

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica e Molecular.

Isabela da Silva Vieira

ESTUDO TERMOQUÍMICO E CINÉTICO DE REAÇÕES ENVOLVENDO CH_2CN E CH_3CN NA ATMOSFERA DE TITÃ

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

Documento assinado digitalmente
 **RENE FELIPE KEIDEL SPADA**
Data: 22/01/2026 08:49:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Renê Felipe Keidel Spada

Orientador

Documento assinado digitalmente
 **PAULO DE TARSO CAVALCANTE FREIRE**
Data: 21/01/2026 22:44:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Coorientador

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2025

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

da Silva Vieira, Isabela

Estudo Termoquímico e Cinético de Reações envolvendo CH_2CN e CH_3CN na Atmosfera de Titã / Isabela da Silva Vieira.

São José dos Campos, 2025.

96f.

Tese de Doutorado – Curso de Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2025. Orientador: Prof. Dr. Renê Felipe Keidel Spada. Coorientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.

1. Malononitrila. 2. Estrutura Eletrônica. 3. Cinética Química. 4. Titã. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Estudo Termoquímico e Cinético de Reações Envolvendo CH_2CN e CH_3CN na Atmosfera de Titã.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DA SILVA VIEIRA, Isabela. **Estudo Termoquímico e Cinético de Reações envolvendo CH_2CN e CH_3CN na Atmosfera de Titã.** 2025. 96f. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DA AUTORA: Isabela da Silva Vieira

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo Termoquímico e Cinético de Reações envolvendo CH_2CN e CH_3CN na Atmosfera de Titã.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2025

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a autorização da autora.

Documento assinado digitalmente
 ISABELA DA SILVA VIEIRA
Data: 21/01/2026 18:37:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Isabela da Silva Vieira

ESTUDO TERMOQUÍMICO E CINÉTICO DE REAÇÕES ENVOLVENDO CH_2CN E CH_3CN NA ATMOSFERA DE TITÃ

Isabela da Silva Vieira

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	César Henrique Lenzi	Presidente	-	ITA
Prof. Dr.	Renê Felipe Keidel Spada	Orientador	-	ITA
Prof. Dr.	Paulo de Tarso Cavalcante Freire	Coorientador	-	UFC
Prof. Dr.	Orlando Roberto Neto	Membro Interno	-	IEAV
Profa. Dra.	Denise da Costa Assafrão de Lima	Membro Externo	-	UFES
Prof. Dr.	Marcos Antônio Ribeiro	Membro Externo	-	UFES

À minha família.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer minha família por tanto: Ana Luísa, Cecília, Cícero e Laís, meus irmãos cujo o amor transborda dentro de mim e que fazem da saudade uma constante em meu peito. Simone e Carlos, meus pais que sempre me apoiaram e me deram o melhor exemplo possível. Não chegaria tão longe se não fosse por vocês. Agradeço meus amigos capixabas e josedenses que garantiram sempre que a vida longe de casa permanecesse leve e bela. Na reta final dessa jornada enfrentei algumas reviravoltas, me mudei para o Rio de Janeiro, comecei a trabalhar como geofísica, tornando a conclusão dessa caminhada especialmente desafiadora. Entretanto, as minhas escolhas me levaram em direção à sorte de conhecer o amor da minha vida, que me apoia incondicionalmente e me faz sentir capaz de alcançar as estrelas, João Marcos, o qual também agradeço.

Enfim retorno à academia para encerrar este ciclo repleto de aprendizado com essa tese representando todo o trabalho realizado durante esses anos de doutorado. Agradeço o Instituto Tecnológico de Aeronáutica pela estrutura e confiança no meu trabalho, além do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico por permitir a realização de um sonho. Por fim, agradeço imensamente os Professores Rene e Paulo por me ensinarem tanto nessa jornada.

Com carinho, Isabela

*"The cosmos is within us.
We are made of star-stuff.
We are a way for the universe to know itself."
— CARL SAGAN*

Resumo

Nosso trabalho tem como objetivo principal aprimorar a modelagem do mecanismo proposto para simular a atmosfera de Titã, empregando metodologias de cálculo de estrutura eletrônica e de cinética química para estudar reações que devem ocorrer nesse ambiente. Nesse contexto, realizamos um estudo teórico de reações envolvendo as moléculas CH_2CN e CH_3CN , separando-as em dois conjuntos distintos. O primeiro conjunto reúne cinco reações que compõem diferentes mecanismos para a formação da malononitrila (NCCH_2CN) na atmosfera de Titã, a partir dos reagentes CH_2CN e CN . O segundo conjunto refere-se à formação da acetonitrila (CH_3CN) nesse ambiente, a partir de quatro reações distintas. As propriedades termoquímicas foram obtidas com os métodos CCSD/aug-cc-pVDZ, MP2/aug-cc-pVDZ, $\omega\text{B97X/aug-cc-pVDZ}$, $\omega\text{B97X/def2-TZVP}$, $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$, $\omega\text{B97X/def2-SVP}$, $\omega\text{B97X-D3/def2-SVP}$, MP2/def2-TZVP e CCSD/aVDZ, além do método altamente correlacionado CCSD(T)/CBS, empregando distintas geometrias de partida. As propriedades cinéticas foram calculadas na faixa de 50 K a 300 K, utilizando esses resultados de estrutura eletrônica como entradas para as metodologias de cinética química. Os coeficientes de velocidade foram determinados por meio da teoria variacional do estado de transição, incluindo efeitos de tunelamento e de reflexão não clássica; a relevância desses efeitos foi confirmada na faixa de temperatura estudada. Nossos resultados sugerem que a reação $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ pode ocorrer na atmosfera de Titã, abrindo novas possibilidades para a produção de malononitrila, a qual, até o momento, não foi detectada diretamente nesse ambiente. Também propomos mecanismos distintos para a formação da molécula CH_3CN , já observada em Titã.

Abstract

Our work aims primarily to enhance the modeling of the proposed mechanism to simulate the atmosphere of Titan by employing electronic structure and chemical kinetic methodologies to study reactions that should occur in this atmosphere. In this context, we conducted a theoretical study of reactions involving the molecules CH_2CN and CH_3CN , separating them into two distinct sets of reactions. The first set encompasses 5 reactions composing different mechanisms for the formation of malononitrile (NCCH_2CN) in Titan's atmosphere from the reagents $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$. The second set of reactions is related to the formation of acetonitrile (CH_3CN) in this environment from 4 distinct reactions. Thermochemical properties were obtained using the CCSD/aug-cc-pVDZ, MP2-aug-cc-pVDZ, $\omega\text{B97X/aug-cc-pVDZ}$, $\omega\text{B97X/def2-TZVP}$, $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$, $\omega\text{B97X/def2-SVP}$, $\omega\text{B97X-D3/def2-SVP}$, MP2/def2-TZVP, and CCSD/aVDZ highly correlated CCSD(T)/CBS methods with different fixed input geometries. Kinetic properties were obtained from 50 K to 300 K employing these electronic structure results as input for chemical kinetic methodologies. Rate coefficients were calculated using variational transition state theory considering non-classical tunneling and reflection effects, and the importance of these effects was confirmed in this temperature range. Our results suggests that the reaction $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ may be present in Titan's atmosphere, opening new possibilities for the production of malononitrile molecules, which until now have no direct detection in this environment. We also propose different mechanisms for the production of the CH_3CN molecule already detected on Titan.

Lista de Tabelas

- TABELA B.1 –Frequências harmônicas (em cm^{-1}) calculadas nos níveis CCSD/aVDZ, MP2/aVDZ e ω B97X/aVDZ, na devida ordem das linhas para o 1^o conjunto de reações. Os valores encontrados experimentalmente estão associados ao modo vibracional mais alto. 93
- TABELA B.2 –Frequências hamônicas (em cm^{-1}) calculadas com ω B97X-D3/def2-TZVP, MP2/def2-TZVP e CCSD/aVDZ, na devida ordem das linhas para o 2^o conjunto de reações. Os valores encontrados experimentalmente estão associados ao modo vibracional mais alto. 94

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	METODOLOGIA	17
2.1	Equação de Schrödinger Para Muitos Corpos	17
2.1.1	Aproximação Born-Oppenheimer	18
2.2	Hartree-Fock	20
2.2.1	Determinante de Slater	20
2.2.2	Equação de Hartree-Fock	22
2.3	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	28
2.3.1	Regras de Slater-Condon e Correção MP2	30
2.4	Método Coupled Cluster	31
2.5	Teoria do Funcional de Densidade	33
2.5.1	Toeremas de Hohenberg e Kohn	34
2.5.2	Equações de Kohn-Sham	36
2.6	Conjuntos base	39
2.7	Teoria de Captura	40
2.8	Teoria de Estado de Transição	41
3	DETALHES COMPUTACIONAIS	43
3.1	Estrutura eletrônica	43
3.2	Cinética Química	44
4	ARTIGOS	46
4.1	Teorias Cinéticas para o Estudo de Reações com e sem Ponto de Sela Bem Definidos: Formação de Malononitrila na Atmosfera de Titã	46

4.2	Thermochemical and kinetics investigation of the $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ system leading to NCCH_2CN	58
4.3	Thermochemical and kinetics investigation of elementary reactions to produce acetonitrile (CH_3CN) in Titan's atmosphere	66
5	CONCLUSÃO	74
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE A – CONJUNTO COMPLETO DE GEOMETRIAS	83
	APÊNDICE B – CONJUNTO DE FREQUÊNCIAS HARMÔNICAS	93
	APÊNDICE C – ENERGIA DE PONTO-ZERO	95

1 Introdução

A busca por outro lugar no cosmos com condições semelhantes às encontradas na Terra tem sido uma realidade consistente para os humanos recentemente. No entanto, essa é uma tarefa muito difícil uma vez que as condições naturais do nosso planeta não são compatíveis com a porção do universo que podemos observar. Entre tal busca e a necessidade de um melhor entendimento sobre nosso sistema solar, a comunidade científica encontrou Titã, a maior lua de Saturno. O primeiro experimento designado para tal tarefa foi a Voyager 1 (1980) operando com um espectrômetro na região do infravermelho e ultravioleta para coletar informações. Ela confirmou a espessura da atmosfera de Titã, uma vez prevista por José Comas Solà em 1908 e observada por Gerald Kuiper em 1944 [1]. Titã possui um diâmetro de cerca de 5.150 quilômetros é a única lua do sistema solar com uma atmosfera substancial, além da Terra, e possui um ambiente de abundância molecular com a sua maioria composta de nitrogênio. Sua altura se estende até aproximadamente 10 vezes o tamanho da atmosfera terrestre. Posteriormente, a sonda Huygens, parte da missão Cassini-Huygens da NASA, pousou em Titã em 2005 para coletar dados de sua atmosfera e superfície. Estes investimentos para explorar e modelar Titã devem-se ao fato deste apresentar condições naturais interessantes, sendo considerada prospectivamente habitável. Ainda, a possibilidade de haver vida, como a conhecemos ou mesmo um tipo exótico, sob ou sobre sua superfície não está descartada. [2–4].

A pressão atmosférica de Titã na superfície é de cerca de 1,5 bar e a estimativa do valor da temperatura é de 94 K e seu ciclo entorno de Saturno é de 15 dias e 22 horas, enquanto sua volta ao sol equivale a 29 anos na Terra, portanto suas estações duram cerca de 7 anos terrestres [5]. A posição de Titã no sistema solar desfavorece a incidência dos raios solares, atingindo cerca de 1% do total que chega ao planeta Terra [5]. Uma análise realizada por Jennings et al. [6] avaliando a mudança de temperatura nos pólos de Titã durante as diferentes estações de Saturno descobriu que Titã mantém um clima frio muito estável com uma variação de aproximadamente 3 K. Além disso, semelhança de Titã com a Terra não se restringe às propriedades atmosféricas. Toda exploração e coleta de informações encontrou uma grande e complexa química orgânica. Foi observada como sendo o único lugar conhecido no sistema solar além da Terra por ter a existência de mares, lagos ou rios estáveis em sua superfície (feitos de etano e metano, que têm um

ponto triplo próximo à temperatura da superfície) devido a interações naturais entre a superfície e a atmosfera [5]. Titã abriga água em seu estado sólido (congelado), e além das estruturas líquidas já citadas, também possui nuvens e estima-se que haja oceanos compostos de água líquida embaixo de sua superfície o qual poderia habitar vida como a que conhecemos. Todos esses corpos estáveis de nuvens, rios e oceanos permite que Titã experimente ciclos de chuva com precipitação, evaporação e condensação, como nosso planeta, entretanto esses ciclos são compostos por diferentes estados de metano e etano ao invés de água, e esse processo ocorre de forma pouco frequente devido a falta de energia solar disponível, visto que se encontra a 1,5 bilhões de quilômetros de distância do Sol. Diferentemente da Terra, a lua de Saturno não possui oceanos globalmente abundantes.

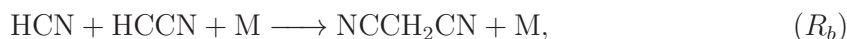
Recentemente, a química associada à atmosfera de Titã foi desenvolvida e simulada por Krasnopolsky [2]. Dentre várias reações propostas, $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} \longrightarrow \text{C}_2\text{N}_2 + \text{CH}_2$ foi descrita com um coeficiente de velocidade estimado como a provável principal fonte de produção de espécies C_2N_2 naquela atmosfera. Além disso, os reagentes $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ também podem se envolver em um processo de produção de NCCH_2CN e ambientes suficientemente densos poderiam estabilizar a molécula de malononitrila por colisão com um corpo inerte para liberar a energia armazenada em seus modos vibracionais devido a associação dos reagentes.

A molécula de malononitrila (NCCH_2CN) é conhecida por ser um reagente multifuncional e possuir propriedades relativas a reatividade e versatilidade. Este composto e os produtos dos processos de condensação foram analisados por Freeman [7,8] devido à sua relevância nas aplicações da indústria biomédica. Além disso, os benzilideno malononitrilos são citotóxicos contra tumores nos quais numerosos derivados podem atuar como agentes no tratamento quimioterapêutico do câncer [9]. Derivados à base de malononitrila também são reconhecidos por suas propriedades antibacterianas e antifúngicas [10]. Uma das principais aplicações da malononitrila é na síntese de aminoácidos. Através da reação de NCCH_2CN com outras substâncias químicas, é possível produzir aminoácidos que são utilizados na fabricação de proteínas, fármacos e alimentos [9,11]. A malononitrila também é utilizada na produção de corantes, herbicidas, e também pode ser sintetizado para fins agrícolas para produção de fungicidas, pesticidas e inseticidas [9,11]. A NCCH_2CN pode ser utilizada como precursor na síntese de compostos de coordenação. Estes compostos são utilizados na produção de materiais supercondutores, catalisadores e pigmentos [12,13]. A existência de NCCH_2CN no meio interestelar também tem sido investigada [14,15]. Assim, um dos principais objetivos deste estudo é investigar a produção de malononitrila em uma faixa de temperatura de 50 K a 300 K. Tal faixa foi escolhida principalmente devido à hipótese da existência de malononitrila na atmosfera de Titã.

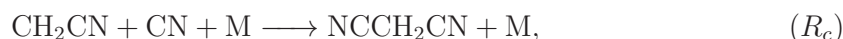
A malononitrila é uma molécula orgânica com uma estrutura molecular característica que a torna um importante componente para a química atmosférica e para a formação de

compostos orgânicos complexos em ambientes interestelares. Se trata de uma molécula orgânica que poderia desempenhar um papel fundamental na química atmosférica e na formação de compostos orgânicos mais complexos neste ambiente. A presença de moléculas orgânicas em Titã é especialmente interessante devido a sua atmosfera densa e rica em nitrogênio, com condições semelhantes às da Terra primitiva [5]. No entanto, é importante destacar que a presença dessas moléculas orgânicas não significa uma confirmação direta da existência de vida em Titã, mas sim um indício de que as condições do ambiente podem ser propícias para a química pré-biótica e a formação de compostos orgânicos complexos. Em resumo, a presença da molécula malononitrila na atmosfera de Titã é uma informação relevante para o estudo da química atmosférica e da possibilidade de surgimento de moléculas orgânicas complexas necessárias para vida em ambientes extraterrestres.

Assim, o estudo apresentado visa descrever dois processos capazes de produzir NCCH_2CN . O primeiro processo apresenta duas etapas,



desencadeada pelo acoplamento de CH_2CN e CN na superfície tripleto (R_a) seguido por R_b ocorrendo na superfície singleto. A etapa R_b pode ser alcançada por um cruzamento intersistemas de superfície tripleto para singleto e requer um corpo inerte M para que a estabilização de seu produto ocorra. O segundo processo acontece como uma associação direta radical-radical,



acoplando na superfície singleto. Outra possibilidade envolvendo a produção da malononitrila em Titã é através da produção de uma molécula isômera intermediária,

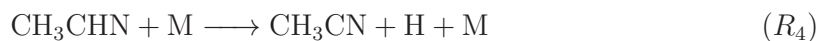
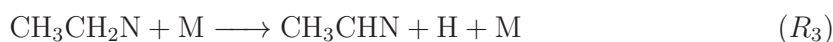


Este, que chamamos de 1º conjunto de reações, adiciona informações à discussão sobre a presença de malononitrila em Titã, que não foi observada até o momento. Para avaliar tal hipótese obtivemos as propriedades termoquímicas e cinéticas para cada uma das cinco reações elementares usando abordagens confiáveis.

Ainda, seguindo o trabalho associado à molécula de CH_2CN , decidimos avaliar a produção de CH_3CN neste ambiente tendo em vista que a mesma já foi identificada como parte da composição atmosférica de Titã [2]. Propusemos o estudo da produção dessa molécula a partir da reação,



Porém, a existência da CH_3CH_2 em Titã, dada através do modelo atual [2], poderia sugerir a produção de CH_3CN também em um segundo mecanismo distinto. Portanto, também foram investigadas as seguintes reações, dadas a seguir,



R_1 ocorre em uma superfície singleto produzindo CH_3CN em seu estado fundamental (singleto). R_2 e R_3 ocorrem ambos em superfície tripleto enquanto R_4 ocorre na superfície dubleto. Ao final dessas três reações, como resultado, gera-se a molécula CH_3CN em seu estado fundamental. De forma similar, estimamos todas as propriedades termoquímicas, cinéticas e as respectivas superfícies de energia potencial de cada uma das 4 reações. Essas últimas compõem o que chamamos de 2º conjunto de reações.

A acetonitrila (CH_3CN) possui aplicabilidade industrial, também. Pode agir como solvente, para produção de fibras giratórias e baterias de lítio. Em nível terrestre, é encontrada principalmente no ar proveniente de escapamentos de automóveis e de instalações industriais [16–18].

Apesar do foco do trabalho ser a modelagem da atmosfera de Titã, os produtos finais dos dois conjuntos de reações possuem aplicabilidade industrial, porém, é importante salientar que em ambos os casos tratamos de espécies com potencial toxicidade para seres humanos e devem ser manipuladas de forma responsável.

O trabalho em si consiste em um estudo aplicando métodos computacionais para solucionar a equação de Schrödinger aplicada às espécies poliatômicas, para estimar propriedades termoquímicas dessas reações. Foram utilizados métodos para estimar os coeficientes de velocidade por mecânica estatística e teoria do espalhamento. Foram consideradas espécies em particular existentes em Titã capazes de reagir entre si para que possamos contribuir com o conhecimento atual acerca da atmosfera deste ambiente. Dentre as espécies selecionadas, em fase gasosas, obtivemos diferentes processos capazes de produzir a molécula de malononitrila e de acetonitrila, resultado este relevante para o contexto interestelar e voltado às práticas humanas uma vez que tais moléculas possuem diversas aplicações na indústria. Nossos resultados podem ser empregados também para melhorar

o conhecimento de como as reações se comportam em diferentes ambientes como meios astrofísicos e sua viabilidade. Os resultados associados ao 1º e ao 2º conjunto de reações foram publicados na revista indexada internacionalmente *Chemical Physics Letters* [19,20]. Um artigo explorando as teorias do estado de transição e de captura cinéticas também publicado na Revista Brasileira de Física [21].

2 Metodologia

Com objetivo de aprimorar o conhecimento para a modelagem da atmosfera de Titã, o trabalho utilizou de diversas metodologias pré-estabelecidas na literatura para estimar propriedades termoquímicas e de cinética química para compôr os dados necessários para descrever reações químicas. Seguem, portanto, neste capítulo, alguns detalhes qualitativos e quantitativos julgados relevantes de cada metodologia utilizada.

2.1 Equação de Schrödinger Para Muitos Corpos

A equação de Schrödinger independente do tempo, Equação 2.1, é a forma para encontrar a solução e as propriedades de um estado quântico,

$$\hat{H} |\phi\rangle = E |\phi\rangle. \quad (2.1)$$

O hamiltoniano, representado quanticamente pelo seu operador $\hat{H}$ tem como autovalor associado a energia do sistema em questão. Para o problema de uma partícula submetida a um potencial arbitrário $\hat{V}$, em seu formato explícito para um corpo é dada pela Equação 2.1

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right) |\phi\rangle = E |\phi\rangle, \quad (2.2)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética da partícula. Quando tratamos um sistema com mais de uma partícula envolvida, devemos considerar além da energia cinética, os potenciais de interação entre as partículas. Basicamente os seguintes termos devem ser levados em consideração quando tratamos de um sistema atômico e molecular,

$$\hat{H} = \hat{K}_e + \hat{K}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{N-N} \quad (2.3)$$

em que $\hat{K}_e$ e $\hat{K}_N$ são as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. $\hat{V}_{e-e}$ é o potencial de interação entre os elétrons, $\hat{V}_{N-e}$ e $\hat{V}_{N-N}$ as interações eletrostáticas atrativas entre núcleos e elétrons, e repulsiva entre os núcleos, respectivamente. O termo $\hat{V}_{N-e}$ na Equação 2.3 acopla o movimento de núcleos e elétrons, o qual veremos a seguir

na seção 2.1.1 como é feito o desacoplamento destes movimentos com a aproximação de Born-Oppenheimer a fim de auxiliar na resolução do problema. Todas as informações sobre estrutura eletrônica contidas nesse capítulo foram revisadas da literatura [22–27].

2.1.1 Aproximação Born-Oppenheimer

O núcleo é quase duas mil vezes mais pesado que o elétron, portanto se movimenta de forma mais lenta quando comparado com a partícula subatômica em questão. Esse fato indica que deve ser possível desacoplar os movimentos de elétrons e núcleos de forma acurada.

A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) utiliza dessa análise para enfim poder considerar que os movimentos dos elétrons podem ser separados dos núcleos, assim podemos resolver a equação de Schrödinger separadamente para elétrons e núcleos. A função de onda encontrada utilizando a aproximação de BO ainda será em função de posições de elétrons e núcleos, porém, matematicamente representará a probabilidade de encontrar elétrons em alguma posição dada uma posição específica dos núcleos. Ou seja, com os núcleos fixos em uma configuração, é realizada a diagonalização do Hamiltoniano eletrônico pra determinar o autovalor e a função de onda estacionária para os elétrons. O processo pode ser repetido para configurações de posições nucleares distintas, retornando uma função da energia eletrônica como uma função de posições dos núcleos. Na superfície de energia, as configurações que possuem o gradiente de energia nulo são caracterizados como geometrias de equilíbrio do sistema. A função obtida permite que seja possível utilizá-la como função de potencial de energia na equação de Schrödinger para o movimento nuclear e assim obter a dinâmica do núcleo visto que os elétrons, por serem muito mais leves, se ajustarão instantaneamente à nova posição. Dessa maneira podemos explorar como a energia da espécie varia de acordo com o comprimento de ligação e encontrar a superfície de energia potencial molecular [22, 23].

De forma convencional, o hamiltoniano descrito pela Equação 2.3 pode ser considerado para uma configuração nuclear específica e a equação de Schrödinger escrita da seguinte forma,

$$\hat{H}_e |\phi^e\rangle = (\hat{K}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{N-N}) |\phi^e\rangle = E^e |\phi^e\rangle \quad (2.4)$$

onde $\hat{V}_{N-N}$ é uma constante visto que os núcleos estão sendo considerados como fixos [28]. Por fim a função de onda eletrônica de uma molécula poliatômica, por exemplo, será $\phi^e = \phi^e(q_1, q_2, \dots, q_N; Q_1, Q_2, \dots, Q_M)$ e a energia eletrônica $E^e = E^e(Q_1, Q_2, \dots, Q_M)$ onde q_N caracteriza as coordenadas espaciais e de spin dos elétrons, e Q_M as coordenadas dos núcleos. A estrutura que representa um mínimo nas variáveis nucleares da superfície E^e

será portanto a configuração de um estado ligado.

A chamada energia do ponto zero é a energia associada ao estado de energia mais baixo possível do núcleo que jamais poderá ser zero, uma vez que como partícula quântica é necessário que o princípio de incerteza de Heisenberg seja respeitado, portanto o núcleo jamais pode estar parado possibilitando a medição exata de sua posição e velocidade simultaneamente. Para resolver a equação de Schrödinger nuclear utilizamos a função da energia eletrônica,

$$(\hat{K}_N + E^e) |\phi^N\rangle = E |\phi^N\rangle \quad (2.5)$$

capaz de calcular a energia total do sistema. O operador de energia cinética envolve energias vibracionais, rotacionais e translacionais, porém é comum considerar apenas as contribuições vibracionais para efeito de propriedade termoquímicas. Para estimar a energia vibracional dos núcleos é comum a utilização da aproximação do oscilador harmônico quântico. O tratamento de BO permite por fim que função de onda total do sistema seja então $|\phi\rangle = |\phi^e \phi^N\rangle$ onde a função de onda relativa aos elétrons é em função das coordenadas nucleares e eletrônicas, enquanto a função de onda nuclear se atém às coordenadas nucleares.

De qualquer forma, quando tratamos de problemas físicos de muitos corpos temos que então resolver a equação de Schrödinger em acorandça com o problema. Tratando de estados estacionários temos então a Equação 2.3 com seus operadores de forma explícita,

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}}, \quad (2.6)$$

onde o primeiro e o segundo termo representam as energias cinéticas dos elétrons e núcleos, respectivamente, o terceiro representa a atração entre elétrons e núcleos e quarto e o quinto caracterizam as repulsões entre elétrons e entre núcleos, respectivamente. Os índices com letras maiúsculas são referentes aos núcleos, enquanto as letras minúsculas indicam elétrons. O hamiltoniano eletrônico (Equação 2.4) portanto de forma explícita será,

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}} \quad (2.7)$$

enquanto o nuclear (Equação 2.5),

$$H_N = - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 + E_e. \quad (2.8)$$

Apesar das simplificações até o devido momento, a solução de uma equação dessa natureza possui várias complexidades. Foi a partir dessas dificuldades que diversos métodos aproximativos foram propostos a fim de alcançar bons resultados para problemas físicos. Os métodos utilizados na pesquisa serão pontuados e explicados em sequência.

2.2 Hartree-Fock

Os métodos de estrutura eletrônica visam solucionar a equação de Schrödinger para sistemas moleculares via métodos aproximativos. A teoria de Hartree-Fock (HF) é fundamental para o estudo de estrutura eletrônica pois é utilizado por muitas vezes como ponto de partida para outras metodologias que façam correções a fim de aprimorar a teoria. Partindo da aproximação de Born-Oppenheimer (desconsiderando efeitos relativísticos) a hamiltoniana eletrônica é dada pela Equação 2.7, porém, a fim de simplificar visualmente a expressão, utilizaremos unidades atômicas (nessa convenção, $\hbar = c = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$), onde a distância é dada em raios Bohr e a energia em Hartree,

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.9)$$

Aqui, estamos fazendo a consideração apenas das variáveis inclusas no problema. A repulsão nuclear no caso é incorporada como um valor fixo para cada geometria (como prediz a aproximação BO). A teoria de Hartree-Fock considera que o movimento de cada elétron de um sistema possui um movimento que pode ser descrito através de uma função de uma partícula. Ou seja, função essa a qual não depende explicitamente do movimento instantâneo dos demais elétrons que compõem esse sistema. Essas funções constituem o determinante de Slater.

2.2.1 Determinante de Slater

Sabemos que partículas idênticas terão seu hamiltoniano invariante perante permutação das mesmas, ou seja, estados dinâmicos que diferem apenas pela permutação de partículas idênticas não podem ser distinguidos por nenhum processo de observação. Outra consequência do princípio de indistinguibilidade de partículas é acerca da anti-simetria associada à função de onda fermiônica que descreve elétrons. A propriedade de anti-simetria de partículas com spin semi-inteiro é descrita por,

$$\psi(\dots, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_2, \dots) = -\psi(\dots, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_1, \dots). \quad (2.10)$$

Essa propriedade (Equação 2.10) também é englobada pelos determinantes. Dessa maneira, é conveniente expandir a função de onda de um sistema como um conjunto de termos de um determinante. O determinante de Slater surge portanto neste contexto, para descrever a função de onda de muitos elétrons,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

onde $\chi_i(\vec{x}_j)$ são chamados de spin-orbitais. Partindo do princípio que $\chi_i(\vec{x}_j)$ são ortonormais, o fator $1/\sqrt{N!}$ surge para normalizar ψ . Nesse sentido, a permuta das coordenadas de dois elétrons nessa representação indica a troca de duas linhas no determinante: invertendo seu sinal, dessa forma preservamos a natureza anti-simétrica da função de onda eletrônica. Além disso, o princípio de exclusão de Pauli determina que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico, ou seja, não podem ter o mesmo spin-orbital. Para que isso ocorra, o determinante de Slater teria que possuir duas linhas idênticas, porém, como propriedade de determinantes seu valor se anularia, preservando também esse princípio.

Os spin-orbitais $\chi_i(\vec{x}_j)$ podem ser descrito através da separação das variáveis independentes, ou seja,

$$\chi_i(\vec{x}_1) = \phi(\vec{r}_1)\alpha(1) \quad (2.12)$$

ou,

$$\chi_i(\vec{x}_1) = \phi(\vec{r}_1)\beta(1). \quad (2.13)$$

α e β estão associados aos valores de spin *up* e *down* ($+1/2$ e $-1/2$) e $\phi(\vec{r})$ é a função de coordenadas espaciais dos orbitais.

A teoria de Hartree-Fock possui duas formulações, o não restrito (UHF) e o restrito (RHF). O UHF geralmente é conveniente para sistemas de camada aberta, enquanto se o sistema tiver número par de elétrons e o estado for de camada fechada, é importante utilizar a restrição que dita que cada orbital espacial será associado a dois elétrons com spins distintos, com o RHF. Para deduzir a equação de HF chegaremos a um resultado válido para ambas as vertentes.

2.2.2 Equação de Hartree-Fock

Para deduzir a equação de HF, podemos começar escrevendo a função de onda total de um sistema molecular através do operador de permutação $\mathcal{P}_i$,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N). \quad (2.14)$$

Esse operador gera a i -ésima permutação dos índices de $\vec{x}$, e p_i representa o número de trocas necessárias para retornar à sequência original na i -ésima permutação. Nota-se que esse formato é equivalente ao determinante de Slater citado anteriormente, por exemplo, um sistema de dois elétrons permite duas possíveis permutações,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \chi_2(\vec{x}_1) \} \quad (2.15)$$

que é equivalente à forma determinantal

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix}. \quad (2.16)$$

Como estamos tratando de sistemas quânticos, as funções de elétrons individuais que compõem a função total devem ser ortonormais entre si, ou seja,

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = \delta_{ij} \quad (2.17)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \times \langle \mathcal{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) | \mathcal{P}_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \rangle \quad (2.18)$$

onde convenientemente determinamos $\chi_1(\vec{x}_1) = \chi_1(1)$. O resultado das integrais, para $i \neq j$ serão iguais a zero e para $i = j$ todas as integrais serão iguais a 1, ambos os resultados devidos à propriedade da Equação 2.17, ou seja,

$$\langle \psi | \psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} 1 = 1. \quad (2.19)$$

Agora, iremos separar a hamiltoniana 2.9 em dois termos distintos: um, englobando operadores de apenas 1 elétron, e outro, 2 elétrons,

$$H = O_1 + O_2 \quad (2.20)$$

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i) = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{iA}} \quad (2.21)$$

e

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.22)$$

e assim podemos estimar o valor médio dessas propriedades arbitrárias,

$$\langle \psi | O_1 | \psi \rangle = \langle \psi | h(1) + \dots + h(N) | \psi \rangle. \quad (2.23)$$

Sabemos que os elétrons devem ser indistinguíveis entre si, então

$$\langle \psi | h(1) | \psi \rangle = \langle \psi | h(2) | \psi \rangle = \dots = \langle \psi | h(N) | \psi \rangle \quad (2.24)$$

assim

$$\begin{aligned} \langle \psi | O_1 | \psi \rangle &= N \langle \psi | h(1) | \psi \rangle \\ &= N \times \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \times \langle \mathcal{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) | h(1) | \mathcal{P}_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

onde para os termos diferentes de zero é necessário que as permutações $\mathcal{P}_i$ e $\mathcal{P}_j$ sejam iguais, para ambas as funções na notação de Dirac regular e conjugada ocupem os mesmos spin-orbitais,

$$\langle \psi | O_1 | \psi \rangle = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{i=1}^{N!} \langle \mathcal{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) | h(1) | \mathcal{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \rangle. \quad (2.26)$$

Toda essa expressão pode ser simplificada devido ao fato de que a soma considerando todas as permutações possíveis terá o elétron 1 ocupando cada spin orbital a $a = 1, 2, \dots, N$ por $(N-1)!$ vezes, onde as integrais sobre os demais elétrons resultam em 1. Assim,

$$\langle \psi | O_1 | \psi \rangle = (N-1)! \frac{1}{(N-1)!} \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle \quad (2.27)$$

onde

$$\langle a | h | a \rangle = \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle = \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle. \quad (2.28)$$

Agora podemos analisar de forma similar o operador O_2 ,

$$\langle \psi | O_2 | \psi \rangle = \langle \psi | \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots | \psi \rangle \quad (2.29)$$

e se os elétrons são indistinguíveis, e há um total de $\frac{N(N-1)}{2}$ pares de elétrons,

$$\langle \psi | O_2 | \psi \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \langle \psi | \frac{1}{r_{12}} | \psi \rangle. \quad (2.30)$$

Ou seja,

$$\begin{aligned} \langle \psi | O_2 | \psi \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\quad \times \langle \mathcal{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) | \frac{1}{r_{12}} | \mathcal{P}_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

dessa forma, o operador em questão só afetará os dois primeiros elétrons, os demais deverão ocupar os mesmos spin-orbitais nas duas permutações para evitar seu cancelamento. Esses elétrons possuem $(N-2)!$ maneiras distintas de permutarem entre si, onde todas essas integrais serão iguais a 1. Se $\mathcal{P}_i$ determinar que os elétrons 1 e 2 ocupem os spin-orbitais a e b , respectivamente, então há apenas duas formas de $\mathcal{P}_j$ alocar os mesmos elétrons, ou de forma equivalente, em que o elétron 1 em a e elétron 2 em b , ou de forma oposta em que o elétron 1 ocupa o spin b e o elétron 2 ocupa o spin a ,

$$\begin{aligned} \langle \psi | O_2 | \psi \rangle &= (N-2)! \frac{N(N-1)}{2} \times \frac{1}{N!} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \\ &\quad \times \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) - \chi_b(1) \chi_a(2) \rangle. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Simplificando a expressão acima e definindo $\langle ab|cd \rangle = \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_c(1) \chi_d(2) \rangle$

$$\langle \psi | O_2 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle). \quad (2.33)$$

Unificando ambos os operadores do hamiltoniano e definindo $\langle ab||ab \rangle = \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle$ podemos determinar seu valor esperado,

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab||ab \rangle. \quad (2.34)$$

A fim de obter uma equação de autovalor explícita para os spin-orbitais moleculares utilizaremos do teorema variacional [24–27]. O teorema variacional determina que a partir

de uma função de onda normalizada a qual satisfaz condições de contorno adequadas ao problema que esteja envolvida, o valor esperado do hamiltoniano é um limite superior da energia exata do estado fundamental,

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_{exata}. \quad (2.35)$$

O método de Hartree-Fock combina então o princípio variacional com a suposição de que a função de onda molecular é o determinante de Slater. Como queremos uma aproximação mais próxima possível da solução exata, devemos minimizar o funcional dos spin-orbitais moleculares para que tenhamos o mínimo valor médio do operador hamiltoniano,

$$E[\chi] = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (2.36)$$

com a condição de vínculo de ortonormalidade dos spin-orbitais (Equação 2.17),

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{\chi_a \chi_b} = 0 \quad (2.37)$$

a qual pode ser implementada na técnica de multiplicadores de Lagrange [26, 29], minimizando então o funcional,

$$\mathcal{L}[\chi] = E[\chi] - \sum_{a,b} \epsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (2.38)$$

onde ϵ_{ba} são os multiplicadores de Lagrange. Determinando que $\mathcal{L}$ é real, sendo E uma medida física, então o último termo de $\mathcal{L}$ deve ser real para que a condição seja satisfeita. Como consequência, temos que $\epsilon_{ab}^* = \epsilon_{ba}$, e assim os multiplicadores de Lagrange devem constituir uma matriz hermitiana (matriz equivalente à sua transposta conjugada).

