CO (presente na Tabela 5 do anexo), ambos cálculos realizados com a base “aug-cc-pvDZ”, observamos que a energia é próxima, provavelmente, devido ao fato de que a quantidade de átomos e a identidade dos mesmos é igual em ambos sistemas. Mas existe uma diferença nessa energia, na primeira casa decimal, provavelmente provinda da existência das ligações entre o carbono da molécula de CO e os nitrogênios da molécula de N_2 , ligação essa que não está presente no complexo $N_2...CO$. Outro ponto interessante é que a energia obtida no complexo é menor que a obtida na molécula de diazirinona, isso nos leva a entender que o complexo na verdade é uma estrutura mais estável que a molécula de diazirinona, fato esse provavelmente devido a tensão gerada pela formação das ligações do carbono com os nitrogênios na molécula de diazirinona.

5.8. Análise de orbitais moleculares nos dímeros

Ainda no foco de um melhor entendimento das relações entre as moléculas presentes no dímeros, agora em relação ao comportamento dos orbitais moleculares, utilizou-se do programa Multiwfn para visualização desse comportamento. Seguindo-se as orientações pré-determinadas no manual do programa, para esse tipo de análise, cálculos foram realizados nos três dímeros em estudo ($CH_4...CO$; $N_2...CH_4$; e $N_2...CO$), utilizando-se a base “aug-cc-pVQZ” e o método “CCSD(T)”. As figuras 54 a 56 expressam os orbitais moleculares tanto para as moléculas isoladas quanto para os complexos.

