

## 5

### Metodologia

A maioria dos cálculos foi feita utilizando o software GAUSSIAN03<sup>69</sup>, apenas um dos cálculos de acoplamento spin-órbita foi feito utilizando o programa MOLPRO<sup>70</sup> através de cooperação com o Dr. Luiz Guilherme M. de Macedo do Departamento de Química da UNESP de Bauru.

A primeira etapa do trabalho consistiu em propor os mecanismos de formação das espécies em estudo, PN e NS. Partindo dos sistemas  $NH_x$ ,  $PH_x$ , com  $x = [0-3]$ , foram propostas possíveis rotas de formação para a espécie PN, passando por algumas espécies intermediárias. O mesmo foi feito para a espécie NS, partindo dos sistemas  $NH_x$  e  $SH_y$ , com  $x = [0-3]$  e  $y = [0-2]$ . Com os caminhos propostos, obtêm-se todas as estruturas que possivelmente fazem parte destes mecanismos de formação.

A segunda parte consistiu em propor as estruturas e fazer os cálculos de otimização e frequência. Nessa etapa, deve-se levar em consideração a simetria da espécie e sua multiplicidade, a fim de se obter a estrutura de menor energia para cada molécula ou radical. Então, vários testes são feitos com diferentes estruturas e depois há uma comparação das energias para saber qual é a mais estável. Para esses cálculos, utilizou-se a metodologia DFT<sup>71,72</sup>, com o funcional B3LYP como um “chute” inicial. Foram utilizados dois conjuntos de base, primeiramente um menor, o 6-311++G(d,p) e depois, como uma forma de melhorar os resultados, um maior conjunto de base, o 6-311++G(3df,3pd). Com os resultados do DFT, utilizou-se a metodologia *coupled cluster* com simples e duplas excitações (CCSD)<sup>73-75</sup> e o conjunto de base 6-311++G(d,p). Infelizmente, não foi possível utilizar a o conjunto de base 6-311++G(3df,3pd) devido a limitações de memória dos nossos computadores e softwares e conseqüentemente ao custo computacional.

As estabilidades dessas funções de onda *Hartree-Fock* (HF) foram testadas com respeito às várias limitações na relaxação: deixando um determinante HF

restrito tornar-se irrestrito, deixando orbitais tornarem-se complexos, e reduzindo a simetria desses orbitais. Se alguma instabilidade fosse encontrada, a função de onda seria reotimizada com a redução apropriada nas limitações, repetindo testes de estabilidade e reotimizando até uma função de onda estável ser encontrada. Depois, a função de onda estável é usada nos cálculos subsequentes.

Com as estruturas otimizadas, cálculos de energia *single-point* foram feitos para cada espécie. As energias *single-point* para as estruturas dos reagentes, produtos e estados de transição foram calculadas usando a teoria *coupled-cluster* com simples e duplas excitações e triplas excitações perturbativas, CCSD(T).<sup>76</sup> Como as estruturas já estavam otimizadas, esse cálculo é feito bem rápido e um conjunto de base maior pôde ser empregado, o 6-311++G(3df,3pd). A partir dessas energias calculadas, os diagramas de energia puderam ser feitos para os mecanismos propostos.

Observando as reações, os estados de transição (TS) também foram propostos. A não ser para as reações de adição, que são reações que ocorrem sem barreira, os TS para cada reação foram calculados. As estruturas dos TS foram verificadas por subsequentes cálculos de frequência, que permitem determinar as frequências vibracionais imaginárias relacionadas ao caminho de reação. Os cálculos de otimização, frequência e energia *single-point* foram feitos da mesma maneira que para os reagentes e produtos das reações. Um outro tipo de cálculo também foi feito para os TS: o cálculo das coordenadas de reações intrínsecas (IRC)<sup>77,78</sup> usando o conjunto de bases 6-311++G(*d,p*), que serve para garantir que as estruturas dos estados de transição são mesmo pontos de sela e se esses realmente são os estados de transição sugeridos para a reação. Pelo cálculo de IRC pode-se observar de qual estrutura o TS partiu e qual estrutura ele irá formar, confirmando, então, o mecanismo proposto.

Acrescentando os estados de transição aos diagramas, obtêm-se os mecanismos para a formação das espécies PN e NS, e assim, pode-se analisar quais serão as reações energeticamente favoráveis.

