

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

César Hipólito Pinto

**REAÇÕES ELEMENTARES PARA A PRODUÇÃO DE
GLICINA EM MEIOS INTERESTELARES QUENTES E
DENSOS A PARTIR DE CH_3COOH , HCOOH E NH_2CH**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada
Orientador

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2025

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

Pinto, César Hipólito

Reações elementares para a produção de glicina em meios interestelares quentes e densos a partir de CH_3COOH , HCOOH e NH_2CH / César Hipólito Pinto.

São José dos Campos, 2025.

84 f.

Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2025. Orientador: Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada.

1. Estrutura Eletrônica. 2. Matéria interestelar. 3. Reações cinética. 4. Método de ab initio. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ciências Fundamentais. I. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

PINTO, César Hipólito. **Reações elementares para a produção de glicina em meios interestelares quentes e densos a partir de CH_3COOH , HCOOH e NH_2CH** . 2025. 84 f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2025.

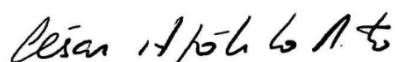
CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: César Hipólito Pinto

TÍTULO DO TRABALHO: Reações elementares para a produção de glicina em meios interestelares quentes e densos a partir de CH_3COOH , HCOOH e NH_2CH .

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. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem autorização do autor.



César Hipólito Pinto
Rua Carlos Gardel, 51 – Sorocaba – SP
CEP 18070-265

**REAÇÕES ELEMENTARES PARA A PRODUÇÃO DE
GLICINA EM MEIOS INTERESTELARES QUENTES E
DENSOS A PARTIR DE CH₃COOH, HCOOH E NH₂CH**

César Hipólito Pinto

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Filipe Matusalém de Souza	Presidente	–	ITA
Prof. Dr.	Rene Felipe Keidel Spada	Orientador	–	ITA
Prof. Dr.	Luiz Fernando de Araújo Ferrão	Membro Interno	–	ITA
Dr.	Tiago Vinicius Alves	Membro Externo	-	UFBA
Dr.	Silmar Andrade do Monte	Membro Externo	-	UFPB

ITA

Dedicatória

Agradeço a minha família e uma pessoa muito especial, minha esposa Eléia, que me deu suporte, atenção e incentivo nos momentos mais difíceis. Ao ITA, sou grato pela oportunidade concedida de cursar este Doutorado, sendo uma honra para um professor de Escola Pública de São Paulo.

Expresso minha honesta gratidão aos renomados professores que compartilharam seus conhecimentos comigo durante estes 5 anos. Dedico um agradecimento especial ao meu orientador, o Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada (MESTRE), pela sua inestimável paciência e disponibilidade inesgotável em me ajudar, apoiar e cobrar para que o melhor fosse feito. Suas orientações e ensinamentos foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a minha família e uma pessoa muito especial, minha esposa Eléia, que me deu suporte, atenção e incentivo nos momentos mais difíceis.

Ao ITA, sou grato pela oportunidade concedida de cursar este Doutorado, sendo uma honra para um professor de Escola Pública de São Paulo.

Expresso minha honesta gratidão aos renomados professores que compartilharam seus conhecimentos comigo durante estes 5 anos. Dedico um agradecimento especial ao meu orientador, o Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada (MESTRE), pela sua inestimável paciência e disponibilidade inesgotável em me ajudar, apoiar e cobrar para que o melhor fosse feito. Suas orientações e ensinamentos foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo investigar questões ainda não respondidas, conforme apontado nas obras de diversos pesquisadores: "Como os elementos mais essenciais da vida, ou seja, os aminoácidos, foram formados no meio interestelar (ISM)?" e "Quais são seus papéis na evolução da vida em nosso sistema?" Dentre os aminoácidos naturais, a glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) não é apenas uma molécula biologicamente importante, mas também o aminoácido mais simples que pode ser encontrado em todos os organismos na Terra. A era da busca astronômica pela glicina começou assim que Spectra Laboratory se tornou disponível em 1978. Desde então, os astrofísicos têm procurado pela glicina no ISM (do inglês, Interstellar Medium), mas sem sucesso até o momento. Isso ocorre apesar de muitos aminoácidos, incluindo a glicina, terem sido encontrados em meteoritos, e mais ainda, a assinatura distinta desses aminoácidos indica sua origem extraterrestre. No entanto, detectar glicina no meio interestelar ainda é um desafio, e o principal problema surge na análise de um grande conjunto de linhas fracas coletadas usando vários telescópios de alta resolução. Neste trabalho atual, utilizando cálculos computacionais, foram analisadas possíveis e favoráveis vias de reação elementares que podem levar à formação de glicina sob condições interestelares. Foram utilizados métodos de estrutura eletrônica de mono referência realizados com o pacote ORCA 4.1.2, enquanto os cálculos de multi-referências foram realizados com o pacote Columbus 7.0. Consideramos três reações elementares: $\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CH} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (R_1), $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_2$ (R_2) e $\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (R_3), sob condições consistentes com núcleos moleculares quentes de regiões de formação de estrelas massivas. Para decifrarmos estas reações os funcionais DFT empregados foram M06-2X, ωB97X e $\omega\text{B97X-D3}$, com as bases 6-31+G* e def2-TZVP, e para os cálculos baseados em funções de onda, os métodos CCSD(T), DLPNO-CCSD(T), MRCI e CASSF foram utilizados com as bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ. Os cálculos de cinética química para reações elementares com pontos de sela bem definidos foram realizados usando o pacote Pilgrim, empregando as abordagens TST, CVT e CVT/SCT. Investigamos três reações elementares envolvidas na produção de glicina no meio interestelar (ISM), utilizando metodologias confiáveis de estrutura eletrônica e cinética química. Nossos resultados indicam que as reações elementares são viáveis nesses ambientes, com barreiras de reação de 18,8 (R_1) e 18,4 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (R_2). Os coeficientes de velocidades para essas reações foram calculados com resultados $1,4\times 10^{-17}$ e $9,3\times 10^{-16}$ $\text{cm}^3\cdot\text{molécula}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ a 1000 K. Além

disso, se os produtos de (R_2) se acoplarem em uma superfície singlete, R_3 conecta-se ao estado fundamental da glicina por meio de um caminho sem barreira, apresentando um coeficiente de velocidade igual a $8,7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 298,15 K. Dado que as moléculas envolvidas nessas reações foram detectadas em regiões como Sgr B2, nossos achados sugerem que essas reações elementares devem ser incluídas em mecanismos para estudar a produção de glicina em tais locais. Nas vias de reação elementares, observou-se que R_1 ($\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CH}$) é um processo de etapa única, enquanto R_2 para R_3 ($\text{NH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) prosseguiu por meio de caminhos de múltiplas etapas. Isso não apenas enriquecerá a compreensão da formação da glicina no ISM, mas também sugerirá novas formas de reproduzir esse processo em laboratório.

Abstract

This work aimed to investigate questions that have not yet been answered, as indicated in the works of many researchers, “How were the most essential elements of life, namely amino acids, formed in the interstellar medium (ISM)?” and “What are their roles in the evolution of life in our system?” Among natural amino acids, glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) is not only a biologically important molecule, but it is also the simplest amino acid that can be found in all organisms on Earth. The era of the astronomical search for glycine began as soon as laboratory spectra for it became available in 1978. Since then, astrophysicists have searched for glycine in the ISM but without success yet. This is even though many amino acids, including glycine, have been found in meteorites, and what's more, the distinct signature of these amino acids is indicative of their extraterrestrial origin. However, detecting glycine in the interstellar medium is still a challenge and the main problem arises in analyzing a large set of faint lines collected using several high-resolution telescopes. In this current work, using computational calculations, possible and favorable elementary reaction pathways that can lead to the formation of glycine under interstellar conditions have been analyzed. Making use of methodologies in systems such as single-reference electronic structure calculations were carried out with the ORCA 4.1.2 package while the multi-reference calculations were performed with the Columbus 7.0 package. The DFT functionals employed were M06-2X, ωB97X , and $\omega\text{B97X-D3}$, with the 6-31+G* and def2-TZVP, and for the wave function-based calculations, the CCSD(T), DLPNO-CCSD(T), MRCI, and CASSF methods were employed using the aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, and aug-cc-pVQZ basis sets. The chemical kinetic calculations for elementary reactions with well-defined saddle points were performed using the Pilgrim package employing the TST, CVT, and CVT/SCT approaches. We investigated three elementary reactions involved in the production of glycine in the interstellar medium (ISM) employing trustworthy electronic structure and chemical kinetics methodologies. We considered three elementary reactions: $\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CH} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (R_1), $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_2$ (R_2) and $\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (R_3) under conditions consistent with hot molecular cores of massive star-forming regions. Our results indicate that the elementary reactions are feasible in these environments, with reaction barriers of 18.8 (R_1) and 18.4 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (R_2). The rate coefficients for these reactions were calculated to be 1.4×10^{-17} and 9.3×10^{-16} $\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ at 1000 K. Additionally, if the products of (R_2) couple on a singlet surface, R_3 connects to the ground state of glycine via a

barrierless path presenting a rate coefficient equal to $8.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at 298.15 K. Given that the molecules involved in these reactions have been detected in regions such as Sgr B2, our findings suggest that these elementary reactions should be included in mechanisms to study the production of glycine in such locations. The elementary reaction pathways, it was observed that R₁ (HCOOH + NH₂CH) is a single step, while R₂ to R₃ (NH+CH₃COOH → NH₂+CH₂COOH → NH₂CH₂COOH) proceeded through multi-step pathways. This will not only enrich the understanding of the formation of Glycine in ISM but also suggest new ways of reproducing this process in the laboratory.

Lista de Figuras

- Figura 1 – Grupos amino e carbóxico com sua cadeia lateral com único hidrogênio..... 16
- Figura 2 – Diagrama esquemático que explica o método de Campo Auto consistente (SCF). 33
- Figura 3 – Ilustração de ponto de sela, este ponto está ao longo do caminho reacional entre reagentes e produtos..... 45
- Figura 4 – Caminho reacional para o sistema $\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CH}$ para formação de glicina. Distâncias apresentadas em Angstrom e valores computados pelo método $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$. A última estrutura da Glicina também contém a altura da barreira para as rotações em torno do ângulo diedro definido pelos átomos NCCO..... 52
- Figura 5 – Perfil de energia adiabática R_1 , R_2 e R_3 obtido de cálculos $\text{CCSDT(T)/CBS//}\omega\text{B97X-D3/6-31+G}^*$ 53
- Figura 6 – Caminho reacional para o sistema $\text{NH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ para formação de produtos intermediários $\text{NH}_2+\text{CH}_2\text{COOH}$ e produto final $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Distâncias selecionadas calculadas com a metodologia $\omega\text{B97X-D3/6-31+G}^*$ e apresentada em Angström. 58
- Figura 7 – Plotagem dos coeficientes de velocidade por $1000 \times T^{-1}$ para R_1 e R_2 para valores obtidos empregando métodos TST, CVT..... 65
- Figura 8 – Cálculo da coordenada de reação intrínseca (IRC) para a reação elementar R_2 na superfície tripleto e cálculos de single point ao longo das mesmas estruturas considerando a multiplicidade de spin singleto, ambos realizados com o método $\omega\text{B97X-D3/def2-TZV}$ 67

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Frequências harmônicas (cm^{-1}) para reagentes (HCOOH , NH_2CH) e produto ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$).....	55
Tabela 2 – Propriedades termoquímicas em kcal/mol, da reação R1.....	56
Tabela 3 – Frequências harmônicas (cm^{-1}) para reagentes (NH , CH_3COOH) e produtos (NH_2 , CH_2COOH) e respectivo ponto de sela (PS) R ₂ , R ₃	58
Tabela 4 – Propriedades termoquímicas em kcal/mol, da reação R2.....	60
Tabela 5 – Propriedades termoquímicas em kcal/mol, da reação R ₃	60
Tabela 6 – Coeficientes de velocidades ($\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$) para os caminhos reacionais R ₁ -R ₃	66
Tabela 7 – Propriedades termoquímicas (kcal. mol^{-1}) para reações elementares estudadas na literatura.....	69

Lista de Abreviaturas e Siglas

aug-cc-pVDZ	Conjunto base com funções difusas, correlação consistente e valência polarizada dupla zeta
aug-cc-pVTZ	Conjunto base com funções difusas, correlação consistente e valência polarizada tripla zeta
aug-cc-pVQZ	Conjunto base com funções difusas, correlação consistente e valência polarizada quadrupla zeta
CBS	Conjunto base completo
CC	Método Coupled-Cluster
CCSD	Coupled-Cluster com excitações simples e duplas
CCSD(T)	Coupled-Cluster com excitações simples, duplas e triplas conectadas
CI	Método de interação de configurações
CVT	Teoria variacional canônica
DFT	Teoria do funcional da densidade
GGA	Aproximação de gradiente generalizado
HF	Método de Hartree-Fock
IRC	Coordenada intrínseca de reação
LDA	Aproximação de densidade local
M06-2X	Funcional DFT híbrido meta-GGA
MP	Teoria perturbativa de Møller-Plesset
CVT	Teoria de estado de transição variacional
TST	Teoria de estado de transição
NAO	Orbital atômico natural
PES	Superfície de energia potencial
PS	Ponto de Sela

RHF	Hartree-Fock restrito
ROHF	Hartree-Fock restrito para camada aberta
SCF	Campo auto-consistente
SCT	Tunelamento de baixa curvatura
TS	Estado de transição
TST	Teoria do estado de transição
UHF	Hartree-Fock não restrito
VTST	Teoria do Estado de Transição Variacional
ω B97X	Functional DFT híbrido GGA
ω B97X-D3	Functional DFT híbrido GGA
ZCT	Tunelamento de curvatura zero
ZPE	Energia de ponto zero

Sumário

1	Introdução	15
2	Metodologia	24
2.1	Métodos ab-initio	25
2.1.1	Aproximação de Born Oppenheimer	25
2.1.2	Princípio Variacional	27
2.1.3	Determinante de Slater.....	29
2.1.4	Teoria de Perturbação Møller-Plesset.....	34
2.1.5	Método Coupled Cluster	37
2.2	Método da Teoria Funcional de Densidade (DFT).....	39
2.3	Teoria de Estado de Transição (TST).....	44
3	Detalhes Computacionais.....	47
4	Resultados e Discussão	51
4.1	Reação de $\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CH}_3$	51
4.2	Reações Elementares de $\text{NH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ e $\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{COOH}$	56
4.3	Cinética Química	62
5	Implicações em ISM Quente e Denso	69
6	Conclusões	72
	Referências	74

1 Introdução

O meio interestelar consiste em uma complexa mistura fortemente diluída de íons, átomos, moléculas, grãos de poeira estratificados, raios cósmicos e campos magnéticos¹. Estudos indicam que o meio interestelar é composto por 99% de gás e 1% de poeira interestelar¹. Partículas de poeira interestelar podem ter sido uma fonte de carbono pré-biótico, hidrogênio e nitrogênio^{2, 3, 4, 5}, apontando para uma conexão entre a química das estrelas e a origem da vida⁵. A extensão á qual os aminoácidos e outras moléculas orgânicas são distribuídos através do universo poderia contribuir para uma maior compreensão de quão amplamente a própria vida poderia ser distribuída^{5,6}.

Os aminoácidos são os blocos de construção essenciais para proteínas e peptídeos. É amplamente reconhecido na literatura que eles são apresentados nos processos fundamentais que impulsionaram a transição de estruturas moleculares básicas para organismos vivos complexos. Em ambientes pré-bióticos, essas moléculas interagem abrindo caminho para a formação de polipeptídios precoces, um passo fundamental na criação da vida. Nesse contexto, investigar sua produção em ambientes naturais na Terra e no meio interestelar (ISM, do inglês *Interstellar Medium*) não apenas aprofunda nossa compreensão da físico-química subjacente a esses processos, mas também fornece informações valiosas sobre as origens da vida. Além disso, a presença de aminoácidos no ISM sugere uma origem extraterrestre dessas moléculas, potencialmente transferidas para a Terra, por exemplo, por meio de meteoritos e cometas.

A Glicina, com a fórmula química $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, é o menor e mais simples entre todos os aminoácidos. Os radicais nos aminoácidos são o grupo amina (NH_2) e o grupo carboxílico (COOH), Figura 1. Esses dois principais grupos funcionais estão presentes nos aminoácidos padrão que são usados para construir proteínas. A glicina, possui um único átomo de hidrogênio em sua cadeia lateral e pode ser sintetizada pelo organismo, dessa forma classificado como aminoácido não essencial. No ambiente interestelar, sua formação provavelmente ocorreria por meio de uma série de reações químicas que envolvem a combinação de moléculas mais simples tais como monóxido de carbono, hidrogênio molecular, cianeto e amônia, incluindo espécies neutras ou entre radicais. O mecanismo específico de formação de glicina no meio interestelar ainda é assunto de estudos na astrobiologia⁵.

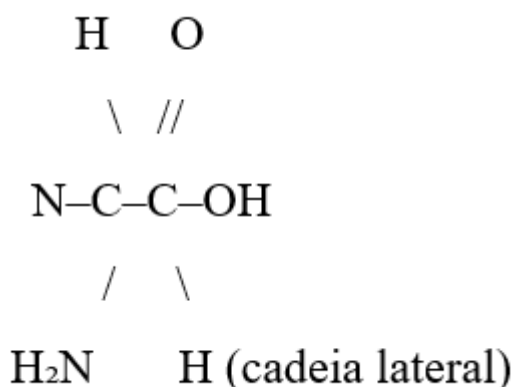


Figura 1 – Estrutura da glicina (NH₂–CH₂–COOH), o aminoácido mais simples, cuja cadeia lateral é um único átomo de hidrogênio (Adaptado de Lehninger *et al.* 2018, p. 77).

O espectro de glicina foi identificado pela primeira vez em laboratório por Brown (1978, 1988)^{7, 8}, fornecendo constantes espectroscópicas cruciais para buscas astronômicas. Apesar disso, as tentativas iniciais de detectar glicina no meio interestelar não foram conclusivas^{7, 8, 9, 10}, mas isso não impediu pesquisadores de continuar em sua busca para entender a origem e distribuição de aminoácidos no espaço extraterrestre. Dessa forma vários experimentos reportaram a síntese de glicina em condições semelhantes às da Terra ainda em sua forma primitiva. Por exemplo, a síntese de Strecker¹¹ é altamente relevante, pois é a primeira síntese química em condições normais de temperatura e pressão em que houve produção de aminoácidos. Em 1953, Miller-Urey¹² demonstrou em seu experimento, que a partir de uma mistura gasosa de água, metano, amônia, hidrogênio e aplicação de uma descarga elétrica, gerou-se uma mistura de mais de 20 aminoácidos. Em ambos os experimentos, os aminoácidos foram obtidos a partir de uma “sopa” dos assim chamados precursores simples conforme especificado acima. Da mesma forma, bases de ácidos nucleicos também foram obtidas por uma mistura de gases simples na presença de campo elétrico^{13, 14}.

A busca astronômica pela glicina teve início com a disponibilização do banco de dados Spectra⁸, permitindo prever suas transições rotacionais. Desde então, diversas observações utilizando espectroscopia de rádio e micro-ondas, com telescópios como o NRAO 12m e o SEST, foram realizadas com base nesses dados, mas ainda não há confirmação conclusiva da presença de glicina no meio interestelar.^{15, 16, 17, 18} Um dos estudos mais significativos foi conduzido por Kuan (2003)¹⁷, que analisaram 27 linhas espectrais atribuídas à glicina em 19 bandas diferentes, com densidade de coluna da ordem de 10¹⁴ cm⁻². Os dados, obtidos por

meio do radiotelescópio de 12 metros do NRAO, cobriram a faixa de 130 a 242 GHz e sugeriram a possível presença da forma neutra da glicina em três núcleos moleculares quentes: Sgr B2 (N-LMH), Orion KL e W51 e1/e2¹⁹. No entanto, essas detecções permanecem controversas devido a possíveis confusões com outras moléculas.

Embora a multiplicidade de linhas espectrais possa, à primeira vista, representar evidência significativa, a análise detalhada revela inconsistências. Nenhuma das três regiões observadas apresentou a totalidade das 27 linhas: cada uma das prováveis fontes de glicina exibiu entre 13 e 16 delas, e apenas três linhas foram comuns a todas as fontes. Isso enfraquece a robustez do sinal espectral da leitura realizada.

Segundo Snyder (2005)¹⁶, das 27 linhas espectrais atribuídas à glicina, 16 não correspondem às transições rotacionais mais intensas e características que se esperaria observar para um rotor assimétrico, como é o caso da glicina. Essas transições, conhecidas como transições quádruplas degeneradas (fourfold degenerate R-branch transitions), envolvem estados rotacionais com energias muito próximas que geram linhas espectrais sobrepostas, aumentando a intensidade do sinal e, portanto, a probabilidade de detecção.

No entanto, a glicina apresenta uma particularidade adicional: a existência de múltiplos confôrmers, que são isômeros estruturais que se interconvertem por rotação em torno de ligações simples e possuem energias muito próximas. Cada confômero apresenta seu próprio conjunto de níveis de energia rotacional e, conseqüentemente, um espectro distinto. A sobreposição de linhas provenientes desses diferentes confôrmers pode resultar em um espectro denso e complexo, mas isso não deve ser confundido com degenerescência rotacional.

Essa distinção é fundamental: enquanto a degenerescência envolve múltiplos estados do mesmo confômero com a mesma energia, os confôrmers geram transições separadas, embora próximas. Snyder (2005)¹⁶ destaca que essa complexidade espectral, somada à falta das transições esperadas mais fortes, enfraquece a evidência da detecção da glicina no meio interestelar.

Entre essas transições, destacam-se as chamadas transições R-branch, que são aquelas em que o momento angular rotacional da molécula aumenta em uma unidade ($\Delta J = +1$). Em espectroscopia rotacional, essas transições costumam produzir as linhas mais intensas e facilmente detectáveis. A ausência significativa dessas transições entre os dados apresentados levanta dúvidas sobre a identificação confiável da glicina.

Em terceiro lugar, as frequências de repouso utilizadas para a análise da glicina nas observações foram estimadas com base em cálculos hamiltonianos extrapolados em modelos teóricos para frequências maiores que 100 GHz,¹⁷. Essa extrapolação, embora útil pode introduzir incertezas significativas nos dados de espectroscopia, comprometendo a precisão das detecções atribuídas à glicina. Além disso, as densidades de coluna estimadas para a glicina a partir de diagramas de Boltzman, que relacionam as intensidades de linhas espectrais às energias rotacionais, foram consideradas elevadas em comparação com expectativas teóricas. Por exemplo, Kuan (2003)¹⁷ reportaram densidades de coluna da ordem de 10^{14} cm⁻² em Orion KL, um núcleo molecular quente onde a glicina foi supostamente detectada¹⁷. No entanto, a ausência de ácido acético (CH₃COOH)²⁰, uma molécula estruturalmente semelhante à glicina, nesta região levanta questionamentos sobre a validade dessas detecções, sugerindo possíveis confusões com outras espécies moleculares, como o etil cianeto¹⁶. Essa controvérsia destaca a necessidade de estudos teóricos, como os realizados neste trabalho, para elucidar os caminhos de formação de glicina no meio interestelar."

