

## 5

### Cálculos Teóricos: Estabilidade

#### 5.1

##### Porquê utilizar Mecânica Quântica?

Desde a introdução da teoria quântica no começo do século vinte e a compreensão de que as partículas podem se comportar tanto como ondas quanto como partículas, a aplicação da mecânica quântica à teoria da estrutura atômico-molecular tem sido extremamente satisfatória. Entretanto as equações que descrevem estruturas moleculares continuam sendo muito complexas para resolvê-las com precisão, exceto as dos sistemas com poucas partículas. Como resultado, várias aproximações têm sido empregadas para estender estes métodos a moléculas com muitos elétrons. Embora cálculos aproximados sejam feitos com os mais potentes computadores, estão longe de fornecer a precisão do cálculo exato. Por exemplo, a minimização em energia para uma molécula biológica com um peso molecular de mil daltons é em princípio possível, mas os milhares de cálculos longos requeridos para encontrar uma conformação molecular ou para realizar uma simulação de dinâmica molecular exata não são factíveis no momento.

Cálculos de mecânica quântica são complexos porque conceitos macroscópicos usuais nem sempre são aplicáveis. A equação de Schrödinger para um átomo fornece uma função de onda, cujo quadrado corresponde à probabilidade de encontrar um elétron em um sitio específico. Como consequência, os orbitais eletrônicos não têm fronteiras claramente definidas: a probabilidade de encontrar um elétron diminui gradualmente com a distância. Os orbitais mostrados nas fig. 5.1 e 5.2 ilustram este fato. Nesta representação gráfica, considera-se que a probabilidade de encontrar um elétron dentro dos orbitais ilustrados deva ser menor que 80%.

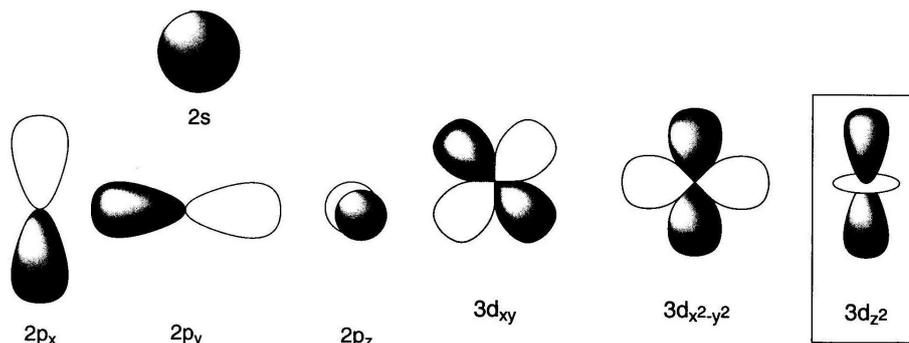


Fig. 5.1 Alguns orbitais atômicos

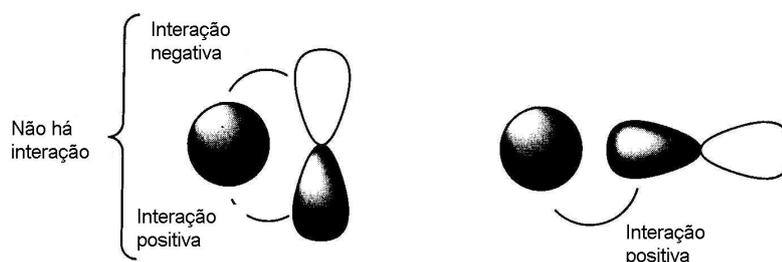


Fig. 5.2 Interação entre orbitais atômicos

Na seção seguinte serão revisados os principais fundamentos do cálculo molecular quântico e também algumas aproximações simplificadoras, particularmente o de Born Oppenheimer /Hartree-Fock e o da Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

### 5.1.1 Cálculos em Orbitais Moleculares Simples

Como determinar as formas dos orbitais moleculares? Um método para isto é supor que a função de onda dos orbitais moleculares pode ser expressa por combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO), como se mostra na equação 5.1.

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n \quad (\text{Eq. 5.1})$$

onde  $\phi_i$  são as funções dos orbitais atômicos,  $\Psi$  a do um orbital molecular e  $c_i$  são coeficientes.

A energia de um orbital pode ser calculada a partir da sua função de onda, usando a equação de Schrödinger, onde  $H$  é o Hamiltoniano da função:

$$H\psi = E_T\psi \quad (\text{Eq. 5.2})$$

e calculando a média

$$E_T = \frac{\int \psi^* H\psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi^2 \rangle} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Os coeficientes  $c_i$  na expressão de  $\psi$  (Eq. 5.1) são calculados através do Princípio Variacional. Neste método a energia é calculada usando uma função de onda aproximada que não será menor que a energia verdadeira. Portanto, a função de onda que corresponde à energia mais baixa será a melhor [66].

As duas integrais na Eq. 5.3 podem ser expandidas em uma expressão para calcular a energia de um sistema em termos dos orbitais atômicos,  $\phi_i$ , e dos coeficientes,  $c_i$ :

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi d\tau &= \int (c_1\phi_1^* + c_2\phi_2^* + \dots + c_n\phi_n^*)(c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n) d\tau \\ &= \int c_1c_1\phi_1^*\phi_1 d\tau + \int c_1c_2\phi_1^*\phi_2 d\tau + \dots + \int c_1c_n\phi_1^*\phi_n d\tau \\ &\quad + \int c_2c_1\phi_2^*\phi_1 d\tau + \dots + \int c_nc_n\phi_n^*\phi_n d\tau \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

$$\begin{aligned} \int \psi^* H\psi d\tau &= \int (c_1\phi_1^* + c_2\phi_2^* + \dots + c_n\phi_n^*)H(c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n) d\tau \\ &= \int c_1c_1\phi_1^*H\phi_1 d\tau + \int c_1c_2\phi_1^*H\phi_2 d\tau + \dots + \int c_1c_n\phi_1^*H\phi_n d\tau \\ &\quad + \int c_2c_1\phi_2^*H\phi_1 d\tau + \dots + \int c_nc_n\phi_n^*H\phi_n d\tau \end{aligned}$$

A dificuldade do método reside principalmente no número muito grande de termos envolvidos na Eq. 5.4, porém - felizmente -, executar cálculos

sistemáticos para cada um dos coeficientes é tarefa adequada para computadores. Para encontrar o valor de energia mínima na Eq. 5.3 é necessário anular simultaneamente as derivadas de  $E_T$  com relação a cada  $c_i$ . Para aliviar a notação, as equações são simplificadas atribuindo-se valores às integrais:

$$\begin{aligned} \int \phi_i^* H \phi_i d\tau &= \alpha_i \\ \int \phi_i^* H \phi_j d\tau &= \beta_{ij} \\ \int \phi_i^* \phi_j d\tau &= S_{ij} \\ \int \phi_i^* \phi_i d\tau &= 1 \end{aligned} \tag{Eq. 5.5}$$

Impondo que a derivada da Eq. 5.3 com relação a cada  $c_i$  se anule,  $n$  equações são obtidas e re-escritas como:

$$\begin{aligned} (\alpha_1 - E)c_1 + (\beta_{12} - ES_{12})c_2 + \dots + (\beta_{1n} - ES_{1n})c_n &= 0 \\ (\beta_{21} - ES_{21})c_1 + (\alpha_2 - E)c_2 + \dots + (\beta_{2n} - ES_{2n})c_n &= 0 \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ (\beta_{n1} - ES_{n1})c_1 + (\beta_{n2} - ES_{n2})c_2 + \dots + (\alpha_n - E)c_n &= 0 \end{aligned} \tag{Eq. 5.6}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} - ES_{12} & \dots & \beta_{1n} - ES_{1n} \\ \beta_{21} - ES_{21} & \alpha_2 - E & \dots & \beta_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{n1} - ES_{n1} & \beta_{n2} - ES_{n2} & \dots & \alpha_n - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix}$$

Estas  $n$  equações, chamadas de equações seculares, permitem o cálculo dos  $n$  coeficientes  $c_i$  procurados. Obviamente a solução  $c_i = 0$  é possível, porém inútil. Este sistema só tem soluções  $c_i$  diferentes de zero se o determinante da matriz formada pelos coeficientes for zero. Isto ocorre para  $n$  valores de  $E_T$  (autovalores da matriz se  $S_{ij} = 0$ ) que correspondem às energias procuradas dos orbitais. Cada valor de  $E_T$  corresponderá a um conjunto de valores para os coeficientes  $c_i$  (os autovalores da matriz) que descreverão os diferentes orbitais moleculares, expressas como combinações lineares das bases  $\phi_i$ . Os valores de  $\alpha_i$ ,  $\beta_{ij}$  e  $S_{ij}$  serão determinados através de  $n^2$  integrais.