Com a análise das reações, percebeu-se que algumas delas eram proibidas por spin, então foi necessário fazer o cálculo da probabilidade delas ocorrerem. Para isso utilizou-se a teoria de Landau-Zener.<sup>68</sup> Como foi dito antes, foi necessário o cálculo do acoplamento spin-órbita, e para isso utilizou-se as

metodologias CASSCF<sup>79,80</sup> e MRCI<sup>46,81</sup> e o conjunto de bases cc-pVTZ. O espaço ativo utilizado para cada espécie é mostrado na tabela 3:

Tabela 3: Espaço ativo utilizado para os cálculos CASSCF e MRCI

Espécies	Espaço ativo (N,M)	
	MRCI(N,M)	CASSCF(N,M)
PNH <sub>3</sub>	(13,11)	(11,8)
H <sub>3</sub> PN	(13,11)	(11,8)
H <sub>2</sub> PN	(12,10)	(12,8)
HPNH <sub>3</sub>	(14,12)	(12,8)
<sup>2</sup> NSH <sub>2</sub>	(13,10)	(10,7)
<sup>1</sup> H <sub>3</sub> NS	(14,11)	(11,8)
<sup>1</sup> NSH	(12,9)	(12,8)

onde N é o número de elétrons e M é o número de orbitais. A escolha do espaço ativo é muito importante para obter bons resultados. A princípio tentou-se utilizar todos os elétrons e orbitais da camada de valência juntamente com mais quatro orbitais virtuais, porém, este é um cálculo de alto custo computacional que não foi possível fazer nas máquinas disponíveis em nosso laboratório. Então, foi-se diminuindo gradualmente o espaço ativo até encontrar um onde fosse possível fazer os cálculos. Os cálculos de MRCI foram feitos Dr. Luis Guilherme da Universidade Estadual Paulista utilizando o programa MOLPRO.

Com os valores da constante de acoplamento, foi feito o cálculo da probabilidade utilizando a equação de Landau-Zener<sup>62,68</sup>.

## 5.1

### Otimização de geometria<sup>57</sup>

As otimizações de geometria geralmente tentam localizar o mínimo na superfície de energia potencial, deste modo, predizendo as estruturas de equilíbrio do sistema molecular. As otimizações também podem localizar estruturas de estados de transição de reações.

Em ambos os mínimos e pontos de sela, a primeira derivada da energia, conhecida como o gradiente, é zero, e com isso o somatório de todas as forças da molécula é zero. Um ponto crítico na superfície de energia potencial onde as forças moleculares são zero é chamado de ponto estacionário. Todas as

otimizações localizam um ponto estacionário, embora nem sempre seja o ponto crítico pretendido.

A otimização de geometria começa com uma estrutura molecular especificada no arquivo de entrada, e percorre ao longo da superfície de energia potencial. Ela computa a energia e o gradiente em cada ponto, e depois determina o quão longe e em que direção está o próximo passo. O gradiente indica a direção ao longo da superfície na qual a energia diminui mais rapidamente a partir do ponto em que está.

A otimização torna-se completa quando ela converge, ou seja, quando as forças são zero, ou quando o próximo passo é muito pequeno, abaixo do valor limiar definido pelo algoritmo. Os critérios de convergência usados pelo algoritmo são:

- 1) As forças devem ser zero. Especificamente o componente máximo da força deve ser abaixo do valor 0,00045 (interpretado como zero).
- 2) A raiz quadrada das forças deve ser zero.
- 3) O cálculo que substituirá o próximo passo deve ser menor que o valor definido de 0,0018.
- 4) A raiz quadrada da diferença para o próximo passo deve ser abaixo de 0,0012.

A otimização também pode ser usada para encontrar estruturas de estados de transição bem como estruturas de estados excitados, desde que ambos correspondam a pontos estacionários na superfície de energia potencial.

## 5.2

### **Cálculo de frequências**<sup>57</sup>

O programa Gaussian pode computar o espectro vibracional de moléculas em seu estado fundamental e estado excitado. Além disso, predizer as frequências e intensidades dos modos normais espectrais.

Frequências moleculares dependem da segunda derivada da energia com respeito à posição nuclear. Derivadas segundas podem ser avaliadas analiticamente pelos métodos HF, DFT, MP2, CCSD e CASSCF.

Uma importante informação que se pode obter com o cálculo de frequência é saber a natureza do ponto estacionário encontrado pela otimização da geometria. As otimizações de geometria convergem para uma estrutura na superfície de energia potencial onde as forças do sistema são essencialmente zero. A estrutura final pode corresponder a um mínimo na superfície de energia potencial ou pode representar um ponto de sela, que é um mínimo com respeito a algumas direções na superfície e um máximo em outra direção. Se a frequência encontrada for imaginária há uma grande possibilidade dessa estrutura ser um estado de transição.