Aplicando uma variação $\delta\chi$ em cada spin-orbital molecular a fim de aplicar o teorema variacional e minimizar $\mathcal{L}$,

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = \sum_a \{ \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta\chi_a \rangle \} &+ \frac{1}{2} \sum_{a,b} \{ \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \\ &+ \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \delta\chi_b \rangle \\ &- \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a \rangle \\ &- \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \delta\chi_a \rangle \} - \sum_{a,b} \epsilon_{ba} \{ \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle \} \quad (2.39) \end{aligned}$$

onde dessa expressão os termos $\langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \langle \delta\chi_b \chi_a | \chi_b \chi_a \rangle = \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle$ devido à indistinguibilidade dos elétrons. A partir disso, diversos termos se cancelam, restando

apenas,

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = \sum_a \{ \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta\chi_a \rangle \} + \sum_{a,b} \{ \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \\ + \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \delta\chi_a \rangle \} \\ - \sum_{a,b} \epsilon_{ba} \{ \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle \} \quad (2.40) \end{aligned}$$

daqui é fácil notar que, se h e $1/r_{12}$ são hermiteanos e $\epsilon_{ba}^* = \epsilon_{ab}$,

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a,b} \left\{ \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \right. \\ \left. - \sum_{a,b} \epsilon_{ba} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle \right\} + \text{complexo conjugado.} \quad (2.41) \end{aligned}$$

Agora podemos definir os operadores de Coulomb $\mathcal{J}_b$ e de troca $\mathcal{K}_b$,

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(2)\chi_a(1) \rangle \quad (2.42)$$

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(2)\chi_b(1) \rangle \quad (2.43)$$

o que nos permite escrever

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = \langle \delta\chi_a(1) | \left(\left[h(1) \sum_b [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \right] | \chi_a(1) \rangle \right. \\ \left. - \sum_b \epsilon_{ba} | \chi_b(1) \rangle \right) + \text{complexo conjugado.} \quad (2.44) \end{aligned}$$

Para $\mathcal{L}$ ser um mínimo, então $\delta\mathcal{L} = 0$, o que resulta em

$$\langle \delta\chi_a(1) | \left[h(1) + \sum_b [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \right] | \chi_a(1) \rangle = \sum_b \epsilon_{ba} | \chi_b(1) \rangle \quad (2.45)$$

O termo do complexo conjugado não é escrito explicitamente, pois ao aplicar a condição de estacionariedade, as variações em relação a χ_a e ao seu conjugado χ_a^* resultam na mesma equação. Assim sendo, temos os termos dentro dos colchetes que se referem ao chamado operador de Fock,

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_b [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \quad (2.46)$$

$$\mathcal{F}(1) | \chi_a(1) \rangle = \sum_b \epsilon_{ba} | \chi_b(1) \rangle. \quad (2.47)$$

Para simplificar essa equação partimos da transformação unitária (essa a qual o operador de Fock é invariante), onde os multiplicadores de Lagrange possuem propriedades relevantes sob a mesma, resultando na equação canônica de Hartree-Fock,

$$\mathcal{F}(1) |\chi(a)\rangle = \epsilon_a |\chi_a(1)\rangle \quad (2.48)$$

e as soluções dos spin-orbitais são chamados canônicos.

A fim de achar a solução para o autovalor ϵ_a , podemos multiplicar pela esquerda o spin-orbital $\chi_a(1)$ transposto conjugado,

$$\epsilon_a = \langle \chi_a(1) | h + \sum_b [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] | \chi_a(1) \rangle \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_a = \langle \chi_a(1) | h | \chi_a(1) \rangle + \sum_b (\langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle \\ - \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1) \chi_a(2) \rangle) \end{aligned} \quad (2.50)$$

ou,

$$\epsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_b \langle ab || ab \rangle \quad (2.51)$$

assim, da Equação 2.34 é fácil ver que

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab || ab \rangle. \quad (2.52)$$

Esse resultado demonstra que a energia eletrônica total não é simplesmente a soma das energias orbitais. Ao somar as energias orbitais acabamos por considerar a repulsão elétron-elétron total duas vezes, por isso é necessário que haja a subtração que corrige essa fator.

O operador de Fock depende das soluções dos spin-orbitais moleculares, e há uma equação para cada um deles, dependentes de todos os outros orbitais através do operador de Fock, isso implica que as equações devem ser resolvidas acopladas entre si, ou seja, por métodos iterativos. Esse fato determina a natureza auto consistente do método HF.

No entanto, o método HF não é capaz de recuperar a energia total exata do sistema. Isso se deve ao fato de que a função de onda que descreve o sistema é representada exclusivamente por um único determinante.

Uma vez que a busca por uma função de onda satisfatória se faz presente, o método variacional é utilizado, princípio este que determina que a função de onda Hartree-Fock

aproximada é sempre maior em energia do que a energia exata do estado fundamental do sistema (como vimos). Em um sistema de N elétrons, cada um é governado por uma equação de Schrödinger de partícula única sentindo o potencial de Coulomb dos núcleos e dos $N - 1$ outros elétrons. O procedimento para calcular as funções de onda começa com uma etapa de aproximação de ordem zero: escolhendo orbitais espaciais para cada elétron, calculando o valor dos parâmetros que minimizam a energia,

$$E_{HF} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.53)$$

É usual construir uma função de onda dependente de orbitais atômicos e com coeficientes a serem variados para a minimização da energia, ou seja, cada orbital atômico será composto de coeficientes multiplicativos c_{ij} para representar seu estado (e determinam a probabilidade de cada estado quântico), então o método variacional se baseia na escolha desses coeficientes de modo a minimizar a energia,

$$\frac{\delta E_{HF}}{\delta c_{ij}} = 0. \quad (2.54)$$

Sendo um método auto consistente, o método Hartree-Fock utiliza então esta função de onda novamente para construir outra, até que as energias venham a convergir.

Uma função anti-simétrica geral deve ser escrita como um conjunto completo de determinantes. Ou seja, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo (auto consistente) que é capaz de considerar todas as interações com os demais elétrons, ao invés de uma média. A diferença entre a energia exata (desprezando efeitos relativísticos) e a energia de Hartree-Fock então é chamada de energia de correlação eletrônica,

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (2.55)$$

Apesar de seu valor ser pouco expressivo em comparação à energia total do sistema molecular, essa energia é essencial para descrição dos processos cuja variação de energia é comparável à energia de correlação, como por exemplo quebras e formações de ligações químicas.

2.3 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) é um método de estrutura eletrônica utilizado para estimar a energia de correlação eletrônica a partir da teoria de perturbação. Para a formulação desse método, é necessário primeiramente definir como o Hamiltoniano total será particionado. O Hamiltoniano não perturbado é representado pelo operador de

Fock somado em cada elétron do sistema:

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N \mathcal{F}(i) \quad (2.56)$$

A equação de autovalor correspondente é dada por:

$$H^{(0)}\psi = \sum_c \epsilon_c \psi_0 \quad (2.57)$$

A autofunção com autovalor $\sum_c \epsilon_c$ representa a soma das energias de todos os spin-orbitais que compõem o determinante de Hartree-Fock (HF). Para construir o espectro total de $H^{(0)}$, utilizamos o conceito de *determinantes excitados*.

Em um campo autoconsistente com k funções-base, obtêm-se $2k$ spin-orbitais. Dessas, apenas N ocupam o determinante de Slater. Os orbitais ocupados são denotados por $a, b, c, \dots$, enquanto os orbitais virtuais são indicados por $r, s, t, \dots$. O determinante excitado ψ_a^r é aquele em que o spin-orbital ocupado a é substituído pelo virtual r . Em notação de operadores de criação e aniquilação, podemos escrever:

$$\sum_a \sum_r \psi_a^r = \sum_a \sum_r a_r^\dagger a_a \psi. \quad (2.58)$$

Esses determinantes excitados também são autofunções de $H^{(0)}$, com energias dadas por:

$$H^{(0)}\psi_a^r = \left(\sum_c \epsilon_c - \epsilon_a + \epsilon_r \right) \psi_a^r. \quad (2.59)$$

Assim, o conjunto completo de autofunções de $H^{(0)}$ é formado pelo determinante de HF e pelos determinantes excitados. A partir deles, podem ser obtidas as correções perturbativas de energia e função de onda.

O termo de perturbação é definido como a diferença entre o Hamiltoniano total e o Hamiltoniano de Fock:

$$V = H - H^{(0)} = \sum_i h(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i F(i) \quad (2.60)$$

ou, de forma equivalente,

$$V = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i), \quad (2.61)$$

em que

$$v^{HF}(i) = \sum_c [J_c(i) - K_c(i)]. \quad (2.62)$$

Na Equação 2.61, o primeiro termo representa a interação eletrônica exata, enquanto o segundo termo é a aproximação média usada no método HF. Assim, V corrige a dupla contagem da repulsão eletrônica presente em $H^{(0)}$.

As correções perturbativas na energia são obtidas a partir dos elementos de matriz $\langle \psi | Q_1 | \psi^* \rangle$ e $\langle \psi | Q_2 | \psi^* \rangle$, em que ψ é o determinante de HF e ψ^* são os determinantes excitados. Definem-se:

$$Q_1 = v^{HF}, \quad Q_2 = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.63)$$

de modo que:

$$\langle \psi | V | \psi^* \rangle = \langle \psi | Q_2 - Q_1 | \psi^* \rangle. \quad (2.64)$$

2.3.1 Regras de Slater–Condon e Correção MP2

Para calcular os elementos de matriz acima, é necessário aplicar as regras de Slater–Condon (SC). Quando $|\psi\rangle = |\psi^*\rangle$, tem-se:

$$\langle \psi | Q_1 | \psi \rangle = \sum_{m,c} \langle mc | mc \rangle, \quad \langle \psi | Q_2 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m,n} \langle mn | mn \rangle. \quad (2.65)$$

Aqui, m e n podem representar spin-orbitais ocupados ou virtuais, enquanto c é necessariamente ocupado.

Ao considerar autofunções que diferem por um único spin-orbital (χ_p e χ_q), tem-se:

$$\langle \psi | Q_1 | \psi^* \rangle = \sum_c \langle pc | qc \rangle. \quad (2.66)$$

Para o operador de dois elétrons:

$$\langle \psi | Q_2 | \psi^* \rangle = \sum_m \langle pm | qm \rangle. \quad (2.67)$$

Quando as autofunções diferem por dois spin-orbitais, apenas Q_2 contribui:

$$\langle \psi | Q_2 | \psi^* \rangle = \langle mn | pq \rangle. \quad (2.68)$$

Diferenças em três ou mais orbitais resultam em elementos nulos para ambos os operadores.

Para o determinante de referência ψ_0 , os elementos de matriz são:

$$\langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac | ca \rangle. \quad (2.69)$$

Já entre ψ_0 e um determinante simplesmente excitado ψ_a^r , obtemos:

$$\langle \psi_0 | Q_1 | \psi_a^r \rangle = \langle \psi_0 | Q_2 | \psi_a^r \rangle = \sum_c \langle ac | rc \rangle. \quad (2.70)$$

Isso conduz ao *teorema de Brillouin*, segundo o qual:

$$\langle \psi_0 | H | \psi_a^r \rangle = 0, \quad (2.71)$$

pois tanto $\langle \psi_0 | V | \psi_a^r \rangle$ quanto $\langle \psi_0 | H^{(0)} | \psi_a^r \rangle$ são nulos.

Por fim, apenas determinantes duplamente excitados interagem com ψ_0 :

$$\langle \psi_0 | V | \psi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab | rs \rangle. \quad (2.72)$$

A energia eletrônica total até a segunda ordem é então escrita como:

$$E_0^{(0)} = \sum_c \epsilon_c, \quad (2.73)$$

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle, \quad (2.74)$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle ab | rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (2.75)$$

Como apenas os determinantes duplamente excitados contribuem, essa é a expressão final para a correção de energia de segunda ordem, conhecida como método MP2. A energia de correlação em MP2 considera apenas excitações duplas do determinante de Hartree-Fock. Para capturar efeitos de correlação mais complexos e incluir todas as excitações conectadas de forma sistemática, utilizamos o método Coupled Cluster, que parametriza a função de onda através de um operador exponencial de excitação.

2.4 Método Coupled Cluster

O método Coupled Cluster (CC) foi inicialmente desenvolvido por Fritz Coester e Hermann Kümmel [30] para estudar fenômenos de física nuclear, mas tornou-se amplamente utilizado na química quântica quando Jiří Čížek [31], em 1966, o reformulou para correlação eletrônica em átomos e moléculas. Assim como MP2, requer o cálculo prévio de Hartree-Fock (HF) e permite estimar o nível de correlação a partir da aproximação inicial de HF. O CC é formulado para resolver problemas de extensividade ($E(NA) = NE(A)$) e consistência ($E(A+B) = E(A) + E(B)$), propriedades essenciais em sistemas quânticos de múltiplas espécies.

A teoria de Coupled Cluster parametriza a equação de Schrödinger através de um operador exponencial de excitação, resultando em uma equação não linear:

$$\psi_{CC} = e^{\hat{T}} \psi_0, \quad (2.76)$$

onde ψ_0 é a função de onda de HF e $\hat{T}$ é o operador de cluster, definido como a soma de todos os operadores de excitação:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (2.77)$$

Os operadores de excitação simples e duplas são dados por:

$$\hat{T}_1 \psi_0 = \sum_a \sum_r t_a^r \psi_a^r, \quad (2.78)$$

$$\hat{T}_2 \psi_0 = \sum_{a < b} \sum_{r < s} t_{ab}^{rs} \psi_{ab}^{rs}, \quad (2.79)$$

onde t_a^r e t_{ab}^{rs} são as amplitudes de cluster, correspondendo à contribuição de cada determinante excitado à função de onda CC.

O operador exponencial gera automaticamente todas as combinações conectadas e desconectadas de excitações.

$$E_{CC} = \langle \psi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \psi_0 \rangle. \quad (2.80)$$

As amplitudes de cluster são determinadas projetando a equação de Schrödinger nos determinantes excitados:

$$\langle \psi_{ab...}^{rs...} | (\hat{H} - E_{CC}) e^{\hat{T}} | \psi_0 \rangle = 0, \quad (2.81)$$

ou, de forma equivalente, usando o Hamiltoniano de similaridade transformado:

$$\langle \psi_{ab...}^{rs...} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \psi_0 \rangle = 0. \quad (2.82)$$

Alguns casos especiais de CC incluem:

- **CCD**: apenas excitações duplas ($\hat{T} = \hat{T}_2$);
- **CCSD**: excitações simples e duplas ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$);
- **CCSD(T)**: excitações simples e duplas completas, com uma estimativa perturbativa das excitações triplas conectadas.

O método CCSD(T) utiliza a mesma lógica do MP2 para estimar perturbativamente a contribuição de excitações triplas conectadas, adicionando essas correções ao tratamento completo das excitações simples e duplas do CCSD. O método CCSD(T) é considerado o

“padrão ouro” em química quântica devido à precisão na correlação eletrônica, mantendo custo computacional razoável em relação ao CCSDT completo.

2.5 Teoria do Funcional de Densidade

A teoria do funcional de densidade (do inglês *Density Functional Theory*, DFT) surgiu como uma opção para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e espécies moleculares com uma abordagem diferente das propostas baseadas em função de onda. A DFT possui algumas características consideradas vantajosas, como a capacidade de tratar sistemas com uma precisão química satisfatória e com um custo computacional acessível para sistemas moleculares de dimensão média e grande.

Como o nome já indica, essa teoria utiliza a densidade eletrônica (ρ) como variável básica em um sistema eletrônico e surge no início do século XX com Drude [32], e desde então contou com diversas contribuições e novos modelos, como os de Sommerfeld, Thomas, Fermi e Dirac [33–36] foram remontados. Através da mecânica estatística, a modelagem de Thomas-Fermi propôs um formato de distribuição de um gás de elétrons para estimar um funcional de densidade. Posteriormente esse modelo foi aprimorado para incluir a energia de troca para um gás de elétrons (desenvolvido por Dirac). Esse funcional de energia de Thomas-Fermi-Dirac é dado através da expressão,

$$E_{TFD} = C_F \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)dr_1dr_2}{|r_1 - r_2|} - C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad (2.83)$$

em que,

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (2.84)$$

e

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.85)$$

Na Equação 2.83 os termos representam a energia cinética, potencial externo (construído geralmente pelas posições e cargas dos núcleos), potencial de Coulomb e energia de troca, respectivamente, enquanto ρ e r são referentes à densidade eletrônica e às coordenadas. Entretanto, esse funcional não consegue abranger de forma precisa estruturas quânticas de camadas.

A legitimidade do uso de densidade eletrônica como variável básica veio com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn em 1964 [37]. Esse trabalho consegue definir de forma exata conceitos essenciais na descrição química de um sistema, como potencial

químico, maciez, dureza, entre outros. Já em 1965, Kohn e Shan [38] encontraram uma solução para o problema de encontrar o funcional de energia cinética exato com o método KS. A DFT, diferentemente dos métodos semi-empíricos que buscam se aproximar do método de HF, busca a solução exata do problema de muitos corpos. Essa sessão tem como objetivo elucidar alguns teoremas e equações relevantes da teoria.

2.5.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em unidades atômicas, com a aproximação de BO, um sistema eletrônico molecular possui hamiltoniana dada por

$$\hat{H}_{BO} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (2.86)$$

ou seja, se trata de um sistema de M núcleos, N elétrons, e as variáveis i e j representam os elétrons, enquanto A e B representam os núcleos. As distâncias $R_{i,j}$ e $R_{A,B}$ são referentes às coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Aqui, definiremos o operador de potencial externo relacionado aos elétrons por consequência das cargas dos núcleos Z_A como

$$-\sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} = \sum_i^N v(r_i). \quad (2.87)$$

A densidade eletrônica é, portanto,

$$\rho(r) = \int \cdots \int \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 \dots dr_N \quad (2.88)$$

onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do estado fundamental. A energia total de sistema é dada por,

$$E_0 = \int \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \hat{H}_{BO} \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \psi | \hat{H}_{BO} | \psi \rangle \quad (2.89)$$

e aqui podemos separar o potencial externo em um funcional da densidade eletrônica,

$$E_0 = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (2.90)$$

e assim é fácil visualizar que o potencial externo e o número de elétrons definem completamente o sistema.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn diz que o potencial externo é um funcional único de $\rho(r)$ além de uma constante aditiva. Ou seja, a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons, assim, todo o hamiltoniano

do sistema. [24, 26]

A energia do sistema é calculada a partir da solução da equação de Schrödinger $\hat{H}_{BO} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$, e assim, a energia será definida pela densidade eletrônica, ou seja,

$$E = E_v[\rho] \quad (2.91)$$

A prova do primeiro teorema segue da seguinte forma, se ψ é o estado fundamental de um sistema de hamiltoniana $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{U}$ (energia cinética, potencial de interação entre elétrons e energia potencial externa, respectivamente), porém se há um outro potencial externo $v'(r)$ o qual retorna $\hat{H}'$ e um estado fundamental ψ' , então partimos da hipótese que ambos os sistemas levam à mesma densidade $\rho(r)$. Partindo de sistemas não degenerados, segundo o teorema variacional

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{U} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{U} | \psi' \rangle \\ E' &= \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{U}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{U}' | \psi \rangle \end{aligned}$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle + \langle \psi' | V - V' | \psi' \rangle \quad (2.92)$$

em que dada a definição da densidade eletrônica, temos que

$$\langle \psi | \hat{U} | \psi \rangle = \int \rho(r) v(r) dr. \quad (2.93)$$

Portanto, comparando os resultados expostos nas Equações 2.92, temos

$$E < E' + \int [v(r) - v'(r)] \rho(r) dr \quad (2.94)$$

e equivalentemente para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$,

$$E' < E + \int [v(r)' - v(r)] \rho(r) dr \quad (2.95)$$

e dessa forma, se adicionarmos ambas as Equações 2.94 e 2.95

$$E + E' < E' + E \quad (2.96)$$

chegamos em um resultado absurdo. Ou seja, a unicidade de $\rho(r)$ exige considerar $\psi = \psi'$. Concluindo que a densidade do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em si. Assim, um observável físico qualquer $\hat{Q}$ deve ser determinado como

$$Q = \langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle = Q[\rho(r)] \quad (2.97)$$

e este será um funcional único de densidade.

O segundo teorema determina que se houver quaisquer aproximação da densidade eletrônica $\tilde{\rho}(r)$, de forma que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema: $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$ [24, 26]

A prova do segundo teorema segue considerando $\tilde{\rho}(r)$ a densidade eletrônica de um estado ψ , então

$$\begin{aligned}\tilde{\rho} \neq \rho &\rightarrow \psi \neq \psi_0, E > E_0 \\ \tilde{\rho} = \rho &\rightarrow \psi = \psi_0, E = E_0.\end{aligned}$$

Ou seja, $E[\rho]$ é um funcional da densidade cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Podemos então escrever,

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{U} | \psi \rangle. \quad (2.98)$$

De outra forma,

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle, \quad (2.99)$$

e T e V_e se aplicam a todos os sistemas eletrônicos, indicando um funcional universal enquanto $\hat{U}$ há de depender do sistema em questão.

Nota-se que $\tilde{\rho}(r)$ define o próprio $\tilde{v}(r)$, e conseqüentemente, o hamiltoniano $\tilde{H}$ e $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Essa função $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ pode ser utilizada como função tentativa para o sistema com potencial externo $v(r)$. Seguindo o princípio variacional,

$$E_0 = E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr. \quad (2.100)$$

2.5.2 Equações de Kohn-Sham

A densidade eletrônica que faz referência ao estado fundamental satisfaz o princípio estacionário,

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(r)dr - N \right) \right] = 0 \quad (2.101)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange e representa o potencial químico dos elétrons. Kohn e Sham reescreveram a Equação 2.90 tornando explícita a repulsão elétron-elétron de Coulomb, e determinando uma nova função universal $G[\rho]$,

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.102)$$

onde

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.103)$$

sendo $T_s[\rho]$ o funcional de energia cinética, mas neste caso de um sistema onde os elétrons não interagem, mas compartilham da mesma densidade eletrônica do sistema que possui elétrons que interagem entre si. Essa referência de partículas independentes é essencial para a teoria e foi proposta por Kohn e Sham. $E_{xc}[\rho]$ aqui se refere ao termo de *exchange* (troca) e correlação. Esse termo faz inclusão, além da interação entre elétrons não clássica de troca e correlação, também da parte residual da energia cinética representada pela diferença entre a energia cinética exata do sistema de elétrons interagentes com a energia cinética do sistema de elétrons não-interagentes.

Kohn e Sham então utilizam de um sistema de referência de elétrons que não interagem com um hamiltoniano dotado de um potencial local efetivo $v_{ef}(r)$,

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r). \quad (2.104)$$

Note que não há nenhum termo que represente a interação entre elétrons. Para obter a função de onda do estado fundamental do sistema representado pelo hamiltoniano 2.104 vamos utilizar a aproximação do determinante de Slater (nesse caso, de camada fechada),

$$\psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(\vec{r}_1) & \psi_2^{KS}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N^{KS}(\vec{r}_1) \\ \psi_1^{KS}(\vec{r}_2) & \psi_2^{KS}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N^{KS}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1^{KS}(\vec{r}_N) & \psi_2^{KS}(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N^{KS}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.105)$$

onde cada um dos orbitais são obtidos através da equação de Schrödinger para um elétron,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right)\psi_i^{KS} = \epsilon_i\psi_i^{KS}. \quad (2.106)$$

A relação entre o sistema proposto hipotético e o sistema físico é estabelecida através da escolha do potencial efetivo, para que a densidade eletrônica seja igual à densidade eletrônica fundamental,

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2|\psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_0(r) \quad (2.107)$$

e assim a energia cinética pode ser obtida como

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i^{KS} | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i^{KS} \rangle. \quad (2.108)$$

Se minimizarmos a expressão da energia da Equação 2.102, respeitando a ortonormalidade das funções de onda,

$$\langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij} \quad (2.109)$$

segundo Parr e Yang [39] a derivação tem como resultado final,

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad (2.110)$$

onde o potencial $v_{xc}(r)$ é igual a,

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.111)$$

As Equações 2.106, 2.110 e 2.111 representam o esquema Kohn-Sham autoconsistente (KS-SCF), e a densidade eletrônica exata do estado fundamental é gerada a partir da solução de um problema hipotético de um sistema de elétrons que não interagem. Essa solução é, em teoria, exata, tendo em vista que considera totalmente os efeitos de correlação eletrônica. Nota-se que o potencial efetivo é função apenas da variável espacial r , ou seja, é local, assim como os efeitos de troca-correlação.

Tem-se então outra forma de adquirir a energia total,

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr. \quad (2.112)$$

Esse esquema (KS) nos permite calcular a densidade eletrônica do estado fundamental. Conhecendo-se os funcionais de densidade, as demais propriedades podem ser obtidas.

Há portanto uma infinidade de esforços por parte de pesquisadores para obter maiores precisões, como ocorre nas metodologias baseadas em função de onda. No caso de DFT, o que há de ser desenvolvido é associado à novos funcionais de troca-correlação ($v_{xc}(r)$), capazes de gerar mais precisão para sistemas moleculares, ou seja, a necessidade de se encontrar um funcional capaz de abranger e descrever todos os sistemas moleculares.

Os funcionais utilizados neste trabalho são conhecidos como ω B97X [40] e ω B97X-D3 [41], pois ambos apresentaram alta precisão em cálculos de propriedades termoquímicas. O funcional ω B97X incorpora melhorias ao funcional ω B97, com parâmetros para descrever a energia de van der Waals e um termo de correção para a energia de troca pela teoria HF. ω B97X-D3 é uma extensão do ω B97X que realiza a inclusão de um termo de correção de dispersão de terceira ordem (representado pelo sufixo D3). Essa adição tem como objetivo melhorar a descrição das interações de van der Waals em sistemas moleculares. Além disso, esses funcionais adicionam uma quantidade de troca exata de acordo com o aumento das distâncias intereletrônicas (do inglês *range-separated*) e, enquanto os funcionais híbridos

tradicionais utilizam frações fixas de troca de Hartree-Fock e troca de DFT. Ou seja, há a divisão da interação de Coulomb em duas partes, uma de curto alcance, vistas pela troca de um funcional local e a de longo alcance, tratada pela troca de HF.

2.6 Conjuntos base

Um conjunto base consiste em um conjunto de funções matemáticas utilizadas para construir os orbitais moleculares. Os métodos utilizados nesse trabalho requerem a definição de um conjunto base apropriado, e a escolha de um método e de um conjunto adequado influencia diretamente a precisão dos resultados. Conjuntos maiores e mais completos tendem a fornecer resultados mais confiáveis, enquanto conjuntos menores ou métodos menos precisos podem ser vantajosos em termos de custo computacional e tempo de cálculo. Dessa forma, a seleção do conjunto base deve ser feita ponderando cuidadosamente recursos e objetivos do estudo.

Historicamente, os conjuntos base podem ser classificados segundo o tipo de orbital utilizado. Orbitais do tipo Slater (STO) têm funções da forma

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r}, \quad (2.113)$$

onde a , b e c determinam o momento angular l , N é a constante de normalização e ζ controla a largura do orbital: valores grandes de ζ produzem orbitais estreitos, enquanto valores pequenos geram orbitais difusos. Esse conjunto é considerado mínimo, pois inclui apenas uma função para cada orbital atômico.

Orbitais do tipo Gaussiano (GTO) possuem funções

$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}, \quad (2.114)$$

onde as constantes têm significados análogos aos STO. Apesar de menos precisos que os STO, os GTOs são computacionalmente mais eficientes, e combinações lineares de várias GTOs podem ser usadas para imitar STOs, dando origem aos conjuntos STO-nG,

$$\phi_{abc}^{CGTO}(x, y, z) = N \sum_{i=1}^n c_i x^a y^b z^c e^{-\zeta_i r^2}. \quad (2.115)$$

Além disso, a inclusão de funções de polarização permite que os orbitais reajam à presença de outros átomos próximos, representando o efeito de polarização. Por exemplo, orbitais p podem se misturar com orbitais d . Para isso, adicionam funções de momento angular $l + 1$ ao conjunto base original. Neste trabalho, utilizamos os conjuntos def2-SVP e def2-TZVP, desenvolvidos por Weigend e Ahlrichs [42], onde SVP indica valência

simples com funções de polarização e TZVP valência tripla com polarização, oferecendo maior precisão.

Para descrever elétrons afastados do núcleo, são incluídas funções difusas, associadas a valores pequenos do parâmetro ζ . Esse tipo de função é crucial para ânions e espécies altamente eletronegativas, onde a densidade eletrônica se estende mais amplamente.

Quando o objetivo é realizar cálculos de correlação de elétrons, conjuntos de bases consistentes com a correlação, como os desenvolvidos por Thom Dunning, são recomendados. Esses conjuntos, indicados como cc-pVXZ, permitem convergência sistemática da energia de correlação ao limite do conjunto completo, com X=D, T, Q, 5, 6 ou 7 (dupla, tripla, quádrupla, etc.). O prefixo “aug” indica a adição de funções difusas para cada momento angular. No presente trabalho, utilizamos também a base aug-cc-pVXZ.

Finalmente, como o conjunto de base completo (*complete basis set*, CBS) é teoricamente infinito e impraticável, recorreremos a métodos de extrapolação para aproximar esse limite. Modelos exponenciais e de potência permitem estimar a energia no limite CBS a partir de cálculos com bases de menor cardinalidade. Por exemplo, para um conjunto correlacionado de cardinalidade X , podemos escrever

$$E_X = E_\infty + Be^{-\alpha X} \quad \text{o modelo exponencial,} \quad (2.116)$$

ou

$$E_X = E_\infty + BX^{-k} \quad \text{o modelo tipo potência.} \quad (2.117)$$

Essas abordagens permitem obter a energia de correlação no limite CBS a partir de apenas dois pontos [43], sendo amplamente utilizadas em cálculos de alta precisão, portanto, as utilizaremos neste trabalho.

2.7 Teoria de Captura

Em diversos sistemas, especialmente em baixas temperaturas e em atmosferas planetárias, as reações podem ocorrer sem a presença de um ponto de sela bem definido na superfície de energia. Nesses casos, a Teoria de Captura descreve a cinética a partir da probabilidade de que os reagentes sejam atraídos por forças de longo alcance e capturados em um poço de potencial, superando a barreira centrífuga efetiva.

O coeficiente de velocidade de uma reação pode ser obtido através da integração da seção de choque σ_{cap} sobre uma distribuição térmica de energias de colisão,

$$k(T) = \sqrt{\frac{8}{\mu\pi}} (k_b T)^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty dE \sigma_{cap} E e^{-\frac{E}{k_b T}} \quad (2.118)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann, T a temperatura e μ a massa reduzida do sistema. A seção de choque σ_{cap} é considerada circular. Para potenciais do tipo:

$$V(r) = -CR_{AB}^{-n}, \quad (2.119)$$

em que R_{AB} é a distância entre os centros de massa de duas moléculas e o termo n é um número inteiro e dos possíveis valores que pode assumir, e quando igual a 6 é referente ao dipolo induzido por forças de dispersão, a seção de choque pode ser aproximada através do parâmetro de impacto b_{max} (Equação 2.120)

$$\sigma_{cap} = \pi b_{max}^2. \quad (2.120)$$

Esse contexto resulta em uma expressão para constantes de velocidade de reações que não apresentam um ponto de sela bem definido,

$$k_{cap}(T) = \pi \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2C}{k_b T} \right)^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right). \quad (2.121)$$

Detalhes matemáticos e teóricos mais específicos acerca da teoria serão melhores desenvolvidos no Capítulo 4, em que mostramos um artigo publicado sobre esse assunto. A escolha da publicação desse artigo em português se deve ao fato da escassez desse conteúdo em nossa língua. A teoria é válida desde temperaturas ultrabaixas até temperaturas ambientes (300 K) [44], e é uma ferramenta essencial para descrever reações em meio interestelar, como assim a aplicaremos.