Os valores de  $S_{ij}$  são então calculados usando as expressões para as funções de onda atômicas qualitativamente ilustradas na Fig. 5.1. As integrais  $\int \phi_i^* H \phi_i d\tau$  requerem uma expressão para o Hamiltoniano; delas obtém-se o valor de  $E_T$  somando as contribuições da energia cinética e da energia potencial eletrostática elétron-elétron e elétron-núcleo, o que necessita o conhecimento da posição de todos os outros elétrons. Este problema fundamental pode ser resolvido utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer e o método Hartree-Fock, descritos abaixo.

### 5.1.2

#### Aproximação Born Oppenheimer

Levar em conta o efeito de cada partícula sobre a dinâmica das demais é um problema bastante difícil que necessita aproximações. A primeira destas é a aproximação Born-Oppenheimer: se os elétrons se movimentam muito mais rapidamente que os núcleos atômicos, pode-se considerar que seus movimentos são independentes dos movimentos dos núcleos. Esta é uma boa aproximação, mesmo no caso do núcleo ser um próton. Ela significa que é possível tratar os núcleos como objetos parados e considerar apenas os efeitos do movimento de um elétron sobre os outros elétrons.

### 5.1.3

#### Hartree-Fock

A segunda aproximação importante é o método do campo autoconsistente Hartree-Fock. A energia de um dado elétron depende dos campos elétricos produzidos pelo núcleo atômico e por todos os outros elétrons. Se as funções de onda para todos os elétrons, exceto um, são conhecidas, então é possível calcular a função de onda do elétron restante. Se nenhuma das funções de onda é conhecida, o problema pode ser resolvido colocando-se os elétrons numa posição supostamente correta e deslocando sucessivamente cada um deles até encontrar a melhor configuração. A aproximação de campo autoconsistente Hartree-Fock procede de uma forma parecida. Primeiro considera-se a média dos efeitos de

todos os elétrons exceto um. Determina-se o movimento deste elétron e seu efeito no campo elétrico médio criado pelo resto de elétrons, o resultado deste cálculo é considerado naquela média. Repete-se o procedimento para cada um dos elétrons restantes até se obter uma solução autoconsistente. Esta aproximação requer uma estimativa inicial para as funções de onda, obtida pela aproximação de Hückel [ver ref. 66]

Já que deve ser calculada a repulsão entre pares de elétrons, o número de integrais  $\int \phi_i^* H \phi_i d\tau$  varia com  $n^2$ . No item 5.1.1 mostrou-se que o número de integrais da Eq. 5.5 também varia com  $n^2$ , logo a dificuldade para obter uma solução para estas equações é proporcional a  $n^4$ . Esta é uma regra útil para se avaliar a dificuldade ou o tempo de execução de tais cálculos.

Uma aproximação adicional é usualmente utilizada. Se os elétrons de um sistema estão emparelhados, então os elétrons estão restritos a se movimentarem em pares. Este método é chamado de Hartree-Fock Restringido (RHF) e é o melhor para tais sistemas. Se existirem elétrons desemparelhados, deve-se utilizar o Hartree-Fock Não Restrito (UHF).

Como os elétrons considerados oscilam ou se movimentam com suas cargas nos respectivos orbitais, esses orbitais são descritos usualmente por um conjunto de *funções base* considerado como um bloco. Blocos simples farão um cálculo rápido, mas menos exato, enquanto outros mais sofisticados farão que o cálculo seja mais demorado e supostamente mais exato. Esses blocos referem-se a conjuntos de bases que têm sido desenvolvidos com ampla variedade.

Como é possível decidir qual conjunto de bases será o melhor para um problema determinado? O princípio variacional é um teorema muito útil nestas circunstâncias, ao impor que o valor da energia calculada a partir de uma função de onda aproximada nunca será inferior que o da energia verdadeira. Os conjuntos de bases são aproximações à verdadeira função de onda e, portanto as energias derivadas deles serão sempre muito altas.

### a) Conjunto de Bases:

Dois tipos de funções de base têm sido amplamente utilizadas. Orbitais atômicos do tipo Slater (STO), embora forneçam representações razoáveis de orbitais atômicos, são de difícil trato matemático. Por outro lado, as funções

atômicas do tipo Gaussiano vêm substituindo amplamente os orbitais de Slater. Compensando o fato de uma única função Gaussiana não fornecer uma boa representação de um orbital atômico, este tipo de função é fácil de manusear porque o produto de duas Gaussianas é outra Gaussiana: combinações de Gaussianas podem ser usadas para fazer boas aproximações a orbitais atômicos.

Alguns conjuntos de base Gaussiana simples imitam orbitais atômicos tipo Slater. Por exemplo: STO-3G é um conjunto de base que usa três funções Gaussianas para formar cada orbital do tipo Slater. Este é um modelo um pouco mais simples que o STO-4G que usa quatro Gaussianas e assim é provável fornecer energias ligeiramente maiores para qualquer sistema.

Conjunto de bases para valências divididas são geralmente designadas como  $a-bcG$ , onde cada letra corresponde ao número de funções Gaussianas usadas em cada parte do modelo:  $a$  para descrever o orbital da(s) camada(s) interna(s),  $b$  e  $c$  compreendem os dois orbitais tipo Slater (STO), necessários para descrever o orbital atômico de valência. Maior esse número, mais preciso o conjunto de base é, embora maior seja o tempo requerido para completar o cálculo. 3-21G é o conjunto de base pequeno freqüentemente usado. O conjunto 6-31G produz melhores respostas, se o tempo computacional ainda é aceitável.

Estes conjuntos de bases não levam em conta a polarização de orbitais, cuja representação pode ser adicionada às bases e é usualmente designada por asteriscos. Assim 6-31G\* significa o uso de funções de polarização para os átomos sem hidrogênio e 6-31G\*\* para todos os átomos. Cálculos envolvendo ânions podem requerer o uso adicional de funções difusas (conjunto de bases ligeiramente modificadas que levam em conta o efeito dos elétrons livres nos ânions), que são indicadas pelo sinal +. Desta forma, 6-31+G\* inclui tanto funções de polarização quanto funções difusas.

### **b) Correlação Eletrônica:**

O método Hartree-Fock permite cálculos relativamente fáceis mas ignora o princípio de Pauli. Em outras palavras, os elétrons não se movimentam em campos elétricos médios, mas seus movimentos são correlacionados de alguma maneira. A aproximação usual a este problema é aplicar correções ao método Hartree-Fock para incluir o princípio de Pauli. Há duas maneiras de se introduzir estas correções: i) considerando os estados eletrônicos excitados, ou ii)

aprimorando a teoria de perturbação no método Hartree-Fock. O procedimento de Moller e Plesset (MP) é frequentemente utilizado e o nível da teoria de perturbação é indicado por um número. Assim uma correção MP2 significa incrementar a precisão de um cálculo Hartree-Fock. Em princípio, uma solução exata para a equação de Schrodinger pode ser encontrada usando um conjunto de bases infinitas e flexíveis, seguido de uma correção completa para os efeitos da correlação eletrônica. Nenhum destes procedimentos é possível na prática.

O método de Hartree-Fock fornece a descrição da estrutura eletrônica de uma molécula, o que é utilizado para determinar a sua energia. Esta energia é geralmente muito alta (devido às interações dos elétrons internos) e negativa, uma vez que ela pode se referir à diferença de energia entre a molécula e partículas isoladas. A energia é geralmente expressa em Hartree, que é uma unidade conveniente para este tipo de cálculo. Um Hartree corresponde a 2626 kJ/mol.

O método de Hartree-Fock com correções permite determinar a energia total de um aglomerado de átomos em muito menos tempo do que o método direto de campo de força. É possível, pois, utilizar a energia obtida por um cálculo orbital molecular para minimizar moléculas, procurar conformações e executar simulações de dinâmica molecular.

## 5.2

### Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Uma aproximação no cálculo de estrutura eletrônica de moléculas, distinta da usada nos orbitais moleculares, foi desenvolvida através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com base na análise da densidade eletrônica. Os métodos DFT são similares aos métodos *ab initio* em vários aspectos e requerem a mesma quantidade de recursos computacionais que a teoria de Hartree-Fock.