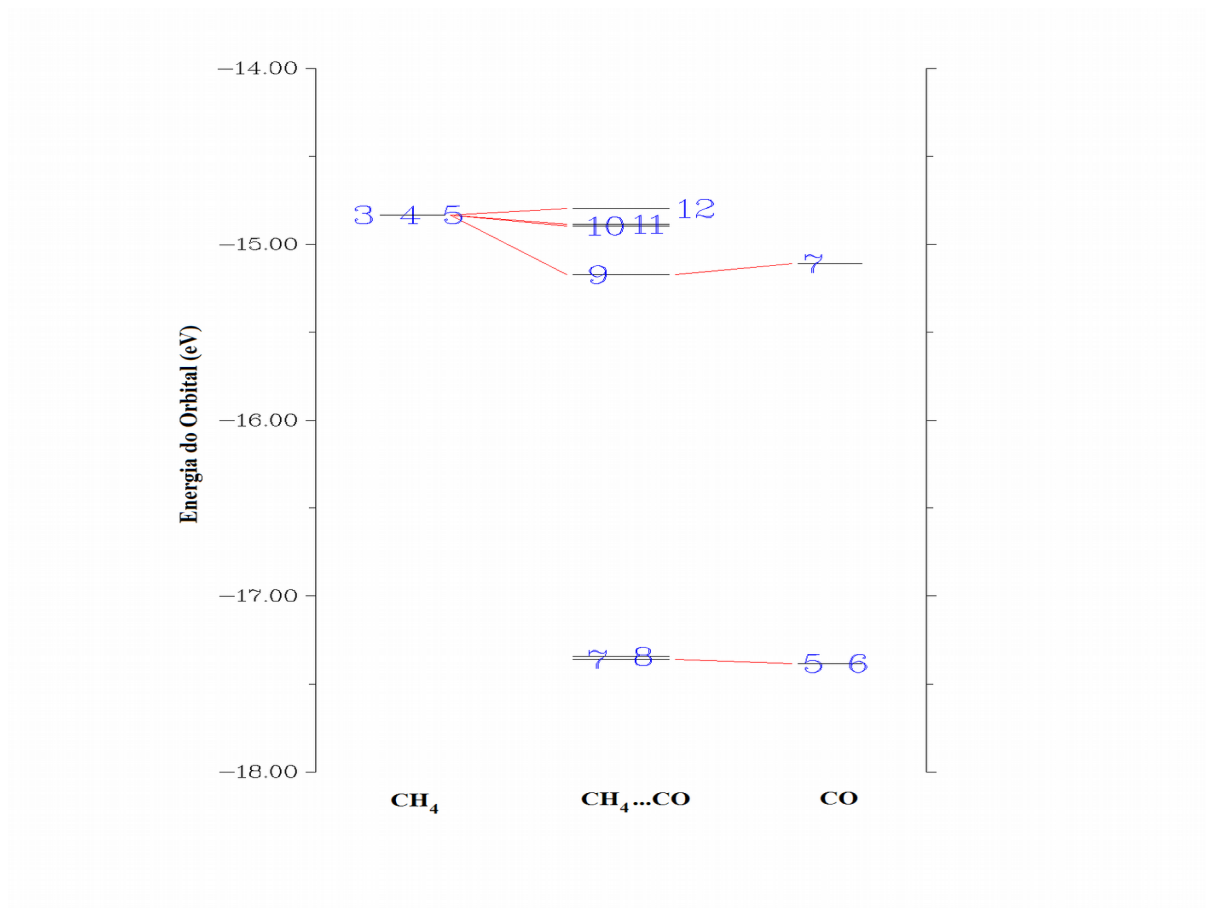


Figura 54. Interação dos Orbitais Moleculares no Dímero CH₄...CO

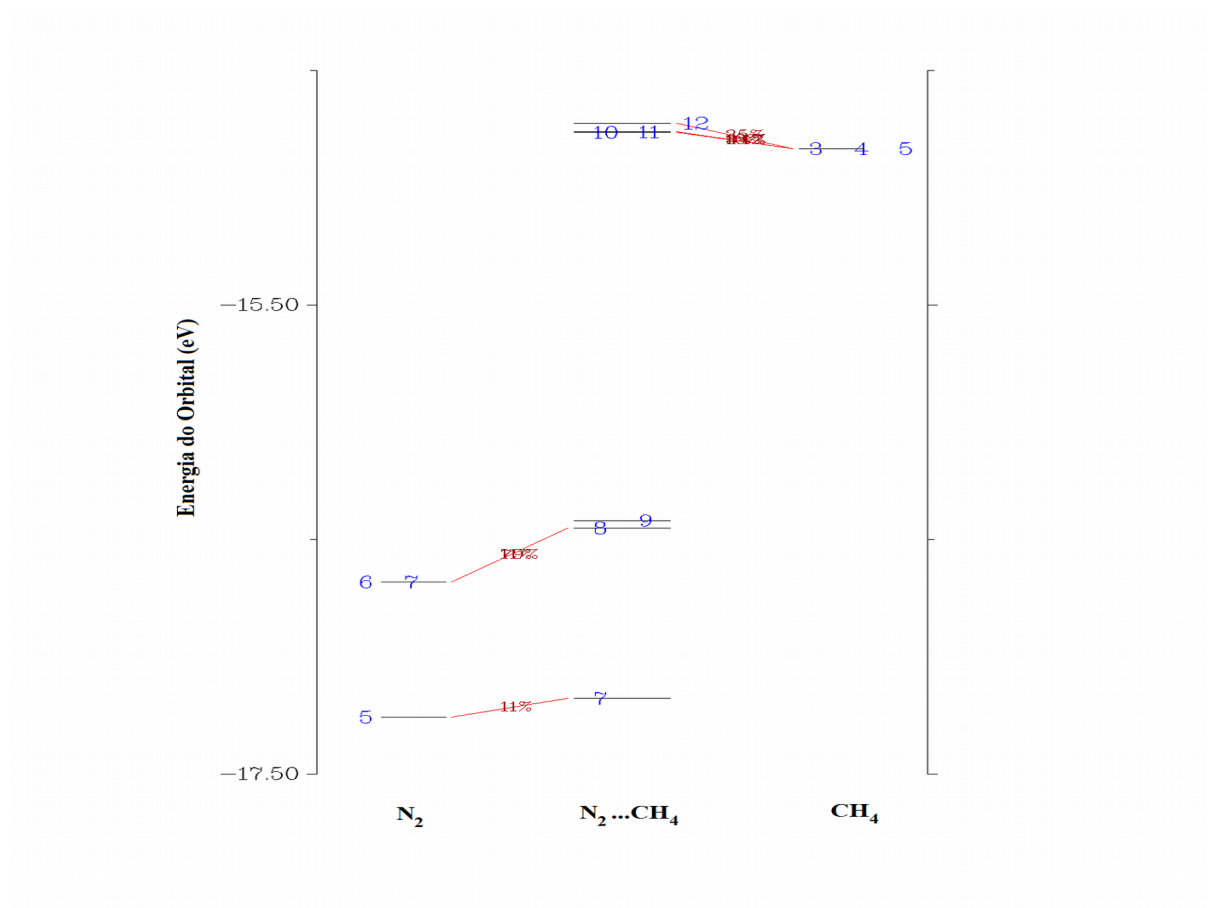


Figura 55. Interação dos Orbitais Moleculares no Dímero $N_2...CH_4$

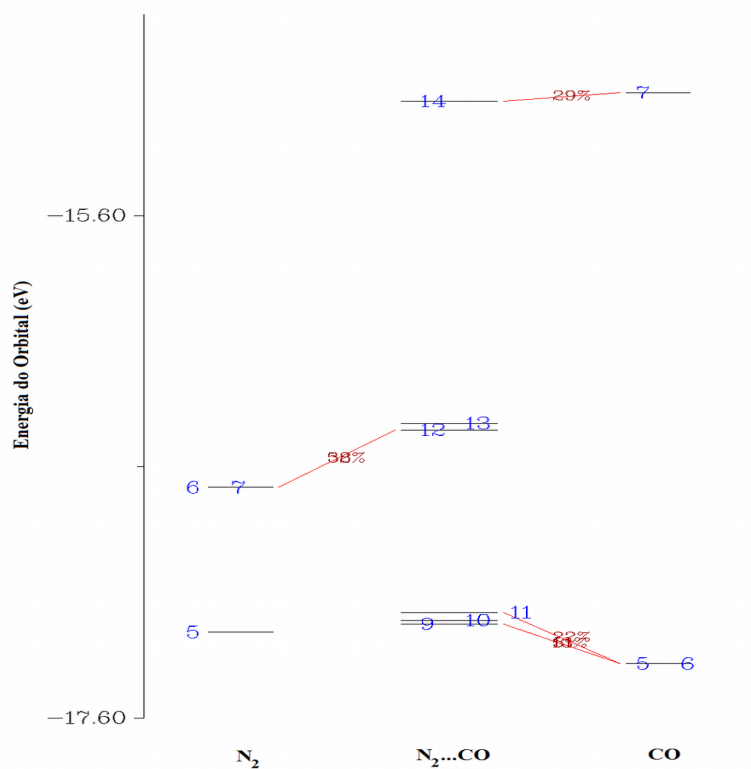


Figura 56. Interação dos Orbitais Moleculares no Dímero N₂...CO

Podemos observar nas Figuras 54 a 56 o comportamento dos orbitais moleculares nos dímeros estudados neste trabalho. A Figura 54, relacionada ao dímero CH₄...CO, nos mostra que no complexo, os orbitais moleculares 7 e 8 são formados, essencialmente, pelos orbitais moleculares da molécula de CO; já os orbitais 10, 11 e 12, do complexo, são essencialmente formados pelos orbitais da molécula de CH₄, percebemos, pela imagem, que apenas o orbital 9 é formado por uma interação entre os orbitais das duas moléculas do complexo. A Figura 55, relacionada ao dímero N₂...CH₄, não apresenta nenhum orbital formado pela interação entre os orbitais das moléculas isoladas, os orbitais são formados apenas por uma das moléculas, ou pela molécula N₂, orbitais 7, 8 e 9 do complexo, ou pela molécula de CH₄, orbitais 10, 11, e 12. A Figura 56, relacionada ao dímero N₂...CO, também não apresenta orbitais do complexo que são formados pela interação entre as moléculas, novamente, apenas uma das moléculas é responsável pelos orbitais presentes no complexo, no caso, a molécula de N₂ influencia nos orbitais 12 e 13 do complexo, enquanto a molécula de CO influencia nos orbitais 9, 10, 11 e 14.

5.9. Procedimentos e Cálculos para Obtenção das Constantes Espectroscópicas dos Complexos

Para uma melhor representação do comportamento dos sistemas complexos ($\text{CH}_4\cdots\text{CO}$; $\text{N}_2\cdots\text{CH}_4$; e $\text{N}_2\cdots\text{CO}$) analisados em relação a energia desses sistemas, cálculos para obtenção das constantes espectroscópicas foram realizados via métodos DVR e Dunham. Os métodos utilizados para os cálculos de obtenção das constantes espectroscópicas foram os métodos MP2 e DFT com os funcionais HCTH e PBE/PBE, no período que esses cálculos foram realizados, apenas o método MP2 era o método de referência..

O método DVR, Representação da Variável Discreta, é uma metodologia que considera o espaço discretizado e usa funções que diagonalizam a representação matricial do operador energia potencial. Paralelamente, os elementos da diagonal são os valores da energia potencial nos pontos que discretizam o espaço. Além disso, a representação matricial do operador energia cinética pode ser calculada analiticamente.⁶⁵

O método Dunham é um método que consiste na expansão de um potencial em uma série de Taylor, gerando assim uma relação entre as derivadas em torno das distâncias de ligação (distância de interação entre as moléculas presentes nos dímeros), R , com as constantes ro-vibacionais.⁶⁵

Primeiramente, foi necessária a obtenção das curvas de energia de potencial que conseguissem representar o comportamento das energias de cada sistema em relação a distância (raio) entre os centros das duas moléculas que compõem tais sistemas. Para isso, determinou-se as energias eletrônicas de cada sistema variando-se a distância, R , (entre os centros das duas moléculas) desde a região de forte interação (R pequenos em comparação ao R de equilíbrio) até a região assintótica (R muito grande em comparação ao R de equilíbrio). Os gráficos obtidos estão expressos nas Figuras de 57 a 65.

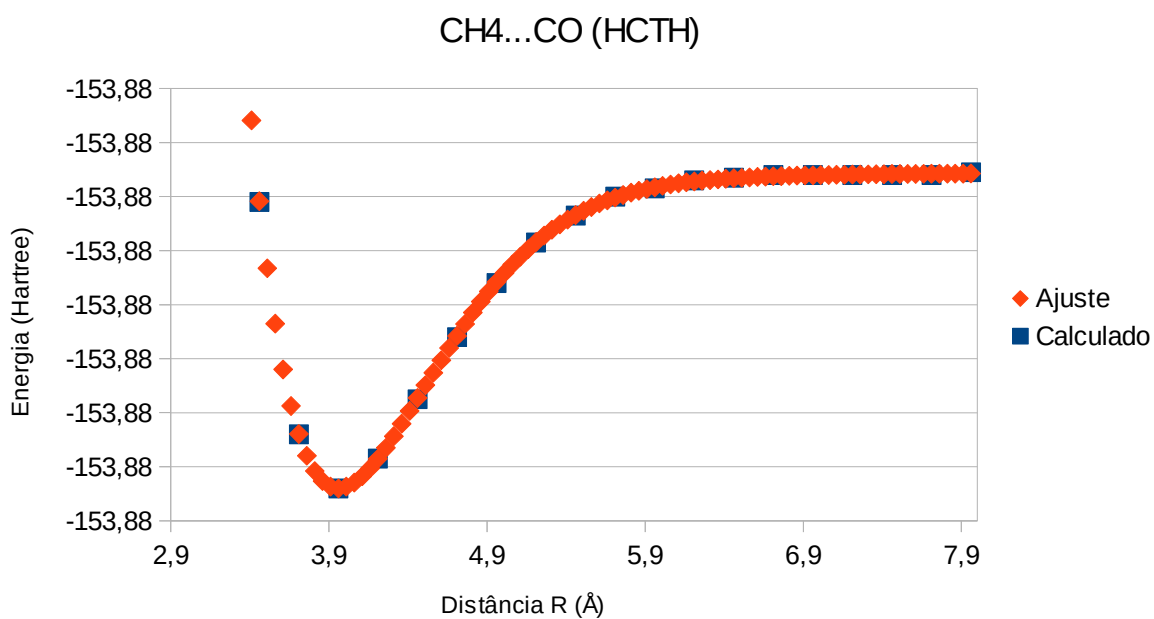


Figura 57. Curva de Energia para o Dímero CH₄...CO (método DFT funcional HCTH).