2.8 Teoria de Estado de Transição

A Teoria de Estado de Transição (do inglês Transition State Theory, ou TST), também conhecida como teoria de Eyring, parte do pressuposto de que, ao longo da coordenada de reação, os reagentes precisam atravessar uma barreira de energia correspondente a um ponto de sela de primeira ordem na superfície de energia potencial. Nesse ponto localiza-se o chamado estado de transição, ou complexo ativado, que não pode ser isolado experimentalmente, mas cuja população relativa pode ser tratada estatisticamente.

A constante de velocidade é dada pela equação de Eyring:

$$k_{TST}(T) = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_b T}}, \quad (2.122)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, h a constante de Planck, T a temperatura, Q funções

de partição, e

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger, \quad (2.123)$$

onde $\Delta H^\ddagger$ representa a entalpia de ativação e $\Delta S^\ddagger$ a entropia de ativação. Assim, a TST conecta a cinética à mecânica estatística e à termodinâmica, fornecendo interpretação mecanística para o papel energético e entrópico do estado de transição ¹.

Detalhes matemáticos e teóricos mais aprofundados dessa teoria, bem como a teoria de captura, são detalhados no Capítulo 4 em artigo dedicado a apresentar essas teorias.

¹Nesse trabalho utilizamos a TST em sua abordagem variacional (CVT) com correções para efeitos não clássicos pela abordagem SCT.

3 Detalhes Computacionais

3.1 Estrutura eletrônica

Os cálculos da estrutura eletrônica foram realizados utilizando o pacote ORCA 4.1.2 [45,46] e ORCA 5.0.3 [47]. As geometrias dos pontos estacionários (reagentes, produtos e pontos de sela (PSs)) foram otimizadas empregando as metodologias MP2/aug-cc-pVDZ [48,49], ω B97X/aug-cc-pVDZ [40,49], CCSD/aug-cc-pVDZ [49,50], MP2/def2-TZVP [42,48], ω B97X-D3/def2-TZVP [41,42], ω B97X/def2-TZVP [40,42], ω B97X-D3/def2-SVP [41,42] e ω B97X/def2-SVP [40,42]. As estruturas estacionárias das reações foram reconhecidas por análise vibracional e as frequências harmônicas e energias de ponto zero (EPZ) foram obtidas.

Os conjuntos de base aug-cc-pVXZ [49] serão referidos como aVXZ daqui em diante. Para os cálculos de MP2, a teoria da perturbação também foi aplicada aos elétrons do caroço (elétrons fortemente ligados ao núcleo os quais não participam das ligações químicas). Valores de diagnósticos T_1 também foram avaliados em CCSD. Espécies de multiplicidade de spin singleto possuem valores esperados do diagnóstico T_1 abaixo de 0,02 enquanto as demais aceitam valores até 0,044 [51,52]. Para garantir que os reagentes esperados estejam conectados aos produtos desejados pelos pontos de sela PS_a , PS_b , PS_e , PS_3 e PS_4 foi realizado o cálculo da coordenada de reação intrínseca (IRC) [53,54]. Vale notar que não existe um ponto de sela para os caminhos R_c , R_d , R_1 e R_2 .

A partir desses cálculos, foram obtidas as seguintes propriedades termoquímicas: a barreira clássica ($V^\ddagger$) definida como a diferença entre a energia eletrônica do ponto de sela e dos reagentes, a barreira adiabática vibracional ($\Delta V_a^{G,\ddagger}$) definido como a barreira clássica e incluindo a energia do ponto-zero, ou, EPZ, para cada ponto estacionário ($V^\ddagger + \Delta EPZ^\ddagger$), energia eletrônica da reação (ΔE) definida como a diferença da energia eletrônica entre os produtos e reagentes, e a entalpia das reações a 0 K (ΔH) calculada de forma semelhante a ΔE incluindo o EPZ para os pontos estacionários, ou seja, $\Delta E + \Delta EPZ$.

A fim de verificar a confiabilidade dos resultados termoquímicos, as energias eletrônicas também foram obtidas usando um método altamente correlacionado. Cálculos de geometria fixa empregando as abordagens CCSD(T)/aVXZ//CCSD/aVDZ (X=T,Q),

CCSD(T)/aVXZ// ω B97X-D3/def2-TZVP e CCSD(T)/aVXZ// ω B97X/def2-TZVP [42, 49, 55] foram considerados para que os resultados possam ser extrapolados em um limite de conjunto de base completo (CBS) realizado conforme implementado no pacote ORCA. Para este procedimento, a extrapolação SCF (campo autoconsistente) é baseada no formato proposto por Zhong et al. [43] e a extrapolação da energia de correlação foi calculada usando o procedimento de Helgaker et al. [56]. Ambas as extrapolações empregaram os expoentes propostos por Neesse e Valeev [57].

3.2 Cinética Química

Os cálculos de cinética química para R_a , R_b , R_e , R_3 e R_4 foram realizados usando o pacote Pilgrim [58, 59]. Os coeficientes de velocidade foram obtidos para a faixa de temperatura de 50 K a 300 K [60] empregando as abordagens da teoria do estado de transição (TST) [61] e da teoria variacional canônica (CVT) [62]. Para R_a , R_b e R_e o caminho de mínima energia (V_{mep}) e o caminho de energia adiabática (V_a^G) foram obtidos usando as metodologias MP2/aVDZ, ω B97X/aVDZ e ω B97X/def2-TZVP, respectivamente, enquanto o V_{mep} e o V_a^G de R_3 e R_4 foram obtidos utilizando o método ω B97X-D3/def2-TZVP. Os V_{mep} s necessários para este cálculo foram obtidos considerando um deslocamento entre dois pontos igual a $0,001 \text{ (amu)}^{\frac{1}{2}} \text{a}_0$ para R_a , R_b , R_e e R_3 , para R_a consideramos um intervalo considerado na coordenada reacional de -7,0 a 1,0 $(\text{amu})^{\frac{1}{2}} \text{a}_0$, para R_b esse intervalo foi de -5,0 a 5,0 $(\text{amu})^{\frac{1}{2}} \text{a}_0$, R_e foi obtido de -3,0 a 5,0 $(\text{amu})^{\frac{1}{2}} \text{a}_0$ e R_3 foi obtido de -5,0 a 4,6 $(\text{amu})^{\frac{1}{2}} \text{a}_0$, enquanto que para R_4 , o deslocamento entre dois pontos foi de 0,005 $(\text{amu})^{\frac{1}{2}} \text{a}_0$, e o intervalo foi de -4,0 a 5,0 $(\text{amu})^{\frac{1}{2}} \text{a}_0$. As frequências harmônicas foram calculadas a cada 10 pontos para todas as reações citadas anteriormente. Em seguida, os caminhos das reações R_a , R_b , R_e , R_3 e R_4 foram aprimorados usando a abordagem de *dual-level* aplicando o procedimento de *interpolated single point energy*, conhecido como ISPE [63]. Este procedimento considera dois níveis de cálculo, i) Um método menos exigente computacionalmente (*low-level*) para obter as propriedades ao longo do caminho de reação e ii) um método de alto nível (*high-level*) para melhorar o caminho de reação usando resultados de estruturas selecionadas. Os dados de alto nível foram obtidos por cálculo de geometria fixa com o método CCSD(T)/CBS considerando as geometrias otimizadas com o mesmo nível de teoria empregado para obter o V_{mep} .

Para R_c , R_d , R_1 e R_2 , como não há ponto de sela, o V_{mep} foi construído empregando a técnica de varredura relaxada usando a metodologia ω B97X/aVDZ a passos de 0,005 Å para o comprimento da ligação C–C (R_c), ω B97X/def2-TZVP a passos de 0,007 Å para o comprimento de ligação C–N (R_d), ω B97X-D3/def2-TZVP a passos de 0,009 Å para o comprimento de ligação H–C (R_1) e ω B97X-D3/def2-TZVP a passos de 0,007 Å para o comprimento de ligação N–C (R_2). O V_a^G para estas 4 reações foi obtido a partir dos

resultados obtidos com o V_{mep} com processo automatizado de cálculo de frequência ponto a ponto, gerando assim informações sobre a energia de ponto-zero necessária para estimar essa superfície. Dito isto, esta abordagem está sendo aplicada em R_c , R_d , R_1 e R_2 .

Como não apresentam um ponto de sela bem definido no caminho de energia mínima que liga os reagentes aos produtos, a teoria da captura foi empregada para estimar valores dos coeficientes de velocidade para estas reações elementares. Nesse contexto, a teoria de captura [44, 60, 64–66] estima os coeficientes de velocidade por uma aproximação de seção de choque com base no potencial de longo alcance entre as duas espécies para atrair e reagir entre si.

A teoria da captura considera que em reações neutras o potencial atrativo de longo alcance vem de forças de dispersão [60]. O coeficiente de velocidade surge como resultado da integração da seção de choque sobre uma distribuição térmica de energias de colisão (média de Maxwell-Boltzmann). A expressão resultante final utilizada para estimar os coeficientes de velocidade das reações sem ponto de sela é exibida na Equação 2.121. Os coeficientes de dispersão C de cada reação foram obtidos a partir de um fit da curva de potencial obtido com os seus respectivos níveis citados para a aproximação do potencial atrativo $V_{mep} = -\frac{C_6}{R^6}$ entre os reagentes, de acordo com a teoria de espaço de fase [67, 68]. O valor de R no V_{mep} representa a distância entre os centros de massas de ambas as moléculas reagentes. A teoria de captura é válida a partir de temperaturas ultra baixas ($\approx 5K$) até a temperatura ambiente ($\approx 300K$). Existem múltiplos modelos relativos à teoria da captura e o escolhido para este trabalho relaciona espécies neutras, o que se adéqua ao nosso problema.

Para incluir efeitos não-clássicos ao longo da coordenada reacional para R_a , R_b , R_e , R_3 e R_4 , a abordagem de *Small-Curvature Tunneling* (SCT) [69] foi empregada. As demais reações descartam tais correções dada a ausência de uma barreira em sua superfície de energia potencial capaz de sofrer tunelamento.

4 Artigos

O trabalho foi realizado em duas partes. Primeiramente analisamos reações envolvendo CH_2CN e a produção da Malononitrila, que gerou duas publicações em periódicos indexados [19,21]. Em sequência, um terceiro artigo foi publicado [20] envolvendo a produção de CH_3CN de forma que os trabalhos sejam interligados. Nesta seção contaremos com um compilado de todos os artigos citados com os resultados obtidos.

O conjunto completo de geometrias das espécies envolvidas nas reações em coordenadas cartesianas são encontrados no Apêndice A e o conjunto completo de frequências harmônicas de reagentes, produtos e pontos de sela (PSs) obtidos estão apresentados no Apêndice B.

4.1 Teorias Cinéticas para o Estudo de Reações com e sem Ponto de Sela Bem Definidos: Formação de Malononitrila na Atmosfera de Titã

Este artigo teve como objetivo discutir teorias cinéticas para o estudo de reações químicas com e sem ponto de sela bem definidos. Em particular, apresentamos uma aplicação dessas teorias para a formação de malononitrila na atmosfera de Titã entre outros caminhos reacionais distintos dos propostos no primeiro artigo. As reações químicas em ambientes interestelares são diretamente influenciadas por fatores como a temperatura, pressão e concentração de reagentes. A teoria cinética é uma ferramenta importante para entender esses processos moleculares.

O enfoque do trabalho segue sendo descrever a atmosfera de Titã para entender a química da atmosfera e contribuir com os entendimentos entorno da astrobiologia, formação e evolução de Titã, condições climáticas e compreensão de dados coletados de missões espaciais. Isso ajuda a compreender como os gases presentes na atmosfera interagem e influenciam a química da atmosfera.

Assim sendo, sob a premissa de investigar a atmosfera de Titã, o grande objetivo desse

artigo é melhor descrever e elucidar a comunidade científica brasileira acerca das metodologias empregadas na investigação de reatividade de sistemas moleculares. A ideia deste artigo surgiu durante o desenvolvimento dos estudos realizados para a produção desta tese, onde foi notada a carência por parte da literatura para elucidar o desenvolvimento de metodologias amplamente aplicadas pela comunidade científica de forma simples e direta, e o fizemos por condensar referências de forma concisa entre elas, para que fosse possível compreender as etapas envolvidas na construção teórica das diferentes metodologias de cinética química. Neste contexto, detalhes matemáticos das teorias de captura e estado de transição foram explorados. Enfim, para a aplicabilidade das metodologias cinéticas estudadas, descrevemos as reações R_d e R_e (mencionadas no artigo como R_a e R_b por consistência organizacional para publicação, porém referentes às reações R_d e R_e , respectivamente, explicitadas nesta tese).

Teorias Cinéticas para o Estudo de Reações com e sem Ponto de Sela Bem Definidos: Formação de Malononitrila na Atmosfera de Titã

Kinetic Theories for the Study of Reactions Regardless the Presence of Well Defined Saddle Point: Malononitrile Production in Titan's Atmosphere

Isabela S. Vieira¹, Paulo T.C. Freire², Rene F.K. Spada^{*1,3}

¹Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Departamento de Física, 12228-900, São José dos Campos, SP, Brasil.

²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, 60440-900, Fortaleza, CE, Brasil.

³Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Laboratório de Computação Científica Avançada e Modelamento (Lab-CCAM), 12.228-900, São José dos Campos, SP, Brasil.

Recebido em 08 de abril de 2024. Revisado em 14 de maio de 2024. Aceito em 15 de maio de 2024.

A evolução da físico-química passa pela busca de teorias capazes de melhor descreverem os sistemas físicos. O estudo de cinética química é de extrema importância quando tratamos de transformações em sistemas moleculares. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo expor de forma didática duas teorias complementares associadas a esse estudo: a teoria do estado de transição e a teoria de captura. Ambas as teorias possuem suas especificidades e focam em sistemas com propriedades distintas. Compreendê-las permite a análise de reações independente da existência de estados de transição bem definidos no processo de interesse. Nesse trabalho aplicamos essas teorias em duas reações sequenciais que levam à formação da malononitrila em condições de temperatura condizentes com as encontradas na atmosfera de Titã. A primeira etapa $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} + \text{M} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{NC} + \text{M}$ não possui ponto de sela bem definido em seu caminho reacional, portanto, a teoria de captura foi utilizada, enquanto a segunda etapa $\text{NCCH}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$ possui o ponto de sela bem definido em seu caminho reacional, permitindo a aplicação da teoria de estado de transição para seu estudo.

Palavras-chave: Teoria do Estado de Transição, Teoria de Captura, Estrutura Eletrônica, Malononitrila.

Physical-chemistry improvements are achieved by searching for theories to better describe physical systems. The chemical kinetic study is extremely important when it comes to transformation into molecular systems. In this context, this work aims to didactically present two complementary theories, the transition state theory and the capture theory. Both theories have their own specificities and focus on different kind of systems with different properties. Their comprehension allow the analysis of reactions regardless of the existence of a well defined transition state on the process. In this work we applied these theories in two sequential reactions that lead to the Malononitrile formation in temperature conditions consistent with those found in Titan atmosphere. The first step $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} + \text{M} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{NC} + \text{M}$ does not present a well defined saddle point in its reactional path, therefore the capture theory was employed, meanwhile the second step $\text{NCCH}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$ presents a well defined saddle point in its reactional path, allowing the use of the transition state theory for its study.

Keywords: Transition State Theory, Capture Theory, Electronic Structure, Malononitrile.

1. Introdução

O estudo de processos de transformações da matéria bem como suas propriedades intrínsecas é uma constante para a comunidade científica. Dessa forma, é interessante desenvolver modelos para descrever esses fenômenos de transformação. A físico-química analisa fenômenos aos níveis macroscópico e microscópico, sendo que o conhecimento atrelado a esses fenômenos é produzido com modelos que estão sempre em constante evolução e adaptação, conforme novos resultados e evidências surgem.

Um exemplo importante é a modelagem da estrutura de um átomo, que se iniciou com John Dalton em 1808 e foi se moldando de acordo com novos experimentos, culminando com o modelo mais comumente aceito, que utiliza a equação proposta por Erwin Schrödinger em 1926 [1, 2].

Nesse contexto histórico a mecânica quântica abriu a possibilidade de descrições quantitativas acuradas para a físico-química, permitindo a estimativa de propriedades de materiais ainda a serem produzidos e propondo novos métodos de síntese de materiais, tanto para fins tecnológicos como para investigar sua formação natural. Especificamente, dada a abrangência da metodologia detalhada nesse trabalho, temos aplicado para investigar

*Endereço de correspondência: rfkspada@ita.br

tanto propriedades de propelentes [3–8] quanto formação de moléculas em meio interestelar [9–14].

Nessas situações, torna-se necessário o uso de modelos computacionais, para reduzir custos, prevenir potenciais riscos de produção, ou estimar propriedades que não podem ser obtidas *in loco*. Em particular, os métodos de estrutura eletrônica permitem o cálculo de diversas propriedades partindo de primeiros princípios (comumente conhecidos como métodos *ab initio*), sem a necessidade de experimentos ou suposições antecedendo os cálculos. A partir dessa abordagem podemos estimar e visualizar estruturas moleculares, estimar propriedades termodinâmicas e propriedades espectroscópicas.

Além da termodinâmica, outra área essencial na descrição de uma reação é a cinética química. Essa é a vertente da físico-química responsável pelo cálculo e análise dos coeficientes de velocidade (que pode ser compreendidos como taxa de progresso) de reações químicas. Essas propriedades têm sido investigadas principalmente desde que Arrhenius propôs a equação que analisa a taxa de progresso de reações considerando a energia de ativação necessária para que a reação ocorra, descrita na Equação 1,

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1)$$

em que $k(T)$ é o coeficiente de velocidade dependente da temperatura, A é uma constante pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais ($R = k_b N$, onde k_b é a constante de Boltzmann e N é o número de Avogrado) e T a temperatura. Esse coeficiente de velocidade pode ser utilizado para construir uma equação diferencial cuja solução é a evolução temporal da variação da concentração dos reagentes ou produtos de interesse [15].

Desde então, novas teorias aprimoradas foram propostas para obter resultados mais acurados, tendo em vista que diversos fatores podem alterar a reatividade de uma reação. Estamos especialmente interessados em metodologias que possam ser aplicadas considerando resultados de cálculos de estrutura eletrônica para moléculas, ou seja, que possam ser aplicadas sem depender de resultados empíricos ou estimados.

A teoria do estado de transição [16] é amplamente utilizada para estimar os coeficientes de velocidades de reações em que existe uma configuração com energia máxima ao longo do caminho de mínima energia que conecta os reagentes e os produtos, assim definindo um ponto de sela nessa curva. Essa estrutura é reconhecida fisicamente como estado de transição e possui caráter instável. Através da mecânica estatística e deste estado intermediário, é possível estimar a velocidade das reações, que está diretamente relacionada com a temperatura do ambiente em que a reação ocorre. Essa teoria é usualmente aplicada em sua forma variacional, a qual aprimora a localização do estado de transição com informações da curva de energia livre de Gibbs ao

longo do caminho reacional [17]. Esse aprimoramento será detalhado na próxima seção.

A teoria de captura também é aplicada para cálculos de coeficientes de velocidade, principalmente para reações bimoleculares que ocorrem em meios interestelares, devendo ser utilizada no estudo de reações que não possuem um ponto de sela em fase gasosa e em temperaturas muito baixas (usualmente um limite máximo de 300 K é utilizado). Há diversos modelos associados à teoria de captura que devem ser escolhidos de acordo com os reagentes, como para reações com interações entre reagentes ion-neutro, íon-íon e neutro-neutro [18–22].

Este trabalho tem como objetivo revisar as duas teorias supracitadas e aplicá-las de forma didática. Para tal, examinaremos o processo de formação de malononitrila (NCCH_2CN) a partir de CH_2CN e CN , seguindo um caminho composto por duas etapas elementares sequenciais. Poderemos aplicar ambas teorias para estimar coeficientes de velocidade em um intervalo de temperatura entre 50 K e 300 K. As etapas estão descritas através das reações representadas em R_a e R_b ,



Para investigar esse processo único será utilizada a teoria de captura, para descrever a adição das duas espécies neutras reagentes de R_a , e a teoria variacional do estado de transição para investigar a reação subsequente de primeira ordem, na qual ocorre uma reorganização estrutural da molécula NCCH_2NC para a formação de NCCH_2CN .

Essas reações são passíveis de ocorrerem em ambientes onde há a presença de CN e CH_2CN na fase gasosa. As reações selecionadas estão conectadas a um trabalho publicado recentemente [9], no qual a produção da malononitrila é investigada na atmosfera de Titã. No presente trabalho propomos um caminho reacional alternativo para a síntese da mesma molécula em ambientes semelhantes ao da atmosfera de Titã.

Nosso principal objetivo neste trabalho é fornecer uma referência em língua portuguesa para essa abordagem esperando aumentar o número de pesquisadores brasileiros familiares com essas metodologias.

2. Metodologia

Como exposto anteriormente, nosso objetivo é elaborar detalhadamente teorias capazes de obter os coeficientes de velocidade a partir de resultados obtidos por metodologias de estrutura eletrônica, sem depender de valores estimados ou empíricos.

Dessa forma, espera-se que já tenham sido devidamente caracterizados os pontos estacionários da reação de interesse, isto é, reagentes, produtos e pontos de sela, sendo esse último necessário para a aplicação de métodos baseados em teoria do estado de transição. Para aplicação dessas abordagens, tanto a teoria de captura quanto

a teoria variacional do estado de transição, também é necessário o caminho de mínima energia na superfície de energia potencial descrita no espaço de configurações (V_{mep}) que conecta os reagentes aos produtos. Nesse ponto, é importante ressaltar que essas metodologias consideram que o movimento dos núcleos ao longo do V_{mep} pode ser descrito classicamente. Portanto, neste trabalho, os conceitos de caminho de mínima energia e espaço de configurações são os mesmos definidos pela mecânica analítica.

2.1. Teoria de captura

Proposta em meados da década de 70, a teoria de captura surge com o objetivo de estimar coeficientes de velocidade de reações que não apresentam ponto de sela em seu caminho reacional, característica comum de reações governadas por forças atrativas de longo alcance. Apresentaremos aqui uma revisão dessa teoria inspirada nos trabalhos de Stoecklin et al. [20], Beghin e Stoecklin [22], Clary [18], Smith [19] e Ramillon e McCarroll [21].

Um coeficiente de velocidade de uma reação pode ser obtido através da integração da seção de choque σ_{cap} sobre uma distribuição térmica de energias de colisão,

$$k(T) = \sqrt{\frac{8}{\mu\pi}} (k_b T)^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty dE \sigma_{cap} E e^{-\frac{E}{k_b T}} \quad (2)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann, em que a seção de choque σ_{cap} é considerada circular e dada em função do parâmetro de impacto b_{max} (Equação 3),

$$\sigma_{cap} = \pi b_{max}^2. \quad (3)$$

Nesse contexto, a teoria de captura visa aproximar o parâmetro de impacto no caso de reações sem barreira, a fim de obter resultados aproximados para os coeficientes de velocidade.

As teorias de captura consideram que o potencial intermolecular de longo alcance é responsável por causar a colisão entre os reagentes e pode ser expresso como uma soma de outros termos eletrostáticos, como dipolo-dipolo, dispersão e outros. Essas forças que se desenvolvem entre moléculas promovem sua atração, e tornam-se mais significativas quando as moléculas se aproximam.

Partindo desse contexto inicial, podemos investigar esse cenário. Um sistema de dois corpos mantendo um potencial atrativo intermolecular de longo alcance pode ser descrito em termos de $-CR_{AB}^{-n}$ em que R_{AB} é a distância entre os centros de massa de ambas as moléculas. O termo n é um número inteiro, e dos possíveis valores que pode assumir, 4 e 6 referem-se ao dipolo induzido por íons e forças de dispersão, respectivamente. Para o último, mesmo que o sistema não possua dipolos permanentes, os elétrons oscilantes em uma molécula geram, além de dipolos instantâneos, quadrupolos e multipolos superiores. A energia de dispersão é, portanto, o primeiro termo de uma expansão em série para uma energia

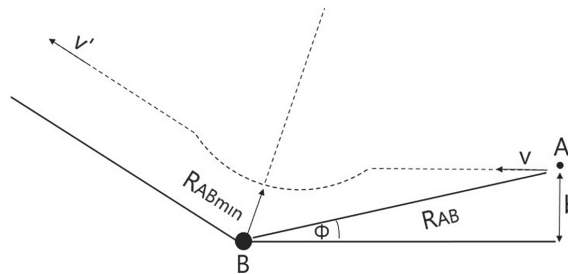


Figura 1: Representação de interação intermolecular entre duas espécies.

atrativa e é proporcional a um coeficiente de dispersão C , que precisa ser calculado para encontrar as energias de um sistema neutro referentes a cada geometria.

Uma colisão entre dois corpos A e B é caracterizada pela velocidade v relativa entre ambos e o parâmetro de impacto b é definido como a distância perpendicular entre o vetor da velocidade de um objeto que está se aproximando ao centro do outro objeto (Figura 1). O hamiltoniano do movimento relativo entre A e B pode ser escrito como

$$H_{rel} = \frac{1}{2}\mu(\dot{R}_{AB}^2 + R_{AB}^2\dot{\phi}^2) + V(R_{AB}) \quad (4)$$

onde μ é a massa reduzida do sistema, transformando o problema de dois corpos para o de um só devido ao movimento relativo. A energia de colisão total, portanto, é igual a $E_c = \frac{1}{2}\mu v^2$ e em uma colisão elástica será inalterada. No limite onde $R_{AB} \rightarrow \infty$ e $\phi \rightarrow 0$ o momento angular é igual a $\mu b v$, uma vez que ele é conservado, e a energia total é igual a $\frac{1}{2}\mu v^2$, então

$$\mu b v = \mu r^2 \dot{\phi} \quad (5)$$

sendo possível escrever a energia total de colisão em termo das velocidades linear e angular,

$$E_c = \frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{1}{2}\mu(\dot{R}_{AB}^2 + R_{AB}^2\dot{\phi}^2) + V(R_{AB}). \quad (6)$$

Substituindo $\dot{\phi}$ de 5 em 6 e sabendo que $E_c = \frac{1}{2}\mu v^2$, obtém-se

$$E_c = \frac{1}{2}\mu\dot{R}_{AB}^2 + \frac{E_c b^2}{R_{AB}^2} + V(R_{AB}). \quad (7)$$

A Equação 7 representa uma equação de movimento cujo potencial efetivo é

$$V_{ef}(R_{AB}) = \frac{E_c b^2}{R_{AB}^2} + V(R_{AB}) \quad (8)$$

em que $V(R_{AB})$ é o potencial intermolecular de longo alcance citado anteriormente. Portanto,

$$V_{ef}(R_{AB}) = \frac{E_c b^2}{R_{AB}^2} - \frac{C}{R_{AB}^n}. \quad (9)$$

O primeiro termo é comumente conhecido como potencial centrífugo. Para $n \geq 3$, que caracteriza o nosso caso, obtemos um potencial centrífugo que apresenta um máximo. Derivando a Equação 9 em relação a R_{AB} e anulando com o objetivo de encontrar esse ponto,

$$-\frac{2E_c b^2}{R_{AB}^3} + \frac{nC}{R_{AB}^{n+1}} = 0 \quad (10)$$

obtemos o valor de R_{AB} que localiza o máximo da curva de energia potencial,

$$R_{AB_{max}} = \left(\frac{nC}{2E_c b^2} \right)^{\frac{1}{n-2}}. \quad (11)$$

Calculando a altura dessa barreira centrífuga, da equação 9,

$$V_{ef}(R_{AB_{max}}) = E_c b^2 \left(\frac{2E_c b^2}{nC} \right)^{\frac{2}{n-2}} - C \left(\frac{2E_c b^2}{nC} \right)^{\frac{n}{n-2}}, \quad (12)$$

e rearranjando-se os termos, é encontrada a forma mais conveniente:

$$V_{ef}(R_{AB_{max}}) = E_c b^2 \left(\frac{2E_c b^2}{nC} \right)^{\frac{2}{n-2}} \left(1 - \frac{2}{n} \right). \quad (13)$$

Se $V_{ef}(R_{AB_{max}})$ representa o potencial efetivo máximo entre as duas partículas, podemos igualá-lo à energia total da colisão (E_c) para descobrir o parâmetro de impacto máximo para o qual colisões com essa energia poderão superar a barreira centrífuga. Dessa forma,

$$b_{max} = \left(\frac{nC}{2E_c} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{n}{n-2} \right)^{\frac{n-2}{2n}}. \quad (14)$$

Finalmente, a seção de choque dada pela Equação 3 resulta em

$$\sigma_{cap} = \pi \left(\frac{nC}{2E_c} \right)^{\frac{2}{n}} \left(\frac{n}{n-2} \right)^{\frac{n-2}{n}}. \quad (15)$$

A integração de σ_{cap} sobre uma distribuição térmica de energias de colisão resulta na expressão do coeficiente de velocidade. Se estamos lidando com reações entre espécies neutras, a única contribuição é a dispersão (e portanto $n = 6$),

$$\sigma_{cap} = \pi \left(\frac{27C}{4E_c} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

e finalmente,

$$k(T) = \sqrt{\frac{8}{\mu\pi}} (k_b T)^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty dE \sigma_{cap} E e^{-\frac{E}{k_b T}} \quad (17)$$

ou, por razões práticas, podemos reescrever,

$$k(T) = \left(\frac{8k_b T}{\mu\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \left(\frac{E}{k_b T} \right) \sigma_{cap} e^{-\frac{E}{k_b T}} d \left(\frac{E}{k_b T} \right). \quad (18)$$

Substituindo σ_{cap} e determinando $t = \frac{E}{k_b T}$ temos,

$$k(T) = \pi \left(\frac{8k_b T}{\mu\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2C}{k_b T} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{3}{2} \int_0^\infty t^{\frac{2}{3}} e^{-t} dt \quad (19)$$

sendo que a função Gama é, por definição,

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt \quad (20)$$

resultando em

$$k(T) = \pi \left(\frac{8k_b T}{\mu\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2C}{k_b T} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{5}{3}\right). \quad (21)$$

Como a função Gama tem uma propriedade condizente com o problema,

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x) \quad (22)$$

e por consequência,

$$\Gamma\left(\frac{5}{3}\right) = \Gamma\left(\frac{2}{3} + 1\right) = \frac{2}{3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right), \quad (23)$$

finalmente, encontramos a expressão para constantes de velocidade para reações que não apresentam um ponto de sela bem definido, qual seja:

$$k(T) = \pi \left(\frac{8k_b T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2C}{k_b T} \right)^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right). \quad (24)$$

A teoria é válida desde temperaturas ultra baixas até temperaturas ambientes (300 K) se constituindo em uma ferramenta essencial para descrever reações em meios interestelares.

2.2. Teoria do estado de transição

A teoria de estado de transição (TST) surge como uma forma precisa de estimar as constantes de velocidade de reações em fases gasosas, formalizando conceitos previstos pela equação de Arrhenius (Equação 1). Essa revisão considera reações de primeira ordem e tomou como base as referências [23–25] além do trabalho original de Eyring [16]. Será considerado um espaço de configurações construído com os graus de liberdade de cada átomo que compõe a molécula. Além disso, consideraremos que o sistema é um gás dessa espécie, sendo que cada molécula apresenta uma configuração nesse espaço.

A teoria é capaz de elucidar o conceito de energia de ativação fazendo uso da física envolvida no estado de transição. A TST relaciona as barreiras nas superfícies de energia livre de Gibbs diretamente com o coeficiente de velocidade da reação. O estado de transição (do inglês *transition state*, TS) é a configuração com energia mais alta ao longo do caminho de mínima energia (coordenada reacional) que conecta reagentes a produtos. Entretanto, em qualquer direção perpendicular à coordenada reacional, o estado de transição é a estrutura de mínima energia. Algumas premissas são assumidas ao empregar a teoria de estado de transição [16]:

- i) É pressuposta a existência do estado de transição;
- ii) Os núcleos são tratados classicamente ao longo do caminho de mínima energia;
- iii) Não há ponto de retorno de partículas após passarem pelo estado de transição e caírem para o poço de potencial dos produtos;
- iv) O estado de transição encontra-se em equilíbrio térmico com os reagentes;
- v) A geometria do estado de transição possui uma hamiltoniana de coordenadas separáveis.

A velocidade de uma reação é dada pelo consumo e produção dos reagentes (R) e produtos (P), respectivamente, ou seja,

$$k[R] = \frac{d[R]}{dt}. \quad (25)$$

Assume-se que no topo da barreira de energia potencial existe uma pequena região na qual, se o sistema a atravessar, ele necessariamente se transforma de reagente em produto, ou vice-versa. Essa região é ortogonal ao caminho reacional e define a superfície de divisão (do inglês *dividing surface*). Para atravessar essa superfície, o sistema precisa percorrer uma distância L_x no caminho reacional.