Os métodos DFT são atraentes porque incluem os efeitos de correlação eletrônica – o fenômeno no qual elétrons reagem ao movimento de outros em um sistema molecular. Os cálculos Hartree-Fock consideram este efeito só em seu valor médio – cada elétron interage com o campo gerado por uma densidade eletrônica média – enquanto os métodos que incluem correlação eletrônica levam em conta as interações instantâneas de pares de elétrons com spin oposto. Assim

os métodos DFT fornecem também os benefícios dos métodos *ab initio* (que são mais demorados) a um custo de tempo essencialmente igual ao método Hartree-Fock. A aproximação DFT é baseada na modelagem da correlação eletrônica via FUNCIONAIS da densidade eletrônica. Chama-se funcional a uma função de outra função.

Tais métodos têm origem no teorema de Hohenberg-Kohn, publicado em 1964 [67,68], onde se demonstra a existência de um único funcional que determina exatamente a energia e a densidade no estado fundamental. Contudo, o teorema não fornece a forma analítica deste funcional.

Segundo o trabalho de Kohn e Sham [69], as aproximações dos funcionais empregados pelos métodos DFT atuais separam a energia eletrônica em vários termos:

$$E_{SCF} = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

onde  $E^T$  é o termo da energia cinética devido ao movimento dos elétrons (não confundir com  $E_T$ , energia total).  $E^V$  inclui os termos que descrevem a energia potencial da atração núcleo-elétron e da repulsão entre pares de núcleos,  $E^J$  é o termo da repulsão elétron-elétron (é também descrita como a auto-interação Coulombiana da densidade eletrônica) e  $E^{XC}$  é o termo de troca-correlação que inclui a parte restante da interação elétron-elétron.

Todos os termos, exceto a repulsão núcleo-núcleo, são funções de  $\rho$ , a densidade eletrônica.  $E^J$  é dado pela seguinte expressão:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{Eq. 5.8})$$

$E^T + E^V + E^J$  corresponde à energia clássica total de todos os elétrons movimentando-se com uma distribuição de carga  $\rho$ . O termo  $E^{XC}$  na Eq. 5.7 leva em conta os termos de energia restantes:

- o de troca de energia que vem da anti-simetria da função de onda quântica.
- o da correlação dinâmica no movimento dos elétrons individuais.

Hohenberg e Kohn demonstraram que  $E^{XC}$  é determinado inteiramente pela densidade eletrônica. Na prática,  $E^{XC}$  é aproximado como uma integral envolvendo só as densidades de spin e possivelmente suas variações:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\bar{r}), \rho_\beta(\bar{r}), \nabla\rho_\alpha(\bar{r}), \nabla\rho_\beta(\bar{r})) d^3\bar{r} \quad (\text{Eq. 5.9})$$

Usa-se  $\rho_\alpha$  para se referir à densidade de spin  $\alpha$  (up),  $\rho_\beta$  para a densidade de spin  $\beta$  (down) e  $\rho$  para a densidade total eletrônica ( $\rho_\alpha + \rho_\beta$ ).

$E^{XC}$  é usualmente descrito em dois termos: um referente à parte de troca e outro devido à correlação; que na realidade correspondem, todavia às interações de spin misto e spin puro, respectivamente.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (\text{Eq. 5.10})$$

Todos os três termos da Eq. (5.10) são funcionais da densidade eletrônica. Os funcionais que definem os dois componentes do segundo membro da equação são chamados funcionais de troca e funcionais de correlação, respectivamente. Ambos os componentes podem ser de dois tipos diferentes: i) funcionais locais que dependem só da densidade eletrônica  $\rho$ , ii) funcionais de variação–corrigida que dependem tanto de  $\rho$  quanto de sua variação,  $\nabla\rho$ .

### 5.3

#### Detalhes Computacionais

O cálculo DFT foi usado para descrever as interações entre os elétrons e os núcleos atômicos de agregados de amônia. Isto é, tais cálculos teóricos foram realizados para determinar as estruturas mais estáveis desses agregados e investigar se sua estabilidade está relacionada com a abundância relativa de suas espécies carregadas, determinadas a partir de espectros de massa (Fig. 5.3). Os agregados de carga positiva têm uma estrutura do tipo  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_m^+$ , dos quais consideramos os de maior rendimento de dessorção, isto é, os de  $n = 1$  a  $9$  e  $m = 1$

a 4. Metodologicamente: i) verifica-se no espectro de massa que  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$  ( $m = 4$ ) é a série mais abundante e mais representativa dos agregados iônicos positivos da amônia; ii) compara-se a estabilidade dos agregados desta série com a da série  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}^+$  ( $m = 1$ ); iii) analisa-se  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^-$ , série de maior rendimento entre os agregados iônicos negativos.

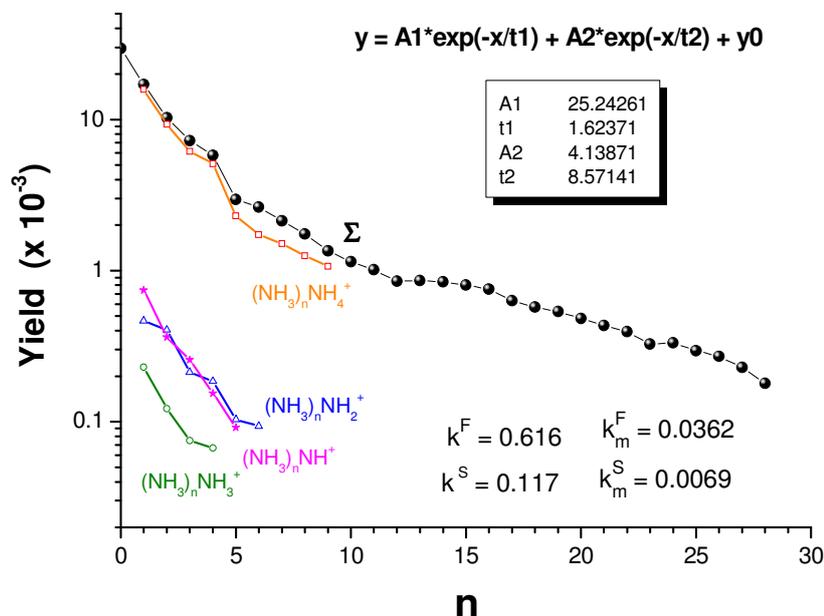


Fig. 5.3: Abundâncias relativas dos agregados positivos com estrutura do tipo  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_m^+$ , em função do número de constituintes. Para  $n < 10$ , há resolução em massa suficiente para separar as espécies de diferentes massas.

As estruturas dos agregados foram calculadas usando a teoria DFT no nível B3LYP/6-31G\*\* para os íons positivos e no nível B3LYP/6-31++G\*\* para os íons negativos. Como explicado anteriormente, o conjunto de bases tem 10 funções gaussianas, levando em conta a polarização dos orbitais (\*\*) e funções difusas no caso dos íons negativos (++). Os programas Jaguar 5.5 e Jaguar 6.0 foram utilizados [70], não tendo sido impostas restrições de simetria durante a otimização. A análise vibracional foi realizada para garantir que as estruturas otimizadas correspondam a um mínimo verdadeiro da superfície de energia potencial. Outros resultados fornecidos pelos dois programas são as geometrias otimizadas (distâncias e ângulos interatômicos) e a energia DFT total do sistema (eletrônica e repulsão coulombiana dos núcleos).

## 5.4

## Resultados

São apresentados a seguir as configurações teóricas e valores de energia total e carga encontrados para os agregados  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}^+$  e  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^+$ . A discussão dos resultados será feita na seção 5.5.

## 5.4.1

 $(\text{NH}_3)_n \text{NH}_4^+$ 

Tal como foi discutido no item 3.5.1, a estrutura  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$  representa melhor que  $(\text{NH}_3)_{n+1}\text{H}^+$  a série mais abundante. Na Fig. 5.4 são mostradas algumas geometrias otimizadas desta série e na Tabela 5.1 mostra-se a análise vibracional calculada com o nível utilizado. Encontrou-se que as frequências vibracionais são reais, o que indica que as estruturas correspondem a um mínimo verdadeiro nas hipersuperfícies de energia potencial. Estas frequências são as frequências de vibração de cada átomo no sistema molecular; os cálculos foram feitos tomando-se a posição dos núcleos como referência ideal. Deve ser lembrado que, na realidade, os núcleos atômicos nas moléculas estão em constante movimento de vibração em torno do ponto de equilíbrio.