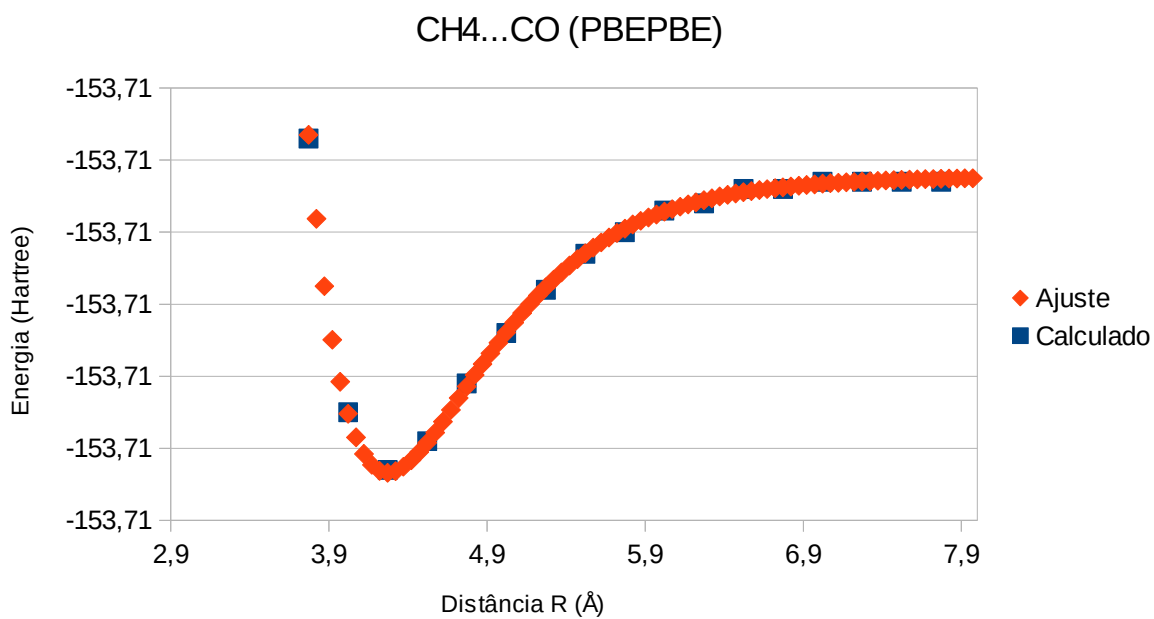


Figura 58. Curva de Energia para o Dímero CH₄...CO (método DFT funcional PBEPBE).

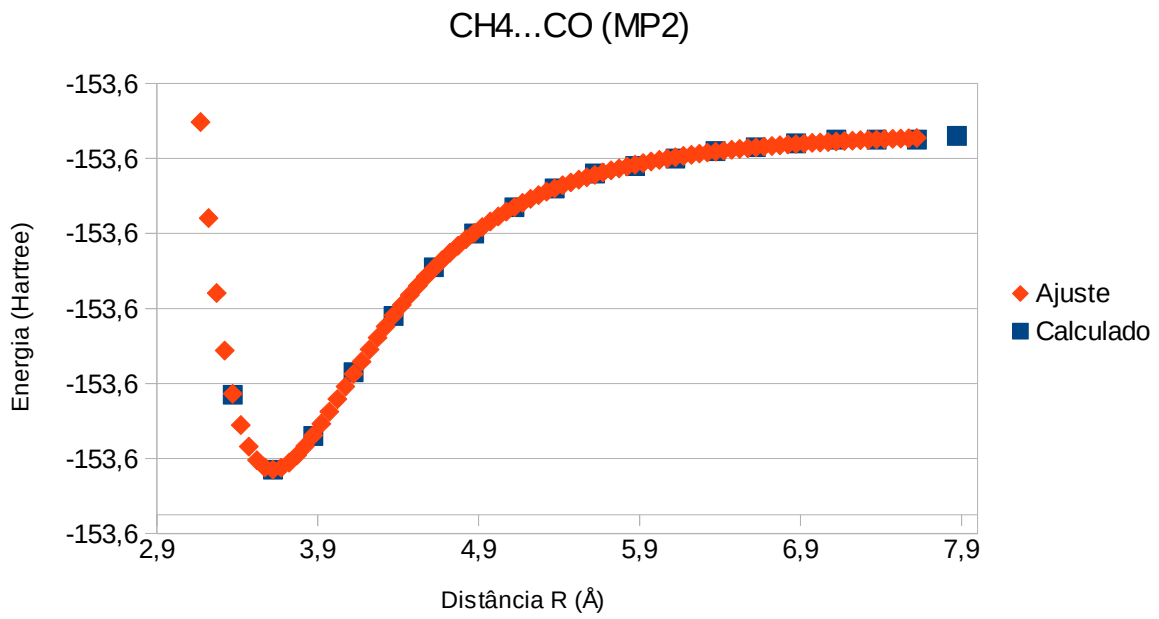


Figura 59. Curva de Energia para o Dímero CH₄...CO (método MP2).

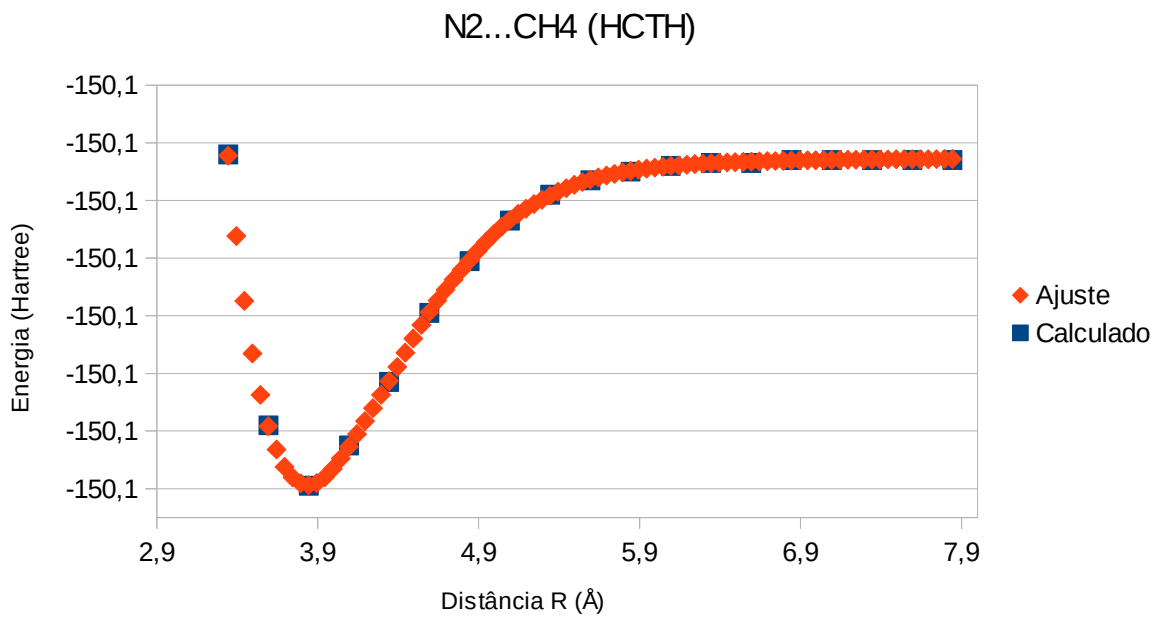


Figura 60. Curva de Energia para o Dímero N₂...CH₄ (método DFT funcional HCTH).