Diante dessas limitações, estudos subsequentes buscaram testar de forma mais rigorosa a presença da glicina no meio interestelar¹. Para isso, utilizaram modelos com rotores moleculares e técnicas analíticas mais refinadas, mas ainda assim não conseguiram identificar de forma precisa as principais linhas espectrais da glicina. Uma das explicações para essa dificuldade está na própria natureza estrutural da molécula: a glicina apresenta uma diversidade de conformações rotacionais²¹, ou seja, diferentes arranjos espaciais resultantes da rotação de seus átomos. Cada conformação gera um conjunto distinto de linhas espectrais, geralmente de baixa intensidade, o que torna sua detecção particularmente desafiadora em regiões quentes e densas do meio interestelar, mesmo com os instrumentos mais modernos disponíveis.

Apesar do fato que diversos aminoácidos, incluindo a glicina, foram encontrados em meteoritos e cometas. O meteorito Murchison revelou mais de 70 aminoácidos com diferentes estruturas e complexidades^{22, 23, 24}, e a missão STARDUST da NASA confirmou a presença de glicina em amostras de cometas²⁵. Essas moléculas apresentam assinaturas isotópicas distintas, sugerindo origem extraterrestre^{15, 26}.

Isso se deve ao fato de que a maioria dos aminoácidos encontrados em meteoritos apresentam um alto enriquecimento em deutério (D), o que talvez constitua a evidência molecular mais convincente de que essas moléculas tenham se originado no meio interestelar²⁷. Esse enriquecimento é resultado do fracionamento isotópico do deutério, um

processo altamente eficiente que ocorre em temperaturas extremamente baixas, típicas das regiões de nuvens moleculares densas. Curiosamente, apesar da falta deste composto nos meteoritos, foi suposto que os precursores essenciais para a química pré-biótica dos aminoácidos possam ter se formado no ISM e, posteriormente, sido incorporados aos meteoritos²⁶. Essas descobertas notáveis levantam uma questão fundamental: “como moléculas complexas como os aminoácidos são formadas em ambientes galácticos, como o meio interestelar?”¹⁵.

Ainda assim, os caminhos químicos exatos que levam à formação da glicina permanecem pouco compreendidos^{28, 18, 16}. Diversos precursores biomoleculares bem conhecidos foram identificados no meio interestelar (ISM, do inglês *Interstellar Medium*) e têm o potencial de formar aminoácidos, como a glicina, o mais simples entre eles. Esses precursores incluem moléculas ricas em carbono e nitrogênio, como NH (radical imidila), NH₂ (amida), CH₂ (metileno), HCO (radical formila), CO (monóxido de carbono), HOCO⁺ (CO₂ protonado), CH₃ (radical metila), CN (radical cianeto), além de outras espécies, como o radical hidroxila (OH), entre outros. Aminoácidos como a glicina são as unidades básicas de construção das proteínas e, por isso, constituem elementos fundamentais para a vida²⁹.

Diversos mecanismos têm sido propostos na literatura para explicar a formação da glicina no meio interestelar (ISM, do inglês *Interstellar Medium*). Entre eles, destacam-se o mecanismo de Strecker,³⁰ os processos envolvendo interação entre radicais livres (radical-radical), e os esquemas baseados em interações íon-molécula, que podem ocorrer tanto na fase gasosa quanto em grãos de poeira. Esses mecanismos vêm sendo estudados por meio de abordagens teóricas e experimentais, visando compreender a viabilidade da síntese de aminoácidos no espaço.

No contexto laboratorial, duas abordagens são amplamente discutidas: a primeira é a síntese de Strecker³⁰, na qual a glicina é formada por meio de um processo em múltiplas etapas a partir do formaldeído (HCHO) como reagente principal. A segunda é o experimento de Urey-Miller¹², cuja etapa final de síntese coincide com a da síntese de Strecker, embora utilize reagentes iniciais diferentes.

Apesar das dificuldades na identificação da glicina no meio interestelar (ISM, do inglês *Interstellar Medium*)¹⁶, novas medições laboratoriais e técnicas analíticas têm sido empregadas com o objetivo de confirmar sua presença. Em um desses estudos¹⁶, foram utilizados dados obtidos por meio de um telescópio de 12 metros, além de registros do Telescópio Submilimétrico Sueco-ESO (SEST), previamente publicados¹⁰. As medições

serviram como base para uma análise espectroscópica mais rigorosa, buscando identificar assinaturas confiáveis da molécula.

Ainda assim, replicar experimentalmente a produção de glicina sob condições que simulem o ISM tem se mostrado um desafio significativo. Diversos trabalhos experimentais consideraram diferentes fontes de energia para induzir reações químicas relevantes, incluindo luz ultravioleta^{25, 31}, aquecimento térmico³², partículas cósmicas galácticas³³ e partículas carregadas de alta energia^{34, 35, 14}.

Mais recentemente, estudos em fase sólida avançaram no entendimento de reações que ocorrem sobre superfícies frias e escuras, típicas dos grãos de gelo interestelares. Nessas condições, partindo de monóxido de carbono, hidrogênio atômico, oxigênio molecular e metilamina, foi possível gerar os radicais COOH e NH₂CH₂³⁶ precursores diretos da glicina. A relevância desses experimentos está em demonstrar que a formação da glicina pode ocorrer mesmo em ambientes de baixa energia, como os encontrados nas regiões internas de nuvens moleculares densas.

Em geral, os experimentos de laboratório consomem muitos recursos, e recuperar dados quantitativos das reações químicas, em especial detalhes termodinâmicos e cinéticos são um desafio à parte. Esses fatores tornaram os estudos computacionais uma solução prática e menos dispendiosa³⁷.

Em um estudo. Rimola (2019)³⁸, utilizou simulações ab-initio para a previsão dos mecanismos de reação e termodinâmica da formação de glicina, através da adição de radicais sobre um modelo de superfície de aglomerado de água. Começando com monóxido de carbono e formaldeído, a reação segue uma via exotérmica de múltiplas etapas com energias de ativação entre 6 e 12 kcal/mol para as formas radical, ânion e cátion da molécula glicina, respectivamente^{37, 14}.

Além disso, a produção de glicina foi postulada através da reação entre água, monóxido de carbono e formaldeído em um mecanismo de reação onde reagentes se transformam diretamente em produto no ambiente de vácuo e com moléculas de água como catalisador³⁹. Neste estudo, ao utilizar uma molécula de água como reagente, foi observada uma barreira de energia de 41 kcal/mol.

O ácido fórmico (HCOOH) e o ácido acético (CH₃COOH) são precursores da glicina que já foram encontrados em quantidades significativas no ISM. Embora ambos os precursores tenham o potencial de resultar na formação de glicina, a eficácia da reação é

determinada pela sua abundância e como eles sobrevivem em um ambiente intenso de radiação cósmica. Estes fatos podem dar algumas rotas de reação na fase gasosa e na fase sólida (gelo). Vários meteoritos que foram encontrados eram berços de glicina, bem como estes dois ácidos carboxílicos mais simples. Mais recentemente, a glicina foi encontrada em amostras de cometas que foram trazidas de volta à Terra pela sonda espacial Stardust¹⁰, e uma investigação teórica foi conduzida sobre a criação de precursores de glicina interestelar pela interação de hidroxilamina (NH₂OH) neutra com ácido acético (CH₃COOH), sendo o estudo publicado na revista *Astrophysical Journal*¹⁷. Como consequência disso, a existência de glicina no meio interestelar ainda não foi estabelecida, devido à ausência de novos resultados observacionais espectroscópicos^{1, 16}.

Apesar dos avanços significativos em nossa compreensão da formação de glicina no meio interestelar, as condições específicas sob as quais a glicina se forma, a relativa importância da superfície da poeira cósmica, reações na fase gasosa e o papel de outros fatores, como temperatura e radiação, são pontos muito interessantes para a comunidade científica.

Nesse contexto, fornecer resultados teóricos confiáveis torna-se essencial para evitar interpretações equivocadas. Trabalhos anteriores na literatura já exploraram a formação de glicina usando cálculos de estrutura eletrônica no ambiente gasoso³⁰ calcularam propriedades termoquímicas de várias reações envolvendo íons, espécies neutras e radicais que podem produzir glicina e seus derivados^{40, 30}, enquanto Pilling (2011)⁵ relataram as diferenças de entalpia para 34 reações associadas⁵. Maeda e Ohno estudaram uma rota que leva à formação de glicina a partir de CH₃, NH₂ e NO₂⁴¹, além de investigarem o papel do íon de amônio (CH₂NH₃⁺), um isômero da metilamina (CH₃NH₂), na produção de glicina⁴² verificaram a estabilidade dos isômeros da glicina para determinar qual forma seria mais abundante e, portanto, mais provável de ser detectada no ISM⁴¹. Por outro lado, Bauerfeldt(1998)⁴³ conectaram o mecanismo de decomposição da metilamina (CH₃NH₂) à formação de glicina, além de estudarem o mecanismo de decomposição da glicina sob impactos de alta energia no ISM^{44, 45}.

Por outro lado, nosso grupo já possui experiência no estudo da formação de moléculas compostas por átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio no ambiente interestelar. Investigamos a formação de formaldeído (H₂CO) a partir das moléculas H₂ e CO, que são as mais abundantes no universo⁴⁶. Subsequentemente, exploramos a formação de metanol (CH₃OH) e glicolaldeído (CH₂OHCHO) a partir de duas moléculas de formaldeído,

melhorando a compreensão sobre a proximidade masers de H₂CO e CH₃OH em regiões próximas à formação de estrelas massivas⁴⁷. O presente estudo considera o mesmo ambiente astrofísico utilizado nas reações mencionadas acima, as regiões internas de nuvens de formação de protoestrelas massivas durante as etapas finais da fase de colapso gravitacional. Essas regiões são caracterizadas por uma densidade e temperatura presumivelmente altas. Segundo simulações de Appenzeller (1974)⁴⁸, e mais recentemente por Masunaga (1998)⁴⁹ e Masunaga (2000)⁵⁰, esses valores excedem 10²⁰ moléculas cm⁻³ e 1000 K.

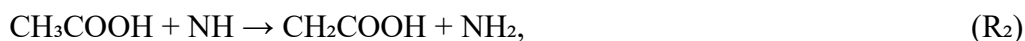
Motivado pela revisão apresentada acima, estudou-se reações químicas elementares com objetivo de investigar a viabilidade de formação da molécula orgânica glicina, em ambientes que são densos e quentes no ISM. Especialmente estimulado pelo trabalho de Nhlabatsi,¹⁰ e diferentemente dos estudos acima, o presente trabalho tem como objetivo investigar a produção de moléculas orgânicas simples em núcleos de formação de protoestrelas massivas,^{10, 51}.

Nosso principal interesse neste trabalho é contribuir com propriedades termoquímicas confiáveis e coeficientes de velocidades para três reações elementares que ocorrem na fase gasosa e que podem levar à glicina. A primeira reação ocorre em uma única etapa elementar na superfície singleto (R₁),



apresentando ácido fórmico e NH₂CH como reagentes que levam diretamente à glicina. Note que nosso grupo já investigou a produção de HCOOH nas atmosferas primitivas de Vênus e da Terra^{52, 53} e em meio aerossol presente na Terra pré-biótica⁵⁴, e essa mesma molécula já foi identificada em Sgr B2^{55, 56}. Com relação à molécula NH₂CH, dado que estamos lidando com reações elementares, essa molécula pode estar disponível por meio do processo de isomerização NH₂CH ↔ CH₂NH, uma vez que a metanimina (CH₂NH) também foi observada em Sgr B2⁵⁷, entre outros^{58, 59}, e essa isomerização já foi estudada teoricamente em ambientes interestelares⁶⁰ como uma etapa da via de reação para a decomposição da metanimina.

As outras duas etapas elementares são as seguintes:



nas quais R₂ ocorre na superfície tripleto e R₃ na superfície singleto para finalmente produzir

glicina no estado fundamental. Vale notar que R_3 pode ser alcançada por meio do desacoplamento dos produtos $\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_2$ de R_2 na superfície tripleto e acoplamento dessas mesmas moléculas na superfície singleto. A partir dessas etapas, o ácido acético, NH e NH_2 também já foram identificados em Sgr B2^{56, 61, 62}.

Nesse contexto, ambientes semelhantes às protoestrelas massivas encontradas em nuvens moleculares são candidatos para que as reações R_1 a R_3 ocorram. É nossa intenção que esses resultados aprimorem a compreensão sobre a produção de glicina e moléculas orgânicas mais complexas em ambientes interestelares no universo, ampliando o conhecimento sobre as condições que favorecem a vida.

Diante do exposto, os objetivos desta pesquisa são obter propriedades termoquímicas e cinéticas de reações elementares que podem contribuir para estudos dos mecanismos de reações elementares assim como compreender as propriedades físico-químicas e aspectos envolvendo as ligações químicas dos reagentes, produtos e possíveis estados de transição. Para tal foi necessário buscar uma metodologia adequada, com foco em maior exatidão e baixo custo computacional para descrever as reações estudadas, contribuindo para uma maior compreensão por meio de cálculos da estrutura eletrônica e cinética química nas reações que levam à formação da glicina.

Estudar as propriedades físico-químicas da glicina e de outros sistemas pode fornecer informações sobre o comportamento molecular, possibilitando que seja usado para prever e entender o seu comportamento em diferentes temperaturas e quais as mudanças de energia que ocorrem durante a reação. Compreender essas propriedades termoquímicas também pode ajudar a prever a estabilidade e a reatividade das moléculas envolvidas. Da mesma forma, estudar as propriedades cinéticas de reações envolvendo glicina e outros reagentes pode fornecer informações sobre a velocidade da reação e os fatores que a afetam, prevendo a sua viabilidade.

2 Metodologia

Neste trabalho, propomos três caminhos possivelmente presentes no mecanismo de formação de glicina descritos em R_1 , R_2 e R_3 . Estes caminhos de reação elementares podem prever produtos termodinamicamente favoráveis e podem contribuir para o conhecimento sobre a formação de glicina no meio interestelar. Cálculos de estrutura eletrônica foram utilizados para trilhar caminhos reacionais na superfície de energia potencial. Através dos pontos estacionários, os caminhos reacionais foram analisados para prever a viabilidade de formação de glicina no meio interestelar, incluindo os possíveis estados de transição (TS).

Serão abordados métodos para obter propriedades eletrônicas, termodinâmicas e cinéticas de sistemas atômicos e moleculares a partir da equação de Schrödinger independente do tempo para estrutura eletrônica da molécula considerando as informações necessárias para calcular a energia e a função de onda, descrevendo o comportamento quântico.

Para investigar as propriedades termoquímicas, uma abordagem teórica geralmente envolve o uso da mecânica quântica e da mecânica estatística. Isso pode incluir o cálculo dos níveis de energia e funções de partição do sistema, determinando suas mudanças energéticas. Esta informação pode ser usada para determinar as propriedades termoquímicas, como o calor da reação, as entalpias de formação e outras quantidades termodinâmicas. As abordagens teóricas podem ser complementares aos métodos experimentais e podem fornecer informações sobre os mecanismos das reações químicas e o comportamento dos sistemas no nível molecular⁶³.

Os métodos de estrutura eletrônica podem ser classificados em dois grandes grupos, baseados respectivamente em: (1) função de onda e (2) a densidade eletrônica através da teoria do funcional da densidade (DFT). Os métodos do primeiro tipo são baseados na resolução da equação de Schrödinger para uma função de onda de N -elétrons. Os métodos DFT, em vez disso, concentram-se no esquema de Kohn-Sham, que explora o conceito de que a estrutura eletrônica de uma molécula pode ser totalmente descrita pela densidade eletrônica, relacionada com a probabilidade de encontrar um elétron em um determinado ponto do espaço. A precisão da aproximação depende da escolha específica do funcional e seus parâmetros.

Resolver a equação de Schrödinger para uma molécula complexa é um processo desafiador⁶⁴. As estratégias utilizadas são baseadas em núcleos pontuais e n elétrons.

2.1 Métodos ab-initio

Os métodos ab initio (de origem do latim, que significa “do início”) empregam modelos matemáticos para representar os elétrons e núcleos de um sistema, resolvendo a equação de Schrödinger. Os métodos mais comuns incluem a teoria de Hartree-Fock (HF). No entanto, ao considerar a teoria de perturbação de muitos corpos, a complexidade pode aumentar significativamente. A teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT, sigla do inglês *Many Body Perturbation Theory*) fornece um conjunto de ferramentas que são usadas para calcular as propriedades do sistema composto de muitas partículas que estão interagindo entre si. Nesta teoria, as interações entre partículas são tratadas como perturbações que podem ser adicionadas ao sistema não interativo, permitindo o cálculo sistemático para as correções de valores de energia e função de onda⁶⁵.

Os métodos discutidos são usados de forma ampla com objetivo de prever várias propriedades de sistemas de interesse, como estrutura molecular, energia de ligação, espectroscopia e reatividade. Também são úteis em projetos de otimização de novos materiais e na descoberta de novos compostos e processos químicos.

2.1.1 Aproximação de Born Oppenheimer

Schrödinger apresentou uma equação de onda não-relativística em 1926 que pode ser resolvida para obter propriedades de moléculas. Essa equação pode ser escrita de forma independente do tempo, Equação 2.1, onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Aqui, Ψ é a função de onda estacionária do sistema, e E é a energia total do estado correspondente. A função de onda Ψ contém todas as informações necessárias para determinar as propriedades físicas de um sistema quântico.

A solução da equação de Schrödinger para os estados estacionários permite calcular probabilidades de encontrar partículas com determinados valores de energia, e outras grandezas físicas observáveis.

O Hamiltoniano é escrito conforme Equação 2.2.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

O hamiltoniano total (\hat{H}) pode ser então expresso como a soma dos hamiltonianos nuclear e eletrônico, representados por \hat{H}_e e \hat{H}_n , respectivamente, Equação 2.3 e Equação 2.4. Assim, a combinação da Equação 2.1 com o Hamiltoniano na Equação 2.2 resulta em um conjunto de equações diferenciais. Para trazer resoluções para estas equações, aproximações devem ser feitas tanto para o Hamiltoniano como para a função de onda.

$$\hat{H}_e(r, R) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_n(R) = -\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} + V_{\text{ele}} \quad (2.4)$$

O primeiro termo da Equação 2.3 representa a energia cinética de todos os N elétrons no sistema. Da mesma forma, o segundo termo descreve a atração Coulombiana entre os N elétrons e os M núcleos, onde Z_A é a carga do núcleo A e r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A e o terceiro termo leva em conta a repulsão Coulombiana entre pares de elétrons.

A função de onda do sistema é descrita pelo produto das funções de onda eletrônica e nucleares $|\Psi_e \Psi_n\rangle$. Nesse contexto, a resolução da equação eletrônica para o Hamiltoniano eletrônico é considerada no Hamiltoniano nuclear, dado pela Equação 2.4.

É válido simplificar a notação, \hat{H}_e abreviado para \hat{H} e Ψ_e como Ψ , pois a resolver a Equação 2.1 nos próximos tópicos considerará o hamiltoniano da Equação 2.3.

Complementando e simplificando, núcleos e elétrons não são sistemas independentes eles estão correlacionados. Essa correlação pode ser observada experimentalmente pela diferença nas escalas de energia: excitações eletrônicas normalmente envolvem absorção ou emissão de luz na faixa visível do espectro eletromagnético, enquanto excitações vibracionais, associadas ao movimento dos núcleos, ocorrem tipicamente na faixa do infravermelho. Essa discrepância se deve à grande diferença de massa entre elétrons e núcleos.

A fim de lidar com essa complexidade, a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) é frequentemente adotada. Essa aproximação considera que, devido à lentidão do movimento nuclear em comparação ao movimento eletrônico, é possível tratar a energia cinética dos núcleos separadamente e considerar a repulsão entre os núcleos como constante para cada configuração eletrônica. Além disso, essa abordagem assume que os elétrons se ajustam instantaneamente às posições dos núcleos, o que permite separar a equação de Schrödinger total em componentes eletrônicas e nucleares, simplificando consideravelmente o tratamento teórico do sistema.

2.1.2 Princípio Variacional

O princípio variacional diz que entre duas funções de onda aproximadas para o estado fundamental, a solução mais próxima daquela verdadeira é aquela para a qual a energia é a mais baixa^{66, 67}. Usar o caminho de minimização de energia (com a ajuda de diferentes processos matemáticos para minimização) é a maneira de obter as soluções estimadas para a equação de Schrödinger. À medida que a função de onda é aprimorada, essa energia mínima será sistematicamente alcançada. Quando se combina o princípio variacional com a função de onda na forma do determinante de Slater⁶⁸, obtêm-se as equações Hartree-Fock⁶⁶.

Faz sentido que o melhor chute inicial de uma função de onda aproximada seja aquele com a energia mais baixa¹⁰. Isso acontece em função do Teorema Variacional, que afirma que a energia de qualquer função de onda inicial com energia E é superior à energia exata do estado fundamental \mathcal{E}_0 . Vamos admitir que a função de onda inicial seja Φ . Qualquer função inicial pode ser formalmente expandida como uma combinação linear das autofunções Ψ_n . Essas autofunções não são conhecidas, uma vez que estamos assumindo que estamos aplicando o método variacional a um problema que não podemos resolver analiticamente. No entanto, isso não nos impede de usar as autofunções exatas nos cálculos realizados, uma vez que elas certamente existem e formam um conjunto completo, mesmo que não as conheçamos. Portanto, a função de onda pode ser escrita:

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (2.5)$$

E a energia aproximada para esta função de onda é:

$$E[\Phi] = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi \, d\mathbf{r}}{\int \Phi^* \Phi \, d\mathbf{r}} \quad (2.6)$$

Substituindo a expansão sobre a função de onda exata:

$$E[\Phi] = \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \hat{H} \Psi_j(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}}{\sum_{ij} c_i^* c_j \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}} \quad (2.7)$$

As funções Ψ_j , são autofunções exatas de \hat{H} e podemos usar $\hat{H}\Psi_j = \mathcal{E}_j\Psi_j$, para obter:

$$E[\Phi] = \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j \mathcal{E}_j \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}}{\sum_{ij} c_i^* c_j \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}} \quad (2.8)$$

Baseado no fato que autofunções de um operador hermitiano formam um conjunto ortonormal.

$$[\Phi] = \frac{\sum_i c_i^* c_i \mathcal{E}_i}{\sum_i c_i^* c_i} \quad (2.9)$$

Agora subtraindo a energia do estado fundamental dos dois lados:

$$E[\Phi] - \mathcal{E}_0 = \frac{\sum_i c_i^* c_i (\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_0)}{\sum_i c_i^* c_i} \quad (2.10)$$

Uma vez que os termos a direita são maiores ou iguais a zero, então a esquerda também deve ser maior ou igual a zero, assim:

$$E[\Phi] \geq \mathcal{E}_0 \quad (2.11)$$

Podemos ver que a energia de qualquer função de onda aproximada é sempre maior ou igual que energia do estado fundamental \mathcal{E}_0 . Esse processo apresentado explica a estratégia do método variacional⁶⁸.