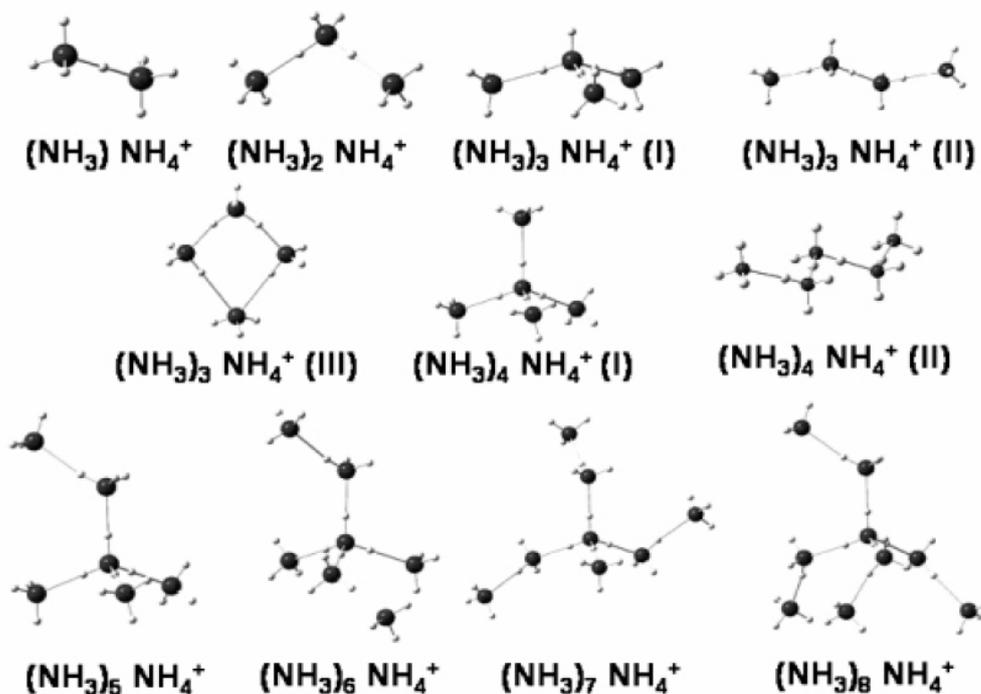


Fig. 5.4: Geometrias otimizadas do  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$ , no nível B3LYP/6-31G\*\*

Para  $n = 1$  e  $2$ , os resultados mostram que os agregados têm apenas uma estrutura estável. Contudo, para  $n = 3$ , três possíveis conformações foram encontradas. A análise dos resultados minimizando a energia mostra que a conformação  $(\text{NH}_3)_3\text{NH}_4^+$  (I) é a mais estável, possuindo energias de  $4,77$  e  $6,80$  kcal mol<sup>-1</sup> ( $0,21$  e  $0,30$  eV) inferiores às das conformações II e III respectivamente. Para  $n = 4$ , duas conformações foram encontradas, sendo  $(\text{NH}_3)_4\text{NH}_4^+$  (I) mais estável, com energia  $7,87$  kcal/mol ( $0,3$  eV) abaixo que a da conformação (II). Para  $n > 5$  não foi encontrada qualquer evidência de mais de uma conformação estável: os agregados assumem uma forma de alta simetria que lembra a esférica. Generalizando, os isômeros da configuração linear (família II) têm energia total maior que os membros correspondentes da forma “esférica” (família I), sendo pois menos estáveis.

**Tabela 5.1: Resultados teóricos para agregados da amônia com  $\text{NH}_4^+$ .  $E_T$  é a energia total ( $E_T = E_{\text{SCF}} + \text{ZPE}^*$ ) e  $E_b$  é a energia de ligação.**

n	Agregado	Assimetria de grupo	$E_T$ [eV] DFT	$E_b$ [eV] DFT	$\text{NH}_4^+$ carga do núcleo DFT
0	$\text{NH}_4^+$	$T_d$	-1547,153		1,00
1	$(\text{NH}_3)\text{NH}_4^+$	$C_{3v}$	-3086,710	1,464 (1,34)	0,79
2	$(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4^+$	$C_{2v}$	-4625,637	0,836 (1,08)	0,73
3	$(\text{NH}_3)_3\text{NH}_4^+$ (I)	$C_{3v}$	-6164,469	0,740 (0,88)	0,66
3	$(\text{NH}_3)_3\text{NH}_4^+$ (II)	$C_1$	-6164,262	0,533	0,72
3	$(\text{NH}_3)_3\text{NH}_4^+$ (III)	$C_1$	-6164,175	0,445	0,72
4	$(\text{NH}_3)_4\text{NH}_4^+$ (I)	$T_d$	-7703,161	0,599 (0,73)	0,65
4	$(\text{NH}_3)_4\text{NH}_4^+$ (II)	$C_{2v}$	-7702,820	0,258	0,71
5	$(\text{NH}_3)_5\text{NH}_4^+$	$C_s$	-9241,627	0,374 (0,45)	0,61
6	$(\text{NH}_3)_6\text{NH}_4^+$	$C_1$	-10780,075	0,355 (0,44)	0,58
7	$(\text{NH}_3)_7\text{NH}_4^+$	$C_1$	-12318,530	0,363 (0,43)	0,54
8	$(\text{NH}_3)_8\text{NH}_4^+$	$C_1$	-13856,905	0,282 (0,42)	0,49

\*  $E_{\text{SCF}}$  é a energia calculada com o método de campo auto-consistente, ZPE é uma correção à energia eletrônica da molécula para levar em conta os efeitos de vibração molecular, que persistem mesmo a 0 K.

Pode-se ver que as espécies “lineares” são tipicamente maiores em energia que as suas contrapartes “cíclicas”, mais estáveis e mais compactas. As estruturas dos agregados mais estáveis seguem um padrão evidente com a adição de cada grupo  $\text{NH}_3$ , fazendo uma nova ponte de hidrogênio com um dos átomos de H de uma unidade de  $\text{NH}_3$  já unida ao núcleo de  $\text{NH}_4^+$ . A energia média necessária para cada adição é de  $13,2$  eV. As distâncias de cada átomo ao centro de massa são mostradas na seção 5.5.1.

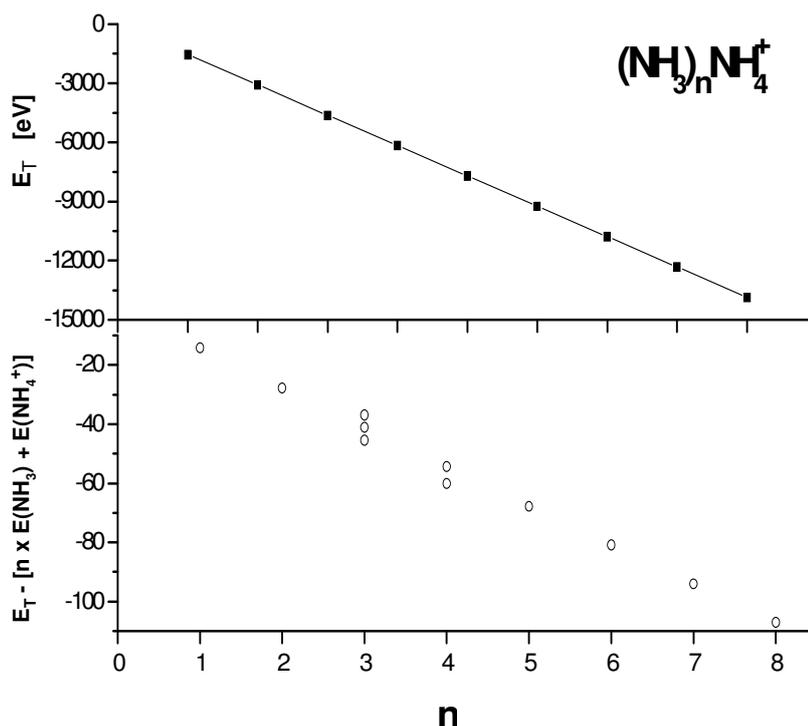


Fig. 5.5: Energia total  $E_T$  (acima) e  $\Delta E_T$  entre isômeros (abaixo), em função do número de constituintes do agregado.

A Fig. 5.5 mostra (acima) a função  $E_T(n)$  e (abaixo) a diferença entre a energia total de cada agregado menos a soma das energias de todos os constituintes do agregado (um deles carregado). Neste último gráfico, a variação de energia total entre isômeros torna-se visível.

#### 5.4.2

#### $(\text{NH}_3)_n \text{NH}^+$

A Fig. 5.6 apresenta algumas geometrias otimizadas (até  $n = 6$ ), e na Tabela 5.2 mostra-se o resultado da análise vibracional. Como observado, tanto na figura quanto no gráfico, o estudo sistemático mostra duas séries principais de agregados. Ambas são caracterizadas pela presença de dois possíveis núcleos centrais  $\text{N}_2\text{H}_4^+$ , as estruturas  $\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$  e  $\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$ , aos quais moléculas neutras de  $\text{NH}_3$  são ligadas. A semelhança entre as estruturas obtidas sugere que o mecanismo de formação dos agregados está intimamente ligado à formação do núcleo iônico e às sucessivas ligações a ele de unidades neutras de  $\text{NH}_3$ .