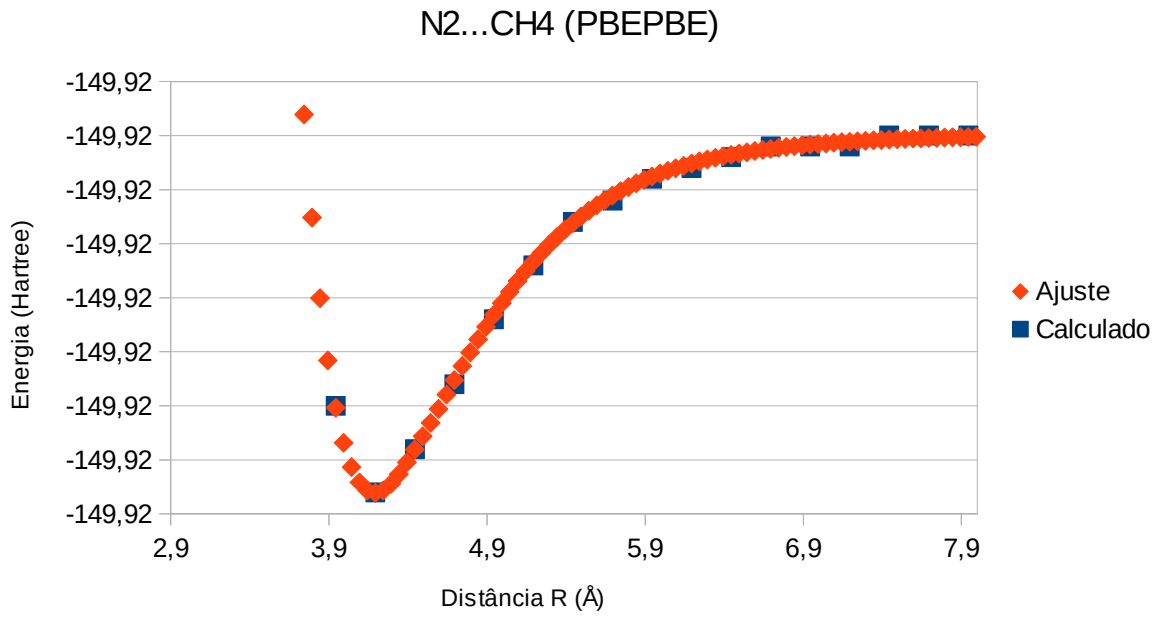


Figura 61. Curva de Energia para o Dímero N₂...CH₄ (método DFT funcional PBE/PBE).

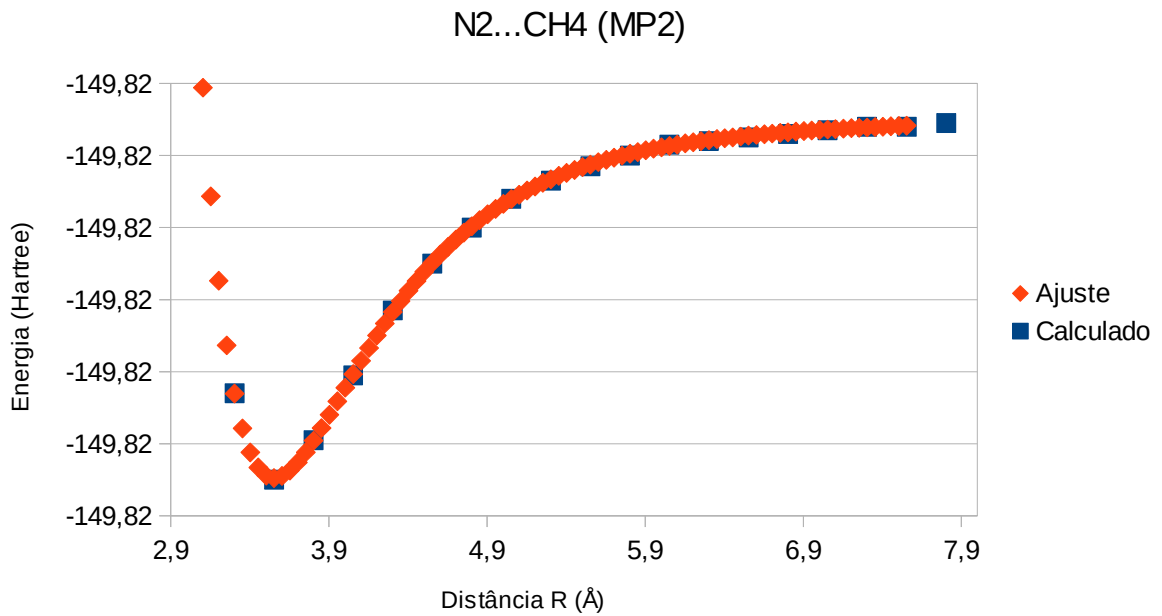


Figura 62. Curva de Energia para o Dímero N₂...CH₄ (método MP2).

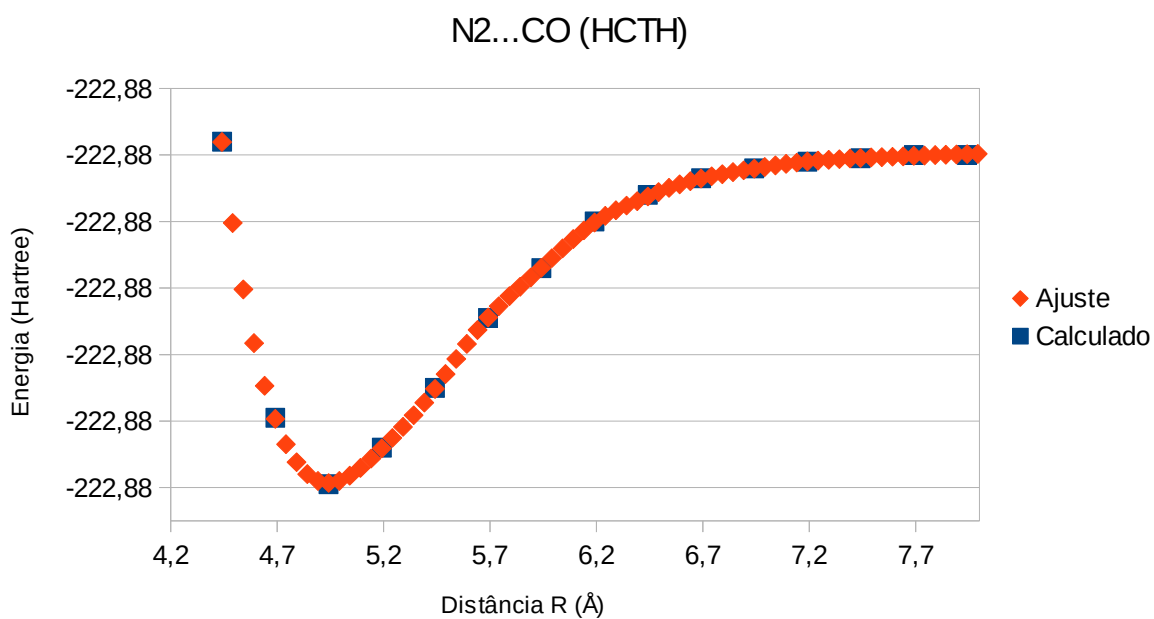


Figura 63. Curva de Energia para o Dímero N₂...CO (método DFT funcional HCTH).