Aqui consideramos também que os reagentes e o estado de transição estão em equilíbrio térmico. Então, para calcular a taxa da reação, ou seja, a taxa em que o estado de transição passa pela barreira a fim de gerar os produtos da reação, temos:

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{N^\ddagger}{\delta t} \quad (26)$$

onde $N^\ddagger$ é o número de configurações no estado de transição por unidade de volume com velocidade média $\bar{v}$ no caminho de mínima energia, o δt é o tempo médio para que as $N^\ddagger$ configurações de estados de transição cruzem a barreira, sendo igual a L_x dividido pela velocidade média $\bar{v}$,

$$\delta t = \frac{L_x}{\bar{v}}. \quad (27)$$

Substituindo a Equação 27 em 26, temos

$$\frac{d[R]}{dt} = N^\ddagger \frac{\bar{v}}{L_x}. \quad (28)$$

Assumindo que haja equilíbrio na distribuição das velocidades, a velocidade média das configurações dos estados de transição pode ser calculada através da média obtida da estatística de Maxwell-Boltzmann,

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv}{\int_0^\infty e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv}. \quad (29)$$

Na Equação 29 μ é a massa reduzida do sistema. Esses termos podem ser calculados através da propriedade

$$\int_0^\infty dx x^n e^{-ax^2} = \begin{cases} \frac{(n-1) \cdot (n-3) \cdot \dots \cdot 3 \cdot 1}{2^{\frac{n}{2}+1} a^{\frac{n}{2}}} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, & \text{se } n \text{ for par} \\ \frac{[\frac{1}{2}(n-1)]!}{2a^{\frac{n+1}{2}}}, & \text{se } n \text{ for ímpar} \end{cases} \quad (30)$$

portanto, o resultado do dividendo é igual a

$$\int_0^\infty v e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv = \frac{1}{2 \frac{\mu}{2k_b T}} = \frac{k_b T}{\mu} \quad (31)$$

enquanto o divisor resulta em

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv = \sqrt{\frac{2\pi k_b T}{\mu}}. \quad (32)$$

Temos então que a velocidade média das partículas no estado de transição é,

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv}{\int_0^\infty e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv} = \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi\mu}}. \quad (33)$$

Substituindo $\bar{v}$ na Equação 28,

$$\frac{d[R]}{dt} = N^\ddagger \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi\mu}} \frac{1}{L_x} \quad (34)$$

em que é possível afirmar que, como o estado de transição está em equilíbrio com os reagentes, então a constante de equilíbrio desse sistema é,

$$K_{eq} = \frac{N^\ddagger}{[R]}. \quad (35)$$

É possível também explicitar as concentrações e o número de configurações no estado de transição através das funções de partição,

$$K_{eq} = \frac{N^\ddagger}{[R]} = \left(\frac{Q_{tot}^\ddagger}{Q_R} \right) e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_b T}} \quad (36)$$

em que $\Delta G^\ddagger$ é o tamanho da barreira do caminho de mínima energia na superfície de energia livre de Gibbs.

Com a Equação 36 podemos substituir o valor de $N^\ddagger$ em 34

$$\frac{d[R]}{dt} = \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi\mu}} \frac{1}{L_x} \frac{Q_{tot}^\ddagger}{Q_R} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_b T}} [R]. \quad (37)$$

Segundo as aproximações de Eyring [16] e Evans e Polanyi [26], a função de partição para coordenada reacional no estado de transição é puramente translacional, então, podemos separar o movimento

$$Q_{tot}^\ddagger = Q_t Q^\ddagger \quad (38)$$

em que Q_t é a função de partição translacional e $Q^\ddagger$ a função de partição para os demais graus de liberdade do estado de transição (perpendiculares à coordenada reacional).

A função de partição translacional para o movimento em apenas uma dimensão em um sistema de comprimento L_x é dada por [24]

$$Q_t = (2\pi\mu k_b T)^{\frac{1}{2}} \frac{L_x}{h}, \quad (39)$$

e podemos substituir esse resultado na taxa de consumo da reação,

$$\frac{d[R]}{dt} = \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi\mu}} \frac{1}{L_x} (2\pi\mu k_b T)^{\frac{1}{2}} \frac{L_x}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_b T}} [R] \quad (40)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_b T}} [R]. \quad (41)$$

Por fim, o coeficiente de velocidade calculado para o estudo da cinética química é definido como k ,

$$\frac{d[R]}{dt} = k[R] \quad (42)$$

o que nos indica que o coeficiente de velocidade calculado através da teoria do estado de transição é dado por

$$k_{TST} = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_b T}}. \quad (43)$$

Vale salientar que esta seção abordou a teoria do estado de transição sem levar em consideração efeitos variacionais. Por motivos práticos na aplicação dessa teoria, o ponto de sela eletrônico é considerado como estado de transição. Entretanto, sabemos que uma reação química ocorre na superfície de energia livre de Gibbs. Dessa forma, é comum que o ponto de sela da superfície de energia potencial não coincida com o ponto de máximo ao longo do caminho de mínima energia na superfície de energia livre de Gibbs. Para aprimorar os resultados obtidos pela TST, pode-se recorrer à teoria variacional canônica do estado de transição (do inglês *canonical variational theory*, CVT) que maximiza a energia livre de Gibbs ao longo da coordenada reacional. Essa abordagem visa minimizar o coeficiente de velocidade da reação, aprimorando a aproximação para o estado de transição na superfície de energia livre de Gibbs, onde a reação de fato ocorre. Esse deslocamento do estado de transição em relação ao ponto de sela pode ser visto na Figura 2.

Reações químicas que possuem um ponto de sela e, consequentemente, apresentam um estado de transição bem definido, estão sujeitas ao efeito de tunelamento quântico. Esse efeito possibilita que um sistema acesse uma barreira mesmo sem possuir energia suficiente para percorrer o caminho clássico, esse último também conhecido como cruzamento térmico. Dessa maneira, observa-se um aumento nos coeficientes de velocidade de reações com grande influência de tunelamento, pois este efeito aumenta a taxa de reagentes que se tornam produtos. Esse efeito está ilustrado na Figura 3.

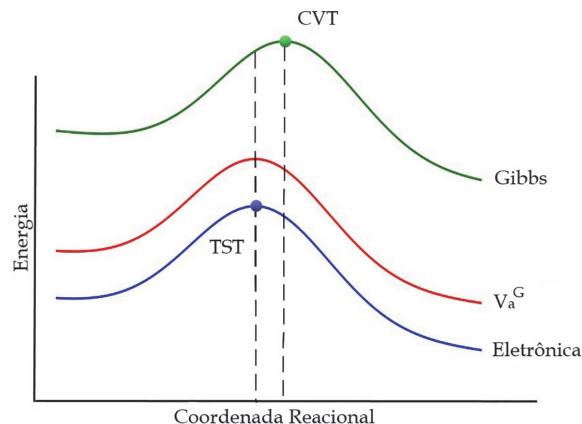


Figura 2: Comparação do mapeamento de estados de transição entre as teorias de TST e CVT.

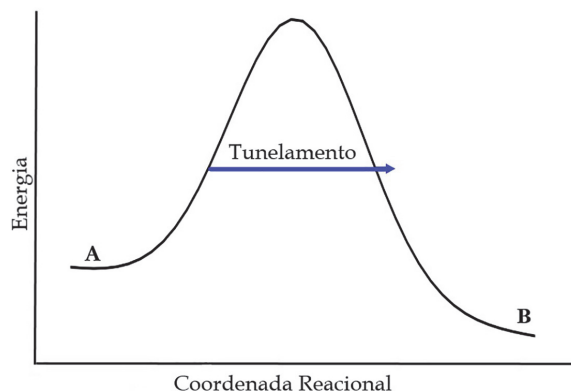


Figura 3: Ocorrência de tunelamento quântico em uma reação dotada de estado de transição.

2.3. Detalhes Computacionais

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando o pacote de software ORCA 4 [27, 28], que é uma ferramenta comumente usada para realizar cálculos de estrutura eletrônica em sistemas moleculares. Nesses cálculos, foram otimizadas todas as estruturas estacionárias, incluindo reagentes, produtos e pontos de sela. Para a otimização, foi empregado o funcional de densidade denominado ω B97X. Funcionais de densidade são aproximações usadas para descrever a interação de elétrons em sistemas moleculares. O funcional ω B97X é específico dentro dessa categoria. Para a representação da função de onda, foi utilizada a base def2-TZVP, que inclui funções de polarização, melhorando os cálculos [29, 30]. Realizamos cálculos de geometria fixa utilizando a metodologia CCSD(T) com a extrapolação de um conjunto de bases completo (CBS), conforme implementado no pacote ORCA 4, considerando as bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ [31, 32]. As geometrias de entrada para esses cálculos foram aquelas otimizadas pela abordagem ω B97X/def2-TZVP, e esses resultados foram tomados

como referência para garantir a confiabilidade dos valores obtidos pelo método DFT.

Os resultados foram utilizados para obter as seguintes propriedades termoquímicas de ambas as reações: a barreira clássica $V^\ddagger$, definida como a diferença das energias eletrônicas do ponto de sela e dos reagentes; a barreira adiabática vibracional $\Delta V_a^{G,\ddagger}$, definida de forma similar como a barreira clássica, com a inclusão das diferenças das energias do ponto-zero de ambas as estruturas ($V^\ddagger + \Delta ZPE^\ddagger$); a energia eletrônica da reação ΔE , definida como a diferença das energias eletrônicas dos produtos e reagentes; e a entalpia a 0 K da reação, calculada como ΔE com a inclusão das energias de ponto-zero, ou seja, $\Delta E + \Delta ZPE$.

A reação R_a não apresentou ponto de sela, o que significa que a energia decai diretamente dos reagentes para os produtos. Portanto, utilizamos o procedimento de varredura relaxada para estimar o caminho de mínima energia. A estrutura otimizada do produto teve sua ligação C-N afastada até 4,878 Å e aproximada em 500 passos até atingir o comprimento final 1,417 Å de ligação. A energia foi calculada ponto a ponto com a metodologia $\omega B97X/def2-TZVP$ para obter o caminho de mínima energia.

A reação R_b apresentou um ponto de sela, portanto, realizamos o cálculo de *Intrinsic Reaction Coordinate* (IRC) [33, 34] para garantir que a estrutura otimizada conecte apropriadamente o reagente ao produto esperado. A superfície de R_b foi estimada através da metodologia $\omega B97X/def2-TZVP$, na qual cada estrutura do caminho reacional foi otimizada e suas energias de ponto-zero foram calculadas, assim obtendo-se a superfície adiabática (V_a^G).

A cinética química da reação R_a foi calculada utilizando a teoria de captura, enquanto a reação R_b foi calculada com a teoria do estado de transição em sua abordagem variacional (CVT) com auxílio do programa Pilgrim [35, 36]. Efeitos de tunelamento quântico foram estimados através da metodologia de *small-curvature tunneling* (SCT). Os coeficientes de velocidade para ambas as reações foram determinados na faixa de temperatura entre 50 e 300 K.

3. Resultados

Os caminhos reacionais com estruturas otimizadas pelo método $\omega B97X/def2-TZVP$ estão dispostos na Figura 4 para ilustrar a sequência de ocorrência das reações. As frequências de vibrações harmônicas fundamentais também foram calculadas para cada espécie e estão

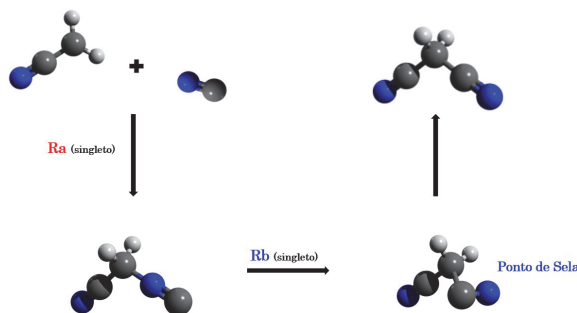


Figura 4: Caminhos reacionais das reações em sequência R_a e R_b .

listadas na Tabela 1. O ponto de sela referente ao estado de transição da reação R_b é identificado como PS_b . A frequência imaginária associada ao estado de transição é igual a $462i \text{ cm}^{-1}$.

Os resultados das propriedades termoquímicas auxiliam no entendimento da natureza das reações, portanto, calculamos as propriedades de cada reação (Tabela 2). Como mencionado anteriormente, apenas a reação R_b possui barreira na superfície de energia potencial. Segundo o método $\omega B97X/def2-TZVP$, a barreira clássica foi estimada em $40,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ enquanto a barreira adiabática em $38,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. As energias para ambas as reações foram calculadas em $-91,7$ e $-22,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para R_a e R_b , respectivamente. Em relação à entalpia a 0 K temos os valores na ordem de $-86,3$ e de $-22,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Os cálculos de geometria fixa das espécies com a metodologia CCSD(T)/CBS retornaram os valores que consideramos confiáveis. Em comparação com esses valores, a metodologia escolhida, $\omega B97X/def2-TZVP$, forneceu resultados satisfatórios. Para a reação R_a , a margem de diferença dos cálculos de ΔE e ΔH com o cálculo referência é de 3,3 e $3,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, enquanto a comparação de ambas as barreiras $V^\ddagger$ e $\Delta V_a^{G,\ddagger}$ para R_b atinge diferenças de 1,5 e $1,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. As análises indicam uma pequena diferença entre os resultados.

Dos cálculos realizados com a metodologia *Coupled Cluster*, é possível obter o valor do diagnóstico T_1 , o qual indica caráter multiconfiguracional do sistema. Esse diagnóstico está relacionado à amplitude dos operadores de *cluster* que geram excitações simples e, dessa forma, serve como indicativo se um método multirreferencial é indicado para estudo do sistema. Espécies de multiplicidade de spin singlete esperam valores de T_1 diagnóstico abaixo de 0,02, enquanto as demais aceitam valores de

Tabela 1: Frequências harmônicas (cm^{-1}) calculadas com $\omega B97X/def2-TZVP$.

CH ₂ CN	394	442	676	1041	1058	1453	2185	3204	3316						
CN	2204														
NCCH ₂ NC	142	260	311	368	582	931	996	1034	1296	1400	1482	2281	2428	3108	3155
PS _b	462i	144	210	378	509	686	872	977	1214	1275	1459	2045	2422	3149	3208
NCCH ₂ CN	150	353	383	386	599	920	949	1006	1257	1362	1458	2429	2432	3104	3152

Tabela 2: Propriedades termoquímicas de R_a e R_b em kcal · mol⁻¹.

	R_a	
	ΔE	ΔH
ω B97X/def2-TZVP	-91,7	-86,3
CCSD(T)/CBS ^a	-88,4	-82,8

	R_b			
	ΔE	ΔH	$V^\ddagger$	$\Delta V_a^{G,\ddagger}$
ω B97X/def2-TZVP	-22,5	-22,2	40,6	38,9
CCSD(T)/CBS ^a	-23,6	-23,3	39,1	37,3

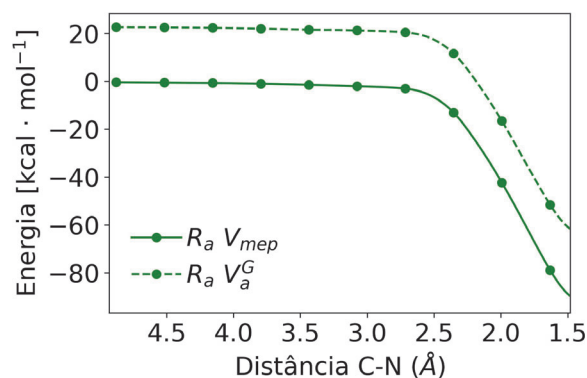
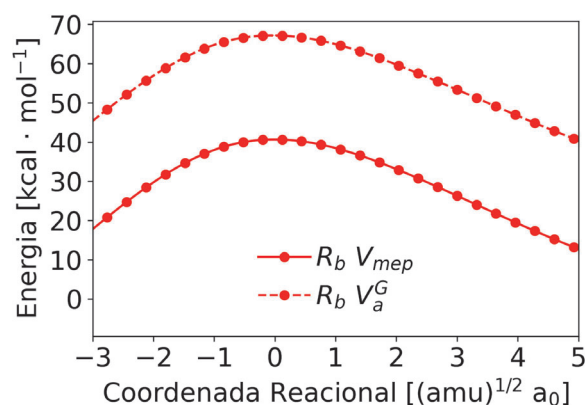
A geometria otimizada ω B97X/def2-TZVP foi considerada e a extrapolação foi realizada com as bases aug-cc-pVXZ (X=T,Q).

Tabela 3: Diagnóstico T_1 para cálculos de geometria fixa com a metodologia CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// ω B97X/def2-TZVP.

Sistema	T_1
CH ₂ CN	0,034
CN	0,082
NCCH ₂ NC	0,015
PS _b	0,018
NCCH ₂ CN	0,013

até 0,044 [37, 38]. Os resultados obtidos pela metodologia CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// ω B97X/def2-TZVP estão listados na Tabela 3. Todas as moléculas estão de acordo com o esperado, com exceção da molécula de CN. Tal fato já foi investigado em um trabalho anterior [9], onde se constatou que o método CCSD(T) pode ser utilizado como referência para esse sistema. Nesse contexto, acredita-se que a abordagem CCSD(T)/CBS é capaz de obter resultados com qualidade comparável a valores experimentais. Portanto, acreditamos que os resultados obtidos com o método ω B97X também possuem precisão suficiente para o propósito deste trabalho e serão utilizados nos cálculos subsequentes de cinética química.

Há duas curvas referentes às reações, o caminho de mínima energia (V_{mep}) e o caminho adiabático vibracional (V_a^G). O primeiro considera apenas as energias eletrônicas da reação em cada ponto, enquanto o segundo inclui a energia de ponto-zero referente aos graus de liberdade perpendiculares ao caminho reacional. A reação de associação na superfície singlete dos radicais CH₂CN e CN foi investigada considerando R_a . Os cálculos foram realizados com a metodologia ω B97X/def2-TZVP empregando uma abordagem de campo autoconsistente (SCF) de spin não restrito para resolver as equações de Kohn-Sham e atingir o estado em que os dois radicais, com um elétron desemparelhado, se acoplam na superfície singlete. O caminho de mínima energia para R_a foi obtido pela técnica de scan relaxado. Para obter a geometria inicial, foi utilizada a geometria de equilíbrio do NCCH₂NC e a distância C-N foi afastada para 4,878 Å. Foi aplicada uma restrição para o ângulo $\angle$ CCN para obter um caminho suave, e a superfície foi calculada ponto a ponto para este sistema em 500 pontos aproximando os átomos C-N até o comprimento de ligação do produto final de 1,417 Å, que é a distância

**Figura 5:** Superfície de R_a estimada com a metodologia de ω B97X/def2-TZVP.**Figura 6:** Superfície de R_b estimada com a metodologia de ω B97X/def2-TZVP.

de equilíbrio na molécula NCCH₂NC. Esse caminho de mínima energia está apresentado na Figura 5. A superfície de R_b foi calculada considerando 1000 pontos otimizados com a metodologia ω B97X/def2-TZVP pelo algoritmo de IRC proposto por Page e McIver como implementado no programa de cinética química Pilgrim, e está apresentada na Figura 6.

A cinética química foi calculada de acordo com ambas as metodologias, a teoria de captura (R_a) e a teoria do estado de transição (R_b). Na Seção 2 apresentamos cada teoria e suas expressões finais capazes de gerar os coeficientes de velocidade de cada reação. Os coeficientes da reação R_a foram calculados a partir da Equação 24, em que o coeficiente de dispersão, denotado por C , foi estimado por um ajuste da curva de potencial calculada com a metodologia ω B97X/def2-TZVP com o potencial atrativo dado por $V_{mep} = -\frac{C}{R^6}$.

Os coeficientes de velocidade para R_a estão listados na Tabela 4 e apresentam um comportamento quase constante em um intervalo de temperatura de 250 K. Com valores elevados, encontramos uma alta probabilidade de ocorrer essa reação mesmo em ambientes com temperaturas extremamente baixas, onde a reatividade de

Tabela 4: Coeficientes de velocidade de R_a calculados com a teoria de captura em $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

T	k_{cap}
50	$4,4 \times 10^{-9}$
70	$4,6 \times 10^{-9}$
100	$4,9 \times 10^{-9}$
150	$5,3 \times 10^{-9}$
200	$5,5 \times 10^{-9}$
250	$5,7 \times 10^{-9}$
298	$5,9 \times 10^{-9}$
300	$5,9 \times 10^{-9}$

Tabela 5: Coeficientes de velocidade de R_b calculados com as teorias de estado de transição em s^{-1} .

T	TST	CVT	CVT/SCT
50	$1,1 \times 10^{-158}$	$1,6 \times 10^{-159}$	$7,7 \times 10^{-84}$
70	$5,4 \times 10^{-110}$	$8,8 \times 10^{-111}$	$1,6 \times 10^{-83}$
100	$2,0 \times 10^{-73}$	$3,6 \times 10^{-74}$	$5,7 \times 10^{-72}$
150	$6,4 \times 10^{-45}$	$1,2 \times 10^{-45}$	$3,5 \times 10^{-45}$
200	$1,2 \times 10^{-30}$	$2,2 \times 10^{-31}$	$4,0 \times 10^{-31}$
250	$4,6 \times 10^{-22}$	$8,6 \times 10^{-23}$	$1,2 \times 10^{-22}$
298	$1,6 \times 10^{-16}$	$3,0 \times 10^{-17}$	$3,8 \times 10^{-17}$
300	$2,5 \times 10^{-16}$	$4,7 \times 10^{-17}$	$6,0 \times 10^{-17}$

reações geralmente diminui significativamente. O fato do caminho de mínima energia não apresentar uma barreira indica que esses radicais não dependem essencialmente de energia térmica para se associarem.

A reação R_b teve seus coeficientes de velocidade estimados através da teoria do estado de transição (Tabela 5). Como discutido anteriormente, a TST considera o ponto de sela da superfície de energia potencial como o estado de transição, e, a partir da barreira adiabática definida por essa estrutura, retorna dados de propriedades cinéticas. A fim de obter uma melhor aproximação do estado de transição, os efeitos variacionais são considerados na abordagem da CVT. Essa abordagem é realizada maximizando a energia livre de Gibbs ao longo do caminho da reação para minimizar o coeficiente de velocidade. Isso faz com que as correções variacionais sempre retornem valores de coeficientes de velocidade menores ou iguais em comparação com os resultados obtidos por TST convencional. Nota-se que o efeito variacional afeta os resultados, por exemplo, nas temperaturas 70 e 250 K, por coeficientes de 6,1 e 5,3, respectivamente. Vale ressaltar que quando existe uma barreira associada à reação, efeitos quânticos de tunelamento podem ocorrer, permitindo que as partículas não precisem realizar o caminho clássico mais energético, resultando em coeficientes de velocidade maiores. A metodologia responsável por estimar esses coeficientes referentes à reação, caso haja tunelamento, é a abordagem de *Small-Curvature tunneling* (CVT/SCT).

Os coeficientes de velocidade de R_b apresentam um comportamento crescente em relação à temperatura,

desempenhando um papel relevante na determinação da velocidade da reação. Há uma diferença nos valores dos coeficientes de velocidade (CVT/SCT) no intervalo de 50 até 300 K de 10^{67} . Ou seja, em ambientes interestelares ou terrestres com temperaturas mais elevadas, há uma ocorrência mais significativa e mais rápida da reação R_b . Podemos notar também que para temperaturas abaixo de 100 K, o tunelamento altera consideravelmente os valores dos coeficientes de velocidade quando comparados aos resultados obtidos pelas metodologias CVT e CVT/SCT. A diferença na ordem de grandeza dos coeficientes estimados nas temperaturas 50 K e 70 K é de 10^{75} e 10^{28} , enquanto que para temperaturas a partir de 100 K essa mudança se mantém abaixo de 10^2 .

Em relação à energia da reação, observa-se uma grande estabilização da energia do sistema na primeira reação (R_a) com relação aos reagentes CH_2CN e CN . Como se trata de uma reação de associação, essa energia fica acumulada nos graus vibracionais da molécula, assim possibilitando o avanço para a segunda reação (R_b). O produto NCCH_2NC se estabiliza o suficiente ($-82,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para superar a barreira necessária de R_b ($37,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Dessa forma, é de se esperar que a segunda reação ocorra como consequência da primeira.

4. Conclusão

Nesse trabalho revisamos ambas as teorias de cinética química (teoria de captura e teoria do estado de transição), investigamos seus embasamentos teóricos e aplicamos as mesmas a duas reações de natureza distinta e sequenciais entre si. Na primeira reação, não há estrutura associada a um ponto de sela, enquanto na segunda reação foi possível identificar tal estrutura.

Ao descrever as reações selecionadas, calculamos as respectivas propriedades termoquímicas otimizando as estruturas estáveis das reações nos níveis de cálculo $\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$. Nota-se que a energia liberada na primeira reação ($-91,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) é maior do que a barreira da segunda reação ($40,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Os caminhos reacionais foram obtidos com essa mesma metodologia. Para verificar a confiabilidade dos resultados, foram realizados cálculos de geometria fixa com o método CCSD(T) e os resultados foram extrapolados para o limite CBS. Observamos uma diferença de $1,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ na barreira para R_b entre ambos os níveis de cálculo.

Devido à inexistência de um estado de transição bem definido, R_a teve a sua cinética química estimada de acordo com a teoria de captura, sendo essa capaz de retornar esse resultado para esse tipo de sistema. Com altos coeficientes de velocidade, na ordem de $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, observamos valores de k_{cap} com pequenas alterações em um intervalo de temperatura de 250 K. Como R_b apresentou um ponto de sela no caminho de mínima energia entre reagente e produto, dessa maneira obtivemos resultados de coeficientes de

velocidade estimados através da teoria do estado de transição (TST e CVT), além da análise de tunelamento quântico. Em temperaturas muito baixas, averiguamos que a probabilidade de ocorrência da reação é quase nula. Temperaturas mais altas acabam contribuindo para a incidência dessa reação com coeficientes de velocidade na ordem de 10^{-17} s^{-1} . Em um intervalo de 250 K, os coeficientes sofrem uma alteração na ordem de 10^{67} .

Dessa maneira, percebemos as distinções entre ambas as teorias e a importância de haver modelos pensados para sistemas distintos. Nosso objetivo é que esse trabalho detalhado aumente o interesse nessa área de pesquisa no Brasil.

Agradecimentos

Os autores desejam agradecer o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) número 2019/07671-4, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) número 405562/2022-5, 307846/2021-0, 423423/2021-5 e 143313/2020-7.

Referências

- [1] R. Justi e J. Gilbert, *Int. J. Sci. Educ.* **22**, 993 (2000).
- [2] P.T.C. Freire, *Primeiros Passos na Mecânica Quântica* (Corsário, Fortaleza, 2019).
- [3] R.F.K. Spada, L.F.A. Ferrão, D.V.V. Cardoso, O. Roberto-Neto e F.B.C. Machado, *Chem. Phys. Lett.* **557**, 37 (2013).
- [4] R.F.K. Spada, L.F.A. Ferrão, D.V.V. Cardoso, O. Roberto-Neto e F.B.C. Machado, *Chem. Phys. Lett.* **582**, 167 (2013).
- [5] R.F.K. Spada, L.F.A. Ferrão, O. Roberto-Neto e F.B.C. Machado, *J. Chem. Phys.* **139**, 194301 (2013).
- [6] R.F.K. Spada, L.F.A. Ferrão, R.J. Rocha, K. Iha, J.A.F.F. Rocco, O. Roberto-Neto, H. Lischka e F.B.C. Machado, *J. Phys. Chem. A* **119**, 1628 (2014).
- [7] R.F.K. Spada, L.F.A. Ferrão, O. Roberto-Neto, H. Lischka e F.B.C. Machado, *J. Phys. Chem. A* **119**, 12607 (2015).
- [8] A.R. Rodrigues, L.T. Belcher e R.F.K. Spada, *Chem. Phys. Lett.* **828**, 140731 (2023).
- [9] I.S. Vieira, P.T.C. Freire e R.F.K. Spada, *Chem. Phys. Lett.* **815**, 140371 (2023).
- [10] R.M. Vichiatti, R.F.K. Spada, A.B.F. da Silva, F.B.C. Machado e R.L.A. Haiduke, *Astrophys. J. Supplement Series* **225**, 1 (2016).
- [11] R.M. Vichiatti, R.F.K. Spada, A.B.F. da Silva, F.B.C. Machado e R.L.A. Haiduke, *ChemistrySelect* **2**, 7267 (2017).
- [12] R.M. Vichiatti, R.F.K. Spada, A.B.F. da Silva, F.B.C. Machado e R.L.A. Haiduke, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **475**, 3191 (2018).
- [13] R.M. Vichiatti, R.F.K. Spada, A.B.F. da Silva, F.B.C. Machado e R.L.A. Haiduke, *Astrophys. J. Supplement Series* **245**, 11 (2019).
- [14] S.G. Silva, R.M. Vichiatti, R.L.A. Haiduke, F.B.C. Machado e R.F.K. Spada, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **497**, 4486 (2020).
- [15] K.J. Laidler, *J. Chem. Educ.* **61**, 494 (1984).
- [16] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).
- [17] B.C. Garrett e D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **84**, 805 (1980).
- [18] D. Clary, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 61 (1990).
- [19] I.W. Smith, *Angew. Chem. Int. Edit.* **45**, 2842 (2006).
- [20] T. Stoecklin, C. Dateo e D. Clary, *J. Chem. Soc. Faraday T.* **87**, 1667 (1991).
- [21] M. Ramillon e R. McCarroll, *J. Chem. Phys.* **101**, 8697 (1994).
- [22] A. Beghin e T. Stoecklin, *Chem. Phys.* **215**, 261 (1997).
- [23] P.W. Atkins, J. de Pauli e J. Keeler, *Physical-Chemistry* (Oxford University Press, 2023).
- [24] K.J. Laidler, J. Keith, *Chemical kinetics* (McGraw-Hill, New York, 1965), v. 2.
- [25] R.D. Levine, *Molecular reaction dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
- [26] M.G. Evans e M. Polanyi, *T. Faraday Soc.* **31**, 875 (1935).
- [27] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).
- [28] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8**, e1327 (2017).
- [29] J.D. Chai e M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **128**, 084106 (2008).
- [30] F. Weigend e R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [31] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople e M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [32] T.H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [33] C. Dykstra, G. Frenking, K. Kim e G. Scuseria, *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years* (Elsevier, Amsterdã, 2011).
- [34] K. Fukui, *Accounts Chem. Res.* **14**, 363 (1981).
- [35] D. Ferro-Costas, D. Truhlar e A. Fernandez-Ramos, *Pilgrim - version 2021.5*, disponível em: <https://github.com/cathedralpkg/Pilgrim>.
- [36] D. Ferro-Costas, D.G. Truhlar e A. Fernández-Ramos, *Comput. Phys. Commun.* **256**, 107457 (2020).
- [37] T.J. Lee e P.R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.* **36**, 199 (1989).
- [38] J.C. Rienstra-Kiracofe, W.D. Allen e H.F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9823 (2000).

4.2 Thermochemical and kinetics investigation of the $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ system leading to NCCH_2CN

A malononitrila (NCCH_2CN) é uma molécula com propriedades reativas e versatilidade, conhecida por suas aplicações em diversas áreas, incluindo a indústria farmacêutica e a biomedicina. Além disso, a existência da malononitrila em meio interestelar tem sido objeto de investigação. Neste estudo, objetivamos investigar a produção de malononitrila em um range de temperatura de 50 K a 300 K, com foco na atmosfera de Titã. Para isso, realizamos uma abordagem teórica, incluindo cálculos de estrutura eletrônica e cinética química para as reações elementares envolvidas na formação da malononitrila.

A formação de moléculas complexas em meio interestelar é um processo crucial para a compreensão da química nas regiões interestelares. A malononitrila é uma molécula de interesse, pois sua formação pode ser uma fonte de carbono e nitrogênio para a formação de moléculas orgânicas mais complexas. Além disso, a presença da malononitrila em meio interestelar pode ser um indicador de processos químicos complexos em ambientes de baixa temperatura. Portanto, sob essa motivação, realizamos uma abordagem teórica para investigar a formação da malononitrila. Nossa análise abrange a reação entre CH_2CN e CN , levando a produtos como HCN , HCCN e NCCH_2CN . Nossos resultados mostram que a reação de CH_2CN e CN na superfície singleto é a mais favorável, especialmente em termos cinéticos, com um coeficiente de reação de na ordem de $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 100 K.

Os resultados obtidos podem ser úteis para a compreensão de processos químicos complexos em ambientes interestelares. A seguir, será possível obter todos resultados e discussões entorno das reações R_a , R_b e R_c , bem como as metodologias empregadas para obtê-los.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

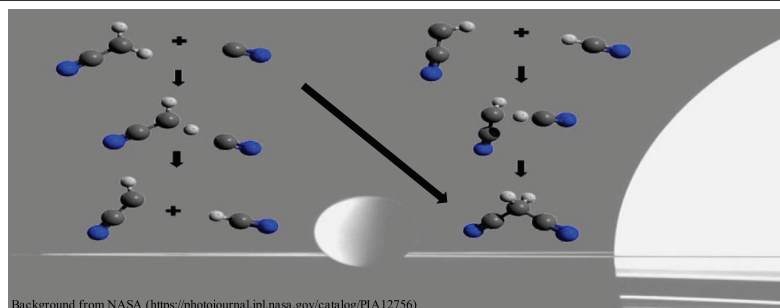
Thermochemical and kinetics investigation of the $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ system leading to NCCH_2CN

Isabela S. Vieira^a, Paulo T.C. Freire^b, Rene F.K. Spada^{a,*}^a Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 12228-900, SP, Brazil^b Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 60440-900, CE, Brazil

HIGHLIGHTS

- Malononitrile may be present in Titan.
- The molecules CH_2CN and CN react preferably on the singlet surface.
- Malononitrile formation unlocks possibility of products other than $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{CH}_2$.

GRAPHICAL ABSTRACT

Background from NASA (<https://photojournal.jpl.nasa.gov/catalog/PIA12756>)

ARTICLE INFO

Keywords:

Malononitrile
Electronic structure
Chemical kinetics
Titan's atmosphere

ABSTRACT

A theoretical study of the reactions $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} \longrightarrow \text{HCN} + \text{HCCN}$, $\text{HCN} + \text{HCCN} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$ and $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$ was performed to describe elementary reactions to produce NCCH_2CN . Kinetic properties were obtained for temperatures from 50 K to 300 K employing electronic structure and chemical kinetics methodologies. The barrier heights are $3.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the first reaction, $7.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the second reaction and the third reaction is barrierless. The rate coefficients are, respectively, equal to 1.4×10^{-24} , 1.9×10^{-26} and $7.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ at 100 K and present the order of magnitude of 10^{-16} , 10^{-19} and $10^{-11} \text{ cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ at 300 K.