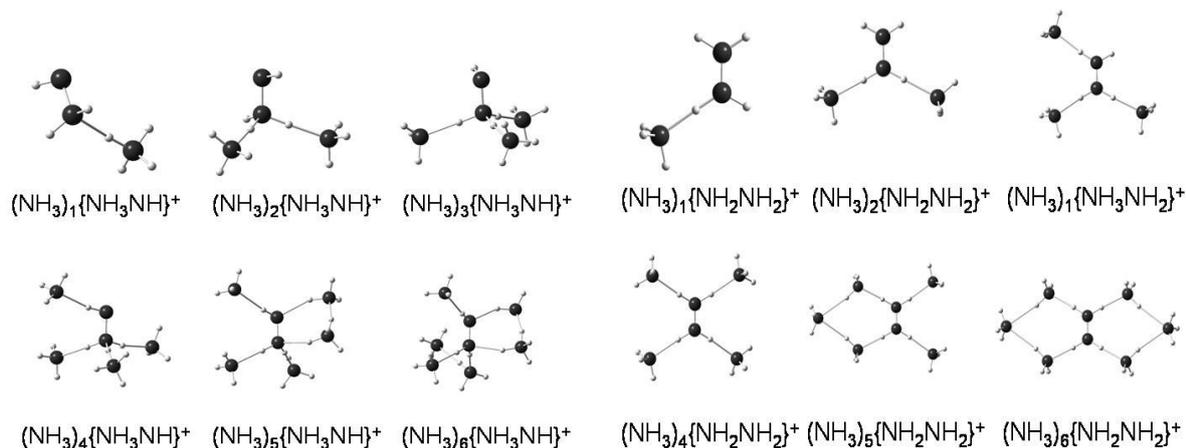


Fig 5.6: Geometrias otimizadas do  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}^+$ , no nível B3LYP/6-311G\*\*

Tabela 5.2: Resultados teóricos para agregados da amônia com  $\text{NH}^+$

Agregado n	$E_T$ [eV] DFT		$E_b$ [eV] DFT	
	$(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$	$(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$	$(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$	$(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$
1	-3034,46	-3035,83	6,59	7,96
2	-4574,80	-4575,61	1,75	1,19
3	-6114,41	-6115,06	1,02	0,86
4	-7653,45	-7654,40	0,45	0,75
5	-9192,52	-9193,60	0,48	0,61
6	-10731,80	-10732,60	0,69	0,41
7	-12270,72	-12271,59	0,33	0,40

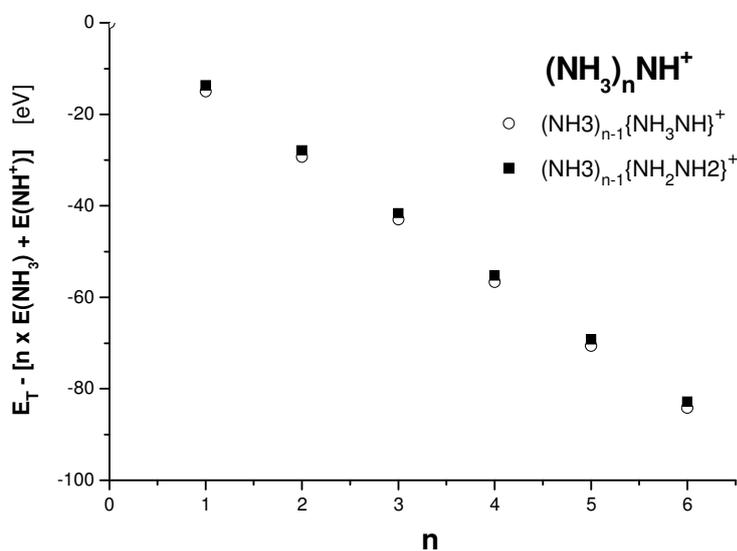


Fig. 5.7: Variação da energia total  $\Delta E_T$  entre isômeros em função do número de constituintes do agregado.

Da mesma forma que a Fig. 5.5, a Fig. 5.7 mostra as diferenças entre as energias dos isômeros para os agregados de  $n = 1-6$ .

## 5.4.3

 $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^-$ 

Na Fig. 5.8 as geometrias dos agregados  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^-$ , otimizadas no nível B3LYP/6-31++G\*\*, são mostradas. A análise vibracional foi também realizada para todos os agregados; as energias DFT encontradas são apresentadas na tabela 5.3: todas as frequências foram encontradas reais, o que indica que as estruturas otimizadas correspondem a um mínimo real nas hipersuperfícies de energia potencial.

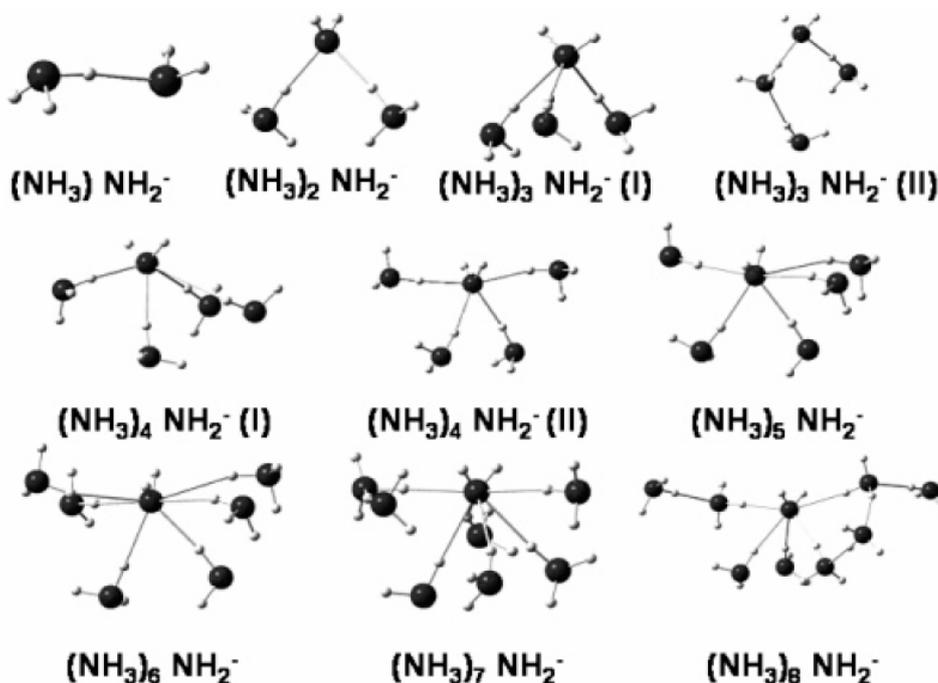


Fig. 5.8: Geometrias otimizadas do  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^-$ , no nível B3LYP/6-31++G\*\*

Similarmente ao caso da série de cátions, a de ânions só apresenta uma estrutura estável para  $n = 1$  e  $2$ . Entretanto para  $n = 3$  e  $4$ , duas conformações são possíveis e denominadas (I) e (II); em ambos os casos, a diferença em energia entre suas conformações é menor que a precisão do nível do cálculo empregado (0,85 e 0,21 kcal/mol ou 0,04 e 0,01 eV respectivamente). Com tal incerteza não é possível dizer qual estrutura é a mais estável. Para  $n > 5$  não há evidência de mais de uma estrutura estável. Pode-se observar que, dentro da precisão do cálculo, as conformações de mais baixa energia seguem um padrão evidente para  $n = 1-6$ : cada grupo  $\text{NH}_3$  adicional une-se ao nitrogênio do núcleo  $\text{NH}_2^-$  através de uma nova ponte de hidrogênio. Para  $n = 7$  e  $8$ , o  $\text{NH}_3$  adicional deve-se ligar a outros

dois  $\text{NH}_3$ , por causa da saturação do núcleo  $\text{NH}_2^-$ . Agregados maiores ( $n > 6$ ) têm de ser formados necessariamente pela adição de grupos  $\text{NH}_3$  aos grupos terminais, abrindo uma nova camada. Na Fig. 5.9 mostra-se a diferença em energia dos isômeros presentes nos agregados desta série.