O valor esperado para a energia associada a qualquer função de onda de um sistema é dada pela seguinte expressão, logo abaixo, onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema e a integração é realizada em todo o espaço disponível. E se não conhecermos a função de onda exata correspondente a um estado de energia de um sistema e, conseqüentemente, usarmos uma função de teste arbitrária (f) ao avaliar a Equação 2.12, o Teorema Variacional afirma que o valor esperado para a energia calculado a partir de uma função de teste será sempre maior do que a energia real do sistema. O método variacional envolve propor uma função de teste e calculando a integral variacional usando a afirmação a seguir.

$$E = \frac{\int \Psi \cdot \hat{H} \cdot \Psi d\tau}{\int \Psi \cdot \Psi d\tau} \quad (2.12)$$

A integral no denominador garante que a expressão seja válida mesmo para funções de onda que não estão normalizadas.

O Teorema Variacional por si só não garante que a energia estimada estará próxima da energia real, apenas afirma que a energia estimada sempre será maior. O verdadeiro poder do método variacional está em escolher uma função de teste com um ou mais parâmetros variacionais que podem ser variados para minimizar a energia estimada. Quanto mais flexível for a função de teste, melhor será o acordo entre a energia estimada e a energia real do sistema⁶⁹.

2.1.3 Determinante de Slater

O determinante de Slater é formado por funções de onda de elétrons individuais, chamados de spin-orbitais. Para atender a generalização quântica do princípio de Exclusão de Pauli, cada spin-orbital possui uma parte espacial, denominada orbital molecular (MO) e uma orientação de spin (up/down). Os orbitais moleculares (MOs) são construídos a partir de uma combinação linear de orbitais atômicos (AOs), conhecida como MO-LCAO (do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*), cujos coeficientes podem ser ajustados^{70, 71}. A descrição da ocupação dos elétrons em spin-orbitais, é chamado de configuração eletrônica^{72, 73, 10}.

A função de onda que descreve os elétrons deve seguir o princípio de exclusão de Pauli conforme mencionado acima, que diz que nenhuma dupla de elétrons no mesmo sistema pode ter o mesmo conjunto de números quânticos. Além disso a função de onda deve ser antissimétrica. O determinante Slater, Equação 2.13, é um exemplo de uma função de onda de muitos elétrons que respeita essas condições¹⁰.

$$\Phi_i = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Os χ 's são as funções das coordenadas espaciais e spin de um único elétron. Ele descreve N elétrons que estão em N spin-orbitais ($\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$). Um spin-orbital é o resultado de um orbital espacial, Φ_i , e uma das duas funções ortonormais, α e β , que descreve spin $+\frac{1}{2}$ e spin $-\frac{1}{2}$, respectivamente. O fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é a constante de normalização. A energia total do sistema quântico pode ser expressa como o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico sobre a função de onda do estado considerado, conforme mostrado na Equação 2.14:

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle \quad (2.14)$$

Através da modificação dos orbitais moleculares, que compõem a parte espacial do determinante de Slater, é possível alterar o valor da energia total. De acordo com o princípio variacional, a energia calculada por essa abordagem sempre será um limite superior da energia exata do sistema¹⁰. A aproximação Hartree-Fock operacionaliza esse princípio ao representar os orbitais moleculares como uma combinação linear de funções de um elétron ϕ_j , conforme a Equação 2.15:

$$\Psi_a = \sum_{j=1}^K C_{aj} \phi_j \quad (2.15)$$

Nesse contexto, K representa um inteiro maior que o número de elétrons do sistema, e os coeficientes C_{aj} são ajustados para minimizar a energia total. Durante essa minimização, a restrição de ortonormalidade dos spin-orbitais deve ser imposta. Para isso, aplica-se o método dos multiplicadores de Lagrange, resultando na seguinte Lagrangiana, conforme expressa na Equação 2.16:

$$\mathcal{L} = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle - \sum_{a,b} \varepsilon_{a,b} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{a,b}) \quad (2.16)$$

onde $\varepsilon_{a,b}$ é multiplicador Lagrange. A minimização da Lagrangiana, a Equação 2.16, leva às equações de Hartree-Fock, que assumem a forma:

$$f(i)|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{a,b} |\chi_b\rangle \quad (2.17)$$

onde $f(i)$ é o operador de Fock para um elétron qualquer i :

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{b=1}^N \mathcal{J}_b(i) - K_b(i) \quad (2.18)$$

O operador $\mathcal{J}_b(i)$, conhecido como operador Coulombiano, descreve a interação eletrostática entre um elétron localizado no spin-orbital $|\chi_a\rangle$, e um dos N-1 elétrons restantes do sistema. Por outro lado, o operador de troca $K_b(i)$ não possui interpretação clássica direta. A Equação 2.17 que representa a versão geral das equações de Hartree Fock pode ser escrita na forma:

$$f(i)|\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle \quad \left\{ h(1) + \sum_b [J_b - K_b] \right\} |\chi_a(1)\rangle = \varepsilon |\chi_a(1)\rangle \quad (2.19)$$

esta expressão é conhecida como equação de Hartree Fock canônica.

O principal objetivo dos métodos de estrutura eletrônica computacional é encontrar soluções, mesmo que aproximadas, para a equação de Schrödinger, de forma a descrever propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares. Como a solução exata da equação de Schrödinger não é possível para sistemas com muitos elétrons, métodos de aproximação tornam-se indispensáveis. Entre eles, o método de Hartree-Fock (HF) é um dos mais amplamente utilizados⁷⁴.

A teoria Hartree-Fock é principalmente uma teoria sobre como as estruturas eletrônicas funcionam. Também pode ser chamado de teoria de campo médio, que diz que cada elétron tem sua própria função de onda (orbital) que se encaixa em uma equação de Schrödinger de um elétron⁷⁵. Isto significa que a forma como um único elétron se move é determinada pela sua função de onda de uma única partícula (orbital), que não é diretamente

afetada pelos movimentos rápidos de outros elétrons, mas é afetado pelo campo médio formado por todos os elétrons.

Assim, a teoria Hartree-Fock é geralmente um bom ponto para começar com a teoria de perturbação de vários corpos ou interações de configuração com única referência, que são exemplos de métodos teóricos mais avançados para solução da equação de Schrödinger para os elétrons^{76, 77}. Então, para finalmente resolver a equação de Hartree-Fock, existem duas maneiras que podem ser usadas, com base na situação. Para um sistema com um número igual de elétrons que estão todos emparelhados, o formalismo RHF (Restricted Hartree Fock) é usado⁷⁸, enquanto o formalismo UHF (Unrestricted hartree fock) é normalmente utilizado para quando existem elétrons desemparelhados no sistema⁷⁷. No primeiro caso, RHF^{79, 80}, a variação (minimização) da energia com os fatores leva à equação Roothan-Hall, enquanto no segundo caso, a equação encontrada leva a equação Berthier-Pople-Nesbert⁸¹.

A derivação da energia total no método Hartree-Fock, Equação 2.18, envolve etapas conceituais e matemáticas bem definidas. Primeiramente, estabelece-se o Hamiltoniano eletrônico do sistema, que representa a energia cinética dos elétrons, sua interação com os núcleos e entre si. A função de onda do sistema é representada por um determinante de Slater, uma combinação antissimétrica de orbitais de um elétron, o que garante a obediência ao princípio da exclusão de Pauli.

Para cada orbital, define-se o operador de Fock, conforme a Equação 2.19, que incorpora o operador $\hat{h}(i)$ (soma da energia cinética com o potencial núcleo-eletrônico), o operador de Coulomb \hat{J}_j , responsável pela interação eletrostática média entre elétrons, e o operador de troca \hat{K}_j , que não possui interpretação clássica e surge da antissimetria da função de onda:

A aplicação do operador de Fock sobre os orbitais leva à formulação das equações de Hartree-Fock canônicas, conforme mostrado na Equação 2.19. A solução dessas equações fornece os orbitais ϕ_i e suas respectivas energias ε_i . A energia total do sistema é obtida ao se calcular o valor esperado do Hamiltoniano não perturbado com a função de onda de Hartree-Fock (determinante de Slater), $E = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle$. Essa energia, entretanto, não é simplesmente a soma das energias dos orbitais ocupados. Isso porque as interações de Coulomb e troca entre elétrons são contabilizadas em cada ε_i . Assim, a energia total do sistema Hartree-Fock é dada, Equação 2.20.

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.20)$$

Abordagens iterativas podem ser usadas para obter as soluções das equações de Hartree-Fock. Um palpite inicial dos coeficientes de LCAO é proposto e em seguida, as equações de Hartree-Fock são resolvidas, fornecendo um novo conjunto de coeficientes, que são substituídos de volta nas equações, repetindo o ciclo até que a auto consistência seja alcançada, conforme Figura 2.

O processo iterativo de SCF (do inglês Self-Consistent Field) procede em detalhes que pode ser esquematizado num fluxograma com os seguintes passos: chute inicial de coeficientes de orbitais atômicos ou alguma outra aproximação conveniente, é calculado as integrais necessárias (cinética, nuclear e repulsão eletrônica) e é montado o Hamiltoniano de Fock, que possibilita obter novos orbitais moleculares e suas energias associadas, a partir daí é verificado se as energias dos orbitais ou a densidade eletrônica convergiram para um valor estável dentro de um limite predefinido e finalmente analisar a convergência, se não, retroalimenta o processo com orbitais atualizados, se sim finaliza com cálculo da energia total do sistema. Este fluxograma representa a essência do método SCF, que é iterativo e autorreferente até que a consistência seja alcançada entre os campos eletrônicos gerados e experimentados pelos elétrons na molécula ou no sistema. Este processo é o cerne de muitos cálculos de estrutura eletrônica.

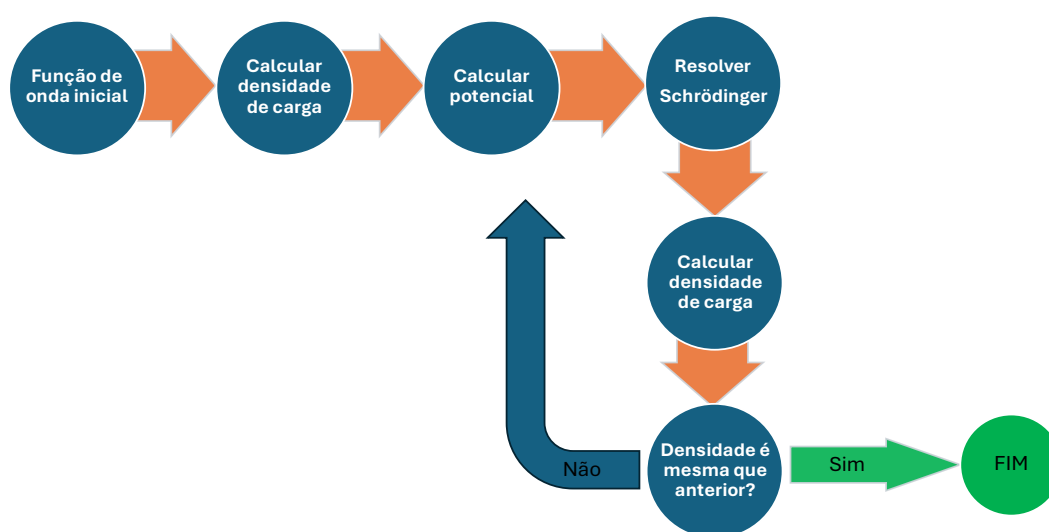


Figura 2 – Diagrama esquemático que explica o método de Campo Auto Consistente (SCF).

O procedimento SCF produz os coeficientes ótimos de LCAO, que são então utilizados para criar os Orbitais Moleculares (MOs). Os elétrons ocupam os MOs, que são inseridos no determinante de Slater; portanto, pelos postulados da mecânica quântica, o determinante de Slater é a função de onda que contém toda a informação sobre o sistema¹⁰.

2.1.4 Teoria de Perturbação Møller-Plesset

A teoria de perturbação de Møller-Plesset (MPPT, do inglês *Møller-Plesset Perturbation Theory*) é um método não-variacional, baseado na introdução progressiva de correções a um modelo de referência resolvido exatamente ou aproximadamente⁸². Nessa abordagem, a correlação eletrônica é tratada como uma perturbação sobre a solução de Hartree-Fock, sendo as correções calculadas ordem por ordem, conforme os princípios da teoria de perturbação independente do tempo⁸³. A energia total do sistema é então expandida em uma série de potências da perturbação, comumente truncada nas primeiras ordens (por exemplo, MP2, MP3, MP4). À medida que a ordem da correção aumenta, o custo computacional também cresce significativamente.^{84, 85} Em princípio, no limite de ordem infinita, a energia obtida deve convergir para a solução exata da equação de Schrödinger para o sistema considerado.

Na maioria das vezes, o MP2 é recomendado pelo custo computacional favorável e tem se mostrado de várias maneiras uma alternativa melhor que o Hartree-Fock em relação a cálculos de estrutura eletrônica⁸⁶. Como exemplo, o método Hartree-Fock falha em capturar a dispersão não-covalente fraca, mas MP2 provê resposta com excelente grau de sucesso^{87, 88}. Mas a teoria da perturbação de Møller-Plesset também tem seus próprios problemas. Não há uma garantia plena de que a série irá realmente convergir⁸⁹. Isso significa que MP3, MP4... nem sempre alcançam um resultado melhor do que MP2. Assim, MP2 é normalmente utilizado no cálculo da estrutura eletrônica de moléculas porque é um método útil e poderoso^{90, 91}.

O primeiro passo no desenvolvimento de uma teoria de perturbação para sistemas moleculares consiste na partição do Hamiltoniano eletrônico conforme mostrado na Equação 2.21. Então vamos definir o Hamiltoniano não perturbado como \hat{H}_0 , sendo:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.21)$$

Nesta expressão \hat{H}_0 representa o Hamiltoniano não perturbado, definido como a soma dos operadores de Fock individuais para cada elétron:

$$\hat{H}_0 = \sum_v f_v \quad (2.22)$$

f_v é o operador de Fock, \hat{V} é a perturbação adicionada. O operador de Fock é uma aproximação para o Hamiltoniano de um elétron adicionado pelo potencial efetivo gerado pelos outros elétrons.

Nessa etapa, há condições de obter as expressões para as primeiras correções na energia de um sistema de muitos elétrons. Conforme Equação 2.23.

$$\hat{H}^{(0)}\Phi_0 = \sum_c \epsilon_c \Phi_0 \quad (2.23)$$

onde, $\hat{H}^{(0)}$ atuando na função de onda Hartree Fock, Φ_0 de forma que Φ_0 é autofunção de $\hat{H}^{(0)}$ com autovalor $\sum_c \epsilon_c$, onde a soma em c abrange os spin-orbitais presentes no determinante de Slater⁷².

A correção de primeira ordem na energia é obtida a partir do valor esperado da perturbação sobre a função de onda não perturbada, A correção de primeira ordem na energia eletrônica, no contexto da teoria de perturbação de Rayleigh–Schrödinger, é obtida calculando-se o valor esperado da perturbação V sobre a função de onda de referência Φ_0 como descrito na Equação 2.24:

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | O_2 - O_1 | \Phi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac || ac \rangle \quad (2.24)$$

Nesse contexto, O_2 representa o operador de dois elétrons correspondente à interação exata entre pares de elétrons, enquanto O_1 refere-se à contribuição aproximada da interação eletrônica incluída no operador de Fock. A diferença entre essas contribuições resulta no termo de correção. A integral antissimetrizada $\langle ac || ac \rangle$ incorpora os efeitos de repulsão de Coulomb e troca, e a soma reflete a contagem das contribuições eletrônicas entre os orbitais ocupados. O sinal negativo e o fator $\frac{1}{2}$ ajustam a contagem para evitar sobreposição duplicada.

A Equação 2.20 expressa a energia total obtida pela aproximação Hartree-Fock, a qual considera explicitamente os efeitos de repulsão eletrônica média por meio dos operadores de Coulomb e troca. No contexto da teoria de perturbação independente do tempo, a energia de

Hartree-Fock pode ser interpretada como a soma da energia não perturbada $E_0^{(0)}$ com a correção de primeira ordem $E_0^{(1)}$, conforme indicado na Equação 2.25.

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \sum_c \epsilon_c - \frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac || ac \rangle = E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \\ &= \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N \langle ac | ac \rangle - \langle ac | ca \rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

A partir desse ponto, é possível estimar correções de ordem superior à energia, que representam efeitos de correlação eletrônica além do campo médio. A Equação (2.26) fornece a correção de segunda ordem à energia eletrônica:

$$E_0^{(2)} = \sum_{k \neq 0} 1 \frac{\left| \langle \Psi_k^{(0)} | V | \Psi_1^{(0)} \rangle \right|^2}{\left(E_0^{(0)} - E_k^{(0)} \right)} \quad (2.26)$$

Como apenas os determinantes duplamente excitados Φ_{ab}^{rs} , contribuem para a correção de segunda ordem da energia no método MP2, a equação pode ser escrita como:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\left(E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs} \right)} \quad (2.27)$$

O numerador dessa equação é obtido da interação com o operador de dois elétrons O_2 , pode ser expresso como:

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = \langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab || rs \rangle \quad (2.28)$$

O denominador decorre da diferença entre a energia do estado de referência Φ_0 e o determinante excitados Φ_{ab}^{rs} . Considerando que Φ_{ab}^{rs} é autofunção do Hamiltoniano $\hat{H}^{(0)}$ não perturbado, tem-se:

$$\hat{H}^{(0)} \Phi_{ab}^{rs} = \left(\sum_c \epsilon_c - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s \right) \Phi_{ab}^{rs} \quad (2.29)$$

Resultando na equação:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (2.30)$$

Onde restrições $a < b$ e $r < s$ tem o papel de evitar a inclusão da mesma substituição mais de uma vez. Como os termos $a=b$ e $r=s$ são nulos, estas restrições podem ser relaxadas com o cuidado de incluir um fator $1/4$ para cada uma delas, então:

$$E_0^{(2)} = 1/4 \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.31)$$

Que é conhecida como correção de energia de segunda ordem MP2 na forma de Brandow^{72, 92}.

2.1.5 Método Coupled Cluster

Coupled Cluster (CC) é um método ab initio utilizado para descrever os efeitos de correlação eletrônica de forma bem mais apurada. Ele é particularmente eficaz em sistemas com forte correlação eletrônica, onde as interações entre elétrons influenciam significativamente o comportamento do sistema. O método CC inclui correlação eletrônica além do nível Hartree-Fock, expandindo a função de onda em termos de excitações simples, duplas e, às vezes, de ordem superior a partir da função de onda de referência.

Coester e Kummel formularam o método CC, e⁹³ colocaram-no em uso para estrutura eletrônica em 1960. Este método parecia ser a melhor maneira de obter uma aproximação da solução para a equação eletrônica de Schrödinger e para prever as características das moléculas^{94, 95}. É um método não-variacional que usa um operador exponencial para construir a expansão de determinantes. Isto leva a expansões de função de onda precisas e compactas que geram energias eletrônicas com precisão⁹⁶.

Descrições de átomos e moléculas requerem uma integração precisa dos efeitos mais importantes das correlações de elétrons, nas quais se tenta calcular energias de correlação com uma precisão de um milli-Hartree (1mH)⁹⁷. O método CC é pensado para atender a esse objetivo para moléculas poliatômicas mais complexas, bem como para uma ampla gama de propriedades e fenômenos importantes. Isso o torna o melhor método para uma série de problemas relacionados à estrutura molecular e espectros moleculares⁹⁸.

A maneira mais simples de usar este método é com a aproximação de cluster duplamente acoplado (CCD), que leva em conta todos os clusters duplamente excitados em relação a um determinante de Slater antissimétrico⁹⁹.

É comum utilizar excitações simples juntamente com os clusters duplamente excitados pela aproximação de cluster simples e duplos acoplados (CCSD)⁹. Noga e Bartlett reportaram pela primeira vez resultados para CCSD(T), assim o fizeram comparando o método CC e as funções de onda obtidas pelo método de interação de configurações (CI) da molécula BH₃ usando um pequeno conjunto de bases. O estudo deles foi baseado no fato de que aglomerados triplamente excitados contribuíram em maior medida para a energia, e os autores conseguiram demonstrar que as contribuições mais cruciais vieram das excitações triplas conectadas, que não podiam ser decompostas em componentes de excitação simples ou duplas (desconectadas). Utilizar o método CCSD(T) com conjuntos de bases grandes geralmente pode fornecer resultados altamente precisos; a termoquímica com uma precisão química de cerca de 1 kcal/mol pode frequentemente ser alcançada^{100, 10}.

O mecanismo matemático que permite esta abordagem é o de escrever a função de onda “coupled cluster” como:

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^T |\Psi_0\rangle \quad (2.32)$$

onde $|\Psi_0\rangle$ é a função de onda obtido pelo método HF e T é chamado operador de cluster e definido como:

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_p \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 &= \sum_{a,r} t_a^r r^\dagger a \\ \hat{T}_2 &= \sum_{a<b} \sum_{r<s} t_{ab}^{rs} r^\dagger s^\dagger ab \end{aligned} \quad (2.34)$$

e assim por diante, até T_p (p , número de orbitais ocupados). Na notação adotada ab, \dots , diz respeito a orbitais ocupados no determinante HF, já rs , representam orbitais virtuais. Os coeficientes t são reais e chamados amplitudes de cluster. Dessa forma T_1 é o operador que gera as configurações substituídas (excitação simples), T_2 é o operador que gera as duplamente substituídas (dupla excitação) e assim por diante⁷².

No método CCSD estamos considerando apenas as excitações simples e duplas, estamos negligenciando T_3, T_4 e termos de ordem superior na expansão. então a equação de Schrödinger se transforma em:

$$\hat{H}e^T\Psi_0 = Ee^T\Psi_0 \quad (2.35)$$

Multiplicando a equação a esquerda por e^{-T} :

$$e^{-T}\hat{H}e^T\Psi_0 = E\Psi_0 \quad (2.36)$$

Projetando em Ψ_0 e lembrando que os spin-orbitais que formam os autoestados são ortonormais, ou seja, $\langle\Psi_0|\Psi_{ar}\rangle = 0$, e o mesmo ocorre para todas as ordens de excitação maiores, é possível encontrar a expressão para a E_{CC} :

$$\frac{\langle\Psi_0|\hat{H}e^T|\Psi_0\rangle}{\langle\Psi_0|e^T|\Psi_0\rangle} = E_{CC} \quad (2.37)$$

Nesse trabalho foi utilizado o método CCSD(T), que considera excitações triplas conectadas. O método CCSD(T) é considerado relevante para cálculos de precisão em estrutura eletrônica porque captura uma grande parte da correlação eletrônica dinâmica, o que é importante para uma descrição precisa das energias dos sistemas moleculares.

2.2 Método da Teoria Funcional de Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tornou-se, nas últimas décadas, um importante método para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Problemas que, tradicionalmente eram tratados por métodos ab-initio Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock são, agora, tratados utilizando-se a DFT. Parte desse atrativo da DFT está no fato de que sistemas, de tamanho moderado a grande, podem ser estudados, com uma precisão química aceitável, a um custo computacional que, algumas vezes, corresponde a uma fração daquele obtido utilizando-se métodos correlacionados tradicionais, como teoria de perturbação e coupled cluster. O desenvolvimento de funcionais de troca-correlação mais precisos e de algoritmos eficientes de integração numérica tem impulsionado o desenvolvimento desse método. A implementação eficiente da DFT em vários pacotes de cálculos de estrutura eletrônica, principalmente os não-comerciais¹⁰¹ e outros, contribuiu, de forma significativa, para a popularização e expansão do uso da DFT no estudo de problemas de interesse. Por se constituir a DFT um método de bastante interesse para a área de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas, vários artigos de revisão recentes e livros textos têm abordado o desenvolvimento formal da DFT desde seu aparecimento, em 1964, quando foram publicados os teoremas de Hohenberg e Kohn.

