



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO
EM AGLOMERADOS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E
PRECURSORES DE NUCLEAÇÃO ATMOSFÉRICA

Douglas de Souza Gonçalves

Manaus
2017

DOUGLAS DE SOUZA GONÇALVES

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM
AGLOMERADOS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E PRECURSORES DE
NUCLEAÇÃO ATMOSFÉRICA**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física da Univer-
sidade Federal do Amazonas (UFAM)
como quesito necessário para a obten-
ção do título de Mestre em Física.

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri

Orientador

Manaus

2017

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

G635e	<p>Goncalves, Douglas de Souza Estudo da Formação de Ligação de Hidrogênio em Aglomerados de Ácidos Orgânicos e Precursores de Nucleação Atmosférica / Douglas de Souza Goncalves. 2017 77 f.: il. color; 31 cm.</p> <p>Orientador: Puspitapallab Chaudhuri Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.</p> <p>1. Aerossol. 2. Ácido Metanosulfônico. 3. Ácido Metanosulfínico. 4. DFT. I. Chaudhuri, Puspitapallab II. Universidade Federal do Amazonas III. Título</p>
-------	---

Douglas de Souza Gonçalves

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM
AGLOMERADOS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E PRECURSORES DE
NUCLEAÇÃO ATMOSFÉRICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Física avaliada pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

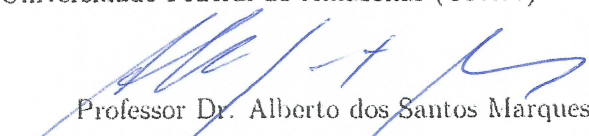


Professor Dr. Puspitapallab Chaudhuri

Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Presidente


Professor Dr. Sérgio Michielon de Souza

Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Membro


Professor Dr. Alberto dos Santos Marques

Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Membro

Aprovado em 05 de Janeiro de 2017.

Local da defesa: Auditório Prof. José Leitão, Departamento de Física, Setor Norte.
Universidade Federal do Amazonas - Manaus.

Vi Veri Veniversum Vivus Vici.

AGRADECIMENTOS

Esse trabalho representa o fim de mais um etapa em minha jornada acadêmica. Chegar a esse ponto não foi fácil, portanto, gostaria de agradecer a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para que isso se realizasse.

Primeiramente gostaria de agradecer à minha querida mãe pelo apoio incondicional dado aos meus estudos, suas lições e educação dada a mim são o que me permitem estar aqui hoje. Ao meu irmão por ter me acompanhado durante toda minha vida. Ao meu pai Cristian por todo apoio e motivação para que eu chegasse onde estou. Ao meu sobrinho por toda alegria no dia a dia. E também ao meus tios, que lutaram muito para que tudo isso fosse possível.

Há quase seis anos essa jornada teve início. Foram longos anos, alguns nem tanto, outros pareciam não ter fim, nessa correria da vida acadêmica. Ao fim da graduação, o sufoco parecia ter acabado, apenas parecia. No decorrer de minha formação acadêmica, tanto na graduação, quanto no mestrado, muitos amigos me acompanharam, eis me aqui agora para agradecê-los.

Agradeço a todos os amigos que me acompanharam e aturaram ao longo desses anos. Aos companheiros de todo dia Adriane Reis, Adriano Silva, Adriano Carolino, Cássio Maciel e Henrique Pecinatto por todos os momentos de parceria e descontração que tivemos nesse tempo. Aos meus amigos Marcos Kelvin, Paola de Araújo e Paulo Vitor pela amizade construída nesses longos anos e por todas as experiências que passamos.

Aos amigos de todas as horas Lenilson Bentes, Nauana Lima e Pedro Coimbra por todos os momentos de diversão que passamos. À Magna Bezerra pela companhia nesses anos em todos os momentos.

A todos vocês desejo sucesso nessa longa caminhada!

Gostaria de agradecer ao projeto Casa da Física e às amizades que criei dentro do projeto. Foram experiências maravilhosas as que tive no tempo em que participei dele.

Agradeço imensamente aos professores que tive no decorrer de minha formação. Especialmente, gostaria de agradecer ao professor Puspitapallab Chaudhuri pela orientação e suporte prestado nesses quase dois anos de mestrado. Aos demais professores do departamento: Angsula Ghosh, Antônio Bittencourt, Daniela Menegon, Edgar Sanches, Haroldo Guerreiro, Marcílio de Freitas, Mircea Galiceanu e Walter de Castro fica aqui minha gratidão.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e à Universidade Federal do Amazonas e Departamento de Física pelo espaço fornecido para o desenvolvimento do projeto.

Agradeço todas as oportunidades que tive, todas as experiências que passei e todas as coisas boas (e ruins) que aconteceram.

Obrigado!

RESUMO

O estudo das partículas de aerossol tem se tornado mais relevante nos últimos anos por influenciarem direta e indiretamente o clima, implicando em sérias consequências aos ecossistemas, ciclos naturais de chuvas e secas, dentre outros, atingindo a sociedade como um todo. Os aerossóis atuam espalhando e absorvendo a radiação solar, afetando o balanço energético da atmosfera. No presente trabalho, dedicamos nossos esforços ao estudo da interação de precursores atmosféricos de nucleação (NH_3 e H_2SO_4) com moléculas de interesse atmosférico contendo enxofre, tais como ácido metanosulfônico (CH_3SO_3H) ou MSA e ácido metanosulfínico (CH_3SO_2H) ou MSIA para analisar se essas moléculas contribuem para o processo de formação de aerossóis na atmosfera. Os cálculos usando teoria do funcional da densidade (DFT), com modelo $B3LYP/6-31++G(d,p)$ nos mostrou o surgimento de fortes ligações de hidrogênio nos sistemas binários $MSA/MSIA - NH_3/H_2SO_4$ e ternários $MSA/MSIA - (NH_3 - H_2SO_4)$. A análise das propriedades químico-quânticas, tais como estrutura eletrônica, energia de ligação e espectroscopia vibracional, concluímos que, entre NH_3 e H_2SO_4 , MSA forma aglomerados binários mais fortes com NH_3 , enquanto que MSIA prefere H_2SO_4 . Entretanto, nos aglomerados ternários, claramente a estrutura mais estável é $MSA - (NH_3 - H_2SO_4)$, podendo ser mais favorável para a formação dos aerossóis.

Palavras-chave: **Aerossol. Ácido Metanosulfônico. Ácido Metanosulfínico. DFT.**

ABSTRACT

The study of aerosol particles has become quite relevant in recent years as they are found to influence directly or indirectly the climate, resulting in serious consequences for ecosystems, affecting the natural cycles of rain and drought, among others. Aerosols may scatter or absorb solar radiation, altering the energetic balance of the atmosphere. In the present work we dedicate our efforts to study the interaction of well-known atmospheric nucleation precursors (NH_3 and H_2SO_4) with atmospheric molecules containing sulfur, such as methanesulfonic acid (CH_3SO_3H) or MSA and methanesulfinic acid (CH_3SO_2H) or MSIA to analyze if these molecules can contribute in the process of aerosol formation in the atmosphere. Our calculations using Density Functional Theory (DFT) and $B3LYP/6-31++G(d,p)$ model, reveal the presence of strong hydrogen bonding in the binary $MSA/MSIA - NH_3/H_2SO_4$ and ternary $MSA/MSIA - (NH_3 - H_2SO_4)$ clusters in the gas phase. Analysing some of the quantum-chemical molecular properties like electronic structure, binding energy and vibrational spectroscopy we conclude that among NH_3 and H_2SO_4 , MSA forms stronger binary cluster with NH_3 while MSIA prefers H_2SO_4 . However, among the ternary clusters, $MSA - (NH_3 - H_2SO_4)$ is clearly the most stabilized structure which may be helpful in aerosol formation.

Keywords: **Aerosol. Methanesulfonic Acid. Methanesulfinic Acid. DFT.**

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Metodologia	11
2.1	Equação de Schrödinger	11
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	12
2.3	Teoria do Orbital Molecular	13
2.4	Princípio de Exclusão de Pauli	14
2.5	Aproximação de Hartree-Fock	15
2.6	Correlação Eletrônica	17
2.7	Teoria do Funcional da Densidade	18
2.7.1	Modelo de Thomas-Fermi	19
2.7.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn	20
2.7.3	Equações de Kohn-Sham	23
2.7.4	Aproximações do Potencial de Troca e Correlação	24
2.8	Conjunto de Funções de Base	26
2.9	Ligação de Hidrogênio	28
2.10	Metodologia Computacional	29
3	Resultados e Discussões	31

3.1	Caracterização Estrutural	31
3.2	Propriedades Energéticas	37
3.3	Propriedades Elétricas	39
3.4	Caracterização Espectroscópica: Espectro Infravermelho	44
4	Considerações Finais	54
5	Perspectivas Futuras	57
	Referências	57

LISTA DE FIGURAS

1.1	Camadas da atmosfera terrestre.	1
1.2	Esquema da emissão de aerossol na atmosfera.	3
1.3	Imagem de aerossóis coletados por filtro: emissão vegetal (esquerda) e fuligem ao lado de um agregado mineral (direita). Fonte: Boucher, 2015. . .	4
1.4	Moléculas dos ácidos orgânicos utilizados no trabalho. Os átomos na cor amarela representam o enxofre, na cor vermelha o oxigênio, na cor cinza o carbono e na cor branca o hidrogênio.	8
2.1	Formação de orbitais moleculares ligante e antiligante por adição e subtração de orbitais atômicos. Fonte:TOM-Prof. Ayala	14
2.2	Ligação de hidrogênio em moléculas de água. Fonte: autoria própria. . . .	29
3.1	Moléculas de MSIA e MSA otimizadas. Os átomos na cor amarela representam o enxofre, na cor vermelha o oxigênio, na cor cinza o carbono e na cor branca o hidrogênio.	31
3.2	Aglomerado com NH_3 . Os átomos na cor amarela representam o enxofre, na cor vermelha o oxigênio, na cor cinza o carbono,na cor branca o hidrogênio e em azul o nitrogênio.	32
3.3	Aglomerado com H_2SO_4 . Os átomos na cor amarela representam o enxofre, na cor vermelha o oxigênio, na cor cinza o carbono e na cor branca o hidrogênio.	33

3.4	Aglomerado ternário com H_2SO_4 e NH_3 . Os átomos na cor amarela representam o enxofre, na cor vermelha o oxigênio, na cor cinza o carbono, na cor branca o hidrogênio e em azul o nitrogênio.	34
3.5	Valores de momento de dipolo para os sistemas estudados, obtidos usando o modelo B3LYP/6-31++G(d,p).	41
3.6	Variação da polarizabilidade média nos sistemas estudados.	42
3.7	Anisotropia de polarizabilidade média nos sistemas estudados.	43
3.8	Parâmetro de espalhamento de Rayleigh para luz normal.	44
3.9	Espectro de infravermelho das moléculas de MSA e MSIA isoladas	45
3.10	Espectros de absorção infravermelho para os sistemas formados por MSA.	48
3.11	Espectros de absorção infravermelho para os sistemas formados por MSIA.	49
3.12	Comparação do espectro de absorção infravermelho dos aglomerados binários.	50
3.13	Espectro de absorção infravermelho de todos os sistemas de MSA.	52
3.14	Espectro de absorção infravermelho de todos os sistemas de MSIA.	53

LISTA DE TABELAS

3.1	Parâmetros estruturais para os sistemas de MSIA. Onde X representa o átomo com o qual se faz a ligação de hidrogênio.	35
3.2	Parâmetros estruturais para os sistemas de MSA. Onde X representa o átomo com o qual se faz a ligação de hidrogênio.	36
3.3	Energia de ligação pra MSA. Onde N representa o número de ligações de hidrogênio.	38
3.4	Energia de ligação para MSIA. Onde N representa o número de ligações de hidrogênio.	38
3.5	Valores de momento dipolo [$\mu(D)$], polarizabilidade [$\bar{\alpha}(u.a.)$], anisotropia de polarizabilidade [$(\Delta\alpha)^2(u.a.)$] e parâmetros de espalhamento de Rayleigh para luz normal e polarizada normal e perpendicularmente [$\Re(u.a.)$] em unidades atômicas.	40
3.6	Modos vibracionais de MSIA de maior intensidade comparados com os obtidos por <i>Carvalho et. al</i> [22].	46
3.7	Modos vibracionais de MSA de maior intensidade comparados com os obtidos por <i>Carvalho et. al</i> [22] e <i>Givan et. al</i> [26].	46

LISTA DE ABREVIATURAS:

AO - orbital atômico (*atomic orbital*)

ASO - aerossol secundário orgânico

CCN - núcleo de condensação de nuvens (*cloud condensation nuclei*)

COV - composto orgânico volátil

DFT - teoria do funcional da densidade (*density functional theory*)

DMS - dimetilsulfureto

FTIR - espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier

GGA - aproximação do gradiente generalizado (*gradient generalized approximation*)

GTF - função tipo gaussiana

HF - Hartree-Fock

LDA - aproximação da densidade local (*local density approximation*)

MO - orbital molecular (*molecular orbital*)

MP2 - teoria de perturbação de segunda ordem de Moller-Plesset

MSIA - ácido metanofulsínico (CH_3SO_2H)

MSA - ácido metanofulfônico (CH_3SO_3H)

SCF - campo auto-consistente (*self-consistent field*)

STO - função tipo Slater

Introdução

A atmosfera é uma fina camada que envolve a terra e é composta basicamente por gases. É de extrema importância para a vida terrestre pois é responsável por absorver parte da radiação ultravioleta emitida pelo Sol e também responsável por manter a superfície do planeta aquecida através do efeito estufa. A atmosfera se estende por cerca de 700 km de altura, entretanto ela não se distribui uniformemente por toda sua extensão, conforme nos afastamos da superfície do planeta a composição atmosférica se torna rarefeita, ou seja, quanto mais alto em relação à superfície, menor a concentração de gases e material particulado que constituem a atmosfera. Dessa forma, pressão e densidade atmosférica diminuem com a altitude. A atmosfera é composta principalmente por nitrogênio (78%), oxigênio (21%) e argônio ($\sim 0.9\%$).

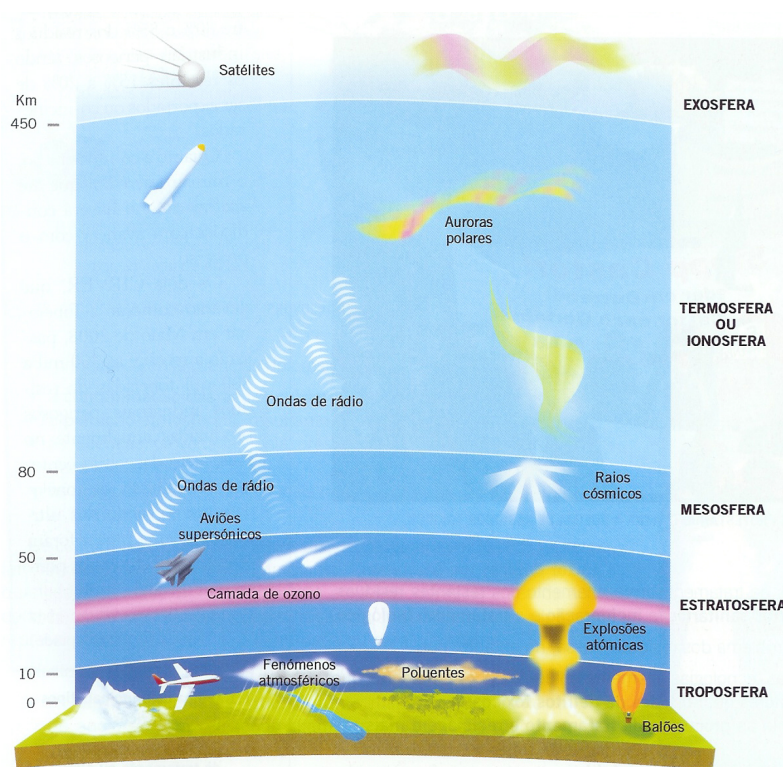


Figura 1.1 - Camadas da atmosfera terrestre.

A atmosfera terrestre é comumente dividida em cinco camadas, são elas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera (fig.1.1). A troposfera é a camada mais baixa da atmosfera e a que mais influencia os seres vivos, ela se estende da superfície do planeta até cerca de 17 km de altura nos trópicos. Nessa camada é onde ocorrem a maioria dos fenômenos atmosféricos. É nela que se encontram os gases usados na respiração de plantas e animais e responde por cerca de 80% da massa atmosférica [1].

A composição química da atmosfera é importante para compreendermos sua interação com a radiação solar. Os constituintes da atmosfera podem ser divididos em três classes, são elas:

- **Moléculas de gás:** Nitrogênio molecular (N_2) e oxigênio molecular (O_2) representam cerca de 90% da atmosfera. Eles espalham radiação solar, mas são bastante transparentes à radiação terrestre. Outros gases presentes em menor quantidade na atmosfera são chamados de *gases traço*. Moléculas de gás que podem absorver e emitir radiação terrestre são chamados de gases de efeito estufa.
- **Hidrometeoros:** São todas as partículas de água, sólidas ou líquidas, que se formam na atmosfera. Podem se encontrar suspensas na atmosfera, onde formam as nuvens, ou em queda, como a chuva e a neve. As nuvens possuem forte interação com a radiação solar e terrestre. Devido ao seu alto albedo as nuvens possuem alto índice de reflexão de radiação.
- **Aerossóis:** São pequenas partículas que se encontram suspensas na atmosfera e que podem estar na forma líquida ou sólida. Desempenham importante papel na interação com a radiação solar, seja absorvendo ou espalhando radiação.

As atividades humanas têm alterado severamente a composição química da atmosfera terrestre com o passar dos anos. Entre os diversos gases de efeito estufa, podemos citar os gases de origem antropogênica como dióxido de carbono, metano e óxido nítrico, bem como a emissão de partículas de aerossol emitidas por atividades agrícolas, queima de combustível fóssil, entre outros [1]. Os aerossóis estão sempre presentes na atmosfera, porém em concentrações extremamente variáveis devido às diferentes fontes de emissão dessas partículas. As partículas de aerossol não são visíveis a olho nu pois são partículas extremamente pequenas, entretanto podemos observar o efeito coletivo dessas

partículas quando elas se encontram em concentração suficiente, por exemplo névoas e fuligens que diminuem a visibilidade atmosférica.

Em menor quantidade na atmosfera, além dos gases traços, estão presentes em sua composição uma variedade de sólidos e líquidos dispersos no ar. Eles são chamados coletivamente de aerossóis. Os aerossóis são partículas microscópicas, sólidas ou líquidas, suspensas em um meio gasoso. Podem ser produzidos e emitidos por fontes naturais ou antropogênicas como, por exemplo, erosão do solo, atividades agrícolas, sal marinho, combustão incompleta de combustíveis fósseis, etc (figuras 1.2 e 1.3). Outra forma de produção dos aerossóis é via reações químicas na atmosfera. Por exemplo os aerossóis de sulfato que são produzidos por oxidação do dióxido de enxofre na atmosfera.

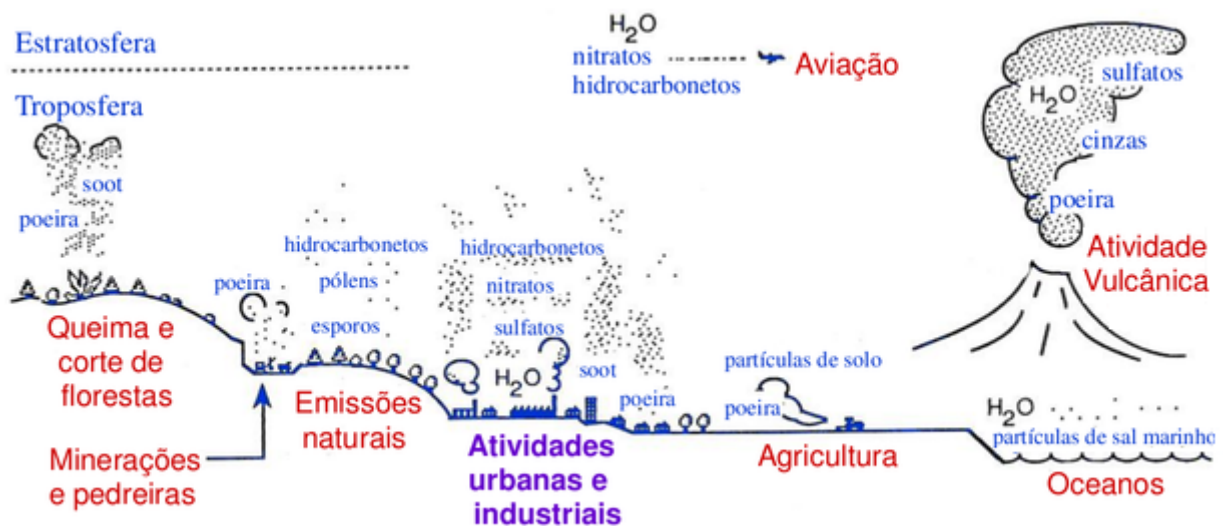


Figura 1.2 - Esquema da emissão de aerossol na atmosfera.