1. Introduction

The malononitrile molecule (NCCH_2CN) is known for its reactivity properties and versatility. This compound and the products from condensation processes were reviewed by Freeman [1,2] due to its relevance in the biomedical field industry applications. Furthermore, benzylidene malononitriles are cytotoxic against tumors in which numerous derivatives could perform as agents in the chemotherapeutic treatment of cancer [3]. Derivatives based on malononitrile are also acknowledged for their antibacterial and antifungal properties [4]. NCCH_2CN could also be synthesized for agricultural purposes for production of fungicides, pesticides and insecticides [3,5]. Furthermore,

the existence of such molecule in interstellar medium has been investigated [6,7]. Thus, the main goal of this study is to investigate the production of malononitrile in a range of temperature from 50 K to 300 K. Such range was chosen mainly due to the hypothesis of existence of malononitrile in Titan's atmosphere.

Huygens probe, part of the Cassini-Huygens mission by NASA, landed on Titan in 2005 to collect most of the currently available data of its atmosphere and surface [8–10]. Titan experiences an atmospheric pressure of approximately 1.5 bar and has a steady cold weather of 94 K with a minor variation of 3 K accordingly with Saturn's season [11, 12]. Recently the chemistry associated with Titan's atmosphere were

* Corresponding author.

E-mail address: rfkspada@ita.br (R.F.K. Spada).<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140371>

Received 3 November 2022; Received in revised form 6 February 2023; Accepted 8 February 2023

Available online 10 February 2023

0009-2614/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

developed and simulated by Krasnopolsky [8]. Among various proposed reactions, $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} \longrightarrow \text{C}_2\text{N}_2 + \text{CH}_2$ was described with an estimated rate coefficient as the probable main source of production of C_2N_2 species at that atmosphere. Withal, the reactants $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ can also engage in a process of NCCH_2CN production and sufficiently dense environments could stabilize the malononitrile molecule by collision with an inert body to release the energy stored in its vibrational modes due to the reactants association, avoiding its dissociation to produce further products as C_2N_2 and CH_2 . Thereby, the presented study aims to describe two processes able to produce NCCH_2CN . The first process presents two steps,



triggered by the coupling of CH_2CN and CN on the triplet surface (R_a) followed by (R_b) occurring on the singlet surface. The (R_b) step may be reached by an intersystem crossing from triplet to singlet surfaces. The second process happens as a direct radical–radical association,



coupling on the singlet surface.

This set of reactions add information to the discussion about the presence of malononitrile in Titan, that was not observed yet to the best of our knowledge. To evaluate such hypothesis we obtained the thermochemical and kinetic properties for each of the three elementary reactions using reliable approaches. Our results can be employed to improve the knowledge of how the reactions behave in different environments such as astrophysical medium and their feasibility.

2. Methodology

The electronic structure calculations were performed using the ORCA 4.1.2 package [13,14]. The geometries for the stationary points, that is, reactants, products and saddle points (SPs), were optimized employing the MP2/aug-cc-pVDZ [15,16], $\omega\text{B97X}/\text{aug-cc-pVDZ}$ [16,17] and CCSD/aug-cc-pVDZ [16,18] methodologies. The basis sets aug-cc-pVXZ [16] will be referred as aVXZ hereafter. The stationary structures for all reaction paths ((R_a) , (R_b) and (R_c)) are illustrated in Fig. 1. These structures were recognized via frequency analysis and the harmonic frequencies and zero-point energies (ZPE) were obtained. For the MP2 calculations, the perturbation theory was also applied to the core electrons to allow the calculation of analytical harmonic frequencies. To ensure that the expected reactants are connected to the desired products by the saddle points SP_a and SP_b , the intrinsic reaction coordinate (IRC) [19,20] calculation was performed. It is worth noticing that there is no saddle point for path (R_c) connecting the reactants $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ to the final product NCCH_2CN .

From these calculations, the following thermochemical properties were obtained: the classical barrier ($V^\ddagger$) defined as the difference between the electronic energy of the saddle point and the reactants, the vibrationally adiabatic barrier ($\Delta V_a^{G,\ddagger}$) defined as the classical barrier and including the zero point energy for each stationary point ($V^\ddagger + \Delta\text{ZPE}^\ddagger$), electronic energy of the reaction (ΔE) defined as the difference of the electronic energy between the products and reactants, and the enthalpy of the reactions at 0 K (ΔH) calculated similarly to ΔE including the ZPE for the stationary points, that is, $\Delta E + \Delta\text{ZPE}$.

In order to check the reliability of the thermochemical results, the electronic energy were also obtained using a highly correlated method. Single-point calculations employing the CCSD(T)/aVXZ//CCSD/aVDZ (X=T,Q) [16,21] approach were performed and the results were extrapolated to the complete basis set (CBS) limit as implemented in the ORCA package. For this procedure, the SCF (self-consistent field) extrapolation is based on the format proposed by Zhong et al. [22] and the correlation energy extrapolation was calculated using the procedure

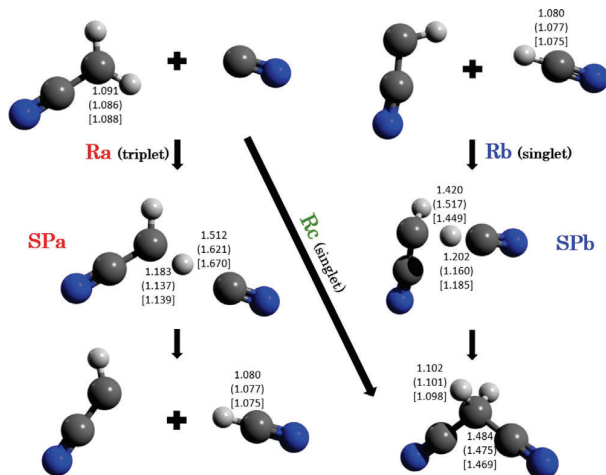


Fig. 1. Reaction path for the reactions $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} \longrightarrow \text{HCN} + \text{HCCN}$, $\text{HCN} + \text{HCCN} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$ and $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$ with selected bond lengths (Å). The first values were obtained with CCSD/aVDZ level of calculation, the second values (between parenthesis) were obtained with MP2/aVDZ and the third values (between brackets) were obtained with $\omega\text{B97X}/\text{aVDZ}$.

from Helgaker et al. [23]. Both extrapolations employed the exponents proposed by Neesse and Valeev [24].

The chemical kinetic calculations for (R_a) and (R_b) were performed using the Pilgrim package [25,26]. The rate coefficients were obtained for the temperature range from 50 K to 300 K employing the transition state theory (TST) [27] and canonical variational theory (CVT) [28] approaches. For (R_a) and (R_b) the required minimum energy path (V_{mep}) and adiabatic energy path (V_a^G) were obtained using the MP2/aVDZ and $\omega\text{B97X}/\text{aVDZ}$ methodologies. Next, the reaction paths were improved using the dual-level approach applying the interpolated single-point energies procedure, known as ISPE [29]. This procedure takes into account two levels of calculation, (i) A less demanding method (low-level) to obtain the properties along the reaction path and (ii) a high-level method to improve the reaction path using results from selected structures. The high-level data were obtained by single-point calculation with the CCSD(T)/CBS method considering the geometries optimized with the same level of theory employed to obtain the V_{mep} .

For (R_c), since there is no saddle point, the V_{mep} was built employing the relaxed scan technique using the $\omega\text{B97X}/\text{aVDZ}$ methodology and a step of 0.005 Å for the C–C bond length. In order to describe the reactants with doublet spin multiplicity coupling in a singlet surface, an unrestricted approach was used for this last calculation. Since (R_c) does not present a well-defined saddle point in the minimum energy path connecting reactants to products, the capture theory was employed to estimate values of the rate coefficients for this elementary reaction. In that context, capture theory [30–34] estimates the rate coefficients and inherently its cross-section based on the long-range potential between the two species to attract and react amongst themselves.

The capture theory considers that in neutral reactions the long-range attractive potential comes from dispersion forces [31]. The rate coefficient arises as the result of the integration of the cross-section over a thermal distribution of collision energies (Maxwell–Boltzmann average). The final resulting expression utilized to estimate the rate coefficients of (R_c) is displayed in Eq. (1),

$$k_{\text{cap}}(T) = \pi \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2C_6}{k_b T} \right)^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right), \quad (1)$$

whereas k_b is the Boltzmann constant, μ is the reduced mass of the system and $\Gamma(x)$ is the Gamma function. The dispersion coefficient C_6 was

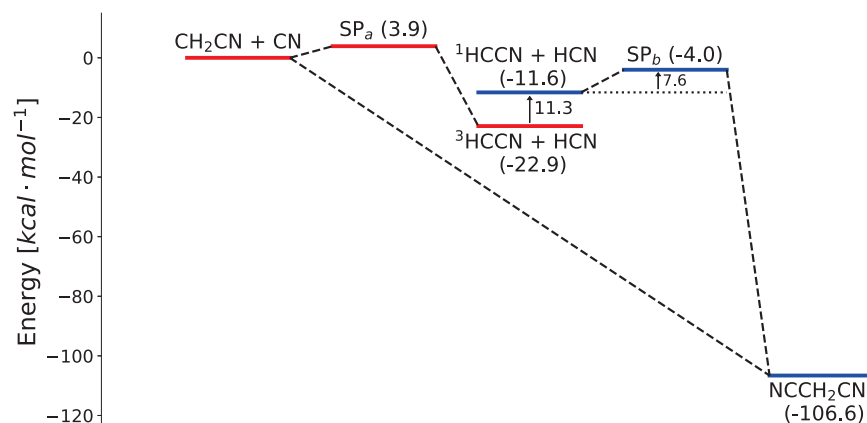


Fig. 2. Adiabatic energy profile displayed in red for (R_a) and in blue for (R_b). The energy difference from ${}^3\text{HCCN} + \text{HCN} \longrightarrow {}^1\text{HCCN} + \text{HCN}$ is also displayed. Energies were calculated with CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ approach and given in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

obtained from a fitting of the potential curve obtained at $\omega\text{B97X/aug-cc-pVDZ}$ level to the approximation of the attractive potential $V_{\text{mep}} = -\frac{C_6}{R^6}$ between two species, in according with the phase space theory [35,36]. The R value in the V_{mep} represents the distance between the mass centers of the two molecules. The capture theory is valid from ultralow ($\approx 5\text{K}$) up to room ($\approx 300\text{K}$) temperatures.

To include non-classical effects along the reaction coordinate for (R_a) and (R_b), the small-curvature tunneling (SCT) [37] approach was employed. The required V_{mep} s for this calculation were obtained considering a displacement between two points equal to $0.001 (\text{amu})^{\frac{1}{2}} a_0$ and the harmonic frequencies were calculated every 10 points. The interval considered in the reactional coordinate for (R_a) was from -7.0 to $1.0 (\text{amu})^{\frac{1}{2}} a_0$ and for (R_b) from -5.0 to $5.0 (\text{amu})^{\frac{1}{2}} a_0$. (R_c) reaction dismiss such corrections given the absence of a barrier in its potential energy surface.

3. Results and discussion

The stationary structures of reaction paths (R_a), (R_b) and (R_c) are displayed in Fig. 1 with some selected bond lengths. The complete set of geometries in Cartesian coordinates are found in the supplementary material (SM) and the full set of harmonic frequencies of reactants, products and saddle points (SPs) obtained with CCSD, MP2 and ωB97X methods are presented in the Table S1 on the SM. Both saddle points have only one imaginary harmonic frequency, $824i \text{ cm}^{-1}$ for SP_a and $893i \text{ cm}^{-1}$ for SP_b at the CCSD level. This mode determine the reaction path connecting reactants to the products through the saddle point and is related to the potential energy curvature around the saddle point in the minimum energy path, and as a consequence related to tunneling effects. To check the connectivity of the reactants to the products by this reaction path, the intrinsic reaction coordinate (IRC) [19,20] calculation was performed. Since the first reactants ($\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$) are both radicals with one unpaired electron, the radical–radical barrierless association on the singlet surface leading to the malononitrile was also investigated (R_c).

Among the methods employed, we consider the data obtained with the CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ approach as our most reliable results. The energy profile obtained using this method for the (R_a), (R_b) and (R_c) reaction paths is presented in Fig. 2. The T_1 diagnostic values obtained from the CCSD(T)/aVQZ//CCSD/aVDZ calculations are found in the SM (Table S2). The adiabatic barrier heights are equal to $3.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for (R_a) and $7.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for (R_b), that presents ${}^1\text{HCCN} + \text{HCN}$ as reactants, and the CCSD method returned $\Delta V_a^{G,\ddagger}$ values equal to 4.3 and $10.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for these reactions. However, the computational effort required to obtain the numerical frequencies make the

subsequent calculations with this method for the minimum energy path (V_{mep}) and adiabatic energy path (V_a^G) not feasible.

In order to obtain a better ratio between quality of the result and computational effort, the MP2 and ωB97X methods were tested. The thermochemical properties obtained from these calculations for stationary points are found in Table 1 for (R_a), (R_b) and (R_c). First considering the reaction coupling on the triplet surface (R_a), the MP2 and ωB97X methods obtained barrier heights equal to 5.1 and $1.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. That is, the barrier height obtained from the MP2/aVDZ calculations differ only by $1.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ from our benchmark calculation. For the following reaction occurring on the singlet surface (R_b), the ωB97X presented the best result for the barrier height ($6.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) if compared to our best value ($6.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), while the result obtained with the MP2 method is equal to $2.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. For both reactions, the MP2/aVDZ methodology returned values for the energy of the reaction (ΔE) $7.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (R_b) and $12.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (R_a) lower than the value obtained employing the CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ methodology. Considering data from Active Thermochemical Tables [38], the enthalpy at 0 K for (R_a) is equal to $-21.7 \pm 0.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, differing by $1.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ from our best result. We could not find information on the literature regarding NCCH_2CN , not allowing similar comparisons for (R_b). Concerning the first reactants coupling on the singlet surface (R_c), the CCSD(T) method attained a value for ΔH equals to $-112.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ and the ωB97X method obtained the closer result to this value ($-114.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Therefore, the MP2 method was employed for the subsequent chemical kinetic calculations for (R_a) while the ωB97X levels seemed appropriate to carry out the calculations for (R_b) and (R_c). Moreover, CCSD(T) single-point calculations were performed considering the optimized structures from the MP2 and ωB97X methods and the results were also extrapolated to the CBS limit (Table 1). The results acquired do not differ from our best values (obtained with CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ) by more than $1.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ΔE in reaction (R_a)). It is worth noticing that the CCSD(T)/CBS approach is believed to return values for the thermochemistry properties within the chemical accuracy of $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Thus, this data set indicates the adiabatic barrier $\Delta V_a^{G,\ddagger}$ values should be between $3.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $5.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for (R_a) and $7.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $8.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for (R_b).

Chemical kinetic calculations for (R_a) and (R_b) were performed with the TST and CVT approaches considering the temperature range from 50 K to 300 K . The required V_{mep} and V_a^G were obtained using the dual-level approach employing the ISPE procedure. The MP2/aVDZ and $\omega\text{B97X/aVDZ}$ were considered as the low-level for (R_a) and (R_b), respectively and the high-level was chosen as the single-point calculations at CCSD(T)/CBS level and considering the geometry optimized with the same method as the low-level for each reaction. To apply the dual-level

Table 1Thermochemical properties for the (R_a), (R_b) and (R_c) reaction paths (in kcal · mol⁻¹) for several methods.

	(R_a)			
	ΔE	ΔH	$V^\ddagger$	$\Delta V_a^{G,\ddagger}$
MP2/aVDZ	-34.4	-37.1	5.1	4.2
ω B97X/aVDZ	-25.4	-26.8	1.3	0.4
CCSD/aVDZ	-20.8	-22.1	6.5	4.3
CCSD(T)/CBS ^a	-21.6	-22.9	6.1	3.9
CCSD(T)/CBS ^b	-20.4	-23.1	5.9	5.1

	(R_b)			
	ΔE	ΔH	$V^\ddagger$	$\Delta V_a^{G,\ddagger}$
MP2/aVDZ	-109.3	-103.3	2.6	3.4
ω B97X/aVDZ	-104.6	-98.1	6.1	7.1
CCSD/aVDZ	-99.1	-92.5	9.1	10.0
CCSD(T)/CBS ^a	-101.5	-95.0	6.8	7.6
CCSD(T)/CBS ^c	-101.4	-94.9	7.0	8.0

	(R_c)	
	ΔE	ΔH
MP2/aVDZ	-142.5	-139.7
ω B97X/aVDZ	-114.1	-108.5
CCSD/aVDZ	-105.4	-100.0
CCSD(T)/CBS ^a	-112.1	-106.6

^aCCSD/aVDZ optimized geometry was considered.^bMP2/aVDZ optimized geometry was considered.^c ω B97X/aVDZ optimized geometry was considered.

approach to improve the V_{mep} , the electronic energy results from the high-level method are usually employed only for the stationary points (reactants, products and saddle-point), but Pilgrim allows the use of the high-level information from other points along the reaction path in order to get as close as possible to a surface calculated using only the high-level method. Thus, in addition to the stationary points, it was employed the high-level data for 6 more points along the reaction path for (R_b). The vibrational modes for reaction (R_a) were projected to internal coordinates, as implemented in the Pilgrim package. The description of these modes for reaction (R_b) were made in Cartesian coordinates. For both reactions, a ground limit was set to the lowest harmonic frequencies to prevent them from becoming imaginary. The resulting V_{mep} and V_a^G are presented in Fig. 3 panels (a) and (b).

The association reaction on the singlet surface of the CH₂CN and CN radicals was investigated considering (R_c). The calculations were carried out with the ω B97X/aVDZ methodology employing a spin unrestricted self-consistent field approach to solve the Kohn–Sham equations to attain the state that the two radicals with one unpaired electron each couples on the singlet surface. In order to obtain a reaction path (Fig. 3 panel (c)), the structure of the malononitrile molecule was first considered (Fig. 3 panel (d)) and the C1–C2 bond length was increased to 6.469 Å. From this initial structure, a relaxed scan calculation was performed in 1000 steps decreasing this distance until it reached the value of 1.469 Å constraining the α value ($\angle$ C3–C1–C2 and $\angle$ C3–C1–N1) to 112.4°. These constraints were applied to make the geometry changes smooth along the relaxed scan procedure and the values were chosen so that the final structure and the optimized one coincides. The resulting path is displayed in Fig. 3 panel (c) and it is worth to note that the energy variation for the points between C1–C2 equals to 6.469 Å and 4.327 Å is less than ± 0.1 kcal · mol⁻¹.

The forward rate coefficients (k_f) for temperatures from 50 K to 300 K for reactions CH₂CN + CN $\rightleftharpoons$ HCN + HCCN (R_a) and HCN + HCCN $\rightleftharpoons$ NCCH₂CN (R_b) are given in Tables 2 and 3, respectively. The reverse rate coefficients (k_r) for these reaction paths are found in Tables S3 and S4. The temperature range 50–300 K was considered to gather information on how the reaction can proceed in low-temperature environments as the Titan's atmosphere. Moreover, the results for the rate coefficients for (R_b) are valid for environments in which the high-pressure limit is valid to allow the collisional stabilization of the

Table 2Forward rate coefficients in cm³ · molecule⁻¹ · s⁻¹ for (R_a) calculated using TST and CVT approaches and the SCT correction for tunneling (CVT/SCT).

	T	TST	CVT	CVT/SCT
k_f	50	6.5×10^{-35}	1.7×10^{-37}	9.8×10^{-33}
	70	1.1×10^{-28}	1.8×10^{-30}	7.1×10^{-29}
	100	5.3×10^{-24}	3.6×10^{-25}	1.4×10^{-24}
	150	2.7×10^{-20}	5.6×10^{-21}	9.2×10^{-21}
	200	2.2×10^{-18}	8.0×10^{-19}	1.0×10^{-18}
	250	3.4×10^{-17}	1.7×10^{-17}	1.9×10^{-17}
	298	2.1×10^{-16}	1.3×10^{-16}	1.3×10^{-16}
	300	2.2×10^{-16}	1.4×10^{-16}	1.4×10^{-16}

Table 3Forward rate coefficients in cm³ · molecule⁻¹ · s⁻¹ for (R_b) calculated using TST and CVT approaches and the SCT correction for tunneling (CVT/SCT).

	T	TST	CVT	CVT/SCT
k_f	50	3.4×10^{-48}	1.5×10^{-48}	1.8×10^{-27}
	70	2.3×10^{-38}	1.3×10^{-38}	2.8×10^{-27}
	100	5.1×10^{-31}	3.5×10^{-31}	1.9×10^{-26}
	150	2.8×10^{-25}	2.2×10^{-25}	5.7×10^{-24}
	200	2.2×10^{-23}	1.8×10^{-22}	6.4×10^{-22}
	250	1.2×10^{-20}	1.0×10^{-20}	2.1×10^{-20}
	298	1.7×10^{-19}	1.4×10^{-19}	2.2×10^{-19}
	300	1.9×10^{-19}	1.6×10^{-19}	2.4×10^{-19}

product. It is well known that TST considers the saddle point of the potential energy surface as the transition state. In order to obtain a better approximation to the transition state, variational effects are considered in the framework of CVT. This approach is carried out minimizing the canonical rate coefficient in order to maximize the Gibbs's free energy along the reaction path. This makes variational corrections always return values of rate coefficients smaller or equal compared to conventional TST results [37,39].

The rate coefficients calculated with CVT and TST approaches differs from each other in 100 K and 300 K by a factor of 0.07 and 0.64 for (R_a) (forward) and 0.69 and 0.84 in (R_b) (forward), respectively. The general analysis for (R_a) indicates that the variational correction decreases the rate coefficient more significantly at low temperatures. There is a relevant contribution from variational effects, correcting the rate coefficients and decreasing its values, being relevant at the whole temperature range considered. At 100 K, the condition found in Titan's atmosphere, the variational theory is relevant to obtain reliable rate coefficients.

In order to include the possibility of the reactants to become products, even without the required energy to thermally cross the transition state, the non-classical corrections were evaluated via the small curvature tunneling (SCT) approach, enabling the CVT/SCT rate coefficient to be obtained. These results are displayed alongside the TST and CVT rate coefficients in Tables 2 and 3 for (R_a) and (R_b), respectively.

In Titan's atmosphere environment, it presents a temperature of approximately 94 K. Therefore, between the considered temperatures, the information gathered related to the 100 K climate is the most relevant to the Titan's environment. Due to the low temperature, the environment molecules present low kinetic energy and, consequently, collision between the reactants may not reach the energy required for thermal crossing the barrier that divides reactants and products. Moreover, at such low temperatures, tunneling effects are usually more relevant in chemical reactions, making the inclusion of these effects advised to attain trustworthy results. The ratio regarding CVT and CVT/SCT data was calculated to compare the relevance of tunneling at different temperatures, and the values obtained for 100 K and 300 K were respectively 0.26 and 1.00 for (R_a) and 1.8×10^{-5} and 0.67 for (R_b). Analyzing the order of magnitude of both reverse rate coefficients, these reactions are negligible at low temperatures but may play a role at high temperatures.

A possible intersystem crossing between the reaction paths (R_a) (triplet) and (R_b) (singlet) was also investigated. For this purpose, the

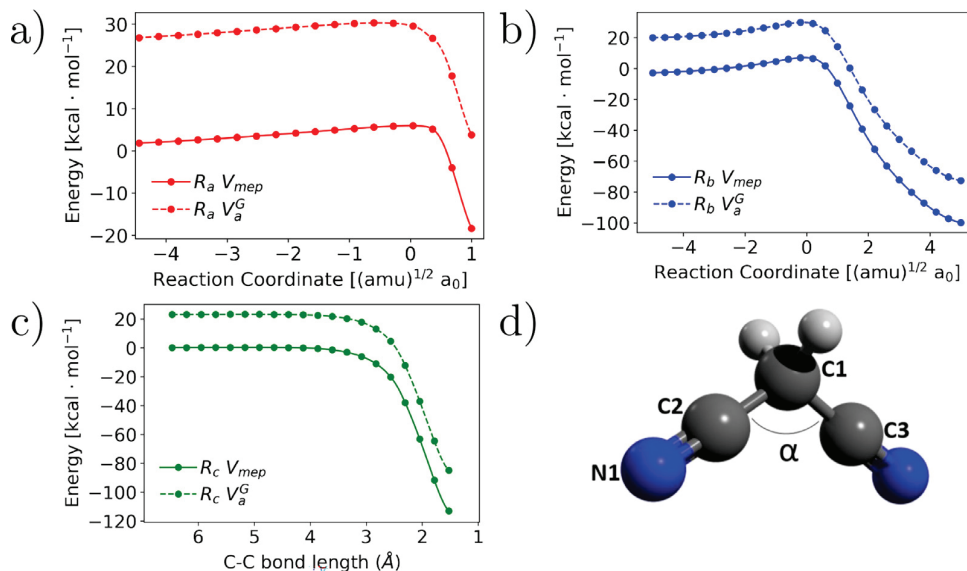


Fig. 3. Panels (a), (b) and (c) display the electronic and adiabatic potential energy curves, V_{mep} and V_a^G , respectively, for (a) (R_a), (b) (R_b) and (c) (R_c) reaction paths. The curves were built using the dual-level approach for (R_a) and (R_b) while (R_c) were calculated using the ω B97X/aVDZ method. Panel d) presents the malononitrile molecule displaying the selected atoms and the α angle used to define the constraints for the relaxed-scan calculations for (R_c).

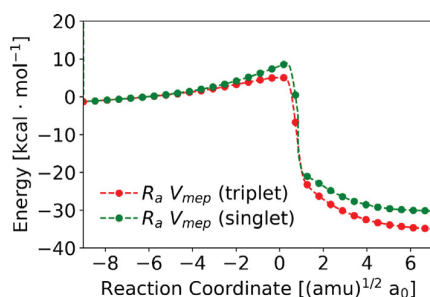


Fig. 4. Singlet and triplet curves calculation with the MP2/aVDZ method and considering the structures from the V_{mep} of (R_a).

structures in the minimum energy path for (R_a) (Fig. 3 panel (a)) were considered for single-point calculations at the singlet spin multiplicity and employing the MP2/aVDZ method. As for reaction (R_c), the spin unrestricted approach was employed to solve the self-consistent field equations to describe the reactants coupling on the singlet surface. The potential energy curves obtained at the MP2/aVDZ level of theory are displayed in Fig. 4.

As one can see, the potential energy curves cross for values of reaction coordinate close to 0.86 and 1.00 ($\text{amu})^{1/2} a_0$, that is, the seam of crossing occurs between the SP_a and the first expected product $^3\text{HCCN} + \text{HCN}$, making the intersystem crossing possible and connecting both reactions (R_a) and (R_b).

The capture theory was applied to obtain the rate coefficients for (R_c) due to its barrierless nature. The V_{mep} and V_a^G employed for this calculation are presented in Fig. 3 panel (c). These curves were fitted to an attractive potential proportional to R^{-6} , in accordance to the phase space theory model, [35,36] to obtain the dispersion coefficient C_6 . The fit returned an estimated value for the dispersion coefficient of approximately $5.7 \times 10^4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^6$. This value allows the use of Eq. (1) to obtain the rate coefficients presented in Table 4.

The rate coefficients for (R_c) are significantly higher than the ones found for (R_a) and (R_b) as expected. Therefore the production of Malononitrile molecule is more feasible when the reaction of CH_2CN

Table 4

Forward rate coefficients ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) for (R_c) calculated through capture theory.

	T	k_{cap}
k_f	50	7.0×10^{-11}
	70	7.5×10^{-11}
	100	7.9×10^{-11}
	150	8.5×10^{-11}
	200	8.9×10^{-11}
	250	9.2×10^{-11}
	300	9.5×10^{-11}

and CN molecules proceed on the singlet surface. The ratio between (R_c) and (R_a) at 100 K and 300 K are of the order of magnitude of 10^{13} and 10^5 , respectively.

Our investigation was also inspired by the work of Krasnopolsky about the modeling of Titan's atmosphere [8]. In that work, the reaction between the reactants $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ leads directly to $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{CH}_2$ as products. The present rate coefficients can be applied to describe the consumption of the reactants and, in this context, a direct comparison between the calculated results for (R_a) and (R_c) and the values considered in that work can be carried out. The rate coefficient considered by Krasnopolsky is assumed to be constant, equal to $5.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, regardless of temperature conditions. For 70 K and 100 K, temperature values consistent with Titan's environment, the present work achieved results equal to $7.1 \times 10^{-29} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (70 K) and $1.4 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (100 K) for the reaction occurring on the triplet surface (R_a) and $7.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (70 K) and $7.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (100 K) for the singlet surface (R_c). This data indicates that the formation of $\text{HCN} + \text{HCCN}$ via (R_a) may be a minor process at low temperatures, but given the production of these species, an intersystem crossing from the triplet surface to the singlet one may allow the reaction to proceed via (R_b) that presents a rate coefficient equal to $1.9 \times 10^{-26} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (100 K). Moreover, the rate coefficients for (R_c) range from $7.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at 50 K to $9.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at 300 K, an almost constant value within the temperature interval, agreeing with the assumption by Krasnopolsky [8], while the rate coefficients for (R_a) and (R_b) increase significantly within this same temperature range, by 17 orders of magnitude for (R_a) and 8 orders of magnitude for (R_b).

Given the discussion above, the formation of NCCH_2CN is certainly not negligible. We do not rule out the possibility that (R_c) is an elementary step for the formation of the $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{CH}_2$ products. However, It is worth noticing that the atmospheric pressure of Titan (~ 1.5 bar) may allow for collisional stabilization of the NCCH_2CN complex, suggesting its presence in Titan. In this context, this reaction should be included in mechanisms to simulate that atmosphere. Furthermore, at low pressure and given the exothermicity of (R_c), the system holds enough energy and the reaction may proceed with the NCCH_2CN dissociation to other products. Therefore, the inclusion of studied reactions to the mechanism unlocks new possibilities for the products others than the $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{CH}_2$.

4. Conclusion

The relevance and applicability of malononitrile in multiple fields inspired us to pursue for further details in its production. In that sense, the description of more than one way to synthesize such suitable molecule has been explored. Therefore, the properties of elementary reactions presenting $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ as reactants were investigated via electronic structure and chemical kinetics calculations. Among the less demanding methods to attain stable structures and the required properties along the reaction path, the most reliable results were achieved using the MP2/aug-cc-pVDZ level for (R_a) and $\omega\text{B97X/aug-cc-pVDZ}$ level for (R_b) and (R_c). Next, the energetic properties were improved employing the CCSD(T)/CBS approach. The rate coefficients were calculated for (R_a) and (R_b) employing the variational transition state theory including tunneling effects and for (R_c) using the capture theory framework. Among the known relevance of NCCH_2CN , its existence in interstellar medium were also noticed. From our data we could estimate feasibility of (R_a), (R_b) and (R_c) in Titan's environment.

The mechanism considered by Krasnopolsky [8] employed an assumed rate coefficient for the $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ reaction. In this context, our results can be used to improve the mechanism to describe Titan's atmosphere. Our results indicate that the direct production of the NCCH_2CN molecule on the singlet surface is the main reaction path. We do not discard a scenario where we have studied an elementary reaction in a process presenting more than one step to produce the $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{CH}_2$ products. However, there is a possibility of the malononitrile product to be collisional stabilized and may be detected in Titan's atmosphere. The $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ reaction may present the $\text{HCN} + \text{HCCN}$ molecules as products when it occurs on the triplet surface, but this is probably a minor process. Krasnopolsky [8] assumed a rate coefficient equals to $5.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ constant with temperature. For 100 K, the temperature similar to the one found in Titan, our calculation resulted in a rate coefficient equals to $7.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for the reaction on the singlet surface (R_c) and $1.4 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for the triplet surface (R_a).

Furthermore, the possibility of an intersystem crossing was considered by the system exchange from the triplet spin multiplicity state to a singlet one believed to take course while the products are being formed in reaction (R_a). Whenever this process occur, there is a new reaction with the new reactants $\text{HCN} + \text{HCCN}$ in the singlet surface leading to the malononitrile molecule as final product.

In conclusion, the thermochemistry and kinetics of $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} \longrightarrow \text{HCN} + {}^3\text{HCCN}$, $\text{HCN} + {}^1\text{HCCN} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$ and $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$ reactions may present important roles involving the mechanism presenting the CH_2CN and CN molecules.

CRedit authorship contribution statement

Isabela S. Vieira: Formal Analysis, Investigation, Software, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Paulo T.C. Freire:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing – review & editing. **Rene F.K. Spada:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Resources, Writing – review & editing, Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the financial support from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) grant number 2019/07671-4, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) grant numbers 407760/2018-0, 307846/2021-0, 143313/2020-7 and 405562/2022-5. The authors also thank Lab-CCAM from ITA for computational resources.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140371>.

References

- [1] F. Freeman, Chemistry of malononitrile, *Chem. Rev.* 69 (5) (1969) 591–624.
- [2] F. Freeman, Properties and reactions of ylidenemalononitriles, *Chem. Rev.* 80 (4) (1980) 329–350.
- [3] G. Jones, CS and its chemical relatives, *Nature* 235 (5336) (1972) 257–261.
- [4] S. Mubeen, A. Rauf, H. Ullah, A.M. Qureshi, G.S. Hussain, F. Khan, Synthesis and biological evaluation of malononitrile-based sulfonamide analogs, *Russ. J. Org. Chem.* 57 (10) (2021) 1694–1699.
- [5] C.S. Subramaniam, Z. Wang, Process for the production of malononitrile, 2002, (U.S. Patent 6, 353, 126 B1, 2002).
- [6] M. Cordiner, S. Charnley, Z. Kisiel, B. McGuire, Y.-J. Kuan, Deep K-band observations of TMC-1 with the green bank telescope: Detection of HC_3O , nondetection of HC_{11}N , and a search for new organic molecules, *Astrophys. J.* 850 (2) (2017) 187.
- [7] R.A. Motiyenko, I. Armieieva, L. Margulès, E. Alekseev, J.-C. Guillemin, Rotational spectroscopy of malononitrile and its corresponding monoisocyanide isomer, isocyanacetoneitrile, *Astron. Astrophys.* 623 (2019) A162.
- [8] V.A. Krasnopolsky, A photochemical model of Titan's atmosphere and ionosphere, *Icarus* 201–256 (1) (2009) 226.
- [9] R.H. Brown, J.-P. Lebreton, J.H. Waite, Titan from Cassini-Huygens, Springer, 2009.
- [10] A. Coustenis, F.W. Taylor, Titan: Exploring an Earthlike World, Vol. 4, World Scientific, 2008.
- [11] S.M. Hörst, Titan's atmosphere and climate, *J. Geophys. Res.-Planet.* 122 (3) (2017) 432–482.
- [12] D. Jennings, V. Cottini, C. Nixon, R. Achterberg, F. Flasar, V. Kunde, P. Romani, R. Samuelson, A. Mamoutkine, N. Gorius, et al., Surface temperatures on titan during northern winter and spring, *Astrophys. J. Lett.* 816 (1) (2016) L17.
- [13] F. Neese, The ORCA program system, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2 (1) (2012) 73–78, <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.1327>.
- [14] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 8 (1) (2017) e1327, <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.1327>.
- [15] C. Möller, M.S. Plesset, Note on an approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.* 46 (7) (1934) 618.
- [16] T.H. Dunning Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.* 90 (2) (1989) 1007–1023.
- [17] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals, *J. Chem. Phys.* 128 (8) (2008) 084106.
- [18] H.G. Kümmer, A biography of the coupled cluster method, *Internat. J. Modern Phys. B* 17 (28) (2003) 5311–5325.
- [19] C. Dykstra, G. Frenking, K. Kim, G. Scuseria, Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years, Elsevier, 2011.
- [20] K. Fukui, The path of chemical reactions—the IRC approach, *Acc. Chem. Res.* 14 (12) (1981) 363–368.
- [21] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories, *Chem. Phys. Lett.* 157 (6) (1989) 479–483.