Para um sistema modelado com n funções de base, o esforço computacional utilizando DFT cresce na ordem de n^3 , enquanto para métodos pós Hartree-Fock, o crescimento é de n^4 . Diferentemente dos métodos semiempíricos, o hamiltoniano na DFT é bem definido e suas características não são obscurecidas por aproximações frequentes no procedimento computacional. Nas derivações das equações do funcional de densidade, nenhum parâmetro, em princípio, necessita ser ajustado ou determinado empiricamente. Assim, a DFT pode ser considerada uma teoria de natureza ab-initio, sendo particularmente útil no estudo de grandes sistemas moleculares, descrevendo realisticamente sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semicondutores.

A entidade básica na DFT é a densidade eletrônica, $\rho(r)$, que descreve a distribuição de carga em uma molécula. Ela é adotada como o "observável" quântico, o que facilita uma formulação conceitual mais acessível em termos descritivos, em contraste com o caráter abstrato da função de onda multi-eletrônica total utilizada em outros métodos de estrutura eletrônica na resolução da equação de Schrödinger. Os conceitos modernos desta teoria foram inicialmente formulados para estados não-degenerados e estão presentes nos trabalhos de Hohenberg e Kohn, Kohn e Sham, posteriormente generalizados para sistemas com estados degenerados¹⁰².

Desde os trabalhos iniciais de Thomas (1927)¹⁰³, Dirac (1930)¹⁰⁴ e Slater (1937)¹⁰⁵ entre outros, o desenvolvimento da DFT tem recebido a contribuição de muitos pesquisadores nestas últimas seis décadas. Os fundamentos da DFT repousam nos teoremas de Hohenberg-Kohn, que formam a espinha dorsal conceitual da teoria. A implementação prática da DFT é realizada através das equações de Kohn-Sham, que transformam o problema de muitos corpos em um conjunto de equações de uma partícula, tornando o cálculo computacionalmente viável.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn, que formam a base da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), estabelece que todas as propriedades do estado fundamental de um sistema eletrônico podem ser determinadas a partir da densidade eletrônica ($\rho(r)$).

O primeiro teorema afirma a unicidade do funcional de energia do estado fundamental em termos da densidade eletrônica. Isto é, para um dado potencial externo ($V_{\text{ext}}(r)$), a densidade eletrônica ($\rho(r)$) determina unicamente o estado fundamental do sistema incluindo sua energia total (E). Matematicamente, isso pode ser expresso dizendo que a energia total do sistema, $E[\rho]$, é um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad (2.38)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional universal que inclui a energia cinética dos elétrons não interagentes e a energia potencial de repulsão entre eles, e o segundo termo representa a energia potencial dos elétrons no campo externo.

O segundo teorema estabelece um princípio variacional para a densidade eletrônica. Especificamente, para um determinado potencial externo V_{ext} , a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(r)$ minimiza o funcional de energia total $E[\rho]$ sobre todas as densidades possíveis que integram ao número total de elétrons (N):

Isso implica que, dentre todas as possíveis densidades eletrônicas ($\rho(r)$) que satisfazem a condição de normalização para o número total de elétrons, a densidade do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional de energia total.

Estas equações permitem calcular propriedades do estado fundamental de sistemas eletrônicos de maneira eficiente, resolvendo para a densidade eletrônica que minimiza o funcional de energia total. No final desse processo, as densidades eletrônicas tentativa e calculadas são comparadas e caso uma certa tolerância seja satisfeita, pode-se dizer que o cálculo convergiu e essa densidade é a solução do problema, caso contrário, uma nova densidade eletrônica construída através de uma combinação da tentativa e da calculada realimenta as equações até o cálculo atingir auto consistência. As equações utilizadas nesse procedimento são as equações de Kohn-Sham, em que o funcional que descreve a energia de correlação e troca entre os elétrons e contém a correção da energia cinética deve ser escolhido convenientemente¹⁰⁶.

De acordo com Kohn-Sham, é viável utilizar-se de um sistema de referência de elétrons que não interagem com um Hamiltoniano que tenha potencial local efetivo $v_{\text{ef}}(r)$:

$$H^{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ef}}(r) \quad (2.39)$$

Portanto os orbitais Kohn-Sham (KS), ψ_i^{KS} , são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ef}}(r)\right)\psi_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i\psi_i^{\text{KS}}. \quad (2.40)$$

onde $v_{\text{ef}}(r)$ é o potencial efetivo sentido por um elétron, composto pelo potencial externo (nuclear), a repulsão Coulombiana média entre elétrons e o potencial de troca - correlação.

A ligação entre esse sistema fictício e o sistema real pode ser estabelecida escolhendo-se o potencial efetivo, de forma que a densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica do estado fundamental:

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2|\psi_i^{\text{KS}}(r)|^2 = \rho_o(r). \quad (2.41)$$

No processo de Kohn-Sham, a densidade eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de elétrons que interagem vem a partir da solução de um problema auxiliar do sistema de elétrons que não interagem, definido para fornecer a mesma densidade do estado fundamental. As equações KS, da mesma forma que as equações de Hartree-Fock, geram equações de um elétron que descrevem sistemas de muitos elétrons. As equações KS, em princípio, são exatas, uma vez que incorporam totalmente os efeitos da correlação eletrônica e as soluções delas equivalem, à resolução exata do problema variacional da DFT.

A energia total será:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.42)$$

Aqui, $(T_s[\rho])$ é o funcional de energia cinética dos elétrons que não interagem e tem a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons que interagem, descritos pelos orbitais de Kohn-Sham, e $(E_{xc}[\rho])$ é o funcional de troca-correlação, que requer aproximação.

Embora esta seção tenha focado em discutir brevemente as equações de Kohn-Sham e não abranja todos os aspectos da DFT, a compreensão e clareza desse procedimento proporciona uma base sólida para a aplicação efetiva dessa abordagem em estudos de física computacional.

A escolha do funcional de troca - correlação é crucial para a precisão dos cálculos DFT. Existem várias aproximações, desde a simples como Aproximação de Densidade de Spin Local (LDA) (teoria do gás de elétrons homogêneo) até as mais sofisticadas como Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) e funcionais híbridos.

As limitações do DFT incluem dificuldades com sistemas fortemente correlacionados e a dependência da precisão na escolha do funcional de troca-correlação. No entanto, avanços

contínuos na formulação de novos funcionais e técnicas computacionais têm ampliado constantemente o alcance e a precisão da DFT.

Os funcionais de troca-correlação na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) são elementos cruciais que permitem incluir os efeitos de interação eletrônica além do que é considerado no formalismo de Hartree-Fock. Eles corrigem a energia cinética dos elétrons e adicionam a energia de troca - correlação que não são adequadamente contabilizadas pelo tratamento de campo médio. Aqui estão alguns tipos de funcionais mais utilizados e importantes na DFT:

LDA (Aproximação de Densidade Local): é o funcional mais simples, onde a energia de troca-correlação em um ponto é assumida ser a mesma que a de um gás uniforme de elétrons com a mesma densidade local. Apesar de sua simplicidade, o LDA pode ser bastante preciso para sistemas homogêneos.

GGA (Aproximação de Gradiente Generalizado): funcionais GGA melhoram o LDA incluindo os gradientes da densidade eletrônica na formulação. Isso permite uma descrição mais precisa das variações locais da densidade eletrônica. Exemplos populares incluem o PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) e o BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr).

Funcionais Meta-GGA: estes funcionais incorporam informações adicionais, como o laplaciano da densidade eletrônica, para uma descrição ainda mais detalhada. Um exemplo é o funcional TPSS (Tao, Perdew, Staroverov, Scuseria).

Funcionais Híbridos: combinam a DFT com a teoria de Hartree-Fock para incluir uma fração do operador de troca exato. Isso melhora o tratamento da auto-interação eletrônica e pode levar a resultados mais precisos, especialmente para sistemas com ligações químicas covalentes. Exemplos incluem o B3LYP, PBE0 e HSE06¹⁰⁷.

Contribuições de Dispersão: projetados para capturar interações de van der Waals ou dispersão, que são tipicamente mal representadas em outros funcionais. Exemplos são os funcionais que incorporam correções de dispersão, identificados como DFT-D3.

Funcionais de Duplo Híbridos: introduzem correlações baseadas em pós Hartree-Fock no nível de cálculos de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) diretamente no funcional de DFT. Exemplos notáveis incluem o B2PLYP¹⁰⁸.

2.3 Teoria de Estado de Transição (TST)

A Teoria de Estado de Transição é um método computacional usado para calcular a taxa das reações químicas. Baseia-se na suposição de que a reação ocorre através de um estado de transição, um estado intermediário de alta energia e curta duração entre os reagentes e os produtos. TST calcula a taxa de reação na qual os reagentes atravessam o estado de transição^{109, 110}.

A TST baseia-se na noção de uma superfície de energia potencial que descreve a energia dos reagentes, produtos e o estado de transição como funções das coordenadas nucleares, fornecendo uma maneira de entender não apenas a velocidade das reações químicas, mas também como fatores como temperatura e mudanças nas energias livres de Gibbs influenciam essas taxas. Por outro lado, temos que o estado de transição é o ponto crítico (um máximo de primeira ordem) na superfície de energia potencial ao longo do caminho reacional. Este ponto corresponde à configuração molecular mais instável pelo qual o sistema deve passar ao se converter de reagentes para produtos. O conceito de um estado de transição oferece cenário adequado para a análise de mecanismos de reação e a identificação de limitantes da velocidade nas reações químicas. A taxa de reação para uma reação biomolecular, segundo a TST, é dada pela expressão de Eyring em termos da energia de Gibbs.

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}, \quad (2.43)$$

A TST assume que o estado de transição está localizado no ponto de sela eletrônico, ilustrado na Figura 3. Embora seja razoável, não é sempre a melhor opção. Para que a reação ocorra, o estado de transição real é o ponto ao longo do caminho reacional entre reagentes e produtos que minimiza a taxa de cruzamentos reativos. Se considerarmos que $G=H-TS$, onde H é a entalpia e S é a entropia, a altura da barreira (definida como diferença de energia entre reagentes e o estado de transição) geralmente é o fator com maior influência no valor da constante de velocidade. No entanto, a entropia também ganha importância nessa taxa de cruzamentos reativos.

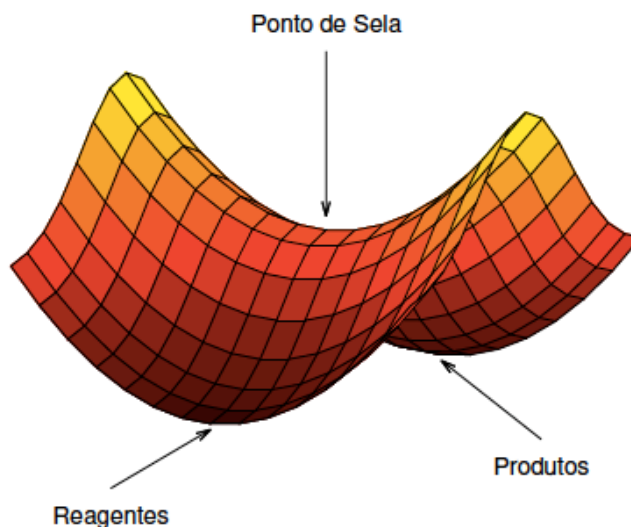


Figura 3 – Ilustração de ponto de sela, este ponto está ao longo do caminho reacional entre reagentes e produtos.

A teoria variacional no estado de transição (sigla do inglês, VTST), busca esse estado de transição ao longo do caminho reacional. Dessa forma, a constante de velocidade calculada pelo método TST é sempre maior ou igual à constante calculada por VTST. A forma de VTST aplicada nesse trabalho foi teoria variacional canônica (sigla do inglês, CVT) em que localiza o estado de transição no máximo da energia livre de Gibbs ao longo do caminho reacional, isto é, maximizando ΔG^\ddagger na Equação 2.43⁹².

Conforme podemos verificar (CVT) é um aprimoramento da Teoria do Estado de Transição (TST) que visa calcular taxas de reações precisas para reações químicas complexas. Ela pode lidar com reações multidimensionais com superfícies complexas de energia potencial e demonstrou fornecer constantes de velocidades precisas para uma variedade de reações. Ela admite incorporação de efeitos quânticos, como tunelamento, e pode ser usado para estudar reações nas fases gasosa e condensada. No entanto, o método CVT é computacionalmente caro, especialmente para grandes sistemas e requer uma exploração da superfície de energia potencial para identificar o estado de transição.

$$k^G(T, s) = \frac{\sigma(k_B T)}{h} \frac{Q^{TS}(T, s)}{Q^R(T)} \exp \left[-\frac{V_{MEP}(s)}{k_B T} \right] \quad (2.44)$$

Aqui, a variável T representa a temperatura, um parâmetro fundamental que influencia a energia das moléculas envolvidas na reação. A constante de Boltzmann (k_B) é um

elemento-chave que relaciona temperatura e energia em escala atômica, e h , a constante de Planck, é uma grandeza fundamental que aparece em todo fenômeno que envolve a mecânica quântica. O fator de simetria (σ) ajusta a equação para contabilizar as indistinções entre caminhos idênticos na superfície de energia. As funções de partição, $Q^{TS}(T, s)$ para o estado de transição e $Q^R(T)$ para os reagentes, compõem a contagem estatística de todos os estados energéticos possíveis, considerando as contribuições de movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais, onde s é usada para representar a coordenada de reação ou o caminho de reação na teoria do estado de transição, s é frequentemente visualizada como a distância ao longo do caminho de menor energia que conecta reagentes e produtos, passando pelo estado de transição no diagrama de energia potencial.

Como centro do problema temos $V_{MEP}(s)$, que define a altura da barreira de energia que deve ser superada para que os reagentes se convertam em produtos. Essa barreira é encontrada ao longo do caminho de mínima energia (MEP), que conecta os reagentes e produtos de forma mais direta e com menor energia possível.

3 Detalhes Computacionais

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o programa ORCA 4.1.3¹¹¹. Nesse trabalho, foram consideradas as reações, R₁, R₂ e R₃ e as geometrias de todas as moléculas, reagentes (HCOOH, NH₂CH, NH, CH₃COOH) e produtos NH₂CH₂COOH e NH₂ e CH₂COOH e pontos de sela foram otimizadas separadamente tendo como ponto de partida a geometria a partir da base de dados CCCDB¹¹², sendo este, M06-2X/6-31+G*. Os cálculos de otimização de geometria e frequências harmônicas foram realizados através dos funcionais DFT, M06-2X/6-31+G*, ωB97X/6-31+G* e def2-TVZP e ωB97X- D3/6-31+G* e def2-TVZP^{113, 114, 115, 116}. Cálculos de frequências vibracionais também foram executados para caracterizar a natureza dos reagentes (frequências reais) ou estado de transição (uma única frequência imaginária) assim como obter a energia de ponto zero (ZPE).

Ao confirmar que estados de transição encontrados conectam reagentes com os produtos desejados através de ponto de sela, SPR₁, SPR₂, um caminho de mínima energia (MEP) foi também computado através do método de coordenada de reação intrínseca (IRC)^{117, 118}, conforme implementado no pacote ORCA¹¹⁹. Para R₃, um cálculo de varredura relaxada foi empregado para confirmar a conexão dos reagentes CH₂COOH e NH₂ ao produto glicina por meio de um caminho de energia mínima sem ponto de sela. Em outras palavras, é o caminho pelo qual uma reação prossegue mais facilmente, exigindo a menor quantidade de energia para superar a barreira de energia. Em alguns casos o método NEB (Sigla do Inglês - *Nudged Elastic Band*)¹²⁰, método computacional que determina caminho reacional de uma reação química, isto é, caminho de mínima energia da reação, foi utilizado para identificar existência do ponto de sela ou se a reação possui barreira ou não.

Levando em consideração os cálculos realizados, as propriedades energéticas de interesse foram a barreira eletrônica (V^\ddagger , diferença de energia eletrônica entre o ponto de sela e os reagentes), a barreira adiabática ($\Delta V_A^{G^\ddagger}$, definida como $V^\ddagger + \Delta ZPE^\ddagger$), a energia da reação (ΔE , diferença de energia eletrônica entre os produtos e reagentes), e a entalpia da reação a 0 K ($\Delta H = \Delta E + \Delta ZPE$).

Para verificar a confiabilidade dos resultados obtidos pelas abordagens DFT, cálculos altamente correlacionados foram realizados para obter a energia eletrônica das estruturas estáveis ao longo do caminho reacional. Primeiro, cálculos de *single point* foram realizados aplicando a teoria coupled cluster considerando excitações simples, duplas e triplas

conectadas (CCSD(T))¹²¹. A base aug-cc-pVXZ ($X = D, T$)¹¹³ foi empregada para esses cálculos, e os resultados foram extrapolados para o limite de base completa (CBS) usando o procedimento implementado no pacote ORCA. Em seguida, o método CCSD(T) foi aliado à abordagem de orbitais naturais de pares locais baseada em domínios (DLPNO-CCSD(T))^{122, 123}, considerando a base aug-cc-pVYZ ($Y = T, Q$), e esses resultados também foram extrapolados para o limite CBS. Para essas extrapolações, a energia SCF (campo auto consistente) é extrapolada conforme proposto por¹²⁴, e a extrapolação da energia de correlação é obtida usando o procedimento de¹²⁵. Essas abordagens empregaram os expoentes fornecidos por¹²⁶. Para verificar a confiabilidade dos resultados adquiridos com a teoria de cluster acoplado, os valores diagnósticos T_1 foram coletados dos cálculos DLPNO-CCSD(T)/aVQZ.

Os cálculos de cinética química para R_1 e R_2 foram realizados usando o pacote Pilgrim^{127, 128}. Os coeficientes de velocidade foram obtidos para a faixa de temperatura de 150 a 2000 K com base na teoria do estado de transição (TST) e da teoria variacional canônica (CVT)¹²⁹. O caminho de energia mínima (V_{mep}) e o caminho de energia adiabática ($\Delta V_a^{G\ddagger}$), foram obtidos usando a abordagem “*dual level*” aplicando o procedimento de energia “*single point*” interpolado, conhecido como ISPE¹³⁰. Esse procedimento considera dois níveis de cálculo: (i) um método menos exigente (*low level*) para obter as propriedades necessárias ao longo da curva de energia potencial e (ii) um método de *high level* para melhorar o caminho de reação usando resultados de energia eletrônica de estruturas selecionadas.

Para R_1 , o ω B97X-D3/def2-TZVP foi considerado o *low level* e os dados DLPNO-CCSD(T)/CBS foram usados para melhorar as propriedades dessa reação, enquanto para R_2 , os dados de *low level* foram obtidos por meio do método ω B97X-D3/6-31+G*, e subsequentemente os caminhos de reação foram melhorados usando dados *high level* adquiridos com o método CCSD(T)/CBS. Ambos os cálculos *high level* foram realizados considerando as geometrias otimizadas com o mesmo nível de teoria usado para o *low level*. Para investigar os efeitos não clássicos, os efeitos de tunelamento usando a abordagem de tunelamento de curvatura pequena (SCT) foram considerados para melhorar os resultados obtidos com o método CVT¹¹⁷. Note que a abordagem SCT é classificada como tunelamento multidimensional, pois o caminho de reação é uma coordenada curvilínea, e a curvatura do caminho acopla o movimento ao longo da coordenada de reação a modos vibracionais locais que são perpendiculares a ele. Esse acoplamento é considerado no Hamiltoniano para o sistema dentro do termo de energia cinética e leva a um efeito centrífugo interno negativo que move o caminho de tunelamento para o lado côncavo do caminho de reação. Esse

acoplamento permite que o sistema atravessasse um caminho mais curto do que a coordenada de reação, ou, em outras palavras, o efeito do acoplamento encurta o caminho de tunelamento¹³¹.

Para R_3 , como não foi possível encontrar um ponto de sela bem definido ao longo do caminho reacional, o caminho de energia mínima foi obtido por meio de um cálculo de varredura relaxada empregando o método ω B97X-D3/def2-TZVP. Os coeficientes de velocidade foram obtidos por meio da teoria de captura^{132, 133}. Para uma reação envolvendo moléculas neutras, essa abordagem estima a seção de choque do processo com base no potencial atrativo de longo alcance das forças de dispersão¹³⁴. Em seguida, o coeficiente de velocidade é calculado integrando a seção transversal sobre uma média de Maxwell-Boltzmann das energias de colisão, resultando na Equação 3.1.

$$k_{\text{cap}}(T) = \pi \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \left(\frac{2C_6}{k_b T} \right)^{1/3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \quad (3.1)$$

em que K_b é a constante de Boltzmann, μ é a massa reduzida do sistema, e $\Gamma(x)$ é a função Gamma. O coeficiente de dispersão C_6 foi obtido ajustando a curva de potencial calculada usando a técnica de varredura relaxada à aproximação do potencial atrativo $V_{\text{mep}} = -C_6/R_6$ entre as duas espécies^{135, 136}. R é a distância entre os centros de massa das duas moléculas. A teoria de captura é válida para a faixa de temperatura de ≈ 5 até ≈ 300 K. Note que a Equação 3.1 pode ser derivada usando a teoria de espalhamento, mas também pode ser derivada usando mecânica estatística como a teoria do estado de transição, e essa teoria também é conhecida como teoria do estado de transição de longo alcance¹³⁷. Nesse contexto, as abordagens que empregamos em nosso trabalho são consistentes.

Para verificar a viabilidade do sistema mudar a multiplicidade de spin de tripleto para singleto, cálculos de interação de configuração multi-referência com excitações simples e duplas (MR-CISD)¹³⁸ foram realizados usando os orbitais obtidos de cálculos de campo auto consistente multiconfiguracional considerando a média entre os estados (MCSCF)¹³⁹. Ambos os métodos consideraram dois elétrons e dois orbitais para o espaço ativo, e esses cálculos foram realizados com o pacote COLUMBUS versão 7.0^{140, 141}.

Conforme observado, para ver se há alguma possibilidade de mecanismo de tunelamento, nossa primeira averiguação foi a frequência imaginária do PS (Ponto de Sela). Pode-se ter alguma informação qualitativa sobre a largura de uma barreira a partir de sua frequência imaginária¹⁰, onde o valor mais baixo da frequência PS imaginária está associado a

uma barreira mais suave e mais larga, e o valor maior da frequência imaginária corresponde a uma barreira mais estreita. Os valores das frequências imaginárias dos PS aqui encontrados, R_1 igual $1298i \text{ cm}^{-1}$, e R_2 igual a $1820i \text{ cm}^{-1}$, indica que, na verdade, a barreira é mais estreita. Uma barreira estreita encontrada nestes casos defende que os fenômenos de tunelamento aconteçam nestas reações que levam à formação de Glicina. Os métodos TST e CVT foram estendidos para incluir o efeito de tunelamento usando o método de tunelamento de pequena curvatura (SCT)¹¹⁰.

