

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TIAGO VINICIUS ALVES

**Explorando Aspectos Energéticos, Estruturais
e Cinéticos de Espécies Químicas Utilizando
Abordagens Altamente Correlacionadas**

Versão corrigida da tese conforme resolução CoPGr 5890. O original se encontra
disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo
Data de Depósito na SPG:
15/03/2013

TIAGO VINICIUS ALVES

**Explorando Aspectos Energéticos, Estruturais e
Cinéticos de Espécies Químicas Utilizando
Abordagens Altamente Correlacionadas**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
Título de Doutor em Química*

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas

2013

São Paulo

Alves, T. V., **Explorando Aspectos Energéticos, Estruturais e Cinéticos de Espécies Químicas Utilizando Abordagens Altamente Correlacionadas**. Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Agradecimentos

Agradeço à minha noiva Gisele, pela compreensão, amizade, companheirismo e acima de tudo, pelo incentivo nas horas mais difíceis.

Aos meus pais, Waldemir e Zileide, pelo intenso apoio e pelas sábias palavras que sempre me orientam.

Aos meus irmãos Marcus, Tatiana e Ana Paula, que sempre acreditaram neste sonho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, pelo conhecimento transmitido e, acima de tudo, pela amizade construída durante esses anos.

Aos colegas de laboratório Ana, Antonio, Débora, Karina, Levi, José Carlos, Vitor, Willian e Yuri, pelas intensas discussões e também pela sincera amizade neste período de convivência.

Ao Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo, pelas colaborações científicas e por sua amizade.

Ao Prof. Dr. Antonio Fernández Ramos, da Universidad Santiago de Compostela, na Espanha, pela colaboração e pela orientação no período em que lá estive.

Aos meus grandes amigos, Vitor, Jamir e novamente ao Willian, pela agradável convivência durante os anos em que dividimos a mesma casa.

Aos meus amigos André, Tiago Matias, Fernando, Filipe Braga, José de Ribamar, Augusto e Kassio Zanoni, pelo apoio, incentivo e amizade. Aos demais amigos não mencionados aqui, meus sinceros agradecimentos.

Aos Professores e Funcionários do Instituto de Química da Universidade de São Paulo que contribuíram, direta ou indiretamente, para minha formação.

À banca examinadora pelas críticas e sugestões a este trabalho.

Ao CNPq e à CAPES, pelo apoio aos projetos de infraestrutura do grupo.

À FAPESP, pela bolsa de Doutorado concedida neste período.

*“No meio de qualquer dificuldade
encontra-se a oportunidade.”*

Albert Einstein

Resumo

Alves, T. V., **Explorando Aspectos Energéticos, Estruturais e Cinéticos de Espécies Químicas Utilizando Abordagens Altamente Correlacionadas**. 2013. 150p. Tese de Doutorado - Programa de Pós Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Neste estudo, parâmetros estruturais, energéticos e das frequências vibracionais para os estados $X^3\Sigma^-$ e $A^3\Pi$ do radical CNN e $X^2\Pi$ das espécies iônicas CNN^+ e CNN^- foram obtidos no nível de teoria CCSD(T)/CBS $_{T-5}$. No estudo termoquímico, os valores para o calor de formação da espécie neutra foram, $\Delta H_f(0\text{ K}) = 138,89\text{ kcal/mol}$ e $\Delta H_f(298,15\text{ K}) = 139,65\text{ kcal/mol}$. Para o potencial de ionização e a afinidade eletrônica, os resultados deste trabalho são 10,969 e 1,743 eV, respectivamente. Otimizações de geometria para os estados eletrônicos $X^3\Sigma^-$, $A^3\Pi$, $a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, $c^1\Pi$, $d^1\Sigma^-$ e $B^3\Sigma^-$ realizadas com a metodologia MRCI nos permitiram obter valores para T_e . Além disso, as energias de transição vertical para 15 estados eletrônicos também foram determinadas. Utilizando o nível de teoria CCSD(T)-F12b/CBS $_{D-Q}$, geometrias de equilíbrio e frequências vibracionais harmônicas e anarmônicas foram estimadas para a molécula C_3O e seu ânion C_3O^- . Uma avaliação dos efeitos que inclusão dos elétrons do caroço no cálculo de diferentes propriedades foi realizada. Descrevemos a primeira determinação do calor de formação para a molécula C_3O , $\Delta H_f(0\text{ K}) = 79,41\text{ kcal/mol}$ e $\Delta H_f(298,15\text{ K}) = 83,39\text{ kcal/mol}$, além do cálculo da afinidade eletrônica (1,114 eV).