Qualidade ambiental e mudanças climáticas são dois dos maiores desafios que a sociedade enfrenta hoje em dia, com grandes impactos ambientais atuais e em futuro próximo. Um entendimento sobre os processos atmosféricos é fundamental para compreender e prever o futuro do clima. Nesses processos climáticos os aerossóis atmosféricos desempenham papel fundamental.

O estudo dos aerossóis envolve uma abordagem que determina a taxa de nucleação gás-partícula a partir de conhecimentos de interação molecular que são usados para determinar as propriedades dos aglomerados moleculares. O estudo das partículas de aerossol tem se tornado mais relevante nos últimos anos por influenciarem direta e indiretamente o clima, tanto no âmbito local como global, implicando em sérias consequências

nos ecossistemas, ciclos naturais de chuvas e secas, propriedades de nuvens, intensidade de tempestades, dentre outros, atingindo a sociedade como um todo. De forma direta, as partículas de aerossol podem espalhar e absorver a radiação solar, afetando o balanço energético da atmosfera. Na região amazônica as partículas de aerossol cumprem relevante papel, pois agem como núcleos de condensação de nuvens (os chamados CCN, do inglês Cloud Condensation Nuclei), influenciando no processo de formação e ciclo de vida das nuvens, podendo então alterar o ciclo hidrológico da região. Os aerossóis também contribuem para a poluição atmosférica e afetam a saúde humana, portanto, compreender a forma como essas partículas se formam e alteram as características atmosféricas é de suma importância para um desenvolvimento sustentável [2–6].

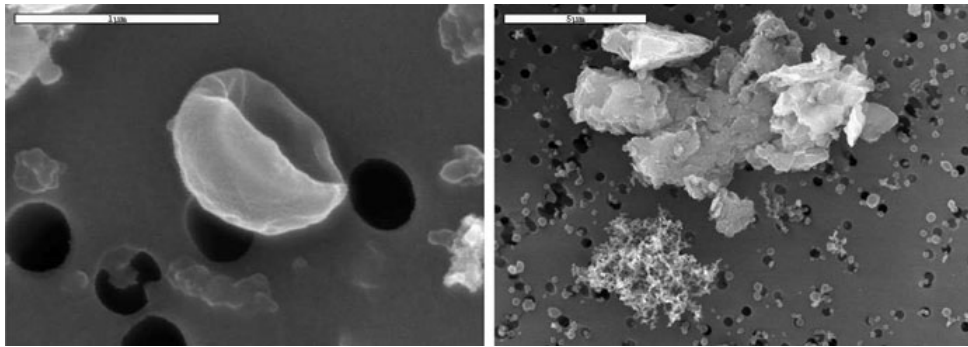


Figura 1.3 - Imagem de aerossóis coletados por filtro: emissão vegetal (esquerda) e fuligem ao lado de um agregado mineral (direita). Fonte: Boucher, 2015.

Muitas espécies de aerossol (sulfatos, aerossóis secundários orgânicos, entre outros) não são emitidos diretamente para a atmosfera, mas são formados nela a partir de precursores gasosos. As partículas de aerossol – tanto naturais quanto emitidas em processos antrópicos – existem em todos os lugares. Uma grande fração dos aerossóis é orgânica. Os aerossóis podem ser classificados de acordo com sua origem e processos de formação, da seguinte forma:

- **Primários e Secundários:** Os aerossóis primários são aqueles emitidos diretamente para a atmosfera (fig.1.3) por múltiplas fontes biogênicas ou antropogênicas tais como queima de diesel ou gasolina, erupções vulcânicas, queima de biomassa nos incêndios florestais, etc. Os aerossóis secundários não são emitidos diretamente para a atmosfera, por outro lado, são formados através de reações físico-químicas na atmosfera via processo de nucleação convertendo o gás molecular em partículas.
- **Naturais e Antropogênicos:** Os aerossóis naturais são aqueles emitido natural-

mente pela vegetação, vulcões, oceanos, solo, etc. Fontes antropogênicas são aquelas decorrentes de atividades humanas como queima de combustíveis fósseis, atividades agrícolas e industriais.

- **Orgânicos e Inorgânicos:** Dependendo da composição química podemos ter alguns tipos de aerossóis, como aerossóis minerais (inorgânicos), marinhos (maioria inorgânicos), biogênicos (maioria orgânicos), industriais (misto), entre outros.

Os aerossóis são ainda, algumas vezes, divididos em aerossóis de sulfato, de nitrato e orgânicos. Os aerossóis de sulfato são formados por SO_2 gerados pela oxidação do H_2S , emitido em processos biológicos, por vulcões ou pela transformação de outros compostos de enxofre. A importância desses compostos de enxofre na química atmosférica é o porquê do interesse científico por eles.

Apesar do conhecimento da existência de material orgânico nos aerossóis, foram necessários anos de pesquisa para determinar a concentração e composição dos aerossóis orgânicos mais precisamente. Sua composição pode ser bastante variada (alcanos, alcenos, álcoois, ácidos orgânicos, entre outros), ou seja, é muito difícil descrever toda a complexidade de sua formação e constituição de forma precisa. Entretanto é necessário buscar uma maneira de simplificar a forma como eles são caracterizados [1].

As emissões de partículas de aerossol e gases traço resultantes das atividades humanas tem aumentado significativamente com o avanço da sociedade, gerando portanto um grande impacto ambiental e um grande interesse científico, principalmente na região amazônica. A bacia amazônica é responsável por uma grande fração das emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs), como isoprenos e terpenos, que são compostos químicos orgânicos que têm pressão de vapor suficientemente alta para, em condições normais, vaporizarem e se dispersarem na atmosfera. Uma vez lançados na atmosfera, alguns dos COVs podem converter-se em partículas de aerossol através de reações e formação de aglomerados com outras moléculas, sendo assim denominados aerossóis secundários orgânicos (ASOs), uma vez que não foram emitidos diretamente na atmosfera, mas sim originados a partir de precursores gasosos [7]. As reações que formam ASOs são fortemente relacionadas com a presença de luz solar. Como a região Amazônica está sujeita a uma grande incidência de radiação solar, esses tipos de processos de formação de partícu-

las são especialmente relevantes. Um entendimento correto deste processo de nucleação e a formação de aerossóis orgânicos (primários e secundários) é essencial, sobre tudo por exercer forte influência na formação de nuvens e precipitações [6–13].

Tornou-se evidente nos últimos anos que existem barreiras em nossa compreensão dos aerossóis a nível molecular. Isso inclui a nucleação e o crescimento de novas partículas a partir de precursores gasosos, o papel dos núcleos de condensação de nuvens e a separação das moléculas entre a fase de gás e partículas. Para ultrapassar essas barreiras, surge a necessidade de aplicar diferentes métodos para sua compreensão, como utilização de laboratórios e dados experimentais e estudos teóricos de modelagem em química e física.

Num consenso geral, a formação de novas partículas na atmosfera prossegue através de duas fases: uma fase de nucleação que produz um aglomerado metaestável crítico ($\sim 1\text{-}3\text{nm}$) e uma fase de crescimento, onde o tamanho do aglomerado aumenta rapidamente. Quando o tamanho é suficientemente grande, os agregados moleculares são reconhecidos como partículas [2, 3, 6]. Apesar da nucleação atmosférica de aerossóis ter sido alvo de bastante estudo nas últimas décadas e nosso entendimento dos mecanismos de nucleação ter progredido bastante, a formação de novas partículas à nível molecular continua pouco entendida.

Do ponto de vista experimental esta é uma tarefa relativamente complexa, pois envolve desafios tais como detectar em contagens expressivas com determinações químicas exatas os processos dinâmicos de aglomerados moleculares à medida que crescem para um aglomerado crítico [6]. Por outro lado, ferramentas de física teórica e química quântica, oferecem acesso a princípios fundamentais para descrever todos esses fenômenos a partir do que há de mais fundamental na ciência. Por tratar de interação entre átomos e moléculas no nível quântico, é possível estudar em bastante detalhe todos os processos de formação dos aglomerados e as propriedades estruturais, termodinâmicas e espectroscópicas que regem os fenômenos em questão.

Nesse contexto, a nucleação de matéria orgânica na presença de ácido sulfúrico, amônia e água, as espécies de nucleação atmosférica dominantes, têm recebido bastante atenção nos últimos anos [6, 11, 12, 14]. A importância de espécies orgânicas na nucleação dos aerossóis é assunto de bastante interesse, à medida que compostos orgânicos

reagem com oxidantes na atmosfera e produzem diversos produtos, entre eles os ácidos orgânicos. Dessa forma, os ácidos orgânicos estão presentes na atmosfera e desempenham importante papel na condensação das nuvens e formação de material particulado [15]. Outro papel importante para a formação desses complexos moleculares na atmosfera é desempenhado pela ligação de hidrogênio, que determina a estabilidade desses complexos. Os complexos formados por ligação de hidrogênio têm sido objeto de vários estudos teóricos de relevância atmosférica nos últimos anos.

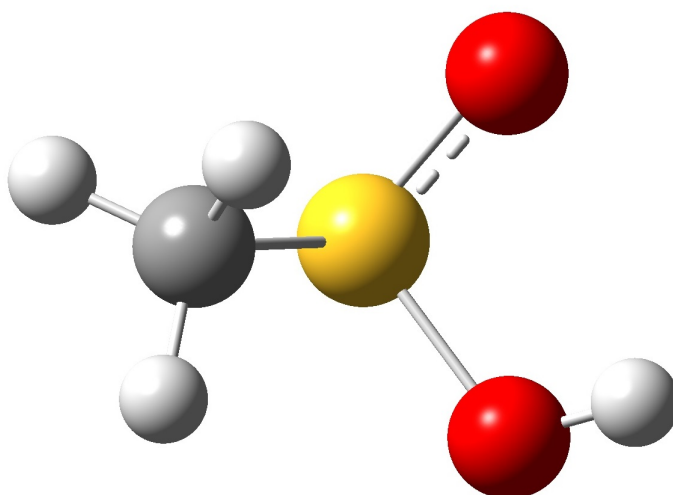
Nos últimos anos, vários mecanismos foram propostos para explicar os eventos de nucleação na troposfera continental, incluindo nucleação binária de H_2SO_4/H_2O , nucleação ternária $H_2SO_4/H_2O/NH_3$ e a nucleação catalizada por compostos orgânicos. O ácido sulfúrico, juntamente com a água e a amônia, têm sido amplamente identificados como os principais agentes de nucleação atmosférica. Alguns estudos recentes mostraram a importância de espécies orgânicas no processo de nucleação e formação dos aerossóis atmosféricos. A presença de ácidos orgânicos, em particular, aumenta consideravelmente a formação de novas partículas nos sistemas de H_2SO_4/H_2O através da formação de aglomerados fortemente ligados pela rede de ligação de hidrogênio [6, 11–13, 16–21].

A água é o principal constituinte de condensação presente na atmosfera. Entretanto, a água não pode condensar em si própria, ou seja, deve haver um elemento que catalize o processo de nucleação. O processo de nucleação atmosférica é um processo multicomponente e pode ser descrito de forma esquemática como $H_2SO_4 - H_2O - X$ [14]. Portanto, o processo de nucleação atmosférica envolve o ácido sulfúrico, o precursor de nucleação atmosférica chave, água, o constituinte dominante da mistura de vapores condensáveis na atmosfera, e algo a mais.

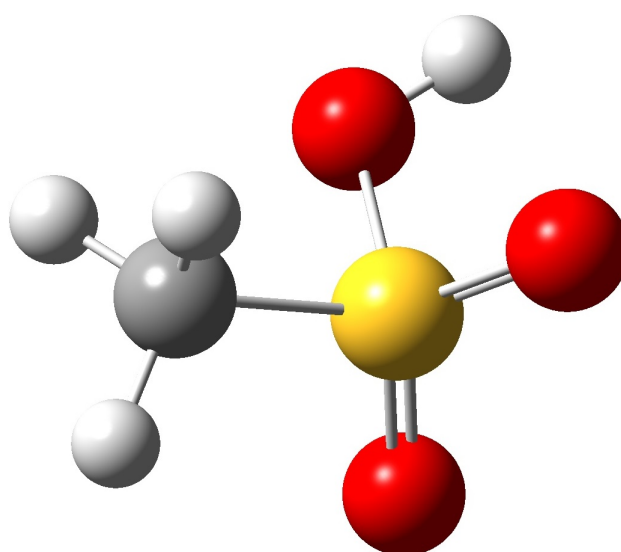
A importância do ácido sulfúrico e da água nos processos de nucleação atmosférica já está bastante estabelecida, enquanto que o termo X ainda precisa ser determinado. Diversas moléculas podem ser representadas por esse termo, de tal forma que nem todas foram identificadas até o momento, algumas como glicina, ácido acético, ácido oxálico, amônia, entre outros, já foram estudadas como participantes do processo de nucleação. Neste trabalho buscamos encontrar uma molécula orgânica, de relevância atmosférica, para observar sua participação na formação dos aerossóis secundários orgânicos.

Tendo um grande número de espécies orgânicas na atmosfera, temos em

nossas mãos um problema de escolha. No presente trabalho dedicamos nossos esforços ao estudo da interação de precursores atmosféricos de nucleação (atmospheric nucleation precursors), tais como H_2SO_4/NH_3 com moléculas de interesse atmosférico contendo enxofre como ácido metanosulfínico (CH_3SO_2H - MSIA) (fig.1.4[a]) e ácido metanosulfônico (CH_3SO_3H - MSA) (fig.1.4[b]), para observar se eles participam na formação dos aerossóis atmosféricos.



(a) Molécula de ácido metanosulfínico (MSIA).



(b) Molécula de ácido metanosulfônico (MSA).

Figura 1.4 - Moléculas dos ácidos orgânicos utilizados no trabalho. Os átomos na cor amarela representam o enxofre, na cor vermelha o oxigênio, na cor cinza o carbono e na cor branca o hidrogênio.

A composição química da atmosfera se dá pela emissão de gases e materiais derivados das atividades humanas e também dos processos respiratórios de plantas. Uma importante fonte natural de enxofre para a atmosfera é o dimetilsulfureto (DMS) que é produzido nos oceanos pelos fitoplânctons. O produto final de sua decomposição atmosférica é o ácido sulfúrico e íons de sulfato, que são importantes espécies na formação dos aerossóis e na regulação do clima. O ácido metanosulfônico é o mais simples dos ácidos sulfônicos orgânicos e é um produto da oxidação do *DMS* assim como o ácido metanosulfínico. Sobre o oceano e em regiões costeiras, a concentração de *MSA* gasoso chega a 50% da concentração de ácido sulfúrico na atmosfera. Entretanto, dados de suas propriedades são escassas na literatura [22,23].

O objetivo geral deste trabalho consiste em investigar do ponto de vista molecular a formação dos aerossóis secundários orgânicos. Especificamente, calcular e analisar as propriedades elétricas, espectroscópicas e termodinâmicas das moléculas de CH_3SO_2H e CH_3SO_3H , do ponto de vista quântico, na presença dos precursores de nucleação atmosférica, para ver como suas propriedades variam e então, avaliar as implicações atmosféricas desses sistemas.

Fez-se os cálculos e análises das propriedades mencionadas acima para as moléculas de interesse, ácido metanosulfínico (MSIA) e ácido metanosulfônico (MSA) tanto isoladas, quanto na presença de ácido sulfúrico, amônia e ambos.

Diversos estudos acerca dos aerossóis foram desenvolvidos do ponto de vista atmosférico [4, 5, 9, 24, 25]. Recentemente começaram a ser feitos estudos, do ponto de vista da física molecular, para analisar propriedades eletrônicas e espectroscópicas de aglomerados moleculares de relevância atmosférica, como visto em [6, 11, 12, 14, 15, 19].

Nesse trabalho estudamos duas moléculas, ácido metanosulfônico (MSA) e metanosulfínico (MSIA). Essas moléculas possuem poucos estudos realizados, presentes na literatura [22,26], mas que são conhecidas moléculas atmosféricas.

Em 2005, Givan et. al [26] realizou um estudo teórico-experimental onde o espectro infravermelho do ácido metanosulfônico foi medido usando a técnica de FTIR e cálculos *ab initio* foram feitos usando método MP2 e DFT (B3LYP) usando base aug-cc-pVTZ, neste trabalho também foram considerados os aglomerados binários $MSA \cdots MSA$

e $MSA \cdots H_2O$, posteriormente foi feito um cálculo teórico sobre MSA e MSIA em nível CCSD(T)-CBS [22].

Considerando a escassez de estudos químico-quânticos sobre essas moléculas decidimos fazer uma análise detalhada das propriedades eletrônicas e espectroscópicas de aglomerados de MSA e MSIA com moléculas precursoras de nucleação atmosféricas, H_2SO_4 e NH_3 . As moléculas dos ácidos MSA e MSIA foram escolhidas por serem conhecidas moléculas atmosféricas e, devido à presença de enxofre e possibilidade de formação de ligação de hidrogênio tanto com as moléculas de água, ácido sulfúrico e amônia.

Metodologia

No presente trabalho faremos uma análise de como as propriedades das moléculas variam devido sua interação com o meio. Algumas das propriedades elétricas e termodinâmicas analisadas, como energia de ligação, polarizabilidade média, anisotropia de polarizabilidade e, conseqüentemente, os parâmetros de Rayleigh, por exemplo, podem ser obtidas através da solução da equação de Schrödinger. Como trabalhamos com átomos e moléculas, ou seja, sistemas microscópicos, precisaremos descrever nosso sistema do ponto de vista quântico, para tanto temos de escrever a equação de Schrödinger de muitos corpos e obter sua solução. Escrever a equação de Schrödinger de muitos corpos, significa escrever a função de onda de muitos corpos, algo bastante complicado de se fazer. Utilizaremos então, a teoria do funcional da densidade para resolver a equação de Schrödinger multieletrônica e obter, então, as propriedades de interesse.

2.1 Equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como

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

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano, E seu autovalor de energia e Ψ a função de onda do sistema. A partir da solução dessa equação, teremos todas as informações necessárias das propriedades microscópicas do sistema. Para um sistema com apenas um elétron o hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \quad (2.2)$$

sendo o primeiro termo a energia cinética do elétron e o segundo termo o potencial ao qual a partícula está sujeita. Entretanto, sabemos que para sistemas grandes e complexos, como é o caso de alguns sistemas moleculares, a solução da equação 2.1 é bastante complicada de se obter, ou até mesmo, impossível de forma analítica. Portanto, para solucioná-la precisamos usar alguns métodos e aproximações.

O hamiltoniano de um sistema de N elétrons e M núcleos interagentes pode ser escrito de forma simplificada, omitindo-se as constantes, por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \frac{1}{2} \sum_{a,b}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2.3)$$

onde o primeiro termo se refere à energia cinética dos elétrons, o segundo termo à energia cinética do núcleo, o terceiro à interação elétron-núcleo separados por uma distância r_{ia} , o quarto à interação elétron-elétron separados por uma distância r_{ij} e o último termo à interação núcleo-núcleo separados por uma distância R_{ab} .

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma das aproximações usadas na solução da equação de Schrödinger de muitos corpos é a aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação se baseia na diferença de massa entre o núcleo e o elétron. Devido à massa do núcleo ser muito maior que a massa do elétron, podemos então considerar o núcleo como estando fixo se comparado ao movimento dos elétrons. Sendo assim, o termo de energia cinética do núcleo pode ser desprezada.

$$\frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \nabla_a^2 = 0 \quad (2.4)$$

Sendo a posição dos núcleos, fixa, o potencial de interação núcleo-núcleo, passa a ser constante e portanto não altera as autofunções, podendo também ser desconsiderado. Sendo assim a equação 2.3 se reduz à

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i,j}^N \frac{Z_a}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Esse hamiltoniano é conhecido como hamiltoniano eletrônico. Analisando a equação 2.5, percebemos que ela não depende mais, explicitamente, das coordenadas dos núcleos atômicos, depende apenas da posição dos elétrons. Se aplicarmos este hamiltoniano (eq.2.5) na equação 2.1, obteremos a energia eletrônica do sistema.

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (2.6)$$

2.3 Teoria do Orbital Molecular

A teoria do orbital molecular surgiu para explicar as ligações das moléculas. Nas moléculas, os elétrons se encontram nos orbitais moleculares, assim como nos átomos eles se encontram nos orbitais atômicos. O orbital molecular representa a região onde é possível encontrar o elétron e cada orbital comporta apenas dois elétrons, um com spin *up* e outro com spin *down*, em razão do princípio de exclusão de Pauli.

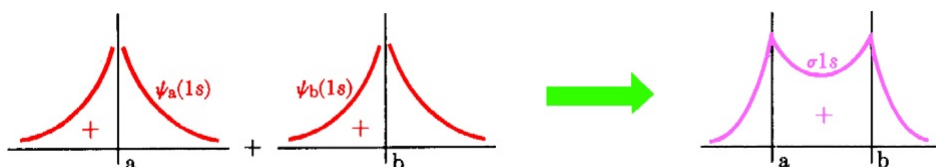
Os orbitais atômicos dos átomos constituintes da molécula se combinam para formar o orbital molecular e número de orbitais moleculares é igual ao de orbitais atômicos que os geram. A função de onda dos orbitais atômicos se combinam para gerar a função de onda do orbital molecular. Portanto, podemos escrever a função de onda do orbital molecular como uma combinação linear das funções de onda do orbital atômico, representada na eq.2.7.

$$\Phi = \sum_{i=1}^N C_i \Psi_i \quad (2.7)$$

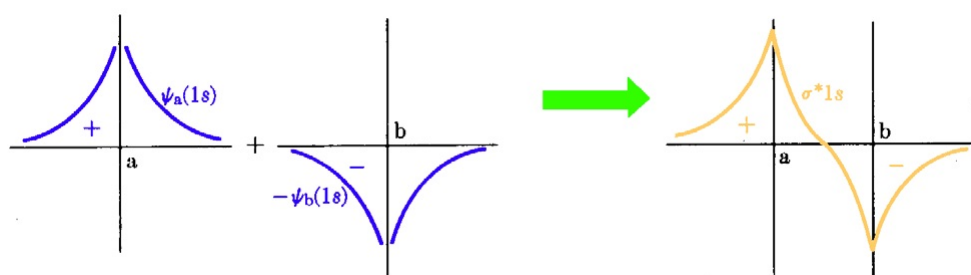
onde Φ é a função de onda do orbital molecular, Ψ_i a função de onda de cada orbital i e C_i a contribuição de cada orbital atômico para a formação do orbital molecular.

Ao se fazer a combinação entre dois orbitais atômicos vemos que surgirá dessa combinação dois orbitais moleculares, um devido à soma das funções geradoras e um devido à subtração dessas funções. Isso produzirá então um orbital molecular ligante

e um antiligante. A função de onda ao quadrado nos dá informação sobre a densidade de probabilidade de encontrarmos um elétron em dada região do espaço. O quadrado da função de onda de um orbital molecular, nos informa então, a densidade de probabilidade de um elétron ocupar aquele orbital [27].



(a) Orbital molecular ligante.



(b) Orbital molecular antiligante.

Figura 2.1 - Formação de orbitais moleculares ligante e antiligante por adição e subtração de orbitais atômicos. Fonte:TOM-Prof. Ayala

2.4 Princípio de Exclusão de Pauli

O princípio de exclusão de Pauli estabelece que dois férmions não podem possuir o mesmo estado quântico simultaneamente. Por exemplo, dois elétrons não podem possuir os mesmos quatro números quânticos (n, l, m_l e m_s), ou seja, se dois elétrons possuem os números quânticos n, l, m_l iguais, portanto devem possuir spins opostos, um *up* e um *down*. Quando tratamos de partículas idênticas, onde não é possível distinguir uma partícula da outra, como é o caso dos elétrons, devemos escrever a função de onda total de forma que essas partículas não assumam o mesmo estado quântico. Desse modo, devemos ter uma função de onda antissimétrica quando tivermos que descrever um sistema fermiônico, de forma que ao trocarmos a posição de duas partículas quaisquer haja uma mudança de sinal na função de onda.

Para um sistema de dois elétrons, a função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)] \quad (2.8)$$

A forma da equação 2.8 não viola o princípio de exclusão de Pauli. Caso dois elétrons ocupem o mesmo estado na eq.2.8, a função de onda se anularia e caso permute duas partículas, o sinal da função de onda muda.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (2.9)$$

A forma da equação 2.8 pode ser obtida a partir do determinante a seguir

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Para um sistema composto de N elétrons, basta expandir a forma da equação 2.10 para uma matriz $N \times N$. Portanto a função de onda para N elétrons pode ser escrita como o seguinte determinante de Slater

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

onde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ representa um fator de normalização.

2.5 Aproximação de Hartree-Fock

A aproximação de Hartree-Fock é uma teoria de aproximação para solucionar a equação de Schrödinger para muitos elétrons. Ela se baseia no fato de podermos escrever a função de onda de muitos elétrons a partir de um único determinante de Slater, como mostrado na equação 2.11. Entretanto, precisamos encontrar uma função de onda da forma do determinante de Slater que nos forneça a menor energia do sistema, ou seja, precisamos da função de onda que descreva o estado fundamental. Isso pode ser feito utilizando-se do método variacional para minimizar a energia de forma a encontrar

o conjunto de autofunções que melhor descreva o estado fundamental, representado pelo hamiltoniano eletrônico. Podemos reescrever a equação 2.6, ao multiplicarmos ambos os lados por Ψ^* como

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle = \int \Psi_0^* \hat{H}_{el} \Psi_0 d\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N \quad (2.12)$$

Considerando um sistema de N elétrons interagentes, sujeitos a um potencial externo, podemos escrever o hamiltoniano do sistema em duas partes:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(i, j) \quad (2.13)$$

O operador de um único elétron, $h(i)$

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \quad (2.14)$$

representa a energia cinética de um elétron (primeiro termo) e o potencial externo ao qual está sujeito (segundo termo). O potencial externo pode ser atribuído à interação elétron-núcleo, por exemplo. O operador $v(i, j)$ é representado pela repulsão coulombiana entre dois elétrons.

Substituindo 2.13 em 2.12 encontramos a energia eletrônica dada pela aproximação de Hartree-Fock.

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | h(i) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle \phi_i \phi_j | v | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | v | \phi_j \phi_i \rangle] \quad (2.15)$$

Portanto, como mostrado em [28], a equação de Hartree-Fock pode ser escrita como uma equação de autovalor, dada pela equação a seguir

$$f(i)\phi(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi(\mathbf{r}_i) \quad (2.16)$$

onde $f(i)$ é o chamado operador efetivo de Fock e é escrito como

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + v^{HF}(i) \quad (2.17)$$

sendo $v^{HF}(i)$ o potencial médio que o i -ésimo elétron "sente" devido à presença dos elétrons restantes e é chamado de potencial de Hartree-Fock. O método H-F procura simplificar o problema de muitos elétrons, tratando a interação elétron-elétron como um campo médio ao qual um dado elétron está sujeito, causado pela presença dos outros. A equação de autovalor (eq.2.16) é uma equação não linear, visto que o potencial de Hartree-Fock depende das funções de onda dos orbitais e , portanto, deve ser resolvida por métodos iterativos. O procedimento para resolver a equação de H-F é chamado método de campo auto-consistente (self-consistent-field - SCF).

O método do campo auto-consistente se baseia em dar um palpite inicial para a função de onda orbital e calcular o potencial médio v^{HF} para essa função. Então, repete-se esse procedimento para outra função, até que o potencial médio v^{HF} não varie mais [28, 29].

2.6 Correlação Eletrônica

A correlação eletrônica trata da interação entre os elétrons de um mesmo sistema. Significa dizer que os elétrons desse sistema não são independentes uns dos outros. No método de Hartree-Fock, a correlação eletrônica leva em conta apenas os elétrons com spins emparelhados, isso é tratado na função de onda antissimétrica imposta pelo modelo devido ao princípio de exclusão de Pauli. Entretanto, a correlação entre elétrons com spins opostos não é considerado nessa aproximação, de forma que a energia obtida estará sempre acima da energia exata. A energia do estado fundamental calculada pela aproximação H-F representa a menor energia do sistema, porém ela continua sendo mais alta do que a energia exata, de forma que a energia de correlação é determinada pela diferença entre a energia exata e a energia de Hartree-Fock.

$$E_{\text{Correlação}} = E_{\text{Exata}} - E_{\text{Hartree-Fock}} \quad (2.18)$$

2.7 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory - DFT) é uma teoria, baseada na mecânica quântica, que busca resolver a equação de Schrödinger para muitos elétrons. Vimos nas seções anteriores alguns métodos para simplificar o problema multieletrônico. O método de Hartree-Fock, apesar de apresentar resultados satisfatórios para sistemas simples, apresenta dificuldades nos cálculos para o caso de sistemas complexos, com grande quantidade de átomos e elétrons, como é o caso de sistemas moleculares.

A teoria do funcional da densidade foi desenvolvida no início do anos 1960 e supera as dificuldades do método H-F. Essa teoria se baseia em obter as propriedades de um sistema multieletrônico não mais como função da função de onda, mas sim da densidade eletrônica no estado fundamental. A DFT surgiu, basicamente, após os trabalhos de P. Hohenberg e W. Kohn [30] em 1964 e W. Kohn e L. Sham [31] em 1965 com a tentativa de descrever um sistema quântico em função da densidade eletrônica no estado fundamental. A grande vantagem da DFT sobre o método de Hartree-Fock se dá pelo ganho na velocidade de cálculo computacional por não precisar trabalhar com as complicadas funções de onda de muitos elétrons. Ela expressa as propriedades do estado fundamental, como por exemplo a energia, posição de equilíbrio e momento magnético, em termos da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Na obtenção das equações do funcional, nenhum parâmetro empírico precisa ser ajustado, dessa forma a DFT pode ser considerada como um método *ab initio*. Sendo, então, uma metodologia bastante usada no estudo de grandes sistemas moleculares. Por esse motivo, DFT tem sido amplamente usada em pesquisas de fármacos, proteínas, ciência de materiais, etc. [32]

Podemos descrever a teoria do funcional da densidade, de forma geral, a partir de dois postulados básicos [32]:

- *A função de onda do estado fundamental e, portanto, todas as propriedades desse estado são funcionais da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$;*
- *A energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sujeito a um potencial externo $v(\mathbf{r})$, pode ser escrita como:*

$$E(\rho(\mathbf{r})) = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F(\rho(\mathbf{r})) \geq E_0 \quad (2.19)$$

onde $F(\rho)$ é chamado de funcional universal de $\rho(\mathbf{r})$.

2.7.1 Modelo de Thomas-Fermi

O método de Thomas e Fermi é um método variacional para se encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema inhomogêneo. O método foi proposto e desenvolvido por Thomas (1927) e Fermi (1927) de forma independente. Eles empregaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição de elétrons em átomos.

Para um dado potencial externo $v(\mathbf{r})$, um palpite é dado para a energia do sistema em função da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e esta é minimizada. O resultado é a energia do estado fundamental $E_{TF}(\rho, v)$, que pode ser escrito da seguinte forma:

$$E_{TF}(\rho, v) = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \frac{3}{10m}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

onde os dois primeiros termos representam a energia potencial do sistema, o primeiro é a energia potencial ao qual uma densidade eletrônica está sujeita devido ao potencial externo e o segundo termo a repulsão coulombiana entre duas distribuições de carga. O terceiro termo representa a energia cinética para uma distribuição de carga e pode ser obtida da energia cinética de um gás de elétrons [29].

É possível encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental minimizando $E_{TF}(\rho, v)$, para isso precisaremos introduzir um parâmetro de Lagrange, μ que, nesse caso, exerce a função do potencial químico. A condição obtida é

$$\delta[E_{TF}(\rho, v) - \mu \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}] = 0 \quad (2.21)$$

Substituindo 2.20 em 2.21, diferenciando em relação à densidade eletrônica e igualando à zero, temos

$$v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2m}(3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{2/3} - \mu = 0 \quad (2.22)$$

A equação integral 2.22 pode ser transformada para a forma diferencial, introduzindo o potencial efetivo

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.23)$$

Que é solução da equação de Poisson

$$\nabla^2 V_{ef}(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Logo podemos escrever então, a densidade eletrônica como

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2} [\mu - v(\mathbf{r}) - V_{ef}(\mathbf{r})]^{3/2} \quad (2.25)$$

2.7.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os trabalhos de P. Hohenberg e W. Kohn de descrever um sistema de muitos elétrons através da densidade eletrônica são a base para a teoria do funcional da densidade. Através de dois teoremas de Hohenberg-Kohn, mostra-se que a partir da densidade eletrônica do estado fundamental, obtém-se a energia do sistema. Descreveremos os passos como feito em [33].

- **Teorema 1:** a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental de um sistema multieletrônico é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo $v(\mathbf{r})$.

Vamos provar o teorema por contradição. Suponhamos que dois potenciais externos, $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$, gerem a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ para o estado fundamental. Dois hamiltonianos são então definidos por esses potenciais, \hat{H} e \hat{H}' , associados às funções de onda do estado fundamental ϕ e ϕ' , respectivamente. Temos

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{T} + \hat{U} + v(\mathbf{r}) | \phi \rangle \\ &= \langle \phi | \hat{T} + \hat{U} | \phi \rangle + \langle \phi | v(\mathbf{r}) | \phi \rangle \end{aligned}$$

$$= \langle \phi | \hat{T} + \hat{U} | \phi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

e

$$\begin{aligned} E'_0 &= \langle \phi' | \hat{H}' | \phi' \rangle = \langle \phi' | \hat{T} + \hat{U} + v'(\mathbf{r}) | \phi' \rangle \\ &= \langle \phi' | \hat{T} + \hat{U} | \phi' \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Sabemos que ϕ' não é a função do estado fundamental do operador \hat{H} , logo

$$E_0 = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle < \langle \phi' | \hat{H} | \phi' \rangle \quad (2.28)$$

Podemos escrever o segundo termo como

$$\langle \phi' | \hat{H} | \phi' \rangle = \langle \phi' | \hat{H}' | \phi' \rangle + \langle \phi' | \hat{H} - \hat{H}' | \phi' \rangle \quad (2.29)$$

Reescrevendo a desigualdade 2.28, temos

$$E_0 < \langle \phi' | \hat{H}' | \phi' \rangle + \langle \phi' | \hat{H} - \hat{H}' | \phi' \rangle \quad (2.30)$$

Usando 2.26 e 2.27

$$\langle \phi' | \hat{H} - \hat{H}' | \phi' \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

Substituindo 2.31 em 2.30

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

Se fizermos o mesmo para E'_0 , partindo de

$$E'_0 = \langle \phi' | \hat{H}' | \phi' \rangle < \langle \phi | \hat{H}' | \phi \rangle \quad (2.33)$$

obtemos a seguinte expressão

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

Por fim, se somarmos 2.32 com 2.34, encontramos

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.35)$$

que é contraditório.

Portanto, partindo do pressuposto de que dois potenciais externos, $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$, resultam numa mesma densidade eletrônica para o estado fundamental, mostramos que não é verdade, provando o primeiro teorema.

- **Teorema 2:** *A densidade do estado fundamental é aquela que minimiza $E(\rho(\mathbf{r}))$. Qualquer densidade diferente daquela do estado fundamental, conduzirá a uma energia maior que a do estado fundamental.*

Podemos então escrever a energia como um funcional da densidade eletrônica $E_{HK}(\rho)$.

$$E_0 = E_{HK}(\rho_0) \quad (2.36)$$

Se tomarmos uma densidade eletrônica $\rho'(\mathbf{r})$, cuja respectiva função seja ϕ' , temos

$$E_0 = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle < \langle \phi' | \hat{H} | \phi' \rangle \quad (2.37)$$

Portanto,

$$E_0 = E_{HK}(\rho_0) = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle < \langle \phi' | \hat{H} | \phi' \rangle \equiv E_1 \quad (2.38)$$

Resultando em

$$E_0 < E_1 \quad (2.39)$$

provando o teorema 2, onde qualquer densidade eletrônica que não seja a do estado fundamental resultará numa energia maior que E_0 .

Este teorema faz com que seja possível usarmos o método variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Existem vários possíveis valores para densidade, entretanto, usando a minimização da energia, podemos encontrar aquela que descreve o estado fundamental.

2.7.3 Equações de Kohn-Sham

Como vimos anteriormente, grande parte da dificuldade na solução da equação de Schrödinger multieletrônica se deve à interação entre os diversos elétrons. A equação de Kohn-Sham (KS), na tentativa de simplificar essa dificuldade, utiliza o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com a densidade eletrônica do sistema real, onde as partículas interagem, mais um termo de correção e um potencial efetivo $V_{ef}(\mathbf{r})$ ao qual as partículas não interagentes estão sujeitas. Portanto, podemos escrever a energia do sistema como

$$E(\rho) = T_0(\rho) + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}(\rho) \quad (2.40)$$

onde T_0 é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e E_{xc} a energia de troca e correlação, que contém a correção da energia cinética.

A equação de Kohn-Sham pode ser escrita como

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

sendo

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

onde \hat{H}_{KS} é o hamiltoniano de Kohn-Sham, $\Psi_i(\mathbf{r})$ são as autofunções e ϵ_i autoenergias do sistema. O potencial efetivo de Kohn-Sham é escrito como

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{r_{ij}} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

onde $v_{xc}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação, que inclui os efeitos da interação eletrônica.

A densidade de carga pode ser escrita como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.44)$$

Isolando $v(\mathbf{r})$ em 2.43 e substituindo em 2.40, temos

$$E(\rho) = T_0(\rho) + \int V_{ef}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}(\rho) \quad (2.45)$$

De 2.41, os dois primeiros termos da equação 2.45 equivalem ao somatório das energias ϵ_i .

$$E(\rho) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}(\rho) \quad (2.46)$$

onde $v_{xc}(\mathbf{r})$, como já vimos, é o potencial de troca e correlação e é definido como

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.47)$$

e

$$E_{xc}(\rho) = \int \epsilon_{xc}(\rho)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.48)$$

onde $\epsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons de densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Portanto, a energia total escrita em função dos autovalores de energia ϵ_i é dada por

$$E(\rho) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int [\epsilon_{xc}(\rho) - v_{xc}(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.49)$$

2.7.4 Aproximações do Potencial de Troca e Correlação

Sabendo-se o potencial de troca e correlação, podemos calcular a energia do estado fundamental. Entretanto, a forma do potencial de troca e correlação não é

conhecida, sendo necessário fazermos uma aproximação para ele. Duas aproximações são usualmente usadas, a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA).

2.7.4.1 Aproximação da Densidade Local

A aproximação da densidade local (*local density approximation - LDA*) tem esse nome, pois o funcional depende unicamente da densidade na região onde ele é analisado. A energia de troca e correlação na LDA é escrita da forma 2.48 e podemos separar a energia de troca e correlação por partícula em dois termos, a energia de troca e a energia de correlação.

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (2.50)$$

onde a energia de troca por partícula é dada por

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{4/3} \quad (2.51)$$

Integrando em todo o espaço, temos que a energia de troca total para um sistema homogêneo de elétrons.

$$E_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.52)$$

A energia de correlação é mais complicada de ser obtida, entretanto, em 1980 ela foi estimada por Ceperley e Alder, que obtiveram a seguinte expressão:

$$\epsilon_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (2.53)$$

onde r_s é o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução,

$$r_s = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) \rho \right]^{-1/3} \quad (2.54)$$

Portanto, precisamos agora apenas do potencial de troca e correlação, que

pode ser obtido pela relação 2.47. Dessa relação podemos obter o potencial de troca.

$$v_x(\mathbf{r}) = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.55)$$

2.7.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Essa aproximação é um aprimoramento da aproximação anterior (LBA). Seu nome (*gradient generalized approximation - GGA*) se deve ao fato de inserir na LBA correções que dependem do gradiente da densidade $\rho(\mathbf{r})$. Portanto, a GGA não depende unicamente da densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r})$) na região onde está sendo considerada, mas considera também o gradiente dela ($\nabla\rho(\mathbf{r})$). Podemos escrever então a energia de troca e correlação como

$$E_{xc}(\rho) = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \quad (2.56)$$

onde a diferença entre essas aproximações se dá pela escolha do funcional f . Os funcionais mais utilizadas dentro dessa aproximação são o funcional proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof conhecido por **PBE** e a combinação do funcional de troca de Becke com o de correlação de Lee, Yang e Parr conhecido por **BLYP**.

2.8 Conjunto de Funções de Base

Como visto na seção Teoria do Orbital Molecular, os orbitais moleculares (MOs) podem ser escritos através de combinações lineares dos orbitais atômicos (AOs) que os compõem. Podemos então, expandir os orbitais moleculares como combinações lineares de um conjunto de funções de base com um número finito de termos, ou seja, uma aproximação, visto que quanto maior for o número de termo, mais precisamente descreveríamos o sistema. Por outro lado, se aumentarmos muito o número de funções de base, maior será o custo computacional para a realização dos cálculos.

Existem os conjuntos de funções de base tipo Slater (STO) e de funções de base tipo gaussianas (GTF). As funções STO foram propostas (1930) inicialmente com base na solução exata da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, as funções STO são da forma:

$$\Phi_{STO} = N x^a y^b z^c e^{-\alpha r} \quad (2.57)$$

Para cálculos em sistemas poliatômicos, esse conjunto não se torna viável. Alternativamente a esse método, Boys propôs em 1950 o uso de funções de base tipo gaussianas (GTF) na expansão dos orbitais. As funções GTFs são da forma:

$$\Phi_{GTF} = N x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} \quad (2.58)$$

e representam funções orbitais. Para descrever sistemas multieletrônicos mais precisamente é necessário o uso de diversas dessas funções gaussianas para obter a função que descreve o sistema. Dessa forma, é necessário escrever a função de onda total como uma combinação linear de funções gaussianas.

$$\Phi = \sum_i C_i \Phi^{GTF}_i \quad (2.59)$$

O uso de funções STO ou GTF depende do problema em questão. As funções GTF não descrevem os orbitais com a precisão das funções STF. Porém oferecem uma redução do tempo de cálculo e podem ser utilizadas para cálculos em sistemas moleculares, diferentemente das funções STO. Dessa forma, a escolha de STO para cálculo de propriedades de sistemas atômicos, ou até mesmo cálculos semi-empíricos de sistemas moleculares, é utilizada, enquanto que para cálculo de moléculas poliatômicas, se faz uso das funções gaussianas.

A análise das funções de base mostraram que elas não captam todas as propriedades do sistema como por exemplo, a deformação devida às ligações químicas. Por isso, faz-se necessário acrescentar funções difusas e de polarização à funções primitivas de base.

As funções de polarização são funções gaussianas, cujo momento angular é maior do que o dos orbitais ocupados. Para o caso dos átomos de hidrogênio, cujo orbital é do tipo s ($l = 0$), faz-se necessária a inclusão de uma função de polarização do tipo p ($l = 1$). A obtenção de bons resultados em algumas propriedades como, momento de dipolo hiperpolarizabilidade, entre outras, depende da inserção de funções de polarização adequadas ao sistema.

As funções difusas são funções gaussianas inseridas para levar em conta o

efeito da camada de valência no cálculo de algumas propriedades, como a polarizabilidade. A função difusa é usada em sistemas que possuem elétrons fracamente ligados ou com densidade de carga a longas distâncias do núcleo atômico. É necessária em cálculo de propriedades de ânions, estados excitados, ligação de hidrogênio, etc.

2.9 Ligação de Hidrogênio

A ligação de hidrogênio é uma ligação secundária, sendo mais forte que as ligações de Van der Waals, porém mais fraca que as ligações primárias. Ela se dá pela interação entre o próton, de um átomo de hidrogênio que esteja ligado a um átomo eletronegativo, com átomos eletronegativos adjacentes à molécula (ligação intermolecular) ou, até mesmo com átomos da própria molécula (ligação intramolecular).

De forma esquemática podemos representar as ligações de hidrogênio como sendo da forma $X - H \cdots Y$, chamada de ligação de hidrogênio convencional, sendo X e Y átomos eletronegativos como, por exemplo, flúor, oxigênio e nitrogênio, que são os elementos mais comuns em ligações desse tipo. Entretanto, ligações da forma $C - H \cdots Y$ já foram observadas e são conhecidas como ligação de hidrogênio não-convencional. As ligações convencionais já foram extensivamente observadas e estudadas. As não-convencionais são mais dificilmente observadas, entretanto, recentemente, há um crescente interesse em estudo de ligações de hidrogênio não-convencionais, $C^\alpha H \cdots O$ [34–36]. Enquanto, muitos estudos teóricos e experimentais vem sendo feitos às ligações de hidrogênio convencionais, e o assunto é bem entendido [37–46], pouco ainda tem sido feito para os não-convencionais, $C^\alpha H \cdots O$. Geralmente, as ligações desse tipo são fracas em comparação com $O - H \cdots O$ ou $N - H \cdots O$, porém podem ser cruciais em vários complexos moleculares e estruturas de cristais [47, 48].

Um exemplo bastante comum de se utilizar para exemplificar a formação de ligação de hidrogênio é na molécula de água. Na molécula de H_2O temos o hidrogênio ligado covalentemente ao oxigênio. Devido à diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e o oxigênio, temos uma separação de cargas na molécula de água. Próximo ao oxigênio, existe uma concentração de cargas negativas, enquanto que o hidrogênio fica positivo. Dada essa separação de cargas, é fácil para o hidrogênio interagir com a região negativa concentrada no átomos de oxigênio das moléculas de água adjacentes. Essa inte-

ração se torna uma cadeia por todas as moléculas de água presente, de forma que ligação de hidrogênio exerce papel fundamental nas propriedades da água.

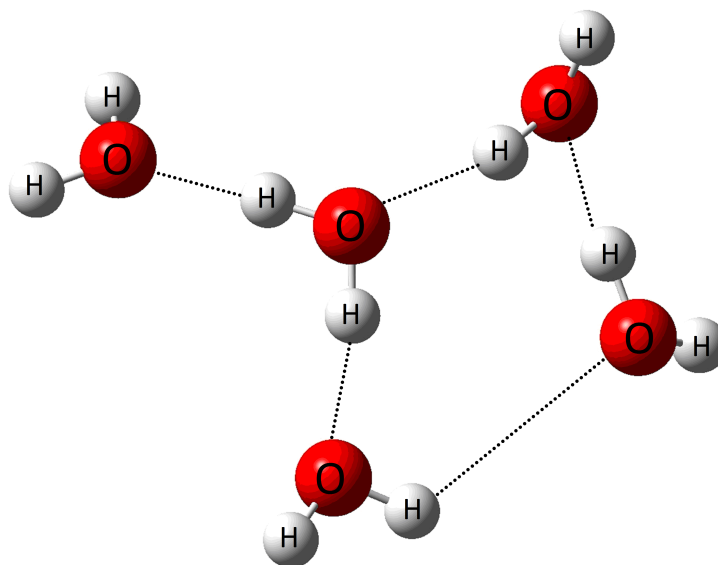


Figura 2.2 - Ligação de hidrogênio em moléculas de água. Fonte: autoria própria.

2.10 Metodologia Computacional

Neste trabalho utilizamos cinco programas computacionais: ArgusLab [49], Gaussian 03 [50], GaussView [51], Gausssum 3.0 [52] e Veusz [53].

Foram estudados um total de oito sistemas moleculares: MSA e MSIA isolados, aglomerados binários $MSA \cdots NH_3$, $MSA \cdots H_2SO_4$, $MSIA \cdots NH_3$ e $MSIA \cdots H_2SO_4$ e aglomerados ternários $MSA \cdots H_2SO_4 \cdots NH_3$ e $MSIA \cdots H_2SO_4 \cdots NH_3$. Inicialmente foi feita a otimização da geometria das moléculas dos ácidos individualmente, na presença de uma molécula de H_2SO_4 , na presença de uma molécula de NH_3 e por fim os ácidos foram colocados na presença de H_2SO_4 e NH_3 simultaneamente.

A estrutura inicial de cada sistema foi criada no programa de modelagem molecular ArgusLab [49], bem como uma otimização inicial usando o método semiempírico PM3, que serviu como entrada para a otimização e cálculo das propriedades eletrônicas e espectroscópicas no programa Gaussian 03 [50] através do método DFT.

A otimização da geometria e cálculo de frequência foram feitos para encontrar a conformação de menor energia do sistema e garantir que esta seja um mínimo real e foi realizada usando a teoria do funcional de densidade (DFT) com funcional B3LYP e con-

junto de funções de base 6-31++G(d,p), constituindo o modelo (B3LYP/6-31++G(d,p)) utilizado nos cálculos do Gaussian 03. As moléculas dos sistemas binários e ternários foram colocadas, inicialmente, próximas umas das outras, de forma que favorecesse a formação da ligação de hidrogênio.

A análise dos resultados foi realizada através dos programas GaussView [51], Gausssum 3.0 [52] e Veusz [53]. Os dois últimos foram particularmente úteis para fazer os gráficos de espectro infravermelho.

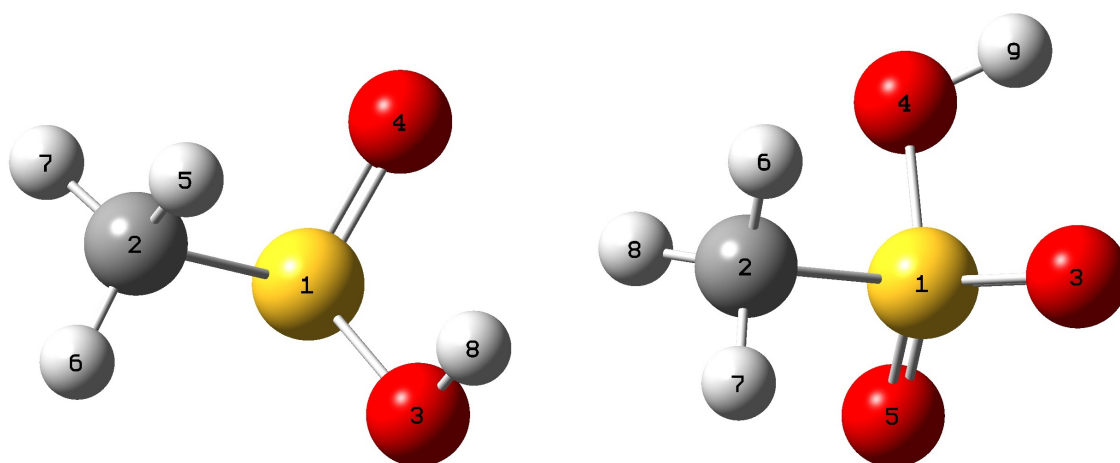
O programa computacional Gaussian 03 [50] foi adquirido pela Universidade Federal do Amazonas e as simulações foram realizadas no Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional (LMSC).

Resultados e Discussões

3.1 Caracterização Estrutural

Nessa seção estudamos as características estruturais das moléculas, tanto isoladas, quanto em aglomerado. Em particular, procuramos analisar as mudanças estruturais devido à formação de ligação de hidrogênio entre as moléculas de MSA e MSIA com ácido sulfúrico e amônia.

Na figura 3.1 estão representadas as estruturas otimizadas de MSA e MSIA isoladas, onde os átomos na cor amarela representam o enxofre, na cor vermelha o oxigênio, na cor cinza o carbono e na cor branca o hidrogênio. Ambas estruturas são bastante similares, com exceção de um grupo $S = O$ adicional na molécula de MSA. A presença de grupo $O - H$ e $S = O$, nos sistemas estudados, potencializa a formação de ligação de hidrogênio.

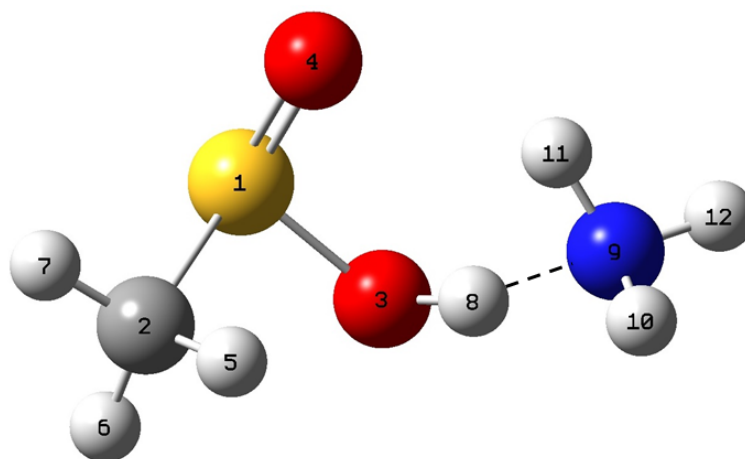


(a) Molécula de ácido metanosulfônico (MSIA - CH_3SO_2H).

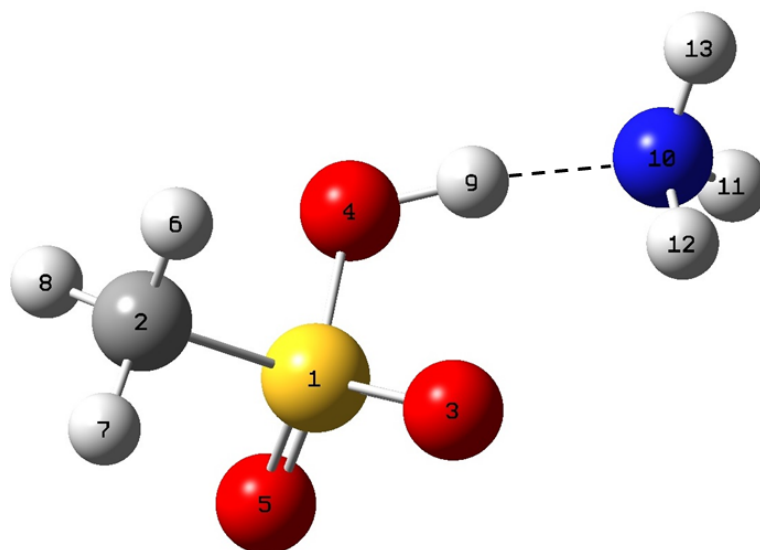
(b) Molécula de ácido metanosulfônico (MSA - CH_3SO_3H).

Figura 3.1 - Moléculas de MSIA e MSA otimizadas. Os átomos na cor amarela representam o enxofre, na cor vermelha o oxigênio, na cor cinza o carbono e na cor branca o hidrogênio.

As figuras 3.2, 3.3 e 3.4 ilustram os aglomerados binários e ternários de MSA e MSIA considerados no presente trabalho.



(a) $MSIA + NH_3$.



(b) $MSA + NH_3$.

Figura 3.2 - Aglomerado com NH_3 . Os átomos na cor amarela representam o enxofre, na cor vermelha o oxigênio, na cor cinza o carbono, na cor branca o hidrogênio e em azul o nitrogênio.

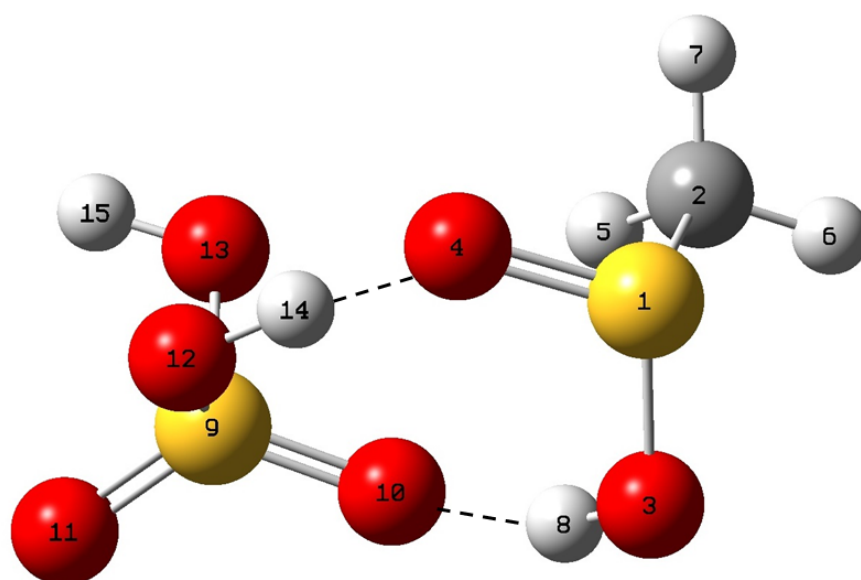
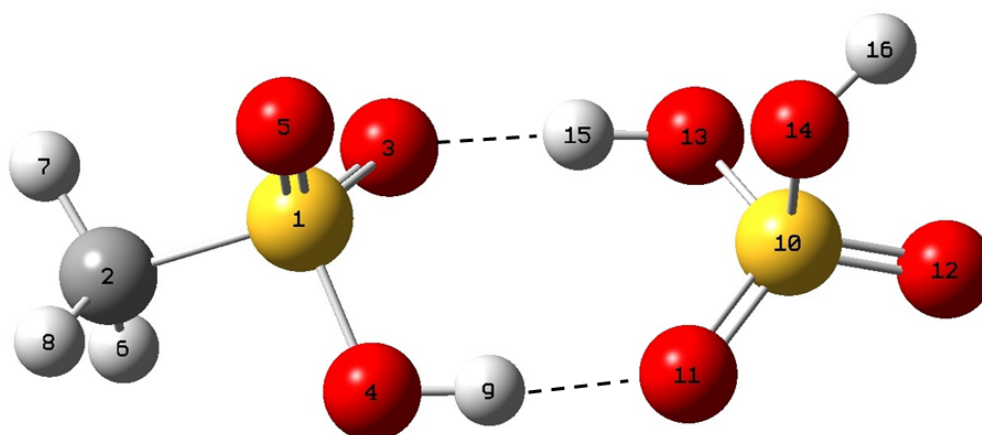
(a) $MSIA + H_2SO_4$.(b) $MSA + H_2SO_4$.

Figura 3.3 - Aglomerado com H_2SO_4 . Os átomos na cor amarela representam o enxofre, na cor vermelha o oxigênio, na cor cinza o carbono e na cor branca o hidrogênio.

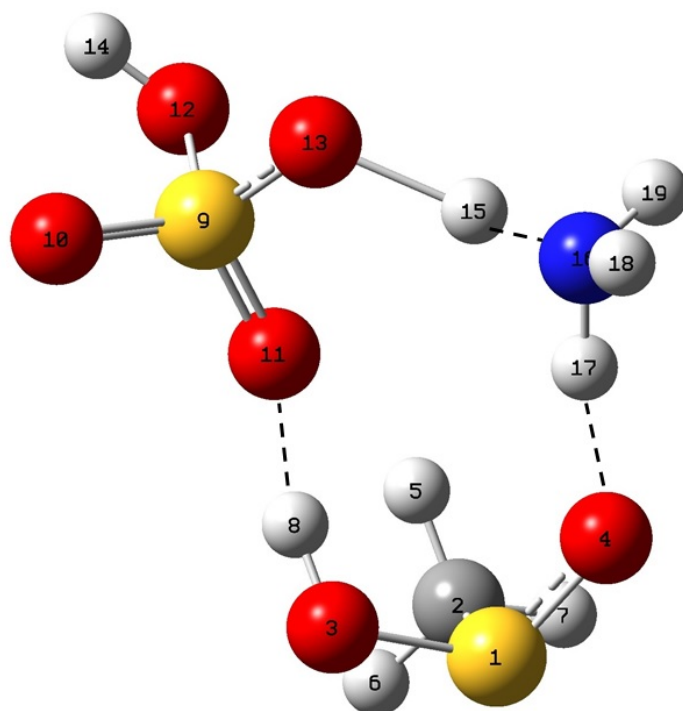
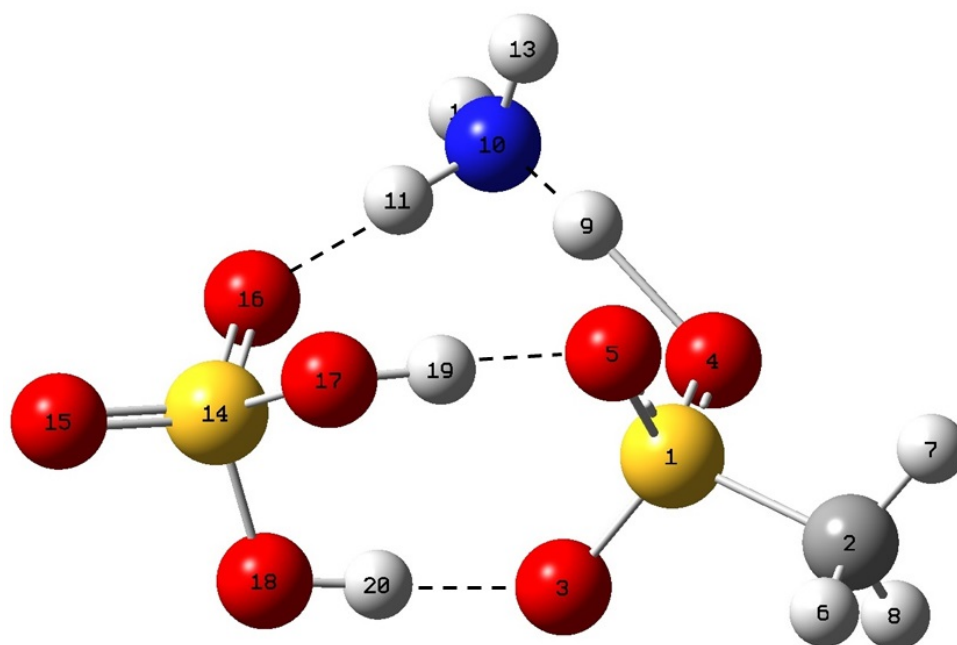
(a) $MSIA + H_2SO_4 + NH_3$.(b) $MSA + H_2SO_4 + NH_3$.

Figura 3.4 - Aglomerado ternário com H_2SO_4 e NH_3 . Os átomos na cor amarela representam o enxofre, na cor vermelha o oxigênio, na cor cinza o carbono, na cor branca o hidrogênio e em azul o nitrogênio.

Conforme vemos nas figuras, os aglomerados são estabilizados pela formação de ligação de hidrogênio. No caso dos aglomerados $MSA/MSIA + NH_3$ existe uma única ligação de hidrogênio do tipo $OH \cdots N$, onde o NH_3 atua como aceitador de próton e as moléculas $MSA/MSIA$ como doadoras de próton. Por outro lado, nos aglomerados com H_2SO_4 observamos a formação de duas ligações de hidrogênio do tipo $O - H \cdots O$, devido à presença do grupo OH em ambas moléculas. Os aglomerados neste caso formam uma estrutura quase centro-simétrica, pois as distâncias $O - H \cdots O$ são ligeiramente diferente, como vemos na tabela 3.1.

No caso dos aglomerados ternários as moléculas de MSA e $MSIA$ se comportam de forma bastante semelhante, com uma diferença. No aglomerado $MSA \cdots H_2SO_4 \cdots NH_3$ temos quatro ligações de hidrogênio, formando uma rede de ligação de hidrogênio, onde MSA , H_2SO_4 e NH_3 atuam tanto como doadores, quanto aceitadores de prótons. No sistema ternário $MSIA \cdots H_2SO_4 \cdots NH_3$, que tem um grupo $S = O$ a menos que MSA , forma-se uma rede de ligação com três ligações de hidrogênio.

Alguns parâmetros estruturais relevantes (distâncias e ângulos intramoleculares) da MSA e $MSIA$, obtidos pelo modelo B3LYP/6-31++G(d,p), são mostrados nas tabelas 3.1 e 3.2 a seguir. As informações relevantes a respeito das ligações de hidrogênio também estão inseridos, onde ΔH representa o comprimento da ligação de hidrogênio.

Tabela 3.1 - Parâmetros estruturais para os sistemas de $MSIA$. Onde X representa o átomo com o qual se faz a ligação de hidrogênio.

	Átomos	MSIA	MSIA+NH3	MSIA+H2SO4	MSIA+NH3 +H2SO4
Distâncias (Å)	$S^1 - C^2$	1.83	1.83	1.83	1.82
	$S^1 - O^3$	1.69	1.65	1.64	1.65
	$S^1 - O^4$	1.50	1.51	1.53	1.53
	$O^3 - H^8$	0.98	1.02	1.00	1.00
	$\Delta R_{O^3-H^8}$	-	0.04	0.02	0.02
	ΔH	-	1.72	1.81	1.84
Ângulos (°)	$O^3 - S^1 - O^4$	108.7	109.3	109.5	109.0
	$S^1 - O^3 - H^8$	108.4	109.0	110.1	110.9
	$\angle X \cdots H - O$	-	164.5	162.9	166.2

Através da análise das tabelas 3.1 e 3.2, observa-se uma modificação na geometria das moléculas de MSA e $MSIA$ quando na presença de outra. Faremos a seguir

Tabela 3.2 - Parâmetros estruturais para os sistemas de MSA. Onde X representa o átomo com o qual se faz a ligação de hidrogênio.

	Átomos	MSA	MSA+NH3	MSA+H2SO4	MSA+NH3 +H2SO4
Distâncias (Å)	$S^1 - C^2$	1.80	1.80	1.79	1.79
	$S^1 - O^3$	1.47	1.48	1.49	1.50
	$S^1 - O^4$	1.65	1.61	1.61	1.51
	$S^1 - O^5$	1.46	1.46	1.46	1.51
	$O^3 - H^8$	0.97	1.04	1.00	1.60
	ΔR_{O-H}	-	0.07	0.03	0.63
	ΔH	-	1.60	1.72	1.07
	Ângulos(°)	$O^3 - S^1 - O^5$	121.0	119.1	118.1
$O^4 - S^1 - O^5$		108.5	110.0	111.2	110.5
$S^1 - O^4 - H^9$		107.4	109.7	110.2	109.5
$O^3 - S^1 - O^4$		106.9	108.3	108.3	113.3
$\angle X \cdots H - O$		-	172.6	173.0	170.3

a análise dos parâmetros estruturais, comparando-os para cada sistema.

Nos aglomerados binários $MSIA/MSA + NH_3$ observamos uma ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do grupo OH das moléculas $MSIA$ e MSA com o átomo de nitrogênio do NH_3 . Essa ligação, como visto na tabela 3.1, possui um comprimento de 1.72 Å e ângulo $O^3 - H^8 - N^9$ de 164,5° para o sistema $MSIA + NH_3$ e um comprimento de 1.60 Å e ângulo $O^4 - H^9 - N^{10}$ de 172,6° para o sistema $MSA + NH_3$ (tabela 3.2).

Comparando os comprimentos de ligação e os ângulos formados, podemos concluir que o aglomerado mais estável entre os dois é o $MSA + NH_3$, pois o comprimento de ligação é menor, o que significa uma maior energia de ligação e o ângulo formado é o mais próximo de 180°.

Nos aglomerados binários $MSIA/MSA + H_2SO_4$ observamos duas ligações de hidrogênio, já que temos dois grupos OH . Analisaremos apenas a ligação de hidrogênio devido ao grupo OH das moléculas $MSIA$ e MSA . Na $MSIA$ temos uma ligação com comprimento de 1.81 Å e ângulo $O^3 - H^8 - O^{10}$ de 162.9°, enquanto que para MSA o comprimento vale 1.72 Å e o ângulo $O^3 - H^8 - O^{11}$ é de 173.0°. Comparando ambos sistemas, concluímos que o sistema mais estável deve ser $MSA + H_2SO_4$ pelos mesmos motivos. A ligação de hidrogênio é mais intensa e o ângulo formado está mais próximo de 180°.

Nos aglomerados ternários $MSIA/MSA + H_2SO_4 + NH_3$ observamos qua-

tro ligações de hidrogênio para o aglomerado $MSA + H_2SO_4 + NH_3$ e três ligações para $MSIA + H_2SO_4 + NH_3$. Comparando o comprimento da ligação de hidrogênio observamos uma grande diferença entre os dois aglomerados. Para $MSIA + H_2SO_4 + NH_3$ o comprimento da ligação é de 1.84 Å, enquanto que para $MSA + H_2SO_4 + NH_3$ é de 1.07 Å. O que indica uma ligação muito mais intensa nesse sistema, que associado ao número de ligações nos leva a crer que ele seja mais estável.

3.2 Propriedades Energéticas

Nessa seção procuramos analisar a estabilidade energética dos sistemas estudados no trabalho, tanto as moléculas MSA e MSIA individuais quanto dos aglomerados.

No processo de otimização das geometrias moleculares ocorre a minimização da energia do sistema, i.e, a busca pelo estado de menor energia, tanto das moléculas isoladas, quanto dos aglomerados. Como visto na caracterização estrutural, a geometria das moléculas muda quando na presença de outras e, portanto, a energia fundamental também.

A energia de ligação ΔE , de um aglomerado, é escrita como a diferença entre a energia mínima do aglomerado e a soma das energias mínimas de seus componentes. Para os aglomerados binários, ΔE é escrito como:

$$\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (3.1)$$

onde E_{AB} representa a energia mínima do aglomerado, E_A a energia mínima da molécula A e E_B a energia mínima da molécula B.

Para aglomerados ternários, a energia de ligação pode ser escrita, de forma análoga, como:

$$\Delta E = E_{ABC} - (E_A + E_B + E_C) \quad (3.2)$$

Nas tabelas 3.3 e 3.4 encontram-se os valores dos parâmetros energéticos calculados, sendo eles a energia de ligação (ΔE), energia de ligação com correção de ponto zero ($\Delta E + ZPE$), energia livre de Gibbs (ΔG) e a entalpia (ΔH), usando as relações mostradas em eq.3.1 e eq.3.2.

Tabela 3.3 - Energia de ligação pra MSA. Onde N representa o número de ligações de hidrogênio.

Parâmetros (kcal/mol)	MSA+NH ₃	MSA+H ₂ SO ₄	MSA+NH ₃ +H ₂ SO ₄
ΔE	-15.44	-16.64	-43.24
$\Delta E/N$	-15.44	-8.32	-10.81
$\Delta E + ZPE$	-13.15	-15.27	-38.44
$(\Delta E + ZPE)/N$	-13.15	-7.64	-9.61
ΔG	-3.83	-4.32	-16.39
ΔH	-13.92	-15.45	-39.82

Tabela 3.4 - Energia de ligação para MSIA. Onde N representa o número de ligações de hidrogênio.

Parâmetros (kcal/mol)	MSIA+NH ₃	MSIA+H ₂ SO ₄	MSIA+NH ₃ +H ₂ SO ₄
ΔE	-12.58	-19.69	-23.57
$\Delta E/N$	-12.58	-9.85	-7.86
$\Delta E + ZPE$	-10.19	-18.35	-21.11
$(\Delta E + ZPE)/N$	-10.19	-9.17	-7.04
ΔG	-0.91	-7.11	-1.74
ΔH	-10.83	-18.58	-21.24

Com base nesses resultados é possível fazer a análise energética do sistemas estudados e podemos determinar quais são os aglomerados mais estáveis energeticamente. Os valores mais negativos na energia de ligação são aqueles com ligação mais forte. Isso os torna mais estáveis, já que necessitam de maior quantidade de energia para romper a ligação.

Na tabela 3.3 temos os valores de energia dos aglomerados formados por MSA. Quando comparamos os aglomerados binários vemos que o $MSA + H_2SO_4$ possui energia de ligação um pouco maior que a do $MSA + NH_3$. Isso nos levaria a crer que esse é o sistema mais estável. Entretanto, o aglomerado $MSA + NH_3$ possui apenas uma ligação de hidrogênio e o $MSA + H_2SO_4$ possui duas. Levando em conta a energia de ligação por ligação de hidrogênio vemos que na verdade o sistema $MSA + NH_3$ é o mais estável, pois sua energia de ligação é quase o dobro quando comparada à energia de ligação do aglomerado $MSA + H_2SO_4$. O parâmetro ΔG se refere à espontaneidade do processo de formação do aglomerado. Comparando os dois aglomerados binários vemos que a diferença é pequena, entretanto, a formação do aglomerado $MSA + H_2SO_4$ é mais provável.

Na tabela 3.4 encontram-se os valores de energia dos aglomerados formados por MSIA. Quando comparamos os aglomerados binários, observamos um comportamento

semelhante ao observado nos aglomerados formados por MSA. Observamos um grande aumento na energia de ligação quando na presença de H_2SO_4 , em relação à presença de NH_3 . Da mesma forma, o aglomerado $MSIA + NH_3$ possui uma única ligação de hidrogênio e o $MSIA + H_2SO_4$ possui duas ligações, portanto, a energia de ligação por ligação de hidrogênio se torna maior no sistema $MSIA + NH_3$, o que nos leva a crer que este seja o sistema mais estável. Quanto à naturalidade na formação desses aglomerados, vemos que existe uma grande diferença, fazendo com que a probabilidade de ocorrência do aglomerado $MSIA + H_2SO_4$, na atmosfera, seja maior que a de $MSIA + NH_3$.

Quando analisamos os aglomerados ternários, observamos uma diferença bastante grande tanto em relação à energia de ligação, quanto à variação da energia livre. A energia de ligação do aglomerado $MSA + NH_3 + H_2SO_4$ é quase o dobro da energia do sistema $MSIA + NH_3 + H_2SO_4$. Isso torna o aglomerado ternário $MSA + NH_3 + H_2SO_4$ mais estável, em comparação com $MSIA + NH_3 + H_2SO_4$ e é muito mais provável de ser encontrado na atmosfera.

3.3 Propriedades Elétricas

Quando os átomos se ligam para formar as moléculas, dependendo da diferença de eletronegatividade entre os átomos participantes da ligação, a distribuição de carga pela molécula pode ser simétrica ou assimétrica. Ocasionalmente ou não um efeito de polarização nessa molécula. A polaridade determina o quanto assimétrica é a distribuição de carga em uma molécula. Quando há polarização, a nuvem eletrônica é atraída para o átomo mais eletronegativo, ficando esse com carga parcial negativa e o átomo menos eletronegativo com carga parcial positiva, gerando então um dipolo elétrico. A medida de polaridade de um sistema é dada pelo momento de dipolo elétrico (μ).

Considerando uma distribuição discreta de cargas, o momento de dipolo elétrico pode ser escrito como a soma dos produtos entre as cargas q_i e suas respectivas posições \mathbf{x}_i .

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{x}_i \quad (3.3)$$

Em uma molécula, sua polaridade é determinada pela geometria molecular. Na tabela 3.5 a seguir encontram-se os valores das propriedades elétricas calculadas,

como momento dipolo, polarizabilidade, anisotropia de polarizabilidade e parâmetros de espalhamento de Rayleigh.

Tabela 3.5 - Valores de momento dipolo [$\mu(D)$], polarizabilidade [$\bar{\alpha}(u.a.)$], anisotropia de polarizabilidade [$(\Delta\alpha)^2(u.a.)$] e parâmetros de espalhamento de Rayleigh para luz normal e polarizada normal e perpendicularmente [$\Re(u.a.)$] em unidades atômicas.

	$\mu(D)$	$\bar{\alpha}$	$(\Delta\alpha)^2$	$\Re_n \times 10^3$	$\Re_{p\perp} \times 10^3$	$\Re_{p\parallel} \times 10^3$
<i>MSA</i>	3.73	43.3	5.9	84.44	84.40	0.04
<i>MSA + NH₃</i>	4.59	56.9	247.6	148.80	147.31	1.48
<i>MSA + H₂SO₄</i>	2.63	79.9	705.3	296.33	292.10	4.23
<i>MSA + NH₃ + H₂SO₄</i>	2.81	93.6	765.1	403.85	399.26	4.59
<i>MSIA</i>	2.89	42.3	94.6	81.64	81.07	0.57
<i>MSIA + NH₃</i>	2.51	55.6	133.4	141.01	140.21	0.80
<i>MSIA + H₂SO₄</i>	5.04	77,1	320.5	271.53	269.60	1.92
<i>MSIA + NH₃ + H₂SO₄</i>	4.52	90.9	451.0	377.74	375.04	2.70

Para as moléculas isoladas, vemos que existe uma diferença de 0.85 D entre os seus momentos de dipolo, sendo que o da molécula MSA é maior. Quando adicionamos uma molécula de NH_3 percebemos um comportamento diferente entre os dois aglomerados. Quando adicionamos NH_3 à MSA observamos um aumento em seu momento de dipolo de 0.86 D enquanto que com MSIA, observamos uma diminuição do momento de dipolo de 0.38 D. Quando adicionamos H_2SO_4 , observamos uma diminuição no momento de dipolo de 1.10 D com MSA e um aumento de 2.15 D com MSIA. Nos aglomerados ternários, observamos mais uma vez um comportamento contrário entre MSA e MSIA. No aglomerado $MSA + NH_3 + H_2SO_4$ houve uma diminuição de 0.92 D no momento de dipolo e para o aglomerado $MSIA + NH_3 + H_2SO_4$ houve um aumento de 1.63 D. Portanto, os aglomerados de MSA e MSIA seguem um padrão diferente na variação do momento de dipolo.

A figura 3.5 mostra um gráfico apresentando os valores do momento de dipolo elétrico das moléculas individuais e dos aglomerados. Observamos assim o comportamento do momento de dipolo quando acrescentamos moléculas de NH_3 e H_2SO_4 à moléculas base do trabalho. Observamos que o comportamento de MSA e MSIA é inverso, quando um aumenta, o outro diminui e vice-versa.

Na tabela 3.5 também se encontram os valores de polarizabilidade média e anisotropia de polarizabilidade. A polarizabilidade é uma medida que indica o quão polarizável é uma molécula, ou seja, quanto a nuvem eletrônica se altera na presença

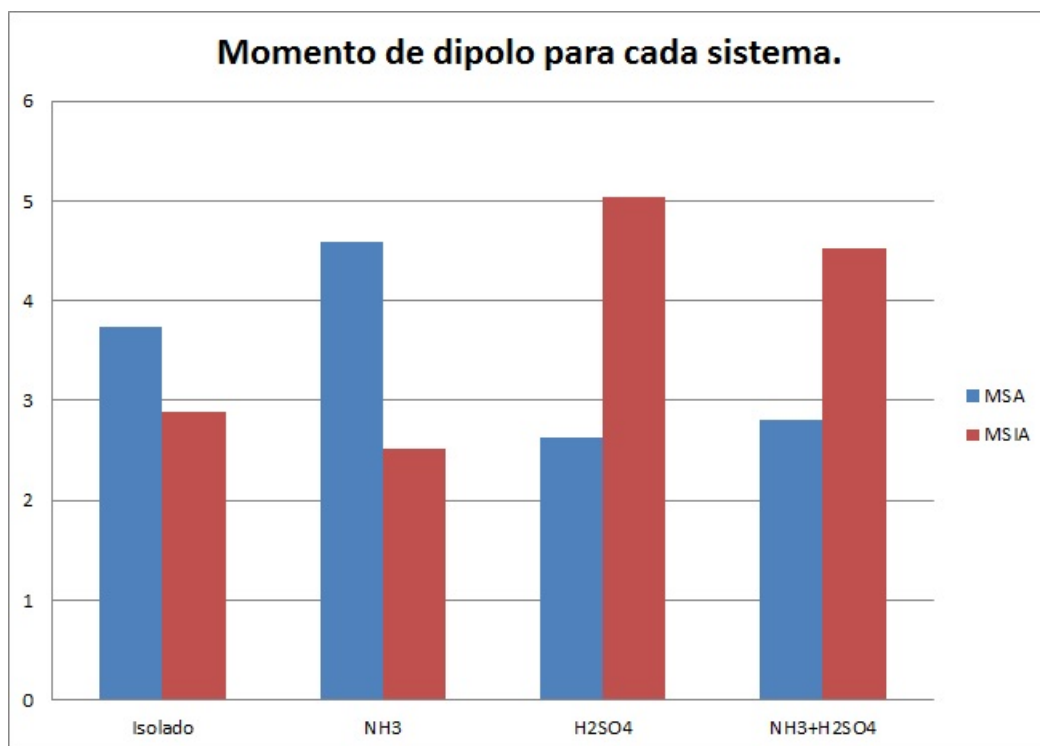


Figura 3.5 - Valores de momento de dipolo para os sistemas estudados, obtidos usando o modelo B3LYP/6-31++G(d,p).

de um campo externo para adquirir momento de dipolo. A polarizabilidade média e anisotropia de polarizabilidade podem ser escritas, a partir do tensor de polarizabilidade, como

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.4)$$

e

$$(\Delta\alpha)^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] + 3 [(\alpha_{xy})^2 + (\alpha_{xz})^2 + (\alpha_{yz})^2] \quad (3.5)$$

Na tabela 3.5 temos os valores de polarizabilidade média para todos os sistemas. Observamos, dessa vez, um comportamento bastante semelhante entre os sistemas de MSA e MSIA. Em ambos os casos vemos que a polarizabilidade cresce à medida que acrescentamos NH_3 e H_2SO_4 ao aglomerado.

Com os dados da tabela 3.5 montamos o gráfico da figura 3.6, onde vemos que a polarizabilidade média para os sistemas de MSA e MSIA são bastante próximos e possuem um comportamento semelhante. Em todos os casos a polarizabilidade cresce

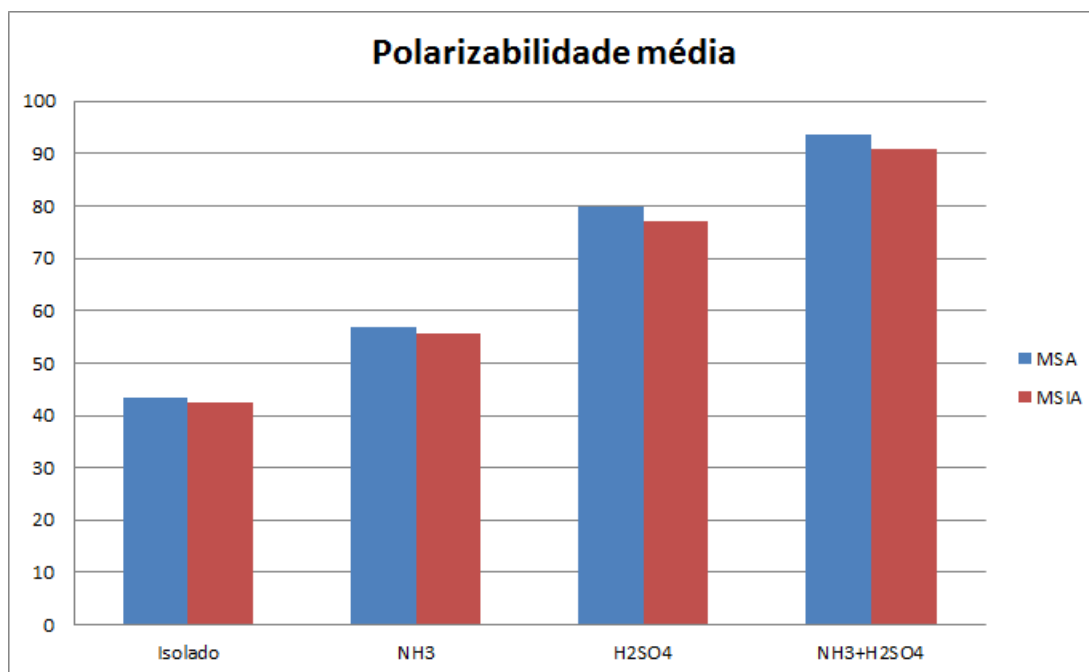


Figura 3.6 - Variação da polarizabilidade média nos sistemas estudados.

quase na mesma proporção para MSA e MSIA.

A anisotropia de polarizabilidade está relacionada a como a molécula se polariza nas direções x , y e z . Em outras palavras, é uma propriedade relacionada com a simetria da molécula. Para uma molécula simétrica, espera-se uma anisotropia de polarizabilidade nula.

Como visto na tabela 3.5, nenhum dos sistemas possui anisotropia igual a zero. A molécula com anisotropia de polarizabilidade mais baixa é a MSA, cujo valor é de 5.9 u.a.. Isso já era de se esperar por sua estrutura inicial. A molécula de MSA possui três oxigênios, sendo um deles de um grupo OH o que a torna mais simétrica do que a MSIA que possui apenas dois oxigênio, sendo um deles pertencente a um grupo OH . No gráfico da figura 3.7 observamos o aumento da anisotropia quando passamos das moléculas isoladas para os aglomerados binário e ternário. Comparando MSA com MSIA, vemos que isoladamente a anisotropia de MSA é muito menor em comparação com a de MSIA, entretanto observamos que quando na presença de outras moléculas, nos sistemas binário e ternário, a situação muda e os sistemas compostos por MSA passam a ter maior anisotropia.

Os parâmetros de espalhamento de Rayleigh se referem à capacidade de espalhamento de radiação pelas moléculas. Na tabela 3.5 observamos os parâmetros de

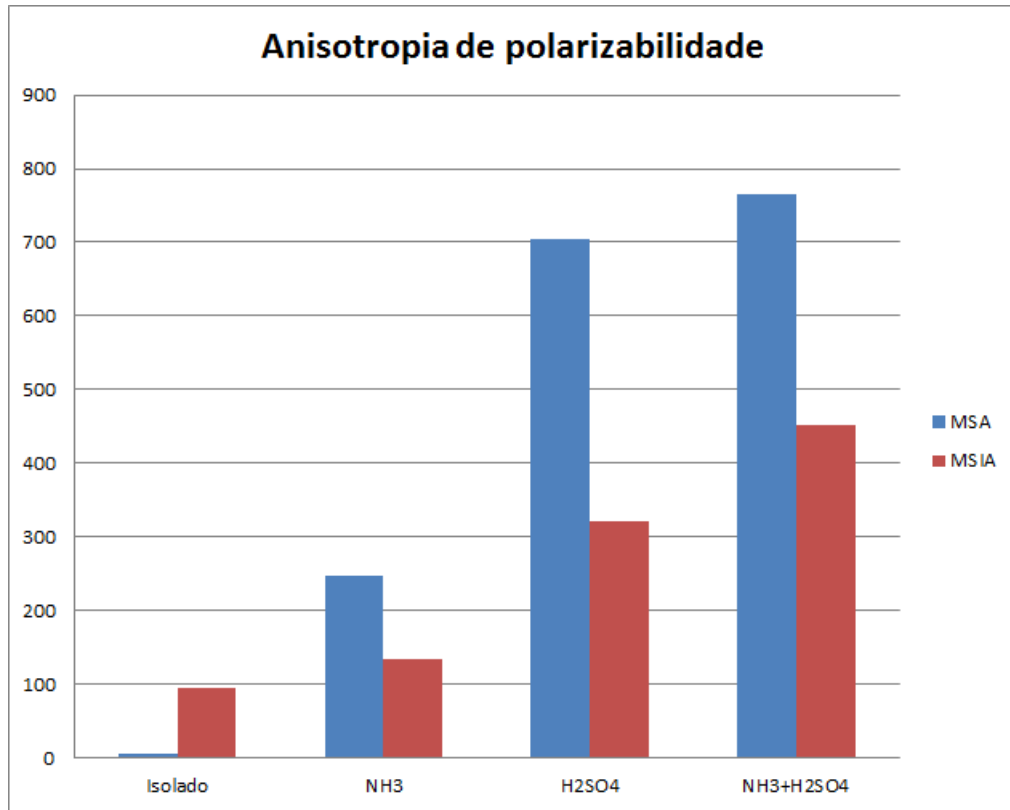


Figura 3.7 - Anisotropia de polarizabilidade média nos sistemas estudados.

espalhamento \mathfrak{R}_n , $\mathfrak{R}_{p\perp}$ e $\mathfrak{R}_{p\parallel}$ que representam, respectivamente, os parâmetros de espalhamento de luz normal, polarizada perpendicularmente e polarizada paralelamente. Dos valores da tabela observamos um crescente aumento nos valores dos parâmetros de espalhamento. Para espalhamento de luz normal e polarizada perpendicularmente vemos que tanto nos sistemas de MSA, quanto de MSIA, os valores do parâmetro de espalhamento são bem próximos e crescem na mesma proporção. Para o espalhamento de luz polarizada paralelamente, notamos um crescente aumento no parâmetro de espalhamento, não na mesma proporção, quando aumentamos o tamanho do sistema para os aglomerados de MSA e MSIA.

Os parâmetros de espalhamento podem ser obtidos, através da polarizabilidade média e da anisotropia de polarizabilidade, a partir das seguintes relações:

$$\mathfrak{R}_n = 45\bar{\alpha}^2 + 13\Delta\alpha^2; \mathfrak{R}_{p\perp} = 45\bar{\alpha}^2 + 7\Delta\alpha^2; \mathfrak{R}_{p\parallel} = 6\Delta\alpha^2$$

O gráfico da figura 3.8 mostra o crescimento no parâmetro de espalhamento para luz normal, e observamos como o aumento desse valor segue bastante próximo tanto

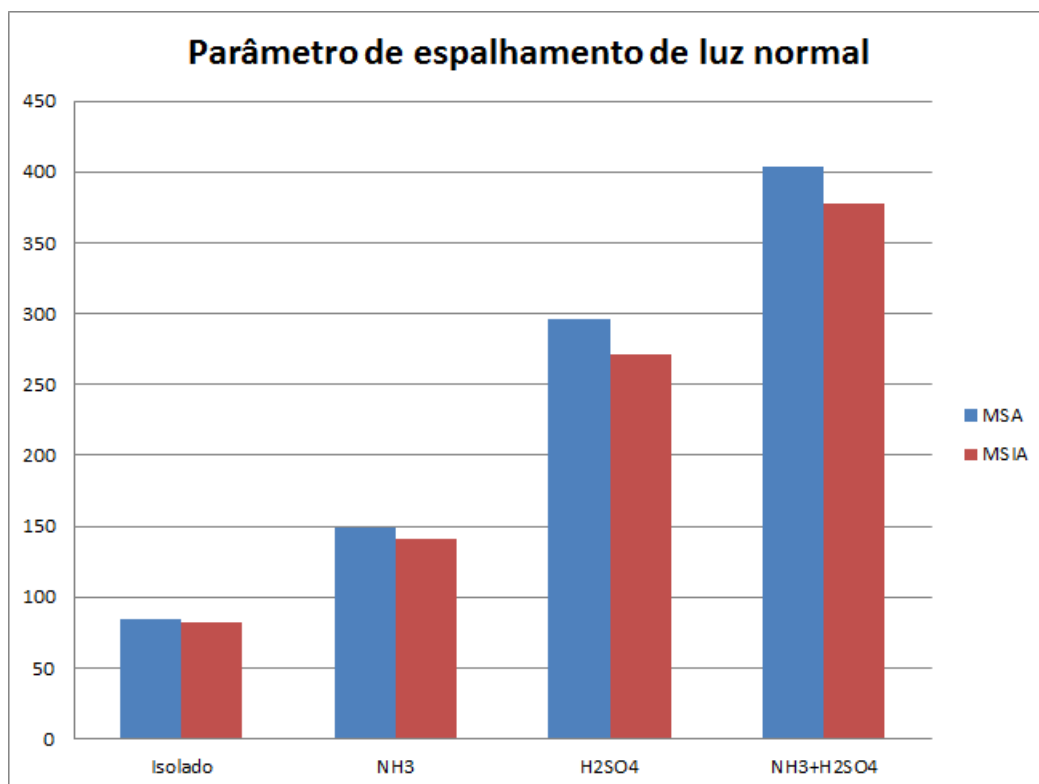


Figura 3.8 - Parâmetro de espalhamento de Rayleigh para luz normal.

para os aglomerados formados por MSA, quanto por MSIA. Isso indica que existe um aumento na eficiência de espalhamento de luz dos aglomerados em relação às moléculas isoladas. O aumento no espalhamento de luz representa uma diminuição na visibilidade atmosférica, um dos efeitos causados pela presença de aerossóis.

3.4 Caracterização Espectroscópica: Espectro Infravermelho

Nessa seção discutiremos a espectroscopia vibracional das moléculas isoladas e dos aglomerados, uma vez que o espectro infravermelho (IV) está amplamente ligada à física atmosférica por se tratar de uma propriedade que descreve a interação das moléculas com a radiação.

A molécula MSA, tendo 9 átomos, possui $3N - 6$ modos de vibração, ou seja, 21 modos normais de vibração ativos na região do infravermelho. A molécula de MSIA, por outro lado, contém 8 átomos e possui 18 modos vibracionais. De acordo com nosso cálculo, usando o modelo $B3LYP/6 - 31 + +G(d, p)$, em ambos os casos o espectro

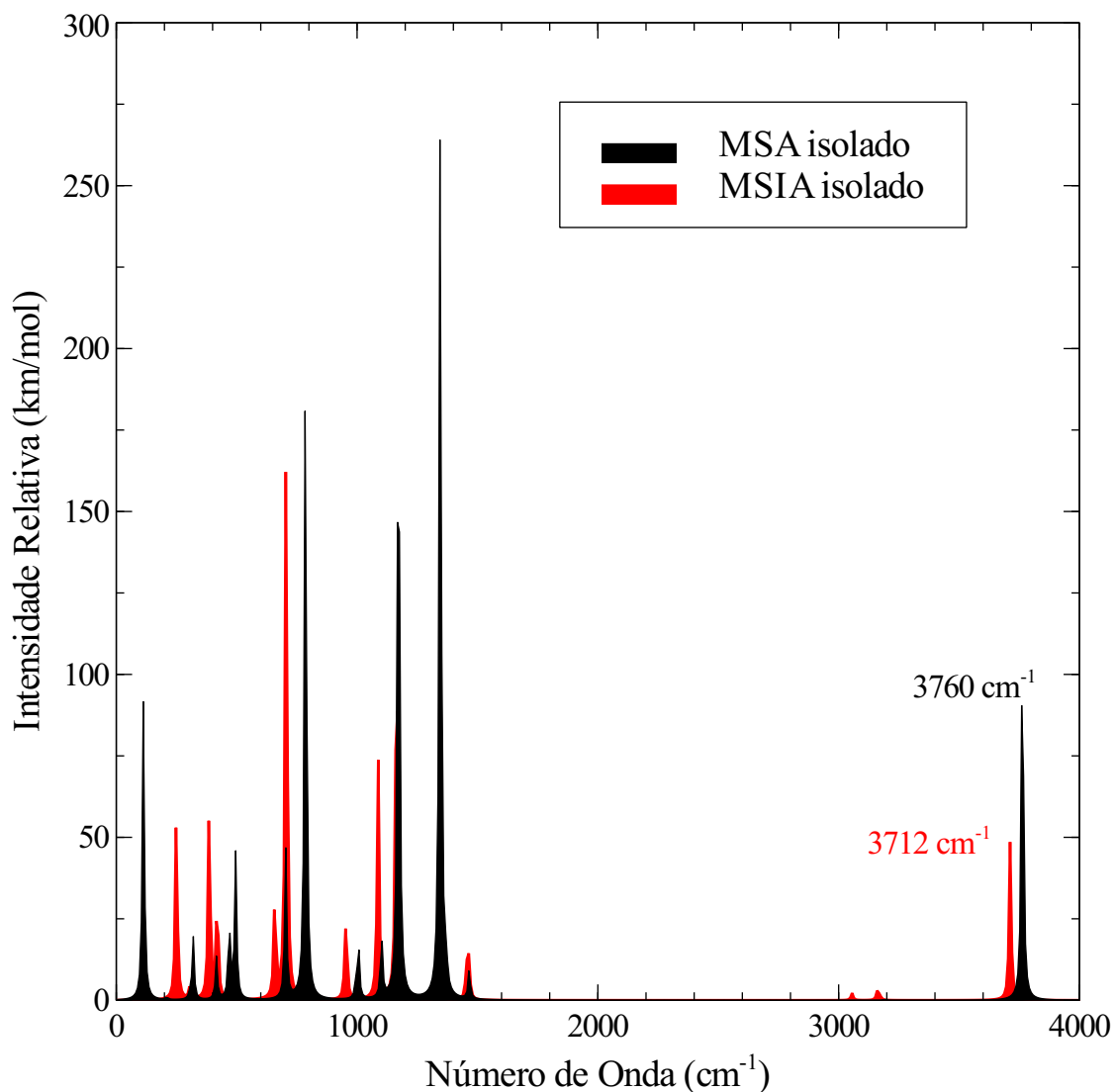


Figura 3.9 - Espectro de infravermelho das moléculas de MSA e MSIA isoladas

IV se divide em duas regiões, onde a primeira contém a maioria das vibrações e se localiza na faixa de 0 a 1500 cm^{-1} e a segunda se estende de aproximadamente 3000 a 3800 cm^{-1} , conforme a figura 3.9. Ambas possuem um aspecto muito similar, embora as frequências vibracionais de absorção da molécula MSIA sejam, em geral, menores que da MSA.

Nas tabelas 3.6 e 3.7 encontram-se comparações dos modos de vibração e seus valores de frequência calculados no presente trabalho com valores encontrados na literatura [22, 26]. Foram selecionados os modos de vibração com maior intensidade (acima de 40 km/mol). Os valores obtidos nesse trabalho estão, em geral, razoavelmente próximos dos obtidos por *Carvalho et. al* e *Givan et. al*, que usaram bases diferentes para realização dos cálculos, CCSD(T)-CBS e B3LYP/aug-cc-pVTZ, respectivamente. Porém,

a diferença nos valores de frequência obtidos pelo modelo B3LYP/6-31++G(d,p) e pelo modelo B3LYP/aug-cc-pVTZ é extremamente pequena.

Tabela 3.6 - Modos vibracionais de MSIA de maior intensidade comparados com os obtidos por *Carvalho et. al* [22].

Modo vibracional	Intensidade (km/mol)	Frequência (cm^{-1})	Carvalho et. al (cm^{-1})
$O - H$ wag (plano xy)	57.3	242	254
$O - H$ wag + deform. $C - S = O$	61.8	379	411
Estr. $S - O$	178.3	699	707
$O - H$ wag (plano yz)	73.8	1082	949
$O - H$ wag + estr. $S = O$	135.0	1158	1137
Estr. $O - H$	48.9	3712	3728

Tabela 3.7 - Modos vibracionais de MSA de maior intensidade comparados com os obtidos por *Carvalho et. al* [22] e *Givan et. al* [26].

Modo vibracional	Frequência (cm^{-1})	Carvalho et. al (cm^{-1})	Experimental (cm^{-1})	Givan et. al (cm^{-1})
$O - H$ wag	105	211	–	190 (192)
SO_2 tesoura + estr. $C - S$	489	502	497	475 (499)
Estr. $C - S$	697	771	746	708 (746)
Estr. $S - O$	780	854	832	793 (833)
$O - H$ wag + estr. $S = O$	1166	1143	1118	1121 (1119)
Estr. assim. SO_2 + $O - H$ wag	1340	1456	1393	1370 (1394)
Estr. $O - H$	3763	3802	3579	3761 (3579)

No caso da MSA existem dezessete modos, com intensidade variadas, na primeira região do espectro. Onde o valor máximo de intensidade é 286.1 km/mol para absorção em 1340 cm^{-1} , que corresponde a um modo de estiramento assimétrico do SO_2 + balanço do grupo OH e o mínimo é de 0.06 km/mol para absorção em 3082 cm^{-1} , que corresponde a um estiramento simétrico de CH_3 . No caso da MSIA existem quatorze modos, com intensidades variadas, na primeira região do espectro. Sendo que valor de maior intensidade de absorção é de 178.4 km/mol em 699.0 cm^{-1} e o menor valor é de

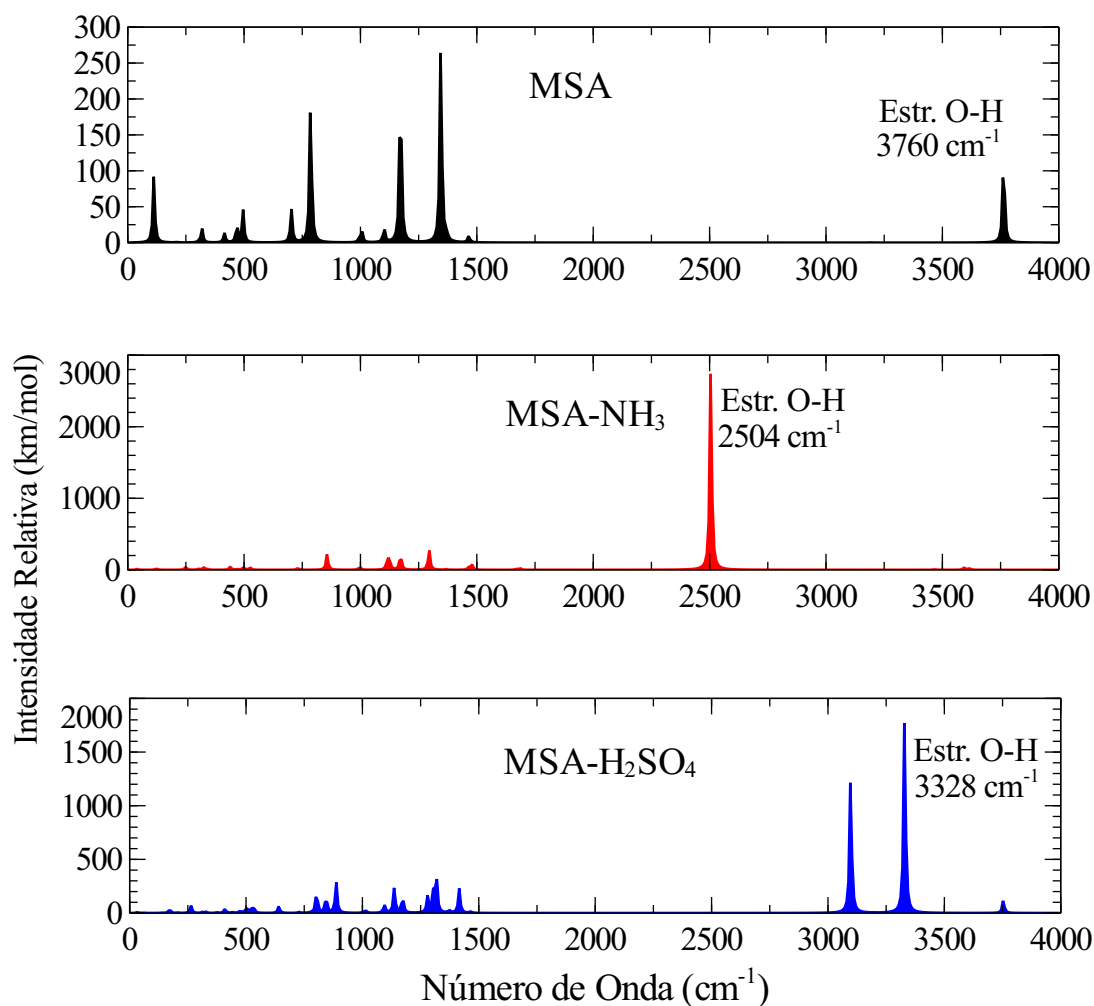
0.11 km/mol em 199.2 cm^{-1} . Por esse motivo alguns modos de vibração não aparecem na figura, já que a intensidade de alguns picos é muito pequena em comparação com os maiores valores.

Os dois picos observados em 3712 cm^{-1} e 3760 cm^{-1} , vistos na figura 3.9, correspondem a um estiramento do grupo OH presentes nas moléculas de MSIA e MSA respectivamente. Observamos um leve deslocamento para o vermelho em relação ao comprimento de onda de absorção da molécula MSIA e que sua intensidade é menor se comparada à MSA.

A seguir, descrevemos o efeito da formação de ligação de hidrogênio nos aglomerados binários $MSA/MSIA \cdots NH_3$ e $MSA/MSIA \cdots H_2SO_4$, nessa parte focaremos nossa atenção no movimento vibracional do grupo OH , pois ele é o principal participante nas ligações de hidrogênio.

A figura a 3.10, a seguir, mostra os espectros de absorção no infravermelho para sistemas moleculares formados por MSA. Nessa figura podemos observar uma mudança drástica no comportamento de absorção da molécula MSA quando na presença de NH_3 e H_2SO_4 . Primeiramente na intensidade de absorção que aumenta drasticamente, onde o pico de maior intensidade era de 264.1 km/mol em 1344.0 cm^{-1} , passa a ser de 2739.5 km/mol em 2504.0 cm^{-1} quando na presença de NH_3 e de 1770.8 km/mol em 3328.0 cm^{-1} quando na presença de H_2SO_4 . Outra mudança é a posição e intensidade do pico de absorção referente ao estiramento OH . Quando a molécula está isolada temos um pico em 3760 cm^{-1} , quando acrescentamos a molécula de NH_3 temos um deslocamento para o vermelho correspondente a 1256 cm^{-1} e uma grande variação em sua intensidade. O mesmo vale para o sistema $MSA + H_2SO_4$, onde o deslocamento equivale a 432 cm^{-1} . Isso é devido aos efeitos da formação de ligação de hidrogênio com o grupo OH da molécula MSA. A maior mudança observada foi no estiramento OH do aglomerado $MSA + NH_3$, onde a intensidade de absorção é maior, o que o torna o sistema mais estável, considerando que sua ligação de hidrogênio é mais forte em comparação com $MSA + H_2SO_4$.

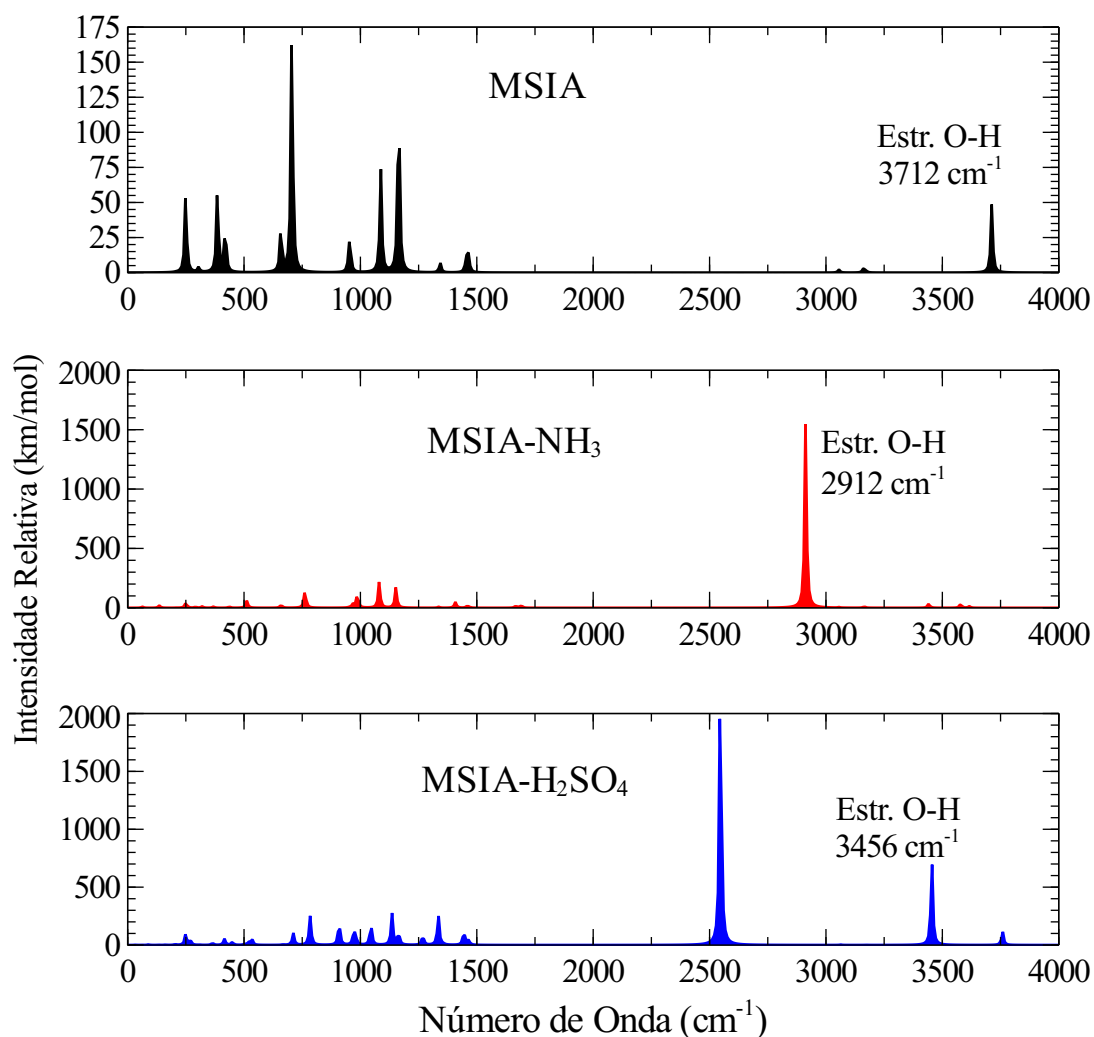
A figura 3.11, analogamente à figura anterior, mostra os espectros de absorção no infravermelho para os sistemas formados por MSIA. Nessa figura, observamos mais uma vez uma grande mudança no espectro de absorção quando comparamos MSIA isolada e quando na presença de NH_3 e H_2SO_4 . O pico de maior intensidade era de



*Estr. O-H=Estiramento O-H da MSA

Figura 3.10 - Espectros de absorção infravermelho para os sistemas formados por MSA.

162.1 km/mol em 704.0 cm^{-1} , enquanto que quando na presença de NH_3 passou a ser de 1545.8 km/mol em 2912 cm^{-1} e na presença de H_2SO_4 passou a ser de 1954.0 km/mol em 2544.0 cm^{-1} . Outra mudança se refere ao pico de absorção associado ao estiramento OH . Quando temos a molécula isolada, o pico se encontra em 3712 cm^{-1} , ao acrescentar-se NH_3 , o pico se desloca de 800 cm^{-1} e na presença de H_2SO_4 ele sofre um deslocamento de 256 cm^{-1} em relação à posição inicial. Isso é causado, mais uma vez, pela formação de ligação de hidrogênio entre o grupo OH da MSIA com o átomo de nitrogênio da amônia e com um oxigênio do ácido sulfúrico. Novamente, a mudança mais acentuada no pico de absorção referente ao estiramento OH foi quando na presença de NH_3 , onde a intensidade de absorção se torna maior, significando uma ligação de hidrogênio mais intensa e um sistema mais estável.



*Estr. O-H=Estiramento O-H da MSIA

Figura 3.11 - Espectros de absorção infravermelho para os sistemas formados por MSIA.

Na figura 3.12 temos uma comparação do espectro de absorção dos aglomerados binários. Em 2504 cm^{-1} observamos um pico referente ao estiramento OH da MSA e em 2912 cm^{-1} um pico referente ao estiramento OH da MSIA. Em ambos os casos, temos a formação de apenas uma ligação de hidrogênio e os grupos OH participam dessa ligação. No sistema $MSA + NH_3$ temos um pico bem mais intenso que o do sistema $MSIA + NH_3$, indicando uma ligação de hidrogênio mais forte nesse sistema. Isso nos leva a crer que o sistema $MSA + NH_3$ seja mais estável em comparação com $MSIA + NH_3$. Na presença de H_2SO_4 , o espectro de absorção dos dois sistemas é bastante diferente. Observa-se seis picos à direita do espectro (a partir de 2000 cm^{-1}), todos eles são devidos ao estiramento de um grupo OH , entretanto, os picos em 3328 cm^{-1} e 3456 cm^{-1} , devem-se ao estiramento do grupo OH das moléculas MSA e MSIA que participam da ligação de

hidrogênio. Em ambos os casos temos uma maior estabilidade no aglomerado de MSA.

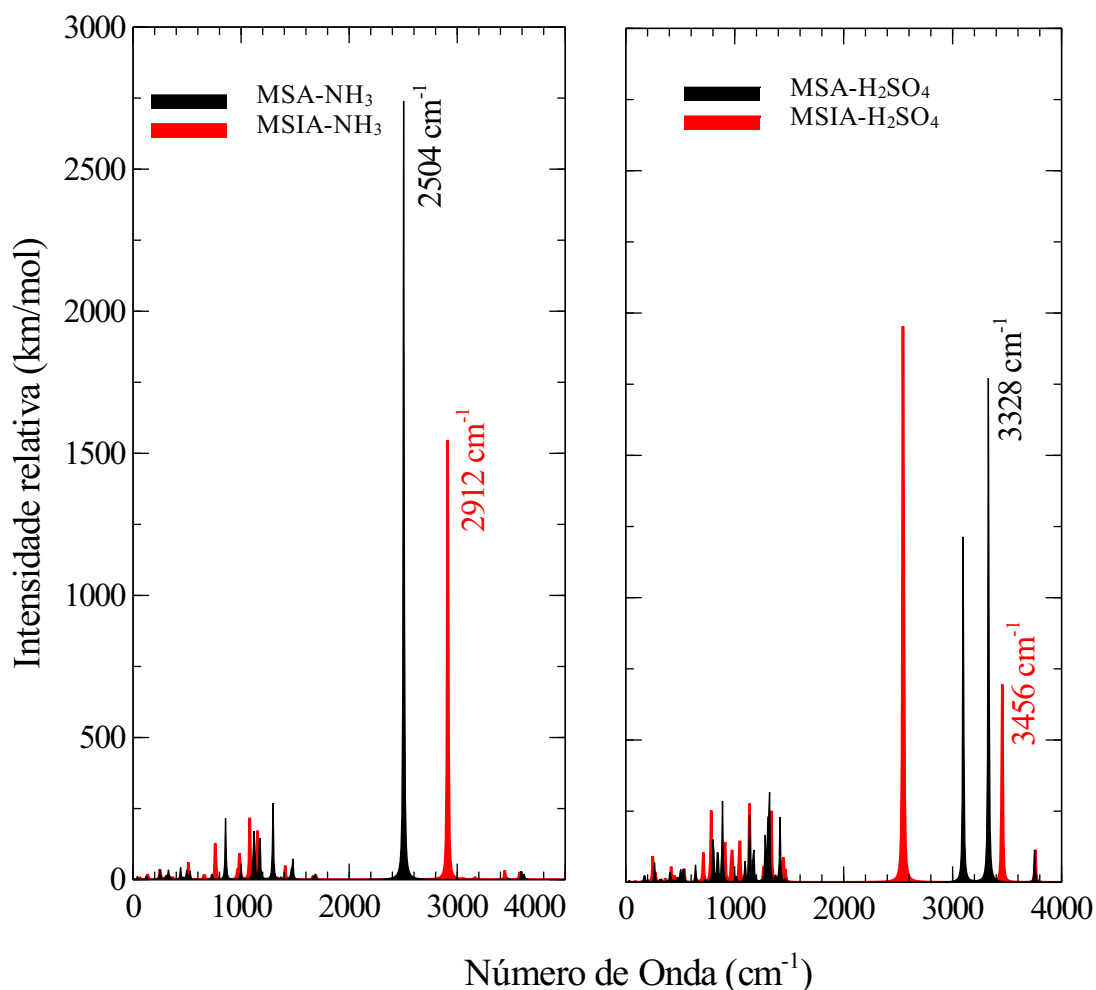


Figura 3.12 - Comparação do espectro de absorção infravermelho dos aglomerados binários.

As figuras 3.13 e 3.14 representam os espectros de absorção de todos os sistemas estudados para MSA e MSIA, respectivamente. Neles podemos comparar os espectros e observar a mudança no espectro de absorção causada pela formação de ligação de hidrogênio nos aglomerados. Em cada um dos gráficos a seguir temos seis picos de absorção referentes aos aglomerados ternários (curva verde).

No aglomerado $MSA + NH_3 + H_2SO_4$ temos que cada pico corresponde a um modo de vibração dessa molécula e estão representados por (fig.3.13):

- 1 - Estiramento OH de MSA.

- 2 - Estiramento assimétrico de dois grupos OH do ácido sulfúrico e estiramento de um NH da amônia.
- 3 - Estiramento de um grupo OH do ácido sulfúrico e estiramento de um NH da amônia.
- 4 - Estiramento simétrico de dois grupos OH do do ácido sulfúrico e estiramento de um NH da amônia.
- 5 - Estiramento simétrico de NH_2 da amônia.
- 6 - Estiramento assimétrico de NH_2 da amônia.

No aglomerado $MSIA + NH_3 + H_2SO_4$ temos que cada pico corresponde a um modo de vibração dessa molécula e estão representados por (fig.3.14):

- 1 - Estiramento OH do ácido sulfúrico, que aponta para o NH_3 .
- 2 - Estiramento de um NH da amônia, que aponta para a MSIA.
- 3 - Estiramento de um grupo OH de MSIA, que aponta para o H_2SO_4 .
- 4 - Estiramento simétrico de NH_2 da amônia.
- 5 - Estiramento assimétrico de NH_2 da amônia.
- 6 - Estiramento OH do ácido sulfúrico, que aponta para fora.

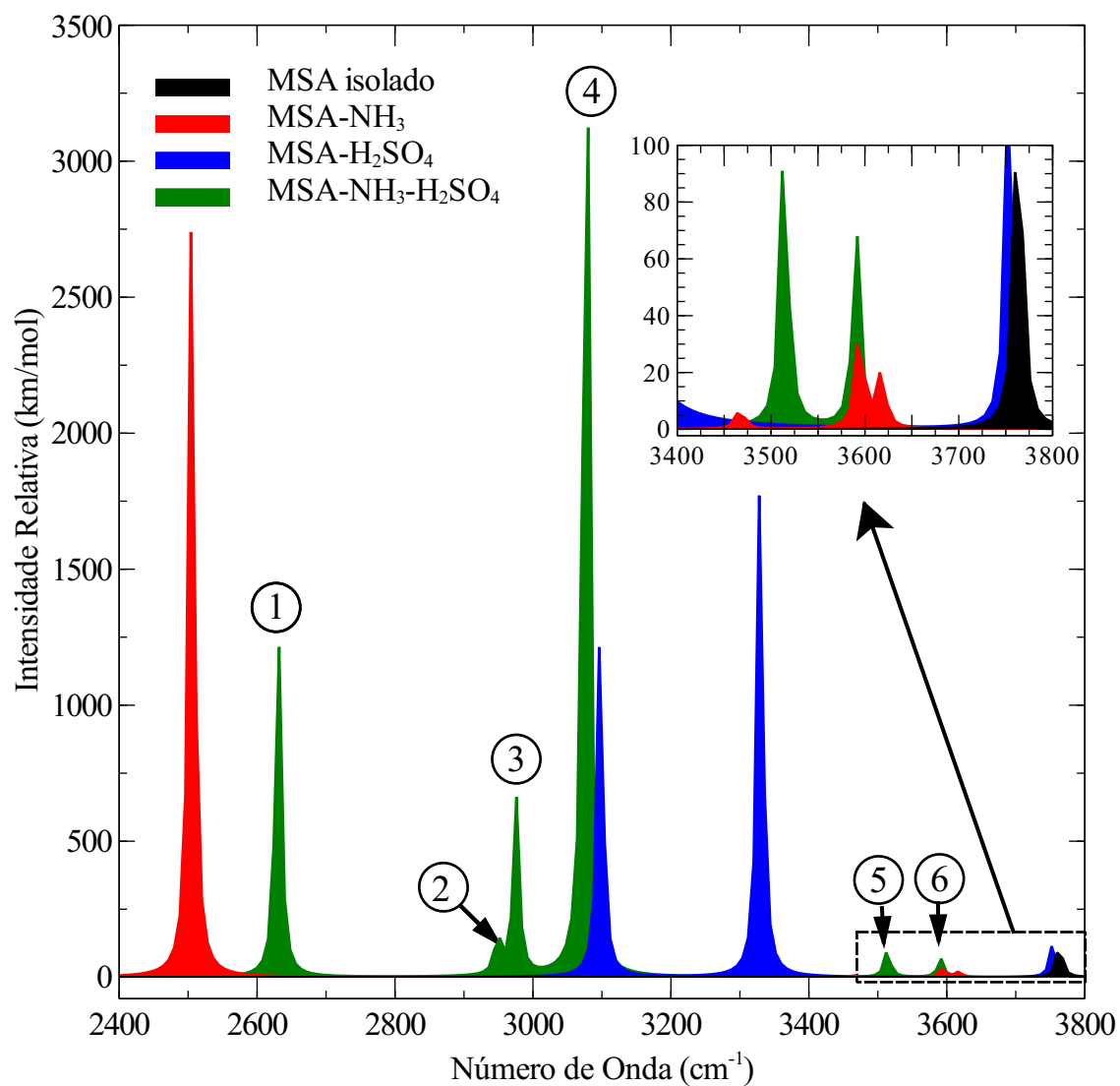


Figura 3.13 - Espectro de absorção infravermelho de todos os sistemas de MSA.

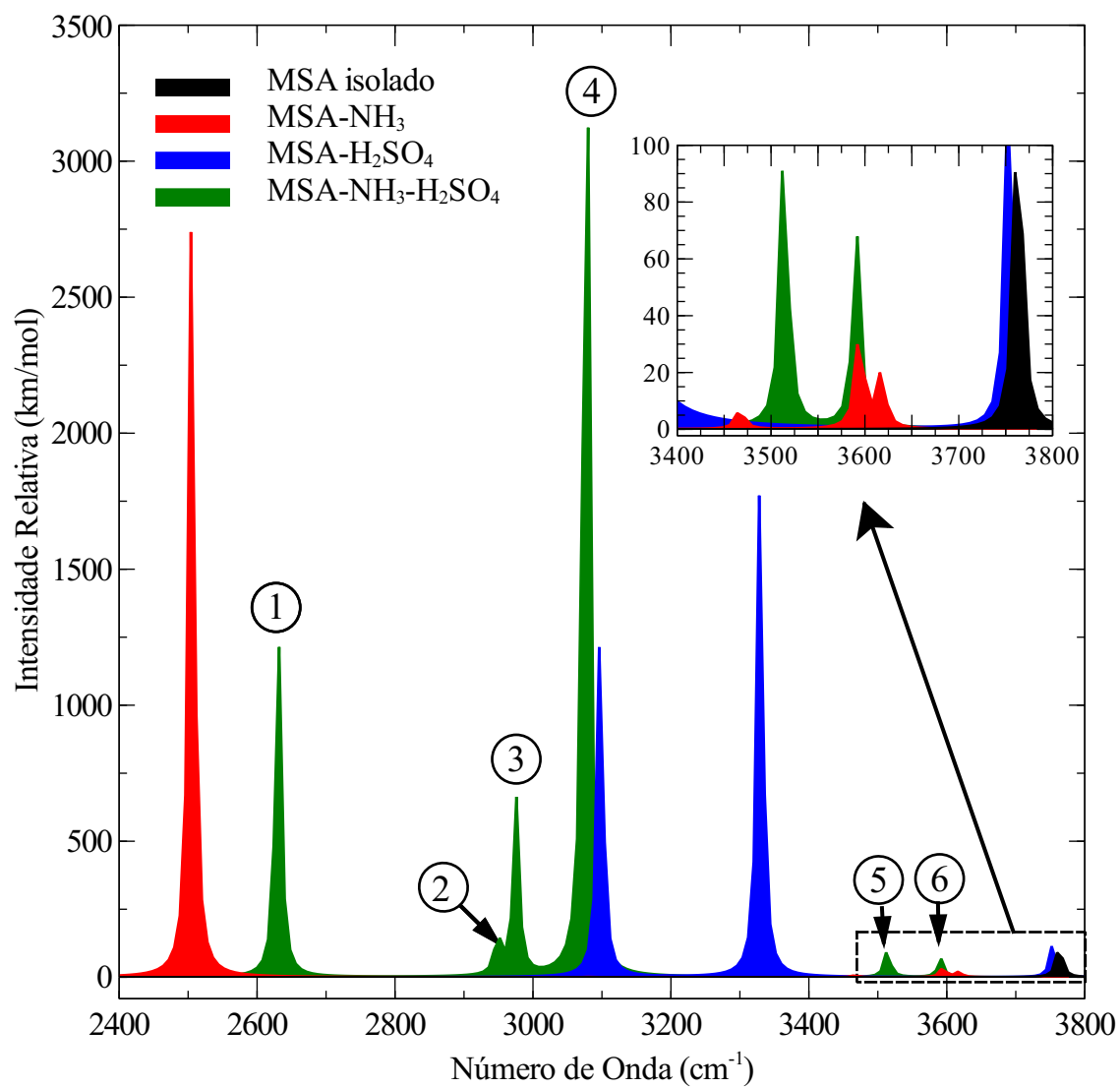


Figura 3.14 - Espectro de absorção infravermelho de todos os sistemas de MSIA.

Considerações Finais

Pretendíamos mostrar, através desse trabalho, o comportamento das moléculas dos ácidos metanosulfônico e metanofulsínico quando na presença de moléculas conhecidas como precursores de nucleação atmosférica, são elas: amônia, ácido sulfúrico e água. Procuramos analisar quais são as implicações atmosféricas dos sistemas formados pelos aglomerados dessas moléculas. Portanto, fizemos uma análise das propriedades das moléculas de MSA e MSIA, quando elas estão isoladas, sem a influência externa, e também quando na presença de outras moléculas. Dividimos a análise da seguinte maneira: análise estrutural, energética, elétrica e vibracional.

A análise das estruturas moleculares mostrou que temos uma variação significativa nas estruturas das moléculas MSA e MSIA em aglomerado em relação a quando estão isoladas. Essas mudanças são bem observadas nos comprimentos de ligação dos grupos $S = O$ e $O - H$ das moléculas MSA e MSIA, onde chegamos a observar uma variação de 0.63 Å no comprimento de ligação do grupo $O - H$ da molécula MSA quando na presença de duas outras moléculas (NH_3 e H_2SO_4) e uma variação de 7.7° no ângulo formado entre os átomos 3 – 1 – 5 do aglomerado ternário de MSA. Além disso, temos a formação de ligações de hidrogênio quando acrescentamos moléculas aos sistemas. Quando ambas moléculas se encontram na presença de NH_3 , temos a formação de uma única ligação de hidrogênio, na presença de H_2SO_4 temos a formação de duas ligações e nos aglomerados ternários temos uma diferença nesse número. No aglomerado $MSIA - NH_3 - H_2SO_4$ temos a formação de três ligações enquanto que no $MSA - NH_3 - H_2SO_4$ temos a formação de quatro ligações.

As ligações de hidrogênio formadas podem nos dar informação acerca da estabilidade dos sistemas. Dos valores obtidos vemos que a ligação de hidrogênio de menor comprimento se encontra no aglomerado ternário $MSA - NH_3 - H_2SO_4$, onde a ligação tem comprimento de 1.07 Å, isso indica uma ligação de hidrogênio forte. Entre os aglo-

merados binários $MSA-NH_3$ e $MSIA-NH_3$ podemos dizer, através do comprimento das ligações de hidrogênio que o sistema mais estável deve ser $MSA-NH_3$.

Na análise energética, comparando os valores de energia de ligação por ligação de hidrogênio, vemos que entre os aglomerados binários o mais estável, energeticamente, é o sistema $MSA-NH_3$, como esperado na caracterização estrutural. Mesmo que os aglomerados formados com H_2SO_4 possuam energia de ligação maior, o que faz com que seja mais estáveis, o número de ligações de hidrogênio formadas é maior, fazendo com que suas ligações sejam mais fáceis de serem rompidas. Nos aglomerados ternários observamos que $MSA-NH_3-H_2SO_4$ possui maior energia de ligação por ligação de hidrogênio, o que o torna o sistema mais estável entre os aglomerado ternários.

Quanto às propriedades elétricas observamos um comportamento inverso no momento de dipolo elétrico dos sistemas de MSA e $MSIA$. À medida que um aumenta, o outro diminui. Para a polarizabilidade média, observamos um comportamento bastante parecido. O valor de polarizabilidade das moléculas isoladas são bastante próximos e conforme acrescentamos outras moléculas ao sistema, observamos um aumento crescente na polarizabilidade, até um valor máximo nos aglomerados ternários. Da anisotropia de polarizabilidade percebemos que a molécula com maior simetria é a MSA , como era de esperar pela caracterização estrutural, e os valores de anisotropia crescem com o aumento do sistema.

Os parâmetros de espalhamento de Rayleigh, para luz normal e perpendicularmente polarizada, das moléculas MSA e $MSIA$ isoladas são bastante próximos e possuem um comportamento bastante parecido. Conforme o aumento dos aglomerados, os parâmetros de espalhamento aumentam, o que significa um aumento em sua capacidade de espalhar radiação. Isso possui grande relevância atmosférica por ser uma das grandes características dos aerossóis, espalhar radiação solar e alterar a visibilidade atmosférica.

Os espectros de infravermelho mostram uma grande mudança no espectro de absorção das moléculas quando isoladas e na presença de NH_3 e H_2SO_4 . Através dos gráficos de absorção no infravermelho observamos um grande aumento na intensidade de absorção devido à formação de ligação de hidrogênio tanto nos aglomerados binários, quanto ternários. Analisando os picos de absorção dos aglomerados binários devido ao estiramento $O-H$, percebemos que o aglomerado $MSA-NH_3$ é o mais estável, como já

dito anteriormente, devido à maior intensidade nos picos referente ao estiramento do grupo $O - H$ de MSA e MSIA que participa da ligação. Isso representa uma maior intensidade na ligação de hidrogênio, o que o torna um sistema mais estável.

Nos aglomerados ternários observamos nos dois casos que existem seis picos no intervalo de 2400 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} , todos relacionados a estiramentos de grupos $O - H$ ou $N - H$. Isso faz com que ambos sistemas sejam bastante ativos nessa região do infravermelho, tornando esses aglomerados bastante relevantes do ponto de vista atmosférico, não apenas como aerossóis, mas talvez como partículas de efeito estufa devido à alta absorção no infravermelho.

Os resultados obtidos nos mostram que a molécula de MSA se mostrou mais suscetível à formação de aerossóis, pois sua interação com os precursores de nucleação atmosférica se mostraram consistentes com as características dos aerossóis atmosféricos.

Perspectivas Futuras

O foco desse trabalho foi analisar as propriedades com implicação atmosférica dos sistemas adotados utilizando o modelo $B3LYP/6-31++G(d,p)$. Embora este seja um modelo muito bom e amplamente usado em cálculos de DFT, a presença de enxofres nesses sistemas e a ausência de dados experimentais suficientes torna importante calcular as mesmas propriedades usando um outro conjunto de base, preferencialmente um que inclua correlação eletrônica de forma mais precisa. Pretendemos utilizar a base aug-cc-pVTZ para recalculas as propriedades e, para um estudo mais realista da formação de aerossóis, faz-se necessário a inserção de moléculas de água para analisar o efeito solvente com um número razoável de moléculas de água. Pretendemos continuar o trabalho e realizar simulações de dinâmica molecular para avaliar a afinidade desses sistemas com água e sua capacidade em condensar essas moléculas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] O. Boucher. *Atmospheric Aerosols: Properties and Climate Impacts*. Springer, 1st edition, 2015.
- [2] K. T. Valsaraj and R. R. Kommalapati. *Atmospheric Aerosols: Characterization, Chemistry, Modeling and Climate*. John Wiley & Sons, 1st edition, 1984.
- [3] C. Alves. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*, 28(5):859–870, 2005.
- [4] J. H. Kroll and Seinfeld J. H. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42:3593–3624, 2008.
- [5] A. Arana and P. Artaxo. Composição elementar do aerossol atmosférico na região central da bacia amazônica. *Química Nova*, 37(2):268–276, 2014.
- [6] Y-P Zhu, Y-R Liu, T. Huang, S. Jiang, K-M Xu, H. Wen, W-J Zhang, and W. Huang. Theoretical study of the hydration of atmospheric nucleation precursors with acetic acid. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118:7959–7974, 2014.
- [7] T. Pauliquevis, P. Artaxo, P. H. Oliveira, and M. Paixão. O papel das partículas de aerossol no funcionamento do ecossistema amazônico o papel das partículas de aerossol no funcionamento do ecossistema amazônico. *Ciência e Cultura*, 59(4):48–50, 2007.
- [8] R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu, and W. Xu. Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere. *Chemical Reviews*, 112:1957–2011, 2012.

- [9] R. Makkonen, A. Asmi, V-M Kerminen, M. Boy, A. Arneth, and M. Kulmala. Air pollution control and decreasing new particle formation lead to strong climate warming. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12:1515–1524, 2012.
- [10] R. Zhang, I. Suh, J. Zhao, D. Zhang, E. C. Fortner, X. Tie, L. T. Molina, and M. J. Molina. Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids. *Science*, 304:1487–1490, 2004.
- [11] A. B. Nadykto and F. Yu. Strong hydrogen bonding between atmospheric nucleation precursors and common organics. *Chemical Physics Letters*, 435:14–18, 2007.
- [12] J. Zhao, A. Khalizov, and R. Zhang. Hydrogen-bonding interaction in molecular complexes and clusters of aerosol nucleation precursors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(4):680–689, 2009.
- [13] R. Zhang. Getting to the critical nucleus of aerosol formation. *Science*, 328:1366–1367, 2010.
- [14] J. Herb, A. B. Nadykto, and F. Yu. Large ternary hydrogen-bonded pre-nucleation clusters in the earth’s atmosphere. *Chemical Physics Letters*, 518:7–14, 2011.
- [15] X-Q Peng, Y-R Liu, T. Huang, S. Jiang, and W. Huang. Interaction of gas phase oxalic acid with ammonia and its atmospheric implications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17:9552, 2015.
- [16] F. Yu and R. P. Turco. Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation. *Geophysical Research Letters*, 27(6):883–886, 2000.
- [17] C. D. O’Dowd, J. L. Jimenez, R. Bahreini, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, K. Hämeri, L. Pirjola, M. Kulmala, S. G. Jennings, and T. Hoffmann. Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions. *Nature*, 417:632–636, 2002.
- [18] F. Yu. Effect of ammonia on new particle formation: A kinetic $H_2SO_4 - H_2ONH_3$ nucleation model constrained by laboratory measurements. *Journal of Geophysical Research*, 111:1–9, 2006.
- [19] J. Elm, P. Norman, M. Bilde, and K. V. Mikkelsen. Computational study of the rayleigh light scattering properties of atmospheric pre-nucleation clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:10883, 2014.

- [20] R. Zhang, L. Wang, A. F. Khalizov, J. Zhao, J. Zheng, R. L. McGraw, and L. T. Molina. Formation of nanoparticles of blue haze enhanced by anthropogenic pollution. *PNAS*, 106(42):17650–17654, 2009.
- [21] R. McGraw and R. Zhang. Multivariate analysis of homogeneous nucleation rate measurements. nucleation in the p-toluic acid/sulfuric acid/water system. *The Journal of Chemical Physics*, 128, 2008.
- [22] N. F. Carvalho, S. P. Silva, and S. M. Resende. Theoretical determination of the properties of methanesulfinic and methanesulfonic acids. *J. Braz. Chem. Soc.*, 22(5):950–954, 2011.
- [23] N. Bork, J. Elm, T. Olenius, and H. Vehkamäki. Methane sulfonic acid-enhanced formation of molecular clusters of sulfuric acid and dimethyl amine. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14:12023–12030, 2014.
- [24] Siegfried Schobesberger, Heikki Junninen, Federico Bianchi, Gustaf Lönn, Mikael Ehn, Katrianne Lehtipalo, Josef Dommen, Sebastian Ehrhart, Ismael K Ortega, Alessandro Franchin, et al. Molecular understanding of atmospheric particle formation from sulfuric acid and large oxidized organic molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(43):17223–17228, 2013.
- [25] M Kulmala, T Petäjä, M Ehn, J Thornton, M Sipilä, DR Worsnop, and V-M Kerminen. Chemistry of atmospheric nucleation: on the recent advances on precursor characterization and atmospheric cluster composition in connection with atmospheric new particle formation. *Annual review of physical chemistry*, 65:21–37, 2014.
- [26] A Givan, A Loewenschuss, and CJ Nielsen. Infrared spectrum and ab initio calculations of matrix isolated methanesulfonic acid species and its 1: 1 water complex. *Journal of molecular structure*, 748(1):77–90, 2005.
- [27] J. D. Ayala. Teoria do orbital molecular. [http://qui.ufmg.br/~sim\\$ayala/matdidatico/tom.pdf](http://qui.ufmg.br/~sim$ayala/matdidatico/tom.pdf). Accessed: 2016-11-20.
- [28] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. McGraw-Hill, 1st edition, 1996.
- [29] P. Fulde. *Electron Correlations in Molecules and Solids*. Springer, 3rd edition, 2002.

- [30] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [31] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [32] N. H. Morgon and R. Custodio. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*, 18(1):44–55, 1995.
- [33] J. D. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, 1st edition, 2004.
- [34] S. Scheiner, T. Kar, and Y. Gu. *J. Biol. Chem.*, 276:9832–9837, 2001.
- [35] W. Qian and S. Krimm. Vibrational spectroscopy of hydrogen bonding: Origin of the different behavior of the $C - H \cdots O$ hydrogen bond. *J. Phys. Chem. A*, 106:6628–6636, 2002.
- [36] G. R. Desiraju and T. Steiner. The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology. *Oxford University Press*, pages 29–121, 1999.
- [37] W. Saenger and G. A. Jeffrey. *Hydrogen bonding in biological structures*. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [38] S. Scheiner. *Hydrogen bonding: a theoretical perspective*. Oxford University Press on Demand, 1997.
- [39] G. A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, 1997.
- [40] C. L. Perrin and J. B. Nielson. “strong” hydrogen bonds in chemistry and biology. *Annual review of physical chemistry*, 48(1):511–544, 1997.
- [41] G. R. Desiraju and T. Steiner. *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology*, volume 9. Oxford University Press on Demand, 2001.
- [42] P. Hobza and Z. Havlas. Blue-shifting hydrogen bonds. *Chemical reviews*, 100(11):4253–4264, 2000.
- [43] C. Desfrancois, S. Carles, and J. P. Schermann. Weakly bound clusters of biological interest. *Chemical reviews*, 100:3493–3962, 2000.

- [44] J. E. Del Bene and M. J. T. Jordan. What a difference a decade makes: progress in ab initio studies of the hydrogen bond. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 573(1):11–23, 2001.
- [45] T. Steiner. The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(1):48–76, 2002.
- [46] A. D. Buckingham, J. E. Del Bene, and S. A. C. McDowell. The hydrogen bond. *Chemical Physics Letters*, 463(1):1–10, 2008.
- [47] E. S. Meadows, S. L. De Wall, L. J. Barbour, F. R. Fronczek, M-S Kim, and G. W. Gokel. Structural and dynamic evidence for $C - H \cdots O$ hydrogen bonding in lariat ethers: Implications for protein structure. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:3325–3335, 2000.
- [48] G. R. Desiraju. Crystal gazing: structure prediction and polymorphism. *Science*, 278:404–405, 1997.
- [49] M. A. Thompson. ArgusLab 4.0.1. Panaria Software LLC, Seattle, WA, (2004).
- [50] M. J. Frisch et al. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [51] R. Dennington and J. Millam. Gaussview, Version 5. Semichem Inc., K. S. Shawnee Mission, 2009.
- [52] N. M. O’Boyle, A. L. Tenderholt, and K. M. Langner. Gausssum. *J. Comp. Chem.*, 29:839–845, 2008.
- [53] Veusz. <http://home.gna.org/veusz/>. Accessed: 2016-12-05.