4 Resultados e Discussão

4.1 Reação de HCOOH + NH₂CH

O primeiro caminho reacional para formação de glicina é conforme descrito na reação R₁ que apresenta como reagentes ácido acético HCOOH e o radical amino metileno NH₂CH resultando em glicina (NH₂CH₂COOH). Em virtude de multiplicidade de spin dos reagentes, HCOOH (singlete) e NH₂CH (singlete), e a reação foi investigada na superfície de potencial e teve suas propriedades calculadas no estado singlete.

Essa reação ocorre em um único passo, ilustrado na Figura 4 pelas geometrias otimizadas de reagentes, produtos e ponto de sela (PS). Foram utilizadas as metodologias M06-2X/6-31+G*, ω B97X/def2-TZVP, ω B97X-D3/def2-TZVP. Vale notar que a maior discordância entre os resultados obtidos com as abordagens é igual a 63 cm⁻¹, encontrada no segundo modo vibracional mais alto do ácido fórmico (HCOOH), uma variação de cerca de 2%. As estruturas de reagentes (HCOOH, NH₂CH) e produto (NH₂CH₂COOH) apresentam todas as frequências reais e o ponto de sela apresenta apenas uma frequência imaginária, igual a 1298i cm⁻¹ para o método ω B97X-D3/def2-TZVP. Além disso, os valores diagnósticos T₁ dos cálculos DLPNO-CCSD(T)/aVQZ// ω B97X-D3/def2-TZVP foram coletados e estão listados na Tabela 2. Segundo¹⁴², sistemas de camada fechada apresentam um caráter multiconfiguracional quando o valor diagnóstico T₁ excede 0,02, e de acordo com¹⁴³, sistemas de camada aberta são bem descritos por uma metodologia de referência única se o valor diagnóstico T₁ for inferior a 0,044. Dado os resultados adquiridos, o método coupled cluster de referência única pode fornecer resultados confiáveis, uma vez que o maior valor diagnóstico T₁ foi observado para a molécula NH (0,021). Com relação aos comprimentos de ligação selecionados apresentados na Figura 4 para R₁, é notável ver que o comprimento da ligação C-H da molécula HCOOH é igual a 1,097 Å, e ela deve se estender 0,387 Å até 1,484 Å para alcançar o ponto de sela, enquanto o átomo de carbono da molécula NH₂CH se aproxima desse mesmo átomo de hidrogênio até 1,215 Å. Essas grandes variações nas ligações C-H (pelo menos 26%) e a necessidade de os reagentes se aproximarem indicam que essas reações não devem apresentar barreiras baixas.

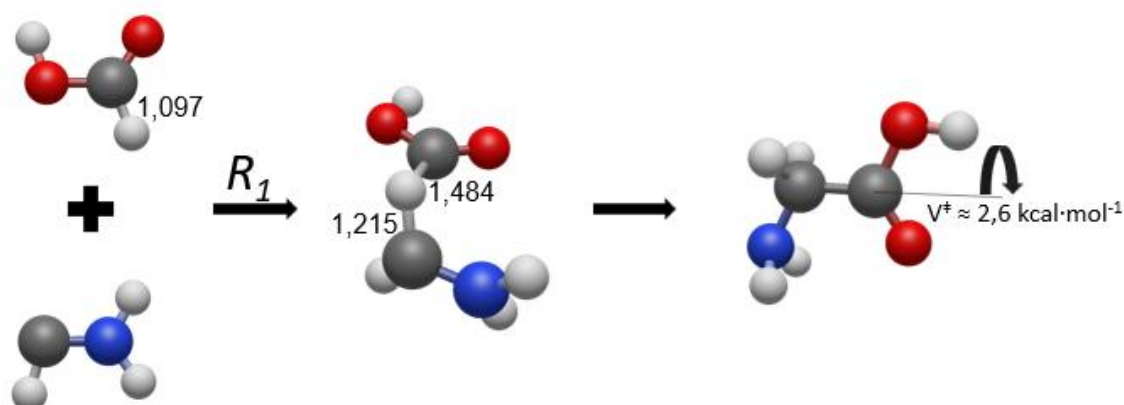


Figura 4 – Caminho reacional para o sistema $\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CH}$ para formação de glicina. Distâncias apresentadas em Angstrom e valores computados pelo método $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$. A última estrutura da Glicina também contém a altura da barreira para as rotações em torno do ângulo diedro definido pelos átomos NCCO.

Os cálculos de IRC confirmaram a conexão dos reagentes e produtos pelo ponto de sela, confirmando que HCOOH (ácido fórmico) reage com NH_2CH (amino metileno) que propicia a formação da molécula de glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Na Tabela 2 apresentamos resultados para as propriedades termoquímicas, sendo elas: barreira clássica (V^\ddagger), barreira adiabática ($\Delta V_a^{G^\ddagger}$), a energia da reação (ΔE) e entalpia da reação a 0 K (ΔH), obtidas pelas diferentes metodologias para este caminho reacional. Neste ponto, vale notar que a altura da barreira é geralmente a propriedade mais relevante para o cálculo do coeficiente de velocidade. Nesse sentido, é de extrema importância usar um método que descreva bem as propriedades termoquímicas do sistema. No entanto, não é viável o uso de um método altamente correlacionado para o cálculo das propriedades ao longo do caminho reacional, conforme exigido pelo método de cinética química empregado (CVT/SCT). Além disso, em um trabalho anterior, Cardoso (2017)¹⁴⁴, foi observado que a metodologia “*dual level*” é sensível à concordância das propriedades termoquímicas obtidas com os métodos “*low*” e “*high level*”. Nesse contexto, uma abordagem DFT menos exigente com resultados em boa concordância com métodos altamente correlacionados é desejada para os cálculos de cinética química subsequentes. Nesse contexto, cálculos geometria fixa foram realizados usando o método $\text{CCSD(T)/aug-cc-pVXZ}$ ($X = \text{D, T}$) considerando geometrias otimizadas pelo método $\omega\text{B97X-D3/6-31+G}^*$. O perfil de energia adiabática obtido desses cálculos é encontrado na Figura 5. Além disso, as geometrias otimizadas com o método $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ também foram consideradas para cálculos de geometria fixa com a abordagem DLPNO-

CCSD(T)/aug-cc-pVYZ (Y = T, Q). Esses resultados foram extrapolados para o limite CBS e serão referidos como CCSD(T)/CBS//P (uma vez que a base 6-31+G* foi construída por John Pople) e D-CCSD(T)/CBS//D daqui em diante.

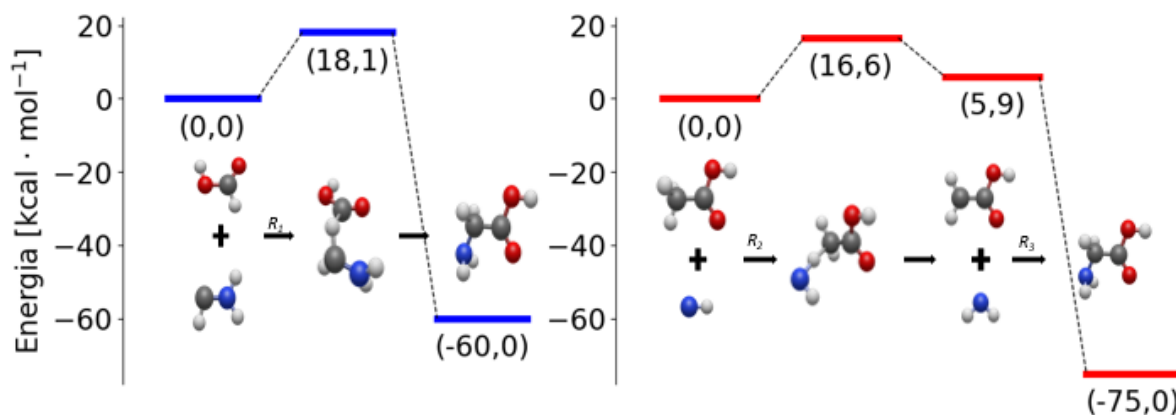


Figura 5 – Perfil de energia adiabática R_1 , R_2 e R_3 obtido de cálculos CCSDT(T)/CBS// ω B97X-D3/def2-TVZP para R_1 e CCSDT(T)/CBS// ω B97X-D3/6-31+G* para R_2 .

Consideramos que esses cálculos CCSD(T) produziram os melhores resultados e serão usados como referência. Para confirmar a qualidade dos nossos resultados, comparamos os valores de ΔH com os valores confiáveis das *Active Thermochemical Tables* (ATcT)¹⁴⁵. Obtivemos valores de ΔH nas faixas de -60,5 a -60,0 kcal·mol⁻¹ para R_1 . O valor encontrado na ATcT é igual a -60,4 kcal·mol⁻¹, valor na faixa estimada pelos nossos cálculos, confirmando a qualidade dos resultados obtidos pelo método CCSD(T). As propriedades termoquímicas obtidas para cinco abordagens DFT são apresentadas na Tabela 2, a serem consideradas cálculos low level para obter as propriedades de cinética química.

As barreiras clássicas obtidas usando as abordagens CCSD(T)/CBS//P e D-CCSD(T)/CBS//D apresentaram valores de 17,9 kcal·mol⁻¹ e 18,8 kcal·mol⁻¹. O valor alcançado com o método ω B97X-D3/def2-TZVP (18,5 kcal·mol⁻¹) está dentro desse intervalo. Portanto, essa abordagem fornece uma estimativa adequada da energia necessária para alcançar o ponto de sela da reação. Os valores alcançados por outros métodos estão ligeiramente acima do intervalo alvo, sendo os resultados do M06-2X/6-31+G* (19,1 kcal·mol⁻¹) e ω B97X-D3/6-31+G* (19,2 kcal·mol⁻¹). Com relação à energia da reação, os melhores resultados variam de -63,9 a -64,5 kcal·mol⁻¹, obtidos pelos métodos D-CCSD(T)/CBS//D e CCSD(T)/CBS//P, respectivamente. Entre as abordagens DFT, os

melhores resultados foram alcançados pelo método ω B97X-D3/def2-TZVP (-64,8 kcal·mol⁻¹), seguido pela abordagem ω B97X/def2-TZVP (-65,2 kcal·mol⁻¹). Os outros métodos preveem uma exotermicidade um tanto maior, por pelo menos 2,1 kcal·mol⁻¹ (M06-2X). A energia da reação negativa indica que é uma reação de caráter exotérmico, isso significa que a energia total dos produtos é menor do que a dos reagentes. Importante ressaltar que embora a energia da reação negativa indique que o processo é exotérmico e termodinamicamente favorecido, isso não implica necessariamente que a reação ocorrerá de forma espontânea ou rápida. A velocidade da reação é determinada pela energia de ativação, aspecto tratado pela cinética química. Portanto, é fundamental distinguir entre favorabilidade termodinâmica e viabilidade cinética."

Comparando diretamente os valores de energia da reação (ΔE) para a reação R₁, onde os resultados DFT de M06-2X/6-31+G* é -66,6 kcal/mol, ω B97X/6-31+G*: -67,5 kcal/mol e ω B97X-D3/6-31+G*: -66,9 kcal/mol, ω B97X/def2-TZVP: -65,2 kcal/mol e ω B97X-D3/def2-TZVP: -64,8 kcal/mol, podemos observar que os valores são bastante próximos uns dos outros, o que indica uma consistência entre diferentes funcionais DFT na previsão da energia da reação para esta reação específica. Os valores de energia da reação calculados pelos métodos DFT também estão razoavelmente próximos aos valores calculados pelos métodos CCSD(T). Essa proximidade permite concluir, os métodos DFT fornecem uma boa aproximação da energia da reação em comparação com o método mais preciso e computacionalmente custoso CCSD(T).

Dada a boa performance do funcional ω B97X-D3 e o fato de que em trabalhos anteriores, Vieira (2023)¹⁴⁶, Rodrigues (2023)¹⁰⁶ foi visto que os funcionais da classe ω B97X apresentam melhor estabilidade ao longo do caminho reacional em relação ao funcional M06-2X, o funcional ω B97X-D3 será utilizado para os cálculos subsequentes de cinética química.

Tabela 1 – Frequências harmônicas (cm^{-1}) para reagentes (HCOOH , NH_2CH) e produto ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$).

MOLECULAS	MÉTODOS		
	M06-2X	ω B97X	ω B97X-D3
HCOOH	640	635	634
	683	695	695
	1069	1066	1065
	1181	1177	1172
	1323	1324	1322
	1417	1418	1419
	1890	1876	1873
	3147	3155	3144
	3745	3747	3747
	NH ₂ CH	831	812
1088		1097	1095
1164		1163	1163
1416		1420	1418
1470		1464	1460
1734		1743	1742
2985		2994	2980
3457		3501	3485
3604		3644	3633
NH ₂ CH ₂ COOH		77	70
	238	238	245
	268	261	262
	472	474	472
	514	517	517
	651	647	645
	665	670	669
	851	849	845
	927	932	932
	946	948	945
	1168	1176	1172
	1193	1204	1203
	1209	1207	1205
	1327	1334	1332
	1394	1406	1407
	1438	1446	1441
	1481	1487	1487
	1717	1729	1730
	1890	1879	1875
	3098	3106	3095
3140	3153	3142	
3537	3570	3562	
3617	3652	3645	
3751	3764	3764	
PONTO DE SELA	1365i	1360i	1320i
	78	77	78

Tabela 1 – Frequências harmônicas (cm^{-1}) para reagentes (HCOOH , NH_2CH) e produto ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). (cont.).

MOLÉCULAS	MÉTODOS
96	130
168	143
287	320
351	400
560	569
662	622
680	677
694	700
974	960
1053	1066
1153	1150
1303	1307
1363	1356
1414	1395
1505	1490
1717	1721
1800	1819
2114	2236
3173	3184
3559	3601
3619	3659
3676	3718

Tabela 2 – Propriedades termoquímicas em kcal/mol, da reação R1.

MÉTODO	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G\ddagger}$	ΔE	ΔH
M06-2X/6-31+G*	19,1	17,9	-66,6	-62,7
ω B97X/6-31+G*	20,6	19,7	-67,5	-63,5
ω B97X-D3/6-31+G*	19,2	18,3	-66,9	-62,9
ω B97X/def2-TZVP	19,9	19,2	-65,2	-61,3
ω B97X-D3/def2-TZVP	18,5	17,8	-64,8	-60,8
CCSD(T)/CBS//M ^a	19,5	18,4	-64,2	-56,7
CCSD(T)/CBS//P ¹	17,9	17,0	-64,5	-60,5
D-CCSD(T)/CBS//D ²	18,8	18,1	-63,9	-60,0

a – CBS calculado utilizando a metodologia otimizada pelo método M06-2X/6-31+G*.

1 – CBS calculado utilizando a metodologia otimizada pelo método ω B97X-D3/6-31+G*.

2 – CBS calculado utilizando a metodologia otimizada pelo método ω B97X-D3/def2-TZVP.

4.2 Reações Elementares de $\text{NH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ e $\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{COOH}$

O segundo caminho reacional para formação de glicina segue pelas reações elementares R₂ e R₃ Figura 6. No primeiro passo a molécula NH (triplete) reage com a

molécula CH_3COOH (singleto) gerando como produto intermediário, a molécula NH_2 (duplete), e a molécula CH_2COOH (duplete). A reação de abstração, na qual o grupo NH abstrai, isto é, remove um átomo de hidrogênio da molécula de CH_3COOH , é claramente evidenciada na reação elementar R_2 . Durante o curso deste processo, o grupo NH aproxima-se até 1,215 Å do átomo de hidrogênio, enquanto o comprimento da ligação C–H aumenta de 1,094 para 1,385 Å, com variação de 0,291 Å, caracterizando a formação do ponto de sela da reação.

As estruturas de equilíbrio da reação elementar R_2 foram reconhecidas pelas análises de frequências harmônicas listadas na Tabela 3. A reação elementar R_2 envolve a formação de duas novas moléculas a partir de dois reagentes. Reagentes (NH e CH_3COOH) e produtos (NH_2 e CH_2COOH) apresentam suas frequências reais e o ponto de sela apresenta apenas uma frequência imaginária, igual a $1820i \text{ cm}^{-1}$ para o método $\omega\text{B97X-D3}$. As estruturas de equilíbrio são apresentadas na Figura 6 e foram também aplicados os mesmos funcionais aplicados à reação R_1 , sendo eles M06-2X, ωB97X , $\omega\text{B97X-D3}$ utilizando conjunto base 6-31+G* e def2-TZVP. Considerando a barreira clássica para R_2 , os melhores resultados dos cálculos CCSD(T)/CBS//P e D-CCSD(T)/CBS//D indicam uma altura de barreira na faixa de 18,4 a 19,5 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Comparado a esse resultado, o método DFT com melhor desempenho foi o M06-2X/6-31+G* (18,6 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), apresentando um resultado dentro do intervalo alvo, seguido por $\omega\text{B97X}/6-31+G^*$ (18,3 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\omega\text{B97X-D3}/6-31+G^*$ (17,6 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) e $\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$ (16,7 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Todos os valores de ΔE são positivos, variando de 6,3 a 9,8 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para os valores obtidos com os funcionais DFT. Ambos os métodos CCSD(T)/CBS alcançaram um valor de 7,1 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, e os funcionais ωB97X e $\omega\text{B97X-D3}$ com a base def2-TZVP retornaram o valor de 6,3 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Da mesma forma que realizado para R_1 , para certificar os cálculos alcançados, comparamos os valores de ΔH com os valores confiáveis da *Active Thermochemical Tables* (ATcT)¹⁴⁵ e obtivemos valores de ΔH nas faixas de 5,9 a 6,0 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo que os valores encontrados na ATcT são iguais 5,3 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor este que está na faixa estimada pelos cálculos realizado, apesar que ΔH difere por apenas 0,6 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, confirmando a qualidade dos resultados obtidos pelo método CCSD(T). As propriedades termoquímicas obtidas para cinco abordagens DFT são apresentadas na Tabela 4, por serem consideradas cálculos menos exigentes para obter as propriedades de cinética química.

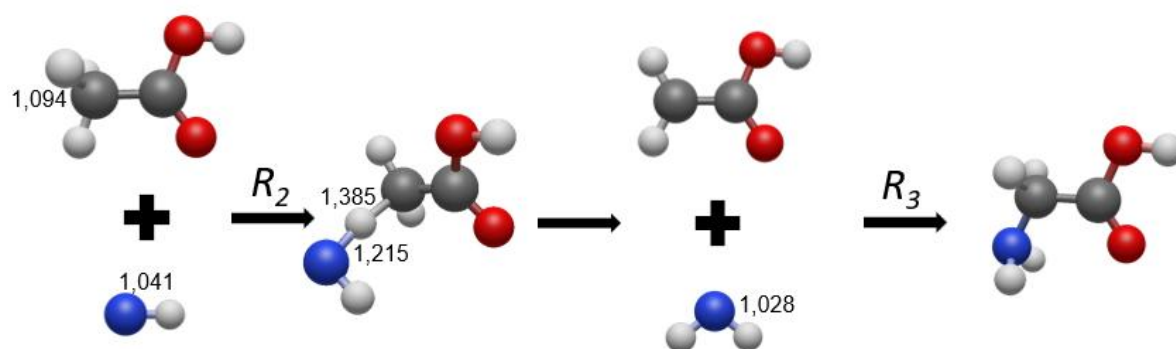


Figura 6 – Caminho reacional para o sistema $\text{NH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ para formação de produtos intermediários $\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{COOH}$ e produto final $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Distâncias selecionadas calculadas com a metodologia $\omega\text{B97X-D3/6-31+G}^*$ e apresentada em Angström.

Tabela 3 – Frequências harmônicas (cm^{-1}) para reagentes (NH , CH_3COOH) e produtos (NH_2 , CH_2COOH) e respectivo ponto de sela (PS) R_2 , R_3 .

MOLÉCULAS	MÉTODOS		
	M06-2X	ωB97X	$\omega\text{B97X-D3}$
NH			
	3290	3339	3328
CH ₃ COOH	65	73	74
	426	428	429
	545	554	554
	599	592	591
	675	685	684
	893	890	886
	1022	1025	1024
	1079	1086	1085
	1246	1245	1250
	1360	1369	1367
	1443	1451	1448
	1496	1500	1501
	1501	1506	1507
	1895	1884	1879
	3107	3110	3101
	3180	3188	3177
3220	3230	3220	
3758	3767	3767	
NH ₂	1567	1574	1575
	3409	3420	3410
	3516	3531	3522
CH ₂ COOH	334	324	324
	426	428	429

Tabela 3 – Frequências harmônicas (cm^{-1}) para reagentes (NH , CH_3COOH) e produtos (NH_2 , CH_2COOH) e respectivo ponto de sela (PS) R₂, R₃. (cont.).

MOLÉCULAS	MÉTODOS		
	553	559	559
	595	588	586
	636	652	653
	759	779	780
	951	944	942
	1006	1009	1009
	1234	1235	1230
	1396	1390	1389
	1497	1493	1492
	1793	1781	1773
	3237	3230	3223
	3359	3352	3345
	3771	3779	3780
PONTO DE SELA	1562i	1918i	1820i
	51	38	45
	108	100	101
	189	120	114
	404	404	409
	418	427	432
	559	552	550
	593	585	584
	613	609	608
	683	691	690
	798	813	813
	940	933	933
	1018	1024	1024
	1044	1059	1061
	1183	1214	1214
	1241	1242	1239
	1393	1390	1391
	1483	1452	1450
	1489	1484	1485
	1841	1840	1831
	3181	3184	3175
	3286	3285	3277
	3384	3389	3381
	3757	3768	3770

Tabela 4 – Propriedades termoquímicas em kcal/mol, da reação R₂.

MÉTODO	V [‡]	$\Delta V_a^{G‡}$	ΔE	ΔH
M06-2X/6-31+G*	18,6	16,9	9,8	8,7
ω B97X/6-31+G*	18,3	16,4	8,3	7,1
ω B97X-D3/6-31+G*	17,6	15,8	8,4	7,2
ω B97X/def2-TZVP	16,7	14,9	6,3	5,1
ω B97X-D3/def2-TZVP	16,0	14,2	6,3	5,1
CCSD(T)/CBS//M ^a	18,4	16,7	7,1	6,0
CCSD(T)/CBS//P ¹	18,4	16,6	7,1	5,9
D-CCSD(T)/CBS//D ²	19,5	17,7	7,1	6,0

a - CBS calculado utilizando a metodologia otimizada pelo método M06-2X/6-31+G*.

1 - CBS calculado utilizando a metodologia otimizada pelo método ω B97X-D3/6-31+G*.

2 - CBS calculado utilizando a metodologia otimizada pelo método ω B97X-D3/def2-TZVP.

Tabela 5 – Propriedades termoquímicas em kcal/mol, da reação R₃.

MÉTODO	ΔE	ΔH
M06-2X/6-31+G*	-91,8	-83,9
ω B97X/6-31+G*	-90,1	-82,0
ω B97X-D3/6-31+G*	-90,0	-81,9
ω B97X/def2-TZVP	-88,6	-80,7
ω B97X-D3/def2-TZVP	-88,6	-80,6
CCSD(T)/CBS//P ¹	-89,0	-81,0
D-CCSD(T)/CBS//D ²	-89,5	-81,6

a - CBS calculado utilizando a metodologia otimizada pelo método M06-2X/6-31+G*.

1 - CBS calculado utilizando a metodologia otimizada pelo método ω B97X-D3/6-31+G*.

2 - CBS calculado utilizando a metodologia otimizada pelo método ω B97X-D3/def2-TZVP.