**Tabela 5.3: Resultados teóricos para agregados da amônia com  $\text{NH}_2^-$**

n	Agregado	Simetria de grupos	$E_T$ [eV] DFT	$E_T$ [eV] MP2	$E_b$ [eV] DFT	$E_b$ [eV] MP2	carga núcleo DFT
0	$\text{NH}_2^-$	$C_{2v}$	-1520,893	-1516,495			-1,00
1	$(\text{NH}_3)\text{NH}_2^-$	$C_s$	-3059,852	-3051,396	0,614 (0,54)	0,426	-1,00
2	$(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2^-$	$C_{2v}$	-4598,702	-4586,549	0,505 (0,46)	0,678	-0,96
3	$(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2^-$ (I)	$C_1$	-6137,339	-6121,379	0,307	0,355	-0,94
3	$(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2^-$ (II)	$C_1$	-6137,301	-6121,115	0,270	0,090	-0,83
4	$(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2^-$ (I)	$C_1$	-7675,923	-7656,153	0,239	0,299	-0,76
4	$(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2^-$ (II)	$C_1$	-7675,932	-7656,007	0,248	0,152	-0,78
5	$(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2^-$	$C_1$	-9214,422	-9190,879	0,154	0,397	-0,63
6	$(\text{NH}_3)_6\text{NH}_2^-$	$C_1$	-10752,937	-10725,644	0,170	0,289	-0,80
7	$(\text{NH}_3)_7\text{NH}_2^-$	$C_1$	-12291,460	-12260,410	0,178	0,292	-0,75
8	$(\text{NH}_3)_8\text{NH}_2^-$	$C_1$	-13830,262	-13795,185	0,457	0,299	-0,59

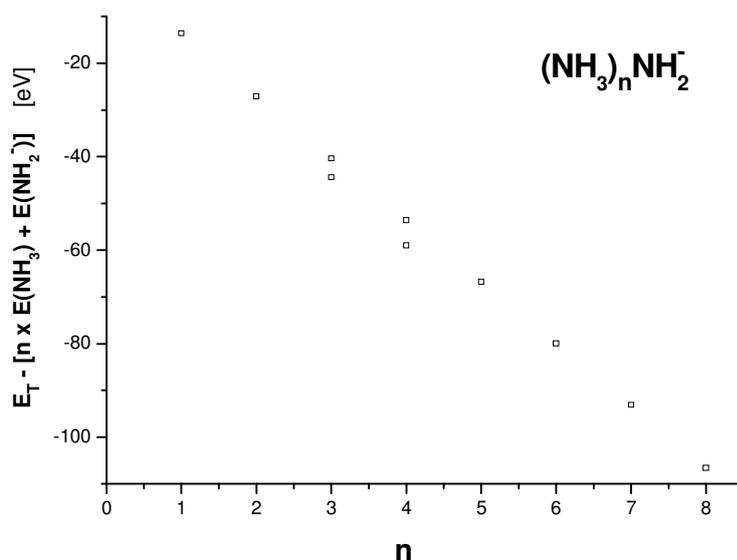


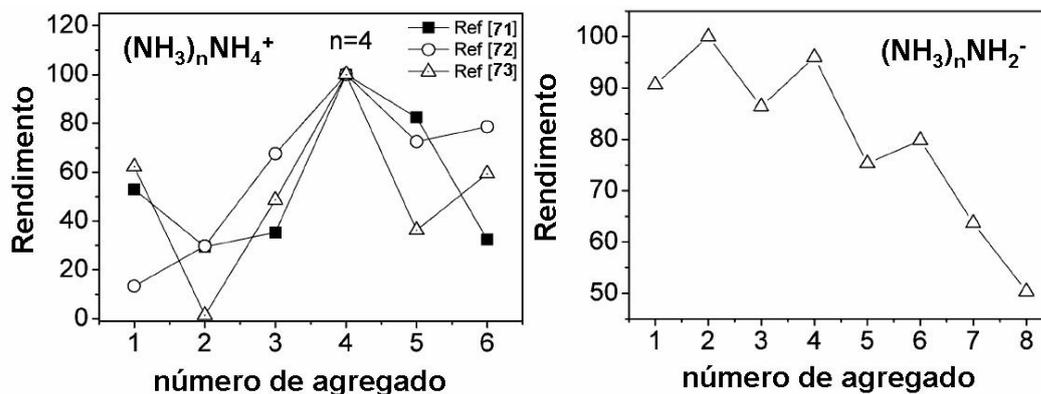
Fig. 5.9: Variação da energia total  $\Delta E_T$  entre isômeros em função do número de constituintes do agregado.

## 5.5

### Discussão

Se existir qualquer estabilidade inerente associada ao número de átomos de um agregado iônico, e sendo os efeitos de todos os outros fatores iguais, uma abundância maior deste agregado deverá ocorrer e – conseqüentemente - um pico

maior em intensidade no espectro de massa (característica às vezes chamada de “número mágico”).



Figs. 5.10a,b: Desvios nos rendimentos dos agregados da amônia positivos (a, esquerda) e negativos (b, direita). Para o primeiro caso, os rendimentos de três métodos diferentes de produção de agregados são comparados. Todos os resultados são normalizados para  $n = 4$  para os positivos, e  $n = 2$  para os negativos.

Os desvios do rendimento iônico dos membros da série  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$ , obtidos em três experimentos diferentes (MPI [71], EII [72] e FF [73]), são mostrados na Fig. 5.10a; os rendimentos são relativos e foram normalizados ao valor de  $n = 4$ . Os comportamentos das três distribuições indicam que o agregado com  $n = 4$  é particularmente estável. Além disso, os desvios nos rendimentos da população da série  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^-$  obtidos nos experimentos indicam uma estabilidade especial pelos agregados pares, i.e.,  $n = 2, 4$  e  $6$  (Fig. 5.10b).

A interpretação das intensidades em um espectro de massa e dos “números mágicos” nem sempre são evidentes, pois uma descrição apropriada da formação de agregados requer um tratamento da dinâmica de seus constituintes. Devido à complexidade deste tratamento, é melhor buscar um método que auxilie na interpretação das abundâncias relativas dos agregados produzidos em um experimento específico. O uso da estabilidade dos agregados como um critério para explicar estas abundâncias relativas é um desses métodos. O tempo transcorrido desde a formação de um agregado iônico, seu rearranjo e fragmentação através de processos unimoleculares é da ordem de  $10^{-14} - 10^{-15}$  s, enquanto que a escala de tempo num experimento TOF é da ordem de  $10^{-6}$  s. É então razoável supor que as espécies detectadas são as mais estáveis termodinamicamente. Com esta suposição, é razoável correlacionar a população dos agregados no espectro de massa com sua estabilidade relativa.

No que diz respeito à série  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}^+$ , não há uma clara evidência de algum desvio nos rendimentos das populações dos agregados. Entretanto, o estudo das estruturas mais estáveis revela a presença de duas estruturas principais, cujos mecanismos de formação estão fortemente ligados à formação do núcleo iônico:  $\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$  e  $\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$ .

A formação destes núcleos iônicos pode ser descrita através de quatro possíveis canais:

Canal	Reação	$\Delta E$ (eV)
A	$\text{NH}_3^0 + \text{NH}^+ \rightarrow \{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$	-6,59
B	$\text{NH}_3^+ + \text{NH}^0 \rightarrow \{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$	-5,25
C	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2^+ \rightarrow \{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$	-7,50
D	$\text{NH}_3^+ + \text{NH}^0 \rightarrow \{\text{NH}_3\text{NH}\}^{+*} \rightarrow \{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$	-7,96

Foi calculado que no canal B as cargas são distribuídas assimetricamente:  $(\text{NH}_3)^{0,11} \text{NH}^{0,89}$ . No canal C, ao contrário, há uma simetria natural:  $\text{NH}_2^{0,5} \text{NH}_2^{0,5}$ .

$Y(\text{NH}^+)$ :  $Y(\text{NH}_2^+)$ :  $Y(\text{NH}_3^+) = 1 : 3,8 : 18,2$ . são os rendimentos relativos da dessorção iônica experimental. A dessorção de espécies por impacto de íons (~ 65 MeV de energia) é caracterizada por uma emissão intensa de espécies neutras e cerca de ~ 1% de espécies iônicas [17]. Então, se considerarmos que a formação de espécies neutras segue a mesma tendência que as espécies iônicas,  $Y(\text{NH}^0)$ :  $Y(\text{NH}_2^0)$ :  $Y(\text{NH}_3^0) = Y(\text{NH}^+)$ :  $Y(\text{NH}_2^+)$ :  $Y(\text{NH}_3^+)$ , a probabilidade de formação de cada estrutura central pode ser estimada. Dado que o rendimento iônico está diretamente relacionado à probabilidade de formação de íons, as probabilidades  $P(i)$  relativas dos canais A, B e C podem ser descritas como:

$$P(A) : P(B) : P(C) = Y(\text{NH}_3^0)Y(\text{NH}^+) : Y(\text{NH}_3^+)Y(\text{NH}^0) : Y(\text{NH}_2^0) Y(\text{NH}_2^+) \\ = 18,2 : 18,2 : 14,44$$

As probabilidades mais altas dos canais A e B estão relacionadas à estrutura do alvo em moléculas de  $\text{NH}_3$  e também ao fato dos fragmentos de  $\text{NH}_3^0$  serem emitidos em maior número.