- [22] S. Zhong, E.C. Barnes, G.A. Petersson, Uniformly convergent n -tuple- ζ augmented polarized (nZaP) basis sets for complete basis set extrapolations. I. Self-consistent field energies, *J. Chem. Phys.* 129 (18) (2008) 184116.
- [23] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, Basis-set convergence of correlated calculations on water, *J. Chem. Phys.* 106 (23) (1997) 9639–9646.
- [24] F. Neese, E.F. Valeev, Revisiting the atomic natural orbital approach for basis sets: Robust systematic basis sets for explicitly correlated and conventional correlated ab initio methods? *J. Chem. Theory Comput.* 7 (1) (2011) 33–43.
- [25] D. Ferro-Costas, D. Truhlar, A. Fernández-Ramos, Pilgrim - Version 2021.5, University of Minnesota, Minneapolis and Universidade de Santiago de Compostela, Spain, 2021, <https://github.com/cathedralpkg/Pilgrim>.
- [26] D. Ferro-Costas, D.G. Truhlar, A. Fernández-Ramos, Pilgrim: A thermal rate constant calculator and a chemical kinetics simulator, *Comput. Phys. Comm.* 256 (2020) 107457.
- [27] M.G. Evans, M. Polanyi, Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution, *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 875–894.
- [28] D.G. Truhlar, B.C. Garrett, Variational transition state theory, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 35 (1) (1984) 159–189.
- [29] Y.-Y. Chuang, J.C. Corchado, D.G. Truhlar, Mapped interpolation scheme for single-point energy corrections in reaction rate calculations and a critical evaluation of dual-level reaction path dynamics methods, *J. Phys. Chem. A* 103 (8) (1999) 1140–1149.
- [30] D. Clary, Fast chemical reactions: Theory challenges experiment, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1) (1990) 61–90.
- [31] I.W. Smith, Reactions at very low temperatures: gas kinetics at a new frontier, *Angew. Chem. Int. Edn* 45 (18) (2006) 2842–2861.
- [32] T. Stoecklin, C. Dateo, D. Clary, Rate constant calculations on fast diatom–diatom reactions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (11) (1991) 1667–1679.
- [33] M. Ramillon, R. McCarroll, Adiabatic capture models for fast chemical reactions, *J. Chem. Phys.* 101 (10) (1994) 8697–8699.
- [34] A. Beghin, T. Stoecklin, The effect of middle range forces on the rate constant of a fast chemical reaction within adiabatic capture theory, *Chem. Phys.* 215 (2) (1997) 261–270.
- [35] J.G. de la Concepción, C. Puzzarini, V. Barone, I. Jiménez-Serra, O. Roncero, Formation of phosphorus monoxide (PO) in the interstellar medium: Insights from quantum-chemical and kinetic calculations, *Astrophys. J.* 922 (2) (2021) 169.
- [36] P. Pechukas, J.C. Light, On detailed balancing and statistical theories of chemical kinetics, *J. Chem. Phys.* 42 (9) (1965) 3281–3291.
- [37] B.C. Garrett, D.G. Truhlar, Variational transition state theory, in: *Theory and Applications of Computational Chemistry*, Elsevier, 2005, pp. 67–87.
- [38] B. Ruscic, R.E. Pinzon, M.L. Morton, G. von Laszewski, S.J. Bittner, S.G. Nijssure, K.A. Amin, M. Minkoff, A.F. Wagner, Introduction to active thermochemical tables: Several “key” enthalpies of formation revisited, *J. Phys. Chem. A* 108 (45) (2004) 9979–9997.
- [39] J.L. Bao, D.G. Truhlar, Variational transition state theory: theoretical framework and recent developments, *Chem. Soc. Rev.* 46 (24) (2017) 7548–7596.

4.3 Thermochemical and kinetics investigation of elementary reactions to produce acetonitrile (CH_3CN) in Titan's atmosphere

A atmosfera de Titã, o maior satélite de Saturno, é um ambiente químico fascinante e complexo, como já vimos nos trabalhos anteriormente produzidos. Compostos orgânicos como o metano (CH_4) e o etano (C_2H_6) estão presentes em quantidades significativas, assim, a produção de acetonitrila (CH_3CN) é um processo relevante para entender a química dessa atmosfera. No entanto, a produção do composto proposto é um processo que envolve reações químicas ainda não investigadas na literatura. Foram utilizadas simulações de reações químicas para avaliar a energia e a velocidade de reação para reações químicas envolvendo compostos presentes na atmosfera de Titã. Consideramos a reação entre CH_2CN e H , e CH_3CH_2 e N para compreender as reações elementares que levam à produção de acetonitrila na atmosfera de Titã (R_1 , R_2 , R_3 e R_4).

A reação mais provável de produzir acetonitrila na atmosfera de Titã é a reação de um passo apenas R_1 , com coeficiente de velocidade de reação da ordem de $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, quase que independentemente da temperatura em que a reação ocorre. Esse resultado traz percepções mais acuradas sobre a velocidade de ocorrência dessa reação, diferentemente do que havia sido estimado pela literatura anteriormente. Os resultados sugerem também que a produção de CH_3CN pode ser influenciada pela concentração dos respectivos reagentes na atmosfera de Titã.

Em específico, os resultados deste artigo fornecem uma visão detalhada das reações elementares que levam à produção de acetonitrila na maior lua de Saturno e têm implicações importantes para a astrobiologia e a compreensão da química desse ambiente.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Research paper



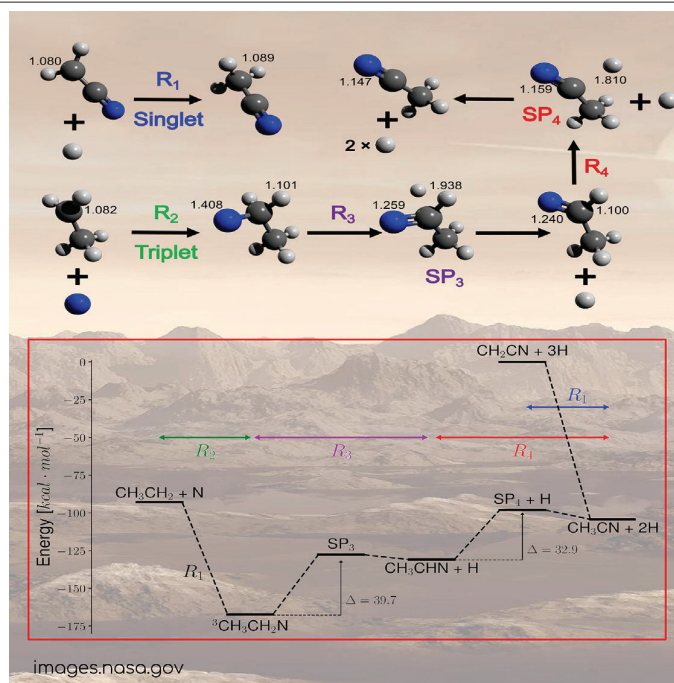
Thermochemical and kinetics investigation of elementary reactions to produce acetonitrile (CH_3CN) in Titan's atmosphere

Isabela S. Vieira ^a, Lineide A. Lima ^a, Paulo T.C. Freire ^b, Rene F.K. Spada ^{a,c,*}^a Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 12228-900, SP, Brazil^b Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60440-900, Fortaleza, CE, Brazil^c Laboratório de Computação Científica Avançada e Modelamento (Lab-CCAM), Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 12228-900, SP, Brazil

HIGHLIGHTS

- Acetonitrile may be formed in Titan from already detected molecules.
- The hydrogen addition to the CH_2CN molecule occurs with no barrier.
- The SPs for the $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N}$ reaction present lower energies than the reactants.
- These reactions are feasible in Titan's atmosphere given the obtained properties.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Acetonitrile
Electronic structure
Chemical kinetics
Titans atmosphere

ABSTRACT

A theoretical investigation employing reliable methodologies was conducted to determine the properties for the elementary reactions $\text{CH}_2\text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHN} + \text{H}$ and $\text{CH}_3\text{CHN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$. These reactions were considered to describe two potential pathways to produce CH_3CN in Titan's atmosphere. The first two reactions presented no well-defined transition state and exoergicities equal to 95.3 and 69.9 kcal mol^{-1} while the calculated barriers for the last two reactions were

* Corresponding author at: Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 12228-900, SP, Brazil.

E-mail address: rffkspada@ita.br (R.F.K. Spada).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2025.142087>

Received 26 November 2024; Received in revised form 3 April 2025; Accepted 5 April 2025

Available online 25 April 2025

0009-2614/© 2025 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

33.6 and 27.9 kcal mol⁻¹. Kinetic properties were determined for the temperature range of 70 K to 300 K. The obtained rate coefficients at 100 K were 3.3×10^{-9} and 5.2×10^{-9} cm³ · molecule⁻¹ · s⁻¹ for the barrierless reactions and 7.8×10^{-58} and 1.7×10^{-42} s⁻¹ for the following reactions.

1. Introduction

Titan offers one of the most intriguing environments in the Solar System, largely due to its atmosphere's condition. With surface temperature around 94 K and reaching 200 K at an altitude of 400 km, Titan possesses a dense atmosphere with a pressure of approximately 1.5 bar, allowing the existence of solid water [1] and even the possibility of a liquid ocean beneath its ice shell [2]. These factors make Titan one of the most potentially hospitable environments within our Solar System.

The majority of the information collected about Titan originates from the Cassini–Huygens mission, with significant findings reported in the works by Flasar et al. [3], Elachi et al. [4], Shemansky et al. [5], along with other studies in the same special edition of *Science Journal* named “Cassini Reveals Titan” [6]. Previous contributions from Voyager 1 combined with ground-based observatories were also relevant in shaping our current knowledge. For analyses of Voyager 1 data, readers may consult the works from Stone and Miner [7], Tyler et al. [8] and Lindal et al. [9], while Eshleman et al. [10] and Edelson et al. [11] provided details about the instrumentation used.

These investigations indicated the existence of lakes and other liquid bodies composed of ethane and methane. This environment allows the formation of clouds and rain, and its low gravity ($g \approx 1.35$ m/s²) and the density of the atmosphere favors the interesting phenomenon of liquid droplets floating on the surface of these liquid bodies [12].

Titan's atmosphere is mainly composed by nitrogen (95%), with about 5% of methane and trace amounts of other carbon compounds [13]. The interaction between these compounds and sunlight can lead to the production of a diverse range of complex organic species [14–16], making it a significant focus in the study of environment conditions conducive to life beyond Earth. Titan's environment, with its dense N₂ atmosphere, indicates similarities to Earth [1], further increasing the interest in research on nitrogen-based reactions within this atmosphere, as performed by Balucani et al. [17], Vanuzzo et al. [18, 19], Pearce et al. [20], among others. Thus, investigating the properties and evolution of such environments could give us information into the evolutionary processes of atmospheres like found on Earth.

A photochemical model proposed by Krasnopolsky [21] suggested 415 reactions to simulate Titan's atmosphere. Our work aims to contribute to this kind of modeling by providing data for proposed chemical reactions that have not yet been fully described. Previous works have focused on investigating reactions involving CH₂CN and CN as reactants leading to the formation of the malononitrile molecule in this same Saturn's moon [22,23].

In this context, one can assume that the CH₂CN molecule could produce acetonitrile (CH₃CN) through the addition of a hydrogen atom. Given that Titan's atmosphere conditions are known to favor the production of nitriles [16,24], including acetonitrile (CH₃CN) [25] and that Krasnopolsky [21] added this reaction as part of Titan's photochemical model assuming a value for its rate coefficient, we investigated in details the production of acetonitrile in its ground state by the following elementary reaction,



Furthermore, Krasnopolsky [21] also suggested the production of CH₃CN through the reaction of CH₃CH₂ and a nitrogen atom, also assuming a value for its rate coefficient. However, we were unable to identify a direct reaction forming acetonitrile from these reactants. Consequently, we proposed three sequential elementary reactions to produce CH₃CN in its ground state as follows



At last, the production of acetonitrile may takes place via other reaction paths, being the C₂H₄ + N(²D) → CH₃CN + H suggested as one of the dominants in the upper atmosphere [26]. The rate coefficients for this path has already been measured by Sato et al. [27] and employed in the mechanism proposed by Krasnopolsky [21].

Since both reactions, (R₁) and (R₂)–(R₄), only present estimated values for the rate coefficients in the work by Krasnopolsky [21], our work offer a theoretical investigation and provide relevant thermochemical and kinetic properties regarding these four elementary reactions. We believe that our investigation will contribute to the knowledge about Titan's atmosphere.

2. Methodology

The ORCA 5.0 package [28] was employed for electronic structure calculations and the Pilgrim package [29] was used for the chemical kinetic calculations. The structure of the stationary points (reactants, products and saddle points) were optimized using the MP2/def2-TZVP, ωB97X/def2-TZVP, ωB97X-D3/def2-TZVP, ωB97X/def2-SVP and ωB97X-D3/def2-SVP methodologies. For the MP2 method, the perturbation theory was also applied to the core electrons. The values of the harmonic vibrational frequencies and zero-point energies (ZPE) were collected and the stable structures were recognized through frequency analysis, that is, minimum points (reactants and products) present all real frequencies and the saddle points present only one imaginary frequency. For (R₁) and (R₂), we were able to obtain reaction paths that do not present a saddle point on their potential energy curve. Considering (R₃) and (R₄), the intrinsic reaction coordinate (IRC) calculation was carried out to ensure that the reactants are connected to the desired products by SP₃ and SP₄ saddle points.

From these electronic structure calculations we obtained the thermochemical properties by gathering the electronic and zero-point energies of each stable structure. The calculated properties were the electronic energy of the reactions (ΔE) defined as the electronic energy difference between products and reactants, the enthalpy of reactions at 0 K (ΔH) given similarly as ΔE but with the inclusion of the ZPE contribution ($\Delta E + \Delta ZPE$), the classical barrier ($V^\ddagger$) defined as the electronic energy difference between the saddle point and the reactants, and finally, the adiabatic barrier ($\Delta V_a^{G,\ddagger}$) defined similarly as the classical barrier with the inclusion of the zero point energy for each stationary point ($V^\ddagger + \Delta ZPE^\ddagger$).

To verify the reliability of the acquired results, we made use of single-point calculations employing the coupled cluster theory with single, double and connected triple excitations, specifically the CCSD(T)/aVXZ//ωB97X-D3/def2-TZVP methodology, in which aVXZ stands for the aug-cc-pVXZ basis set (X=T,Q). This allowed the results to be extrapolated towards the complete basis set limit as implemented in the ORCA package. The SCF (self-consistent field) extrapolation is based on the procedure proposed by Zhong et al. [30] and the correlation energy extrapolation was calculated using the approach introduced by Helgaker et al. [31]. Both extrapolations used the exponents proposed by Neese and Valeev [32]. Furthermore, to check whether the DFT optimized structures are reliable for quantitative purpose and to determine if the potential influence of relativistic effects may play a significant role in the thermochemical properties, we also optimized the geometries for the stable structures using the CCSD/aug-cc-pVDZ method and next performed CCSD(T) single point calculations

using the Douglas–Kroll–Hess Hamiltonian to include scalar relativistic effects. The aug-cc-pVYZ-DK (Y=T,Q) basis sets were employed and the energies were extrapolated to the complete basis set limit using the procedure proposed by Halkier et al. [33]. This approach is denoted as DKH-CCSD(T)/CBS.

Considering the CCSD(T)/aVQZ// ω B97X-D3/def2-tzvp calculations, the T_1 diagnostic [34] values were also gathered to estimate the quality of the CCSD(T) calculations. Results for singlet spin multiplicity species with T_1 diagnostic values below 0.02 are considered reliable, while the results obtained for open-shell systems are considered trustworthy if the T_1 diagnostic values is up to 0.044.[34,35]. As an additional means to assess whether the results obtained by the CCSD(T) method are reliable, the M -diagnostic was also calculated following the approach proposed by Tishchenko et al. [36]. According to that work, the multiconfigurational character is small for M values smaller than 0.05, modest for M values between 0.05 and 0.10, and large for M values larger than 0.10. For this purpose, CASSCF calculations were performed using the COLUMBUS package version 7.0 [37], wherein the electrons in the 1s and 2s orbitals of the carbon and nitrogen atoms were kept doubly occupied in each system. Consequently, the (12,12) active space was considered for $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ and SP_3 , (11,11) for CH_3CHN and SP_4 , (10,10) for CH_3CN , and (9,9) for CH_2CN and CH_3CH_2 .

The minimum energy path (V_{mep}) for the first two reactions (R_1) and (R_2) was calculated using the relaxed scan procedure with the ω B97X-D3/def2-TZVP methodology considering 500 and 1000 steps to vary the C–H and C–N bond lengths, respectively. To solve the SCF equations, the unrestricted approach was employed to allow the reactants to couple on the desired surface, singlet surface for (R_1) and triplet surface for (R_2). The adiabatic energy path (V_a^G) for these two reactions was obtained adding the zero-point energy for the resulting structures to the V_{mep} .

The rate coefficients for these reactions were estimated via capture theory, since they do not present a saddle-point along the V_{mep} . Capture theory considers that the attraction between two neutral molecules primarily arises from dispersion forces and integrating the cross-section over a thermal distribution of collision energies (Maxwell–Boltzmann average) results in the rate coefficient as a function of the temperature. The final capture theory rate coefficient is calculated as

$$k(T) = \pi \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2C_6}{k_b T} \right)^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \quad (1)$$

in which k_b is the Boltzmann constant, $\Gamma(x)$ is the Gamma function and μ is the reduced mass of the system. The theory remains valid from ultra-low up to room temperatures (~ 300 K) and serves as an essential tool for describing reactions in interstellar media. Finally, the dispersion coefficient, denoted as C_6 , was estimated by fitting the minimum energy path calculated using the ω B97X-D3/def2-TZVP methodology to the attractive potential $V_{\text{mep}} = -\frac{C_6}{R^6}$ [38–42], common to barrier-free reactions between neutral species, in which R is the distance between the center of mass of both species in the minimum energy path. An alternative to capture theory is the transition state theory with variational reaction coordinates [43]. However, this method requires the calculation of a portion of the surface for the integral to derive the reactive flux. This step of the calculation can become computationally very expensive and complex, making it challenging to analyze whether the results are physically meaningful. Therefore, we prefer the calculation via capture theory, as it allows to appreciate the details of the minimum energy path and its adequacy in yielding reliable results.

For (R_3) and (R_4), the V_{mep} and V_a^G were built using the dual-level methodology, applying the interpolated single-point energies (ISPE) procedure [44]. This approach makes use of two levels of methodologies, a low-level to obtain the thermochemical properties and the electronic and zero-point energies along the reaction path, and a high-level to improve the electronic properties of selected structures.

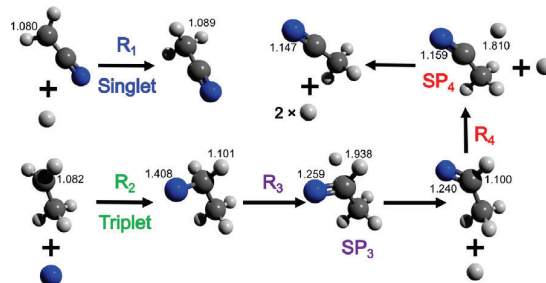


Fig. 1. Reaction paths (R_1), (R_2), (R_3) and (R_4) with selected bond lengths obtained from optimizations carried out with ω B97X-D3/def2-TZVP.

The ω B97X-D3/def2-TZVP methodology was considered as the low-level and these paths were improved with the high-level information from the CCSD(T)/CBS approach using the geometries optimized with the ω B97X-D3/def2-TZVP method. The Pilgrim package [29] was employed to carry out the dual-level procedure with the low-level curves necessary for these calculations obtained considering the range in the reaction coordinate for (R_3) from -5.00 to 4.55 ($\text{amu}^{\frac{1}{2}}\text{a}_0$) while for (R_4) the range was from -4.00 to 5.00 ($\text{amu}^{\frac{1}{2}}\text{a}_0$). Since Pilgrim allows the use of high-level data from more structures along the reaction path, properties from six additional structures, besides the stable points, were considered to enhance the V_{mep} and V_a^G .

For these reactions, the transition state theory (TST) [45] was employed to calculate rate coefficients over a temperature range from 70 K to 300 K. This method considers the saddle-point as the transition state. To enhance the results, variational effects were considered to maximize the Gibbs free energy along the reaction path for each temperature and locate better approximations for the transition state than the saddle-point. In this work, the canonical variational theory (CVT) was used to apply the variational TST method [46].

We considered a temperature range from 70 to 300 K, as the focus of this work is on Titan's atmosphere, where the typical temperature for this environment is around 94 K. For this temperature it is important to take into account non-classical effects along the reaction coordinate for (R_3) and (R_4). For this purpose, the Small-Curvature Tunneling (SCT) [47] approach was employed.

3. Results

All stationary points for the four reactions (R_1)–(R_4) are illustrated in Fig. 1. The harmonic frequencies of the structures are provided in Table 1 while the complete set of optimized geometries are presented in the Supplementary Material. The saddle points of (R_3) and (R_4) each exhibit a single imaginary frequency equal to $834i$ cm^{-1} and $972i$ cm^{-1} , respectively, as determined using ω B97X-D3/def2-TZVP. These vibrational modes define the reaction paths connecting the reactants and products and are associated with the curvature of the minimum energy path curve near the saddle points and, consequently are related to the tunneling effect. The connectivity between reactants and products of (R_3) and (R_4) through the saddle points was properly confirmed employing intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations.

The T_1 diagnostic values obtained from the CCSD(T)/aVQZ// ω B97X-D3/def2-TZVP calculations are also presented in Table 1. As previously noted, single-reference methods may be considered appropriate if the T_1 diagnostic value is below 0.02 for closed shell systems and 0.044 for open-shell systems, with all values in this study falling below these limits established in the literature [34,35]. Since the T_1 diagnostic is a first indicator for the requirement of multiconfigurational methods, we further assessed the multiconfigurational character by computing the M -diagnostic from CASSCF calculations. The results are also listed in Table 1, along with the active space considered for

Table 1

Harmonic frequencies (in cm^{-1}) for the structures in (R_1)–(R_4) calculated with ω B97X-D3/def2-TZVP, T_1 and M diagnostic values, and the active space employed for the CASSCF calculation to obtain the M diagnostic.

Structure																T_1	M	CAS			
CH ₂ CN	392	440	675	1040	1059	1452	2174	3195	3306							0.034	0.061	(9,9)			
CH ₃ CN	388	389	952	1061	1063	1415	1476	1477	2411	3083	3168	3170							0.012	0.056	(10,10)
CH ₃ CH ₂	12	472	807	980	1081	1193	1401	1467	1480	1485	2997	3081	3127	3172	3274				0.011	0.021	(9,9)
CH ₃ CH ₂ N	202	386	768	917	1037	1037	1096	1245	1320	1406	1441	1489	1504	2975	3011	3072	3152	3157	0.015	0.022	(12,12)
CH ₃ CHN	159	434	751	924	1066	1075	1255	1395	1476	1484	1770	3009	3071	3143	3177				0.032	0.074	(11,11)
SP ₃	834i	157	396	432	457	830	925	1058	1072	1244	1399	1475	1489	1637	3025	3076	3152	3179	0.034	0.085	(12,12)
SP ₄	972i	162	424	464	568	933	1053	1069	1408	1472	1479	2265	3086	3172	3176				0.032	0.062	(11,11)

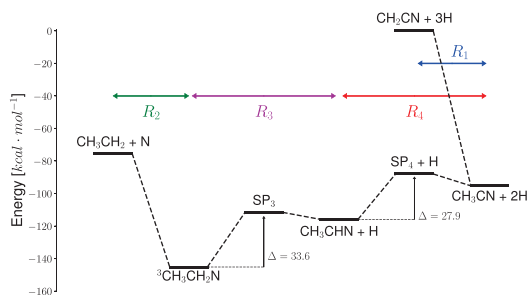


Fig. 2. Adiabatic energy profile for reaction paths (R_1) to (R_4) obtained using the CCSD(T)/CBS// ω B97X-D3/def2-TZVP calculated energies and the ω B97X-D3/def2-TZVP zero-point energies.

each calculation. The highest M value was obtained for SP_3 (0.085), indicating only a modest multiconfigurational character for this system [36]. These facts indicate that the single-reference coupled cluster theory can lead to reliable results.

We consider as our most reliable values the data obtained with the CCSD(T)/CBS// ω B97X-D3/def2-TZVP methodology, where the basis set extrapolation was performed using the aVTZ and aVQZ basis sets. Gathering these results, the energy profile for reactions (R_1), (R_2), (R_3) and (R_4) is presented in Fig. 2 and the results for the thermochemical properties are listed in Table 2.

Firstly, considering (R_1) occurring on the singlet surface, the addition reaction of the CH_2CN and H radicals proceeds with no saddle point along the minimum energy path, leading directly to the CH_3CN molecule in its ground state, with an exoergicity equal to 95.3 kcal mol^{-1} . It is worthy noticing the importance of a third body (represented as M in (R_1)) to cause a collision and dissipate this acquired energy; otherwise, the molecule would still retain enough energy to undergo decomposition via the reverse path. We consider that this third body arises from Titan's dense atmosphere.

Turning the focus to the three consecutive reaction paths (R_2), (R_3) and (R_4), the initial addition reaction occurring on the triplet surface also presents no saddle point along the minim energy path. Our best calculations predict a ΔH equal to $-69.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ for this step. Subsequently, this energy stored in the system may be used to overcome the barriers for reactions (R_3) and (R_4) with heights equal to 33.6 and 27.9 kcal mol^{-1} , respectively, relative to their reactants. That is, the 69.9 kcal mol^{-1} stored in the system due to (R_2) can enable the system to make the thermal crossing above the total barrier of 56.3 kcal mol^{-1} , yielding acetonitrile in its ground state.

Comparing our results with well established values from the data in Active Thermochemical Tables (ATcT) [48], the calculated enthalpies at 0 K (ΔH) of the reactions (R_1), (R_2), (R_3) and (R_4) are equal to -95.3 , -69.9 , 29.4 and $20.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively, and in the data set from ATcT, these values are, respectively, $-95.2 (\pm 0.1)$, $-70.8 (\pm 0.5)$, $28.6 (\pm 0.5)$ and $20.9 (\pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$. Considering the reported uncertainties, our calculations differ at most by $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, indicating the expected reliability of the values acquired with the CCSD(T)/CBS// ω B97X-D3/def2-TZVP approach. Furthermore, comparing these results with the ones obtained with the

Table 2

Thermochemical properties (in kcal mol^{-1}) for the reactions (R_1), (R_2), (R_3) and (R_4).

(R_1)	ΔE	ΔH		
ω B97X/def2-TZVP	-101.8	-92.8		
ω B97X/def2-SVP	-102.0	-92.9		
ω B97X-D3/def2-TZVP	-101.5	-92.4		
ω B97X-D3/def2-SVP	-102.0	-92.9		
MP2/def2-TZVP	-109.4	-101.5		
CCSD(T)/CBS ^a	-104.3	-95.3		
DKH-CCSD(T)/CBS ^b	-104.4	-95.4		
(R_2)	ΔE	ΔH		
ω B97X/def2-TZVP	-78.4	-73.8		
ω B97X/def2-SVP	-78.9	-74.3		
ω B97X-D3/def2-TZVP	-77.7	-73.1		
ω B97X-D3/def2-SVP	-78.2	-73.6		
MP2/def2-TZVP	-71.4	-67.0		
CCSD(T)/CBS ^a	-74.5	-69.9		
DKH-CCSD(T)/CBS ^b	-74.4	-70.0		
(R_3)	ΔE	ΔH	$V^\ddagger$	$\Delta V_a^{G,\ddagger}$
ω B97X/def2-TZVP	38.0	30.8	43.8	37.7
ω B97X/def2-SVP	38.8	31.6	44.3	38.1
ω B97X-D3/def2-TZVP	37.8	30.6	42.9	36.9
ω B97X-D3/def2-SVP	38.6	31.4	43.5	37.4
MP2/def2-TZVP	35.4	28.7	44.1	38.3
CCSD(T)/CBS ^a	36.4	29.3	39.7	33.6
DKH-CCSD(T)/CBS ^b	36.4	29.1	39.7	33.7
(R_4)	ΔE	ΔH	$V^\ddagger$	$\Delta V_a^{G,\ddagger}$
ω B97X/def2-TZVP	29.5	23.6	38.5	33.5
ω B97X/def2-SVP	30.1	24.2	38.9	33.9
ω B97X-D3/def2-TZVP	29.8	23.9	37.7	32.8
ω B97X-D3/def2-SVP	30.2	24.2	38.2	33.3
MP2/def2-TZVP	9.3	2.1	30.1	25.3
CCSD(T)/CBS ^a	26.6	20.7	32.9	27.9
DKH-CCSD(T)/CBS ^b	26.5	20.4	33.0	28.1

^a The structures optimized with ω B97X-D3/def2-TZVP were considered.

^b The structures optimized with CCSD/aug-cc-pVDZ were considered.

DKH-CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ, the most significant deviation in the thermochemical properties occurs for the ΔH of (R_4), and this difference is only $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. In this context, the thermochemical data obtained with the CCSD(T)/CBS// ω B97X-D3/def2-TZVP methodology is adequate to be employed as the high-level method for the subsequent chemical kinetic calculations.

Despite the quality of the CCSD(T) results, the computational effort required by this approach to carry out force and frequency calculations along the reaction path makes unfeasible to obtain the minimum energy path (V_{meq}) and the adiabatic path (V_a^G) using this method. Therefore, we tested the ω B97X-D3 and ω B97X DFT functionals with the def2-SVP and def2-TZVP basis set and also the MP2/def2-TZVP method for those calculations. The thermochemical dataset acquired is presented in Table 2.

Considering the CCSD(T)/CBS// ω B97X-D3/def2-TZVP results as our best values and using them as a benchmark, the deviation value in ΔH for (R_1) is practically the same for all functionals (2.4 – $2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) while it is equal to $6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the MP2 method. For (R_2), the MP2 approach attained the best concordance to the CCSD(T) with a deviation of $2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, while the ω B97X-D3/def2-TZVP value

deviation is equal to $3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, only $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ farther. Regarding the adiabatic barrier ($\Delta V_a^{G-1/2}$) for (R_3) and (R_4), the CCSD(T) method obtained the values of 33.6 and $27.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. For (R_3), the ω B97X-D3/def2-TZVP obtained the best concordance for the barrier height ($36.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), followed by the ω B97X/def2-TZVP result ($37.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). It is noteworthy that the MP2 method obtained the largest deviation from the target value, presenting a result of $38.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. For (R_4), the MP2 method presented the best barrier height value ($25.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) when compared to the CCSD(T) obtained value, followed by the ω B97X-D3/def2-TZVP result ($32.8 \text{ kcal mol}^{-1}$). Adding to these data is the fact that the ω B97X-D3 functional takes into account dispersion forces and presents long range corrections, important contributions to the calculations of minimum energy paths. From this analysis, the ω B97X-D3/def2-TZVP method achieved the best performance and will be employed for the subsequent V_{mep} and V_a^G calculations.

First detailing the calculation procedure for the reaction paths with no well-defined transition states, for (R_1) we took the CH_3CN structure and moved one hydrogen atom to a distance of $5.351 \text{ \AA}$ from the carbon atom, performing a relaxed scan calculation approaching these atoms by equidistant displacements in 500 steps until reaching a final distance of $1.089 \text{ \AA}$, calculated distance of the C–H bond for the product CH_3CN . Thus, we obtained the V_{mep} and the V_a^G was calculated by performing frequency calculations for each of the 500 structures to acquire the zero-point energies. A similar approach was carried out for (R_2). Starting from the optimized geometry of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ molecule in the triplet multiplicity, the nitrogen atom was moved away from the carbon atom to a distance of $7.949 \text{ \AA}$ to calculate the relaxed scan with equal displacements in 1000 steps, bringing the species closer to a final distance of $1.409 \text{ \AA}$, bond length in the product $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$. For this case, the dihedral angle NCCH was kept fixed at 180° to obtain smooth changes between subsequent structures. With the acquired V_{mep} of this reaction, the V_a^G was obtained in the same way as in (R_1), calculating the frequency for the 1000 structures. It is important to mention that to correctly calculate the open-shell system coupling in the desired surfaces, the unrestricted self-consistent field approach was employed and the wave function stability of the first structures (supermolecules) were checked for each reaction path, as implemented in the ORCA package. The V_{mep} and V_a^G for (R_1) and (R_2) are presented in Fig. 3.

Both (R_3) and (R_4) had their paths (V_{mep} and V_a^G) obtained using the ISPE procedure. The ω B97X-D3/def2-TZVP method was employed to obtain the low-level data and the CCSD(T)/CBS// ω B97X-D3/def2-TZVP was used for high-level values. Note that high-level calculations were used at six additional points along the reaction path beyond the stationary points of the reactions. The (R_3) curves were calculated for a range between -5.00 and $4.55 (\text{amu})^{1/2} a_0$ in the reaction coordinate, while those curves for (R_4) were obtained in a range of -4.00 and $5.00 (\text{amu})^{1/2} a_0$. The V_{mep} and V_a^G for (R_3) and (R_4) are also presented in Fig. 3.