Agora, para a reação R₃, onde NH₂ + CH₂COOH são reagentes que formam NH₂CH₂COOH (com ΔE e ΔH negativos), a reação R₃ é exotérmica. Isso significa que o produto (NH₂CH₂COOH) é mais estável termodinamicamente do que os reagentes (NH₂ + CH₂COOH). Se os reagentes de R₃ são os produtos de R₂, nesta conversão sequencial, energia é absorvida para formar intermediários menos estáveis e, em seguida, liberada para formar um produto mais estável.

Com relação a R₃, em que NH₂ + CH₂COOH são os reagentes para produzir NH₂CH₂COOH, essa etapa apresenta um ΔE negativo. Nossa melhor estimativa prevê um ΔE

na faixa de $-89,0$ a $-89,5$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, alcançado com as abordagens CCSD(T)/CBS//P e D-CCSD(T)/CBS//D, respectivamente. Entre os métodos DFT, os melhores resultados foram alcançados pelos funcionais ωB97X e $\omega\text{B97X-D3}$ com a base def2-TZVP, nos quais ambos os métodos previram um valor de ΔE igual a $-88,6$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. O resultado que mais diverge dos valores CCSD(T)/CBS foi obtido com o funcional M06-2X ($-91,8$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), estando $2,3$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ abaixo do limite inferior do intervalo alvo. Da mesma forma que R_1 e R_2 , comparamos os valores de ΔH com os valores confiáveis das Tabelas Termoquímicas Ativas (ATcT)¹⁴⁵ e obtivemos os seguintes valores de ΔH na faixa de $-81,0$ a $-81,6$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e o valor encontrado na ATcT foi igual $-81,3$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, mais uma vez se encontra na faixa de nossos cálculos. Neste ponto, vale notar que a Figura 4 e 6 apresenta glicina com o ângulo diedro definido pelos átomos NCCO igual a 0° , mas nosso cálculo para R_3 na verdade levou a uma estrutura com esse ângulo igual a 180° . Um cálculo de varredura relaxada foi realizado empregando o método $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ ao longo de 200 pontos conectando ambos as conformações, e o apresentado na Figura 4 e 6 é mais estável por $1,6$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, e a altura da barreira conectando ambos as conformações é igual a $2,6$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (com uma barreira reversa de $1,0$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dado esses valores baixos em comparação com a energia liberada nessa reação elementar, consideramos que o sistema possui energia suficiente para superar essa barreira e a rotação ao redor da ligação C-C não alterará a taxa de produção de glicina. Nesse contexto, a produção de glicina é termodinamicamente favorável por ambos os caminhos das reações elementares consideradas (R_1 ou R_2 seguido por R_3), uma vez que os cálculos com CCSD(T)/CBS//P e D-CCSD(T)/CBS//D preveem que o produto final é mais estável que os reagentes para ambos os caminhos. Ou seja, a glicina é mais estável que NH_2CH e HCOOH por $63,9$ a $64,5$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e mais estável que NH e CH_3COOH por $81,9$ a $82,4$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Se olharmos para a barreira adiabática (representada pela $\Delta V_a^{G^\ddagger}$), comparando os valores de $(\Delta V_a^{G^\ddagger})$ das duas reações, podemos ver que todos os valores para a reação R_2 são menores do que os valores respectivos para a reação R_1 . Isso indica que a barreira adiabática para a reação R_2 é consistentemente mais baixa, independentemente do método de cálculo utilizado. Portanto, a reação R_2 deve ser mais favorável cineticamente em comparação à reação R_1 , visto que uma menor barreira adiabática implica que menos energia é necessária para que a reação ocorra, facilitando a formação do estado de transição e consequentemente a conversão dos reagentes em produtos.

Na reação R_2 , todos os valores de ΔH são positivos, variando entre $5,9$ e $8,7$

kcal·mol⁻¹, a depender do método computacional utilizado, o que caracteriza um processo endotérmico. Embora a reação siga um caminho cineticamente viável dada a presença de uma barreira adiabática plausível de ser superada, sua conversão não é favorecida do ponto de vista termodinâmico.

Em contrapartida, a reação R₃ apresenta valores de ΔH significativamente mais negativos, evidenciando um processo altamente exotérmico. A energia liberada por R₃ é consideravelmente superior àquela absorvida em R₂, o que indica que, caso ambas as reações ocorram de forma sequencial, o sistema ainda apresentaria um saldo energético negativo.

Dessa forma, pode-se concluir que a combinação das etapas R₂ e R₃ configura um caminho reacional termodinamicamente favorável, no qual a liberação de energia em R₃ compensa e supera o custo energético de R₂, tornando viável o processo global.

A seguir, serão apresentados os dados cinéticos obtidos para a reação, permitindo avaliar o impacto dessas propriedades termodinâmicas sobre o coeficiente de velocidade e os parâmetros relevantes na descrição do processo reacional.

4.3 Cinética Química

Cálculos de cinética química tanto para R₁ e R₂ foram executados na plataforma Pilgrim. Foram utilizados em especial a abordagem de teoria do estado de transição, baseada em termodinâmica e mecânica estatística, para obter o coeficiente de velocidade (taxa de transformação entre as moléculas dado um gás que contém moléculas de interesse) de reações químicas usando estruturas, energias, e frequências vibracionais de reagentes, produtos e pontos de sela, sendo os cálculos dos coeficientes de velocidades para as reações R₁ e R₂ calculados usando os métodos TST e CVT, (sigla do inglês *Transition State Theory* e *Canonical Variational Theory*)^{129, 110}, considerando a abordagem SCT para levar em conta efeitos não clássicos. O método CVT é aplicado para minimizar o coeficiente de velocidade maximizando a energia livre de Gibbs ao longo do caminho da reação. Vale notar que esse máximo não está necessariamente localizado no ponto de sela. Esse processo resulta na correção variacional sempre retornando valores de coeficientes de velocidade menores ou iguais aos obtidos empregando a metodologia TST. Uma vez expostos os dados adquiridos dos cálculos termoquímicos, decidimos usar o método ω B97X-D3/def2-TZVP como “*low level*” para os cálculos de cinética química para R₁ e o ω B97X-D3/6-31+G* como “*low level*” para os cálculos de R₂.

A superfície de energia mínima (V_{mep}), representa a sequência de configurações moleculares que um sistema deve seguir para passar de reagentes para produtos com as mais baixas barreiras de energia possíveis. Nesta sessão serão apresentados a superfície de potencial adiabático, e coeficiente de velocidade para os caminhos reacionais descritos em R_1 e R_2

Para R_1 , os valores da barreira clássica e da energia liberada na reação elementar foram corrigidos de 18,5 e -64,8 kcal·mol⁻¹, obtidos com a metodologia “low level”, para 18,8 e -63,9 kcal·mol⁻¹, obtidos com o método D-CCSD(T)/CBS//D (high level). Assim, a barreira adiabática e a entalpia da reação a 0 K foram corrigidas de 17,8 e -60,8 kcal·mol⁻¹ para 18,1 e -60,0 kcal·mol⁻¹, respectivamente. Para R_2 os valores de V^\ddagger e ΔE foram melhorados de 17,6 e 8,4 kcal·mol⁻¹ para 18,4 e 7,1 kcal·mol⁻¹ (CCSD(T)/CBS//P), respectivamente, como consequência, $(\Delta V_a^{G^\ddagger})$, e ΔH foram corrigidos de 15,8 e 7,2 kcal·mol⁻¹ para 16,6 kcal·mol⁻¹ e 5,9 kcal·mol⁻¹, respectivamente. Ressalta-se que as correções nas alturas das barreiras foram inferiores a 1 kcal·mol⁻¹. Isso reflete a eficácia dos métodos DFT aplicados como “low-level”. É importante ressaltar que o programa Pilgrim permite o uso de seis pontos adicionais em nível high level distribuídos ao longo do caminho de mínima energia (MEP). Essa estratégia permite melhorar substancialmente a aproximação da superfície de energia potencial, mantendo baixo custo computacional ao evitar o cálculo completo do caminho em nível high-level.

Em R_1 , o V_{mep} e as propriedades necessárias para o cálculo da superfície potencial adiabática ($\Delta V_a^{G^\ddagger}$), foram construídas utilizando a metodologia dual level empregando a abordagem ISPE, os coeficientes de velocidades calculados usando o método CVT/SCT são maiores do que aqueles obtidos pelo método CVT nas mesmas temperaturas. A 200 K, o valor obtido com CVT/SCT é $3,1 \times 10^{-31}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹, em comparação com o valor do CVT de $1,0 \times 10^{-34}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹. A 298,15 K, o valor do CVT/SCT é $6,5 \times 10^{-27}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹, contrastando com o valor do CVT de $4,7 \times 10^{-28}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹. A 1500 K, o valor obtido por CVT/SCT é $7,8 \times 10^{-16}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹ e pelo CVT é $7,7 \times 10^{-16}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹. Nesses casos, as razões obtidas dividindo o resultado do CVT/SCT pelo valor obtido do CVT fornecem coeficientes de 3100, 13,8 e 1 para 200, 298,15 e 1500 K, respectivamente. Esse comportamento também é observado na Figura 7a, na qual a curva dos resultados do CVT/SCT se afasta da curva dos valores do CVT, especialmente em temperaturas baixas. É interessante notar que a 200 K, o tunelamento quântico faz com que a energia livre de ativação de Gibbs da reação diminua de 42,6 kcal·mol⁻¹ (CVT) para 39,5

kcal·mol⁻¹ (CVT/SCT). Isso implica um impacto significativo do tunelamento quântico nas taxas de reação em temperaturas baixas, mas à medida que a temperatura aumenta, esse efeito se torna menos importante. Note que a 2000 K, a reflexão não clássica torna-se mais importante que o tunelamento, e o coeficiente de velocidade do CVT/SCT ($7,6 \times 10^{-15}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹) torna-se menor que o valor obtido pelo CVT ($8,1 \times 10^{-15}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹).

Ao analisar os coeficientes de velocidades calculados usando o CVT, eles são muito semelhantes aos calculados usando o TST, como pode ser visto nas seguintes três temperaturas. A uma temperatura de 200 K, o valor do TST é igual a $1,1 \times 10^{-34}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹, e o valor do CVT é $1,0 \times 10^{-34}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹. Para 298,15 K, o valor do TST é $5,0 \times 10^{-28}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹ e o valor do CVT é igual a $4,7 \times 10^{-28}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹. A uma temperatura de 1500 K, o valor do TST é $8,7 \times 10^{-16}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹ e o valor do CVT é $7,7 \times 10^{-16}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹. Assim, os coeficientes de velocidades obtidos com o CVT são sutilmente menores que os obtidos com o TST, indicando que o efeito variacional não é significativo para essa reação. Esse efeito também pode ser observado na Figura 7, na qual as curvas dos valores do TST e do CVT praticamente coincidem. Em outras palavras, o ponto de sela é uma boa aproximação para o estado de transição dessa reação elementar.

Analisando os resultados para R₂, o mesmo padrão é preservado como para R₁. Os resultados obtidos com a metodologia CVT/SCT também são maiores do que aqueles obtidos usando o método CVT em todos os níveis de temperatura. Destacando que o tunelamento quântico aumenta os coeficientes de velocidade, por exemplo, a 200 K, o valor do CVT/SCT é igual a $1,5 \times 10^{-28}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹, enquanto o valor obtido com o CVT é $2,9 \times 10^{-31}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹, resultando em uma razão de 517. Nesta temperatura, a energia livre de ativação de Gibbs diminui de 39,5 kcal·mol⁻¹ (CVT) para 37,0 kcal·mol⁻¹ (CVT/SCT). Esse efeito torna-se menos significativo à medida que a temperatura aumenta. A 1500 K, o resultado obtido por CVT/SCT é igual a $3,5 \times 10^{-14}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹, enquanto o valor calculado com o CVT é $3,1 \times 10^{-14}$ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹, sendo a razão 1,1. Além disso, para R₂, o efeito de tunelamento domina a reflexão não clássica em toda a faixa de temperatura considerada. A Figura 7 também exibe o desvio das curvas dos valores CVT/SCT e CVT. Com relação ao efeito variacional, os coeficientes de velocidades calculados usando o CVT exibem valores muito próximos aos obtidos com os resultados convencionais do TST, e as curvas de ambos os resultados também coincidem na Figura 7. Isso indica que o efeito

variacional não é relevante para R₂ também.

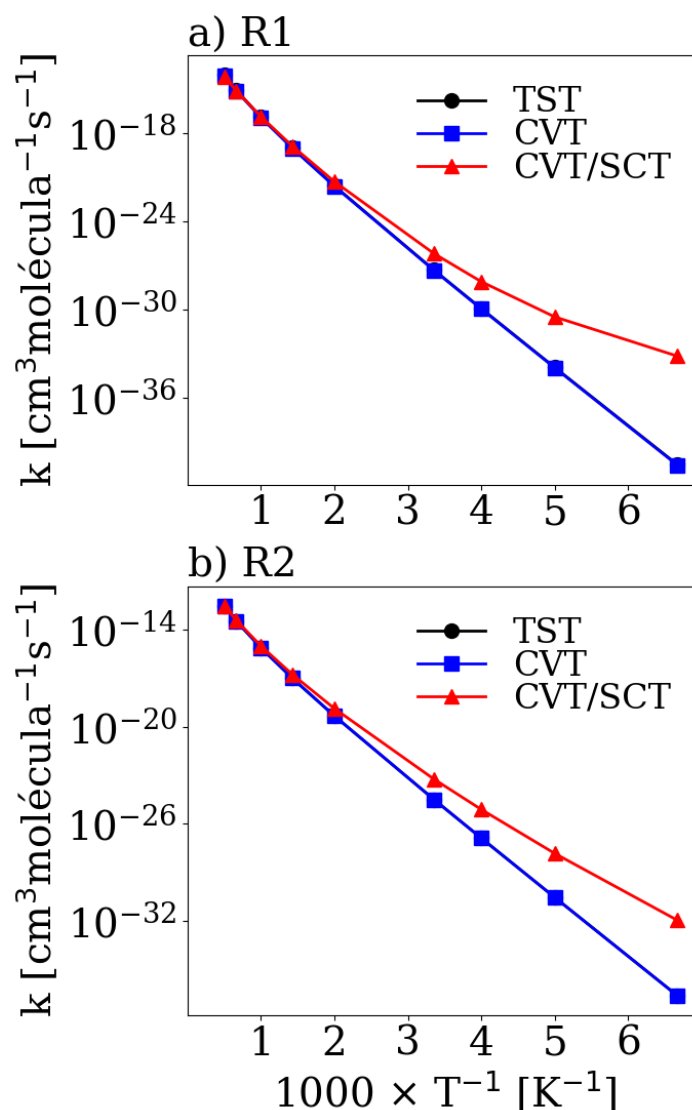


Figura 7 – Plotagem dos coeficientes de velocidade por $1000 \times T^{-1}$ para R₁ e R₂ para valores obtidos empregando métodos TST, CVT.

Olhando para R₃, como a teoria de captura é geralmente aplicada a temperaturas de até 300 K, calculamos os coeficientes de velocidade apenas para as temperaturas mais baixas. Como esperado, uma vez que essa reação elementar não apresenta um ponto de sela e, conseqüentemente, um estado de transição bem definido, os coeficientes de velocidades para essa reação são maiores do que os de R₁ e R₂. Na faixa de temperatura de 150 a 298,15 K, os coeficientes de velocidades variam de $7,8 \times 10^{-9}$ a $8,7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Como R₃ não apresenta um ponto de sela, os coeficientes de velocidade foram obtidos por meio da teoria de captura. O V_{mep} para essa reação foi obtido aplicando uma técnica de varredura relaxada utilizando o método ω B97X-D3/def2-TZVP, na qual a distância C-N foi

variada de 5,208 a 1,440 Å em 200 etapas. Este último valor foi escolhido para que a distância C-N na última estrutura coincida com a mesma distância na estrutura otimizada da glicina. Além disso, o ângulo $\angle\text{NCC}$ foi fixado em $115,504^\circ$, o mesmo valor da geometria otimizada, para garantir mudanças suaves nas estruturas ao longo do caminho. O V_{mep} resultante, com o rótulo α para o ângulo fixo, é exibido na Figura 4 e 6, e os coeficientes de velocidade calculados empregando a Equação 3.1 estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Coeficientes de velocidades ($\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$) para os caminhos reacionais R₁-

R₃.

R₁			
T (K)	k_{TST}	k_{CVT}	$k_{\text{CVT/SCT}}$
150	$2,7 \times 10^{-41}$	$2,5 \times 10^{-41}$	$6,6 \times 10^{-34}$
200	$1,1 \times 10^{-34}$	$1,0 \times 10^{-34}$	$3,1 \times 10^{-31}$
250	$1,2 \times 10^{-30}$	$1,1 \times 10^{-30}$	$7,8 \times 10^{-29}$
298,15	$5,0 \times 10^{-28}$	$4,7 \times 10^{-28}$	$6,5 \times 10^{-27}$
500	$2,6 \times 10^{-22}$	$2,5 \times 10^{-22}$	$5,2 \times 10^{-22}$
700	$1,0 \times 10^{-19}$	$9,6 \times 10^{-20}$	$1,4 \times 10^{-19}$
1000	$1,3 \times 10^{-17}$	$1,2 \times 10^{-17}$	$1,4 \times 10^{-17}$
1500	$8,7 \times 10^{-16}$	$7,7 \times 10^{-16}$	$7,8 \times 10^{-16}$
2000	$9,3 \times 10^{-15}$	$8,1 \times 10^{-15}$	$7,6 \times 10^{-15}$

R₂			
T (K)	k_{TST}	k_{CVT}	$k_{\text{CVT/SCT}}$
150	$2,7 \times 10^{-37}$	$2,6 \times 10^{-37}$	$1,2 \times 10^{-32}$
200	$3,0 \times 10^{-31}$	$2,9 \times 10^{-31}$	$1,5 \times 10^{-28}$
250	$1,3 \times 10^{-27}$	$1,3 \times 10^{-27}$	$7,8 \times 10^{-26}$
298,15	$3,2 \times 10^{-25}$	$3,2 \times 10^{-25}$	$5,8 \times 10^{-24}$
500	$4,5 \times 10^{-20}$	$4,5 \times 10^{-20}$	$1,3 \times 10^{-19}$
700	$9,4 \times 10^{-18}$	$9,3 \times 10^{-18}$	$1,6 \times 10^{-17}$
1000	$7,2 \times 10^{-16}$	$7,1 \times 10^{-16}$	$9,3 \times 10^{-16}$
1500	$3,1 \times 10^{-14}$	$3,1 \times 10^{-14}$	$3,5 \times 10^{-14}$
2000	$2,6 \times 10^{-13}$	$2,6 \times 10^{-13}$	$2,8 \times 10^{-13}$

R₃	
T (K)	k_{cap}
150	$7,8 \times 10^{-9}$
200	$8,1 \times 10^{-9}$
250	$8,5 \times 10^{-9}$
298,15	$8,7 \times 10^{-9}$

Entre outras possibilidades para a ocorrência da reação elementar R_3 , uma delas é se a reação R_2 ocorrer e os produtos se desacoplarem da superfície tripleto e se reacoplarem na superfície singleto, liberando $82,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a partir dos primeiros reagentes de R_2 . Para investigar essa possibilidade, as geometrias resultantes do cálculo IRC realizado com o método $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ para R_2 foram tomadas e cálculos de geometria fixa foram realizados considerando a multiplicidade de spin singleto. Ambas as curvas são exibidas na Figura 8.

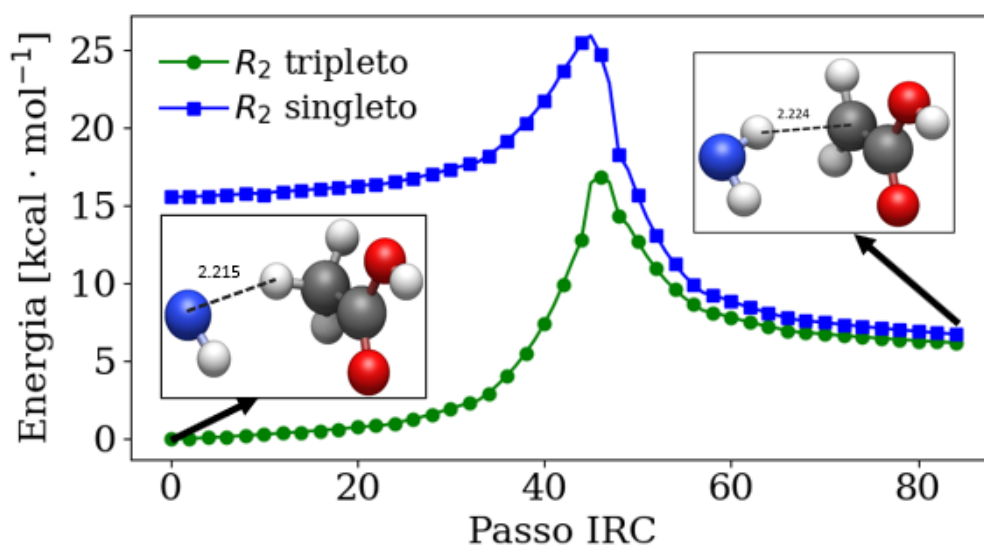


Figura 8 – Cálculo da coordenada de reação intrínseca (IRC) para a reação elementar R_2 na superfície tripleto e cálculos de *single point* ao longo das mesmas estruturas considerando a multiplicidade de spin singleto, ambos realizados com o método $\omega\text{B97X-D3/def2-TZV}$.

Pode-se ver que não há cruzamento entre ambas as curvas, mas elas se aproximam à medida que o cálculo converge para a estrutura $\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_2$. Neste nível de teoria, a diferença de energia entre as curvas singleto e tripleto é igual a $0,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a energia eletrônica e $0,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ se o ZPE for considerado. Para obter um valor melhor considerando os mesmos orbitais para ambos os estados, foi realizado um cálculo MRCI (2,2) /CAS (2,2) /aug-cc-pVDZ na última geometria do cálculo IRC, fazendo a média de dois estados singleto e um estado tripleto para o cálculo CASSCF. A diferença de energia eletrônica da superfície singleto para a tripleto neste ponto é de apenas $0,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Apesar de não termos identificado um cruzamento entre ambos os estados ao longo do caminho de energia mínima, a diferença de energia entre ambos os estados está abaixo de $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Para comparar os dados termoquímicos de R_1 e R_2 com os coeficientes de velocidade para cada reação, primeiro precisamos entender que esses dois tipos de informações nos dão

aspectos diferentes da cinética e da termodinâmica da reação. Em geral, as reações com barreiras de energia mais baixas ($\Delta V_a^{G\ddagger}$) são mais favoráveis cineticamente. Enquanto os valores negativos para ΔE e ΔH (ou seja, energia liberada durante a reação) indicam reações favoráveis termodinamicamente. As tabelas de coeficientes de velocidades fornecem informações sobre a taxa de reação em diferentes temperaturas. Coeficientes de velocidade mais elevadas indicam reações mais rápidas a uma determinada temperatura.