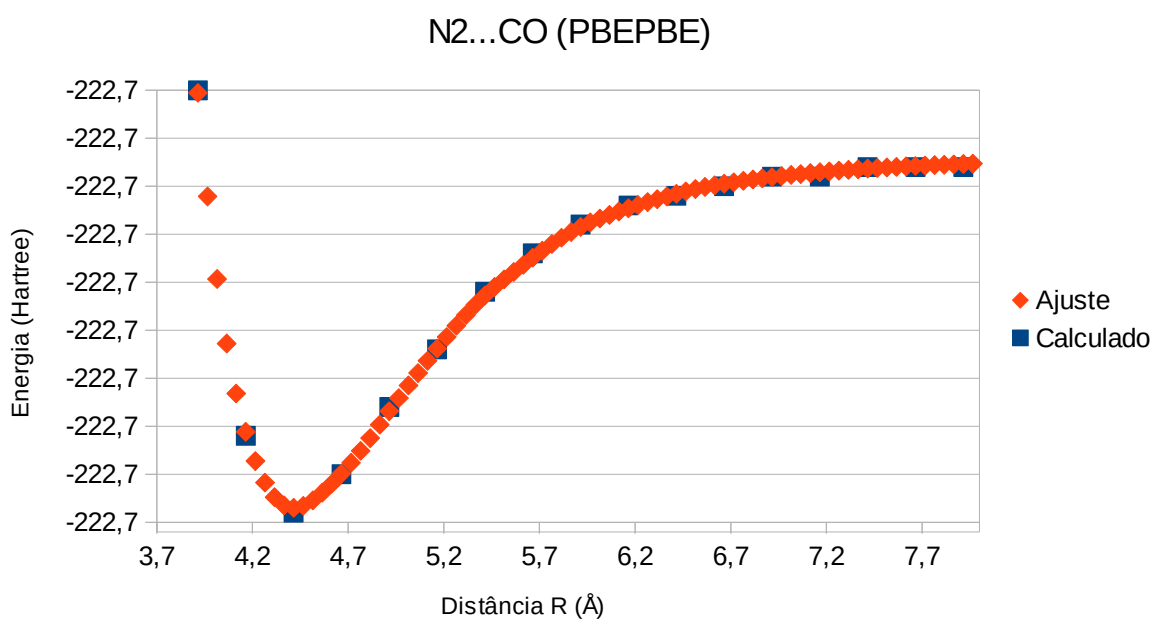


Figura 64. Curva de Energia para o Dímero N₂...CO (método DFT funcional PBEPBE).

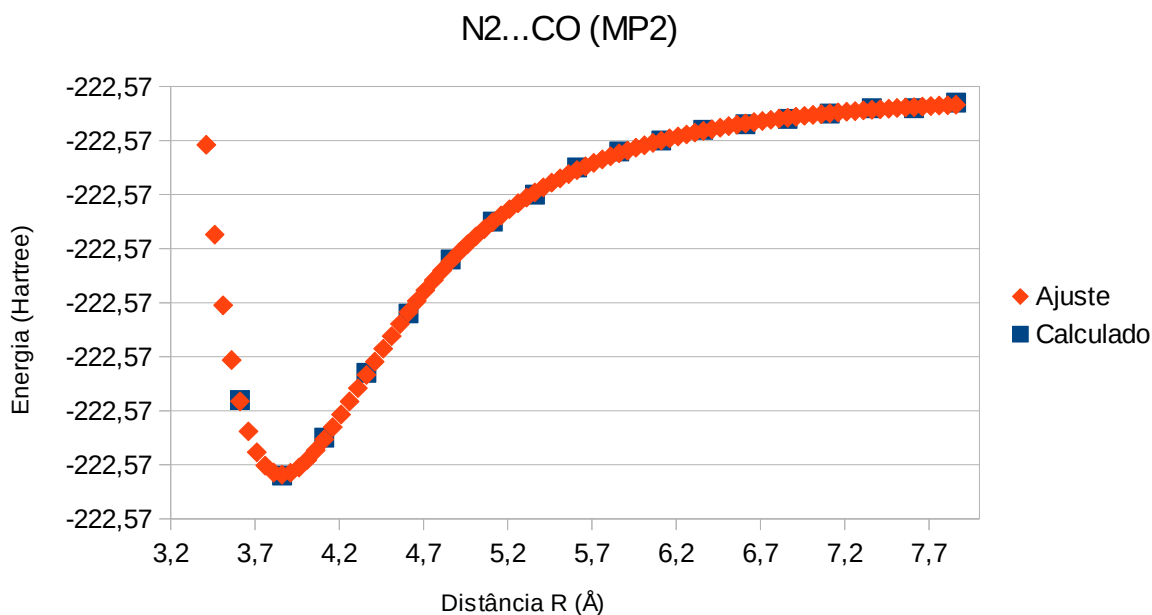


Figura 65. Curva de Energia para o Dímero N₂...CO (método MP2).

Em seguida, essas energias foram ajustadas para as formas analíticas de Rydberg generalizadas de grau 10, dada pela expressão⁶⁶:

$$V(R) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^{10} c_i \rho^i \right) e^{-\rho} \quad (13)$$

onde $\rho = R - R_e$, c os coeficientes, R_e a distância de equilíbrio e D_e a energia de dissociação do sistema. Os valores dos coeficientes ajustados encontram-se na Tabela 24.

Tabela 24. Coeficientes ajustados para os Complexos.

Complexo	Método	$c_1 (a_0^{-1})$	$c_2 (a_0^{-2})$	$c_3 (a_0^{-3})$	$c_4 (a_0^{-4})$	$c_5 (a_0^{-5})$	$c_6 (a_0^{-6})$	$c_7 (a_0^{-7})$	$c_8 (a_0^{-8})$	$c_9 (a_0^{-9})$	$c_{10} (a_0^{-10})$	$R_e (\text{Å})$	$D_e (\text{Hartree})$
CH ₄ ...CO	HCTH	2,28070	0,54510	-0,32060	-0,12170	0,00000	-0,04260	0,02290	0,01780	-0,01030	0,00130	3,96080	0,00120
	PBEPBE	2,79000	1,63515	0,43100	-0,01509	0,00029	0,00782	0,00501	0,00722	-0,00477	-0,00039	4,27180	0,00040
	MP2	2,05219	-0,30983	0,33377	-0,01677	0,00000	0,02384	-0,00096	-0,00623	0,00216	-0,00023	3,62251	0,00089
N ₂ ...CH ₄	HCTH	3,07342	2,48110	0,43916	-0,57096	0,00000	0,36400	-0,07042	-0,10107	0,04426	-0,00387	3,84427	0,00114
	PBEPBE	2,62566	0,93306	0,25261	-0,07930	0,00000	0,09552	0,02612	-0,02277	0,00035	0,00065	4,19373	0,00033
	MP2	2,10336	-0,30298	0,37743	-0,04090	0,00000	0,05143	-0,00962	-0,01450	0,00651	-0,00081	3,55383	0,00097
N ₂ ...CO	HCTH	2,19561	0,23814	-0,26690	-0,01255	0,00000	-0,06252	0,03200	0,01824	-0,01113	0,00144	4,94152	0,00100
	PBEPBE	2,61185	1,14006	0,38672	0,28695	0,00000	-0,18215	0,04956	0,06226	-0,02952	0,00337	4,41562	0,00036
	MP2	1,94813	-0,27554	0,26059	-0,00602	0,00000	0,04793	-0,01066	-0,01358	0,00618	-0,00074	3,86130	0,00068

Uma vez obtidas as formas analíticas, que representam da melhor forma possível as energias dos sistemas, as mesmas foram usadas na equação de Schrödinger nuclear para o cálculo das energias ro-vibracionais de cada complexo. Como já mencionado, a equação de Schrödinger nuclear foi resolvida usando-se o método DVR. Através das energias ro-vibracionais para os níveis vibracionais $v = 0, 1, 2$ e 3 e os níveis rotacionais $j = 0$ e 1 , foi possível determinar as constantes ro-vibracionais ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e , apresentados na Tabela 25, através das seguintes equações⁶⁵:

$$\omega_e = 1/24 [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \quad (14)$$

$$\omega_e x_e = 1/4 [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \quad (15)$$

$$\omega_e y_e = 1/6 [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \quad (16)$$

$$\alpha_e = 1/8 [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \quad (17)$$

$$\gamma_e = 1/4 [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e] \quad (18)$$

De posse das formas analíticas ajustadas, foi-se também possível determinar as constantes espectroscópicas via método Dunham, que utiliza as derivadas (até a ordem 7) da curva de energia de potencial.⁶⁵ A Tabela 26 expressa os valores obtidos para as constantes espectroscópicas nos diferentes complexos, com os diferentes métodos utilizados.