The rate coefficient calculations for (R_1) and (R_2) were performed using capture theory, since the reaction paths do not present a well defined transition state. Hence, the V_{mep} curves were adjust to an attractive potential proportional to R^{-6} , as described by the phase space theory model [49,50], to estimate the dispersion coefficients C_6 for both curves. This fitting determined a value for the dispersion coefficients of approximately 2634 and $5092 \text{ kcal mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^6$ for (R_1) and (R_2), respectively. Using these values, we employed Eq. (1) to acquire the rate coefficients, which are presented in Tables 3. (R_3) and (R_4) had their rate coefficients estimated by CVT, as well as TST, and the tunneling effects were included via the SCT approach. The results are also displayed in Table 3. The reverse coefficients for these reactions were also estimated and are found in the Supplementary Material, Tables S1 and S2.

(R_1) and (R_2) present high rate coefficients on the order of magnitude of $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, as expected for exothermic and barrierless reactions. The temperature does not play a significant role

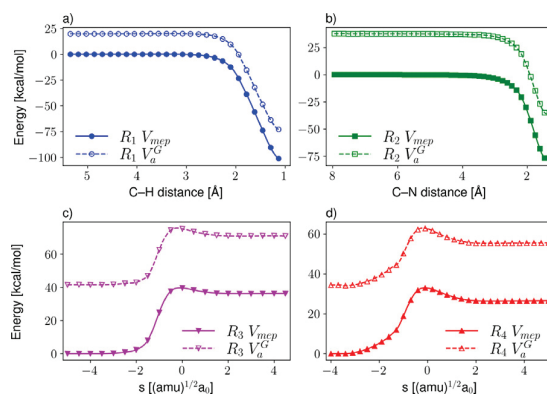


Fig. 3. Potential energy surfaces for reaction paths (a) (R_1), (b) (R_2), (c) (R_3) and (d) (R_4). (a) and (b) were obtained via relaxed scan calculations while (c) and (d) were obtained via the ISPE methodology. See text for details.

Table 3

Rate coefficients for (R_1) to (R_4).

	T	k_{cap}		
$(R_1)^a$	70	3.1×10^{-9}		
	100	3.3×10^{-9}		
	150	3.5×10^{-9}		
	200	3.7×10^{-9}		
	250	3.9×10^{-9}		
	298.15	4.0×10^{-9}		
	300	4.0×10^{-9}		
	T	k_{cap}		
$(R_2)^a$	70	4.9×10^{-9}		
	100	5.2×10^{-9}		
	150	5.6×10^{-9}		
	200	5.9×10^{-9}		
	250	6.1×10^{-9}		
	298.15	6.3×10^{-9}		
	300	6.3×10^{-9}		
	T	k_{TST}	k_{CVT}	$k_{CVT/SCT}$
$(R_3)^b$	70	1.5×10^{-93}	1.2×10^{-94}	7.5×10^{-86}
	100	6.9×10^{-62}	1.2×10^{-62}	7.8×10^{-58}
	150	3.5×10^{-37}	6.6×10^{-38}	3.3×10^{-36}
	200	9.1×10^{-25}	1.8×10^{-25}	1.2×10^{-24}
	250	2.8×10^{-17}	5.6×10^{-18}	1.6×10^{-17}
	298	2.0×10^{-12}	4.1×10^{-13}	7.6×10^{-13}
	300	2.9×10^{-12}	6.0×10^{-13}	1.1×10^{-12}
	T	k_{TST}	k_{CVT}	$k_{CVT/SCT}$
$(R_4)^b$	70	1.1×10^{-75}	7.7×10^{-77}	1.9×10^{-62}
	100	2.1×10^{-49}	3.2×10^{-50}	1.7×10^{-42}
	150	6.8×10^{-29}	1.8×10^{-29}	2.5×10^{-26}
	200	1.4×10^{-18}	3.6×10^{-19}	3.4×10^{-18}
	250	2.3×10^{-12}	5.8×10^{-13}	1.6×10^{-12}
	298	2.4×10^{-8}	6.1×10^{-9}	1.0×10^{-8}
	300	3.4×10^{-8}	8.4×10^{-9}	1.4×10^{-8}

^a Rate coefficients in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

^b Rate coefficients in s^{-1} .

for these reactions, since the ratio between the coefficients at 300 K and 70 K are equal to 1.29 for both (R_1) and (R_2). Concerning the feasibility in a terrestrial environment (298 K), the values show a slight increase of approximately 21% compared to the coefficients at 100 K for both reactions. Krasnopolsky [21] reports an assumed rate coefficient for (R_1) of $10^{-29} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Titan's atmosphere at around 94 K, while our calculations suggest rates of $3.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for (R_1) at 100 K. Krasnopolsky's work also indicates the direct production of $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2$ from the reactants $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N}$ with an estimated rate coefficient on the order of $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, smaller than the value calculated in this study for (R_2) ($5.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) if the reactant depletion is considered. It is important to note that both

(R_3) and (R_4) that follow (R_2) present barriers and are endothermic. In this context, these elementary steps could decrease the overall rate coefficient for this reaction path to produce CH_3CN , eventually approaching the rate coefficient value proposed by Krasnopolsky. Nevertheless, we believe the addition of these elementary steps may improve the mechanism to simulate Titan's atmosphere, since the intermediates $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ and CH_3CHN may allow other reactions than the direct production of $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2$.

Focusing on (R_3) and (R_4), it is worthy to note that the variational effect play an important role in adjusting the rate coefficients. The ratios between the values calculated with CVT and TST at 100 K for (R_3) and (R_4) are respectively 0.17 and 0.15, while at 300 K these ratios are equal to 0.21 and 0.25. Non-classical effects may be highly significant, especially at low temperatures. For (R_3), the tunneling is less effective compared to (R_4). The ratio between the CVT and CVT/SCT values at 100 K is of the order of 1.5×10^{-5} for (R_3) and 1.9×10^{-8} for (R_4). The same analysis at 300 K returns values of 0.55 for (R_3) and 0.60 for (R_4). Therefore, the tunneling effect is significant for the whole temperature range, especially for (R_4).

The forward rate coefficients for (R_3) and (R_4) reactions undergo significant changes between 70 K and 300 K. These changes, considering the CVT/SCT approach, reach magnitudes of 10^{73} s^{-1} and 10^{53} s^{-1} , respectively. This indicates that the temperature is extremely important for the dissociation of these species. At temperatures near 70 K, despite quantum tunneling, the dissociation of reactants seems improbable, while at high temperatures (300 K) the coefficients reach high values such as $1.1 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ and $1.4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. However, the energy stored from (R_2) is enough to overcome the barriers of reactions (R_3) and (R_4) to reach the final products, CH_3CN in its ground state.

In summary for these sequential paths, the adiabatic barriers of the reactions (R_3) and (R_4) are equal to 33.6 and 27.9 kcal mol $^{-1}$, respectively. At low temperatures, these values can be considered too high for reactants to pass through the reaction path towards the products. However, as we are dealing with sequential reactions initiated by an exothermic addition reaction (R_2) with ΔH equal to $-69.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, there is an energy stored in certain vibrational modes of the system, enabling the crossing of the two subsequent barriers that together are equivalent to 56.3 kcal mol $^{-1}$, this path being more favorable than the reverse path for dissociation of the molecule. Thus, it is reasonable to believe that (R_3) and (R_4), despite the low reported rate coefficients, if they occur sequentially to the elementary reaction (R_2), they could still take place at low temperatures.

4. Conclusion

Our work studied two distinct reaction pathways, encompassing four elementary reactions, for the formation of the CH_3CN molecule already detected in Titan's atmosphere. The first is the direct association of CH_2CN and H species on the singlet surface (R_1), as the reaction proposed in the model of this atmosphere by Krasnopolsky [21]. The second occurs via three elementary reactions, starting with the formation of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ in its triplet multiplicity from the reactants ($\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N}$, (R_2)), followed a dissociation of a hydrogen atom from the previously proposed product, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHN} + \text{H}$ (R_3), and culminating in a second dissociation of a hydrogen atom resulting in the final production of acetonitrile ($\text{CH}_3\text{CHN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$, (R_4)) in the ground state.

The V_{mep} and V_a^G curves were obtained using the $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ method. These curves for (R_3) and (R_4) were improved through single-point calculations employing the highly correlated CCSD(T)/CBS method to acquire more accurate reaction paths. The rate coefficients for (R_1) and (R_2) were calculated via capture theory and for (R_3) and (R_4) we employed the TST and CVT methods to obtain rate coefficients considering the tunneling effects. At a temperature of 100 K, Krasnopolsky proposed a coefficient of $10^{-29} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for (R_1) in Titan's atmosphere, whereas our data indicate a value in

the order of $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The rate coefficient for the reaction $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2$ as proposed by the author is assumed to be equal to $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. We could not find a direct reaction on the singlet surface for this reaction despite the various attempts. Consequently, we proposed a reaction using the same reactants (R_2) and calculated rate coefficients equal to $5.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Our calculated values are larger than those proposed value by Krasnopolsky when the depletion of the reactants are considered. The subsequent elementary reactions (R_3) and (R_4) yield rate coefficients of $7.8 \times 10^{-58} \text{ s}^{-1}$ and $1.7 \times 10^{-42} \text{ s}^{-1}$, respectively. Although the rate coefficients for the last two reactions present values considered small, we can consider the scenario in which the amount of energy that is accumulated in the reaction preceding both sequential reactions (R_2) can be stored in vibrational modes, increasing the energy on the molecule (69.9 kcal mol $^{-1}$) to overcome the reaction barriers (56.3 kcal mol $^{-1}$), allowing them to occur in this environment.

In conclusion, this work explored the thermochemistry and kinetics of the reactions $\text{CH}_2\text{CN} + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHN} + \text{H}$ and $\text{CH}_3\text{CHN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$ using calculations carried out employing reliable methodologies. These reactions may play important roles in mechanisms involving these species. In this way, we believe our results can contribute to improve the models of Titan's atmosphere.

CCRediT authorship contribution statement

Isabela S. Vieira: Writing – original draft, Investigation, Formal analysis. **Lineide A. Lima:** Writing – original draft, Investigation, Formal analysis. **Paulo T.C. Freire:** Writing – original draft, Supervision, Methodology, Investigation, Formal analysis. **Rene F.K. Spada:** Writing – original draft, Supervision, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the financial support from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brazil grant number 2019/07671-4, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil grant numbers 405562/2022-5, 307846/2021-0, 143313/2020-7 and 423423/2021-5.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2025.142087>.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] S.M. Hörst, Titan's atmosphere and climate, *J. Geophys. Res.-Planet* 122 (3) (2017) 432–482.
- [2] R.-M. Baland, T. Van Hoolst, M. Yseboodt, Ö. Karatekin, Titan's obliquity as evidence of a subsurface ocean? *Astron. Astrophys.* 530 (2011) A141.

- [3] F.M. Flasar, R.K. Achterberg, B.J. Conrath, P.J. Gierasch, V.G. Kunde, C.A. Nixon, G.L. Bjoraker, D.E. Jennings, P.N. Romani, A.A. Simon-Miller, B. Bézard, A. Coustenis, P.G.J. Irwin, N.A. Teanby, J. Brasunas, J.C. Pearl, M.E. Segura, R.C. Carlson, A. Mamoutkine, P.J. Schinder, A. Barucci, R. Courtin, T. Fouchet, D. Gautier, E. Lellouch, A. Marten, R. Prangé, S. Vinatier, D.F. Strobel, S.B. Calcutt, P.L. Read, F.W. Taylor, N. Bowles, R.E. Samuelson, G.S. Orton, L.J. Spilker, T.C. Owen, J.R. Spencer, M.R. Showalter, C. Ferrari, M.M. Abbas, F. Raulin, S. Edgington, P. Ade, E.H. Wishnow, Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition, *Sci.* 308 (5724) (2005) 975.
- [4] C. Elachi, S. Wall, M. Allison, Y. Anderson, R. Boehmer, P. Callahan, P. Encenaz, E. Flamini, G. Franceschetti, Y. Gim, G. Hamilton, S. Hensley, M. Janssen, W. Johnson, K. Kelleher, R. Kirk, R. Lopes, R. Lorenz, J. Lunine, D. Muhleman, S. Ostro, F. Paganelli, G. Picardi, F. Posa, L. Roth, R. Seu, S. Shaffer, L. Soderblom, B. Stiles, E. Stofan, S. Vetrilla, R. West, C. Wood, L. Wye, H. Zebker, Cassini radar views the surface of titan, *Sci.* 308 (5724) (2005) 970.
- [5] D.E. Shemansky, A.I.F. Stewart, R.A. West, L.W. Esposito, J.T. Hallett, X. Liu, The cassini UVIS stellar probe of the Titan atmosphere, *Sci.* 308 (5724) (2005) 978.
- [6] Science, Cassini Reveals Titan, vol. 308, AAAS, 2005.
- [7] E.C. Stone, E.D. Miner, Voyager 1 encounter with the saturnian system, *Sci.* 212 (4491) (1981) 159.
- [8] G.L. Tyler, V.R. Eshleman, J.D. Anderson, G.S. Levy, G.F. Lindal, G.E. Wood, T.A. Croft, Radio science investigations of the Saturn system with Voyager 1: Preliminary results, *Sci.* 212 (4491) (1981) 201.
- [9] G.F. Lindal, G.E. Wood, H.B. Hotz, D.N. Sweetnam, V.R. Eshleman, G.L. Tyler, The atmosphere of Titan: An analysis of the Voyager 1 radio occultation measurements, *Icarus* 53 (2) (1983) 348.
- [10] V.R. Eshleman, G.L. Tyler, J.D. Anderson, G. Fjeldbo, G.S. Levy, G.E. Wood, T.A. Croft, Radio science investigations with voyager, *Space Sci. Rev.* 21 (1977) 207.
- [11] R.E. Edelson, B.D. Madsen, E.K. Davis, G.W. Garrison, Voyager telecommunications: The broadcast from Jupiter: Attention to detail, complex coding, cryogenic masers, and a global antenna network tell us of another world., *Sci.* 204 (4396) (1979) 913.
- [12] K.K. Farnsworth, A. Soto, V.F. Chevrier, J.K. Steckloff, J.M. Soderblom, Floating liquid droplets on the surface of cryogenic liquids: Implications for Titan rain, *ACS Earth Space Chem.* 7 (2) (2023) 439.
- [13] NASA science, titan: Facts, 2018, (Accessed 16th December 2024) <https://science.nasa.gov/saturn/moons/titan/facts/>.
- [14] Y.L. Yung, M. Allen, J.P. Pinto, Photochemistry of the atmosphere of Titan: Comparison between model and observations, *Astrophys. J. Suppl. S.* 55 (1984) 465.
- [15] D. Toubanc, J. Parisot, J. Brillet, D. Gautier, F. Raulin, C. McKay, Photochemical modeling of Titan's atmosphere, *Icarus* 113 (1) (1995) 2.
- [16] E.H. Wilson, S. Atreya, Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere, *J. Geophys. Res.-Planet* 109 (2004) 1.
- [17] N. Balucani, O. Asvany, R.-I. Kaiser, Y. Osamura, Formation of three C_4H_3N isomers from the reaction of cn ($X^2\Sigma^+$) with allene, $H_2CCCH_2(XA_1)$, and methylacetylene, $CH_3CCH(X^1A_1)$: A combined crossed beam and ab initio study, *J. Phys. Chem. A* 106 (17) (2002) 4301–4311.
- [18] G. Vanuzzo, D. Marchione, L. Mancini, P. Liang, G. Pannacci, P. Recio, Y. Tan, M. Rosi, D. Skouteris, P. Casavecchia, N. Balucani, The $N(^2D) + CH_2CHCN$ (vinyl cyanide) reaction: A combined crossed molecular beam and theoretical study and implications for the atmosphere of Titan, *J. Phys. Chem. A* 126 (36) (2022) 6110.
- [19] G. Vanuzzo, L. Mancini, G. Pannacci, P. Liang, D. Marchione, P. Recio, Y. Tan, M. Rosi, D. Skouteris, P. Casavecchia, N. Balucani, K.M. Hickson, J.-C. Loison, M. Dobrijevic, Reaction $N(^2D) + CH_2CCH_2$ (allene): An experimental and theoretical investigation and implications for the photochemical models of Titan, *ACS Earth Space Chem.* 6 (10) (2022) 2305.
- [20] B.K.D. Pearce, K. Molaverdikhani, R.E. Pudritz, T. Henning, E. Hébrard, HCN production in Titan's atmosphere: Coupling quantum chemistry and disequilibrium atmospheric modeling, *Astrophys. J.* 901 (2) (2020) 110.
- [21] V.A. Krasnopolsky, A photochemical model of Titan's atmosphere and ionosphere, *Icarus* 201 (1) (2009) 226.
- [22] I.S. Vieira, P.T.C. Freire, R.F.K. Spada, Thermochemical and kinetics investigation of the $CH_2CN + CN$ system leading to $NCCCH_2CN$, *Chem. Phys. Lett.* 815 (2023) 140371.
- [23] I.S. Vieira, P.T.C. Freire, R.F.K. Spada, Teorias cinéticas para o estudo de reações com e sem ponto de sela bem definidos: Formação de malononitrila na atmosfera de Titã, *Rev. Bras. de Ensino de Física* 46 (2024) e20240124.
- [24] C. Ennis, R. Auchettl, M. Ruzi, E.G. Robertson, Infrared characterisation of acetonitrile and propionitrile aerosols under Titan's atmospheric conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 2915.
- [25] B. Bézard, A. Marten, G. Paubert, Detection of acetonitrile on Titan, in: American Astronomical Society, 25th DPS Meeting; Bulletin of the American Astronomical Society, 25, 1993, p. 1100.
- [26] C.A. Nixon, The composition and chemistry of Titan's atmosphere, *ACS Earth Space Chem.* 8 (3) (2024) 406–456.
- [27] K. Sato, K. Misawa, Y. Kobayashi, M. Matsui, S. Tsunashima, Y. Kurosaki, T. Takayanagi, Measurements of thermal rate constants for the reactions of $N(^2D, ^2P)$ with C_2H_4 and C_2D_4 between 225 and 292 K, *J. Phys. Chem. A* 103 (43) (1999) 8650–8656.
- [28] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 5.0, *WIREs Comput. Molec. Sci.* 12 (1) (2022) e1606.
- [29] D. Ferro-Costas, D.G. Truhlar, A. Fernández-Ramos, Pilgrim: A thermal rate constant calculator and a chemical kinetics simulator, *Comput. Phys. Comm.* 256 (2020) 107457.
- [30] S. Zhong, E.C. Barnes, G.A. Petersson, Uniformly convergent n-tuple- ζ augmented polarized (nZap) basis sets for complete basis set extrapolations. I. Self-consistent field energies, *J. Chem. Phys.* 129 (18) (2008) 184116.
- [31] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, Basis-set convergence of correlated calculations on water, *J. Chem. Phys.* 106 (23) (1997) 9639.
- [32] F. Neese, E.F. Valeev, Revisiting the atomic natural orbital approach for basis sets: Robust systematic basis sets for explicitly correlated and conventional correlated ab initio methods? *J. Chem. Theory Comput.* 7 (1) (2011) 33.
- [33] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A.K. Wilson, Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N_2 , and H_2O , *Chem. Phys. Lett.* 286 (3) (1998) 243–252.
- [34] T.J. Lee, P.R. Taylor, A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods, *Int. J. Quantum Chem.* 36 (S23) (1989) 199.
- [35] J.C. Rienstra-Kiracofe, W.D. Allen, H.F. Schaefer, The $C_2H_5 + O_2$ reaction mechanism: high-level ab initio characterizations, *J. Phys. Chem. A* 104 (44) (2000) 9823.
- [36] O. Tishchenko, J. Zheng, D.G. Truhlar, Multireference model chemistries for thermochemical kinetics, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (8) (2008) 1208–1219.
- [37] H. Lischka, R. Shepard, T. Müller, P.G. Szalay, R.M. Pitzer, A.J.A. Aquino, M.M. Araújo do Nascimento, M. Barbatti, L.T. Belcher, J.-P. Blaudeau, J. Borges, S.R. Brozell, E.A. Carter, A. Das, G. Gidofalvi, L. González, W.L. Hase, G. Kedziora, M. Kertesz, F. Kossowski, F.B.C. Machado, S. Matsika, S.A. do Monte, D. Nachtigallóvá, R. Nieman, M. Oppel, C.A. Parish, F. Plasser, R.F.K. Spada, E.A. Stahlberg, E. Ventura, D.R. Yarkony, Z. Zhang, The generality of the GUGA MRCI approach in COLUMBUS for treating complex quantum chemistry, *J. Chem. Phys.* 152 (13) (2020) 134110.
- [38] D.C. Clary, Fast chemical reactions: Theory challenges experiment, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1) (1990) 61.
- [39] I.W.M. Smith, Reactions at very low temperatures: gas kinetics at a new frontier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (18) (2006) 2842.
- [40] T. Stoecklin, C. Dateo, D. Clary, Rate constant calculations on fast diatom–diatom reactions, *J. Chem. Soc. Faraday T.* 87 (11) (1991) 1667.
- [41] M. Ramillon, R. McCarroll, Adiabatic capture models for fast chemical reactions, *J. Chem. Phys.* 101 (10) (1994) 8697.
- [42] A. Beghin, T. Stoecklin, The effect of middle range forces on the rate constant of a fast chemical reaction within adiabatic capture theory, *Chem. Phys.* 215 (2) (1997) 261.
- [43] Y. Georgievskii, S.J. Klippenstein, Variable reaction coordinate transition state theory: Analytic results and application to the $C_2H_3 + H \longrightarrow C_2H_4$ reaction, *J. Chem. Phys.* 118 (12) (2003) 5442–5455.
- [44] Y.-Y. Chuang, J.C. Corchado, D.G. Truhlar, Mapped interpolation scheme for single-point energy corrections in reaction rate calculations and a critical evaluation of dual-level reaction path dynamics methods, *J. Phys. Chem. A* 103 (8) (1999) 1140.
- [45] H. Eyring, The activated complex in chemical reactions, *J. Chem. Phys.* 3 (2) (1935) 107.
- [46] D.G. Truhlar, B.C. Garrett, Variational transition state theory, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 35 (1) (1984) 159.
- [47] R.T. Skodje, D.G. Truhlar, B.C. Garrett, A general small-curvature approximation for transition-state-theory transmission coefficients, *J. Phys. Chem.* 85 (21) (1981) 3019.
- [48] B. Ruscic, R.E. Pinzon, M.L. Morton, G. von Laszewski, S.J. Bittner, S.G. Nijsure, K.A. Amin, M. Minkoff, A.F. Wagner, Introduction to active thermochemical tables: Several “key” enthalpies of formation revisited, *J. Phys. Chem. A* 108 (45) (2004) 9979.
- [49] J.G. de la Concepción, C. Puzzarini, V. Barone, I. Jiménez-Serra, O. Roncero, Formation of phosphorus monoxide (PO) in the interstellar medium: Insights from quantum-chemical and kinetic calculations, *Astrophys. J.* 922 (2) (2021) 169.
- [50] P. Pechukas, J.C. Light, On detailed balancing and statistical theories of chemical kinetics, *J. Chem. Phys.* 42 (9) (1965) 3281.

5 Conclusão

A partir do 1º conjunto de reações podemos julgar a relevância e aplicabilidade da malononitrila em múltiplos campos, fato que nos inspirou a buscar mais detalhes em sua produção. Nesse sentido, exploramos e descrevemos mais de uma forma de sintetizar tal molécula, aprimorando a modelagem da atmosfera de Titã. As propriedades de reações elementares que apresentam $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ como reagentes foram investigadas por meio de cálculos de estrutura eletrônica e cinética química. Entre os métodos que exigem menor esforço computacional para obter estruturas e as propriedades necessárias ao longo do caminho da reação, os resultados mais confiáveis foram obtidos usando os níveis MP2/aug-cc-pVDZ para R_a , $\omega\text{B97X/aug-cc-pVDZ}$ para R_b e R_c , e $\omega\text{B97X/def2-TZVP}$ para R_d e R_e . Em seguida, as propriedades energéticas foram melhoradas empregando a abordagem CCSD(T)/CBS. Os coeficientes de velocidade foram calculados para R_a , R_b e R_e empregando a teoria variacional do estado de transição incluindo efeitos de tunelamento e para R_c e R_d usando a teoria de captura. Dentre as conhecidas relevâncias de NCCH_2CN , notou-se também sua existência em meio interestelar. A partir de nossos dados, pudemos estimar a viabilidade de R_a , R_b , R_c , R_d e R_e no ambiente de Titã.

O mecanismo considerado por Krasnopolsky [2] empregou um coeficiente de velocidade assumido para a reação $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$. Neste contexto, nossos resultados podem ser usados para melhorar o mecanismo que descreve a atmosfera de Titã. Nossos resultados indicam que a produção direta da molécula NCCH_2CN na superfície singlete é o principal caminho da reação. Não descartamos um cenário onde estudamos uma reação elementar em um processo que apresenta mais de uma etapa para produzir os produtos $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{CH}_2$. No entanto, existe a possibilidade do produto malononitrila ser estabilizado por colisão e ser detectado na atmosfera de Titã. A reação $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ pode apresentar as moléculas $\text{HCN} + \text{HCCN}$ como produtos quando ocorre na superfície tripleto, mas este é provavelmente um processo de segunda ordem de importância devido ao menor valor de seu coeficiente de velocidade. Além disso, foi possível observar a formação do isômero da malononitrila NCCH_2NC a partir dos reagentes propostos $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ na superfície singlete. Krasnopolsky [2] portanto assumiu um coeficiente de velocidade igual a $5,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ constante com a temperatura. Para 100 K, temperatura semelhante à encontrada em Titã, nosso cálculo resultou em um coeficiente de velocidade

igual a $7,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para a reação na superfície singleto (R_c) e $1,4 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para a superfície tripleto (R_a). Enquanto a reação também singleto de formação do isômero da malononitrila R_d apresentou um coeficiente igual a $4,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Além disso, a possibilidade de um cruzamento intersistema foi considerada pela troca do sistema do estado de multiplicidade de spin tripleto para singleto que se acredita ocorrer enquanto os produtos estão sendo formados na reação R_a . Se esse processo ocorrer, pode haver uma nova reação com os novos reagentes $\text{HCN} + \text{HCCN}$ na superfície singleto levando à molécula de malononitrila como produto final.

O 2º conjunto de reações estuda dois mecanismos distintos de formação da molécula de CH_3CN já detectada na atmosfera de Titã. O primeiro é direto e parte da associação direta das espécies CH_2CN e H na superfície singleto e está em acordo com a reação proposta no modelo atual dessa atmosfera [2]. O segundo ocorre em três etapas distintas: partindo da formação de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ tripleto a partir dos reagentes $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N}$, também propostos pelo mecanismo, porém, com produto distinto do que conseguimos investigar. Em seguida, ocorre uma abstração de um átomo de hidrogênio do produto proposto anteriormente, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHN} + \text{H}$ na superfície tripleto, e por fim, uma segunda abstração do hidrogênio resultando na produção final da acetonitrila, $\text{CH}_3\text{CHN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$ na superfície dupleto.

Realizamos cálculos de otimização de geometria com metodologias menos computacionalmente exigentes como ωB97X , $\omega\text{B97X-D3}$, MP2 e CCSD , utilizando as bases def2-TZVP , def2-SVP e aug-cc-pVDZ . Optamos pelo método $\omega\text{B97X-D3}/\text{def2-TZVP}$ para realizar a construção dos V_{mep} e V_a^G e os consequentes coeficientes de velocidade. O resultado das geometrias otimizadas com esse último método foi utilizado como geometria fixa para o método altamente correlacionado $\text{CCSD(T)}/\text{CBS}$ para uma análise energética mais acurada. Os coeficientes de velocidade de R_1 e R_2 foram estimados através da teoria de captura, metodologia essa capaz de retornar valores dessa propriedade para reações que não possuem um ponto de sela associado a um estado de transição em suas curvas de energia potencial. Como R_3 e R_4 apresentaram uma estrutura de energia mais alta nessa superfície, além de um modo vibracional imaginário (associado ao estado de transição), utilizamos o TST e o CVT para estimar valores de coeficiente de velocidade. Consideramos, também, efeitos de tunelamento para reportar essa propriedade para as últimas reações, tendo em vista que em baixas temperaturas esse efeito se torna mais relevante. Nossos dados representam a factibilidade da ocorrência das 4 reações propostas na atmosfera de Titã.

Krasnopolsky propôs, para a reação $\text{CH}_2\text{CN} + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$, um coeficiente de $10^{-29} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ na atmosfera de Titã, enquanto nossos dados indicam um valor na ordem de $3,3 \times 10^{-9}$ (R_1). De forma similar, a reação $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N} \longrightarrow$

$\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2$ é proposta pelo autor com coeficiente assumido em 10^{-11} , entretanto, esse caminho reacional na superfície singlete não foi possível de ser obtido, apesar das diversas tentativas de encontrá-lo, mas, a propriedade assumida entra em concordância com a nossa reação a partir dos mesmos reagentes, R_2 , que foi calculada com o valor de $5,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. R_3 e R_4 apresentaram coeficientes de velocidade na ordem de $7,8 \times 10^{-58} \text{ s}^{-1}$ e $1,7 \times 10^{-42} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Apesar dos coeficientes apresentarem valores considerados pequenos nas duas últimas reações, podemos considerar o caso em que a quantidade de energia que é liberada na reação que precede ambas as reações (R_2) sequenciais pode ser estocada em modos vibracionais, aumentando a energia das moléculas, permitindo ocorrência das mesmas neste ambiente.

Em conclusão, esse trabalho explorou a termoquímica e a cinética das reações $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} \longrightarrow \text{HCN} + {}^3\text{HCCN}$, $\text{HCN} + {}^1\text{HCCN} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_2\text{CN} + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{N} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHN} + \text{H}$ e $\text{CH}_3\text{CHN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$ as quais podem apresentar papéis importantes em mecanismos que apresentam essas espécies. Dessa maneira, foi possível contribuir para com a modelagem da atmosfera de Titã através de cálculos realizados com metodologias confiáveis.