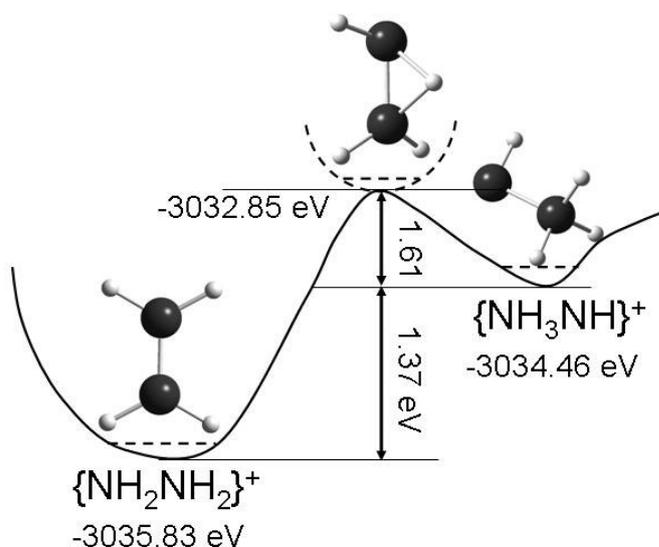


Fig 5.11: Barreira de energia para a transição da estrutura do núcleo  $\{\text{NH}_3\text{NH}\}^{+*}$  em  $\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$

O canal  $D^*$  é um processo de duas etapas: i) formação do  $\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$  e ii) sua conversão a  $\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$ . A primeira etapa tem a mesma probabilidade que os canais A e B. Contudo, a transformação da estrutura do núcleo  $\{\text{NH}_3\text{NH}\}^{+*}$  em  $\text{NH}_2\text{NH}_2^+$  depende da barreira de energia deste processo (Fig. 5.11). A transição calculada entre as estruturas  $(\text{NH}_3)\text{NH}^+$  e  $\text{NH}_2\text{NH}_2^+$  tem uma barreira de energia de 1,61 eV e o processo contrário de 2,98 eV. Neste último caso, a grande quantidade de energia necessária para a interconversão de uma estrutura em outra faz com que este processo seja pouco provável que aconteça.

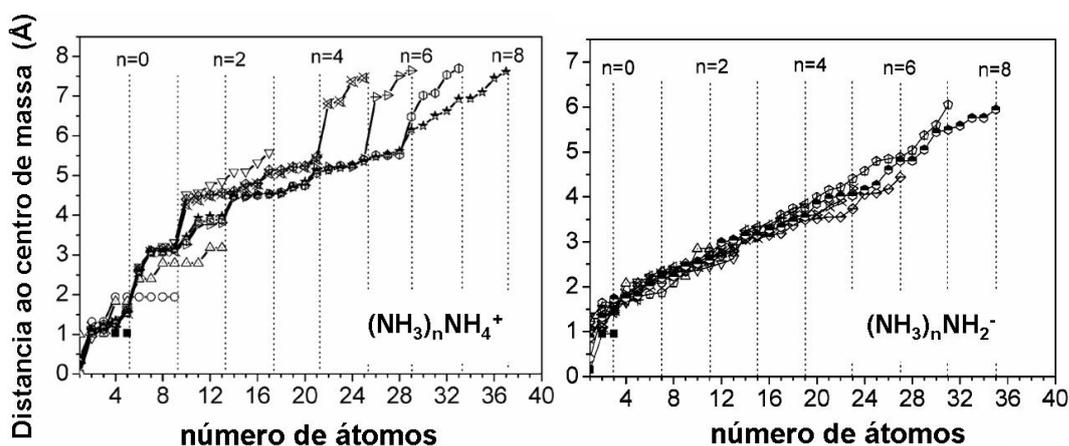
### 5.5.1

#### Análise da Estabilidade

Foi calculada a função de estabilidade  $S_n$ , definida como  $E_{n-1} + E_{n+1} - 2E_n$ , onde  $E$  é a energia total do agregado, incluindo a correção da energia no ponto zero, isto é  $E_T = E_{\text{SCF}} + \text{ZPE}$ . A tendência na análise da estabilidade apresenta uma concordância excelente com a distribuição experimental de abundâncias dos agregados, mostrando que os membros  $n = 4$  da série  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$  e  $n=2, 4$  e  $6$  da série  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^+$  são os mais estáveis (ver fig. 5.3). A série  $(\text{NH}_2)_n\text{NH}^+$  aparentemente não apresenta agregados cuja estabilidade se destaca; em vez disso

a série apresenta duas possíveis estruturas do caroço central:  $\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$  ou  $\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$ .

Inspeção da Fig. 5.4 permite ver que o agregado  $n = 4$  tem o maior número de unidades  $\text{NH}_3$  ligadas diretamente ao núcleo  $\text{NH}_4^+$  em um arranjo tetraédrico, fornecendo a menor repulsão estérica (interações espaciais entre átomos e/ou grupos de átomos) entre as ligações. A Fig. 5.12 mostra as distâncias de cada átomo ao centro de massa. No caso da série  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$ , a primeira camada de solvatação é completada com  $n = 4$ ; adições posteriores de moléculas  $\text{NH}_3$  abrirão uma segunda camada, através da união com átomos de hidrogênio terminal da primeira camada. A segunda camada deve se completar com  $n = 16$ , quando a terceira camada começará a ser preenchida, provavelmente seguindo o mesmo mecanismo. Este comportamento é similar ao das abundâncias experimentais observadas (Fig. 5.3).



Figs. 5.12 a,b: Distância de cada átomo ao centro de massa, para os agregados  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+$  (a, esquerda) e  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^-$  (b, direita),  $n = 0-8$

No caso da série  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^-$ , os rendimentos de dessorção apresentam máximos para  $n$  par até  $n = 6$ , quando a primeira camada de solvatação torna-se completa (Fig. 5.10b); a partir deste valor, adições posteriores de moléculas  $\text{NH}_3$  abrirão a segunda camada. Assim, ao contrário dos agregados protonados, em que um nitrogênio de uma nova molécula de  $\text{NH}_3$  se liga a um hidrogênio do  $\text{NH}_4^+$ , a primeira camada do  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_2^-$  (para  $n = 1-6$ ) é formada por ligações sucessivas de átomos de hidrogênio da molécula de  $\text{NH}_3$  diretamente ao átomo de nitrogênio do ânion  $\text{NH}_2^-$ . A proposta de tal comportamento é razoável porque o nitrogênio é mais eletronegativo do que o hidrogênio e o seu excesso de carga está concentrando no átomo de N do núcleo negativo. Esse excesso na distribuição de

carga em volta do nitrogênio é também mais disperso e mais facilmente polarizável do que a distribuição ao longo das ligações covalentes NH. Assim, contanto que o núcleo retenha a carga em excesso, o número de unidades NH<sub>3</sub> que puderam ser ligadas ao átomo de N do núcleo será definido essencialmente pela repulsão estérica entre os NH<sub>3</sub> ligados. No caso de n = 7, o NH<sub>3</sub> adicional terá que se ligar a uma unidade de NH<sub>3</sub> já unida diretamente ao núcleo, abrindo uma nova camada, mais externa. A estrutura da segunda camada sugere que ela deva ser completada com n = 6, quando cada uma das unidades de NH<sub>3</sub> da primeira camada estiver ligada a uma unidade adicional de NH<sub>3</sub>. Efeitos estéricos deverão provavelmente impedir a ligação de mais de uma unidade de NH<sub>3</sub> a qualquer dos grupos de NH<sub>3</sub> da primeira camada.