Tabela 25. Constantes Espectroscópicas para o método de cálculo DVR

Dímero	DVR					
	Método	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	$\omega_e y_e$ (cm ⁻¹)	α_e (cm ⁻¹)	γ_e (cm ⁻¹)
CH ₄ ...CO	DFT-HCTH	58,8100	2,4490	0,0755	0,0040	0,0003
	DFT-PBEPBE	36,1440	3,0340	0,1270	0,0057	0,0010
	MP2	55,8500	4,2380	0,0130	0,0079	0,0005
N ₂ ...CH ₄	DFT-HCTH	60,6700	2,2290	0,1770	0,0038	0,0005
	DFT-PBEPBE	35,6650	4,4840	0,0446	0,0064	0,0018
	MP2	59,6470	4,4290	0,0152	0,0081	0,0005
N ₂ ...CO	DFT-HCTH	47,9550	2,0740	0,0399	0,0015	0,0001
	DFT-PBEPBE	29,2600	2,6390	0,0093	0,0041	0,0004
	MP2	39,6310	2,7420	0,0031	0,0046	0,0003

Tabela 26. Constantes Espectroscópicas para o método de cálculo Dunham

Dímero	Dunham						
	Método	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	$\omega_e y_e$ (cm ⁻¹)	α_e (cm ⁻¹)	α_e (2) (cm ⁻¹)	γ_e (cm ⁻¹)
CH ₄ ...CO	DFT-HCTH	58,9190	2,5600	0,0416	0,0041	0,0041	0,0002
	DFT-PBEPBE	36,3250	3,2220	0,0618	0,0066	0,0066	0,0004
	MP2	55,8080	37,0780	10,5860	0,0241	0,0081	0,0135
N ₂ ...CH ₄	DFT-HCTH	60,7830	2,3090	0,1480	0,0040	0,0040	0,0003
	DFT-PBEPBE	34,7070	3,8390	0,0410	0,0083	0,0082	0,0005
	MP2	59,6090	4,4140	0,0134	0,0083	0,0083	0,0003
N ₂ ...CO	DFT-HCTH	48,0030	2,1280	0,0243	0,0016	0,0016	0,0001
	DFT-PBEPBE	29,4400	2,7900	0,0128	0,0043	0,0043	0,0031
	MP2	39,6060	18,9590	6,1920	0,0127	0,0047	0,0071

Comparando-se os resultados das Tabelas 25 e 26, verificamos um bom acordo dos resultados obtidos utilizando-se os métodos DVR e Dunham. Esse fato demonstra a qualidade dos resultados obtidos, principalmente quando não se dispõe de dados experimentais.

6. CONCLUSÕES

As análises realizadas e apresentadas neste trabalho auxiliaram em uma melhor compreensão do comportamento das moléculas de N₂, CO e CH₄ nos complexos estudados, N₂...CO, N₂...CH₄ e CH₄...CO, bem como levantou questionamento sobre as distintas conformações que as moléculas aparentemente podem possuir dentro do complexo, sem que haja influência perceptível nas distâncias de ligação e frequências mas que, ao mesmo tempo, são distinguíveis quando tomadas suas geometrias conformacionais.

Os cálculos utilizando-se o método CCSD(T), serviram para mostrar que tanto o método MP2 quanto o método DFT, nos seus distintos funcionais, apresentaram uma superestimação nos valores de energia de interação, visto que os valores obtidos pelo método CCSD(T), considerado o método com valores mais corretos, mostraram uma energia maior que a dos demais métodos e funcionais, mas também apresentaram valores próximos aos obtidos pelos métodos MP2 e, também, o método DFT com o funcional HCTH. Em relação à energia de interação, sem a correção do ZPE, e as geometrias obtidas, podemos perceber uma boa semelhança entre os valores obtidos pelo método DFT, utilizando-se o funcional HCTH, com os valores obtidos pelo método CCSD(T), tanto utilizando-se a base “aug-cc-pvDZ”, mas, principalmente, utilizando-se a base “aug-cc-pVQZ”.

A análise dos orbitais moleculares dos complexos auxiliou em um maior entendimento da formação dos orbitais moleculares nos complexos, no que tange as interações presentes entre as moléculas e a influência das mesmas nessa formação.

Os cálculos das constantes espectroscópicas para esses complexos contribuem para um melhor entendimento dos mesmos, tanto no que tange o comportamento da energia do sistema, em relação a distância entre as moléculas pertencentes aos complexos, quanto a possível estabilidade/existência dos mesmos, principalmente, quando não se dispõe de dados experimentais.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Mais estudos devem ser realizados no que diz respeito a influência que as interações intermoleculares podem ter nas interações intramoleculares, no que diz respeito a alterações nas distâncias de ligações intramoleculares e nas frequências de vibrações dessas ligações. Como também estudos sobre a influência das interações intermoleculares na estabilidade das conformações das moléculas presentes nos complexos.

Estudar as interações entre os orbitais moleculares das moléculas dentro dos complexos nas diferentes geometrias possíveis para os complexos, para melhor entendimento das possíveis interações que podem estar envolvidas nestes complexos.

Estudos relacionados aos estados excitados das moléculas e da reatividade dessas mesmas moléculas dentro dos complexos.

7. REFERÊNCIAS

- (1) Herbst, E. The Chemistry of Interstellar Space. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1990**, *29* (6), 595–608.
- (2) Ehrenfreund, P.; Charnley, S. B. Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2000**, *38* (1), 427–483.
- (3) Briggs, R.; Ertem, G.; Ferris, J. P.; Greenberg, J. M.; McCain, P. J.; Mendoza-Gomez, C. X.; Schutte, W. Comet Halley as an Aggregate of Interstellar Dust and Further Evidence for the Photochemical Formation of Organics in the Interstellar Medium. *Orig. Life Evol. Biosph.* **1992**, *22* (5), 287–307.
- (4) Thaddeus, P.; McCarthy, M. C.; Travers, M. J.; Gottlieb, C. a.; Chen, W. New Carbon Chains in the Laboratory and in Interstellar Space. *Faraday Discuss.* **1998**, *109*, 121–135.
- (5) McGuire, B. A.; Carroll, P. B. Mirror Asymmetry in Life and in Space. *Phys. Today* **2016**, *69* (11), 86–87.
- (6) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof Exchange–Correlation Functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (11), 5029–5036.
- (7) Whittet, D. C. B. Is Extraterrestrial Organic Matter Relevant To the Origin of Life on Earth? *Orig. Life Evol. Biosph.* **1997**, *27* (1–4), 249–262.
- (8) Miller, S. L. Which Organic Compounds Could Have Occurred on the Prebiotic Earth? *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.* **1987**, *52*, 17–27.
- (9) Myrgorodska, I.; Meinert, C.; Hoffmann, S. V.; Jones, N. C.; Nahon, L.; Meierhenrich, U. J. Light on Chirality: Absolute Asymmetric Formation of Chiral Molecules Relevant in Prebiotic Evolution. *Chempluschem* **2017**, *82* (1), 74–87.
- (10) Berne, O.; Tielens, A. G. G. M. Formation of Buckminsterfullerene (C₆₀) in Interstellar Space. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (2), 401–406.
- (11) Tachikawa, H.; Kawabata, H. Effects of a Single Water Molecule on the Reaction Barrier of Interstellar CO₂ formation Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (33), 6596–6603.
- (12) Bada, J. L. New Insights into Prebiotic Chemistry from Stanley Miller’s Spark Discharge Experiments. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (5), 2186.
- (13) Ricardo, A.; Szostak, J. W. Origin of Life on Earth. *Sci. Am.* **2009**, *301* (3), 54–61.
- (14) Cleaves, J. H.; Chalmers, J. H.; Lazcano, A.; Miller, S. L.; Bada, J. L. A Reassessment of Prebiotic Organic Synthesis in Neutral Planetary Atmospheres. *Orig. Life Evol. Biosph.* **2008**, *38*, 105–115.
- (15) De Escobar, C. C.; Campo, L. F. Synthesis of Peptides in Prebiotic Environment: Implications for the Chemical Evolution. *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5* (2), 179–187.