Referências

- 1 KUIPER, G. P. Titan: a satellite with an atmosphere. **Astrophys. J.**, v. 100, p. 378, 1944. 12
- 2 KRASNOPOLSKY, V. A. A photochemical model of Titan's atmosphere and ionosphere. **Icarus**, Elsevier, v. 201–256, n. 1, p. 226, 2009. 12, 13, 14, 15, 74, 75
- 3 BROWN, R. H.; LEBRETON, J.-P.; WAITE, J. H. **Titan from Cassini-Huygens**. [S.l.]: Springer, 2009. 12
- 4 COUSTENIS, A.; TAYLOR, F. W. **Titan: exploring an earthlike world**. [S.l.]: World Scientific, 2008. 12
- 5 HÖRST, S. M. Titan's atmosphere and climate. **J. Geophys. Res-Planet**, Wiley Online Library, v. 122, n. 3, p. 432–482, 2017. 12, 13, 14
- 6 JENNINGS, D.; COTTINI, V.; NIXON, C.; ACHTERBERG, R.; FLASAR, F.; KUNDE, V.; ROMANI, P.; SAMUELSON, R.; MAMOUTKINE, A.; GORIUS, N. *et al.* Surface temperatures on titan during northern winter and spring. **Astrophys. J. Lett.**, IOP Publishing, v. 816, n. 1, p. L17, 2016. 12
- 7 FREEMAN, F. Chemistry of malononitrile. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 69, n. 5, p. 591–624, 1969. 13
- 8 FREEMAN, F. Properties and reactions of ylidenemalononitriles. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 80, n. 4, p. 329–350, 1980. 13
- 9 JONES, G. CS and its chemical relatives. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 235, n. 5336, p. 257–261, 1972. 13
- 10 MUBEEN, S.; RAUF, A.; ULLAH, H.; QURESHI, A. M.; HUSSAIN, G. S.; KHAN, F. Synthesis and biological evaluation of malononitrile-based sulfonamide analogs. **Russ. J. Org. Chem.**, Springer, v. 57, n. 10, p. 1694–1699, 2021. 13
- 11 SUBRAMANIAM, C. S.; WANG, Z. **PROCESS FOR THE PRODUCTION OF MALONONITRILE**. U.S. Patent 6,353,126 B1, Mar 2002. 13
- 12 THORN, R. Organic superconductors (including fullerenes). synthesis structure, properties, and theory. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (United States), 1992. 13

- 13 WYATT, M. F.; STEIN, B. K.; BRENTON, A. G. Characterization of various analytes using matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry and 2-[(2 e)-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene] malononitrile matrix. **Analytical chemistry**, ACS Publications, v. 78, n. 1, p. 199–206, 2006. 13
- 14 CORDINER, M.; CHARNLEY, S.; KISIEL, Z.; MCGUIRE, B.; KUAN, Y.-J. Deep K-band observations of TMC-1 with the green bank telescope: Detection of HC₇O, nondetection of HC₁₁N, and a search for new organic molecules. **Astrophys. J.**, IOP Publishing, v. 850, n. 2, p. 187, 2017. 13
- 15 MOTIYENKO, R. A.; ARMIEIEVA, I.; MARGULÈS, L.; ALEKSEEV, E.; GUILLEMIN, J.-C. Rotational spectroscopy of malononitrile and its corresponding monoisocyanide isomer, isocyanoacetonitrile. **Astron. Astrophys.**, EDP Sciences, v. 623, p. A162, 2019. 13
- 16 SINGH, H. B.; SALAS, L. J.; HERLTH, D.; KOLYER, R.; CZECH, E.; VIEZEE, W.; LI, Q.; JACOB, D. J.; BLAKE, D. R.; SACHSE, G. W. Acetonitrile in the atmosphere: Sources, distribution, and sinks. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, n. D6, p. 4190, 2003. 15
- 17 PENG, S.; ZHANG, S.; XU, W.; WANG, C. High-power lithium metal batteries enabled by high-concentration acetonitrile-based electrolytes with vinylene carbonate additive. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 47, p. 2004535, 2020. 15
- 18 MATSUOKA, K.; WATANABE, K.; YAMAGUCHI, S.; UENO, K.; DOKKO, K.; WATANABE, M. Moderately concentrated acetonitrile-containing electrolytes with high ionic conductivity for durability-oriented lithium-ion batteries. **ChemElectroChem**, v. 8, n. 20, p. 3792–3801, 2021. 15
- 19 VIEIRA, I. S.; FREIRE, P. T.; SPADA, R. F. Thermochemical and kinetics investigation of the ch₂cn+ cn system leading to ncch₂cn. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 815, p. 140371, 2023. 16, 46
- 20 VIEIRA, I. S.; LIMA, L. A.; FREIRE, P. T.; SPADA, R. F. Thermochemical and kinetics investigation of elementary reactions to produce acetonitrile (ch₃cn) in titan's atmosphere. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, p. 142087, 2025. 16, 46
- 21 VIEIRA, I. S.; FREIRE, P. T.; SPADA, R. F. Teorias cinéticas para o estudo de reações com e sem ponto de sela bem definidos: Formação de malononitrila na atmosfera de titã. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 46, p. e20240124, 2024. 16, 46
- 22 ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Physical chemistry**. [S.l.]: Macmillan, 2006. 18
- 23 LEVINE, I. N. **Physical chemistry**. [S.l.]: McGraw-Hill, 2008. 18
- 24 FAZZIO, A.; CANUTO, S.; VIANNA, J. D. M. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2018. 18, 24, 35, 36
- 25 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. 18, 24

- 26 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. Métodos de química teórica e modelagem molecular. 2007. 18, 24, 25, 35, 36
- 27 LEVINE, I. N.; BUSCH, D. H.; SHULL, H. **Quantum chemistry**. [S.l.]: Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009. 18, 24
- 28 LANE, N. The theory of electron-molecule collisions. **Rev. Mod. Phys.**, APS, v. 52, n. 1, p. 29, 1980. 18
- 29 GOLDSTEIN, H. **Classical mechanics**. [S.l.]: Pearson Education India, 2011. 25
- 30 KÜMMEL, H. Origins of the coupled cluster method. **Theoretica chimica acta**, Springer, v. 80, p. 81–89, 1991. 31
- 31 ČÍŽEK, J. Origins of coupled cluster technique for atoms and molecules. **Theoretica chimica acta**, Springer, v. 80, p. 91–94, 1991. 31
- 32 DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. **Annalen der Physik**, WILEY-VCH Verlag Leipzig, v. 312, n. 3, p. 687–692, 1902. 33
- 33 SOMMERFELD, A. Zur elektronentheorie der metalle. **Naturwissenschaften**, Springer, v. 15, n. 41, p. 825–832, 1927. 33
- 34 FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 48, n. 1, p. 73–79, 1928. 33
- 35 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society**. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548. 33
- 36 DIRAC, P. A. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society**. [S.l.], 1930. v. 26, n. 3, p. 376–385. 33
- 37 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. 33
- 38 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. 34
- 39 PARR, R. G. *et al.* W. Yang density functional theory of atoms and molecules. **Oxford University Press**, v. 1, p. 1989, 1989. 38
- 40 CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 128, n. 8, p. 084106, 2008. 38, 43
- 41 LIN, Y.-S.; LI, G.-D.; MAO, S.-P.; CHAI, J.-D. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 9, n. 1, p. 263–272, 2013. 38, 43

- 42 WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 2005. 39, 43, 44
- 43 ZHONG, S.; BARNES, E. C.; PETERSSON, G. A. Uniformly convergent n-tuple- ζ augmented polarized (nZaP) basis sets for complete basis set extrapolations. I. Self-consistent field energies. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 129, n. 18, p. 184116, 2008. 40, 44
- 44 RAMILLON, M.; MCCARROLL, R. Adiabatic capture models for fast chemical reactions. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 101, n. 10, p. 8697–8699, 1994. 41, 45
- 45 NEESE, F. The ORCA program system. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012. 43
- 46 NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, v. 8, n. 1, p. e1327, 2017. 43
- 47 NEESE, F. Software update: The orca program system—version 5.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Wiley Online Library, v. 12, n. 5, p. e1606, 2022. 43
- 48 MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Phys. Rev.**, APS, v. 46, n. 7, p. 618, 1934. 43
- 49 JR, T. H. D. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989. 43, 44
- 50 KÜMMEL, H. G. A biography of the coupled cluster method. **Int. J. Mod. Phys. B**, World Scientific, v. 17, n. 28, p. 5311–5325, 2003. 43
- 51 LEE, T. J.; TAYLOR, P. R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Online Library, v. 36, n. S23, p. 199–207, 1989. 43
- 52 RIENSTRA-KIRACOFÉ, J. C.; ALLEN, W. D.; SCHAEFER, H. F. The c2h5+ o2 reaction mechanism: high-level ab initio characterizations. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 104, n. 44, p. 9823–9840, 2000. 43
- 53 DYKSTRA, C.; FRENKING, G.; KIM, K.; SCUSERIA, G. **Theory and applications of computational chemistry: the first forty years**. [S.l.]: Elsevier, 2011. 43
- 54 FUKUI, K. The path of chemical reactions-the IRC approach. **Accounts Chem. Res.**, ACS Publications, v. 14, n. 12, p. 363–368, 1981. 43
- 55 RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. **Chem. Phys. Lett.**, Elsevier, v. 157, n. 6, p. 479–483, 1989. 44

- 56 HELGAKER, T.; KLOPPER, W.; KOCH, H.; NOGA, J. Basis-set convergence of correlated calculations on water. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 106, n. 23, p. 9639–9646, 1997. 44
- 57 NEESE, F.; VALEEV, E. F. Revisiting the atomic natural orbital approach for basis sets: Robust systematic basis sets for explicitly correlated and conventional correlated ab initio methods? **J. Chem. Theory Comput.**, ACS Publications, v. 7, n. 1, p. 33–43, 2011. 44
- 58 FERRO-COSTAS, D.; TRUHLAR, D.; FERNANDEZ-RAMOS, A. **Pilgrim - version 2021.5**. 2021. University of Minnesota, Minneapolis and Universidade de Santiago de Compostela, Spain, <https://github.com/cathedralpkg/Pilgrim>. 44
- 59 FERRO-COSTAS, D.; TRUHLAR, D. G.; FERNÁNDEZ-RAMOS, A. Pilgrim: A thermal rate constant calculator and a chemical kinetics simulator. **Comput. Phys. Commun.**, Elsevier, v. 256, p. 107457, 2020. 44
- 60 SMITH, I. W. Reactions at very low temperatures: gas kinetics at a new frontier. **Angew. Chem. Int. Edit.**, Wiley Online Library, v. 45, n. 18, p. 2842–2861, 2006. 44, 45
- 61 EVANS, M. G.; POLANYI, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. **T. Faraday Soc.**, Royal Society of Chemistry, v. 31, p. 875–894, 1935. 44
- 62 TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational transition state theory. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 35, n. 1, p. 159–189, 1984. 44
- 63 CHUANG, Y.-Y.; CORCHADO, J. C.; TRUHLAR, D. G. Mapped interpolation scheme for single-point energy corrections in reaction rate calculations and a critical evaluation of dual-level reaction path dynamics methods. **J. Phys. Chem. A**, ACS Publications, v. 103, n. 8, p. 1140–1149, 1999. 44
- 64 CLARY, D. Fast chemical reactions: Theory challenges experiment. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 41, n. 1, p. 61–90, 1990. 45
- 65 STOECKLIN, T.; DATEO, C.; CLARY, D. Rate constant calculations on fast diatom–diatom reactions. **J. Chem. Soc. Faraday T.**, The Royal Society of Chemistry, v. 87, n. 11, p. 1667–1679, 1991. 45
- 66 BEGHIN, A.; STOECKLIN, T. The effect of middle range forces on the rate constant of a fast chemical reaction within adiabatic capture theory. **Chem. Phys.**, Elsevier, v. 215, n. 2, p. 261–270, 1997. 45
- 67 CONCEPCIÓN, J. G. de la; PUZZARINI, C.; BARONE, V.; JIMÉNEZ-SERRA, I.; RONCERO, O. Formation of phosphorus monoxide (PO) in the interstellar medium: Insights from quantum-chemical and kinetic calculations. **Astrophys. J.**, IOP Publishing, v. 922, n. 2, p. 169, 2021. 45
- 68 PECHUKAS, P.; LIGHT, J. C. On detailed balancing and statistical theories of chemical kinetics. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 42, n. 9, p. 3281–3291, 1965. 45

-
- 69 GARRETT, B. C.; TRUHLAR, D. G. Variational transition state theory. In: **Theory and Applications of Computational Chemistry**. [S.l.]: Elsevier, 2005. p. 67–87. 45
- 70 HEISENBERG, W. **Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen**. [S.l.]: Springer, 1985. 95
- 71 TIWARI, A.; HONINGH, C.; ENSING, B. Accurate calculation of zero point energy from molecular dynamics simulations of liquids and their mixtures. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 151, n. 24, 2019. 96

Apêndice A - Conjunto Completo de Geometrias

Estrutura CH₂CN (Å),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -131,74513939 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -131,921178764801 E_h

C	0,263238	0,190635	-1,112675
C	0,063990	0,069192	0,277918
N	-0,104806	-0,035805	1,444153
H	-0,109929	1,070504	-1,638569
H	0,790507	-0,595526	-1,654827

Estrutura CN (Å),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -92,48888081 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -92,603778474326 E_h

C	0,000000	0,000000	-0,637958
N	0,000000	0,000000	0,546958

Estrutura HCN (Å),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -93,19078291 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -93,316430283944 E_h

H	-0,000000	-0,000000	-0,089974
C	0,000000	0,000000	-1,169605
N	-0,000000	-0,000000	-2,338421

Estrutura ³HCCN (Å),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -131,07643664 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -131,242941417687 E_h

C	0,066928	-1,253943	-0,000000
C	0,000042	0,097302	0,000000
N	-0,168176	1,288300	-0,000000
H	0,776205	-2,075659	-0,000000

Estrutura ${}^1\text{HCCN}$ ($\text{\AA}$),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -131,03826713 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -131,225382211719 E_h

C	-0,148644	-1,382258	0,000000
C	-0,010878	0,033407	-0,000000
N	-0,044745	1,218866	0,000000
H	0,879266	-1,814016	0,000000

Estrutura NCCH_2CN ($\text{\AA}$),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -224,40119383 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -224,703621084436 E_h

C	-1,204581	1,898201	2,111336
C	-0,966385	0,734689	3,001098
N	-0,780826	-0,164974	3,724878
C	-1,197188	1,517348	0,677047
N	-1,196366	1,244492	-0,460162
H	-2,179478	2,348221	2,359574
H	-0,421510	2,653315	2,287809

Estrutura SP_a ($\text{\AA}$),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -224,22366261 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -224,515274740982 E_h

C	-1,450566	1,802205	2,656110
C	-1,042126	0,739824	3,468904
N	-0,678140	-0,167906	4,138994
C	-0,890128	1,714317	0,021965
N	-0,691995	1,696246	-1,140544
H	-1,987025	2,685752	3,005540
H	-1,199260	1,743964	1,501428

Estrutura SP_b ($\text{\AA}$),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -224,22288161 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -224,53101645472 E_h

C	-1,247004	2,094901	2,708480
C	-1,030295	0,744932	3,170530
N	-0,791720	-0,285014	3,689507
C	-0,891278	1,755773	0,568930
N	-1,156512	1,263019	-0,462511
H	-2,310570	2,265402	2,450625
H	-0,511858	2,375386	1,526833

Estrutura CH₃CN (Å),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -132,40322233 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -132,58817382 E_h

C	0,000000	-0,000005	-1,196380
C	0,000001	-0,000001	0,282988
N	-0,000001	0,000004	1,453524
H	-0,000000	1,036142	-1,567809
H	0,897329	-0,518070	-1,567815
H	-0,897330	-0,518070	-1,567815

Estrutura CH₃CH₂ (Å),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -78,92271851 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -79,03878461 E_h

C	-0,010729	-0,701968	-0,000000
C	-0,010725	0,802110	0,000000
H	1,021712	-1,110680	0,000000
H	-0,516128	-1,105259	0,894729
H	-0,516127	-1,105259	-0,894729
H	0,070998	1,362028	-0,936085
H	0,070999	1,362028	0,936085

Estrutura CH₃CH₂N (Å),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -133,51020410 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,68784311 E_h

C	1,133092	-0,210988	0,000009
C	-0,230575	0,512123	-0,000014
H	1,951924	0,528172	-0,000078
H	1,233906	-0,847094	0,894846
H	1,233854	-0,847245	-0,894726
H	-0,323956	1,163469	-0,894044
H	-0,323934	1,163570	0,893945
N	-1,328680	-0,422097	0,000053

Estrutura SP₃ (Å),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -133,44248937 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,62440420 E_h

C	-1,146105	-0,260991	-0,049579
C	0,284961	0,234060	-0,246739
H	-1,823940	0,583675	0,149458
H	-1,477101	-0,765457	-0,973515
H	-1,192315	-0,975408	0,786236
H	0,256096	1,583233	1,136955
H	0,448819	1,068454	-0,955597
N	1,312862	-0,426190	0,152906

Estrutura CH₃CHN (Å),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -132,9481559 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,1297457 E_h

C	-1,252431	-0,884804	-0,511427
C	0,160596	-0,380866	-0,766064
H	-1,912099	-0,033296	-0,273077
H	-1,640180	-1,375868	-1,419997
H	-1,260237	-1,600363	0,324531
H	0,307064	0,347008	-1,589453
N	1,174720	-0,739292	-0,098934

Estrutura SP₄ (Å),

Otimização: CCSD/aVDZ Energia = -132,89150008 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,07705684 E_h

C	-1,145646	-0,792306	-0,375034
C	0,222529	-1,111633	-0,872812
H	-1,150210	0,212377	0,073952
H	-1,860719	-0,813430	-1,210877
H	-1,433197	-1,539159	0,380907
H	0,337215	0,190144	-2,076540
N	1,272568	-1,646047	-0,997344

Estrutura CH₂CN (Å),

Otimização: MP2/aVDZ Energia = -131,71791242 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -131,921178764801 E_h

C	0,263862	0,190772	-1,114950
C	0,062125	0,067244	0,288608
N	-0,101814	-0,033083	1,423511
H	-0,110490	1,069303	-1,632002
H	0,789316	-0,595236	-1,649168

Estrutura CN (Å),

Otimização: MP2/aVDZ Energia = -92,45625689 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -92,603778474326 E_h

C	0,000000	0,000000	-0,614599
N	0,000000	0,000000	0,523599

Estrutura HCN (Å),

Otimização: MP2/aVDZ Energia = -93,18877276 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -93,316430283944 E_h

H	0,000000	0,000000	-0,087268
C	-0,000000	-0,000000	-1,164403
N	0,000000	0,000000	-2,346329

Estrutura ${}^3\text{HCCN}$ ($\text{\AA}$),

Otimização: MP2/aVDZ Energia = -131,04019188 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -131,242941417687 E_h

C	0,042773	-1,271138	-0,000000
C	-0,032843	0,115335	0,000000
N	-0,136428	1,264531	-0,000000
H	0,854752	-1,989950	-0,000000

Estrutura SP_a ($\text{\AA}$),

Otimização: MP2/aVDZ Energia = -224,16604192 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -224,515274740982 E_h

C	-1,438639	1,789621	2,644357
C	-1,038890	0,732179	3,500951
N	-0,716405	-0,123822	4,194494
C	-0,874978	1,676665	-0,051986
N	-0,715153	1,770373	-1,172749
H	-1,970343	2,669086	2,998115
H	-1,184831	1,700295	1,539213

Estrutura NCCH_2CN ($\text{\AA}$),

Otimização: MP2/aVDZ Energia = -224,40119383 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -224,703621084436 E_h

C	-1,205047	1,900842	2,112234
C	-0,968005	0,742074	2,993027
N	-0,779556	-0,172838	3,722066
C	-1,196903	1,518315	0,688032
N	-1,195067	1,236579	-0,462923
H	-2,178333	2,350915	2,360436
H	-0,423420	2,655407	2,288707

Estrutura SP_e ($\text{\AA}$),

Otimização: MP2/aVDZ Energia = -224,28150102 E_h

CCSD(T)/CBS// ωB97X /aVDZ Energia = -224,604375135325 E_h

C	-1,128724	1,536705	0,576680
C	-0,761088	0,655846	-0,924540
N	-1,961898	0,816098	-0,966695
C	-0,905679	0,562840	1,640356
N	-0,742046	-0,200448	2,534322
H	-2,087698	2,056125	0,700726
H	-0,312977	2,259140	0,470110

Estrutura NCCH₂NC (Å),

Otimização: MP2/aVDZ Energia = -224,34450335 E_h

CCSD(T)/CBS//ωB97X/aVDZ Energia = -224,666668907548 E_h

C	-1,199501	1,557096	0,637851
C	-1,138383	0,446818	-1,742035
N	-1,163438	0,935432	-0,650934
C	-0,987389	0,572629	1,719211
N	-0,819742	-0,193715	2,607902
H	-2,177827	2,042103	0,773271
H	-0,413830	2,325942	0,685693

Estrutura CH₂CN (Å),

Otimização: MP2/def2-TZVP Energia = -131,86393192 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -131,92117876 E_h

C	0.262725	0.190074	-1.107441
C	0.062923	0.067749	0.280176
N	-0.098554	-0.031091	1.402729
H	-0.107460	1.060094	-1.621226
H	0.783366	-0.587826	-1.638240

Estrutura CH₃CN (Å),

Otimização: MP2/def2-TZVP Energia = -132,53804372 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -132,58757296 E_h

C	-0.000002	-0.000002	-1.186806
C	-0.000008	-0.000013	0.267933
N	0.000009	0.000012	1.433788
H	0.000001	1.022637	-1.559400
H	0.885629	-0.511317	-1.559406
H	-0.885629	-0.511317	-1.559416

Estrutura CH₃CH₂ (Å),

Otimização: MP2/def2-TZVP Energia = -78,98010838 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -79,03878461 E_h

C	-0.011909	-0.692010	-0.000000
C	-0.012480	0.792138	0.000005
H	1.007664	-1.096091	0.000096
H	-0.508656	-1.094222	0.882839
H	-0.508492	-1.094214	-0.882930
H	0.071781	1.343704	-0.922944
H	0.072092	1.343695	0.922933

Estrutura $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ($\text{\AA}$),

Otimização: MP2/def2-TZVP Energia = -133,60876077 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,68784311 E_h

C	-1.124491	-0.204743	0.000003
C	0.227418	0.506291	0.000019
H	-1.933296	0.524885	0.000194
H	-1.226083	-0.833216	-0.883081
H	-1.225934	-0.833503	0.882902
H	0.321753	1.151137	0.882759
H	0.321797	1.151116	-0.882729
N	1.302114	-0.420590	0.000057

Estrutura SP_3 ($\text{\AA}$),

Otimização: MP2/def2-TZVP Energia = -133,53850907 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,62440420 E_h

C	-1.128477	-0.259800	-0.031984
C	0.275034	0.260236	-0.233757
H	-1.820634	0.555094	0.165231
H	-1.440396	-0.764396	-0.946427
H	-1.154860	-0.969579	0.790206
H	0.234484	1.500841	1.072414
H	0.406520	1.097330	-0.928491
N	1.291606	-0.378348	0.112932

Estrutura CH_3CHN ($\text{\AA}$),

Otimização: MP2/def2-TZVP Energia = -133,0526085 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,1297457 E_h

C	-1.241821	-0.884709	-0.509242
C	0.155855	-0.390510	-0.756115
H	-1.888357	-0.038445	-0.279068
H	-1.621212	-1.362315	-1.412026
H	-1.256200	-1.592384	0.314637
H	0.293266	0.329746	-1.574405
N	1.135903	-0.728864	-0.118203

Estrutura SP_4 ($\text{\AA}$),

Otimização: MP2/def2-TZVP Energia = -133,00467425 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,07705684 E_h

C	-1.132689	-0.782009	-0.394637
C	0.215787	-1.081291	-0.900966
H	-1.151653	0.214764	0.038874
H	-1.851045	-0.824456	-1.209506
H	-1.388200	-1.519933	0.362798
H	0.322901	0.108564	-1.951437
N	1.227438	-1.615694	-1.022872

Estrutura HCN ($\text{\AA}$),

Otimização: ω B97X/aVDZ Energia = -93,40694044 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -93,316430283944 E_h

H	-0,000000	-0,000000	-0,098133
C	0,000000	0,000000	-1,173238
N	-0,000000	-0,000000	-2,326629

Estrutura $^1\text{HCCN}$ ($\text{\AA}$),

Otimização: ω B97X/aVDZ Energia = -131,3687658 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -131,225382211719 E_h

C	-0,137729	-1,359378	0,000000
C	-0,014604	0,027698	-0,000000
N	-0,044884	1,201589	0,000000
H	0,872217	-1,813909	0,000000

Estrutura NCCH_2CN ($\text{\AA}$),

Otimização: ω B97X/aVDZ Energia = -224,94234003 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -224,703621084436 E_h

C	-1,203056	1,889469	2,108453
C	-0,966673	0,739197	2,991411
N	-0,785728	-0,145913	3,710839
C	-1,196265	1,515524	0,687512
N	-1,196657	1,251038	-0,436694
H	-2,173878	2,338563	2,356206
H	-0,424076	2,643415	2,283853

Estrutura NCCH_2NC ($\text{\AA}$),

Otimização: ω B97X/aVDZ Energia = E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = E_h

Estrutura SP_b ($\text{\AA}$),

Otimização: ω B97X/aVDZ Energia = -224,76593005 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -224,53101645472 E_h

C	-1,255497	2,070716	2,704940
C	-1,032417	0,748000	3,162574
N	-0,785651	-0,271722	3,669478
C	-0,876165	1,769269	0,573468
N	-1,189209	1,263331	-0,419696
H	-2,310560	2,256668	2,447757
H	-0,489740	2,378138	1,513874

Estrutura CH₂CN (Å),

Otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -132,09926888 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -131,92117876 E_h

C	0,262318	0,189722	-1,098279
C	0,066532	0,070046	0,263347
N	-0,100226	-0,032157	1,408062
H	-0,108186	1,059577	-1,620055
H	0,782561	-0,588188	-1,637075

Estrutura CH₃CN (Å),

Otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -132,76310517 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -132,58757296 E_h

C	0,000008	-0,000144	-1,184447
C	0,000035	-0,000073	0,271346
N	-0,000037	0,000133	1,417848
H	-0,000001	1,023726	-1,555882
H	0,887128	-0,511821	-1,556113
H	-0,887132	-0,511823	-1,556062

Estrutura CH₃CH₂ (Å),

Otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -79,16169967 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -79,03878461 E_h

C	-0,011098	-0,690815	-0,000000
C	0,001166	0,791202	-0,000000
H	1,007553	-1,105011	0,000000
H	-0,508446	-1,093172	0,885102
H	-0,508445	-1,093173	-0,885102
H	0,064634	1,346985	-0,925845
H	0,064635	1,346984	0,925845

Estrutura CH₃CH₂N (Å),

Otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -133,87503510 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,68784311 E_h

C	-1,126899	-0,207334	0,000008
C	0,233135	0,500844	0,000027
H	-1,932818	0,527427	0,000079
H	-1,232057	-0,836139	-0,884105
H	-1,232017	-0,836264	0,884036
H	0,323926	1,152140	0,883309
H	0,323889	1,152259	-0,883172
N	1,306119	-0,411557	-0,000058

Estrutura SP_3 (Å),

Otimização: $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ Energia = -133,80659775 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,62440420 E_h

C	-1,140056	-0,268085	-0,048193
C	0,280203	0,218634	-0,230392
H	-1,804187	0,558168	0,201384
H	-1,483514	-0,709127	-0,985925
H	-1,190013	-1,021463	0,735264
H	0,270300	1,641210	1,085691
H	0,445406	1,034493	-0,946791
N	1,285138	-0,412453	0,189087

Estrutura CH_3CHN (Å),

Otimização: $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ Energia = -133,3127312 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,1297457 E_h

C	-1,243945	-0,884326	-0,511859
C	0,156452	-0,386992	-0,761260
H	-1,894560	-0,041439	-0,272238
H	-1,633253	-1,361922	-1,412423
H	-1,258177	-1,595646	0,311198
H	0,299038	0,329408	-1,583852
N	1,151880	-0,726565	-0,103988

Estrutura SP_4 (Å),

Otimização: $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ Energia = -133,25265619 E_h

CCSD(T)/CBS//CCSD/aVDZ Energia = -133,07705684 E_h

C	-1,136965	-0,799037	-0,378892
C	0,211262	-1,124872	-0,859231
H	-1,153123	0,204278	0,043163
H	-1,846978	-0,844100	-1,203026
H	-1,422368	-1,520504	0,386271
H	0,354630	0,228955	-2,053785
N	1,236083	-1,644774	-1,012248

Apêndice B - Conjunto de Frequências Harmônicas

TABELA B.1 – Frequências harmônicas (em cm^{-1}) calculadas nos níveis CCSD/aVDZ, MP2/aVDZ e ω B97X/aVDZ, na devida ordem das linhas para o 1º conjunto de reações. Os valores encontrados experimentalmente estão associados ao modo vibracional mais alto.

Espécie	Experimental															
CH ₂ CN	364	407	628	1032	1033	1455	2130	3189	3309							-
	424	462	592	1022	1066	1458	2744	3247	3382							
	380	424	677	1025	1072	1437	2178	3200	3325							
CN	2111														2069	
	2842															
	2190															
SP _a	824i	59	116	166	363	389	465	743	855	1012	1100	1355	2085	2169	3257	-
	382i	46	92	147	355	460	540	651	1013	1059	1369	1908	2732	2929	3315	
	223i	48	83	124	331	389	442	677	992	1072	1341	2075	2158	2240	3275	
³ HCCN	380	413	662	1139	1830	3331										3247
	437	515	843	1063	2277	3344										
	399	431	481	1228	1809	3386										
¹ HCCN	286	415	975	1066	2119	3040										-
	319	404	980	1064	2222	3083										
	296	439	981	1074	2171	3102										
HCN	723	723	2138	3441												3369
	709	709	1994	3462												
	749	749	2231	3475												
SP _b	893i	87	181	225	370	404	624	928	981	1108	1153	1782	2217	2342	3105	-
	609i	92	154	211	383	422	628	878	982	1036	1109	1826	2214	2452	3112	
	701i	93	171	224	409	432	652	913	1028	1078	1147	1866	2287	2478	3152	
NCCH ₂ CN	144	324	349	351	573	899	936	994	1241	1336	1448	2333	2334	3084	3136	2935
	139	318	344	346	567	900	929	993	1236	1318	1440	2173	2180	3097	3156	
	145	343	367	371	590	927	929	1019	1233	1335	1430	2425	2427	3107	3166	

Espécie																Experimental			
CH ₂ CN	392	440	675	1040	1059	1452	2174	3195	3306							-			
	516	553	666	978	1103	1475	2671	3148	3275										
	364	407	628	1032	1033	1455	2130	3189	3309										
CH ₃ CN	388	389	952	1061	1063	1415	1476	1477	2411	3083	3168	3170				3009			
	407	407	887	1096	1096	1436	1508	1509	2186	2970	3057	3066							
	361	361	927	1055	1055	1402	1469	1469	2326	3070	3159	3160							
CH ₃ CH ₂	12	472	807	980	1081	1193	1401	1467	1480	1485	2997	3081	3127	3172	3274	3112			
	337	582	869	1020	1080	1233	1437	1506	1517	1522	2930	3021	3070	3102	3208				
	126	472	804	982	1073	1192	1393	1464	1474	1485	2993	3071	3115	3160	3266				
CH ₃ CH ₂ N	202	386	768	917	1037	1037	1096	1245	1320	1406	1441	1489	1504	2975	3011	-			
	325	400	809	920	1046	1071	1089	1277	1344	1424	1477	1518	1527	2945	2992	3019			
	230	385	764	905	1039	1044	1070	1247	1319	1396	1442	1482	1492	2985	3027	3049			
																3131			
																3135			
SP ₃	834 <i>i</i>	157	396	432	457	830	925	1058	1072	1244	1399	1475	1489	1637	3025	-			
	816 <i>i</i>	193	373	417	474	859	936	1076	1113	1257	1406	1491	1506	1599	3046	3076			
	828 <i>i</i>	174	401	442	464	810	924	1053	1066	1238	1388	1469	1474	1585	3044	3168			
																3188			
																3160			
³ CH ₃ CHN	159	434	751	924	1066	1075	1255	1395	1476	1484	1770	3009	3071	3143	3177	-			
	362	501	858	938	1101	1187	1288	1423	1504	1513	1898	2942	2992	3077	3101				
	188	430	736	921	1062	1068	1250	1385	1469	1471	1717	3030	3051	3127	3158				
SP ₄	972 <i>i</i>	162	424	464	568	933	1053	1069	1408	1472	1479	2265	3086	3172	3176	-			
																x			
	1037 <i>i</i>	160	388	467	592	926	1049	1070	1399	1470	1471	2188	3070	3161	3163				

Apêndice C - Energia de Ponto-Zero

A existência de uma energia do ponto zero surge com o princípio de incerteza, uma vez que o estado de energia mais baixa possível não pode ter energia equivalente à zero: dessa forma, as energias potenciais e cinéticas seriam, também, iguais à zero. A energia cinética nula implica na medida exata do momento linear, também nula. Sabemos portanto, segundo Heisenberg [70],

$$\Delta_x \Delta_p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{C.1})$$

e saber o valor exato de uma medida como o momento, e sendo zero, determina também saber exatamente onde a partícula se encontra (uma vez que a mesma estaria parada), e assim ambas as incertezas cairiam para zero, entrando em divergência com o princípio de incerteza de Heisenberg. Dessa maneira, a energia de um estado fundamental diferente de zero se faz fisicamente necessário.

As vibrações moleculares são geralmente representadas pela literatura como osciladores harmônicos, ou seja, a energia de ponto-zero das moléculas são estimadas a partir do nível de energia mais baixo desse oscilador harmônico em questão. A solução da equação de Schrödinger para esse tipo de sistema é bem conhecida e resulta em níveis de energia quantizados permitidos no formato,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (\text{C.2})$$

onde n só assume valores naturais ($n = 0, 1, 2, \dots$), e

$$\omega = \left(\frac{k_f}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.3})$$

e também,

$$\nu = \left(\frac{\omega}{2\pi}\right). \quad (\text{C.4})$$

Aqui, ω é a frequência de oscilação obtida diretamente da constante de força elástica k_f e da massa m . Quando estamos em um nível clássico, a energia de um oscilador harmônico linear pode ter qualquer valor contínuo, já em nível quântico essa variável só podem assumir valores quantizados, e para o menor valor possível ($n = 0$) temos uma energia

equivalente a

$$E_0 = \frac{h\nu}{2}. \quad (\text{C.5})$$

Nesse caso, em um sistema molecular (multi-atômico) que é constituído por uma quantidade de modos normais de vibração, a energia de ponto-zero de cada modo pode ser estimada de forma independente, visto que os modos são independentes entre si. A energia total do ponto-zero desse tipo de sistema será portanto E^{PZ} ,

$$E^{PZ} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2} h\nu_i \quad (\text{C.6})$$

no caso de moléculas não-lineares. Para moléculas lineares o somatório é englobado até o último grau de liberdade $3N - 5$, onde N é o número de átomos que compõem a molécula para ambos os casos [71].

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO			
1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TD	2. DATA 22 de dezembro de 2025	3. REGISTRO Nº DCTA/ITA/TD-058/2025	4. Nº DE PÁGINAS 96
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Estudo termoquímico e cinético de reações envolvendo CH ₂ CN e CH ₃ CN na atmosfera de Titã.			
6. AUTOR(ES): Isabela da Silva Vieira			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Titã, Termoquímica, Cinética Química, Teoria do Estado de Transição, Teoria de Captura, Estrutura Eletrônica.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Tratamentos termoquímicos; Estrutura eletrônica; Titã; Atmosferas; Reações cinéticas; Físico-Química; Física nuclear; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: ☒ Nacional ☐ Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Dr. Renê Felipe Keidel Spada; coorientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire. Defesa em 10/12/2025. Publicada em 2025.			
11. RESUMO: Nosso trabalho tem como objetivo principal aprimorar a modelagem do mecanismo proposto para simular a atmosfera de Titã, empregando metodologias de cálculo de estrutura eletrônica e de cinética química para estudar reações que devem ocorrer nesse ambiente. Nesse contexto, realizamos um estudo teórico de reações envolvendo as moléculas CH ₂ CN e CH ₃ CN, separando-as em dois conjuntos distintos. O primeiro conjunto reúne cinco reações que compõem diferentes mecanismos para a formação da malononitrila (NCCH ₂ CN) na atmosfera de Titã, a partir dos reagentes CH ₂ CN e CN. O segundo conjunto refere-se à formação da acetonitrila (CH ₃ CN) nesse ambiente, a partir de quatro reações distintas. As propriedades termoquímicas foram obtidas com os métodos CCSD/aug-cc-pVDZ, MP2/aug-cc-pVDZ, ωB97X/aug-cc-pVDZ, ωB97X/def2-TZVP, ωB97X-D3/def2-TZVP, ωB97X/def2-SVP, ωB97X-D3/def2-SVP, MP2/def2-TZVP e CCSD/aVDZ, além do método altamente correlacionado CCSD(T)/CBS, empregando distintas geometrias de partida. As propriedades cinéticas foram calculadas na faixa de 50 K a 300 K, utilizando esses resultados de estrutura eletrônica como entradas para as metodologias de cinética química. Os coeficientes de velocidade foram determinados por meio da teoria variacional do estado de transição, incluindo efeitos de tunelamento e de reflexão não clássica; a relevância desses efeitos foi confirmada na faixa de temperatura estudada. Nossos resultados sugerem que a reação CH ₂ CN + CN pode ocorrer na atmosfera de Titã, abrindo novas possibilidades para a produção de malononitrila, a qual, até o momento, não foi detectada diretamente nesse ambiente. Também propomos mecanismos distintos para a formação da molécula CH ₃ CN, já observada em Titã.			
12. GRAU DE SIGILO: ☒ OSTENSIVO ☐ RESERVADO ☐ SECRETO			