Na tabela 5.2 são mostradas as energias DFT e as energias de ligação (E<sub>b</sub>) para a série (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sup>+</sup> referentes às duas estruturas possíveis citadas anteriormente. As energias de ligação (BE) foram calculadas considerando as reações:



A série (NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>{NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>}<sup>+</sup> apresenta valores de energia total mais baixos do que aqueles da série (NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>{NH<sub>3</sub>NH}<sup>+</sup>, mostrando que a primeira série é mais estável (Tabela 5.4). Os caroços (NH<sub>3</sub>)NH<sup>+</sup> e NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> polarizam as unidades neutras de NH<sub>3</sub> do caroço, resultando em uma força de atração que une as unidades ao caroço central: quanto mais perto a unidade NH<sub>3</sub> está do caroço central, mais forte será a força de atração. No entanto, na medida em que há aumento do número de NH<sub>3</sub>, os efeitos estéricos começam a ter importância na determinação de quão longe do caroço central estas unidades podem estar. Estes efeitos estéricos podem ser observados na tendência dos valores da energia de ligação (E<sub>b</sub>) à medida que o agregado cresce (Tab. 5.2). Por outro lado, os efeitos da atração do caroço central e da polarização mútua entre ligações podem aumentar os valores de BE, como no caso de (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>{NH<sub>3</sub>NH}<sup>+</sup> quando n = 5 ou 6.

Em resumo, a comparação entre as séries (NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>{NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>}<sup>+</sup> e (NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>{NH<sub>3</sub>NH}<sup>+</sup> mostra que:

D) Série  $(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$ : o comportamento de sua função estabilidade teórica concorda com o do rendimento de dessorção medidos. Em particular, o agregado mais estável desta série é o  $(\text{NH}_3)_5\text{NH}^+ \rightleftharpoons (\text{NH}_3)_4\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$ . Este agregado corresponde ao número máximo de unidades  $\text{NH}_3$  que podem ser ligadas ao caroço central  $\text{NH}_2\text{NH}_2^+$ , situação em que a repulsão estérica é a mais baixa entre ligantes e, como consequência, apresenta a estabilidade molecular mais alta (Tabela 5.2 e Fig. 5.13). Observar que, para  $n = 5$ , a distância entre as unidades  $\text{NH}_3$  e o caroço central é praticamente constante, o que caracteriza a primeira camada (Fig. 5.14). Unidades de  $\text{NH}_3$  posteriores começam a formar uma segunda camada mais externa, cujas moléculas encontram-se unidas aos hidrogênios terminais da primeira camada. A segunda camada será completada com  $n = 15$ , quando uma terceira camada começará a ser preenchida.

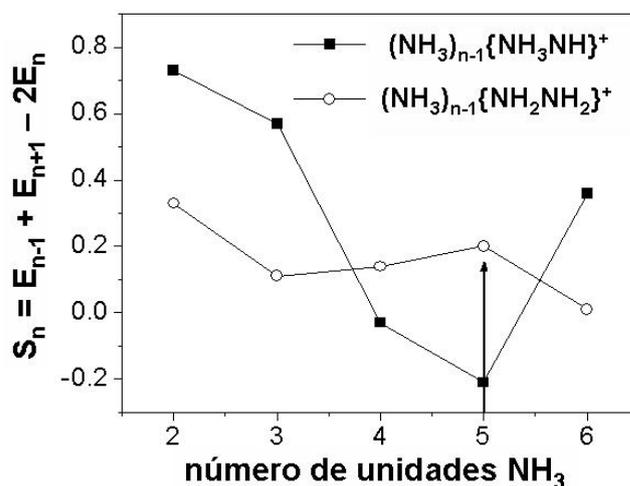
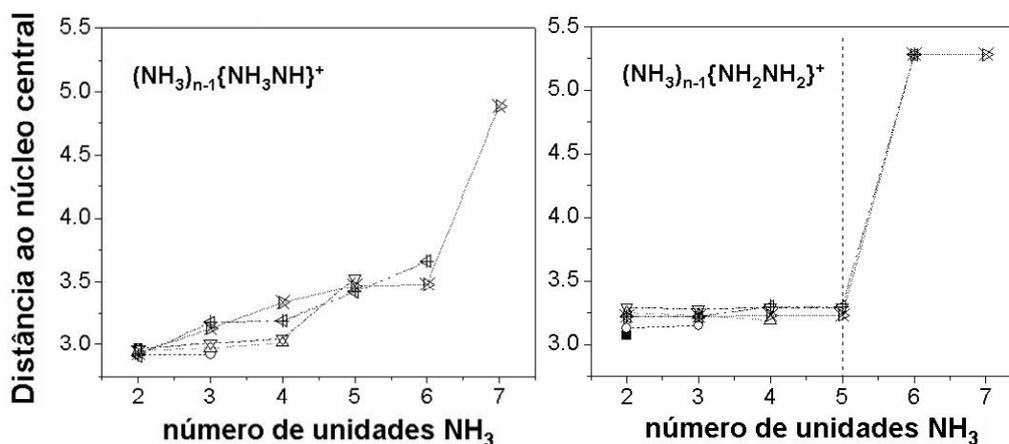


Fig. 5.13: Comparação da estabilidade dos agregados  $(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$  e  $(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$ . Dados Tabela 5.2.



Figs. 5.14 a,b: Variação da distância de cada átomo ao centro de massa, para os agregados  $(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$  (a, esquerda) e  $(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$  (b, direita), para  $n = 0-7$ .

II) Série  $(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$ : o comportamento de sua função estabilidade é muito diferente daquele observado para o rendimento de dessorção experimental. A análise da estabilidade mostra que o agregado mais estável é o  $(\text{NH}_3)_6\text{NH}^+ \Leftrightarrow (\text{NH}_3)_5\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$ . A grande estabilidade em  $n = 6$  está relacionada ao número máximo de unidades  $\text{NH}_3$  que podem se ligar ao caroço  $\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$ . As distâncias das unidades  $\text{NH}_3$  mostram um aumento significativo depois de  $n = 6$  definindo a primeira camada de solvatação (Fig. 5.6). Análoga às outras séries, as unidades seguintes de  $\text{NH}_3$  formarão a segunda camada, sendo ligadas aos átomos de hidrogênio terminal da primeira camada.

As energias de ligação para agregados neutros da amônia foram calculadas em [74] e são muito menores do que as energias para agregados carregados. Isso é compreensível em termos das forças dominantes que existem nas unidades  $\text{NH}_3$  dos agregados carregados ou neutros; enquanto os agregados carregados são dominados por forças eletrostáticas, os neutros são mantidos juntos por forças de dispersão (forças de atração intermoleculares fracas), muito menores. Portanto, é razoável supor que o processo de formação dos agregados, que começa com o impacto dos FF do  $^{252}\text{Cf}$  sobre o alvo congelado, pode envolver preferencialmente a adição de  $\text{NH}_3$  neutros a fragmentos carregados. Este mecanismo é diferente do caso em que pequenos fragmentos carregados vêm se acoplar a agregados neutros  $(\text{NH}_3)_n$  dessorvidos como tal.

## 5.6

### Conclusões

As estruturas dos agregados carregados positiva ou negativamente, produzidas por impacto de FF do  $^{252}\text{Cf}$  sobre um alvo de amônia gelo, foram determinadas pela Teoria do Funcional de Densidade.

Os cálculos de DFT/B3LYP realizados para os agregados da amônia mostraram que as estruturas das conformações mais estáveis seguem um padrão compreensível: cada nova unidade de  $\text{NH}_3$  acoplada ao agregado faz uma nova ponte de hidrogênio com um átomo de hidrogênio de outra unidade  $\text{NH}_3$  já ligada ao caroço central carregado, seja ele um  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_2^-$  ou  $\text{NH}^+$ . No caso do  $\text{NH}^+$ , a

sua associação com uma molécula de  $\text{NH}_3$  forma um caroço do tipo  $\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$  ou  $\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$ .

A análise da estabilidade relativa apresenta uma boa concordância com a distribuição das abundâncias experimentais dos agregados, exceto para a série  $(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$ , a qual é menos estável do que a série  $(\text{NH}_3)_{n-1}\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$ . Neste último caso, como consequência da característica da falta de equilíbrio do processo de dessorção com FF do  $^{252}\text{Cf}$ , a probabilidade de um dos dois canais acontecer não está de acordo com a análise da energia. A análise da coordenada intrínseca de reação (IRC) dos caroços  $\{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$  e  $\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+$  (Fig. 5.11) mostrou que a barreira de energia é alta o suficiente para evitar a interconversão entre as duas estruturas, ocorrendo apenas no sentido  $\{\text{NH}_3\text{NH}\}^+ \rightarrow \{\text{NH}_2\text{NH}_2\}^+$ . Além disso, a escala de tempo na região de aceleração do experimento TOF ( $\sim 10^{-7}$  s) é muito maior que o tempo transcorrido desde a formação do agregado iônico, a sua reorganização e fragmentação ( $\sim 10^{-14} - 10^{-13}$  s) [17]. Portanto, é razoável supor que as espécies ao serem detectadas são as mais estáveis termodinamicamente o que justifica que as contribuições das estruturas mais estáveis nas séries nos espectros de massa sejam bem descritas pelos resultados da análise de estabilidade.