- (16) Murta, M. M.; Lopes, F. A. Química Pré-Biótica: Sobre a Origem Das Moléculas Orgânicas Na Terra. *Química Nov. na Esc.* **2009**, *22*, 189–205.
- (17) Vidal, P. H. O.; Porto, P. A. Algumas Contribuições Do Episódio Histórico Da Síntese Artificial Da Ureia Para O Ensino de Química. *História da Ciência e Ensino Construindo interfaces* **2011**, *4*, 13–23.
- (18) Ferris, J. P.; Hagan, W. J. HCN and Chemical Evolution: The Possible Role of Cyano Compounds in Prebiotic Synthesis. *Tetrahedron* **1984**, *40* (7), 1093–1120.
- (19) Oswald, M.; Botschwina, P. The Equilibrium Geometry and Some Spectroscopic Constants of H₂C₄, a Molecule of Interest to Astrochemistry. *J. Mol. Spectrosc.* **1995**, *169* (1), 181–184.
- (20) Møllendal, H.; Konovalov, A. Microwave Spectrum of 2-Aminooxazole, a Compound of Potential Prebiotic and Astrochemical Interest. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (5), 2151–2156.
- (21) Spezia, R.; Jeanvoine, Y.; Hase, W. L.; Song, K.; Largo, A. Synthesis of Formamide and Related Organic Species in the Interstellar Medium Via Chemical Dynamics Simulations. *Astrophys. J.* **2016**, *826* (2), 107.
- (22) Rosetta makes first detection of molecular nitrogen at a comet
http://www.esa.int/Our_Activities/Space_Science/Rosetta/Rosetta_makes_first_detection_of_molecular_nitrogen_at_a_comet/.
- (23) Trafton, L. M. On the State of Methane and Nitrogen Ice on Pluto and Triton: Implications of the Binary Phase Diagram. *Icarus* **2015**, *246*, 197–205.
- (24) Lunine, J. I.; Yung, Y. L.; Lorenz, R. D. On the Volatile Inventory of Titan from Isotopic Abundances in Nitrogen and Methane. *Planet. Space Sci.* **1999**, *47* (10–11), 1291–1303.
- (25) Protopapa, S.; Grundy, W. M.; Tegler, S. C.; Bergonio, J. M. Absorption Coefficients of the Methane-Nitrogen Binary Ice System: Implications for Pluto. *Icarus* **2015**, *253*, 179–188.
- (26) Protopapa, S.; Grundy, W. M.; Reuter, D. C.; Hamilton, D. P.; Dalle Ore, C. M.; Cook, J. C.; Cruikshank, D. P.; Schmitt, B.; Philippe, S.; Quirico, E.; et al. Pluto's Global Surface Composition through Pixel-by-Pixel Hapke Modeling of New Horizons Ralph/LEISA Data. *Icarus* **2017**, *287*, 218–228.
- (27) Grundy, W. M.; Olkin, C. B.; Young, L. A.; Holler, B. J. Near-Infrared Spectral Monitoring of Pluto's Ices II: Recent Decline of CO and N₂ Ice Absorptions. *Icarus* **2014**, *235*, 220–224.
- (28) Materese, C. K.; Cruikshank, D. P.; Sandford, S. A.; Imanaka, H.; Nuevo, M.; White, D. W. ICE Chemistry on Outer Solar System Bodies: Carboxylic Acids, NITRILES, and Urea Detected in Refractory Residues Produced from the UV Photolysis of N₂:CH₄:Co-Containing Ices. *Astrophys. J.* **2014**, *788* (2).

- (29) Grundy, W. M.; Olkin, C. B.; Young, L. A.; Buie, M. W.; Young, E. F. Near-Infrared Spectral Monitoring of Pluto's Ices: Spatial Distribution and Secular Evolution. *Icarus* **2013**, *223* (2), 710–721.
- (30) Grundy, W. M.; Binzel, R. P.; Buratti, B. J.; Cook, J. C.; Cruikshank, D. P.; Dalle Ore, C. M.; Earle, A. M.; Ennico, K.; Howett, C. J. A.; Lunsford, A. W.; et al. Surface Compositions across Pluto and Charon. *Science* (80-.). **2016**, *351* (6279).
- (31) Tegler, S. C.; Consolmagno, G. J. COLOR PATTERNS IN THE KUIPER BELT : A POSSIBLE PRIMORDIAL ORIGIN As a Result of Our Continuing Photometric Survey , We Report Here Optical Colors for 36 Kuiper Belt Objects , Increasing Our Sample Size to 91 Objects . We Find That Certain Dynamical Classe. **2003**, 2001–2004.
- (32) Fox, K. C. Kuiper Belt of Many Colors
<https://www.nasa.gov/topics/solarsystem/sunearthsystem/main/kuiper-colors.html>.
- (33) Kim, Y. S.; Zhang, F.; Kaiser, R. I. Laboratory Simulation of Kuiper Belt Object Volatile Ices under Ionizing Radiation: CO-N₂ Ices as a Case Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (35), 15766–15773.
- (34) Kim, Y. S.; Kaiser, R. I. Electron Irradiation of Kuiper Belt Surface Ices: Ternary N₂-CH₄-CO Mixtures as a Case Study. *Astrophys. J.* **2012**, *758* (1), 6–11.
- (35) Shaffer, C. J.; Esselman, B. J.; McMahon, R. J.; Stanton, J. F.; Woods, R. C. Attempted Isolation and Characterization of Diazirinone (N₂CO). *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (6), 1815–1821.
- (36) Korkin, A. A.; von Ragué Schleyer, P.; Boyd, R. J. Theoretical Study of Metastable N₂CO Isomers. New Candidates for High Energy Materials? *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227* (3), 312–320.
- (37) Moss, R. A.; Sauers, R. R. The Generation of Diazirinone: A Computational Study. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51* (25), 3266–3268.
- (38) Shaffer, C. J.; Schröder, D. The Demise and Revival of Diazirinone. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (12), 2677–2678.
- (39) Perrin, A.; Zeng, X.; Beckers, H.; Willner, H. *The First High-Resolution Infrared Study of Diazirinone, N₂CO: Analysis of the Fermi-Coupled ν_1 and $2\nu_5$ Bands*; 2011; Vol. 269.
- (40) Zhu, C.; Li, Q.; Zhou, Y.; Zhang, M.; Zhang, S.; Li, Q. Exploring High-Pressure Structures of N₂CO. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (47), 27252–27257.
- (41) Korkin, A. A.; Balkova, A.; Bartlett, R. J.; Boyd, R. J.; Schleyer, P. von R. The 28-Electron Tetraatomic Molecules: N₄, CN₂O, BFN₂, C₂O₂, B₂F₂, CBFO, C₂FN, and BNO₂. Challenges for Computational and Experimental Chemistry. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (14), 5702–5714.

- (42) Zeng, X.; Beckers, H.; Willner, H.; Stanton, J. F. Elusive Diazirinone, N₂CO. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (7), 1720–1723.
- (43) Zeng, X.; Beckers, H.; Willner, H.; Stanton, J. F. Fascinating Diazirinone: A Violet Gas. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (21), 3403–3409.
- (44) Xie, B.; Liu, L.; Cui, G.; Fang, W. H.; Cao, J.; Feng, W.; Li, X. Q. Ab Initio Implementation of Quantum Trajectory Mean-Field Approach and Dynamical Simulation of the N₂CO Photodissociation. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143* (19).
- (45) Moss, R. A.; Chu, G.; Sauers, R. R. Unprecedented Chemistry of an Aryloxychlorodiazirine: Generation of a Dihalodiazirine and Diazirinone. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (8), 2408–2409.
- (46) Berson, J. A.; Birney, D. M.; Dailey, W. P.; Liebman, J. F. *Modern Models of Bonding and Delocalization*; 1988.
- (47) Xin, J.; He, F.; Ding, Y. Bottom-up Design of High-Energy-Density Molecules (N₂CO)_n (N = 2–8). *RSC Adv.* **2017**, *7* (14), 8533–8541.
- (48) Xia, C.; Walker, K. A.; McKellar, A. R. W. Infrared and Millimeter Wave Spectra of the CH₄-CO Complex in the A Internal Rotation State. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (11), 4824–4828.
- (49) Shadman, M.; Yeganegi, S.; Ziaie, F. Ab Initio Interaction Potential of Methane and Nitrogen. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *467* (4–6), 237–242.
- (50) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864.
- (51) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A).
- (52) Yazal, J. El; Pang, Y.-P. Comparison of DFT, Møller–Plesset, and Coupled Cluster Calculations of the Proton Dissociation Energies of Imidazole and N-Methylacetamide in the Presence of zinc(II). *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2001**, *545* (1), 271–274.
- (53) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; J. A. GAUSSIAN 09. 2009.
- (54) Duarte, H. A.; Rocha, W. R. Teoria Do Funcional Da Densidade. In *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; 2007; pp 73–113.
- (55) Castro, M. A.; Canuto, S. Métodos Perturbativos Para a Obtenção de Correlação Eletrônica. In *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; 2007; pp 113–145.
- (56) Moller, C.; Plesset, M. S. No. *Mol. Phys.* **1934**, *78*, 1351.

- (57) Yu, W.; Liang, L.; Lin, Z.; Ling, S.; Haranczyk, M.; Gutowski, M. Comparison of Some Representative Density Functional Theory and Wave Function Theory Methods for the Studies of Amino Acids. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30* (4), 589–600.
- (58) Čížek, J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45* (11), 4256–4266.
- (59) Purvis, G. D.; Bartlett, R. J. A Full Coupled-cluster Singles and Doubles Model: The Inclusion of Disconnected Triples. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76* (4), 1910–1918.
- (60) Dunning, T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (2), 1007–1023.
- (61) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. Electron Affinities of the First-row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96* (9), 6796–6806.
- (62) NIST Webbook <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- (63) Surin, L. A.; Tarabukin, I. V.; Panfilov, V. A.; Schlemmer, S.; Kalugina, Y. N.; Faure, A.; Rist, C.; Van Der Avoird, A. Rotational Study of the CH₄-CO Complex: Millimeter-Wave Measurements and Ab Initio Calculations. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143* (15).
- (64) Kalugina, Y. N.; Cherepanov, V. N.; Buldakov, M. A.; Zvereva-Loëte, N.; Boudon, V. Theoretical Investigation of the Potential Energy Surface of the van Der Waals Complex CH₄-N₂. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (13), 134304.
- (65) Silva, C. D. B. Dinâmica E Espectroscopia de Complexos de van Der Waals Formados Pela Amônia E Gases Nobres, Universidade de Brasília, 2016.
- (66) Peyerimhoff, S. J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley, and A. J. C. Varandas: Molecular Potential Energy Functions, Verlag John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1984. 197 Seiten, Preis: £ 19.95. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1985**, *89* (10), 1122.

8 - ANEXOS

Tabela 1. Valores de Energia Total dos Complexos nos diferentes métodos.

Método	Energia Total (au)		
	CH ₄ ...CO	N ₂ ...CH ₄	N ₂ ...CO
B3LYP	-153,91	-150,12	-222,95
B3PW91	-153,84	-150,05	-222,84
CAMB3LYP	-153,83	-150,04	-222,86
HCTH	-153,88	-150,10	-222,88
HSEH1PBE	-153,73	-149,94	-222,71
MPW1PW91	-153,85	-150,07	-222,87
PBEPBE	-153,71	-149,92	-222,70
TPSSTPSS	-153,92	-150,14	-222,97
ωB97XD	-153,85	-150,06	-222,86
MP2	-153,60	-149,82	-222,57
CCSD(T)/DZ	-153,64	-149,86	-222,60

Para uma maior compreensão do comportamento dos complexos, bem como das alterações e diferenças existentes entre as moléculas formadoras dos complexos em seus estados “interagentes” e “não-interagentes”, análises foram realizadas, seguindo-se o mesmo perfil utilizado nos cálculos dos complexos, mas agora para as moléculas N₂, CO e CH₄ em estados “não-interagentes”, onde as mesmas encontram-se em um sistema isolado. Para assim obtenção de dados que permitam uma comparação de valores e observação de alterações que possam existir após interação entre as moléculas/formação do complexo.

Tabela 2. Valores de Energia Total das Moléculas nos diferentes métodos.

Método	Energia Total Otimizada (au)		
	CO	CH ₄	N ₂
B3LYP	-113,37	-40,54	-109,58
B3PW91	-113,31	-40,52	-109,53
CAMB3LYP	-113,32	-40,51	-109,53
HCTH	-113,33	-40,55	-109,55
HSEH1PBE	-113,25	-40,48	-109,46
MPW1PW91	-113,33	-40,53	-109,54
PBEPBE	-113,24	-40,47	-109,46
TPSSTPSS	-113,38	-40,54	-109,59
ωB97XD	-113,33	-40,52	-109,54
MP2	-113,17	-40,43	-109,39

Tabela 3. Valores de ZPE dos Complexos para os diferentes métodos.

Método	Energia ZPE (au)		
	CH ₄ CO	N ₂ CH ₄	N ₂ CO
B3LYP	-0,050	-0,050	-0,011
B3PW91	-0,050	-0,050	-0,011
CAMB3LYP	-0,050	-0,051	-0,011
HCTH	-0,050	-0,050	-0,011
HSEH1PBE	-0,050	-0,051	-0,011
MPW1PW91	-0,050	-0,051	-0,011
PBEPBE	-0,049	-0,049	-0,010
TPSSTPSS	-0,050	-0,050	-0,010
ωB97XD	-0,051	-0,051	-0,011
MP2	-0,051	-0,051	-0,010

Tabela 4. Valores de ZPE das Mólculas nos diferentes métodos.

Método	ZPE (au)		
	CO	CH ₄	N ₂
B3LYP	-0,005	-0,045	-0,006
B3PW91	-0,005	-0,045	-0,006
CAMB3LYP	-0,005	-0,045	-0,006
HCTH	-0,005	-0,044	-0,005
HSEH1PBE	-0,005	-0,045	-0,006
MPW1PW91	-0,005	-0,045	-0,006
PBEPBE	-0,005	-0,044	-0,005
TPSSTPSS	-0,004	-0,044	-0,005
ωB97XD	-0,005	-0,045	-0,006
MP2	-0,005	-0,045	-0,005

Tabela 5. Valores de Energia Total (otimizada) para os Complexos com a base “aug-cc-pvDZ”.

Método	Dímero	Energia Total (a.u)
CCSD(T)	CH ₄ ...CO	-153,47
	N ₂ ...CH ₄	-149,69
	N ₂ ...CO	-222,37

Tabela 6. Valores de Energia Total (otimizada) para as Moléculas com a base “aug-cc-pvDZ”.

Método	Moléculas	Energia Total (a.u)
CCSD(T)	CH ₄	-40,40
	CO	-113,07
	N ₂	-109,30

Tabela 7. Valores de ZPE para os Complexos com a base “aug-cc-pvDZ”.

Método	Dímero	Energia ZPE (a.u.)
CCSD(T)	CH ₄ ...CO	-0,050
	N ₂ ...CH ₄	-0,050
	N ₂ ...CO	-0,010

Tabela 8. Valores de ZPE para as Moléculas com a base “aug-cc-pvDZ”.

Método	Moléculas	Energia ZPE (a.u.)
CCSD(T)	CH ₄	-0,044
	CO	-0,005
	N ₂	-0,005

Tabela 9. Valores de Energia Total (otimizada) para os Complexos com a base “aug-cc-pvQZ”.

Dímeros/Moléculas	Energia Total (au)
CH ₄ ...CO	-153,64
N ₂ ...CH ₄	-149,86
N ₂ ...CO	-222,60

Tabela 10. Valores de Energia Total (otimizada) para as Moléculas com a base “aug-cc-pvQZ”.

Dímeros/Moléculas	Energia Total (au)
CH ₄	-40,45
CO	-113,19
N ₂	-109,41