Agora, comparando as tabelas de coeficientes de velocidade para R_1 e R_2 a uma temperatura fixa de 298,15 K temos os respectivos coeficientes de velocidade para teoria variacional canônica (CVT/SCT), sendo os valores de $6,5 \times 10^{-27} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para R_1 e $5,8 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para R_2 , em análise destes parâmetros os coeficientes de velocidade CVT/SCT para a reação R_2 também é muito maior do que para a reação R_1 . Novamente, isso sugere que a reação R_2 é mais rápida do que a reação R_1 . Portanto, cineticamente, a reação R_2 é mais favorável devido aos seus maiores coeficientes de velocidade.

Contextualizando nossos resultados para a produção de glicina no meio interestelar, dado que R_1 é uma reação de adição e a teoria do estado de transição só funciona em limites de alta pressão nesses casos, nossos resultados são válidos para a região de núcleos de formação de estrelas massivas. Esses ambientes apresentam condições de temperatura e pressão adequadas para que esse processo ocorra. Ou seja, o limite de alta pressão garante que o produto dissipará a energia ganha na reação por uma colisão não reativa com outra molécula no ambiente. Além disso, o caminho definido pelas reações sequenciais R_2 e R_3 não apresenta essa limitação de alta pressão, permitindo que ocorra além da vizinhança de protoestrelas massivas. No entanto, a reação R_2 ocorre em uma superfície tripleto enquanto R_3 ocorre em uma superfície singleto, exigindo que os produtos de R_2 se desacoplem da primeira superfície e se reacoplem na última. Assim, um local com alta concentração de reagentes tornaria esse processo mais viável. Em geral, essas três reações elementares podem ser adicionadas a mecanismos para investigar a produção de glicina no ISM em regiões de formação de protoestrelas massivas.

5 Implicações em ISM Quente e Denso

Nossa principal motivação para este trabalho foi investigar as etapas finais para a produção de glicina em ambientes quentes e densos, como regiões de formação de estrelas massivas. De acordo com¹⁴⁷, protoestrelas estão embutidas em casulos densos de gás e poeira, e o núcleo central sendo contraído adiabaticamente até a dissociação das moléculas de H₂ (T ≈ 1800-2000 K), e a densidade pode atingir 10²⁰ cm⁻³ nesta etapa. Além disso, simulações indicam que as condições de temperatura são provavelmente mais extremas nas regiões internas nas etapas finais da formação de estrelas massivas^{48, 50}. Adicionalmente, segundo¹⁴⁸, estrelas do ramo assintótica gigante apresentam material em fase gasosa próximo à fotosfera estelar a T ≈ 1500 K e densidade ao redor de 10¹⁰ cm⁻³, condições apropriadas para abundâncias moleculares. Para verificar se as reações elementares propostas neste trabalho podem contribuir para mecanismos de produção de glicina em ambientes interestelares quentes e densos, comparamos nossos resultados com outros valores presentes na literatura para as etapas elementares finais no processo de formação de glicina. As informações coletadas estão listadas na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7 – Propriedades termoquímicas (kcal. mol⁻¹) para reações elementares estudadas na literatura.

Reação	ΔE	ΔH	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G\ddagger}$
$\text{NHCH}_2\text{COOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}$	4,2		14,3	
$\text{NHCH}_2\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_2$	5,5		15,8	
$\text{NH}_2\text{CHCOOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}$	23		28,3	
$\text{NH}_2\text{CHCOOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_2$	28,2		34,9	
$\text{CH}_2\text{NH} + \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		-9,3		72,4
$\text{CH}_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		29,9		46,4
$\text{NHOH}_2 \cdots \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$		85,6		17

Primeiro, considerando as reações elementares propostas por¹, as reações daquele trabalho são endotérmicas, enquanto as reações consideradas neste trabalho (R₁ e R₃) são exotérmicas. Nossas melhores estimativas para ΔE estão na faixa de -63,9 a -64,5 kcal·mol⁻¹ (R₁) e -89,0 a -89,5 kcal·mol⁻¹ (R₃), e os valores obtidos naquele trabalho variam de 4,2 a 28,2 kcal·mol⁻¹. Ou seja, os caminhos de reação considerados neste trabalho são termodinamicamente favoráveis. Com relação à altura da barreira clássica¹, obtive valores na faixa de 14,3 a 34,9 kcal·mol⁻¹, sendo as barreiras mais baixas para as reações do radical NH₂CH₂COOH com H₂ (14,3 kcal·mol⁻¹) e NH₃ (15,8 kcal·mol⁻¹). Nossa melhor estimativa

para R_1 está na faixa de 17,9 a 18,8 kcal·mol⁻¹, e para o sistema alcançar a reação elementar sem barreira R_3 , ele pode superar a barreira para R_2 na faixa de 18,4 a 19,5 kcal·mol⁻¹. É importante notar que R_2 pode não ser a única possibilidade para o sistema alcançar os reagentes de R_3 em um mecanismo. Embora as barreiras calculadas neste trabalho sejam um pouco mais altas do que as obtidas por ¹, o equilíbrio químico das reações propostas neste trabalho favorece a produção de glicina. Com relação às reações elementares estudadas por¹⁵, ambas as etapas são exotérmicas por -9,3 e -29,9 kcal·mol⁻¹. No entanto, as alturas das barreiras obtidas por esses autores são muito mais altas do que as investigadas neste trabalho, sendo a menor barreira igual a 46,4 kcal·mol⁻¹. Além disso, eles consideraram processos de três corpos, que são improváveis de ocorrer, especialmente quando comparados à possibilidade de um processo de dois corpos ocorrer. Nesse contexto, as reações propostas neste trabalho apresentariam uma maior contribuição para um mecanismo.

Finalmente, comparando nossos resultados com os obtidos por¹⁴⁹, esses autores propuseram uma etapa final a partir do complexo $\text{NHOH}_2 \dots \text{CH}_3\text{COOH}$ levando à glicina e H_2O . Esta etapa é exotérmica, apresentando um valor de ΔH igual a -85,6 kcal·mol⁻¹, e o sistema deve superar uma barreira igual a 17,0 kcal·mol⁻¹. Esses valores são compatíveis com nossos resultados calculados. Para R_1 , a altura da barreira adiabática é estimada na faixa de 17,0 a 18,1 kcal·mol⁻¹ e as reações liberam -60,0 a -60,5 kcal·mol⁻¹. Vale notar que a altura da barreira adiabática para R_2 está na faixa de 16,6 a 17,7 kcal·mol⁻¹, e então o sistema alcança R_3 , que é sem barreira. Para o caminho de reação proposto por¹⁴⁹, os primeiros reagentes $\text{NH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ precisam superar uma barreira igual a 56,6 kcal·mol⁻¹ para se tornarem o complexo $\text{NHOH}_2 \dots \text{CH}_3\text{COOH}$, e depois alcançar a etapa final e produzir glicina. A partir da análise acima, estamos confiantes de que nossos resultados são relevantes e podem ser incluídos em mecanismos para investigar a produção de glicina em meios interestelares quentes e densos.

É importante observar que a produção de glicina geralmente está associada a cometas ou gelos interestelares. No entanto, acreditamos que nossos resultados não são adequados para tais ambientes por duas razões principais. Primeiro, os coeficientes de velocidades calculados para a temperatura mais baixa considerada nesta investigação (150 K) apresentam uma ordem de magnitude de 10^{-32} e 10^{-34} cm³·molécula⁻¹·s⁻¹ para R_1 e R_2 , respectivamente. As temperaturas frequentemente encontradas nesses ambientes estão abaixo de 150 K e presumivelmente apresentariam coeficientes de velocidade ainda menores, tornando essas reações inviáveis, mesmo considerando o efeito de tunelamento. Segundo nossos cálculos

consideram a fase gasosa, e os meios (superfície de cometas ou dentro de gelos) podem influenciar os valores das barreiras e, conseqüentemente, os coeficientes de velocidade. Investigações para tais ambientes também devem considerar o meio para os cálculos de estrutura eletrônica, como o procedimento aplicado por¹⁵⁰ para simular mecanismos para a descarboxilação de glicina em uma superfície rica em água e em gelo.

6 Conclusões

O objetivo principal deste trabalho de pesquisa foi utilizar cálculos teóricos para investigar algumas novas ideias sobre como a glicina poderia ser produzida no meio interestelar. Esse estudo foi conduzido considerando caminhos reacionais que possivelmente estão presentes no mecanismo de formação da glicina. Acreditamos que nossos resultados lançaram alguma luz sobre o modo como a glicina é produzida. Além disso, esses resultados podem servir como referência para outras observações astronômicas relacionadas à pesquisa da glicina. Até esta etapa, o estudo foi concluído sem dificuldades, e com base no projeto desta pesquisa, pudemos tirar as seguintes conclusões:

Investigamos diferentes rotas reacionais plausíveis no mecanismo de formação da glicina, considerando moléculas simples e abundantes no espaço, como NH_2 , NH_2CH e HCOOH . Para tanto, simulamos interações, em fase gasosa. As energias totais, ZPE e energia eletrônica de todas as moléculas e estados de transição foram calculadas. Três reações elementares que podem estar envolvidas na produção de glicina foram investigadas utilizando metodologias confiáveis de estrutura eletrônica e cinética química. As condições físicas e químicas consideradas incluíram condições consistentes com as encontradas nas regiões internas de nuvens de formação de protoestrelas massivas. A partir do nosso conjunto de resultados, pode-se concluir que as reações elementares R_1 , R_2 e R_3 são viáveis para ocorrer nessas regiões interestelares. As reações elementares R_1 e R_2 apresentaram barreiras nas faixas de 17,9-18,8 e 18,4-19,5 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, e as informações termoquímicas empregadas para calcular os coeficientes de taxa para ambas as reações levaram a valores iguais a $1,4\times 10^{-17}$ e $9,3\times 10^{-16}$ $\text{cm}^3\cdot\text{molécula}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ a 1000 K. Vale notar que, enquanto R_1 libera 60,0 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto a endotermicidade de R_2 é igual a 5,9 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Observe que R_2 ocorre na superfície tripleto, não se conectando diretamente ao estado fundamental da glicina na superfície singleto. No entanto, se os produtos de R_2 ($\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_2$) se desacoplarem da superfície tripleto e se reacoplarem na superfície singleto, a conexão ao estado fundamental da glicina é alcançada por R_3 por meio de um caminho de reação sem barreira. Os coeficientes de velocidades calculados para R_3 são iguais a $8,7\times 10^{-9}$ $\text{cm}^3\cdot\text{molécula}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ a 298,15 K. Considerando as reações sucessivas R_2 e R_3 , esse processo libera 82,4 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Frequências harmônicas foram usadas para encontrar os estados estáveis, otimizando as formas dos reagentes, produtos e estados de transição. Estudar as energias das reações e as formas dos reagentes e produtos mostra que a glicina pode ser formada na fase de gás; as rotas de reação são exotérmicas. As duas reações não são concorrentes porque os reagentes são diferentes, mas é possível fazer uma comparação entre as propriedades termodinâmicas e cinéticas.

Como nossa principal conclusão desta investigação, uma vez que as reações R₁-R₃ são viáveis sob as condições encontradas em núcleos moleculares quentes em regiões de formação de estrelas massivas, e as moléculas envolvidas nessas reações elementares já foram detectadas em tais ambientes (como Sgr B2), essas reações podem ser incluídas em mecanismos para investigar a produção de moléculas orgânicas complexas nesses ambientes.

Com base nos resultados obtidos para as propriedades termoquímicas das reações estudadas, os métodos CCSD(T)/CBS//P e D-CCSD(T)/CBS//D foram adotados como referência (benchmark) neste trabalho, devido à sua reconhecida acurácia nos cálculos de energia da reação. A partir dessas abordagens de alta precisão, foi possível avaliar o desempenho de diferentes funcionais de DFT.

Dessas abordagens, o funcional ω B97X-D3 apresentou melhor performance e desempenho em comparação com melhor resultado do seguinte método D-CCSD(T)/CBS//D, ficando próximo da acuracidade de 1kcal/mol. Levando em consideração a energia da reação (ΔE) de R₁ e R₂, os funcionais M06-2X e ω B97X-D3 apresentam bons resultados alinhados com os números obtidos pelos cálculos de CCSD(T)/CBS, dessa forma sendo este o mais apropriado que irá definir passos de cálculo V_{mep} e coeficientes de velocidades

Estudos de cinética química foram conduzidos com uso da teoria do estado de transição (TST) e a teoria variacional do estado de transição (CVT), onde foi incluída a correção de tunelamento e reflexão não clássica pelas aproximações SCT e ZCT. Os caminhos reacionais de mínima energia (V_{mep}) foram construídos utilizando com uso da metodologia dual-level, isto é, para a reação R₁, o funcional ω B97X-D3/def2-TZVP foi empregado como low level, e os dados de DLPNO-CCSD(T)/CBS//D foram utilizados para refinar as propriedades termoquímicas dessa reação. Já para a reação R₂, os dados low level foram obtidos por meio do funcional ω B97X-D3/6-31+G*, sendo posteriormente aprimorados com resultados high level adquiridos com o método CCSD(T)/CBS//P.

Referências

- 1 THRIPATI, S. Computational studies on the possible formation of glycine via open shell gas-phase chemistry in the interstellar medium. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 20, n. 20, p. 4189-4203, 2022. DOI:10.1039/d2ob00407k.
- 2 THADDEUS, P. The prebiotic molecules observed in the interstellar gas. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 361, n. 1474, p. 1681–1687, 2006.
- 3 CHYBA, C.; SAGAN, C. Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. **Nature**, v. 355, n. 6356, p. 125–132, 1992.
- 4 CHYBA, C. F.; HAND, K. P. Astrobiology: the study of the living universe. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 43, p.31–74, 2005.
- 5 PILLING, S.; SEPERUEZ, L.; NASCIMENTO, E.; SILVA, A.; BOECHAT-ROBERTSEN, M. Formation routes of interstellar glycine involving carboxylic acids: Possible favoritism between gas and solid phase. **Astrobiology**, v. 11, n. 9, p. 883–893, 2011.
- 6 WOON, D. E. Pathways to glycine and other amino acids in ultraviolet-irradiated astrophysical ices determined via quantum chemical modeling. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 571, n. 2, p. L177, 2002.
- 7 BROWN, P.; CHARNLEY, S.; MILLAR, T. A model of the chemistry in hot molecular cores. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 231, n. 2, p. 409–417, 1988.
- 8 BROWN, R. D.; GODFREY, P. D.; ROBINSON, B. J.; WHITE, C. M. Microwave spectrum and conformation of glycine. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 13, p. 547–548, 1978.
- 9 BROWN, R. D.; GODFREY, P. D.; ROBINSON, B. J.; WHITE, C. M. A search for interstellar glycine. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 186, n. 1, p. 5P–8P, 1979.
- 10 NHLABATSI, Z. P. **Formation of glycine in the interstellar medium**. 2012. 305 f. Thesis. (Doctor of Philosophia) – University of Johannesburg, Johannesburg, África do Sul, 2012. Disponível em: <https://ujcontent.uj.ac.za>. Acesso em: 10 ago. 2024.
- 11 STRECKER, A. Ueber eine neue Bildungsweise der Fettsäuren. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 75, p. 27–45, 1850.
- 12 MILLER, S. L.; UREY, H. C. Organic compound synthesis on the primitive Earth. **Science**, v. 130, n. 3370, p. 245–251, 1959.
- 13 FERUS, M.; CIHELKA, J.; KOBAYASHI, K.; SHIMIZU, T.; PASTOREK, R.; SCHAIBLE, M. Formation of nucleobases in a Miller–Urey reducing atmosphere. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 114, n. 17, p. 4306–4311, 2017.
- 14 CARRASCOZA, F.; LUKASIAK, P.; NOWAK, W.; BLAZEWCZ, J. Ab initio study of

glycine formation in the condensed phase: carbon monoxide, formaldehyde, and water are enough. **The Astrophysical Journal**, v. 956, n. 2, p. 140, 2023.

15 NHLABATSI, Z. P.; BHASI, P.; SITHA, S. Possible interstellar formation of glycine through a concerted mechanism: A computational study on the reaction of CH_2NH , CO_2 , and H_2 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 29, p. 20109–20117, 2016.

16 SNYDER, L. E.; KUAN, Y. J.; ZHOU, S.; HO, P. T. P.; DE PREE, C. G., MCDONALD, G. A rigorous attempt to verify interstellar glycine. **The Astrophysical Journal**, v. 619, n. 2, p. 914–930, 2005.

17 KUAN, Y. J.; CHARNLEY, S. B.; HUANG, H. C.; TSENG, W. T.; LISZT, H. S. Interstellar glycine. **The Astrophysical Journal**, v. 593, n. 2, p. 848–867, 2003.

18 HOLLIS, J. M.; PEDELTY, J. A.; SNYDER, L. E. A sensitive very large array search for small-scale glycine emission toward OMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 588, n. 1, p. 35–43, 2003.

19 SENENT, M. L.; PANIAGUA, M.; GOMEZ, L. Ab initio study of the far infrared spectrum of glycine. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 104, n. 4, p. 551–561, 2005.

20 REMIJAN, A. J.; SNYDER, L. E.; FRIEDEL, D. N.; LIU, S. Y.; SHAH, R. Y. A survey of acetic acid toward hot molecular cores. **The Astrophysical Journal**, v. 590, n. 1, p. 314–326, 2003.

21 HORNECK, G.; BAUMSTARK-KHAN, C. **Astrobiology: the quest for the conditions of life**. Berlin: Springer; 2012.

22 PIZZARELLO, S. The chemistry of life's origin: a carbonaceous meteorite perspective. **Accounts of Chemical Research**, v. 39, n. 4, p. 231–237, 2006.

23 BURTON, A. S.; GLAVIN, D. P.; ELSILA, J. E.; DWORKIN, J. P.; CALLAHAN, M. P. Understanding prebiotic chemistry through the analysis of extraterrestrial amino acids and nucleobases in meteorites. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 16, p. 5459–5472, 2012.

24 SCHMITT-KOPPLIN, P.; GUTSCHNIGG, G.; SCHARIFKER, B. R. High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 107, n. 7, p. 2763–2768, 2010.

25 BERNSTEIN, M. P.; DWORKIN, J. P.; SANDFORD, S. A.; COOPER, G. W.; ALLAMANDOLA, L. J. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. **Nature**, v. 416, n. 6879, p. 401–403, 2002.

26 ELSILA, J. E.; GLAVIN, D. P.; DWORKIN, J. P. Cometary glycine detected in samples returned by stardust. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 44, n. 9, p. 1323–1330, 2009.

27 DE DUVE, C. A research proposal on the origin of life. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 33, n. 6, p. 559–574, 2003.

28 RUIZ-MIRAZO, K.; BRIONES, C.; DE LA ESCOSURA, A. Prebiotic systems chemistry: New perspectives for the origins of life. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 1, p. 285–366, 2014.

- 29 SINGH, A.; SHIVANI, C.; MISRA, A.; TANDON, P. Interstellar molecules and life: present status. **Research in Astronomy and Astrophysics**, v. 13, n. 8, p. 912, 2013. DOI:10.1088/1674-4527/13/8/003.
- 30 LARGO, L.; REDONDO, P.; BARRIENTOS, C. The reaction between NH^+ and CH_3COOH : a possible process for the formation of glycine precursors in the interstellar medium. **Astronomy & Astrophysics**, v. 516, p. A79, 2010.
- 31 MUÑOZ CARO, G. M.; MEIERHENRICH, U. J.; SCHUTTE, W. A.; BARBIER, B.; ARCONES SEGOVIA, A.; ROSENBAUER, H. Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. **Nature**, v. 416, n. 6879, p. 403–406, 2002. DOI:10.1038/416403a.
- 32 CIESLA, F. J.; SANDFORD, S. A. Organic synthesis via irradiation and warming of ice grains in the solar nebula. **Science**, v. 336, n. 6080, p. 452–454, 2012.
- 33 HOLTOM, P. D.; BUNDUCKER, P.; MCKINLEY, A. J.; PRICE, S. D.; PALMER, M. H.; WILLIAMS, M. A. A combined experimental and theoretical study on the formation of the amino acid glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) and its isomer (CH_3NHCOOH) in extraterrestrial ices. **The Astrophysical Journal**, v. 626, n. 2, p. 940, 2005.
- 34 FERRARI, B. C.; BENNETT, C. J. A computational investigation of the equilibrium geometries, energetics, vibrational frequencies, infrared intensities and Raman activities of C_2O_7 ($y = 3, 4$) species. **Molecular Physics**, v. 119, n. 6, p. e1837404, 2021. DOI:10.1080/00268976.2020.1837404.
- 35 SANDFORD, S. A.; ALÉON, J.; ALEXANDER, C. M. O. D. Prebiotic astrochemistry and the formation of molecules of astrobiological interest in interstellar clouds and protostellar disks. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 11, p. 4616–4659, 2020.
- 36 IOPPOLO, S.; MINISSALE, M.; CAVALLO, L. A non-energetic mechanism for glycine formation in the interstellar medium. **Nature Astronomy**, v. 5, n. 2, p. 197–205, 2021.
- 37 RIMOLA, A.; SODUPE, M.; UGLIENGO, P. Role of mineral surfaces in prebiotic chemical evolution: in silico quantum mechanical studies. **Life**, v. 9, n. 1, p. 10, 2019.
- 38 RIMOLA, A.; SODUPE, M.; UGLIENGO, P. Computational study of interstellar glycine formation occurring at radical surfaces of water-ice dust particles. **The Astrophysical Journal**, v. 754, n. 1, p. 24, 2012.
- 39 BHASI, P.; NHLABATSI, Z. P.; SITHA, S. Reaction between HN and SN: a possible channel for the interstellar formation of N_2 and SH in the cold interstellar clouds. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 48, p. 32455–32463, 2015.
- 40 LARGO, A.; REDONDO, P.; BARRIENTOS, C. Theoretical study of possible ion-molecule reactions leading to precursors of glycine in the interstellar medium. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 98, n. 4, p. 355–363, 2004.
- 41 MAEDA, S.; OHNO, K. No activation barrier synthetic route of glycine from simple molecules (NH_3 , CH_2 , and CO_2) via carboxylation of ammonium ylide: a theoretical study by the scaled hypersphere search method. **Chemical Physics Letters**, v. 398, n. 1–3, p. 24–28, 2004.
- 42 LATTELAIS, M.; PAUZAT, F.; PILMÉ, J.; MARLOIE, G.; CALLEJA, M.; TIELEMANS, D. About the detectability of glycine in the interstellar medium. **Astronomy &**

Astrophysics, v. 532, p. A39, 2011.

43 BAUERFELDT, G. F.; ARBILLA, G. J. *Braz. Chem. Soc.* 2000 (in press). Also. **Química Nova**, p. 21-25, 1998.

44 DE JESUS, D. N.; DA SILVA, J. M. B. A.; TEJERO, T. N.; VICHETTI, R. M.; SPADA, R. F. K.; DA SILVA, A. B. F. Chemical mechanism for the decomposition of CH_3NH_2 and implications to interstellar glycine. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 501, n. 1, p. 120, 2021.

45 XAVIER, N. F.; BAPTISTA, L.; BAUERFELDT, G. F. Thermodynamic and kinetic aspects of glycine and its radical cation under interstellar medium conditions. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 486, n. 2, p. 2153–2164, 2019.

46 VICHETTI, R. M.; SPADA, R. F. K.; DA SILVA, A. B. F.; HAIDUKE, R. L. A. The $\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$ reaction: Rate constants and relevance to hot and dense astrophysical media. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 225, n. 1, p. 2, 2016.