No que se refere à cinética e à dinâmica química, a determinação das constantes de velocidade foi realizada para duas reações de abstração de hidrogênio. Na primeira, as constantes de velocidade para a reação $S(^3P) + CH_4 \rightarrow SH + CH_3$, numa ampla faixa de temperaturas ($T = 200 - 3000\text{ K}$), foram determinadas utilizando SS-VTST/MT combinada com cálculos DFT/M05-2X/MG3S. A 1200 K, a constante de velocidade CVT/SCT para este processo ($2,85 \times 10^{-14}\text{ cm}^3\text{ molec}^{-1}\text{ s}^{-1}$) está em excelente concordância com o resultado experimental ($8,14 \times 10^{-14}\text{ cm}^3\text{ molec}^{-1}\text{ s}^{-1}$). Na segunda, o estudo da reação de abstração de hidrogênio do butanoato de metila por hidrogênio atômico foi realizada

utilizando a abordagem cinética MS-VTST/MT combinada com cálculos MPWB1K/G-31+G(d,p). Nesta aproximação cinética, a anarmonicidade associada às torções angulares amortecidas, bem como o acoplamento entre elas foram consideradas no cálculo da constante de velocidade. Neste processo, verificamos que a inclusão da anarmonicidade torcional nas constantes de velocidade aumenta a constante de velocidade em aproximadamente 8-10% a altas temperaturas ($T = 1000 - 2000$ K). A temperaturas mais baixas, os efeitos de tunelamento são predominantes e a constante de velocidade CVT/SCT para a reação $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 + \text{H} (^2\text{S}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 + \text{H} (^2\text{S})$ a 300 K ($6,17 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) é 8,2 vezes maior que a obtida com CVT ($5,07 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Palavras-chave: Química Quântica, Cinética Química, Reações de Combustão, *Coupled-Cluster*, MRCI, DFT.

Abstract

Alves, T. V., **Exploring Energetic, Structural and Kinetic Aspects of Chemical Species Using Highly Correlated Approaches**. 2013. 150p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

In this study, the structures, energies and vibrational frequencies for the X $^3\Sigma^-$ e A $^3\Pi$ electronic states of CNN, and X $^2\Pi$ of the ions CNN^+ and CNN^- were obtained at the CCSD(T)/CBS $_{T-5}$ level of theory. Additionally, we also estimated the heats of formation for the neutral species $\Delta H_f(0 \text{ K}) = 138.89 \text{ kcal/mol}$ and $\Delta H_f(298.15 \text{ K}) = 139.65 \text{ kcal/mol}$. For the ionization potential and electron affinities, this work predicted the values of 10.969 e 1.743 eV, respectively. Geometry optimizations for the electronic states $^3\Sigma^-$, A $^3\Pi$, a $^1\Delta$, b $^1\Sigma^+$, c $^1\Pi$, d X $^1\Sigma^-$ e B $^3\Sigma^-$ performed with the MRCI approach allowed us to compute the excitation energies (T_e). Furthermore, vertical transition energies were also calculated for 15 electronic states. Using the CCSD(T)-F12b/CBS $_{D-Q}$ level of theory, equilibrium geometries, and harmonic and anharmonic vibrational frequencies were estimated for the C $_3$ O molecule and the anion C $_3$ O $^-$. An assessment of the effects of inclusion of core electrons in the calculation of some properties was also carried out. The determination of the heat of formation of the molecule C $_3$ O ($\Delta H_f(0 \text{ K}) = 79.41 \text{ kcal/mol}$ and $\Delta H_f(298.15 \text{ K}) = 83.39 \text{ kcal/mol}$), and its electron affinity (1,114 eV) were the first ones reported in the literature.

In the kinetics investigation, we estimated the rate constants for two hydrogen abstraction reactions. Rate constants for the reaction $\text{S}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{SH} + \text{CH}_3$ were predicted for a wide range of temperatures ($T = 200 - 3000 \text{ K}$) using VTST/MT combined with DFT/M05-2X/MG3S calculations. At 1200 K, the calculated rate constant CVT/SCT for this process is $2.85 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. For the reaction of hydrogen abstraction from methyl butanoate by a hydrogen atom, the MS-VTST/MT method combined with the density functional MPWB1K/G-31+G(d,p) was employed. In this study, anharmonic torsional hindered rotations were considered in calculations of the rate constants. At high

temperatures, the inclusion of torsional anharmonicity increases the rate constants by approximately 8-10%. At low temperatures, tunneling effects are predominant and the rate constant CVT/SCT ($6.17 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is 8.2 times higher than the CVT one ($5.07 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Keywords: Quantum Chemistry, Chemical Kinetics, Combustion Reactions, Coupled-Cluster, MRCI, DFT.

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