47 SILVA, S. G. S.; VICHETTI, R. M.; HAIDUKE, R. L. A.; MACHADO, F. B. C.; SPADA, R. F. K. Methanol and glycolaldehyde production from formaldehyde in massive star-forming regions. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 497, n. 4, p. 4486–4494, 2020.

48 APPENZELLER, I.; TSCHARNUTER, W. The evolution of a massive protostar. **Astronomy and Astrophysics**, v. 30, p. 423–429, 1974.

49 MASUNAGA, H.; MIYAMA, S. M.; INUTSUKA, S. A radiation hydrodynamic model for protostellar collapse. I. the first collapse. **The Astrophysical Journal**, v. 495, n. 1, p. 346, 1998.

50 MASUNAGA, H.; INUTSUKA, S. A radiation hydrodynamic model for protostellar collapse. II. the second collapse and the birth of a protostar. **The Astrophysical Journal**, v. 531, n. 1, p. 35, 2000.

51 CHURCHWELL, E., Ultra-compact HII regions and massive star formation. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 40, n. 1, p. 27-62, 2002.

52 VICHETTI, R. M.; SPADA, R. F. K.; DA SILVA, A. B. F.; SILVA, S. G. S. Implications of the $(\text{H}_2\text{O})_n + \text{CO} \rightleftharpoons \text{trans-HCOOH} + (\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n = 1, 2, \text{ and } 3$) reactions for primordial atmospheres of Venus and Earth. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 475, n. 3, p. 319, 2018.

53 VICHETTI, R. M.; SPADA, R. F. K.; DA SILVA, A. B. F.; HAIDUKE, R. L. A. Accurate calculations of rate constants for the forward and reverse $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HCOOH}$ reactions. **Chemistry Select**, v. 2, n. 24, p. 726, 2017.

54 ALVES, E.; FRANCO, M. P.; PILLING, S.; VICHETTI, R. M.; SPADA, R. F. K. The influence of the environment in chemical reactivity: the HCOOH formation from the $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ reaction. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, n. 1, p. 1–6, 2021.

55 ZUCKERMAN, B.; BALL, J. A.; GOTTLIEB, C. A. Microwave detection of interstellar formic acid. **The Astrophysical Journal**, v. 163, p. L41, 1971.

56 MCGUIRE, B. A. A census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary

disk, and exoplanetary molecules. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 259, n. 2, p. 3, 2022.

57 GODFREY, P. D.; BROWN, R. D.; ROBINSON, B. J, DICKINSON, J. L. Discovery of interstellar methanimine (formaldimine). **Astrophysical Letters**, v.13, p. 119–121, 1973.

58 TURNER, B. E.; TERZIEVA, R.; HERBST, E. The physics and chemistry of small translucent molecular clouds. XII. More complex species explainable by gas-phase processes. **The Astrophysical Journal**, v. 518, n. 2, p. 699, 1999.

59 TURNER, B. E. A common gas-phase chemistry for diffuse, translucent, and dense clouds? **The Astrophysical Journal**, v. 542, n. 2, p. 837, 2000.

60 BOUALLAGUI, A.; ZANCHET, A.; AL MOGREN, M. M. A high-level ab initio study of the destruction of methanimine under UV radiation. **The Astrophysical Journal**, v. 956, n. 1, p. 2, 2023. doi:10.3847/1538-4357/acf311.

61 MEHRINGER, D. M.; SNYDER, L. E, MIAO, Y.; LOVAS, F. J.; THADDEUS, P. Detection and confirmation of interstellar acetic acid. **The Astrophysical Journal**, v. 480, n. 1, p. L71, 1997.

62 VAN DISHOCK, E. F.; JANSEN, D. J.; SCHILKE, P.; PHILLIPS, T. G. Detection of the interstellar NH₂ radical. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 416, p. L83, 1993.

63 LEVER, A. B. P. Theoretical thermochemistry. **Annual Reports in Computational Chemistry**, v.1, p. 75–91, 2004.

64 PRIMAS, H. **Chemistry, quantum mechanics and reductionism**: perspectives in theoretical chemistry. Berlin: Springer Science & Business Media; 2013.

65 GIUSTINO, F. **Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions**. Oxford: Oxford University Press, 2014. ISBN: 9780199662432..

66 BAERENDS, E. J, ELLIS, D. E.; ROS, P. Self-consistent molecular Hartree–Fock–Slater calculations I. the computational procedure. **Chemical Physics**, v. 2, n. 1, p. 41–51, 1973.

67 LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 76, n. 12, p. 6062–6065, 1979.

68 POPL, J. A.; BINKLEY, J. S.; SEEGER R. Theoretical models incorporating electron correlation. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 10, n. S10, p. 1–19, 1976.

69 GRUBBS, W. T.; KAUFMAN, J. **Variational methods applied to the particle in a box**. New York: HarperCollins College Publishers; 2001.

70 FORESMAN, J. B.; FRISCH, Æ. **Exploring chemistry with electronic structure methods**. Pittsburgh: Gaussian Inc.; 1996.

71 STRATMANN, R. E.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M. J. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 19, p. 8218–8224, 1998.

72 KARLSTRÖM, G.; *et al.* MOLCAS: a program package for computational chemistry.

Computational Materials Science, v. 28, n. 2, p. 222–239, 2003.

73 MEYER W. Theory of self-consistent electron pairs: an iterative method for correlated many-electron wavefunctions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 64, n. 7, p. 2901–2907, 1976.

74 MORGON, N. H, COUTINHO, K. R. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física; 2007.

75 SCOTT, A. P.; RADOM, L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 41, p. 16502–16513, 1996.

76 HURLEY, A. C. **Introduction to the electron theory of small molecules**. New York: Academic Press; 1976.

77 FUKUTOME, H. Unrestricted Hartree–Fock theory and its applications to molecules and chemical reactions. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 955–1065, 1981.

78 LEE, T. J.; JAYATILAKA, D. An open-shell restricted Hartree–Fock perturbation theory based on symmetric spin orbitals. **Chemical Physics Letters**, v. 201, n. 1–4, p. 1–10, 1993.

79 HEHRE, W. J. **A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations**. vol. 2. Irvine: Wavefunction; 2003.

80 GÓMEZ-JERIA, J. S. A new set of local reactivity indices within the Hartree–Fock–Roothaan and density functional theory frameworks. **Canadian Chemical Transactions**, v. 1, n. 1, p. 25–55, 2013.

81 RIVAIL, J. L. Molecular modelling: Semi-empirical and empirical methods of theoretical chemistry. *In*: CARBO, R. (ed.), **Computational advances in organic chemistry: molecular structure and reactivity**. Dordrecht: Springer; 1991. p. 229–259.

82 DEL BEN, M.; HUTTER, J. R.; VANDEVONDELE, J. Second-order Møller–Plesset perturbation theory in the condensed phase: An efficient and massively parallel Gaussian and plane waves approach. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, n. 11, p. 4177–4188, 2012.

83 CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; TOMASI, J. Second-order Møller–Plesset analytical derivatives for the polarizable continuum model using the relaxed density approach. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 45, p. 9100–9108, 1999.

84 RYBKIN, V. V.; VANDEVONDELE, J. Spin-unrestricted second-order Møller–Plesset (MP2) forces for the condensed phase: From molecular radicals to F-centers in solids. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 12, n. 5, p. 2214–2223, 2016.

85 HOLME, A. **Chemical properties of alkenes and alkynes from carbon 1s photoelectron spectroscopy and theory**. 2012. 81 f. Thesis (Doctor of Philosophiae) – Universty of Bergen, Norway, 2012.

86 CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K. Extension of Gaussian-3 theory to molecules containing third row atoms K, Ca, Ga–Kr. **The Journal of Chemical**

Physics, v. 114, n. 21, p. 9287–9295, 2001.

87 GORB, L.; LESZCZYNSKI, J. Intramolecular proton transfer in mono- and dehydrated tautomers of guanine: an ab initio post Hartree–Fock study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 20, p. 5024–5032, 1998.

88 MASCHIO, L.; KUSSEROW, T.; SCALMANI, G. Periodic local Møller–Plesset second-order perturbation theory method applied to molecular crystals: Study of solid NH₃ and CO₂ using extended basis sets. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 13, p. 134706, 2010.

89 MANBY, F. R. Density fitting in second-order linear-r12 Møller–Plesset perturbation theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 21, p. 9213–9222, 2000.

90 GOODSON, D. Z. Convergent summation of Møller–Plesset perturbation theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 11, p. 4901–4909, 2000.

91 ARULMOZHIRAJA, S.; KOLANDAIVEL, P.; OHASHI, O. SiC₂ revisited in a DFT light. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 110, n. 1, p. 53–61, 2003.

92 SPADA, Rene Felipe Keidel. **Estudo de propriedades termoquímicas e cinéticas de reações de decomposição envolvendo N₂H_x (X=1–4)**. 2015. 144 f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica; São José dos Campos, 2015. Disponível em: http://www.bd.bibl.ita.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3207. Acesso em: 20 nov. 2024.

93 COMEAU, D. C.; BARTLETT, R. J. The equation-of-motion coupled-cluster method: Applications to open- and closed-shell reference states. **Chemical Physics Letters**, v. 207, n. 4–6, p. 414–423, 1993.

94 SHERRILL, C. D.; SCHAEFER, H. F. The configuration interaction method: advances in highly correlated approaches. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 34, p. 143–269, 1999.

95 ČÍŽEK, J.; PALDUS, J. Correlation problems in atomic and molecular systems. III. rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methods. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 359–379, 1971.

96 SCUSERIA, G. E.; MONKHORST, H. J.; NICHOLS, J. A. The closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) model for the description of electron correlation: a comparison with configuration interaction (CISD) results. **The Journal of Chemical Physics**, v. 86, n. 5, p. 2881–2890, 1987.

97 LI, S. H.; LI, W.; MA, J. A quick estimate of the correlation energy for alkanes. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 1422–1429, 2003.

98 KRYLOV, A. I. Spin-flip equation-of-motion coupled-cluster electronic structure method for a description of excited states, bond breaking, diradicals, and triradicals. **Accounts of Chemical Research**, v. 39, n. 2, p. 83–91, 2006.

99 SHAVITT, I.; BARTLETT, R. J. **Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory**. Cambridge: Cambridge University Press; 2009.

100 HAMPEL, C.; PETERSON, K. A.; WERNER, H. J. A comparison of the efficiency and accuracy of the quadratic configuration interaction, coupled cluster, and multireference configuration interaction methods. **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 7, p. 5086–

5094, 1992.

101 VALIEV, M.; BYLASKA, E. J.; GOVIND, N.; KOWALSKI, K.; STRAATSMA, T. P.; VAN DAM, H. J. J.; WANG, D.; NIEPLOCHA, J.; APRA, E.; WINDUS, T. L.; DE JONG, W. A. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. **Computer Physics Communications**, v.181, n. 9, p. 1477–1489, 2010.

102 MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44–55, 1994.

103 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, p. 542–548, 1927.

104 DIRAC, J. A. M. Quantum mechanics of many-electron systems. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, p. 376, 1930.

105 SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. **Physical Review**, v. 51, n. 10, p. 846, 1937.

106 RODRIGUES, A.; BELCHER, L.; SPADA, R. F. K. Thermochemical and kinetic investigation of the hydrazine borane as an alternative to hydrazine: The $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H}$ reactional system. **Chemical Physics Letters**, v. 828, p. 140731, 2023.

107 ŚMIGA, S.; CONSTANTIN, L. A. Unveiling the physics behind hybrid functionals. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 124, n. 33, p. 5606–5614, 2020.

108 GRIMME, S. Density functional theory including dispersion corrections for intermolecular interactions in a large benchmark set of biologically relevant molecules. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 15, p.1787–1799, 2006.

109 TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational transition state theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 159–189, 1984.

110 GARRETT, B. C.; TRUHLAR, D. G. Variational transition state theory. *In*: SCHLEYER, P. V. R. (ed.), **Theory and applications of computational chemistry**. Elsevier; 2005. p. 67–87.

111 NEESE, F. The ORCA program system, version 4.0. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.

112 JOHNSON, R. D III. **NIST computational chemistry comparison and benchmark database, NIST standard reference database number 101**. Gaithersburg, MD: NIST; 2019.

113 DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.

114 KÜMMEL, H. G. A biography of the coupled cluster method. **International Journal of Modern Physics B**, v. 17, n. 28, p. 5311–5325, 2003.

115 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06 functionals and

- 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008.
- 116 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**, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 2005.
- 117 LIU, Y. P.; LYNCH, G. C.; TRUONG, T. N.; LU, D.; LUO, Y.; THOMPSON, D. L. Molecular modeling of the kinetic isotope effect for the [1,5]-sigmatropic rearrangement of cis-1,3-pentadiene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 6, p. 240–243, 1993.
- 118 FUKUI, K. The path of chemical reactions – the IRC approach. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, n. 12, p. 363–368, 1981.
- 119 ISHIDA, K.; MOROKUMA, K.; KOMORNICKI, A. The intrinsic reaction coordinate. An ab initio calculation for $\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$ and $\text{H}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}^-$. **The Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 5, p. 2153–2156, 1977.
- 120 HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B. P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 22, p. 9901–9904, 2000.
- 121 RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. **Chemical Physics Letters**, v. 157, n. 6, p. 479–483, 1989.
- 122 RIPLINGER, C.; NEESE, F. An efficient and near-linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 3, p. 034106, 2013.
- 123 RIPLINGER, C.; PINSKI, P.; BECKER, U.; VALEEV, E. F.; NEESE, F. SparseMaps–A systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. II. linear scaling domain based pair natural orbital coupled cluster theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 144, n. 2, p. 024109, 2016.
- 124 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. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 18, p. 184112, 2008.
- 125 HELGAKER, T.; KLOPPER, W.; KOCH, H.; NOGA, J. Basis-set convergence of correlated calculations on water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 23, p. 9639–9646, 1997.
- 126 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. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 7, n. 1, p. 33–43, 2011.
- 127 FERRO-COSTAS, D.; TRUHLAR, D. G.; FERNÁNDEZ-RAMOS, A. Pilgrim: a thermal rate constant calculator and a chemical kinetics simulator. **Computer Physics Communications**, v. 256, p. 107457, 2020.
- 128 FERRO-COSTAS, D.; TRUHLAR, D. G.; FERNÁNDEZ-RAMOS, A. **PILGRIM** - Version 2021.5. Minneapolis: University of Minnesota and Universidade de Santiago de Compostela; 2021.

- 129 TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational transition state theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 159–189, 1984.
- 130 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. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 8, p. 1140–1149, 1999.
- 131 FERNANDEZ-RAMOS, A.; ELLINGSON, B. A.; GARRETT, B. C.; TRUHLAR, D. G. Variational transition state theory with multidimensional tunneling. *In*: SCHLEGEL, H. B.; PULAY, P. (eds.), **Computational modeling of chemical reactions in enzymes and solutions**. London: John Wiley & Sons Ltd; 2007. p. 125–153.
- 132 CLARY, D. C. Fast chemical reactions: theory challenges experiment. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 41, p. 61–90, 1990.
- 133 BEGHIN, A.; STOECKLIN, T. The effect of middle range forces on the rate constant of a fast chemical reaction within adiabatic capture theory. **Chemical Physics**, v. 215, n. 2, p. 263–274, 1997.
- 134 SMITH, I. W. Reactions at very low temperatures: gas kinetics at a new frontier. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 18, p. 2842–2854, 2006.
- 135 DE LA CONCEPCIÓN, J. G.; PUZZARINI, C.; BARONE, V. Formation of phosphorus monoxide (PO) in the interstellar medium: insights from quantum-chemical and kinetic calculations. **The Astrophysical Journal**, v. 922, n. 2, p. 169, 2021.
- 136 PECHUKAS, P.; LIGHT, J. C. On detailed balancing and statistical theories of chemical kinetics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 42, n. 9, p. 3281–3291, 1965.
- 137 GEORGIEVSKII, Y.; KLIPPENSTEIN, S. J. Long-range transition state theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 19, p. 194103, 2005.
- 138 LISCHKA, H.; NACHTIGALLOVÁ, D.; AQUINO, A. J. Multireference approaches for excited states of molecules. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 15, p. 7293–7361, 2018.
- 139 SHEPARD, R. The multiconfiguration self-consistent field method. **Advances in Chemical Physics**, v. 69, p. 63–200, 1987.
- 140 LISCHKA, H.; SHEPARD, R.; MÜLLER, T. The generality of the GUGA-MRCI approach in Columbus for treating complex quantum chemistry. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 13, p. 134103, 2020.
- 141 LISCHKA, H.; SHEPARD, R.; SHAVITT, I. **Columbus, an ab initio electronic structure program**. release 7.0. Vienna: University of Vienna; 2021. Disponível em: <https://www.univie.ac.at/columbus/>. Acesso em: 14 set. 2024.
- 142 LEE, T. J.; TAYLOR, P. R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 36, n. S23, p. 199–207, 1989.
- 143 RIENSTRA-KIRACOFÉ, J. C.; ALLEN, W. D.; SCHAEFER, H. F. The $C_2H_5 + O_2$ reaction mechanism: High-level ab initio characterizations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 6, p. 982–995, 2000.

- 144 CARDOSO, D. V. V.; CUNHA, L. A.; SPADA, R. F. K. Thermochemical and kinetics of $\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}$ reactions: the sensitivity of coupling the low and high-level methodologies. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 2, p. 411–421, 2017.
- 145 RUSCIC, B.; PINZON, R. E.; MORTON, M. L. Introduction to active thermochemical tables: several “key” enthalpies of formation revisited. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 45, p. 9979–9997, 2004.
- 146 VIEIRA, I.; FREIRE, P.; SPADA, R. F. K. Thermochemical and kinetics investigation of the $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN}$ system leading to NCCH_2CN . **Chemical Physics Letters**, v. 815, p. 140371, 2023.
- 147 GEHRZ, R. D.; BLACK, D. C.; SOLOMON, P. M. The formation of stellar systems from interstellar molecular clouds. **Science**, v. 224, n. 4651, p. 823–830, 1984.
- 148 ZIURYS, L. M. The chemistry in circumstellar envelopes of evolved stars: Following the origin of the elements to the origin of life. **Proceedings of the National Academy of Sciences USA**, v. 103, n. 33, p. 12274–12279, 2006.
- 149 BARRIENTOS, C.; REDONDO, P.; LARGO, L. Gas-phase synthesis of precursors of interstellar glycine: A computational study of the reactions of acetic acid with hydroxylamine and its ionized and protonated derivatives. **The Astrophysical Journal**, v. 748, n. 2, p. 99, 2012.
- 150 XAVIER JR., N. F.; DA SILVA, J. R.; SACCHI, M. Decarboxylation of glycine on icy grain surfaces: A first-principle investigation. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 517, n. 4, p. 5912–5922, 2022.
- 151 SANTOS, V. S. dos. **Aminoácidos**. Mundo Educação, 2024. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/biologia/aminoacidos.htm>. Acesso em: 15 fev. 2025.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TD	2. DATA 18 de agosto de 2025	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/TD-036/2025	4. N° DE PÁGINAS 84
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Reações elementares para a produção de glicina em meios interestelares quentes e densos a partir de CH ₃ COOH, HCOOH e NH ₂ CH.			
6. AUTOR(ES): César Hipólito Pinto			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: 1. Estrutura Eletrônica. 2. Ab Initio. 3. Cinética Química.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Estrutura eletrônica; Matéria interestelar; Reações cinética; Método de ab initio; Teoria de densidade funcional; Físico-Química; Física atômica; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: X 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. Rene Felipe Keidel Spada. Defesa em 06/08/2025. Publicada em 2025.			
11. RESUMO: <p>Este trabalho teve como objetivo investigar questões ainda não respondidas, conforme apontado nas obras de diversos pesquisadores: "Como os elementos mais essenciais da vida, ou seja, os aminoácidos, foram formados no meio interestelar (ISM)?" e "Quais são seus papéis na evolução da vida em nosso sistema?" Dentre os aminoácidos naturais, a glicina (NH₂CH₂COOH) não é apenas uma molécula biologicamente importante, mas também o aminoácido mais simples que pode ser encontrado em todos os organismos na Terra. A era da busca astronômica pela glicina começou assim que Spectra Laboratory se tornou disponível em 1978. Desde então, os astrofísicos têm procurado pela glicina no ISM, mas sem sucesso até o momento. Isso ocorre apesar de muitos aminoácidos, incluindo a glicina, terem sido encontrados em meteoritos, e mais ainda, a assinatura distinta desses aminoácidos indica sua origem extraterrestre. No entanto, detectar glicina no meio interestelar ainda é um desafio, e o principal problema surge na análise de um grande conjunto de linhas fracas coletadas usando vários telescópios de alta resolução. Neste trabalho atual, utilizando cálculos computacionais, foram analisadas possíveis e favoráveis vias de reação elementares que podem levar à formação de glicina sob condições interestelares. Foram utilizados métodos de estrutura eletrônica de referência única realizados com o pacote ORCA 4.1.2, enquanto os cálculos de múltiplas referências foram realizados com o pacote Columbus 7.0. Consideramos três reações elementares: HCOOH + NH₂CH → NH₂CH₂COOH (R₁), CH₃COOH + NH → CH₂COOH + NH₂ (R₂) e CH₂COOH + NH₂ → NH₂CH₂COOH (R₃), sob condições consistentes com núcleos moleculares quentes de regiões de formação de estrelas massivas. Para decifrar estas reações os funcionais DFT empregados foram M06-2X, ωB97X e ωB97X-D3, com as bases 6-31+G* e def2-TZVP, e para os cálculos baseados em funções de onda, os métodos CCSD(T), DLPNO-CCSD(T), MRCI e CASSF foram utilizados com as bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ. Os cálculos de cinética química para reações elementares com pontos de sela bem definidos foram realizados usando o pacote Pilgrim, empregando as abordagens TST, CVT e CVT/SCT. Investigamos três reações elementares envolvidas na produção de glicina no meio interestelar (ISM), utilizando metodologias confiáveis de estrutura eletrônica e cinética química. Nossos resultados indicam que as reações elementares são viáveis nesses ambientes, com barreiras de reação de 18,8 (R₁) e 18,4 kcal·mol⁻¹ (R₂). Os coeficientes de velocidades para essas reações foram calculados com resultados 1,4×10⁻¹⁷ e 9,3×10⁻¹⁶ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹ a 1000 K. Além disso, se os produtos de (R₂) se acoplarem em uma superfície singleto, R₃ conecta-se ao estado fundamental da glicina por meio de um caminho sem barreira, apresentando um coeficiente de velocidade igual a 8,7×10⁻⁹ cm³·molécula⁻¹·s⁻¹ a 298,15 K. Dado que as moléculas envolvidas nessas reações foram detectadas em regiões como Sgr B2, nossos achados sugerem que essas reações elementares devem ser incluídas em mecanismos para estudar a produção de glicina em tais locais. Nas vias de reação elementares, observou-se que R₁ (HCOOH + NH₂CH) é um processo de etapa única, enquanto R₂ para R₃ (NH + CH₃COOH → NH₂ + CH₂COOH → NH₂CH₂COOH) prosseguiu por meio de caminhos de múltiplas etapas. Isso não apenas enriquecerá a compreensão da formação da glicina no ISM, mas também sugerirá novas formas de reproduzir esse processo em laboratório.</p>			
12. GRAU DE SIGILO: (X) OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO			