

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

THAINNAR SALES DE OLIVEIRA

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE COMPOSTOS
BIOATIVOS AMAZONENSES EM MEIO ATMOSFÉRICO**

Manaus-AM

2024

THAINNAR SALES DE OLIVEIRA

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE COMPOSTOS
BIOATIVOS AMAZONENSES EM MEIO ATMOSFÉRICO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) para a obtenção do título de Doutora em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri

Manaus-AM
Novembro, 2024

Ficha Catalográfica

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

D278p Oliveira, Thainnar Sales de
 Propriedades eletrônicas e espectroscópicas de compostos
 bioativos amazonenses em meio atmosférico / Thainnar Sales De
 Oliveira . 2024
 114 f.: il. color; 31 cm.

 Orientador: Puspitapallab Chaudhuri
 Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do
 Amazonas.

 1. Aerossol atmosférico. 2. Ácido vanílico. 3. Ácido málico. 4.
 Ligação de hidrogênio. 5. DFT- density functional theory. I.
 Chaudhuri, Puspitapallab. II. Universidade Federal do Amazonas III.
 Título

THAINNAR SALES DE OLIVEIRA

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE COMPOSTOS
BIOATIVOS AMAZONENSES EM MEIO ATMOSFÉRICO**

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

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri	Presidente	UFAM
Prof. Dr. Fidel Guerrero Zayas	Membro	UFAM
Prof. Dr. Marcos Marques de Silva Paula	Membro	UFAM
Prof. Dr. Rodrigo Gester	Membro	UNIFESSPA
Prof. Dr. Herbert de Castro Georg	Membro	UFG



Documento assinado digitalmente
PUSPITAPALLAB CHAUDHURI
Data: 07/11/2024 18:41:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri



Documento assinado digitalmente
FIDEL GUERRERO ZAYAS
Data: 07/11/2024 18:58:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fidel Guerrero



Documento assinado digitalmente
MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA
Data: 08/11/2024 11:03:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Marques de Silva Paula



Documento assinado digitalmente
RODRIGO DO MONTE GESTER
Data: 08/11/2024 11:51:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodrigo Gester



Documento assinado digitalmente
HERBERT DE CASTRO GEORG
Data: 11/11/2024 11:53:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Herbert de Castro Georg

Aprovada em 07 de novembro de 2024.

Local de defesa: Plataforma virtual (Google meet) - Manaus/AM.

Sumário

LISTA DE ABREVIATURAS

INTRODUÇÃO	1
1.1 PARTÍCULAS DE AEROSSOL ATMOSFÉRICO	3
1.2 OBJETIVOS GERAIS	11
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
CAPÍTULO 2	13
METODOLOGIA	13
EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	13
2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	13
2.3 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR	14
2.4 PRINCÍPIO DA EXCLUSÃO DE PAULI	15
2.5 MÉTODOS DE QUÍMICA QUÂNTICA	17
2.6 BASES ATÔMICAS	18
2.7 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	19
CAPÍTULO 3	28
3.1. PROPRIEDADES ENERGÉTICAS	28
3.1.1 ENERGIA	28
3.1.2 SUPERFÍCIE DE POTENCIAL	28
3.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	31
3.2.1 MOMENTO DE DIPOLO MOLECULAR	31
3.2.2 POLARIZABILIDADES DIPOLAR DAS MOLÉCULAS	32
3.2.3 POLARIZABILIDADE ANISOTRÓPICA	34
3.2.4 INTERAÇÃO DE RADIAÇÃO COM SISTEMAS MOLECULARES	34
3.3 LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO	35
3.3.1 LIGAÇÃO DE ENERGIA	36
3.3.2 ERROS DE SUPERPOSIÇÃO DE BASE	37
3.4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	38

CAPÍTULO 4	41
ÁCIDOS ISOLADOS	41
4.1 ÁCIDO VANÍLICO ISOLADO	41
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ENERGÉTICAS	41
4.1.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	44
4.1.3 ESPECTRO INFRAVERMELHO (IV)	45
4.1 ÁCIDO MÁLICO ISOLADO	47
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ENERGÉTICAS	47
4.1.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	49
4.1.3 ESPECTRO INFRAVERMELHO (IV)	50
CAPÍTULO 5	51
5.1 AGLOMERADOS BINÁRIOS DE AM COM AMINAS	52
5.1.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	53
5.1.2 PARÂMETROS ENERGÉTICAS	56
5.1.3 ESPECTRO INFRAVERMELHO (IR)	59
5.1.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS - ESPALHAMENTO RAYLEIGH	60
5.2 AGLOMERADOS BINÁRIOS DE AV COM AMINAS	62
5.2.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	62
5.1.2 PARÂMETROS ENERGÉTICAS	65
5.2.3 ESPECTRO INFRAVERMELHO (IR)	68
5.3.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS - ESPALHAMENTO RAYLEIGH	70
CAPÍTULO 6	72
6.1 MONOETANOLAMINA (MEA) ISOLADA	72
6.2 AGLOMERADOS DE AV E AM COM MEA	73
6.2.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	73
6.1.2 PARÂMETROS ENERGÉTICOS	76
CONCLUSÃO	78
PERSPECTIVAS FUTURAS	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
APÊNDICE A: PARÂMETROS ESTRUTURAIS RELEVANTES DO AV-C1 ISOLADO	93

APÊNDICE B: PARÂMETROS ESTRUTURAIS RELEVANTES DO AV-C2 ISOLADO	94
APÊNDICE C: MODOS VIBRACIONAIS DO ÁCIDO VANÍLICO (AV-C1)	95
APÊNDICE D: PARÂMETROS ESTRUTURAIS RELEVANTES DO AM-C1 ISOLADO.	98
APÊNDICE E: MODOS VIBRACIONAIS DO ÁCIDO MÁLICO (AM-C1)	99
APÊNDICE F: ARTIGOS PUBLICADOS	101

Agradecimentos

- Agradeço, primeiramente, a Deus pelo dom da vida e por ter me concedido saúde para poder concluir mais uma etapa importante da minha jornada acadêmica.
- Aos meus pais, Terezinha S. de Amorim e Gilberto A. de Oliveira (*in memoriam*), por todo cuidado com a minha educação e por me ensinarem a ser íntegra e valorizar as minhas origens. À minha mãe, todo o meu carinho e minha admiração que em vida eu não serei capaz de retribuir.
- Ao meu companheiro, Willame Machado, por todo apoio, incentivo e conselhos na reta final da redação da tese.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri, por me orientar desde o mestrado. Muitos aprendizados surgiram no decorrer do tempo e sem dúvidas, saio da Pós-Graduação com a minha total gratidão por tudo o que o senhor fez por mim, sobretudo pelos conselhos acerca da vida acadêmica e da vida "real". Sempre íntegro e atencioso com os alunos, és inspiração para muitos professores que o cerca.
- À Prof^a Dra. Angsula Ghosh, toda minha admiração pela pesquisadora competente e pela luta incansável em fazer a Pós-Graduação avançar.
- Ao Prof. Dr. Cícero Mota por toda dedicação para manter o Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional (LMSC) da UFAM.
- Aos amigos e colegas que tive o prazer em conviver, desde o mestrado: Joziano Miranda, Cláudio Lima, Henrique Pecinatto, Cassio Maciel, Cleverton Dias, Luã Catique, Roberta Lorena, Ozéias Picanço, Aercio Filipe, Nahuel Arenillas, Adriano Carolino, Douglas Gonçalves, Lilian Oliveira e Edieliton Silva.
- À FAPEAM pela bolsa de estudos concedida, ao CNPQ e à CAPES pelo suporte financeiro ao PPGFIS/UFAM, que beneficia os discentes do programa.

RESUMO

As interações por ligação de hidrogênio entre moléculas orgânicas são conhecidas por desempenharem um papel crucial em muitos processos químicos e bioquímicos essenciais para a manutenção da vida. No entanto, elas também são importantes em vários processos atmosféricos, como a formação de partículas secundárias de aerossol, que podem ter efeitos adversos na saúde pública e no clima global. A formação de partículas de aerossol atmosférico muitas vezes começa com processos de pré-nucleação, onde as ligações de hidrogênio entre algumas moléculas precursoras atmosféricas desempenham um papel fundamental na estabilização de pequenos aglomerados moleculares. Essas interações facilitam a transição para a nucleação, levando eventualmente ao crescimento de partículas maiores de aerossol. Recentemente, o papel dos ácidos orgânicos no processo de formação de novas partículas por meio de nucleação tem sido amplamente investigado, tanto por procedimentos experimentais quanto teóricos. A bacia amazônica é uma importante fonte de aerossóis e gases, que são transportados para altos níveis na atmosfera e podem ter um impacto potencial nas condições climáticas globais. Medições experimentais recentes detectaram uma quantidade considerável de compostos orgânicos nas amostras de aerossóis naturais da Amazônia. No presente trabalho, utilizamos métodos computacionais quânticos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) para explorar a interação do ácido málico e do ácido vanílico com cinco bases atmosféricas diferentes - amônia, metilamina, dimetilamina, trimetilamina e monoetanolamina - todas reconhecidas como importantes precursores de nucleação atmosférica. Tanto o ácido málico quanto a valina foram detectados em emissões naturais de aerossóis orgânicos na bacia amazônica, e acredita-se que as interações ácido-base desempenhem um papel crucial na estabilização de aglomerados moleculares atmosféricos. A presença de fortes ligações de hidrogênio intermoleculares e grandes energias eletrônicas de ligação indicam que esses ácidos interagem fortemente com as moléculas de base o que é relevante no contexto da formação de aglomerados de pré-nucleação. As intensidades de espalhamento de Rayleigh dos aglomerados aumentam várias vezes após a formação de aglomerados em relação às moléculas de ácido isoladas. As análises das variações da energia livre de ligação dos aglomerados em diferentes temperaturas sugerem que a formação de aglomerados se torna mais favorável a temperaturas abaixo da temperatura ambiente (298 K). Um exame detalhado e sistemático das propriedades estruturais, energéticas, elétricas e espectroscópicas dos complexos binários formados entre ácido málico e ácido vanílico com bases atmosféricas revela que esses complexos poderiam desempenhar um papel nos processos de pré-nucleação e nucleação atmosférica, desde que estejam presentes em concentrações suficientes.

Palavras-chave: Aerossol atmosférico, ácido vanílico, ácido málico, ligação de hidrogênio, DFT, energia livre de Gibbs, espalhamento Rayleigh.

ABSTRACT

Hydrogen-bonded interactions of organic molecules are known to play crucial role in many chemical and biochemical processes that are essential to the maintenance of life. But they are important as well in various atmospheric processes like formation of secondary aerosol particles that may have adverse effects on public health and global climate. Atmospheric aerosol particle formation often begins with pre-nucleation processes, where hydrogen bonding between a few atmospheric precursor molecules plays a key role in stabilizing small molecular clusters. These interactions facilitate the transition to nucleation, eventually leading to the growth of larger aerosol particles. Recently, the role of organic acids in the process of new particle via nucleation is being investigated widely, both by experimental and theoretical procedures. The Amazon basin is an important source of aerosols and gases, which are transported to high levels in the atmosphere and may have potential impact on global climate conditions. Recent experimental measurements have found a considerable number of organic compounds in the natural constituents of Amazonian aerosol samples. In the present work, we employ quantum computational methods based on density functional theory (DFT) to explore the interaction of Malic acid and Vanillic acid with five different atmospheric bases - ammonia, methylamine, dimethylamine, trimethylamine and monoethanolamine - all recognized as important atmospheric nucleation precursors. Both Malic acid and Valine have been detected in natural organics aerosol emissions in Amazon basin and the acid-base interactions are believed to be lay a crucial role in stabilizing atmospheric molecular clusters. The presence of strong inter-molecular hydrogen bonds and large binding electronic energies indicate that these acids interact strongly with base molecules which is relevant in the context of pre-nucleation cluster formation. The Rayleigh scattering intensities of the clusters increase many-fold upon clustering with respect to the isolated acid molecules. Analyses of the binding free energy changes of clusters at different temperatures suggest that clustering becomes more favorable at temperatures below ambient air (298 K). A detailed and systematic examination of the structural, energetic, electrical, and spectroscopic properties of the binary complexes formed between malic acid and vanillic acid with atmospheric bases reveals that these complexes could play a role in atmospheric pre-nucleation and nucleation processes, provided they are present in sufficient concentrations.

Keywords: Atmospheric aerosol, vanillic acid, malic acid, hydrogen bonding, DFT, Gibbs free energy, Rayleigh scattering.

Lista de Abreviaturas

AM – Ácido Málico

AV – Ácido Vánílico

AO – Aerossol Orgânico

BSSE – *Basis Set Superposition Error* (Erro de Superposição de Base)

BVOC – *Biogenic Volatile Organic Compounds* (Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos)

CCN – *Cloud Condensation Nuclei* (Núcleo de Condensação de Nuvens)

DMA – *Dimethylamine* (Dimetilamina)

DFT – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade)

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)

GGA – gradient generalized approximation (Aproximação do Gradiente Generalizado)

GTF – Função tipo gaussiana

HF – Hartree-Fock SCF- Self Consistent Field (Campo auto-consistente)

MEA – *Monoethanolamine* (Monoetanolamina)

MMA – *Methylamine* (Metilamina)

NPF – Formation of New Particles (Formação de Partículas Novas)

PM 2.5/PM 10 – Material Particulado com diâmetro $\leq 2.5 \mu\text{m}$ ou $\leq 10 \mu\text{m}$

STO - Função tipo Slater

SOA – Secondary Organic Aerosols (Aerossol Orgânico Secundário)

TMA – *Trimethylamine* (Trimetilamina)

TOM - Teoria do Orbital Molecular LH- Ligação de Hidrogênio

VOC – Volatile Organic Compounds

INTRODUÇÃO

Os compostos bioativos são substâncias encontradas em alimentos e em organismos vivos que apresentam efeitos benéficos à saúde humana além de sua função nutricional básica. Estes compostos, que podem ser de origem vegetal, animal ou microbiana, incluem uma variedade de classes químicas, como polifenóis, alcaloides, terpenos, flavonoides, carotenoides, fitoesteróis, entre outros. A composição química desses compostos varia amplamente, mas muitos deles possuem propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, antimicrobianas e anticancerígenas, sendo altamente valorizados na promoção da saúde e prevenção de doenças crônicas [1]. Entre os compostos bioativos mais conhecidos estão os flavonoides, alcaloides, terpenos, compostos fenólicos, glicosídeos e saponinas [2-5].

Esses compostos possuem uma vasta gama de estruturas químicas e funções biológicas. Por exemplo, os flavonoides, encontrados em frutas como uvas e maçãs, possuem propriedades antioxidantes que ajudam a combater os radicais livres e reduzir o estresse oxidativo no corpo. Os alcaloides, presentes em plantas como a papoula e o tabaco, têm efeitos analgésicos e estimulantes. Já os terpenos, encontrados em ervas como o alecrim e a hortelã, possuem propriedades anti-inflamatórias e antimicrobianas.

A Bacia Amazônica, considerada a maior reserva de biodiversidade do mundo, abriga uma enorme variedade de espécies vegetais e animais que produzem compostos bioativos com grande potencial terapêutico e econômico. Esses compostos são substâncias naturais que, quando ingeridas ou aplicadas, exercem efeitos benéficos sobre a saúde humana, além de terem valor para indústrias como a farmacêutica, cosmética e de alimentos funcionais. A riqueza da flora e fauna amazônicas oferece uma fonte promissora de novos compostos bioativos que ainda estão sendo descobertos e estudados.

Uma vez que a Bacia Amazônica é reconhecida por sua extraordinária biodiversidade e pelos complexos processos ecológicos que ocorrem em seu território, um dos aspectos mais intrigantes dessa região é o papel desempenhado pelos compostos bioativos emitidos pela vegetação, que influenciam não apenas os ecossistemas terrestres, mas também os processos atmosféricos, particularmente através da formação de aerossóis orgânicos secundários (SOA). Esses compostos bioativos voláteis, emitidos principalmente por árvores e outras plantas, têm grande relevância no ciclo de carbono, na formação de nuvens e, consequentemente, no balanço climático global [6].

Os principais compostos voláteis emitidos pelas plantas da Amazônia são os Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVBs), que incluem uma ampla gama de substâncias, como terpenos, isopreno, álcoois e ácidos orgânicos [7-11]. Esses compostos são liberados pela vegetação como resposta a fatores ambientais, como luz solar intensa, estresse hídrico [12] ou a presença de herbívoros. Na atmosfera, esses compostos bioativos sofrem oxidação por agentes como os radicais hidroxila (OH) e ozônio (O₃) o que resulta na formação de aerossóis orgânicos secundários, que desempenham um papel crucial na formação de nuvens e na modulação das chuvas na Amazônia [13].

Os aerossóis atmosféricos formados a partir dos COVBs possuem propriedades físicas e químicas que influenciam diretamente o clima da região. Eles servem como núcleos de condensação de nuvens (CCN), facilitando a formação de gotículas de água e, portanto, a precipitação. Isso significa que as florestas amazônicas não apenas produzem uma imensa quantidade de compostos bioativos, mas esses compostos também ajudam a regular o ciclo hidrológico da região. Estudos mostram que o isopreno, por exemplo, é o COVB mais emitido pelas florestas tropicais da Amazônia e que sua oxidação é uma das principais fontes de formação de aerossóis orgânicos secundários, contribuindo significativamente para a dinâmica atmosférica local [14].

Além dos terpenos e do isopreno, outros compostos bioativos, como os sesquiterpenos, desempenham papel importante na formação de partículas orgânicas. Estes compostos são menos voláteis que o isopreno, mas sua oxidação resulta em partículas de maior tamanho, aumentando a eficiência da formação de nuvens. Além disso, os aerossóis formados a partir de compostos bioativos da Amazônia têm impacto no balanço de radiação da Terra, pois refletem a luz solar, ajudando a resfriar a superfície e mitigando parcialmente os efeitos do aquecimento global.

A biodiversidade da Bacia Amazônica é essencial para manter o equilíbrio desses processos atmosféricos. A vasta variedade de espécies vegetais, cada uma com seu perfil único de emissão de compostos bioativos, contribui para a complexidade química da atmosfera amazônica. No entanto, o desmatamento e a degradação ambiental colocam esse equilíbrio em risco. A substituição da floresta por áreas agrícolas ou de pastagem reduz a emissão de COVB's, afetando diretamente a formação de aerossóis e, por consequência, o regime de chuvas da região. Isso pode criar um ciclo de retroalimentação negativa, no qual a perda de floresta resulta em menos chuvas, exacerbando ainda mais a degradação do bioma.

Portanto, os compostos bioativos emitidos pelas florestas da Amazônia não apenas têm potencial terapêutico e econômico, mas também desempenham um papel vital na regulação dos processos atmosféricos e climáticos da região. A conservação da biodiversidade amazônica é crucial para a manutenção desses processos, que não apenas sustentam o ecossistema local, mas também têm impactos globais.

1.1 Partículas de Aerossol Atmosférico

As partículas de aerossol são constituintes importantes da atmosfera. Elas impactam a sociedade moderna por meio de seus efeitos na visibilidade, saúde humana e clima global, influenciando o balanço de radiação terrestre, a formação de nuvens e a química atmosférica, servindo como superfícies para reações químicas heterogêneas [15-20]. Apesar desta grande importância, continuam a representar um desafio para os cientistas devido à sua complexidade.

Os aerossóis impactam significativamente a qualidade do ar e a saúde pública, especialmente em áreas urbanas, onde a exposição a partículas finas está associada a doenças respiratórias e cardiovasculares. As partículas classificadas como moda fina (MP) são capazes de infiltrar nos brônquios terminais e alvéolos pulmonares, conforme representado na figura 1.1, acarretando problemas respiratórios danosos [21]. Geralmente, essas partículas têm uma deposição gravitacional baixa, razão pela qual são transportadas por longas distâncias da sua fonte. Estudos demonstram aumentos nos casos de doenças respiratórias na região Amazônica durante o período seco em razão da exposição ao material particulado originado das queimadas, afetando principalmente crianças e idosos [22].

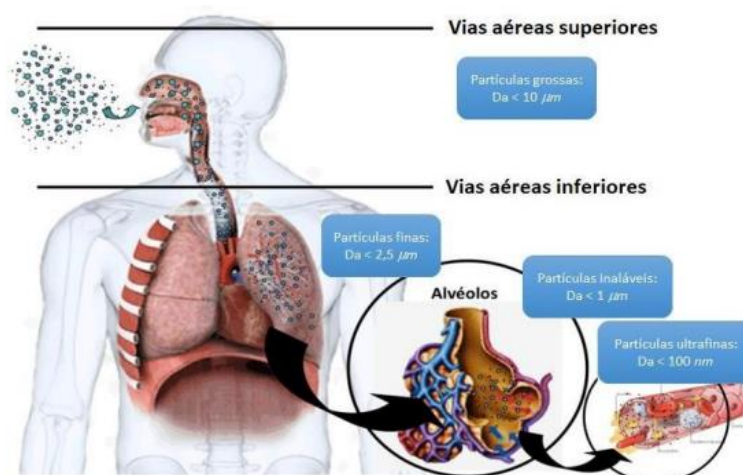


Figura 1.1: Ilustração de como ocorre a contaminação por MP2.5. Adaptado de [21].

Os aerossóis desempenham um papel essencial no sistema climático, influenciando o balanço radiativo da Terra ao espalhar e absorver a radiação solar e terrestre. No contexto do clima global, sua forçante radiativa líquida é predominantemente negativa, contribuindo para um efeito de resfriamento atmosférico [23]. Além de sua interação direta com a radiação, os aerossóis afetam a formação de nuvens ao atuarem como Núcleos de Condensação de Nuvens (CCN, do inglês *Cloud Condensation Nuclei*), promovendo a nucleação de gotículas e influenciando as propriedades microfísicas e o ciclo de vida das nuvens [24]. A variabilidade espacial e temporal dos aerossóis e sua interação complexa com processos atmosféricos ainda representam um desafio significativo para a modelagem climática e a previsão de mudanças globais [25].

No que se refere ao tamanho, as partículas de aerossóis podem variar desde alguns nanômetros até dezenas de micrômetros de diâmetro, sendo que Whitby *et al.* estruturou uma classificação do tamanho do material particulado de acordo com o seu diâmetro e dividiu em quatro grupos, sendo estes: moda de nucleação ($D_p < 0,01 \mu\text{m}$), a moda Aitken ($0,01 \mu\text{m} < D_p < 0,1 \mu\text{m}$), moda de acumulação ($0,1 \mu\text{m} < D_p < 2,5 \mu\text{m}$) e a moda grossa ($D_p > 2,5 \mu\text{m}$) [26]. É importante ressaltar que o tamanho e a composição dos aerossóis dependem das fontes de emissões e dos processos físico-químicos que ocorrem na atmosfera.

O conhecimento da sua composição química permite-nos distinguir entre aerossóis naturais e aerossóis gerados antropogenicamente. Globalmente, cerca de 10 a 20% dos aerossóis emitidos são de fontes antropogênicas, mas as condições locais e as atividades humanas podem aumentar drasticamente a contribuição antropogênica [25]. Além disso, sua composição química pode indicar se são aerossóis primários, emitidos diretamente por fontes naturais ou antrópicas, ou aerossóis secundários, produzidos por conversões gás-partícula ou transformações fotoquímicas [27]. Os aerossóis primários, geralmente de diâmetro superior a $1 \mu\text{m}$, são aqueles que são diretamente emitidos para a atmosfera. Exemplos de aerossóis primários são aerossóis marinhos, poeira de solo, emissões vulcânicas e partículas de origem biogênica. Os aerossóis secundários são formados na atmosfera através do processo chamado conversão gás-partícula, que envolve a conversão de compostos gasosos tais como dióxido de enxofre, compostos orgânicos voláteis e outros que, sob condições ambientais específicas, produzem partículas de aerossóis [28]. Os aerossóis secundários, em geral, têm diâmetros menores que $2 \mu\text{m}$. A figura 1.2 mostra exemplos de partículas primárias e secundárias presentes na atmosfera.

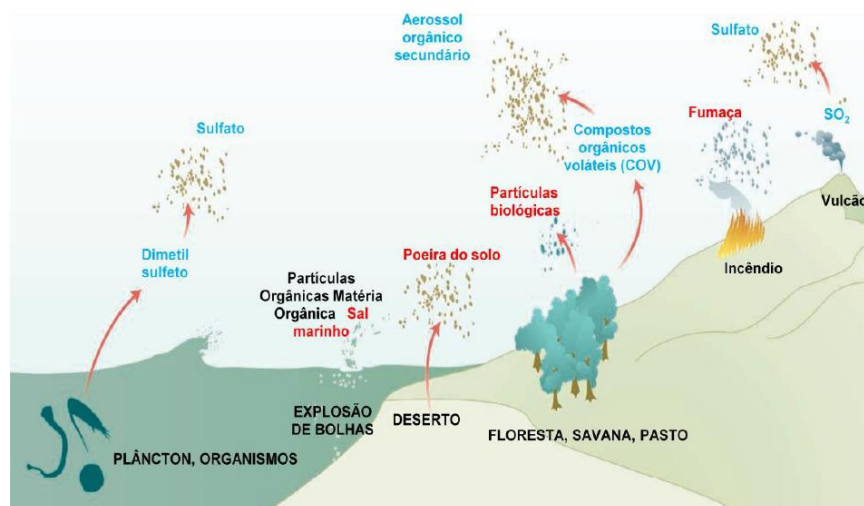


Figura 1.2: Partículas primárias - como o spray marinho, poeira do solo, fumaça de incêndios e partículas biogênicas incluindo pólenes, micróbios e detritos de plantas - são emitidos diretamente para a atmosfera. Partículas secundárias são formadas na atmosfera por precursores gasosos, por exemplo, dimetil sulfeto biogênico e dióxido de enxofre (SO_2) gerando sulfatos, e aerossóis orgânicos secundários a partir de compostos orgânicos voláteis. [29].

As partículas de aerossóis presentes na atmosfera provêm tanto de fontes naturais como antrópicas. Como fontes naturais, podem-se citar os aerossóis marinhos, a poeira de solo, emissões vulcânicas e biogênicas, entre outras. Como fontes antrópicas, destacam-se na América do Sul as emissões de queimadas devido às mudanças de uso da terra (principalmente na fronteira agrícola na Amazônia) e as emissões em áreas urbanas, com foco nas emissões veiculares. Importante ressaltar que, além de serem emitidas diretamente por suas fontes (os aerossóis primários), partículas também podem ser produzidas na atmosfera livre pelo processo de “Conversão Gás-Partícula” (GPC, do inglês *gas-to-particle conversion*), ou seja, gases que uma vez emitidos passam por processos químicos e físicos que tem como consequência final a sua transformação em partículas [30-34]. Tais aerossóis são denominados “secundários”. O processo GPC é importante tanto em condições poluídas como limpas, sendo, por exemplo, o mais importante mecanismo de formação de CCN naturais na região amazônica [35]. Esse processo está intimamente ligado à Formação de Novas Partículas (NPF, do inglês, *New Particle Formation*), fenômeno no qual precursores gasosos, como compostos orgânicos voláteis e vapores de ácido sulfúrico, nucleam e crescem, contribuindo significativamente para a carga global de aerossóis atmosféricos e influenciando o clima e a qualidade do ar [36].

Os aerossóis são ainda, algumas vezes, divididos em aerossóis de sulfato, de nitrato e orgânicos. Os aerossóis de sulfato são formados por SO₂ gerados pela oxidação de H₂O, 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. Embora seja bem conhecido que as partículas de aerossóis atmosféricos contêm espécies orgânicas [37, 38], o papel dos orgânicos na nucleação atmosférica tem sido subestimado ou negligenciado há muito tempo. A importância das espécies orgânicas foi apontada nos experimentos [39].

Embora a nucleação de aerossóis atmosféricos tenha recebido muita atenção ao longo de décadas e progressos contínuos tenham sido feitos para a compreensão do mecanismo de nucleação, a formação de novas partículas em um nível molecular microscópico fundamental ainda é pouco compreendida [36]. É comumente reconhecido que complexos moleculares e aglomerados de pré-nucleação estão no estágio inicial de formação de novas partículas. Os complexos moleculares e pequenos aglomerados (geralmente menores que 1 nm) contendo até várias dezenas de moléculas preenchem a lacuna entre moléculas individuais e partículas recém-nucleadas (por exemplo, maiores que 3 nm) e desempenham um papel vital no processo de formação de novas partículas atmosféricas.

O papel dos compostos orgânicos na formação do NPF tem sido foco de vários estudos [36, 40, 41]. De fato, os compostos orgânicos, derivados da oxidação fotoquímica de abundantemente emitidos pelas fontes biogênicas e antropogênicas aceleram a NPF através da oxidação e, assim, afetam o balanço de radiação da Terra, agindo como núcleos de condensação de nuvens e espalhando a radiação solar [41]. A maior abundância e concentração de ácidos orgânicos na atmosfera, em comparação com os componentes inorgânicos, levam à sua maior contribuição para o NPF [42]. Vários compostos monocarboxílicos como o ácido benzóico [43], ácido fórmico [44], ácido metanossulfônico [45], ácido láctico [46] e os dicarboxílicos como ácidos oxálicos [47], ácido maléico [48], ácido succínico [49], ácido malônico [48,49], ácido ftálico [49], investigados por procedimentos químicos quânticos teóricos, contribuíram significativamente para o processo de nucleação. Fortes interações de ligações de hidrogênio entre ácidos orgânicos e precursores de nucleação atmosférica são responsáveis pela formação de aglomerados moleculares levando ao processo de nucleação atmosférica para formação de aerossóis secundários.

A bacia amazônica é uma importante fonte de aerossóis e gases, que são transportados para níveis elevados na atmosfera, devido à intensa convecção nos trópicos e, portanto, um impacto potencial na química atmosférica global e no clima [50]. Nessa perspectiva, escolhemos os ácidos Vanílico (AV) e Málico (AM) para o desenvolvimento deste projeto. Por serem classificados como compostos carbonilados (aldeídos e cetonas), desempenham um papel na química atmosférica como fontes de radicais livres e do aerossol orgânico e como precursores dos ácidos carboxílicos e espécies oxidantes [51].

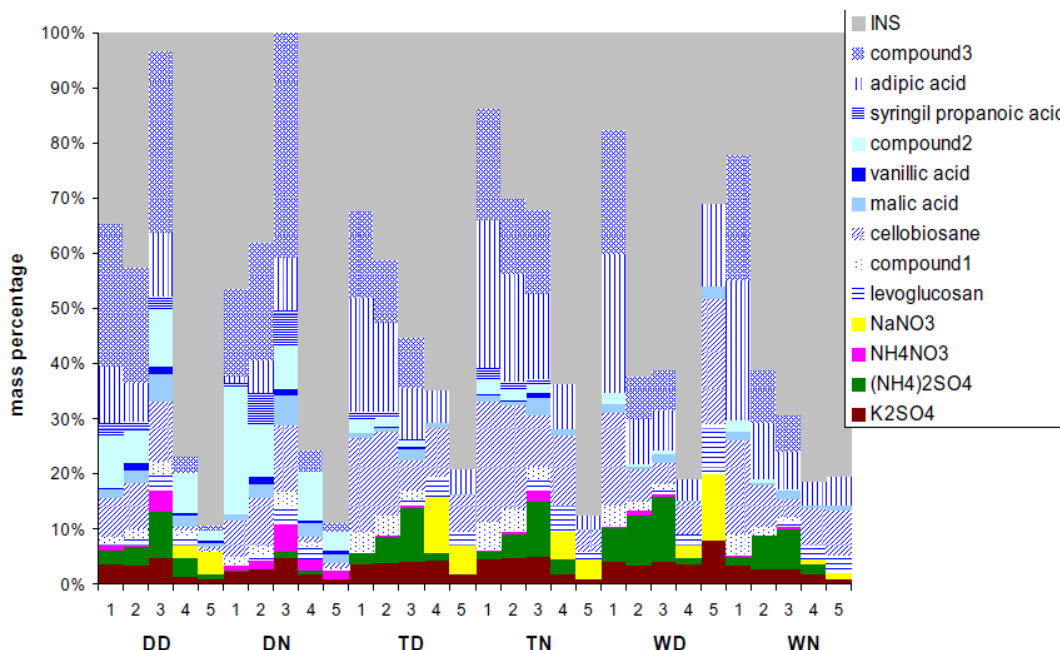


Figura 1.3: Composição química segregada por tamanho do aerossol durante os períodos seco (DD, DN), transição (TD, TN) e úmido (WD, WN). WD, TD e DD estão associados às amostras de aerossóis coletadas durante o dia respectivamente, WN, TN e DN àquelas coletadas durante a noite. Os números de 1 a 5 escritos sob os histogramas representam os cinco estágios do impactor de Berner. Os intervalos de tamanho correspondentes a cada estágio são: (1) 0.05-0.14 μm ; (2) 0.14-0.42 μm ; (3) 0.42-1.2 μm ; (4) 1.2-3.5 μm ; (5) 3.5-10 μm . INS representa a fração de aerossol insolúvel. Os compostos 1, 2 e 3 representam a fração WSOC (Composto Orgânico Solúvel em Água) [50].

Em um estudo experimental bem detalhado, realizado em 2005 [50] foi constatado que o aerossol na bacia amazônica é dominado ao longo do ano por matéria orgânica. Nesse contexto, 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 [47]. 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. A figura 1.3 ilustra a presença dos ácidos málico e vanílico na atmosfera da região amazônica.

O ácido vanílico (AV), cientificamente denominado ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico, é um composto fenólico natural encontrado em várias plantas que incluem grãos de baunilha [52, 53], café [40, 54], e uma variedade de frutas como laranja, uva, cereja, kiwi e o açaí indígena das regiões da floresta amazônica, entre outros. É um derivado da vanilina, um conhecido composto aromatizante. O ácido vanílico tem atraído atenção significativa nos últimos anos devido às suas diversas atividades biológicas e aplicações potenciais em vários campos [37, 40, 45]. No domínio da farmacologia e da medicina, o ácido vanílico demonstrou propriedades antioxidantes promissoras [36]. Sua capacidade de eliminar radicais livres e neutralizar espécies reativas de oxigênio o torna um potencial agente terapêutico contra distúrbios relacionados ao estresse oxidativo. Foi relatado que o ácido vanílico tem potencial para atenuar o patógeno β -amilóide, contribuindo para o tratamento da doença de Alzheimer [56, 57]. Está sendo considerado um agente neuroprotetor promissor e acessível no tratamento de demência vascular e estados de insuficiência cerebrovascular. Além disso, o ácido vanílico tem sido investigado por suas propriedades anti-inflamatórias, que podem ser promissoras na mitigação de doenças inflamatórias [47]. Além disso, o ácido vanílico despertou interesse na indústria de alimentos e bebidas. Seu aroma e sabor agradáveis levaram à sua utilização como agente aromatizante em diversos produtos alimentícios, incluindo molhos, sobremesas e bebidas. Além disso, estudos exploraram o potencial do ácido vanílico como conservante natural de alimentos devido às suas propriedades antimicrobianas [39]. A sua capacidade de inibir o crescimento de microrganismos patogênicos pode contribuir para prolongar a vida útil dos produtos alimentares e reduzir doenças de origem alimentar. No campo agrícola, o AV é um potencial regulador natural do crescimento das plantas, conforme indicado por estudos que mostram sua capacidade de promover a germinação de sementes, estimular o crescimento das raízes e aumentar a resistência das plantas aos estressores ambientais [41].

O AV, um produto da queima de biomassa, é liberado durante a combustão de madeiras macias e duras [58], conforme representado na figura (1.4). Durante os eventos de incêndio, o AV é liberado em quantidades significativas na atmosfera, concentrações de 6.5

μgm^{-3} foram medidas em eventos de queima de biomassa na Amazônia [59]. A informação de concentração pode ser usada, em conjunto com a de outros ácidos aromáticos, para identificar a fonte de combustível (tipo de queima da árvore) e as condições (umidade, temperatura) em eventos passados de incêndios florestais, comparando as concentrações dos ácidos aromáticos liberados. Fuligem e aerossóis de grandes incêndios florestais, como os incêndios florestais da Colúmbia Britânica em 2018 que destruíram 1.35 milhão de hectares de floresta, podem percorrer longas distâncias e se depositar em geleiras no Ártico e regiões vizinhas, onde podem ser preservadas, permitindo a extração de informações sobre tendências históricas de incêndios florestais [60]. Mesmo compostos orgânicos voláteis (VOCs) com tempos de vida atmosféricos relativamente curtos, como ácido vanílico [61], podem sofrer transporte de longo alcance por sua implementação em partículas de aerossol. Por exemplo, aromáticos monoméricos como tolueno e xileno têm vida de alguns dias ou menos na atmosfera, com exceção do benzeno, mas podem sofrer transporte de longo alcance via partículas de aerossol [62].

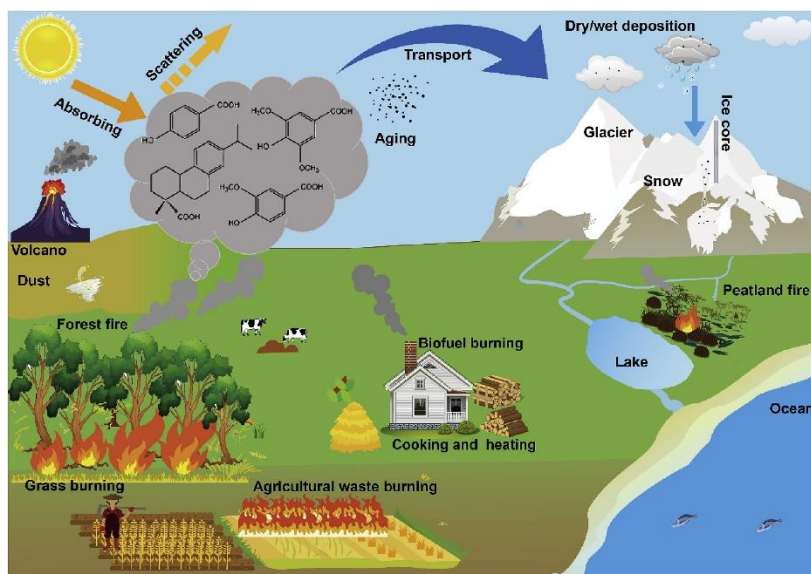


Figura 1.4: Visão geral esquemática sobre as fontes, transporte e deposição das emissões da queima de biomassa [38].

Além disso, o AV é proveniente da queima de biomassa, a qual é uma das maiores fontes de aerossóis carbonáceos com impactos adversos na qualidade do ar, visibilidade, saúde e clima [58] - e, consequentemente, uma importante fonte de aerossóis orgânicos. O AV um composto com diversas aplicações químicas, biológicas, agrícolas e na área medicinal. Da mesma forma que a vanilina, o ácido vanílico possui propriedades antioxidante, anti-carcinogênica e apresenta potencial inibitório contra microrganismos patogênicos como, por

exemplo, *Listeria monocytogenes* [63]. Na atmosfera, a concentração de ácido vanílico pode chegar a 6500 ngm^3 na floresta amazônica.

O ácido málico (ácido 2-hidroxiutanodióico) é um ácido dicarboxílico com fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$. Pode ser considerado como um representante dos compostos polihidroxiados identificados que são constituintes importantes normalmente encontrados na região troposférica [64, 65]. É um dos ácidos orgânicos mais comuns encontrados em abundância em frutas cítricas e amplamente utilizado nas indústrias de alimentos e bebidas acidulantes de sabor. Estudos experimentais recentes conduzidos por cromatografia gasosa-espectrometria de armadilha de íons indicam que amostras de material particulado atmosférico coletadas em diferentes locais urbanos e rurais de vários países contêm ácido málico (AM) em abundância [66,67]. Além disso, é encontrado em proporções muito maiores durante o verão, quando em comparação com a estação de inverno. AM também foi detectado em SOA gerado em laboratório a partir da ozonólise de ciclopenteno, ciclohexeno e 1-metilciclopenteno [68]. Observou-se que as fontes biogênicas são importantes para a ocorrência de AM [66]. AM também é detectado nos aerossóis atmosféricos presentes na bacia amazônica [50]. Em geral, a bacia amazônica é uma importante fonte de aerossóis dominados principalmente por matéria orgânica tanto na fração fina quanto na grossa [69]. A queima de biomassa e o uso desordenado do solo também interferem no ciclo natural da região. Alta solubilidade do ácido málico também facilita a formação de partículas de aerossol em condições climáticas úmidas [70, 71], . Estudo da absorção de glioxal em aerossóis feitos de ácido málico demonstrou a importância das condições ácidas na formação de aerossóis orgânicos [72].

O envolvimento exato de compostos orgânicos na NPF é difícil de avaliar usando técnicas experimentais, o que levou a numerosos estudos químicos quânticos sobre o envolvimento de vapores orgânicos na formação de aglomerados atmosféricos. No entanto, o papel dos ácidos orgânicos na nucleação atmosférica tem sido subestimado ou negligenciados devido à complexidade dos experimentos de laboratório e à ausência de instrumentos teóricos, que seriam capazes de dar conta das complexas interações intermoleculares que ocorrem nos vapores nucleantes. A importância das espécies orgânicas foi apontada nos experimentos pioneiros [39], no qual foi observado um aumento considerável nas taxas de nucleação devido a espécies orgânicas.

Entre os compostos orgânicos atmosféricamente relevantes, as aminas, contendo nitrogênio, são outra classe de moléculas que se tornam cada vez mais importantes no contexto dos processos de nucleação atmosférica, pois podem formar aglomerados estáveis fortemente ligados com ácidos orgânicos. São únicas em sua capacidade de neutralizar ácidos, mas poucos modelos atmosféricos as incorporam porque pouco se sabe sobre suas propriedades termodinâmicas e cinéticas. Pouca atenção pode ter sido dedicada à partição de gás/partícula de amina devido às altas pressões de vapor de aminas de baixo peso molecular, como dimetilamina e trimetilamina (203 kPa e 215 kPa, respectivamente, a 298,15 K). No entanto, aminas de baixo peso molecular são altamente solúveis em água, então a dissolução em aerossol aquoso é provável e existem numerosas aminas atmosféricas que têm pressões de vapor substancialmente mais baixas [73, 74].

No presente trabalho, investigamos os aglomerados de ligações de hidrogênio do ácido vanílico e ácido málico com várias aminas orgânicas de ocorrência natural, como amônia (NH_3), monometilamina (MMA, NH_2CH_3), dimetilamina (DMA, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), trimetilamina (TMA, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), e monoetanolamina (MEA, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) para analisar algumas de suas propriedades químicas quânticas no contexto do processo de nucleação atmosférica. Todas essas moléculas são encontradas em abundância na bacia amazônica e são reconhecidas como moléculas de ANP. Um conhecimento, sobre os aglomerados de pontes de hidrogênio da matéria orgânica os ácidos com as bases naturais são essenciais para entender a formação dos aerossóis na base amazônica. Então, realizamos uma análise química quântica detalhada de diferentes propriedades como variações estruturais, estabilidade energética, propriedades termodinâmicas e elétricas dos aglomerados binários de AV ... amina a fim de investigar possíveis processos de nucleação atmosférica com essas moléculas em condições ambientais e em várias temperaturas relevantes na troposférica região.

1.2 Objetivos Gerais

O presente estudo tem como foco investigar, do ponto de vista químico-quântico, as possíveis interações/formação de aglomerados moleculares via interações não-covalentes - entre os compostos bioativos amazonenses (ácido málico e ácido vanílico) e diversas moléculas consideradas como precursores de nucleação atmosférica e analisar as propriedades relevantes às interações pré-nucleação no contexto de formação de aerossóis

secundários orgânicos, utilizando métodos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

1.3 Objetivos Específicos

- Otimizar a geometria das moléculas isoladas - ácido málico (AM) e ácido vanílico (AV);
- Otimizar os aglomerados de AM e AV com bases encontradas na atmosfera, tais como: amônia, ácido sulfúrico, metilamina, dimetilamina, trimetilamina e monoetanolamina;
- Analisar as estruturas e as propriedades espectroscópicas, energéticas e termoquímicas dos aglomerados;
- Analisar as propriedades elétricas, como momento de dipolo, polarizabilidade e anisotropia de polarizabilidade da moléculas de AM e AV isoladas e seus aglomerados;
- Analisar as energias de ligação e energia livre desses sistemas, no contexto de formação de aerossóis atmosféricos, considerando diferentes valores de temperatura e pressão ambiente;
- Explorar as possíveis conformações de aglomerados maiores (ternários e quaternários) de AM e AV com moléculas atmosféricas incluindo ácido sulfúrico e analisar as propriedades termoquímicas relevantes para a pré-nucleação.

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo, apresentamos a fundamentação teórica e computacional utilizada neste trabalho. Inicialmente, é formulado o problema eletrônico, construído por meio de algumas aproximações.

Equação de Schrödinger

Os cálculos químico-quânticos de sistemas moleculares começam, necessariamente, com a equação de Schrödinger independente do tempo (para estados estacionários).

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

Em que H é o operador Hamiltoniano e E é a energia total do sistema. Para um sistema molecular constituído por M núcleos atômicos e N elétrons, o Hamiltoniano não relativístico total, escrito em unidades atômicas (u.a.), é dado por:

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

onde, Z_A é o número atômico do núcleo A , M_A é a massa do núcleo A em unidades de massa do elétron, r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j , r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A e r_{AB} é a distância entre os núcleos A e B [75, 76].

Como a equação de Schrödinger não possui solução analítica para sistemas multieletrônicos, é necessário realizar algumas aproximações.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger (2.2) não possui solução analítica para sistemas moleculares. Para tornar sua resolução possível é necessário recorrer a aproximações e simplificações. A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) é uma divisão do hamiltoniano do sistema, separando o movimento nuclear do movimento eletrônico. O argumento lógico para efetuar essa aproximação é que os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos e se adaptam quase que instantaneamente a qualquer disposição nuclear. Desse modo, ao invés de resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas simultaneamente, resolvemos primeiramente a parte eletrônica para cada posição fixa dos núcleos e depois lidamos com o movimento nuclear.

Considerando que o núcleo está fixo, somente o movimento dos elétrons terão importância. Com isso, pode-se imaginar que o núcleo praticamente não se move. Fazer esta escolha implica que a parte da energia cinética do núcleo na equação (2.2) é nula, ou seja:

$$\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 = 0$$

Desta forma, partindo da aproximação de Born-Oppenheimer podemos escrever a equação de Schrödinger de um sistema multieletrônico em termos somente das coordenadas dos elétrons na forma:

$$H_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

O sucesso dessa aproximação se deve fortemente ao fato das massas dos elétrons serem bem menores que as massas dos núcleos, permitindo que os elétrons se adaptem a qualquer arranjo dos núcleos, quase instantaneamente. A aproximação de Born-Oppenheimer é válida para casos em que existe um acoplamento significativo entre diferentes estados eletrônicos, ou seja, para estados degenerados.

2.3 Teoria do Orbital Molecular

Segundo a Teoria do Orbital Molecular (TOM), os orbitais moleculares resultam da combinação linear de orbitais atômicos (CLOA). O número de orbitais moleculares formados será igual ao número de orbitais atômicos envolvidos na ligação. Por exemplo, em uma molécula AB, os orbitais atômicos Ψ_A e Ψ_B combinam-se para formar o orbital molecular Ψ_{AB} , que é a função de onda da molécula [76].

$$\Psi_{AB} = N(c_1 \Psi_A + c_2 \Psi_B) \quad (2.4)$$

onde N é uma constante de normalização e os coeficientes c_1 e c_2 minimizam a energia do sistema descrito pela função de onda. As energias dos orbitais moleculares formados serão diferentes das dos orbitais atômicos que os originam. Alguns orbitais moleculares possuem energia mais baixa e são denominados orbitais ligantes, pois contribuem para a formação da molécula, exibindo certa densidade eletrônica em torno da ligação entre os núcleos. Já outros orbitais, denominados orbitais antiligantes, têm energia mais alta e não contribuem para a formação da ligação, pois apresentam um plano nodal (região de mínima probabilidade de

encontrar elétrons) entre os núcleos. Existem ainda orbitais moleculares que possuem a mesma energia dos orbitais atômicos que os formaram, chamados orbitais não-ligantes [77].

Como um orbital atômico, o orbital molecular tem tamanho, forma e energia específicos. Na molécula de H_2 , dois orbitais atômicos $1s$ se combinam para formar dois orbitais moleculares. Essa combinação pode ser aditiva ou subtrativa. A combinação aditiva cria um orbital molecular com menor energia e formato oval. Já a combinação subtrativa resulta em um orbital molecular com maior energia e um nó entre os núcleos (Figura 2.1). A combinação aditiva forma um único orbital molecular oval, enquanto a subtrativa produz um orbital molecular em forma de haltere alongado [78].

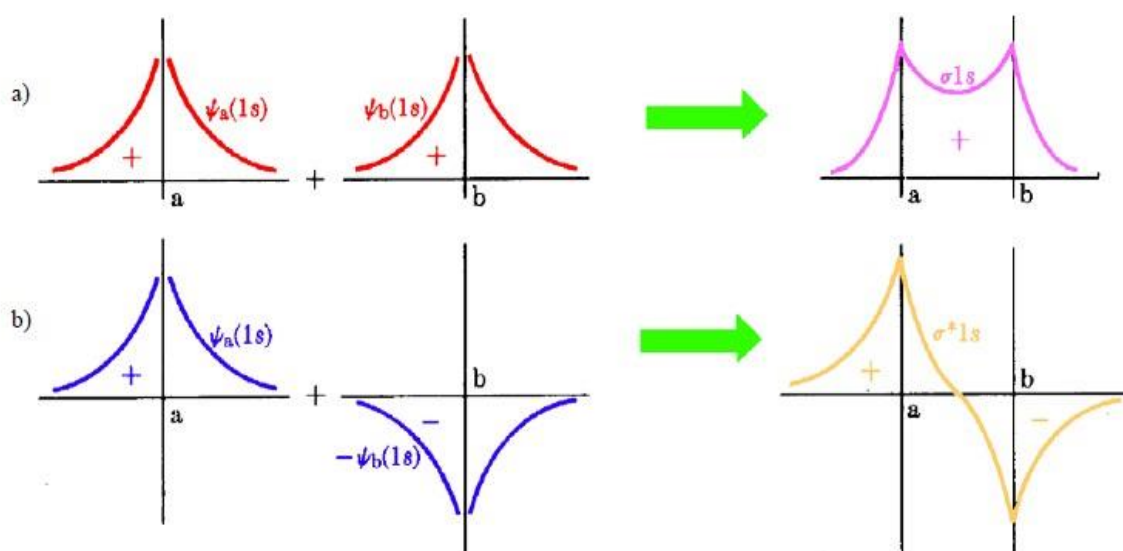


Figura 2.1 - Orbitais moleculares do H_2 . A combinação de dois orbitais atômicos $1s$ do hidrogênio resulta na formação de dois orbitais moleculares. O orbital molecular ligante tem menor energia e está preenchido, enquanto o orbital molecular antiligante tem maior energia e não está preenchido [78].

Através de cálculos computacionais mecânico-quânticos, é possível demonstrar as densidades eletrônicas correspondentes aos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, bem como suas respectivas energias.

2.4 Princípio da Exclusão de Pauli

O princípio de Pauli estabelece que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico. Em outras palavras, o que isso quer dizer é que nunca pode haver mais de um férmion (um elétron) ocupando o mesmo estado quântico. 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. Como consequência disso, para os férmions a função de onda de muitos corpos deve mudar de sinal quando a posição de duas partículas quaisquer for trocada. Por esse motivo, um sistema que é composto por muitos elétrons sempre deve ser descrito por uma autofunção total anti-simétrica. Para um sistema de dois elétrons, a função de onda pode ser escrita como [79, 80]:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)] \quad (2.5)$$

A forma da equação (2.5) não viola o princípio de exclusão de Pauli. Verificando se a equação (2.5) é antissimétrica em relação à troca de $\mathbf{r}_1$ por $\mathbf{r}_2$,

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

Reescrevendo a equação (2.5) na forma de um determinante, temos:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Considerando um sistema contendo N elétrons, a função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ pode ser representada da seguinte maneira:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

conhecido como determinante de Slater. O fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ vem da condição de normalização $\langle \phi | \phi \rangle = 1$. No determinante de Slater, as linhas são rotuladas pelas coordenadas dos elétrons e as colunas pelos spin-orbitais. Mudar as coordenadas de dois elétrons corresponde a trocar duas linhas no determinante de Slater, que muda o sinal do determinante. Portanto, o determinante de Slater respeita o princípio de anti-simetria. Além disso, se dois elétrons têm o mesmo spin-orbital corresponde a termos duas colunas iguais, o que leva ao determinante ser nulo. Logo, não podemos ter mais de um elétron ocupando o mesmo spin-orbital, satisfazendo então, o princípio de exclusão de Pauli.

2.5 Métodos de Química Quântica

Na química quântica, a solução da equação de Schrödinger eletrônica, após a aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer, permite descrever o comportamento dos elétrons em um sistema molecular fixando os núcleos em posições específicas. Como a solução exata só é possível para sistemas muito simples, métodos aproximados são utilizados para determinar a energia eletrônica e outras propriedades moleculares [75, 79, 80].

O método de Hartree-Fock (HF) é a primeira abordagem sistemática e robusta para calcular a energia de sistemas multieletrônicos. Baseia-se no princípio variacional. O método HF assume que a função de onda do sistema pode ser representada por um único determinante de Slater, o que implica que as interações entre elétrons são tratadas apenas em um nível médio, conhecido como potencial autoconsistente. Esse procedimento leva a um conjunto de equações de autovalores que devem ser resolvidas de maneira autoconsistente (Self-Consistent Field – SCF). A eficiência computacional do HF se deve ao fato de que suas equações podem ser formuladas em forma matricial e implementadas em códigos computacionais [79-82]. No entanto, a correlação eletrônica dinâmica — que descreve as flutuações instantâneas na posição dos elétrons devido à sua repulsão mútua — não é considerada neste método. Isso pode levar a desvios significativos nos cálculos de energia, especialmente para sistemas onde as interações eletrônicas são fortes. A energia de correlação é definida como a diferença entre a energia exata e a energia de HF [80]:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}$$

Para superar essa limitação, surgiram os métodos pós-HF, como a Teoria da Perturbação de Møller-Plesset (MP2), Configuration Interaction (CI) e Coupled Cluster (CCSD(T)), que incorporam explicitamente a correlação eletrônica. Embora forneçam resultados mais precisos, seu custo computacional cresce rapidamente com o tamanho do sistema, tornando-se impraticáveis para moléculas grandes.

Uma alternativa amplamente utilizada é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que reformula o problema em termos da densidade eletrônica ao invés da função de onda. A DFT é computacionalmente eficiente e fornece bons resultados para muitos sistemas químicos. No entanto, sua precisão depende da escolha do funcional da densidade, e a ausência de uma forma exata para a correlação eletrônica pode introduzir erros.

2.6 Bases Atômicas

Em sistemas químicos menores altamente simétricos, tais como átomos e moléculas diatômicas, as equações HF podem ser resolvidas numericamente pelo mapeamento das funções orbitais sobre um conjunto de uma grade de pontos. No entanto, para estender o tratamento HF para sistemas mais complexos, essencialmente todos os cálculos fazem uso de uma expansão em termos de funções matemáticas conhecidas para expressar os desconhecidos orbitais moleculares (OMs) [75]. Essas funções matemáticas, conhecidas como conjunto de funções de base, serão discutidas nesta seção.

Os únicos sistemas químicos com solução analítica na mecânica quântica não-relativística são os átomos hidrogenóides, ou seja, sistemas formados por um núcleo de carga Z e somente um elétron, H , H^+ , Li^{2+} , etc. As autofunções do operador Hamiltoniano de um átomo hidrogenóide, em unidades atômicas e coordenadas esféricas polares são dadas por [79]:

$$\phi_{nml}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Z}{n}r\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{n}r\right) e^{-\frac{Zr}{n}} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.8)$$

em que, n , l , e m são, respectivamente, os números quânticos associados à energia, ao momento angular orbital e à componente z do momento angular orbital; n varia de 1 a ∞ , l de 0 a $n-1$ e m varia de $-l$ a $+l$. As funções L_{n-l-1}^{2l+1} correspondem aos polinômios associados de Laguerre. Esses polinômios têm a forma dependente do número quântico radial n , do número quântico angular l e de uma parte da variável r (distância radial). O índice $n-l-1$ refere-se ao número de zeros radiais da função, ou seja, o número de pontos onde a função de onda radial é igual a zero.

A expectativa de que as funções de um elétron (orbitais), que são soluções do problema Hartree–Fock, em átomos de muitos elétrons não sejam muito diferentes das funções $\phi_{nml}(r, \theta, \varphi)$, descritas acima, juntamente com uma forte intuição química de que os estados dos átomos em moléculas não sejam muito diferentes daqueles dos átomos separados, são os principais norteadores na escolha das funções g_a em um conjunto de bases. Neste ponto, espera-se que o princípio variacional, posteriormente adotado, venha a minimizar as falhas associadas a estas suposições simples.

Diante disso, o usual é escolher funções centradas nos núcleos atômicos (para descrever melhor diferentes geometrias, sem arbitrariedade) e que parcialmente se assemelham às

soluções exatas para átomos hidrogenóides. Com essa ideia em mente é que, em 1930, a primeira função atômica foi proposta, os orbitais do tipo Slater (STO, do inglês *Slater Type Orbitals*) [79,80]. Os STOs possuem a forma funcional ideal para descrever orbitais atômicos, pois capturam corretamente o comportamento exponencial da densidade eletrônica perto do núcleo e a sua cauda assintótica. No entanto, os STOs apresentam uma limitação fundamental para cálculos computacionais: a presença de funções exponenciais dificulta a avaliação eficiente dos integrais de dois elétrons, que são computacionalmente custosos. Para superar essa dificuldade, foram introduzidos os Orbitais Tipo Gaussiano (GTOs, do inglês *Gaussian Type Orbitals*), que substituem a dependência exponencial por uma forma gaussiana. Embora os GTOs não reproduzam exatamente o decaimento exponencial da função de onda eletrônica, essa limitação pode ser compensada pelo uso de combinações lineares de várias funções gaussianas para aproximar um único STO com alta precisão. Essa abordagem, conhecida como contratação de bases, tornou os GTOs amplamente preferidos para cálculos computacionais [82, 83].

Os orbitais do tipo Gaussiano (GTOs) são preferidos em cálculos computacionais porque permitem a simplificação das integrais de dois elétrons, tornando os cálculos muito mais eficientes do que com os orbitais do tipo Slater (STOs). Além disso, embora os GTOs não capturem com precisão o comportamento cusp no núcleo e a decaída exponencial correta, essa limitação é contornada pelo uso de combinações lineares de múltiplas funções Gaussianas para melhor aproximar os STOs. [82, 83]. Os GTOs são fundamentais para métodos *ab initio* e de funcional da densidade (DFT), sendo amplamente utilizados em pacotes computacionais modernos, como Gaussian, ORCA, GAMESS e Q-Chem e outros.

2.7 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Na DFT, a ideia básica é que todas as quantidades físicas de sistemas de muitos corpos podem ser consideradas como funcionais da densidade eletrônica $\rho(r)$, ao invés de considerar a função de onda total [84]. Dessa maneira, o problema de $3N$ variáveis é reduzido a um de apenas três variáveis que represente a densidade eletrônica do sistema; consequentemente diminuindo o tempo computacional. Em princípio, essa teoria é capaz de fornecer as propriedades do estado fundamental, porém na prática, é necessário introduzir algumas aproximações.

Essas características da DFT a tornam um dos métodos mais utilizados nas últimas décadas na descrição da estrutura eletrônica da matéria. Os cálculos baseados na DFT permitem tratar, realisticamente, problemas como: energia de ligação e de vibração de moléculas e sólidos; determinação do arranjo espacial dos átomos em uma superfície etc. Em Química Quântica, o uso da DFT tem aumentado bastante, tanto para o estudo de estruturas energéticas quanto em áreas mais avançadas, como por exemplo, na descrição de propriedades óticas de moléculas usando sua extensão dependente do tempo (TD-DFT) [80, 82-85].

A ideia de se utilizar a densidade foi usada inicialmente nos trabalhos de Thomas e Fermi, na década de 20 [86,87]. Nesse modelo as interações entre os elétrons e entre esses e o núcleo são tratadas classicamente. Já a energia cinética do sistema é obtida considerando-se um gás de elétrons uniforme, com densidade eletrônica constante. Dessa forma, o funcional da energia do sistema pode ser expresso como:

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho \mathbf{r}}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.9)$$

na qual, o primeiro termo à direita da equação é o funcional da energia cinética, $E_{TF}[\rho]$, o segundo a interação elétron-núcleo e o último é a energia eletrostática clássica de Hartree (interação entre os elétrons).

A densidade e a energia do estado fundamental neste modelo podem ser obtidas minimizando o funcional $E_{TF}[\rho]$ para todas as possíveis densidades $\rho(\mathbf{r})$, sujeitas ao vínculo do número total de elétrons:

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N \quad (2.10)$$

Entretanto, essa aproximação não fornece bons resultados para a maioria dos sistemas, pois a aproximação de E_{TF} é muito grosseira em relação à energia cinética real além disso, os efeitos de troca e correlação não são considerados. Assim, a importância do modelo de Thomas-Fermi não está tanto na sua capacidade de descrever a energia do sistema corretamente, mas sim no fato da energia ser expressa completamente em termos da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

2.9.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Na DFT, os elétrons interagem entre si e com um potencial externo. No caso de moléculas, o potencial externo é a interação com os núcleos. A garantia que a energia pode ser escrita como um funcional da densidade está nos dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [88] em 1965. Estes dois teoremas são os pilares do DFT e são enunciados a seguir [80].

Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

Para um sistema de muitos elétrons sob a influência de um potencial externo $v(r)$, este potencial é um funcional único de densidade eletrônica do sistema $\rho(r)$, além de uma constante aditiva.

Dessa forma, conhecida a densidade eletrônica, pode-se determinar o potencial correspondente univocamente. Isso é de importância significativa, pois a validade desse último teorema assegura que a densidade eletrônica é suficiente para caracterizar completamente o sistema, porque o Funcional Universal depende apenas do número de elétrons. A prova do teorema, tal qual a proposta por Kohn e Sham, que nessa versão é válida apenas para estados não-degenerados, é escrita a seguir:

Seja $n(\mathbf{r})$ um estado não-degenerado de densidade eletrônica de um sistema de N elétrons em um potencial $v_1(\mathbf{r})$, correspondendo a um estado Φ_1 de energia E_1 :

$$E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle = \int v_1(r) \rho(r) d(r) + \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle, \quad (2.11)$$

onde $\hat{H}_1$ é o Hamiltoniano referente a v_1 , T e U sendo os operadores de energia cinética e de interação.

Suponha, por absurdo, que existe um segundo potencial $v_2(\mathbf{r})$, que não é equivalente a $v_1(\mathbf{r})$, ou seja, $v_2(\mathbf{r}) \neq v_1(\mathbf{r}) + \text{constante}$, e $\Phi_2 \neq e^{-i\omega t} \Phi_1$ (o que significa que Φ_1 e Φ_2 diferem de mais de uma fase). Dessa forma:

$$E_2 = \langle \Phi_2 | \hat{H}_2 | \Phi_2 \rangle = \int v_2(r) \rho(r) d(r) + \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle \quad (2.12)$$

Desde que Φ_1 é não-degenerado, o princípio variacional de Rayleigh-Ritz é aplicável:

$$E_1 < \langle \Phi_2 | \hat{H}_1 | \Phi_2 \rangle = \int v_2(r) \rho(r) d(r) + \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle$$

$$E_1 < E_2 + \int [v_1(r) - v_2(r)]\rho(r)dr \quad (2.13)$$

Analogamente:

$$E_2 < \langle \Phi_1 | \hat{H}_2 | \Phi_1 \rangle = \int v_2(r)\rho(r)d(r) + \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle$$

$$E_2 < E_1 + \int [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Somando essas duas últimas equações, chega-se a:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2$$

ou seja, uma contradição, que mostra que a suposição de que para um mesmo $n(\mathbf{r})$, existe um segundo potencial $v_2(\mathbf{r})$, tal que $v_2(\mathbf{r}) \neq v_1(\mathbf{r}) + \text{constante}$ é absurda, ou seja, $n(\mathbf{r})$ e $v(\mathbf{r})$ são determinados univocamente.

Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

Havendo uma aproximação arbitrária da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, de modo que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja,

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0, \quad (2.15)$$

sendo E_0 a energia do estado fundamental do sistema.

A energia é composta pelo funcional universal $F[\rho]$, que conforme dito anteriormente, depende apenas do número de elétrons, e pelo potencial externo, que corresponde univocamente à densidade. Assim, a energia é um funcional da densidade que atinge um mínimo quando a densidade adotada corresponde a densidade eletrônica real do sistema. Segue a prova do teorema:

Conforme o 1º teorema de HK, pode-se dizer que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ está associada a um potencial $v(\mathbf{r})$ e a um Hamiltoniano $\hat{H}$, assim como a densidade $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ arbitrária está associada a um potencial $\tilde{v}(\mathbf{r})$ e um Hamiltoniano $\hat{\tilde{H}}$. Da mesma forma, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ está para a função de onda Φ , assim como $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ está associada a $\tilde{\Phi}$. Colocando a densidade arbitrária $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ no hamiltoniano normal ($\hat{H}$):

$$E[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \int v(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \tilde{\Phi} | \hat{T} + \hat{U} | \tilde{\Phi} \rangle \quad (2.16)$$

De acordo com o princípio variacional de Rayleigh-Ritz [80], pode-se afirmar:

$$\int v(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \tilde{\Phi} | \hat{T} + \hat{U} | \tilde{\Phi} \rangle \geq \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U} | \Phi \rangle$$

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$$

De acordo com o segundo teorema de HK, o estado de menor energia corresponde a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, e qualquer aproximação $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ aplicada ao funcional de energia, provocará um resultado acima do esperado, ou seja $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho]$.

Os teoremas de Hohenberg e Kohn garantem que a densidade eletrônica contém toda a informação necessária para descrever um sistema quântico de muitos corpos. No entanto, esses teoremas não fornecem um método explícito para calcular a energia do sistema. Posteriormente, Kohn e Sham desenvolveram um conjunto de equações auto-consistentes, conhecidas como equações de Kohn-Sham, que permitem determinar um conjunto de orbitais auxiliares a partir dos quais a energia total pode ser calculada de forma aproximada [80, 84, 89-92]. Discutiremos esse procedimento com mais detalhes na seção seguinte.

Equações de Kohn-Sham

Os resultados apresentados na seção anterior podem ser considerados como teoremas de existência, ou seja, eles indicam que as propriedades físicas do estado fundamental são funcionais da densidade e que essa densidade minimiza o funcional da energia. Entretanto, os teoremas de Hohenberg-Kohn não fornecem nenhum guia prático de como o funcional relacionado à energia do estado fundamental deve ser construído. Nessa seção, mostraremos como a DFT pode ser redefinida para tornar-se aplicável aos cálculos reais de estrutura eletrônica.

Dado um sistema específico, $v(r)$ conhecido, o problema agora é minimizar a energia

$$E[\rho(r)] = F[\rho] + \int d^3r \rho(r)v(r), \quad (2.17)$$

Em relação à $\rho(\mathbf{r})$, com vínculo

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N, \quad (2.18)$$

Isto é, deve-se resolver a equação

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[E[\rho] - \mu \left(\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right) \right] = 0 \quad (2.19)$$

Na qual μ é o multiplicador de Lagrange associado à equação (2.60).

No entanto, o primeiro problema que se encontra é que a forma exata para o funcional $F[\rho(r)]$ não é conhecida e o que se faz são aproximações para esse termo. Como citado anteriormente, uma primeira aproximação foi a de Thomas-Fermi. Porém, dada a simplicidade do seu funcional da energia cinética, os resultados obtidos com essa abordagem não são satisfatórios. A partir dessas considerações, Kohn e Sham [92] estabeleceram uma proposta mais acurada para tratar o termo de energia cinética. Dessa maneira, o funcional da energia pode ser agora reescrito como:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V[\rho]$$

$$E[\rho] = E[\rho] = T_s[\phi_i[\rho]] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho]$$

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla_i^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] + \int v\rho(r)dr \quad (2.20)$$

na qual E_{xc} é a energia de troca e correlação e V_H é a energia eletrostática clássica ou termo de hartree. O termo de troca e correlação, E_{xc} contém tanto a diferença entre as energias cinéticas do sistema interagente de muitos corpos e do sistema fictício de partículas independentes. No entanto, a forma exata de E_{xc} , é desconhecida, tornando essencial o uso de aproximações. Diferentes funcionais da DFT são desenvolvidos para estimar E_{xc} , com distintos níveis de precisão, equilibrando custo computacional e fidelidade na descrição dos efeitos quânticos de troca e correlação.

Dessa forma, no contexto de DFT, a escolha do funcional é crucial para a precisão das previsões teóricas, especialmente em cálculos de energia, estrutura eletrônica, e propriedades moleculares. Nesta seção, discutimos três funcionais amplamente utilizados nas pesquisas atuais e também no nosso trabalho: M06-HF [93, 94], M06-2X [95] e WB97X-D [96, 97], e, cada um com suas características particulares que os tornam adequados para diferentes tipos de sistemas e propriedades moleculares.

M06HF: A funcional **M06HF** é uma versão híbrida da **M06** que utiliza 100% de troca de Hartree-Fock, e foi desenvolvida em 2006. Ela é classificada como uma funcional de tipo **meta-GGA**, semelhante ao M06-2X, mas com uma modificação que melhora o desempenho para sistemas que envolvem troca-exclusão forte, como sistemas contendo elementos pesados. A M06HF oferece uma boa performance em cálculos de energias de ativação e propriedades estruturais, sendo especialmente útil em reações de transição de estado. Seu

desempenho é robusto em sistemas de grande escala e quando o foco é a precisão energética para processos de química reacional.

M06-2X: A funcional **M06-2X** é uma funcional híbrida de tipo **meta-GGA** (Meta-Densidade Funcional de Gradiente Generalizado) desenvolvida em 2008. Ela combina a troca-exclusão de Hartree-Fock (54%) com a correção de troca e correlação não locais, além de incluir 29 termos empíricos para correção de interações não covalentes. O M06-2X foi projetado para melhorar a descrição de sistemas orgânicos e não orgânicos, com particular sucesso em sistemas de interação fraca, como ligações de hidrogênio e interações π - π . O principal ponto positivo da funcional é seu bom desempenho para sistemas que envolvem tanto estruturas simples como complexas, incluindo reações de transição e descrições de interações de longo alcance.

ω B97X-D: A funcional **ω B97X-D** pertence à classe das **funções híbridas meta-GGA** e foi desenvolvida em 2008. Ela incorpora a funcional de troca **B97 (Becke 97)**, que combina a aproximação da densidade local (**LDA**) para a troca com correções de gradiente, e a funcional de dispersão (denotadas por D) que ajudam a melhorar a descrição das interações de longo alcance e fracas, como as interações de Van der Waals. Ela possui 17 parâmetros empíricos ajustados a experimentos. A designação " ω " refere-se ao uso de uma técnica de separação de alcance (range-separated) para melhorar a descrição das interações de longo alcance, como as interações de dispersão. A **ω B97X-D** é especialmente eficaz para o cálculo de propriedades em sistemas não covalentes, como complexos de hidrogênio, interações π - π e agregados de moléculas. Ao incluir termos de dispersão empírica, ela é capaz de descrever de forma mais precisa interações que outras funções híbridas com correlações menos abrangentes podem falhar. Essa funcional tem sido amplamente utilizada em química de materiais, simulações de superfícies e outros sistemas complexos.

Tanto M06-2X quanto ω B97X-D são amplamente utilizados para estudar interações não covalentes. Diferentemente do ω B97X-D, o M06-2X não inclui um termo explícito de correção para dispersão, mas foi parametrizado para considerar os efeitos de correlação de médio alcance, o que permite uma aproximação das interações de dispersão até certo ponto. Isso faz com que o M06-2X seja mais eficiente na descrição de interações não covalentes em comparação com muitos funcionais tradicionais que não possuem nenhum tratamento para dispersão.

Outro fator essencial nos cálculos de química quântica, além da escolha do funcional no caso do DFT, é a seleção do conjunto de funções base. Essas funções desempenham um papel crucial na descrição do sistema, impactando diretamente a precisão dos resultados e a eficiência computacional dos cálculos. A escolha apropriada do conjunto de funções base é fundamental para a modelagem precisa de sistemas moleculares complexos.

Em nosso trabalho, utilizamos o conjunto de bases Pople-type 6-311++G(3df,3pd) como a base principal para os cálculos de química quântica. Ele é classificado como um conjunto de bases do tipo Pople porque segue a notação e a hierarquia sistemática introduzida por John A. Pople, projetada para oferecer um equilíbrio entre precisão e custo computacional para diferentes sistemas moleculares [98].

O 6-311++G(3df,3pd) é um conjunto de bases do tipo triplo-zeta com divisão de valência, onde as camadas internas dos átomos são representadas por uma combinação linear de seis funções gaussianas primitivas e os orbitais atômicos da camada de valência são descritos por três funções: uma obtida pela combinação de três gaussianas primitivas (função contraída) e as outras duas representadas por gaussianas não contraídas. O símbolo "++" indica a presença de funções difusas tanto nos átomos pesados (todos exceto H e He) quanto nos hidrogênios (H), melhorando a descrição de interações fracas e espécies aniônicas. Além disso, a notação "(3df,3pd)" significa que foram adicionadas três funções de polarização d e f para os átomos pesados e três funções de polarização p e d para os hidrogênios, aprimorando a precisão na descrição de efeitos angulares e correlação eletrônica.

Esse conjunto de bases é amplamente utilizado em cálculos de alta precisão, especialmente em sistemas que envolvem interações não-covalentes envolvendo moléculas atmosféricas, garantindo uma representação mais fiel da densidade eletrônica e das propriedades moleculares [99-108].

Além da base principal 6-311++G(3df,3pd), também utilizamos algumas bases menores, como 6-311++G(2d,2p) e aug-cc-pVDZ, para auxiliar nas otimizações iniciais das geometrias moleculares, reduzindo o custo computacional nas primeiras etapas dos cálculos.

A 6-311++G(2d,2p) é uma versão ligeiramente reduzida da 6-311++G(3df,3pd), mantendo a tripla zeta para a camada de valência, mas com um conjunto menor de funções de polarização (dois conjuntos de funções d para elementos além do hidrogênio e dois

conjuntos de funções p para o hidrogênio). Isso oferece um bom equilíbrio entre precisão e eficiência computacional.

Já a aug-cc-pVDZ (*augmented correlation-consistent polarized valence double-zeta*) pertence à família de bases *correlation-consistent* e inclui funções difusas (*aug*, de *augmented*) para melhor descrever interações fracas e efeitos de longo alcance, como ligações de hidrogênio [109]. Ela é uma base do tipo dupla zeta (DZ), com funções de polarização projetadas para capturar correlações eletrônicas de forma sistemática.

Capítulo 3

Propriedades Moleculares

Neste capítulo, serão apresentadas as principais propriedades moleculares determinadas para os sistemas estudados neste trabalho.

3.1. Propriedades Energéticas

3.1.1 Energia

A energia é um dos conceitos mais fundamentais para a ciência molecular. A análise das propriedades energéticas permite prever quais processos moleculares são mais prováveis ou possíveis de ocorrer, abrangendo reações, cinética e modificações estruturais. Todas as técnicas de química computacional definem a energia de maneira que o sistema com menor energia seja o mais estável. Dessa forma, encontrar a estrutura de equilíbrio de uma molécula ou de aglomerados moleculares equivale a identificar a conformação com a menor energia.

A otimização numérica de geometrias moleculares é uma etapa fundamental na química computacional, visando determinar a estrutura de menor energia de um sistema molecular. Esse processo envolve a atualização iterativa das posições atômicas para minimizar a energia total da molécula. Métodos como o Gradiente Descendente e o Método de Newton são comumente empregados para esse fim. Dessa forma, o cálculo resulta em uma geometria de equilíbrio que corresponde ao estado de energia mais estável do sistema [77, 83, 110].

3.1.2 Superfície de Potencial

A superfície de potencial (PES, do inglês, *Potential Energy Surface*) é um conceito básico para descrever como a energia potencial de um sistema molecular varia com as mudanças nas coordenadas atômicas. A energia potencial molecular refere-se à parte da energia associada à posição e interação das partículas no sistema, que inclui principalmente as interações núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron. A PES é uma generalização de um outro conceito mais básico: a curva de potencial. Uma curva de potencial descreve a variação da energia potencial de um sistema em função de uma única coordenada, como a distância entre dois átomos em uma ligação. Mas, a PES descreve a variação da energia potencial em função de todas as coordenadas geométricas (ângulos, distâncias, torsões) do sistema, formando uma superfície de energia em várias dimensões. Cada ponto dessa superfície corresponde a uma configuração geométrica específica da molécula [83, 110].

Em um sistema molecular complexo, pode haver muitos graus de liberdade, incluindo comprimentos de ligação, ângulos de ligação e torções, levando a um grande número de dimensões (mais do que 3D). Por exemplo, em uma molécula não linear com átomos N, há $3N-6$ graus de liberdade, o que significa que o PES existe em um espaço com tantas dimensões quanto esses graus de liberdade. Nessas situações complexas, o PES é ainda mais generalizado em uma hipersuperfície. Uma curva de potencial típica de uma molécula diatômica, descrevendo o comportamento da energia potencial em função da distância internuclear R , está ilustrada na figura 3.1.

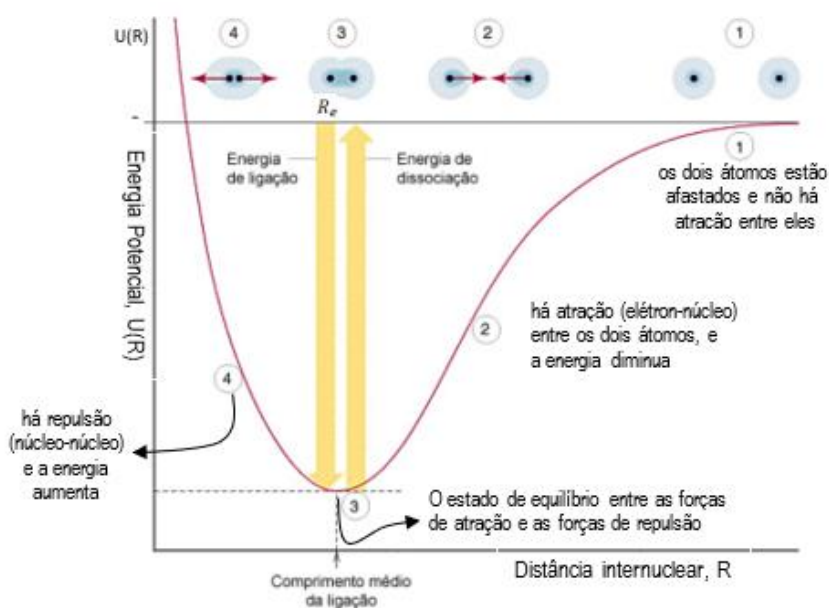


Figura 3.1 - Variação da energia potencial com distância internuclear em uma molécula diatômica [Imagem obtida pelo site <https://www.fq.pt/ligacao-quimica/ligacao-covalente> e adaptada pela autora].

Como uma PES real possui muitas dimensões, uma representação pictórica é difícil. Na prática, os aspectos-chave são representados em um diagrama de superfície tridimensional, por meio de ilustrações como a mostrada na figura 3.2. Esse tipo de desenho considera apenas dois dos graus de liberdade dentro da molécula e plota a energia acima do plano definido por eles, criando uma superfície literal. Cada ponto corresponde aos valores específicos das duas variáveis estruturais e, portanto, representa uma determinada estrutura molecular, com a altura da superfície naquele ponto correspondendo à energia dessa estrutura.

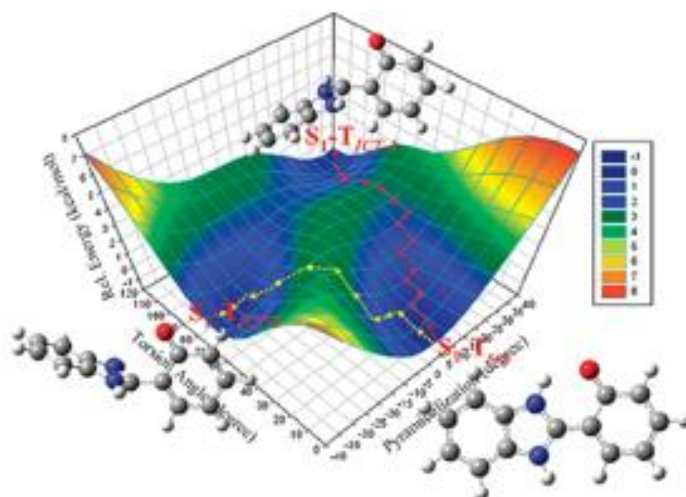


Figura 3.2 - A superfície de potencial da molécula 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole [111].

Geralmente, na PES de um sistema molecular, surgem várias depressões ou "vales" abaixo dos seus arredores imediatos, como mostrado na figura 3.3. Esses vales correspondem aos mínimos locais, que representam estados estáveis intermediários (ou conformações moleculares) que podem ser atingidos durante processos como mudanças conformacionais ou reações químicas. O ponto mais baixo da superfície, ou o vale mais profundo, corresponde ao mínimo global, que indica a conformação molecular de menor energia, representando o estado de equilíbrio mais estável de uma molécula ou de um aglomerado molecular. O ponto mais alto entre dois mínimos, conhecido como sela, define o estado de transição, que é a barreira energética que deve ser superada para que uma reação ocorra.

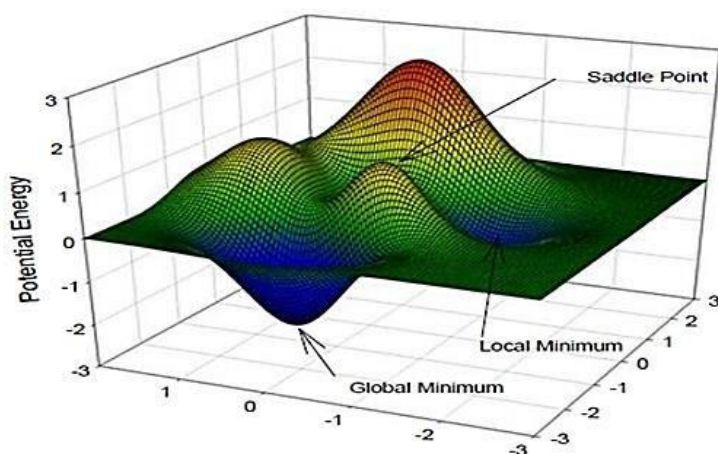


Figura 3.3 - A superfície de potencial. Fonte [112]

Na figura 3.1, a separação internuclear correspondente ao mínimo da curva é a distância de equilíbrio R_e . A diferença entre o valor da energia na posição R_e , $U(R_e)$ e seu valor no infinito, $U(\infty)$, é definida como sendo a energia de ligação do sistema [113], ou seja:

$$E_{lig} = U(R_e) - U(\infty) \quad (3.1)$$

O estado mais baixo do movimento nuclear tem energia rotacional nula, todavia tem energia vibracional diferente de zero - a energia de ponto zero, E_{ZPE} . No caso de uma aproximação harmônica, $E_{ZPE} = \frac{h\nu}{2}$. Essa energia eleva o nível fundamental do movimento nuclear $\frac{h\nu}{2}$ acima do mínimo da curva $U(R)$.

3.2 Propriedades Elétricas

3.2.1 Momento de dipolo molecular

O momento dipolo molecular é uma propriedade fundamental que descreve a distribuição desigual de cargas dentro de uma molécula. Ele ocorre em moléculas onde há uma separação de cargas parciais positivas e negativas, resultando em um dipolo elétrico. Ele surge da diferença de eletronegatividade entre átomos que compartilham ligações, e sua direção é sempre do átomo menos eletronegativo para o mais eletronegativo.

Matematicamente, o momento dipolo (μ) expresso em Debye (D), é definido como o produto da carga parcial (q), em Coulombs, e a distância de separação (d) entre as cargas (geralmente medida em angstroms, Å).

$$\mu = q \cdot d \quad (3.2)$$

O momento dipolo total de uma molécula, no entanto, é a soma vetorial dos momentos dipolares individuais das diferentes ligações ou grupos funcionais dentro da molécula. O momento dipolo é uma grandeza vetorial, e pode ser expresso em termos de componentes cartesianas como:

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (3.3)$$

O momento dipolo é um indicador da polaridade de uma molécula. Se uma molécula tem um momento dipolo total diferente de zero, ela é considerada polar. Em contraste, se o momento dipolo total é zero, a molécula é apolar. A polaridade de uma molécula afeta muitas de suas propriedades físicas e químicas, como, solubilidade, ponto de fusão e ebulição,

reatividade e capacidade de interação não-covalente (ligação de hidrogênio). Em geral, μ depende de estrutura atômica de ligação química. Mesmo que as ligações individuais sejam polares, a simetria da molécula pode resultar em um cancelamento vetorial dos momentos dipolares, tornando a molécula apolar. Por exemplo, na molécula de CO_2 (dióxido de carbono), as duas ligações $C = O$ são polares, mas como a molécula é linear, os momentos dipolares se cancelam, resultando em um momento dipolo total igual a zero, tornando o CO_2 uma molécula apolar.

O espalhamento molecular de luz fornece uma grande variedade de informações sobre os detalhes de fenômenos observados na interação da radiação eletromagnética com a matéria [114, 115]. A radiação pode ser espalhada por meio de dois processos: espalhamento elástico ou Rayleigh e espalhamento inelástico ou Raman [116], no qual o comprimento de onda da radiação é mudado no processo. Para o presente estudo, iremos analisar o espalhamento Rayleigh.

3.2.2 Polarizabilidades Dipolar das Moléculas

A polarizabilidade dipolar de uma molécula é uma medida da capacidade da molécula de se deformar eletronicamente quando submetida a um campo elétrico externo. Em outras palavras, ela quantifica o quanto a distribuição de cargas dentro da molécula pode ser alterada em resposta a um campo elétrico, resultando na indução de um momento dipolar. A polarizabilidade é um conceito importante em química, física molecular e materiais, pois influencia diversas propriedades físicas e químicas das moléculas, como índices de refração, forças intermoleculares, e a interação de moléculas com luz (dispersão de luz, absorção etc.).

Quando uma molécula se interage com a radiação, a presença do campo elétrico externo de uma onda de luz incidente pode induzir momentos elétricos oscilantes em um sistema molecular. Assim, a densidade de carga molecular pode se rearranjar, o momento dipolar pode mudar [117] e a molécula pode sofrer distorções devido ao campo aplicado. Essa mudança pode ser expressa convenientemente como expansão de Taylor do momento de dipolo elétrico permanente μ_p em relação ao campo elétrico aplicado $\mathbf{E}$:

$$\mu_{p,j}(\mathbf{E}) = \mu_{p,j}(\mathbf{0}) + \sum_{j=x}^z \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \sum_{j=x}^z \sum_{k=x}^z \beta_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (3.4)$$

onde $\mu_{p,j}(0)$ é a j -ésima componente cartesiana do dipolo momento na ausência de campo elétrico aplicado e $\mu_{p,j}(\mathbf{E})$ é o momento dipolar na presença do campo. As seis quantidades

independentes α_{ij} definem o tensor de polarizabilidade do dipolo, as quantidades β_{ijk} definem os componentes da primeira hiperpolarizabilidade do dipolo e assim por diante. O tensor de polarizabilidade α relaciona a força do vetor campo elétrico da onda de luz com a quantidade do dipolo induzido (também um vetor). A energia de perturbação do sistema $U(E)$ sob o campo elétrico aplicado pode ser expressa como segue [118, 119]:

$$U(E) = U(0) - \sum_{i=x}^z \mu_{p,i}(0)E_i - \frac{1}{2} \sum_{i=x}^z \sum_{j=x}^z \alpha_{ij} E_i E_j + \dots \quad (3.5)$$

De acordo com o método do campo finito, os momentos dipolares e as polarizabilidades são obtidos como diferenciação numérica da energia em relação ao campo elétrico aplicado.

Para campo aplicado fraco, o efeito dos termos de hiperpolarizabilidade é bem pequeno. No entanto, tanto o momento de dipolo, μ , quanto a polarizabilidade, α , definem a resposta elétrica mais fundamental do sistema molecular a tais perturbações fracas [119, 120], obtendo os valores precisos do momento de dipolo e polarizabilidade são de fundamental importância em física e química quântica.

Definindo o momento dipolar na presença de campo elétrico externo como momento de dipolo induzido (μ_{ind}) e o momento dipolar sem a presença de campo como momento dipolo permanente (μ_p) e podemos escrever a equação 3.4 numa forma bem simplificada:

$$\mu_{ind} = \mu_p = \alpha \cdot E \quad (3.6)$$

onde E é a intensidade do campo externo que provoca essa indução e α é a polarizabilidade, representada por uma matriz simétrica 3×3 [121]:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

No contexto de nosso estudo, a polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ de uma molécula ou um aglomerado molecular é um parâmetro importante. A polarizabilidade média de um sistema molecular é a média das polarizabilidades ao longo de suas diferentes direções no espaço (geralmente eixos x , y e z no sistema de coordenadas). Em moléculas anisotrópicas, a polarizabilidade varia dependendo da direção do campo elétrico aplicado, mas a polarizabilidade média fornece uma medida geral dessa propriedade. Matematicamente, para um tensor de polarizabilidade, a polarizabilidade média pode ser calculada como:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.8)$$

onde α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} são os componentes da polarizabilidade ao longo dos respectivos eixos.

3.2.3 Polarizabilidade Anisotrópica

Em muitas moléculas, a polarizabilidade não é isotrópica, ou seja, não é a mesma em todas as direções. Esse comportamento é conhecido como polarizabilidade anisotrópica. A anisotropia pode ser observada em moléculas com geometria assimétrica ou em moléculas planas, como as moléculas aromáticas. Para essas moléculas, a polarizabilidade ao longo de eixos diferentes varia, e isso pode influenciar como elas interagem com campos elétricos externos ou com outras moléculas em diferentes orientações. A anisotropia da polarizabilidade dipolar, $\Delta\alpha$, é dada por [122-126]:

$$(\Delta\alpha)^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] + 3(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2) \quad (3.9)$$

3.2.4 Interação de radiação com sistemas moleculares

A radiação pode interagir com moléculas por meio de dois tipos principais de espalhamento: o espalhamento elástico (ou Rayleigh) e o espalhamento inelástico (ou Raman). No espalhamento Rayleigh, a luz é dispersa sem alteração no comprimento de onda, ou seja, a energia da radiação incidente permanece a mesma após a interação. Este processo ocorre quando a radiação interage com flutuações na densidade eletrônica da molécula, mas não provoca transições energéticas internas.

Por outro lado, no espalhamento Raman, uma pequena fração da luz espalhada sofre uma mudança no comprimento de onda. Isso ocorre porque parte da energia da radiação incidente é transferida para a molécula (espalhamento Stokes) ou recebida da molécula (espalhamento anti-Stokes), resultando em uma modificação nas energias vibracionais ou rotacionais do sistema molecular. Este processo é inelástico porque há uma troca de energia entre a radiação e a molécula, o que altera o comprimento de onda da luz dispersa.

Esses dois processos são fundamentais para o estudo das propriedades moleculares. Enquanto o espalhamento Rayleigh é frequentemente utilizado em análises de dispersão de luz e estudos atmosféricos, o espalhamento Raman é uma ferramenta poderosa para

investigar as estruturas vibracionais de moléculas, sendo amplamente aplicado em espectroscopia para identificar compostos e suas interações estruturais.

Em geral, o espalhamento elástico da luz, ou espalhamento Rayleigh, por pequenos aglomerados moleculares atmosféricos é o evento óptico predominante, o que é relevante no contexto da ciência de aerossóis, pois pode influenciar diretamente a visibilidade atmosférica e o forçamento radiativo. A intensidade do espalhamento Rayleigh, ou a Atividade Rayleigh (R), depende da polarizabilidade dipolar isotrópica

$$R_n = 45(\bar{\alpha})^2 + 13(\Delta\alpha)^2, \quad (3.10)$$

Para a luz natural [122-126].

3.3 Ligações de Hidrogênio

A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou de um fragmento molecular X–H, no qual X é mais eletronegativo que H, e um átomo ou um grupo de átomos na mesma molécula ou em uma molécula diferente, onde há evidências da formação de ligação [127].

As ligações de hidrogênio são fundamentais para a evolução da vida, sendo responsáveis por processos essenciais, como o pareamento de bases no DNA, que ocorre por meio de interações típicas desse tipo de ligação [128]. No estado sólido, essas interações desempenham um papel central na formação de cristais moleculares, criando redes tridimensionais organizadas, que podem variar de estruturas complexas, como proteínas, a formas mais simples, como o NH₃ cristalino. Compreender as forças que governam essas redes de ligações de hidrogênio é um desafio interdisciplinar de grande importância [129].

Uma ligação de hidrogênio típica, conforme ilustrado na Figura 5.3, pode ser representada como X–H···Y–Z, sendo denominada ligação de hidrogênio convencional. Os três pontos indicam a interação, onde X–H atua como doador e Y como aceptor, podendo este ser um átomo, um ânion ou um fragmento molecular Y–Z, no qual Y está ligado a Z. Nas ligações de hidrogênio tradicionais, tanto X quanto Y são átomos eletronegativos, como oxigênio, nitrogênio ou flúor, e em alguns casos, podem ser o mesmo elemento. Em geral, essas ligações ocorrem porque a alta eletronegatividade de X atrai fortemente os elétrons da ligação X–H, deixando o próton de H parcialmente exposto, o que facilita a interação com

um aceptor. Para que essa interação ocorra, Y deve possuir pares de elétrons isolados ou elétrons π polarizáveis, permitindo a estabilização da ligação de hidrogênio [130].

As ligações de hidrogênio variam de muito fortes, comparáveis com ligações covalentes, até muito fracas com forças de van der Waals [130]. Na tabela 3.1 apresentamos algumas propriedades típicas de diferentes tipos de ligações de hidrogênio, classificadas como fortes, médias e fracas.

Tabela 3.1 - Algumas propriedades das ligações de hidrogênio [130]

	Forte	Média	Fraca
Comprimento de ligação X–H*	$\sim 1.2\text{--}1.5\text{ \AA}$	$\sim 1.5\text{--}2.2\text{ \AA}$	$\sim 2.2\text{--}3.2\text{ \AA}$
Comprimento de ligação H $\cdots$ Y	$2.2\text{--}2.5\text{ \AA}$	$2.5\text{--}3.2\text{ \AA}$	$3.2\text{--}4.0\text{ \AA}$
Ângulo de ligação X–H $\cdots$ Y	$175\text{--}180^\circ$	$130\text{--}180^\circ$	$90\text{--}150^\circ$
Energia de ligação (kcal/mol)	14-40	< 14	< 4
Variação de frequência vibracional X–H*	25%	10–25%	< 10%

* O comprimento da ligação X–H geralmente aumenta com a formação da ligação de hidrogênio, resultando em um deslocamento para o vermelho na frequência de alongamento X–H no infravermelho e em um aumento na seção de absorção infravermelha para essa vibração. Quanto maior o alongamento da ligação X–H em X–H $\cdots$ Y, mais forte é a ligação H $\cdots$ Y [127].

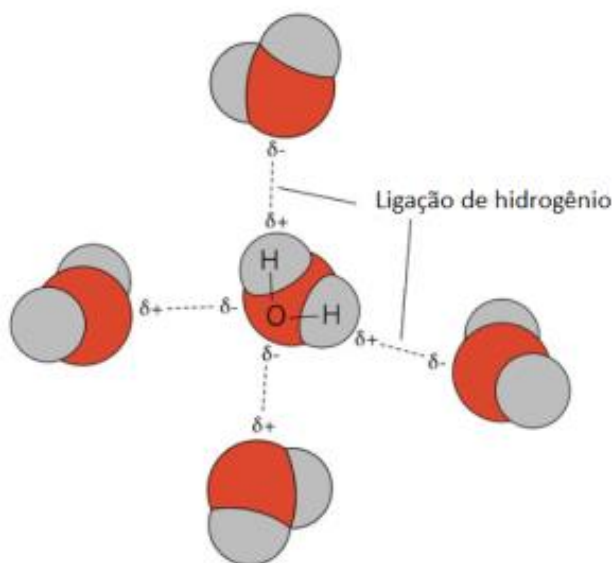


Figura 3.4 Múltiplas ligações de hidrogênio ocorrem simultaneamente na água devido à sua forma dobrada e à presença de dois átomos de hidrogênio por molécula. (Crédito: Laura Guerin; Fonte: CK-12 Foundation; Licença: CC BY-NC 3.0 (abre em nova janela)).

3.3.1 Ligação de energia

A energia de ligação de um aglomerado molecular interagindo via ligação de hidrogênio mede a força da interação entre as moléculas conectadas por ligações de hidrogênio. Uma

energia de ligação maior indica uma interação mais forte e estável entre as moléculas, enquanto uma energia menor sugere uma ligação mais fraca [131,132].

Matematicamente, a energia de ligação (ΔE) é a diferença entre a energia do aglomerado no estado associado e a soma das energias das moléculas separadas (monômeros):

$$\Delta E = E_{aglomerado} - \sum E_{monômeros} \quad (3.11)$$

Um valor negativo de energia de ligação indica que o aglomerado é mais estável do que as moléculas separadas. Por exemplo, para um complexo AB formado pelas moléculas A e B,

$$\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (3.12)$$

Onde E_{AB} , E_A e E_B são as energias eletrônicas de complexo AB, monômero A e monômero B, respectivamente.

3.3.2 Erros de superposição de base

Os erros de superposição de base (BSSE, do inglês, *Basis Set Superposition Error*) ocorrem em cálculos de energia na química quântica devido ao uso de conjuntos de base incompletos. Esse erro surge quando dois fragmentos moleculares interagem e “compartilham” funções de base, o que leva a uma superestimação da energia de ligação, pois o sistema se beneficia de mais funções de base do que cada fragmento isoladamente. Como resultado, a energia do complexo pode ser calculada incorretamente mais baixa. Uma técnica comum para corrigir o BSSE é o método counterpoise, desenvolvido por Boys e Bernardi [133], que calcula a energia dos fragmentos individualmente utilizando o conjunto de base completo do sistema.

$$\Delta E = E_{AB} - E_A(AB) - E_B(AB) \quad (3.13)$$

onde a notação implica que todos os três cálculos: complexo, molécula A e molécula B são realizados no conjunto que é usado para o complexo AB. É interessante que em uma base finita $E_A(AB) < E_A$ e $E_B(AB) < E_B$, ΔE na equação 3.13 é menor (em módulo) que o valor obtido pela equação 3.12. O uso da equação 3.13 é chamado de correção de *counterpoise*.

3.4 Propriedades Termodinâmicas

A previsão da termoquímica molecular e a análise espectroscópica de compostos são, sem dúvida, uma das tarefas mais fundamentais da química computacional [134-136]. A energia térmica interna molecular, a entropia padrão e a capacidade calorífica a volume constante podem ser derivadas da função de partição do conjunto canônico $Q(N, V, T)$ como segue:

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (3.14)$$

$$C_V = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{N,V} \quad (3.15)$$

$$S^0 = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (3.16)$$

onde R é a constante do gás ideal e T é a temperatura absoluta. Para um gás ideal, a função de partição pode ser decomposta em funções de partição de diferentes graus de liberdade, ou seja, movimentos eletrônicos (el), translacionais (tr), rotacionais (rot) e vibracionais (vib), usando [134,135]:

$$Q = Q_{el} Q_{tr} Q_{rot} Q_{vib} \quad (3.17)$$

A contribuição dos movimentos rotacionais e vibracionais pode ser derivada da aproximação do rotor rígido e do oscilador harmônico quântico, respectivamente [91]. A função de partição de um rotor rígido é definida como:

$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_{rot}} \right) \quad (3.18)$$

Onde σ é um número de simetria e

$$\Theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} \quad (3.19)$$

onde I é o momento de inércia, h é a constante de Planck e k_B é a constante de Boltzmann. Para um oscilador harmônico quântico, a função de partição é

$$Q_{vib} = \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \quad (3.20)$$

onde ν é a frequência de vibração. Usando essas aproximações, a energia térmica interna E pode ser calculada aplicando (3.14) a (3.17)

$$E = E_{tr} + E_{rot} + E_{vib} \quad (3.21)$$

onde E_{tr} é $\frac{3}{2}RT$ para gases ideais poliatômicos lineares e não lineares, enquanto E_{rot} é RT para moléculas lineares e não lineares. A contribuição dos modos vibracionais na energia térmica interna é dada por

$$E_{vib} = RT \left[\frac{f}{2} + \sum_{i=1}^{3n-f} \left(\frac{h\nu_i}{2k_B T} + \frac{e^{h\nu_i/k_B T}}{e^{h\nu_i/k_B T} - 1} \right) \right] \quad (3.22)$$

onde f é 5 para uma molécula linear e 6 para uma molécula poliatômica não linear. Aplicando a equação (3.15) a (3.17) obtemos a capacidade calorífica a volume constante C_v :

$$C_v = C_{tr} + C_{rot} + C_{vib} \quad (3.23)$$

onde C_{tr} é $\frac{3}{2}R$ para todas as moléculas, enquanto C_{rot} é R para moléculas lineares e $\frac{3}{2}R$ para moléculas não lineares. A contribuição dos modos vibracionais na capacidade calorífica é dada por

$$C_v = R \left[\frac{f}{2} + \sum_{i=1}^{3n-f} \left(\frac{h\nu_i}{2k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu_i/k_B T}}{(e^{h\nu_i/k_B T} - 1)^2} \right] \quad (3.24)$$

Da mesma forma, aplicando a equação (3.16) e a equação (3.17), a entropia padrão S^0 será dada por

$$S^v = S_{tr} + S_{rot} + S_{vib} \quad (3.25)$$

$$S_{tr} = R \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{k_B T}{P} \right) + \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right] \quad (3.26)$$

$$S_{rot} = R \left[\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \right) + \ln \left(\frac{T^{3/2}}{\sqrt{\Theta_{rot}}} \right) \right] \quad (3.27)$$

onde P é a pressão e M é a massa da molécula. A entropia vibracional é dada por

$$S_{vib} = R \sum_{i=1}^{3n-f} \left[\frac{e^{hv_i/k_B T}}{(e^{hv_i/k_B T} - 1)} - \ln(1 - e^{-hv_i/k_B T}) \right] \quad (3.28)$$

As frequências vibracionais também podem ser usadas para calcular a energia do ponto zero (ZPE) de uma molécula, dada por

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n-f} h \nu_i \quad (3.29)$$

3.5 Procedimento Computacional:

Neste trabalho, todos os cálculos das propriedades moleculares foram realizados utilizando o pacote de química computacional Gaussian 16 [137], instalado no cluster de computadores Lucci do PPGFIS/UFAM. A preparação das estruturas moleculares iniciais e a análise parcial dos resultados calculados foram feitas por meio da interface GaussView [138]. As imagens das geometrias moleculares apresentadas no artigo foram geradas utilizando o software de código aberto para edição e visualização molecular IQmol [139]. As estruturas geométricas dos aglomerados moleculares foram obtidas por meio de uma abordagem de otimização em múltiplas etapas, combinando, inicialmente, um método semiempírico com um modelo de DFT de base reduzida, seguido de refinamentos adicionais com bases maiores. Após a otimização das geometrias, as frequências vibracionais foram calculadas e verificou-se que todas são positivas para cada monômero e aglomerado, garantindo assim a obtenção de um mínimo local na hipersuperfície de energia potencial.

Capítulo 4

ÁCIDOS ISOLADOS

Neste capítulo, faremos uma caracterização detalhada da forma isolada das moléculas de ácido vanílico e ácido málico. As geometrias foram otimizadas usando os funcionais M06HF, ω B97X-D e M062X, cada um com os conjuntos de bases **B1**: 6-311++G(2d,2p), **B2**: aug-cc-pVDZ e **B3**: 6-311++G(3df,3pd). No entanto, para sermos concisos, daremos preferência para dois modelos – M062X/6-311++G(3df,3pd) e ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd) – e analisaremos os resultados com base nesses modelos. Os dados obtidos por todos os métodos estarão disponíveis no anexo para eventual consulta.

4.1 Ácido Vanílico Isolado

4.1.1 Caracterização Estrutural e energéticas

O ácido vanílico (AV), também conhecido como ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico, com fórmula molecular $C_8H_8O_4$ é um composto aromático que pertence à classe dos ácidos fenólicos. Estruturalmente, ele é derivado da vanilina, apresentando um anel benzênico com três grupos funcionais importantes:

- Um grupo carboxila (-COOH) na posição meta em relação ao grupo metoxi (-OCH₃)
- Um grupo hidroxila (-OH) na posição para em relação ao grupo -COOH
- Um grupo metoxi (-OCH₃) na posição meta em relação ao grupo -COOH

Essa combinação de grupos funcionais faz com que o ácido vanílico apresente propriedades antioxidantes e desempenhe papéis importantes em diversas reações biológicas. Ele também é utilizado como precursor em sínteses orgânicas e na indústria de alimentos.

A estabilidade estrutural do AV pode ser influenciada pela rotação do grupo -COOH ou -OH em relação ao anel benzênico. Como resultado, AV pode exibir múltiplas conformações estruturais estáveis [140, 141]. Uma representação esquemática das quatro possíveis conformações do ácido vanílico está representada na figura 4.1, em ordem de energia eletrônica crescente em relação à estrutura molecular de equilíbrio da conformação de energia mais baixa (doravante denominadas AV-C1). Todas as geometrias foram otimizadas com o modelo M062X/6-311++G(3df,3pd).

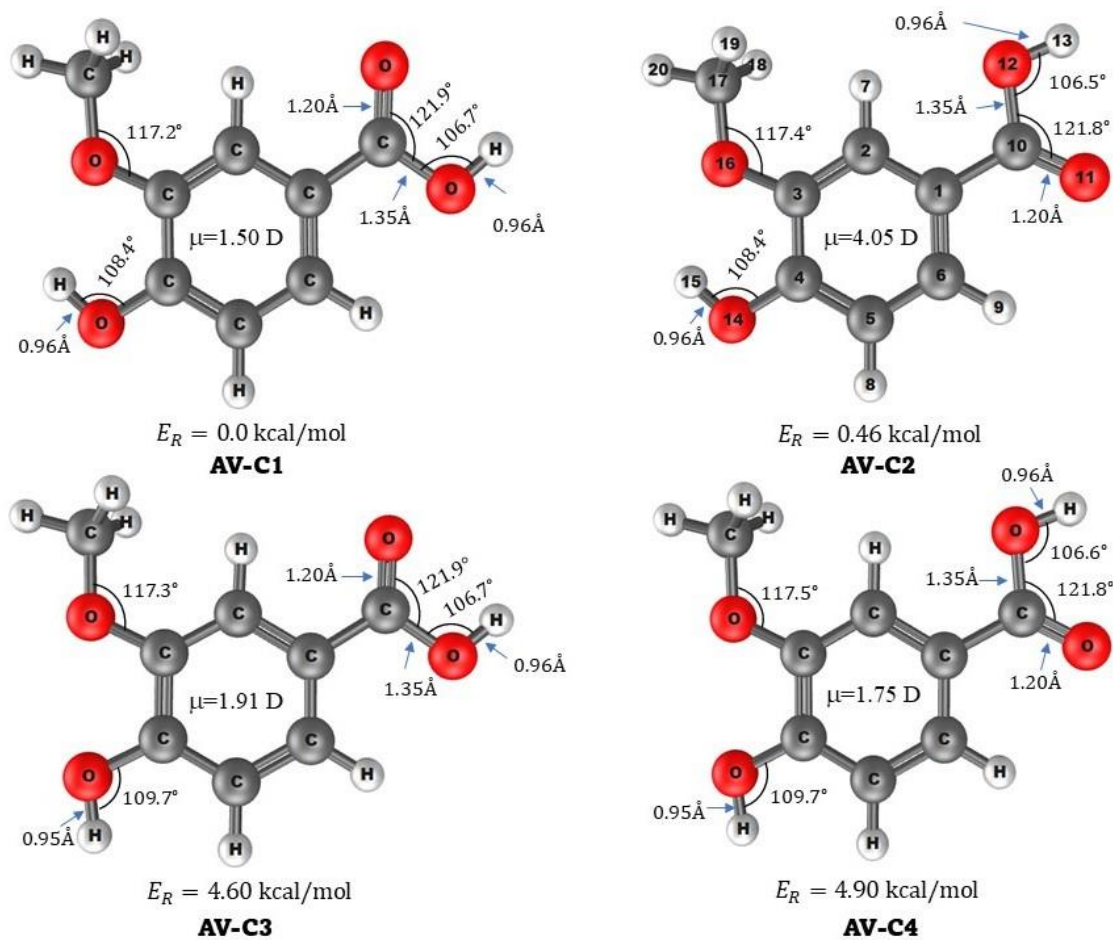


Figura 4.1 - As geometrias de equilíbrio das quatro possíveis conformações da molécula isolada de ácido vanílico, com os parâmetros estruturais relevantes obtidos por o modelo M06-2X/6-311++G(3df,3pd).

Como pode ser observado a partir dos parâmetros estruturais apresentados na figura 4.1, as geometrias das conformações de AV se assemelham bastante à da conformação de menor energia AV-C1. A principal diferença estrutural entre AV-C1 e AV-C2 é a rotação de 180° do grupo carboxila COOH. Da mesma forma, a única diferença entre AV-C1 e AV-C3 é a rotação do grupo OH em relação ao anel benzeno. Apesar destas mudanças estruturais, as distâncias e ângulos de ligação permanecem quase os mesmos em ambas as conformações. Energeticamente, AV-C1 é apenas 0,5 kcal/mol mais estável que AV-C2. No entanto, há uma diferença significativa nos momentos de dipolo entre essas duas conformações, como evidente na Fig. 4.1. Os momentos de dipolo de AV-C3 e AV-C4 estão mais próximos dos de AV-C1.

A conformação de VA de menor energia, AV-C1, será considerada a partir de agora para as análises dos dados. A estrutura molecular de equilíbrio do AV-C1 está representada na Figura 4.2 e as propriedades estruturais relevantes desta conformação, conforme obtido por os modelos, M062X/6-311++G(3df,3pd) e ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd), são apresentadas na tabela 4.1. Os mesmos parâmetros para AV-C1 e AV-C2, obtidos por todos os nove modelos utilizados para otimização, encontram-se nos apêndices A e B, respectivamente.

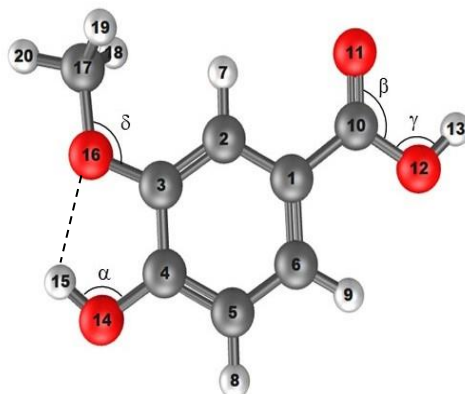


Figura 4.2 - A geometria de equilíbrio de AV-C1

Tabela 4.1 - Parâmetros estruturais relevantes do AV-C1 isolado, obtidos com **Modelo I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) and **Modelo II:** ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd).

Structural parameters	Model I	Model II	Expt. [142]	Theo. [143]
r(C1 – C2)	1.398 Å	1.398 Å	1.389 Å	1.407 Å
r(C1– C10)	1.478 Å	1.480 Å	1.476 Å	1.478 Å
r(C1– C6)	1.387 Å	1.386 Å	1.391 Å	1.397 Å
r(C2 – C3)	1.376 Å	1.377 Å	1.381 Å	1.384 Å
r(C3 – C4)	1.405 Å	1.406 Å	1.397 Å	1.410 Å
r(C4 – C5)	1.382 Å	1.382 Å	1.373 Å	1.390 Å
r(C5 – C6)	1.386 Å	1.388 Å	1.383 Å	1.390 Å
r(C3– O16)	1.358 Å	1.360 Å	1.366 Å	1.372 Å
r(C4– O14)	1.345 Å	1.347 Å	1.364 Å	1.355 Å
r(C10– O11)	1.204 Å	1.202 Å	1.266 Å	1.210 Å
r(C10– O12)	1.345 Å	1.346 Å	1.274 Å	1.364 Å
r(C17– O16)	1.410 Å	1.412 Å	1.426 Å	1.425 Å
r(C2– H7)	1.080 Å	1.079 Å	1.003 Å	1.080 Å
r(C5– H8)	1.081 Å	1.080 Å	0.995 Å	1.083 Å
r(C17– H18)	1.092 Å	1.091 Å	0.975 Å	1.094 Å
r(C17– H19)	1.092 Å	1.091 Å	1.012 Å	1.094 Å
r(C17– H20)	1.086 Å	1.085 Å	0.954 Å	1.088 Å
r(C6– H9)	1.080 Å	1.079 Å	1.027 Å	1.082 Å
r(O12– H13)	0.963 Å	0.965 Å	1.137 Å	0.968 Å
r(O14– H15)	0.962 Å	0.964 Å	0.838 Å	0.968 Å
α	108.3°	108.4°	108.23°	108.03°
β	121.7°	121.9°	122.2°	121.4°
γ	106.4°	106.7°	114.9°	106.4°
δ	117.9°	117.2°	117.4°	118.5°

Os valores calculados dos parâmetros estruturais obtidos a partir de dois modelos de DFT exibem excelente concordância. No geral, há uma boa concordância entre os dados experimentais e teóricos, embora pequenas discrepâncias sejam observadas em certos casos.

Notadamente, as distâncias de ligação $r(\text{C10-O12})$ e $r(\text{O14-H15})$ apresentam discrepâncias de aproximadamente 6% e 12%, respectivamente, com os valores experimentais sendo menores que os calculados. Além disso, o comprimento de ligação experimental O12-H13 é aproximadamente 18% maior que os valores teóricos. Apesar dessas discrepâncias, tanto o Modelo I quanto o Modelo II fornecem descrições precisas da estrutura do AV.

4.1.2 Propriedades elétricas

Na tabela 4.2, propriedades elétricas relevantes, como momento dipolar (μ), polarizabilidade isotrópica média ($\bar{\alpha}$) e anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$), bem como parâmetros espectroscópicos rotacionais-vibracionais, incluindo constantes rotacionais (A, B e C) e constantes de distorção centrífuga quártica expressas em termos do hamiltoniano assimetricamente reduzido (Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , δ_J and δ_K) são relatados para AV-C1. As constantes de distorção centrífuga fornecem informações sobre o campo de força molecular e, em alguns casos, sobre as interações vibração-rotação [144]. Elas podem ser úteis na definição de certas constantes na função potencial molecular harmônica [145]. As constantes rotacionais e de distorção centrífuga, calculadas pelos dois modelos de DFT utilizados no presente trabalho, mostraram boa concordância entre si.

Tabela 4.2 - Momento de Dipolo (μ), polarizabilidade (α) e constantes rotacionais (A, B, C) e as constantes de distorção centrífuga quártica (Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , δ_J and δ_K) do AV-C1.

Constants	Model I*	Model II*	Ref [138]
μ (D)	1.50	1.54	1.74
$\bar{\alpha}$ (a.u.)	111.24	112.79	---
$\Delta\alpha$ (a.u.)	72.21	72.82	---
A (MHz)	1.598	1598.4	1586.8
B (MHz)	0.651	650.7	646.9
C (MHz)	0.464	463.8	460.9
Δ_J (kHz)	0.0086	0.0090	0.0088
Δ_K (kHz)	0.084	0.089	0.077
Δ_{JK} (kHz)	0.0066	0.0068	0.013
δ_J (kHz)	0.0027	0.0029	0.0028
δ_K (kHz)	0.024	0.025	0.028

***Model I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) and **Model II:** ω B97XD/6-311++G(3df,3pd)

Como pode ser observado, essas constantes calculadas pelos dois modelos de DFT estão em boa concordância entre si e em excelente concordância com os valores teóricos calculados no nível B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP e com aqueles obtidos por medições

espectroscópicas cp-FTMW [141]. Esses parâmetros para as outras conformações de VA exibem semelhanças próximas às de AV-C1.

4.1.3 Espectro Infravermelho (IV)

A espectroscopia infravermelha (IV) é uma técnica amplamente utilizada para identificar e caracterizar compostos químicos com base em suas interações com a radiação infravermelha. No caso do ácido vanílico, que é um composto orgânico natural com grupos funcionais como carboxila, hidroxila e metoxi, a análise do espectro infravermelho pode fornecer informações detalhadas sobre a estrutura molecular e as interações dos átomos dentro da molécula. Neste contexto, a interpretação das bandas de absorção no espectro infravermelho nos permite identificar e confirmar a presença desses grupos funcionais e entender como eles contribuem para a conformação e reatividade do ácido vanílico. A molécula pode ser detectada por espectros infravermelhos em aerossóis atmosféricos.

Table 4.3: Valores calculados das frequências de IV (cm^{-1}), intensidades relativas (km/mol), atribuições propostas e atividades Raman ($\text{\AA}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$) dos modos vibracionais de alongamento (ν) de AV-C1 com o **Modelo I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e **Modelo II:** ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd).

Frequência		Intensidade		Atividades Raman		Atribuições de modos [#]
M01	M02	M01	M02	M01	M02	
3848	3849	108.9	91.3	143.2	136.4	νOH_C (12,13)
3841	3844	158.1	133.7	65.2	63.9	νOH_P (14,15)
3231	3242	1.7	4.0	128.9	95.8	νCH_R (all) ip
3230	3240	3.6	1.1	16.3	61.4	νCH_R [(5,8), (6,9)] ip + νCH_R (2,7) op
3212	3221	1.1	2.6	74.3	76.2	νCH_R [(5,8), (6,9)] op
3161	3169	12.3	16.7	87.7	102.9	νCH_M (17, 20)
3116	3106	17.3	24.2	31.5	37.9	$\nu_{as}(\text{CH}_2)_M[(17,18),(17,19)]$
3044	3036	32.0	39.3	148.9	154.4	$\nu_s(\text{CH}_3)_M$

* **M01**≡**Model I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e **M02**≡**Model II:** ω B97XD/6-311++G(3df,3pd);

[#] O contribuinte dominante (*); alongamento em fase (ip); alongamento fora de fase (op); Os subscritos P, C, R e M representam os grupos fenólico, carboxílico, anel benzênico e metila, respectivamente.

O ácido vanílico, com 20 átomos, possui 54 modos vibracionais fundamentais ativos no espectro infravermelho. A caracterização completa dos espectros vibracionais de IV do AV já foi realizada em detalhe por vários grupos, utilizando o funcional B3LYP, em particular [140, 142, 145]. Nós também realizamos a caracterização completa usando Model

I e Model II. As frequências e modos vibracionais concordam com outras análises. Como, no presente trabalho, o nosso interesse é investigar os aglomerados binários ligados por pontes de hidrogênio do AV, os modos vibracionais de alongamento são os mais relevantes. Na Tabela 4.3, apresentamos os parâmetros espectroscópicos vibracionais dos modos de alongamento O–H e C–H do AV, presentes na faixa de $3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, conforme obtidos pelo Modelo I e Modelo II. No entanto, também realizamos uma caracterização completa do espectro para fins de completude, que está disponível no apêndice C.

Ao contrário dos espectros rotacionais, as frequências vibracionais calculadas pelos modelos de DFT mostram alguma dependência da escolha dos funcionais. Os valores dos números de onda calculados com M062X são ligeiramente menores do que os obtidos com o funcional ω B97X-D. Por exemplo, a frequência (número de onda) de alongamento da ligação O-H pertencente ao grupo carboxílico COOH, que participa diretamente na formação da HB, é obtida como 3848 cm^{-1} no nível M062X/6-311++G(3df,3pd) (Modelo I), enquanto no nível ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd) (Modelo II), ela é 3849 cm^{-1} . A mesma tendência segue em todos os modos de alongamento CH. No entanto, a intensidade relativa do alongamento OH prevista por M062X é maior do que a de ω B97X-D. Ambos os modelos superestimam a frequência de alongamento OH em cerca de 9%, quando comparados ao valor experimental medido de 3485 cm^{-1} [145]. No entanto, para todos os outros modos de alongamento, há uma concordância razoável entre as frequências vibracionais calculadas e as medidas. A análise das vibrações mostra que as frequências de alongamento O-H em AV-C1 estão deslocadas sobre ambos os grupos O-H. Por exemplo, no Modelo I, em 3848 e 3841 cm^{-1} , ambos os grupos OH de AV alongam simultaneamente, mas com diferentes intensidades relativas. Em 3848 cm^{-1} , a ligação OH do grupo carboxílico (rotulada como OH_C na tabela 4.3) alonga em fase com a ligação OH do grupo fenólico (rotulada como OH_P), mas com uma intensidade muito maior e, assim, neste caso, OH_C é o contribuinte dominante. Por outro lado, em 3841 cm^{-1} , os alongamentos de OH_C e OH_P estão fora de fase entre si, com este último sendo mais dominante em intensidade relativa. Dessa forma podemos atribuir 3848 cm^{-1} para a frequência de alongamentos de OH_C e 3841 cm^{-1} para alongamentos de OH_P.

Segundo literatura, as frequências de estiramento O-H para grupos fenólicos são geralmente mais baixas quando há ligações de hidrogênio intramoleculares, como ocorre frequentemente em compostos aromáticos que têm grupos O-H e outros grupos doadores ou aceitadores de ligação de hidrogênio próximos. Essas interações podem estabilizar a

estrutura e "enfraquecer" a ligação O-H, o que resulta numa diminuição da frequência de estiramento observada no espectro infravermelho [147]. Devido à característica estrutural do AV-C1, o grupo OH_P pode interagir com o grupo carboxílico adjacente (do COCH₃), atuando como doador de próton para o oxigênio do grupo COCH₃ e formando uma ligação de hidrogênio intramolecular. Isso resulta em um desvio para frequências vibracionais menores. Análises topológicas realizadas com a geometria otimizada do AV, utilizando o modelo B3LYP/6-311++G(d,p), já haviam identificado a presença dessa ligação intramolecular. Nossos cálculos confirmam esse achado, com a observação de uma possível ligação de hidrogênio do tipo OH_P...O, identificada na Figura 4.2 por uma linha tracejada, com comprimento de 2,09 Å, tanto no Modelo I quanto no Modelo II.

4.1 Ácido Málico Isolado

4.1.1 Caracterização Estrutural e energéticas

O ácido málico (AM), também conhecido como ácido 2-hidroxi-butano -1,4-dicarboxílico, com fórmula molecular C₄H₆O₅ é um composto orgânico naturalmente encontrado em várias frutas, como maçãs e uvas. Sua estrutura química consiste em uma cadeia de quatro carbonos que contém:

- dois grupos carboxila (COOH) nas duas extremidades, o que lhe confere propriedades ácidas.
- um grupo hidroxila (OH) ligado a um carbono central. Esse grupo hidroxila é responsável por aumentar a solubilidade e reatividade do composto.

o ácido málico existe como dois isômeros estereoisoméricos: o isômero L-ácido málico e o isômero D-ácido málico. Na natureza, o isômero L é o mais comum e biologicamente ativo. A isomeria surge devido à presença de um centro quiral no segundo carbono (C2), ao qual o grupo hidroxila está ligado.

A Figura 1 mostra a estrutura otimizada dos três confôrmeros estáveis de baixa energia do AM, obtidos pela rotação dos grupos COOH e OH durante o processo de otimização. O confôrmero de menor energia (AM-C1) é 1,63 (1,69) kcal/mol mais estável do que AM-C3 no Modelo 1 (Modelo 2). A diferença de energia entre AM-C2 e AM-C3 é de 0,73 kcal/mol e 0,82 kcal/mol no Modelo 1 e modelo 2, respectivamente. Há uma ligação de hidrogênio intramolecular O-H...O em todos os confôrmeros, como mostrado pela linha

tracejada na figura, sendo que no AM-C1 essa ligação é a menor em comprimento (2,08Å), o que também pode ser responsável pela maior estabilidade do sistema.

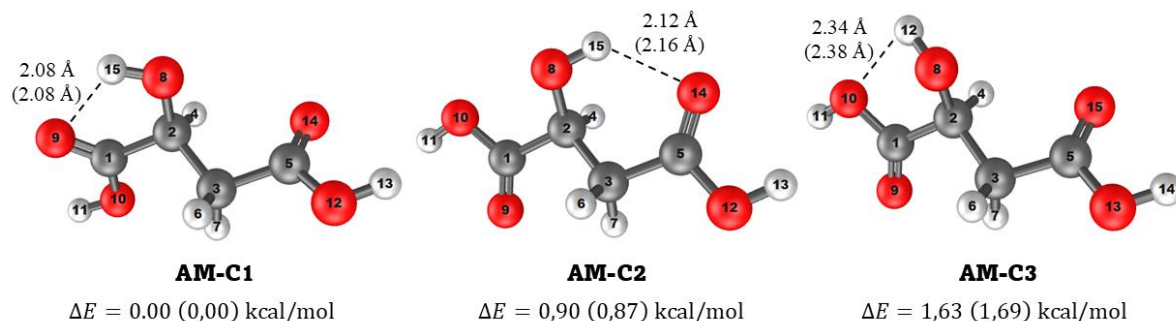


Figura 4.3 - Geometria de equilíbrio do AM isolado nas três conformações, otimizadas com o Modelo I (Modelo II).

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizamos a conformação mais estável do ácido málico, o isômero L-málico (doravante denominado AM-C1), cujos parâmetros estruturais relevantes estão apresentados na Tabela 4.4, juntamente com a identificação dos ângulos de torção ilustrados na Figura 4.4.

Table 4.4: Parâmetros estruturais relevantes do AM-C1 isolado, obtidos com **Modelo I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd), **Modelo II:** ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd) e outros modelos teóricos [148].

Parâmetros estruturais	Modelo 1	Modelo 2	Teórico B3LYP*	Teórico M06-2X*
r(C1 – C2)	1.514 Å	1.516 Å	1.523 Å	1.518 Å
r(C2– C3)	1.524 Å	1.527 Å	1.536 Å	1.525 Å
r(C3– C5)	1.508 Å	1.508 Å	1.516 Å	1.511 Å
r(C1 – O9)	1.200 Å	1.202 Å	1.213 Å	1.208 Å
r(C1– O10)	1.335 Å	1.333 Å	1.347 Å	1.339 Å
r(C2– O8)	1.396 Å	1.399 Å	1.411 Å	1.401 Å
r(C5– O12)	1.343 Å	1.342 Å	1.353 Å	1.344 Å
r(C5– O14)	1.195 Å	1.199 Å	1.212 Å	1.205 Å
r(O10– H11)	0.966 Å	0.963 Å	0.973 Å	0.970 Å
r(O8– H15)	0.965 Å	0.963 Å	0.972 Å	0.972 Å
r(O12– H13)	0.966 Å	0.964 Å	0.973 Å	0.969 Å
r(C2– H4)	1.094 Å	1.095 Å	1.099 Å	1.101 Å
r(C3– H7)	1.091 Å	1.091 Å	1.093 Å	1.093 Å
r(C3– H6)	1.088 Å	1.087 Å	1.096 Å	1.096 Å
α	108.0°	107.8°	107.2°	107.4°
β	107.9°	107.6°	107.7°	108.3°
γ	123.7°	123.7°	123.5°	123.6°
δ	107.3°	107.3°	107.9°	108.1°
θ	123.1°	123.0°	122.9°	123.0°

Os parâmetros estruturais estão de acordo com aqueles calculados usando os funcionais B3LYP e M06-2X com o conjunto de base 6-31+G(d,p) [148] e demonstram uma dependência de modelo muito pequena, como pode ser observado pelos valores relatados na Tabela 4.4.

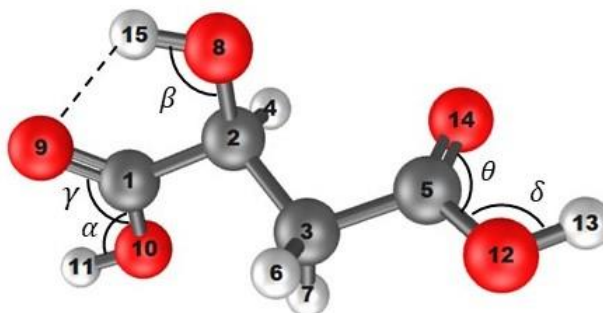


Figura 4.4 - A geometria de equilíbrio de AM-C1

4.1.2 Propriedades elétricas

Na tabela 4.5, propriedades elétricas relevantes, como momento dipolar (μ), polarizabilidade isotrópica média ($\bar{\alpha}$) e anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$), bem como parâmetros espectroscópicos rotacionais-vibracionais, incluindo constantes rotacionais (A, B e C) e constantes de distorção centrífuga quártica expressas em termos do hamiltoniano assimetricamente reduzido (Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , δ_J and δ_K) são relatados para AM-C1.

Tabela 4.5 - Momento de Dipolo (μ), polarizabilidade (α) e constantes rotacionais (A, B, C) e as constantes de distorção centrífuga quártica (Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , δ_J and δ_K) do AM-C1.

Constants	Modelo I	Modelo II
μ (D)	2.96	2.95
$\bar{\alpha}$ (a.u.)	66.0	65.6
A (GHz)	3.434	3.406
B (GHz)	0.891	0.883
C (GHz)	0.818	0.814
Δ_J (MHz)	0.58×10^{-4}	0.49×10^{-4}
Δ_K (MHz)	0.22×10^{-3}	-0.13×10^{-4}
Δ_{JK} (MHz)	0.13×10^{-2}	0.14×10^{-2}
δ_J (MHz)	-0.75×10^{-5}	-0.40×10^{-5}
δ_K (MHz)	-0.12×10^{-2}	-0.25×10^{-2}

Assim como no caso de AV-C1, as constantes de AM-C1 calculadas pelos dois modelos de DFT estão em boa concordância entre si. No entanto, os parâmetros de AV-C1 diferem significativamente dos de AM-C1. Por exemplo, enquanto o momento dipolar de AM-C1 é

quase o dobro do de AV-C1, a polarizabilidade média de AM-C1 é praticamente a metade da polarizabilidade de AV-C1.

4.1.3 Espectro Infravermelho (IV)

Realizamos a caracterização completa de frequências e modos vibracionais do AM-C1 usando Model I e Model II. Como, no presente trabalho, o nosso interesse é investigar os aglomerados binários ligados por pontes de hidrogênio do AM, os modos vibracionais de estiramento O-H e C-H são os mais relevantes e estão apresentadas na Tabela 4.7. Todos os modos acima também foram encontrados como ativos no Raman e estão indicados juntamente com suas intensidades. Os valores das frequências (números de onda/ $\tilde{\nu}$) calculados no nível M06-2X são bastante semelhantes aos obtidos no nível ω B97X-D. Por exemplo, as frequências de estiramento das três ligações O-H do AM, que podem participar diretamente na formação de ligações de hidrogênio, foram calculadas como sendo 3832, 3827 e 3820 cm^{-1} no nível M06-2X, enquanto no nível ω B97X-D, elas são 3834, 3830 e 3815, respectivamente. As frequências $\tilde{\nu}$ (estiramento O-H) são maiores do que $\tilde{\nu}$ (estiramento C-H), como esperado. Todos esses valores são maiores do que os valores experimentais de $\tilde{\nu}$ (estiramento O-H) = 3485 cm^{-1} , o que não é inesperado para DFT, além disso, não estamos usando nenhum fator de escala. No entanto, quando comparados ao cálculo teórico no nível B3LYP/6-311++G(d, p), observamos uma boa concordância. [148] Os estiramentos assimétricos e simétricos de CH_2 também estão de acordo com o experimento. [149,150]. Além disso, observamos um alongamento C-H a 3066 cm^{-1} (Modelo I) e 3054 cm^{-1} (Modelo II). As medições experimentais relatam uma pequena banda para o alongamento O-H do ácido málico sólido em 3442 cm^{-1} , enquanto para o ácido málico solvatado com duas moléculas de água, é de 3500 cm^{-1} [150].

Tabela 4.7: Valores calculados das frequências de IV (cm^{-1}), intensidades relativas (km/mol), atribuições propostas e atividades Raman ($\text{\AA}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$) dos modos vibracionais de alongamento (ν) de AM-C1 com o **M01** $\equiv$ **Model I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e **M02** $\equiv$ **Model II:** ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd).

Frequency		Intensity-IR		Raman		Atribuições de modos
M01	M02	M01	M02	M01	M02	
3832	3834	104.5	87.56	107.18	107.57	νOH (10,11)
3827	3830	105.53	77.50	113	112.84	νOH (12,13)
3820	3815	104.4	107.18	55.15	46.26	νOH (8,15)
3137	3151	1.54	3.82	27.70	32.04	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$
3079	3086	3.1	2.83	61.25	82.2	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$
3066	3054	10.17	13.14	92.95	78.3	νCH (2,4)

Capítulo 5

INTERAÇÃO DE AV E AM COM AS AMINAS ATMOSFÉRICAS

As aminas são compostos orgânicos contendo um átomo de nitrogênio básico com um par de elétrons livres, e desempenham um papel significativo nos processos atmosféricos. As aminas são derivadas da amônia (NH_3), em que um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos por substituintes orgânicos, como grupos alquila e arila [151]. Assim, como a amônia, elas são compostos básicos. Entre aproximadamente 150 aminas identificadas na atmosfera, a monometilamina ou metilamina (MMA , NH_2CH_3), a dimetilamina (DMA , $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$) e a trimetilamina (TMA , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$) são particularmente abundantes, originando-se de fontes naturais, como resíduos animais e matéria orgânica em decomposição, e de atividades antropogênicas, como a agricultura e a indústria. As interações entre ácidos orgânicos e aminas de ocorrência natural foram identificadas como importantes para o processo de nucleação sob diferentes condições atmosféricas [36, 56, 152, 153]. A interação de MMA, DMA e TMA com moléculas ácidas, como o ácido sulfúrico, favorece o crescimento de partículas, contribuindo para a formação de núcleos de condensação de nuvens (CCN), o que, em última análise, influencia as propriedades das nuvens e o clima. Além disso, sua reatividade e capacidade de formar aglomerados estáveis com outras moléculas atmosféricas fazem delas peças-chave na dinâmica da poluição do ar e em seu impacto na saúde humana e no meio ambiente.

Entre os compostos orgânicos relevantes para a atmosfera, as aminas são únicas em sua capacidade de neutralizar ácidos e, nos últimos anos, estão sendo regularmente incorporadas em modelos atmosféricos para compreender suas propriedades termodinâmicas e cinéticas. Embora suas concentrações sejam menores do que as de NH_3 (~14-23%), observações experimentais recentes e cálculos de química quântica mostram que as aminas formam aglomerados moleculares com H_2SO_4 , o precursor de nucleação atmosférico mais importante, de maneira mais eficiente do que a NH_3 [154-156]. Medições das taxas de nucleação no CERN demonstram que 5 partes por trilhão em volume de DMA, a base mais forte e comum na atmosfera [73, 74] aumentam a taxa de formação de partículas de aerossol em mais de 1000 vezes quando comparado a 250 partes por trilhão em volume de amônia [153].

Neste capítulo, investigamos os aglomerados binários de ácido vanílico (AV) e ácido Málico (AM) com NH_3 , MMA, DMA e TMA, a fim de caracterizar a interação por ligação de hidrogênio entre AV e AM com aminas atmosféricas naturalmente presentes. Tais interações são importantes não apenas na química atmosférica, mas também abrangem vários campos, como bioquímica, farmacêutica e ciências ambientais. Na Figura 5.1, apresentamos as geometrias dessas quatro bases atmosféricas (aminas) - NH_3 , MMA, DMA e TMA.

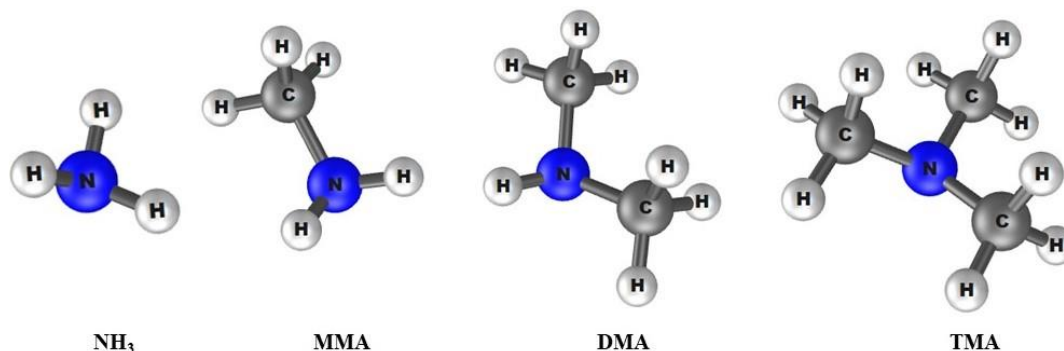


Figure 5.1: As quatro aminas atmosféricas utilizadas no presente trabalho.

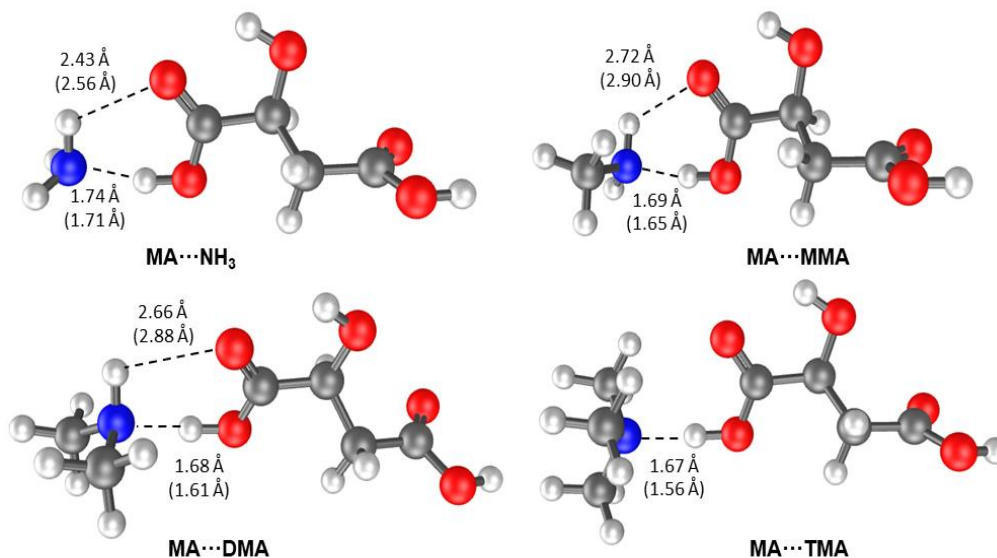
Realizamos uma análise detalhada, por meio de química quântica, de diferentes propriedades, como variações estruturais, estabilidade energética, propriedades termodinâmicas e elétricas dos aglomerados binários VA/MA ... amina em condições ambientais.

5.1 Aglomerados binários de AM com aminas

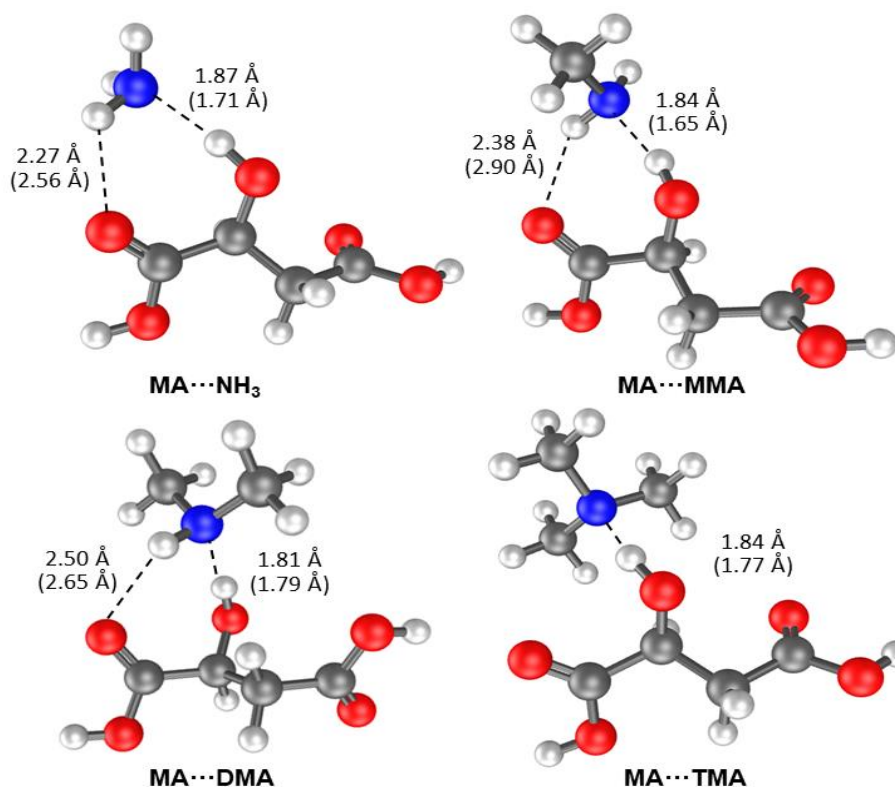
Discutiremos nesta seção os aglomerados binários formados entre ácido málico (AM) e aminas através de formação de ligações de hidrogênio intermoleculares. Para entender as ligações de hidrogênio no AM, precisamos considerar suas funções químicas principais: o grupo ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) e o grupo hidroxila ($-\text{OH}$). Ambas essas funções podem participar de ligações de hidrogênio, que são interações intermoleculares importantes. No grupo COOH , a hidroxila pode formar uma ligação de hidrogênio com um átomo eletronegativo (como oxigênio ou nitrogênio) de outra molécula. Já o oxigênio do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) pode aceitar uma ligação de hidrogênio de um doador de hidrogênio (como uma molécula de água ou outro grupo hidroxila). Por outro lado, o grupo OH pode atuar como doadora de hidrogênio.

5.1.1 Caracterização Estrutural

Consideramos ambos os grupos funcionais para preparar os aglomerados binários seguindo uma abordagem em várias etapas. Inicialmente, a molécula de NH_3 foi posicionada em vários locais próximos ao grupo COOH (C1-O9-O10-H11) de AM-C1 (figura 4.4), e as geometrias dos aglomerados binários resultantes foram otimizadas usando métodos semiempíricos PM7. As estruturas otimizadas eram todas semelhantes, embora com pequenas variações nas orientações das ligações N-H de NH_3 em relação ao grupo C=O de AM-C1. No entanto, o átomo de nitrogênio de NH_3 interagiu diretamente com o grupo OH do grupo COOH , formando uma ligação de hidrogênio do tipo $\text{O-H}\cdots\text{N}$, em todas as estruturas. As três estruturas de menor energia de $\text{AM-C1}\cdots\text{NH}_3$, otimizadas semiempiricamente, foram selecionadas para um refinamento adicional usando o modelo $\omega\text{B97X-D/6-31++G(d,p)}$. Todas as estruturas otimizadas por $\omega\text{B97X-D}$ convergiram para uma geometria comum. Posteriormente, essa geometria comum passou por uma otimização adicional usando os modelos maiores: $\text{M06-2X/6-311++G(2d,2p)}$ e $\omega\text{B97X-D/6-311++G(2d,2p)}$ que chamaremos de modelos intermediários. Após uma avaliação preliminar de estrutura e energia obtido com modelos intermediários, a estrutura de aglomerado foi refinada com modelos finais: $\text{M06-2X/6-311++G(3df,3pd)}$ e $\omega\text{B97X-D/6-311++G(3df,3pd)}$. Uma vez que a estrutura de $\text{AM-C1}\cdots\text{NH}_3$ foi finalizada, os átomos de hidrogênio de NH_3 foram substituídos sistematicamente, um a um, para gerar os aglomerados $\text{AM-C1}\cdots\text{MMA}$, $\text{AM-C1}\cdots\text{DMA}$ e $\text{AM-C1}\cdots\text{TMA}$. Cada um desses aglomerados foi submetido a procedimentos de otimização individuais utilizando primeiro os dois modelos intermediários e depois com modelos finais. O mesmo processo de várias etapas foi repetido posicionando a molécula de NH_3 próxima aos grupos OH (O8-H15) de AM-C1 (figura 4.4), permitindo a formação de um novo conjunto de quatro aglomerados binários, $\text{AM-C1}\cdots\text{X}$ ($\text{X}=\text{NH}_3, \text{MMA}, \text{DMA}, \text{TMA}$), todos com uma ligação de hidrogênio $\text{O-H}\cdots\text{N}$. Dessa forma, considerando dois sítios separadamente, obtemos 8 aglomerados binários de AM-C1. Os parâmetros estruturais obtidos pelo modelos intermediários e modelos finais são bem parecidos, mas nos modelos maiores os aglomerados têm energia mais baixa. Na figura 5.2, exibimos as geometrias de diferentes complexos binários de AM otimizados com dois modelos intermediários: **Modelo I-i:** $\text{M06-2X/6-311++G(2d,2p)}$ e **Modelo II-i:** $\omega\text{B97X-D/6-311++G(2d,2p)}$ e discutimos brevemente as estruturas.



Configurações A



Configurações B

Figura 5.2 - Estruturas otimizadas dos complexos binários de AM com aminas atmosféricas. As linhas pretas tracejadas representam as ligações de hidrogênio intermoleculares junto os valores de comprimento de ligação obtidos pelo Model I-i (Model II-i).

Os complexos binários formados devido à formação de ligações de hidrogênio no grupo COOH de AM são designados como conformação (A) e aqueles com ligações de

hidrogênio no grupo OH de AM são designados como conformação (B). As configurações estruturais dos complexos otimizados pelos dois modelos I-i e II-i são semelhantes, com pequenas variações dos parâmetros de ligação de hidrogênio entre si, como observamos na figura 5.2. As ligações de hidrogênio são representadas pela linha tracejada preta com o valor correspondente dos comprimentos das ligações de hidrogênio em ambos os níveis de cálculo.

Em ambas as conformações, uma forte ligação de hidrogênio do tipo O-H...N é formada entre o AM-C1 e as aminas atmosféricas, com o AM-C1 atuando como doador de prótons. Paralelamente, no caso de NH₃, MMA e DMA, observa-se uma ligação de hidrogênio do tipo N-H...O, com o comprimento de ligação muito maior e um ângulo de ligação menor, onde o AM-C1 atua como receptor de prótons. Assim, com essas três bases, o AM forma complexos binários atuando simultaneamente como doador e receptor de prótons através do seu grupo -COOH na conformação (A) e por meio da ação conjunta do grupo hidroxila-OH e da ligação Carbonila-C=O do grupo COOH adjacente na conformação (B).

Os comprimentos de ligação de hidrogênio variam entre 1.67 (1.56) e 1.74 (1.71) Å, onde O-H é o grupo doador de prótons do AM nas conformações (A) no Modelo I (Modelo II). No entanto, quando o AM atua como receptor de prótons, as ligações de hidrogênio formadas nesse caso devem ser mais fracas, variando entre 2.43 (2.56) e 2.72 (2.90) Å no Modelo I (Modelo II). No caso das conformações (B), os comprimentos das ligações da ligação de hidrogênio mais forte variam entre 1.81 (1.65) e 1.87 (1.79) Å, enquanto as ligações mais fracas variam entre 2.27 (2.50) e 2.50 (2.90) Å no Modelo I (Modelo II).

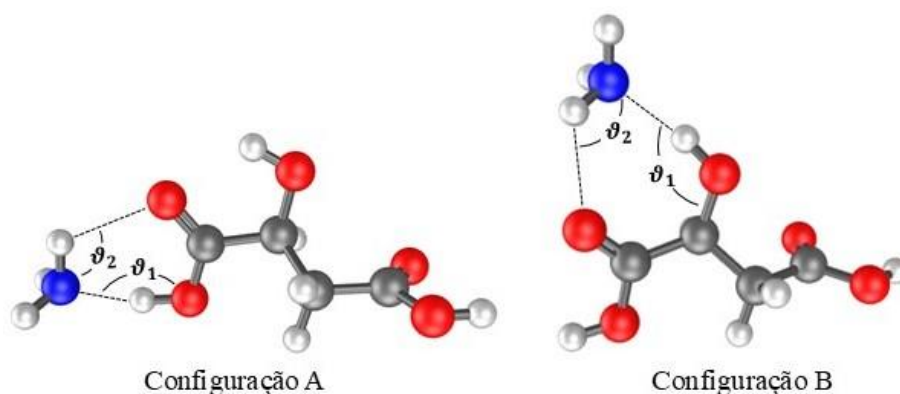


Figura 5.3: Ilustração de ângulos de ligações de hidrogênio, ϑ_1 ($\angle \text{O} - \text{H} \cdots \text{N}$) e ϑ_2 ($\angle \text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$)

No que diz respeito aos ângulos de ligação de hidrogênio, conforme ilustrado na figura 5.3, os ângulos O-H...N (ϑ_1), onde O-H é o grupo doador de prótons do AM-C1, são

consideravelmente maiores que os ângulos N-H...O (ϑ_2), onde os grupos doadores de prótons pertencem ao monômero (amina) que interage com AM-C1. Considerando as configurações A, temos os valores de $\vartheta_1(\text{AM-C1}\cdots\text{X})$ como 167.8° (171.2°), 169.1° (173.8°), 169.9° (174.8°) e 176.8° (179.8°) para X= NH₃, MMA, DMA, TMA, respectivamente, no Modelo I (Modelo II). Nas configurações B, os ângulos acima são 168.2° (171.9°), 165.6° (176.1°), 174.2° (176.9°) e 163.1° (178.1°). Assim, para ambas as configurações, o valor máximo de ϑ_1 é encontrado para NH₃. Os valores de $\vartheta_2(\text{AM-C1}\cdots\text{X})$ são muito menores para todas as conformações em ambos os níveis de cálculo, com o máximo também para NH nas conformações (A) e (B) no Modelo 1 (Modelo 2) em 118° (113.6°) e 131.2° (130.3°), respectivamente.

O comprimento da ligação O-H do grupo carboxila de AM-C1 sofre um alongamento após a formação da ligação de hidrogênio nas configurações B, variando entre 0.01 e 0.03 Å, em média. No entanto, o alongamento da O-H é maior nas configurações A, com o valor máximo de alongamento sendo para AM-C1 ...TMA, de 0.51 Å (0.71 Å) no Modelo 1 (Modelo 2), e o menor é para AM-C1 ...NH₃, com 0.04 Å em ambos os modelos. A ligação de hidrogênio intramolecular, que era de 2.08 Å no AM-C1 isolado, foi reduzida para 2.04 Å em todos os conformadores após a formação dos aglomerados.

5.1.2 Parâmetros energéticas

Pela análise de energias eletrônicas dos aglomerados, observamos que os aglomerados de configuração B são menos estáveis que os da configuração A. Assim, para o presente trabalho, escolhemos os aglomerados mais estáveis com NH₃, MMA, DMA e TMA posicionadas próximas ao COOH de AM-C1, ou seja, Configuração A e optamos para continuar a análise com modelos finais: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd). Na tabela 5.1 apresentamos os valores calculados de energias de ligação eletrônicas (ΔE) além das variações na energia livre de Gibbs associadas à formação de aglomerados (ΔG) e a constante de equilíbrio (K_{eq}) em temperatura ambiente de 298K para cada aglomerado molecular binário formado por AM-C1 em ambos os níveis de cálculo e para as configurações A e B. Os valores relatados de ΔE e ΔG são corrigidos para a energia do ponto zero (ZPE).

Tabela 5.1: Valores calculados das energias de ligação eletrônicas (ΔE), variações na energia livre de Gibbs (ΔG), em kcal/mol, e constantes de equilíbrio (K_{eq}), em temperatura ambiente ($T=298K$), de aglomerados formados por AM-C1 (configuração A da figura 5.2) com o **Model I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e **Model II:** $\omega B97X-D/6-311++G(3df,3pd)$.

sistema	Modelo	ΔE	ΔG	K_{eq}
AM-C1...NH ₃	I	-13.35	-3.05	1.74×10^2
	II	-13.36	-2.82	9.72×10^1
AM -C1...MMA	I	-14.95	-3.00	1.62×10^2
	II	-14.93	-2.80	1.10×10^2
AM -C1...DMA	I	-15.34	-4.00	8.90×10^2
	II	-15.56	-3.85	6.80×10^2
AM -C1...TMA	I	-16.06	-4.15	1.10×10^3
	II	-16.40	-3.65	4.84×10^2

Como podemos observar, todos os complexos apresentam valores negativos e expressivamente altos de ΔE em ambos os modelos, com AM...TMA exibindo o menor ΔE em ambos os níveis de cálculo. Além de ΔE , a tabela 51 também apresenta a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), que tem grande importância no contexto da formação de aglomerados moleculares, pois fornece informações sobre a viabilidade termodinâmica e a estabilidade dos processos de formação de aglomerados. Os valores de ΔG são negativos para todos os aglomerados em ambos os modelos, mas suas magnitudes absolutas são menores que os valores de ΔE . Um valor negativo de ΔG indica que o processo é termodinamicamente favorável, implicando que as moléculas tenderão a se agregar e formar aglomerados, dependendo das concentrações dos precursores no nível local. Os valores de ΔG , que representam a formação espontânea do aglomerado, também são negativos para todos os aglomerados. Os aglomerados podem ser organizados em ordem decrescente de estabilidade à temperatura ambiente da seguinte forma: AM...TMA > AM...DMA > AM...MMA $\approx$ AM...NH₃ no nível M06-2X. No entanto, no nível $\omega B97X-D$, a ordem pode ser escrita como AM...DMA > AM...TMA > AM...MMA $\approx$ AM... NH₃. Considerando a média dos dois modelos, tanto AM...TMA quanto AM...DMA têm $\Delta G = -3,9$ kcal/mol, o que é quase 1 kcal/mol menor que os outros aglomerados.

Para obter uma compreensão mais aprofundada do efeito da temperatura na estabilidade termodinâmica dos dímeros de AM-C1, consideramos a faixa de temperatura de 298K (ao nível do mar) até 217K temperatura típica nas regiões mais elevadas da troposfera. Essa camada da atmosfera, que se estende desde o nível do mar até cerca de 12 a 15 km de altitude, apresenta uma diminuição gradual da temperatura à medida que a altitude aumenta,

com uma taxa média de redução de aproximadamente 6.5°C por quilômetro. Dividimos essa faixa em três partes iguais para realizar cálculos termoquímicos e na Tabela 5.2, apresentamos os valores de ΔG para três temperaturas selecionados: 271 K, 244 K e 217 K, complementando assim os dados fornecidos na Tabela 5.3.

Tabela 5.2: Valores calculados das variações na energia livre de Gibbs (ΔG) e constantes de equilíbrio (K_{eq}) em três temperaturas diferentes para aglomerados formados por AM-C1 com o **Modelo I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e **Modelo II:** ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd).

Sistema	M	ΔG			K_{eq}		
		271K	244K	217K	271K	244K	217K
AM-C1...NH ₃	I	-3.85	-4.65	-5.45	1.30×10^3	1.50×10^4	3.18×10^5
	II	-3.57	-4.40	-5.08	6.90×10^3	7.45×10^3	1.50×10^5
AM -C1...MMA	I	-3.97	-4.92	-5.90	1.60×10^3	2.60×10^4	8.50×10^5
	II	-3.70	-4.70	-5.65	9.97×10^2	1.60×10^4	4.97×10^5
AM -C1...DMA	I	-4.93	-5.85	-6.77	9.60×10^3	1.74×10^5	6.63×10^6
	II	-4.80	-5.71	-6.65	7.23×10^3	1.31×10^5	4.96×10^6
AM -C1...TMA	I	-5.10	-6.10	-7.10	1.40×10^4	3.00×10^5	1.40×10^7
	II	-4.70	-5.71	-6.73	6.00×10^3	1.32×10^5	6.04×10^6

No estudo da formação de aglomerados moleculares, a constante de equilíbrio (K_{eq}) desempenha um papel fundamental ao descrever a relação entre reagentes e produtos no estado de equilíbrio químico. Ela indica a extensão em que uma reação prossegue até atingir o equilíbrio, ou seja, o ponto em que as taxas de formação de produtos e a decomposição de reagentes se igualam. Um K_{eq} elevado sugere que a reação favorece a formação de produtos, enquanto um valor baixo indica que os reagentes são predominantes no equilíbrio. Portanto, a constante de equilíbrio oferece uma visão quantitativa crucial sobre a eficiência e a favorabilidade termodinâmica do processo de formação dos aglomerados

moleculares, sendo uma métrica essencial para prever a estabilidade e viabilidade dessas interações sob diferentes condições ambientais. O K_{eq} está intimamente ligado à variação da energia livre de Gibbs (ΔG) e pode ser calculado a partir de relação: $K_{eq} = e^{-\Delta G/RT}$, onde $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ é a constante universal dos gases e T é a temperatura ambiente. Nas tabelas 5.1 e 5.2, além de ΔG , também reportamos os valores calculados de K_{eq} para todas as temperaturas.

Podemos observar da tabela 5.1 que na temperatura de 298K, o AM-C1...TMA tem o menor valor de ΔG (-4.15 kcal/mol, em modelo I), e consequentemente o maior K_{eq} , superando o do AM-C1...MMA, que tem o menor valor de ΔG , por um fator de 6,8. Com diminuição de temperatura, os valores de ΔG diminui para todos os aglomerados, No

entanto, a taxa de diminuição difere significativamente entre os aglomerados. Por exemplo, enquanto a 298K, no modelo I, $\Delta G(\text{AM-C1}\cdots\text{TMA}) = -4.15$ kcal/mol, a 217K este valor vai para -7.10 kcal/mol, com uma diminuição de 2.95 kcal/mol, que equivale ao 71% do valor do 298K. Porém, no caso de $\text{AM-C1}\cdots\text{MMA}$, a diminuição de ΔG para a mesma faixa de temperatura é quase 100%. Ainda assim, $\text{AM-C1}\cdots\text{TMA}$ mantém sua posição como o aglomerado mais estável em temperaturas mais baixas, e seu K_{eq} aumenta por um fator de 12.7 ao passar de 298K para 271K, de 21.4 ao passar de 271K para 244K e de 46.7 ao passar de 244K para 217K, no Modelo I. Por outro lado, as razões $\frac{K_{eq}(\text{AM-C1}\cdots\text{TMA})}{K_{eq}(\text{AM-C1}\cdots\text{MMA})} \sim 6.8$, obtidas a 298K pelo Modelo I, são alteradas para 44.0 a 217K. Assim, a probabilidade de formação de $\text{AV-C1}\cdots\text{TMA}$ em comparação com $\text{AV-C1}\cdots\text{MMA}$ aumenta mais seis vezes à medida que a temperatura varia de 298K para 217K. No geral, $\text{AM-C1}\cdots\text{TMA}$ emerge como o aglomerado predominante em todas as temperaturas.

5.1.3 Espectro Infravermelho (IR)

Na Tabela 5.3, são relatadas as atividades de infravermelho e Raman dos modos de estiramento de O10-H11 e O8-H15 de todos os complexos moleculares binários em ambos os níveis de cálculo com a base 6-311++G(3df,3pd), pois essas ligações participam diretamente da formação de ligações de hidrogênio.

Tabela 5.3: Valores calculados de frequência vibracional (cm^{-1}), intensidade de vibração ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), e atividades Raman ($\text{\AA}^4\cdot\text{amu}^{-1}$) para estiramento O10-H11 tanto dos aglomerados moleculares de AM-C1 quanto do monômero de AV-C1 , com o **Modelo I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e **Modelo II:** $\omega\text{B97X-D}/6-311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$.

Sistema	Frequência		Intensidade IR		Atividade Raman	
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
AM-C1	3832	3834	104.5	87.5	107.2	107.5
AM-C1 $\cdots\text{NH}_3$	2952	2185	2185.3	2066.8	215.2	238.7
AM-C1 $\cdots\text{MMA}$	2712	2800	2576.7	2516.4	170.1	210.1
AM-C1 $\cdots\text{DMA}$	2551	2618	3233.2	3241.4	180.4	206.3
AM-C1 $\cdots\text{TMA}$	2398	2485	3672.5	3613.0	146.7	172.1

Embora as frequências e intensidades vibracionais acima apresentem alguma dependência de modelo, o comportamento qualitativo dos resultados permanece inalterada. Comparando os valores dos estiramentos dos complexos com o AM isolado, observamos um deslocamento para o vermelho considerável nos estiramentos e também um aumento

significativo nas intensidades de atividades de infravermelho e Raman. O maior deslocamento para o vermelho entre os complexos de AM é exibido nas conformações (A) de MA...TMA – 1434 (1349) cm^{-1} no Modelo I (Modelo II). Esses deslocamentos também são acompanhados pela maior intensidade na atividade de infravermelho. O menor deslocamento ocorre em AM...NH₃ em ambos os níveis de cálculo, que também demonstra a menor atividade de infravermelho. De maneira geral, a magnitude do deslocamento para o vermelho aumenta quase linearmente com o aumento do tamanho dos complexos, o que é consistente com a tendência da energia de ligação. Os grandes deslocamentos para o vermelho nas frequências de estiramento da ligação OH confirmam a forte interação de ligação de hidrogênio no grupo COOH do AM.

5.1.4 Propriedades Elétricas - Espalhamento Rayleigh

O espalhamento da radiação solar (elástica ou inelástica) pelas partículas atmosféricas é relevante no contexto da ciência de aerossóis, pois pode influenciar diretamente a visibilidade atmosférica e o forçamento radiativo. A intensidade de espalhamento elástica (Rayleigh) ou a Atividade Rayleigh ($\mathfrak{R}$) depende da polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$) e da anisotropia da polarizabilidade ($\Delta\alpha$), como discutido no capítulo 3.

A Tabela 5.4 apresenta os valores da atividade Rayleigh para luz natural ($\mathfrak{R}_n$), juntamente com as propriedades elétricas relevantes, como momento dipolar (μ), polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$), anisotropia da polarizabilidade ($\Delta\alpha$), das cinco moléculas isoladas (AM-C1, NH₃, MMA, DMA e TMA) e dos quatro aglomerados binários estáveis de AM-C1 em condições atmosféricas padrão (T=298K e P=1 atm.) em ambos os níveis de cálculo. Dentre as quatro bases atmosféricas escolhidas para este trabalho, o maior momento de dipolo (μ) e os menores valores de $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$ e $\mathfrak{R}_n$ são obtidos para NH₃, como pode ser observado na Tabela 5.4. O menor μ e os maiores valores de $\bar{\alpha}$ e $\mathfrak{R}_n$ são observados para TMA. Como $\mathfrak{R}_n$ é uma função de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$, sendo o primeiro o fator dominante, as observações acima são esperadas. No entanto, μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ de ácido málico isolado são consideravelmente maiores do que os da amônia e das aminas isoladas. Os parâmetros elétricos, exceto μ , das moléculas isoladas, assim como dos complexos binários, demonstram pouca dependência do modelo, com as previsões do ω B97X-D sendo ligeiramente maiores do que os valores de M06-2X. Entre os complexos binários, o TMA forma o aglomerado mais polarizável, onde a atividade de Rayleigh do aglomerado também é a mais alta, sendo mais que o dobro da atividade de Rayleigh de AM-C1...NH₃.

Tabela 5.4: Valores calculados do momento dipolar (μ), polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$), anisotropia da polarizabilidade ($\Delta\alpha$) e atividade Rayleigh para luz natural dos aglomerados binários estáveis formados com AV-C1 e respectivos monômeros

Sistema	Modelo*	μ (Debye)	$\bar{\alpha}$ (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	$\mathcal{R}_n$ (a.u.)
AM-C1	I	2.90	65.70	20.50	200776
	II	2.88	67.03	20.40	207662
NH ₃	I	1.54	13.25	0.99	7924
	II	1.54	13.69	1.54	8476
MMA	I	1.33	24.78	3.99	27861
	II	1.32	25.34	3.63	29074
DMA	I	1.02	37.16	6.91	62765
	II	1.01	37.84	6.47	65001
TMA	I	0.64	49.65	5.44	111306
	II	0.58	50.37	4.19	114403
AM-C1...NH ₃	I	5.57	78.26	30.04	300373
	II	5.66	80.60	30.10	311390
AM-C1...MMA	I	5.57	90.40	30.55	385344
	II	5.66	90.83	31.06	400493
AM-C1...DMA	I	5.64	101.84	34.13	498273
	II	5.70	103.35	33.40	514346
AM-C1...TMA	I	5.80	113.74	33.81	613306
	II	5.70	115.40	34.15	635707

* **Model I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd); **Model II:** ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd).

Para analisar as mudanças nas propriedades de espalhamento devido a formação de aglomerados, as variações de polarizabilidades isotrópicas médias ($\bar{\alpha}_{\text{Binding}}$) e de anisotropia ($\Delta\alpha_{\text{Binding}}$) definidas a seguir [126], são apresentadas na Tabela 5.5:

$$\bar{\alpha}_{\text{Binding}} = \bar{\alpha}_{\text{aglomerado}} - \sum_i \bar{\alpha}_{\text{Monomero},i}$$

and

$$\Delta\alpha_{\text{Binding}} = \Delta\alpha_{\text{aglomerado}} - \sum_i \Delta\alpha_{\text{Monomero},i}$$

Tabela 5.5: As variações de polarizabilidades isotrópicas médias ($\bar{\alpha}_{\text{Binding}}$) e de anisotropia ($\Delta\alpha_{\text{Binding}}$) de aglomerados binários de AM-C1 em dois modelos

Sistema	$\bar{\alpha}_{\text{Binding}}$ (a.u)		$\Delta\alpha_{\text{Binding}}$ (a.u)	
	Modelo 1	Modelo II	Modelo I	Modelo II
AM-C1...NH ₃	−0.69	−0.12	8.55	8.16
AM-C1 ...MMA	−0.08	−1.54	6.06	7.03
AM-C1 ...DMA	−1.02	−1.52	6.72	6.53
AM-C1 ...TMA	−1.61	−2.00	7.87	9.56

Como pode ser observado, a polarizabilidade diminui em todos os casos após a formação do aglomerado, com $\bar{\alpha}_{\text{Binding}}$ (AM...TMA) mostrando a maior diminuição de 1.61 e 2.00 u.a. nos Modelos I e II, respectivamente. Por outro lado, a anisotropia da polarizabilidade aumenta nos aglomerados em comparação com os monômeros correspondentes.

5.2 Aglomerados binários de AV com aminas

Discutiremos nesta seção os aglomerados binários formados entre AV-C1 e aminas através de formação de ligações de hidrogênio intermoleculares. As propriedades estruturais do AV permitem a formação de ligações de hidrogênio no grupo carboxila (COOH) e no grupo hidroxila fenólica (-OH). Enquanto no grupo COOH, a hidroxila pode formar uma ligação de hidrogênio com átomos eletronegativos de outra molécula, o grupo carbonila pode aceitar uma ligação de hidrogênio de um doador de hidrogênio. Por outro lado, o grupo hidroxila fenólica OH pode atuar como doadora de hidrogênio, já que a hidroxila ligada ao anel benzênico pode formar uma ligação de hidrogênio com um átomo eletronegativo de outra molécula. Ou ainda, a hidroxila pode atuar como aceitadora de hidrogênio, pois o oxigênio do grupo hidroxila fenólica pode aceitar uma ligação de hidrogênio de um doador de hidrogênio.

5.2.1 Caracterização Estrutural

Consideramos ambos os grupos funcionais de AV-C1 como sítios prováveis de ligação de hidrogênio com aminas e preparamos as estruturas iniciais dos aglomerados binários seguindo o mesmo procedimento de várias etapas descrito na seção 5.2.1. Neste caso, os sítios são o grupo COOH (C10–O11–O12–H13) – Configuração A, e o grupo OH (O14–H15) – Configuração B. Os modelos finais são os mesmos como o caso anterior: **Modelo I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e **Modelo II:** ω B97XD/6-311++G(3df,3pd). As

estruturas finais otimizadas de aglomerados da configuração B (quando aminas estão próximo ao OH) foram energeticamente menos estáveis que os da configuração B (quando aminas estão próximo ao COOH) por mais de 3 kcal/mol, em média. Assim, para o presente trabalho, escolhemos as estruturas mais estáveis com NH_3 , MMA, DMA e TMA posicionadas próximas ao COOH de AV-C1.

A Figura 5.4 mostra as geometrias otimizadas desses aglomerados binários estabilizados pela formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre AV-C1 e aminas. Na figura as ligações de hidrogênio são representadas pelas linhas tracejadas pretas em cada aglomerado.

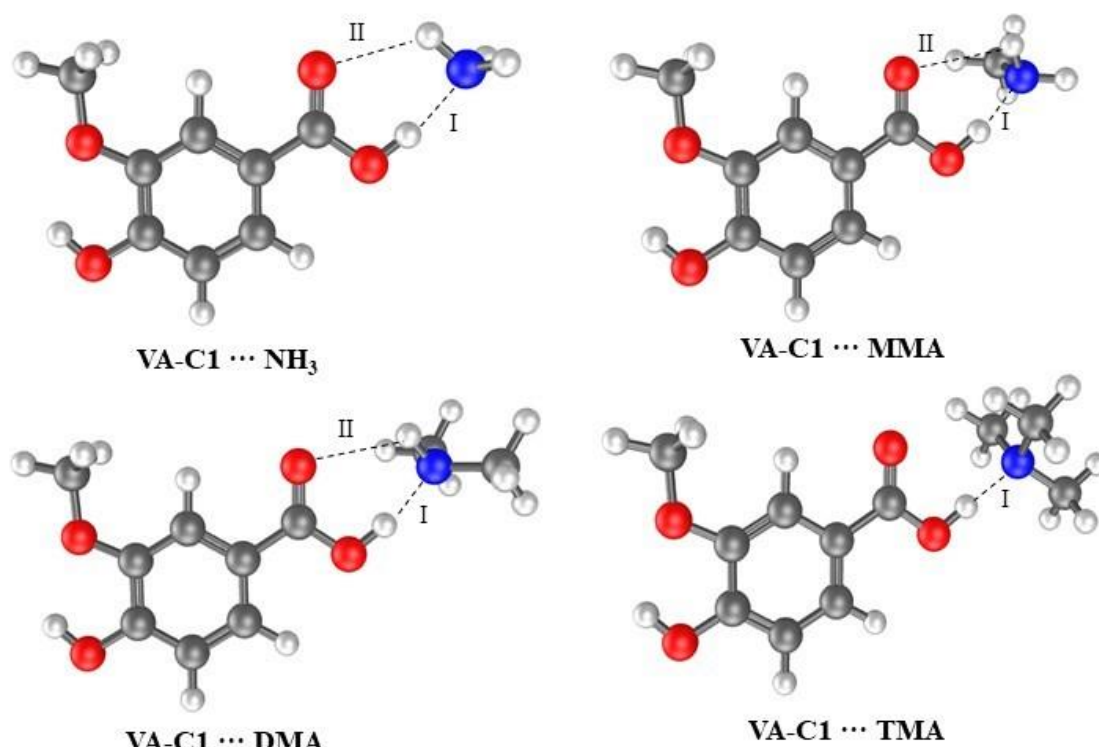


Figura 5.4 - As estruturas otimizadas dos aglomerados binários de AV-C1 com bases atmosféricas comuns. As linhas tracejadas pretas representam as ligações de hidrogênio intermoleculares

As configurações estruturais dos aglomerados otimizadas pelos dois modelos são semelhantes, com pequenas variações dos parâmetros de ligações de hidrogênio entre si. Em todos os casos, exceto em $\text{AV} \cdots \text{TMA}$, os aglomerados binários são estabilizados pela formação de duas ligações de hidrogênio intermoleculares com ambos os monômeros atuando simultaneamente como doador e aceitador de prótons. Esse comportamento na capacidade de doar e aceitar prótons contribui para a estabilidade dos clusters, permitindo a

formação de estruturas energeticamente estáveis na fase gasosa. As ligações de hidrogênio O–H...N formadas quando o grupo COOH do AV atua como doador de prótons através do seu grupo OH e interage com o nitrogênio da amina (identificado como I na figura) são mais curtas e, conseqüentemente, mais fortes em comparação com aquelas formadas com o AV atuando como aceitador de prótons (identificado como II). Os dados estruturais relevantes relacionados às ligações de hidrogênio formadas entre esses monômeros neutros são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Valores calculados dos parâmetros estruturais relevantes do AV-C1 relacionados com a ligação de hidrogênio, como a distância entre os átomos de oxigênio e nitrogênio (R_{O-N}), comprimento da ligação de hidrogênio (R_{HB}), ângulo de ligação de hidrogênio (ϑ_{HB}) e estiramento da ligação OH (ΔR_{O-H}) devido a formação de ligação de hidrogênio (LH).

Sistema	Modelo*	AV como doador de prótons (LHs rotulados como I na Fig 5.2)				AV como aceitador (LHs rotulados como II)		
		R_{O-N}	R_{HB}	ϑ_{HB}	ΔR_{O-H}	R_{O-N}	R_{HB}	ϑ_{HB}
VA-C1...NH ₃	I	2.72Å	1.74Å	167.1°	0.034	2.98Å	2.30Å	123.1°
	II	2.75Å	1.77Å	168.3°	0.032	3.03Å	2.36Å	122.4°
VA-C1...MMA	I	2.67Å	1.68Å	167.0°	0.045	2.95Å	2.52Å	104.7°
	II	2.70Å	1.71Å	169.8°	0.041	3.04Å	2.60Å	104.9°
VA-C1...DMA	I	2.66Å	1.66Å	168.5°	0.050	2.96Å	2.50Å	107.0°
	II	2.70Å	1.69Å	169.5°	0.045	3.01Å	2.47Å	113.0°
VA-C1...TMA	I	2.65Å	1.63Å	177.8°	0.056	---	---	---
	II	2.68Å	1.67Å	178.7°	0.049	---	---	---

* **Model I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) and **Model II:** ωB97XD/6-311++G(3df,3pd).

Como pode ser visto na tabela, o comprimento da ligação de hidrogênio (R_{HB}) varia entre 1.63 (1.67) Å e 1.74 (1.77) Å quando o VA é doador de prótons e entre 2.30 (2.36) Å e 2.54 (2.60) Å quando o VA se comporta como aceitador de prótons no Modelo I (Modelo II). Mais especificamente, enquanto o valor médio calculado de R_{HB} para as ligações de hidrogênio mais curtas O–H...N fica em torno de 1.68 (1.71) Å, o mesmo para as ligações de hidrogênio N–H...O mais longas é de 2.47 (2.51) Å, no modelo 1 (modelo 2). A distância média entre os átomos de oxigênio e nitrogênio (R_{O-N}), que participam da formação da ligação de hidrogênio, é de 2.68 (2.71) Å para as ligações O–H...N e 3.02 (3.08) Å para as ligações N–H...O, no Modelo I (Modelo II). Além disso, observamos na Tabela 5.1 que os ângulos das ligações de hidrogênio (ϑ_{HB}) das ligações O–H...N (identificadas como I na figura 5.2) são consideravelmente maiores do que aqueles das ligações N–H...O

(identificadas como II na figura 5.2). Os valores médios de ϑ_{HB} (O–H $\cdots$ N) e ϑ_{HB} (N–H $\cdots$ O) são 170.1° (171.6°) e 114.9° (116.3°), respectivamente no Modelo I (Modelo II). Considerando os valores de R_{HB} , R_{O-N} e ϑ_{HB} , observamos que as ligações O–H $\cdots$ N com o VA como doador de prótons têm força moderada e as ligações N–H $\cdots$ O com o VA como aceitador de prótons são fracas, de acordo com a literatura [130]. Entre todas as ligações O–H $\cdots$ N, a que é formada pelo VA com TMA é a mais forte, com o menor R_{HB} , o maior ϑ_{HB} e ΔR_{O-H} , o alongamento do comprimento da ligação O–H do grupo carboxila do VA devido à formação da ligação de hidrogênio.

5.1.2 Parâmetros energéticas

Na tabela 5.7 apresentamos os valores calculados de energias de ligação eletrônicas (ΔE) além das variações na energia livre de Gibbs associadas à formação de aglomerados (ΔG) e a constante de equilíbrio (K_{eq}) em temperatura ambiente de 298K para cada cluster molecular binário formado por AV-C1 em ambos os níveis de cálculo. Os valores relatados de (ΔE) e (ΔG) são corrigidos para a energia do ponto zero (ZPE).

Tabela 5.7: Valores calculados das energias de ligação eletrônicas (ΔE), energias de ligação eletrônicas com correção de counterpoise (ΔE^{CP}), variações na energia livre de Gibbs (ΔG) e constantes de equilíbrio (K_{eq}), em temperatura ambiente ($T=298K$), de diferentes aglomerados formados por AV-C1 com o **Modelo I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e **Modelo II:** $\omega B97XD/6-311++G(3df,3pd)$.

sistema	Modelo	ΔE	ΔE^{CP}	ΔG	K_{eq}
AV-C1 $\cdots$ NH ₃	I	–10.24	–10.93	–2.39	56.8
	II	–9.35	–9.96	–0.75	3.6
AV -C1 $\cdots$ MMA	I	–11.66	–12.84	–1.38	10.3
	II	–11.22	–12.19	–1.26	8.4
AV -C1 $\cdots$ DMA	I	–12.26	–13.74	–1.82	21.7
	II	–11.85	–13.11	–1.21	7.7
AV -C1 $\cdots$ TMA	I	–13.40	–15.24	–2.89	132.1
	II	–12.50	–13.96	–1.31	9.2

Como podemos observar, todos os aglomerados apresentam valores de ΔE negativos e expressivamente baixos em ambos os modelos, sendo que os valores de ΔE previstos pelo Modelo II são ligeiramente superiores aos obtidos pelo Modelo I. Entre os quatro aglomerados, o AV-C1 $\cdots$ TMA exibe a menor energia de ligação, com $\Delta E=-13.40$ (–12.50) kcal/mol, enquanto o AV-C1 $\cdots$ NH₃ demonstra a menor energia de ligação, com $\Delta E=-10.24$ (–9.35) kcal/mol no Modelo I (Modelo II). Considerando os valores de ΔE , os aglomerados

binários podem ser organizados na seguinte ordem de crescente estabilidade energética: AV-C1...NH₃ < AV-C1...MMA < AV-C1...DMA < AV-C1...TMA, o que está de acordo com a tendência observada anteriormente [152]. O erro de superposição do conjunto de bases (BSSE) é muito pequeno em comparação com a energia eletrônica (E_e) dos aglomerados. Por exemplo, considerando o menor e o maior sistema deste trabalho, encontramos um BSSE de 0.00057 Hartree no AV-C1...NH₃ com $E_e = -667.13246$ Hartree e 0.00085 Hartree no AV-C1 com $E_e = -785.02761$ Hartree, utilizando o modelo I. Isso implica que o conjunto de bases expandido 6-311++G(3df,3pd), utilizado neste estudo, é suficientemente preciso para descrever os sistemas.

Além de ΔE , a Tabela 5.7 também apresenta a variação da energia livre de Gibbs (ΔG). Os valores de ΔG são negativos para todos os aglomerados em ambos os modelos, mas suas magnitudes absolutas são menores que os valores de ΔE . Um valor negativo de ΔG indica que o processo é termodinamicamente favorável, implicando que as moléculas tenderão a se agregar e formar aglomerados, dependendo das concentrações dos precursores no nível local. Assim, AV-C1 forma aglomerados termodinamicamente estáveis com amônia e todas as aminas à temperatura ambiente de 298K. O AV-C1...TMA foi identificado como o mais favorável à formação à temperatura ambiente, com $\Delta G = -2.89$ (-1.31) kcal/mol no Modelo I (Modelo II), seguido de perto por AV-C1...NH₃ com $\Delta G = -2.39$ (-0.69) kcal/mol. Consequentemente, em ordem de estabilidade termodinâmica crescente, os aglomerados binários podem ser organizados como AV-C1...MMA < AV-C1...DMA < AV-C1...NH₃ < AV-C1...TMA. Esta sequência difere da ordem crescente de ΔE ao considerar a posição de VA...NH₃.

Tabela 5.8: Valores calculados das variações na energia livre de Gibbs (ΔG) e constantes de equilíbrio (K_{eq}) em três temperaturas diferentes para aglomerados formados por AV-C1 com o **Modelo I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e **Modelo II:** ω B97XD/6-311++G(3df,3pd).

Sistema	Modelo	ΔG			K_{eq}		
		271K	244K	217K	271K	244K	217K
AV-C1 ...NH ₃	I	-3.08	-3.77	-4.64	305.9	2394.2	47471.6
	II	-1.51	-2.45	-3.13	16.5	157.0	1427.5
AV-C1...MMA	I	-2.32	-3.26	-4.20	74.5	835.7	17099.3
	II	-2.13	-3.08	-3.95	52.4	576.4	9572.3
AV-C1...DMA	I	-2.76	-3.70	-4.64	168.8	2072.1	47471.6
	II	-2.20	-3.14	-4.14	59.6	652.3	14876.7
AV-C1...TMA	I	-3.83	-4.83	-5.77	1232.8	21343.3	653591.1
	II	-2.32	-3.39	-4.33	74.5	1092.8	23120.6

Como no caso de ácido málico, dividimos a faixa de temperatura existente na troposfera em três partes iguais para realizar cálculos termoquímicos e na Tabela 5.8, apresentamos os valores de ΔG para três temperaturas selecionados: 271 K, 244 K e 217 K, complementando assim os dados fornecidos na Tabela 5.7. Nas tabelas 5.7 e 5.8, além de ΔG , também reportamos os valores calculados de K_{eq} para todas as temperaturas.

Na temperatura de 298K, o AV-C1...TMA, com o menor valor de ΔG , apresenta o maior K_{eq} , superando o do AV-C1...NH₃ por um fator de 2,3, conforme observamos na tabela 5.3. Os dados de ΔG nas tabelas mostram que a estabilidade termodinâmica dos aglomerados aumenta à medida que a temperatura diminui e, conseqüentemente, o K_{eq} aumenta. No entanto, a variação desses parâmetros com a temperatura difere entre os aglomerados. Por exemplo, enquanto a 298K o AV-C1...NH₃ é 0,57 kcal/mol mais estável do que o AV-C1...DMA, a 244K ambos os aglomerados apresentam praticamente a mesma estabilidade termodinâmica, com $\Delta G \approx -3.7$ kcal/mol, e a 217K, são equivalentes com $\Delta G = -4.6$ kcal/mol. Notavelmente, o AV-C1...TMA mantém sua posição como o aglomerado mais estável em temperaturas mais baixas, com o K_{eq} aumentando por um fator de 9.3, 17.3 e 30.6 ao passar de 298K para 271K, de 271K para 244K e de 244K para 217K, respectivamente, no Modelo I. Por outro lado, as razões $\frac{K_{eq}(\text{VA-C1...TMA})}{K_{eq}(\text{VA-C1...NH}_3)} \sim 2.3$ e $\frac{K_{eq}(\text{VA-C1...TMA})}{K_{eq}(\text{VA-C1...MMA})} \sim 12.8$, obtidas a 298K pelo Modelo I, são alteradas para 13.8 e 38.2, respectivamente, a 217K. Assim, a probabilidade de formação de AV-C1...TMA em comparação com AV-C1...NH₃ aumenta quase seis vezes à medida que a temperatura varia de 298K para 217K, enquanto em relação ao AV-C1...MMA, essa probabilidade triplica para a mesma variação de temperatura. No geral, AV-C1...TMA emerge como o aglomerado predominante em todas as temperaturas.

Na figura 5.5, apresentamos uma representação gráfica comparando os valores de ΔG da formação de aglomerados obtidos pelo Modelo I e Modelo II além de um terceiro modelo M06HF/6-311++G(3df,3pd).

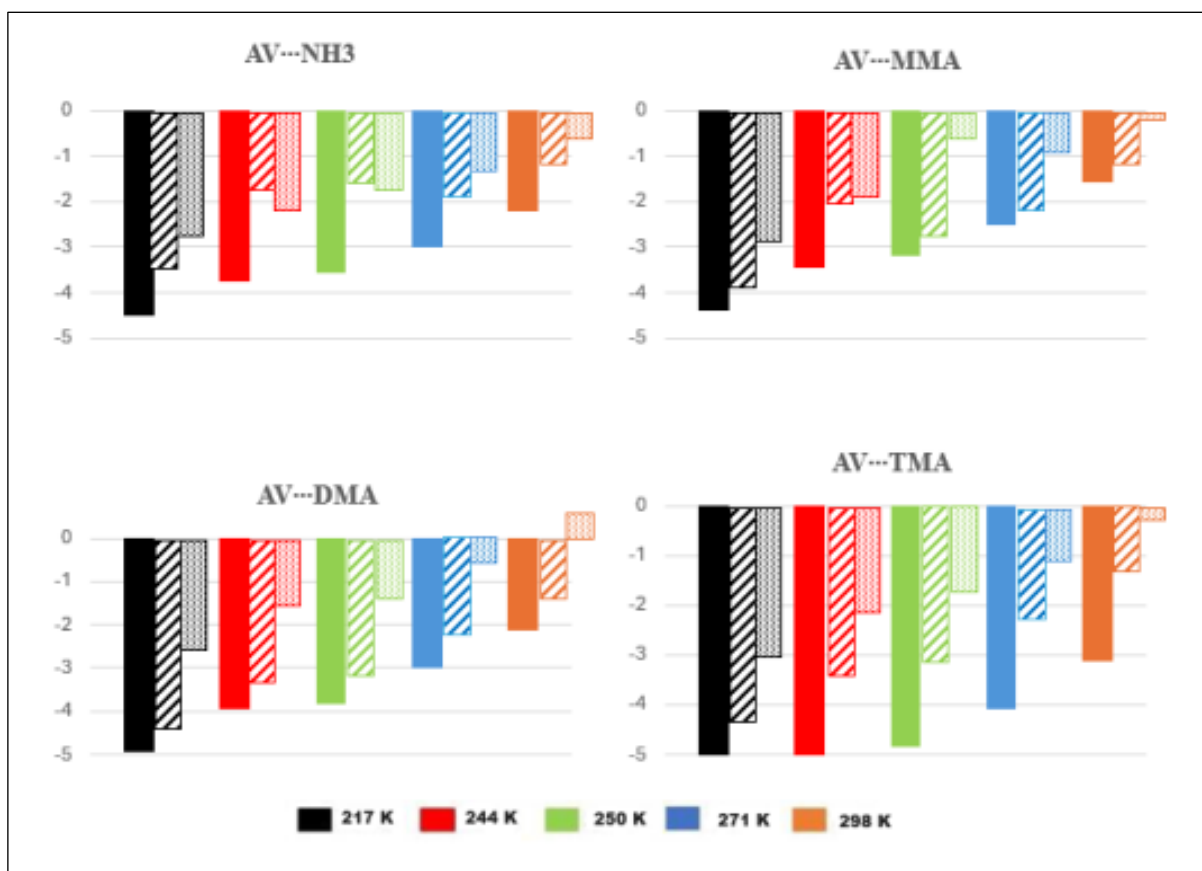


Figura 5.5 Valores calculados da mudança de energia livre de Gibbs (ΔG) para os aglomerados de AV-C1 com NH₃, MMA, DMA e TMA.

5.2.3 Espectro Infravermelho (IR)

Na Tabela 5.9, as frequências vibracionais, intensidades de vibração e atividades de espalhamento Raman para o modo vibracional ν_{OH_c} (12,13) (estiramento O12-H13) de todos os aglomerados moleculares binários formados com a conformação de menor energia do ácido vanílico (AV-C1) em ambos os níveis de cálculo são relatados. Os mesmos parâmetros para o AV-C1 isolado também estão incluídos para facilitar a comparação. Apenas o modo de estiramento O12-H13 é reportado, pois participa diretamente da formação da ligação de hidrogênio. A Figura 5.4 apresenta o espectro infravermelho do modo de estiramento O12-H13 obtido com o Modelo I, ilustrando visualmente os efeitos da formação de ligações de hidrogênio sobre o estiramento OH nesses sistemas

Tabela 5.9: Valores calculados de frequência vibracional (cm^{-1}), intensidade de vibração (km/mol), e atividades Raman ($\text{\AA}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$) para estiramento O12-H13 tanto dos aglomerados moleculares de AV-C1 quanto do monômero de AV-C1, com o **Modelo I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e **Modelo II:** $\omega\text{B97XD}/6\text{-}311\text{++G}(3\text{df},3\text{pd})$.

Sistema	Frequência		Intensidade IR		Atividade Raman	
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
AV-C1	3847	3849	108.9	91.3	143.2	136.4
AV-C1 $\cdots\text{NH}_3$	3116	3192	2153.1	1996.8	272.7	284.8
AV-C1 $\cdots\text{MMA}$	2933	3043	2606.5	511.5	199.7	382.5
AV-C1 $\cdots\text{DMA}$	2834	3013	3299.7	45.0	209.4	593.5
AV-C1 $\cdots\text{TMA}$	2736	2996	3834.7	7.1	174.0	671.8

Embora as frequências vibracionais e intensidades demonstrem alguma dependência do modelo, a natureza qualitativa dessas vibrações permanece inalterada, e observamos um efeito pronunciado das ligações de hidrogênio nos parâmetros vibracionais de $\nu\text{OH}_C(12,13)$. Comparando os valores de $\nu\text{OH}_C(12,13)$ dos aglomerados binários, estabilizados pela formação de ligações de hidrogênio do tipo $\text{N-H}\cdots\text{O}$, com os do AV-C1 isolado, observamos um considerável deslocamento para o vermelho do estiramento de OH, que varia em torno de 964 cm^{-1} (821 cm^{-1}), em média, no Modelo I (Modelo II), acompanhado por um grande aumento nas intensidades de IR e nas atividades Raman. Entre todos os aglomerados binários, AV -C1 $\cdots\text{TMA}$ apresenta o maior deslocamento para o vermelho: 1111 (853) cm^{-1} no Modelo 1 (Modelo 2). A variação da intensidade de IR também é maior neste sistema. Esses grandes deslocamentos para o vermelho e variações nas intensidades de IR ilustram fortes ligações de hidrogênio entre essas moléculas.

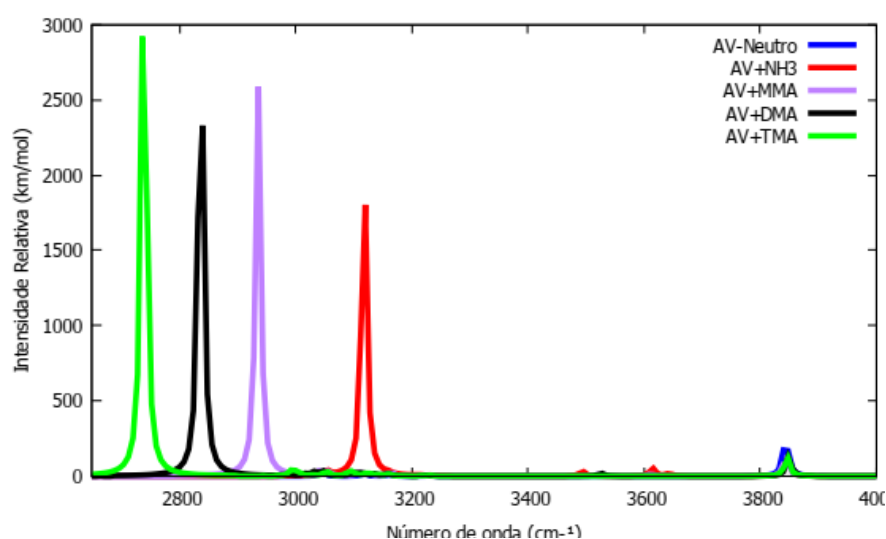


Figura 5.6 Espectro infravermelho do modo de estiramento O12-H13 do AV-C1 e os aglomerados dela.

5.3.4 Propriedades Elétricas - Espalhamento Rayleigh

Na Tabela 5.6 apresenta os valores da atividade Rayleigh para luz natural ($\mathfrak{R}_n$), juntamente com as propriedades elétricas relevantes das cinco moléculas isoladas (AV-C1, NH₃, MMA, DMA e TMA) e dos quatro aglomerados binários estáveis de AV-C1 em condições atmosféricas padrão (T=298K e P=1 atm.) em ambos os níveis de cálculo. Na Tabela, observamos que AV-C1 apresenta valores muito mais altos de polarizabilidade, anisotropia da polarizabilidade e atividade Rayleigh em comparação com as quatro bases atmosféricas em suas formas isoladas. Entre as quatro bases escolhidas para este trabalho, o TMA tem o menor momento dipolar ($\mu \approx 0.6$ D), enquanto o NH₃ tem o maior momento dipolar com $\mu \approx 1.5$ D, que eventualmente é o mesmo que o de AV-C1. Por outro lado, o TMA possui a maior polarizabilidade dipolar, com $\bar{\alpha} \approx 50$ u.a. em ambos os modelos, o que era esperado, pois tem o maior volume molecular, com todos os hidrogênios do NH₃ substituídos por CH₃. Consequentemente, o TMA apresenta as maiores atividades Rayleigh ($\mathfrak{R}_n$), uma vez que $\mathfrak{R}_n$ é uma função da polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$) entre as bases. O NH₃ tem os menores valores de $\mathfrak{R}_n$, $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$. Os parâmetros elétricos dos aglomerados binários, conforme previstos pelos dois modelos, são bastante semelhantes. O aglomerado mais polarizável é AV-C1...TMA, com $\bar{\alpha} = 162.6$ (164.9) u.a. e $\Delta\alpha = 87.7$ (88.9) u.a. no Modelo I (Modelo II). Consequentemente, a atividade Rayleigh desse aglomerado é também a maior entre todos os considerados.

Tabela 5.10: Valores calculados do momento dipolar (μ), polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$), anisotropia da polarizabilidade ($\Delta\alpha$) e atividade Rayleigh para luz natural dos aglomerados binários estáveis formados com AV-C1 e respectivos monômeros

Sistema	Modelo*	μ (Debye)	$\bar{\alpha}$ (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	$\mathfrak{R}_n$ (a.u.)
AV-C1	I	1.50	111.24	72.21	624639
	II	1.54	112.79	72.82	641489
NH ₃	I	1.54	13.25	0.99	7924
	II	1.54	13.69	1.54	8476
MMA	I	1.33	24.78	3.99	27861
	II	1.32	25.34	3.63	29074
DMA	I	1.02	37.16	6.91	62765
	II	1.01	37.84	6.47	65001
TMA	I	0.64	49.65	5.44	111306
	II	0.58	50.37	4.19	114403
	I	2.63	126.28	82.44	805986

AV-C1...NH ₃	II	2.54	127.96	82.23	824785
AV-C1...MMA	I	2.72	137.59	80.74	936709
	II	2.62	139.48	81.62	962107
AV-C1...DMA	I	2.61	150.65	86.61	1118884
	II	2.43	152.73	86.66	1147387
AV-C1...TMA	I	2.44	162.61	87.69	1289969
	II	2.22	164.92	88.92	1326876

* **Model I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd); **Model II:** ωB97X-D/6-311++G(3df,3pd).

Os valores de $\mathfrak{R}_n$ para o AV-C1 isolado são calculados como 624639.3 u. a. e 641488.8 u. a. no Modelo I e Modelo II, respectivamente. Comparando os valores de $\mathfrak{R}_n$ (AV-C1) com os de aglomerados, observamos que o AV-C1...TMA sofre a maior variação após a formação do aglomerado, com $\frac{\mathfrak{R}_n(\text{AV-C1...TMA})}{\mathfrak{R}_n(\text{AV-C1})} = 2$, seguidos por $\frac{\mathfrak{R}_n(\text{AV-C1...DMA})}{\mathfrak{R}_n(\text{AV-C1})} = 1.8$, $\frac{\mathfrak{R}_n(\text{AV-C1...MMA})}{\mathfrak{R}_n(\text{AV-C1})} = 1.5$, and $\frac{\mathfrak{R}_n(\text{VA-C1...NH}_3)}{\mathfrak{R}_n(\text{AV-C1})} = 1.3$ em ambos os níveis de cálculo.

Capítulo 6

INTERAÇÃO DE AV E AM COM A MONOETANOLAMINA (MEA)

Neste capítulo será abordada a interação do ácido vinílico e do ácido málico com a monoetanolamina, destacando como essas interações influenciam a formação de aerossóis atmosféricos e sua estabilidade por meio da formação de ligações de hidrogênio. Será discutido como as ligações de hidrogênio entre a monoetanolamina e os grupos funcionais dos ácidos, como os grupos carboxílicos e hidroxila, contribuem para a formação de compostos de baixa volatilidade que podem se condensar na fase gasosa e formar partículas de aerossóis.

6.1 Monoetanolamina (MEA) isolada

Monoetanolamina (MEA) é uma amina primária e álcool, com a fórmula química C_2H_7NO , composta por um grupo amina ($-NH_2$) e um grupo hidroxila ($-OH$) ligados a um esqueleto etílico. A estrutura otimizada da MEA está representada na figura 6.1. Essa molécula é amplamente utilizada em diversas aplicações industriais, como na produção de detergentes, solventes e, especialmente, na captura de dióxido de carbono CO_2 em processos industriais. No entanto, seu papel no contexto de aerossóis atmosféricos também merece destaque, dado seu impacto potencial na química atmosférica e na formação de partículas secundárias [159-163].

No ambiente, a monoetanolamina pode ser emitida diretamente por atividades humanas, como a combustão de combustíveis fósseis e processos industriais, ou pode ser formada indiretamente por reações químicas na atmosfera. A MEA é uma molécula bastante reativa e pode interagir com diversos compostos presentes no ar, como óxidos de nitrogênio (NO_x), ozônio (O_3) e compostos orgânicos voláteis.

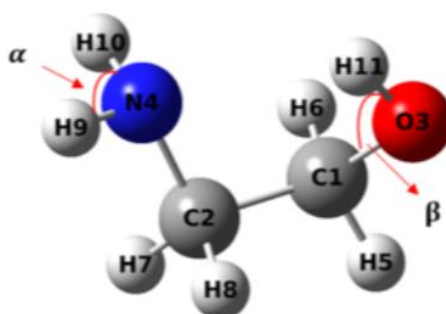


Figura 6.1 - Geometria da molécula isolada de MEA otimizada com M06-2X/6-311++G(3df,3pd)

Tabela 6.1 - Parâmetros estruturais relevantes da MEA isolada, obtidos por diferentes modelos e experimento [164]

Parâmetros estruturais	M06-2X		ω B97XD		Expt. [164]
	Base 1*	Base 2*	Base 1*	Base 2*	
r(C1 – C2)	1.520 Å	1.520 Å	1.520 Å	1.520 Å	1.518(4)
r(C1– H5)	1.090 Å	1.090 Å	1.090 Å	1.090 Å	
r(C1– H6)	1.097 Å	1.097 Å	1.101 Å	1.099 Å	
r(C1 – O3)	1.410 Å	1.405 Å	1.407 Å	1.404 Å	1.418(3)
r(O3 – H11)	0.964 Å	0.965 Å	0.960 Å	0.962 Å	1.040(4)
r(C2 – H7)	1.095 Å	1.095 Å	1.096 Å	1.096 Å	
r(C2 – H8)	1.090 Å	1.090 Å	1.090 Å	1.090 Å	
r(C2– N4)	1.466 Å	1.463 Å	1.463 Å	1.460 Å	
r(N4– H9)	1.010 Å	1.010 Å	1.010 Å	1.010 Å	0.820(5)
r(N4– H10)	1.012 Å	1.012 Å	1.011 Å	1.011 Å	0.910(2)
α	107.2°	107.3°	107.5°	107.6°	
β	105.9°	105.9°	105.7°	105.8°	

*Base 1: 6-311++G(2d,2p); Base 2: 6-311++G(3df,3pd)

Tabela 6.2 - Momento de Dipolo (μ), polarizabilidade (α) e constantes rotacionais (A, B, C) da MEA

Parâmetros	M06-2X		ω B97X-D	
	Base 2*	Base 1*	Base 2*	Base 1*
μ (D)	3.09	3.02	3.13	3.06
$\bar{\alpha}$ (a.u.)	40.00	41.70	40.63	41.57
$\Delta\alpha$ (a.u.)	5.07	5.25	4.93	5.20
A (GHz)	14.62	14.56	14.55	14.68
B (GHz)	5.60	5.60	5.57	5.60
C (GHz)	4.60	4.60	4.60	4.60

Nas Tabelas 6.1 e 6.2, apresentamos alguns dos parâmetros relevantes relacionados à estrutura e às propriedades elétricas da MEA para uma caracterização completa da molécula. Como pode ser observado, ambos os funcionais, M06-2X e ω B97X-D, fornecem resultados consistentes com ambas as bases. Os parâmetros estruturais calculados teoricamente concordam bem com o experimento.

6.2 Aglomerados de AV e AM com MEA

6.2.1 Caracterização Estrutural

Quando o ácido vinílico e o ácido málico interagem com a MEA, todos podem atuar como doadores e aceptadores de prótons simultaneamente, devido às suas estruturas

contendo grupos ácidos e básicos. O AV contém o grupo carboxila ($-\text{COOH}$), que é um forte doador de prótons, e um grupo hidroxila ($-\text{OH}$) no anel aromático (fenol), que pode funcionar como um aceitador ou doador de prótons, dependendo do ambiente. O AM possui dois grupos carboxila ($-\text{COOH}$), o que o torna um ácido dicarboxílico. Ele também tem um grupo hidroxila ($-\text{OH}$) ligado ao carbono 2 (posição alfa), o que pode participar em interações de ligações de hidrogênio ou até atuar como um aceitador de prótons em determinadas condições. A MEA contém um grupo amina ($-\text{NH}_2$), que pode aceitar prótons, e um grupo hidroxila ($-\text{OH}$), que pode tanto doar quanto aceitar prótons. Na figura 6.2, estão representadas as possibilidades de AV e AM formarem ligações de hidrogênio com a MEA.

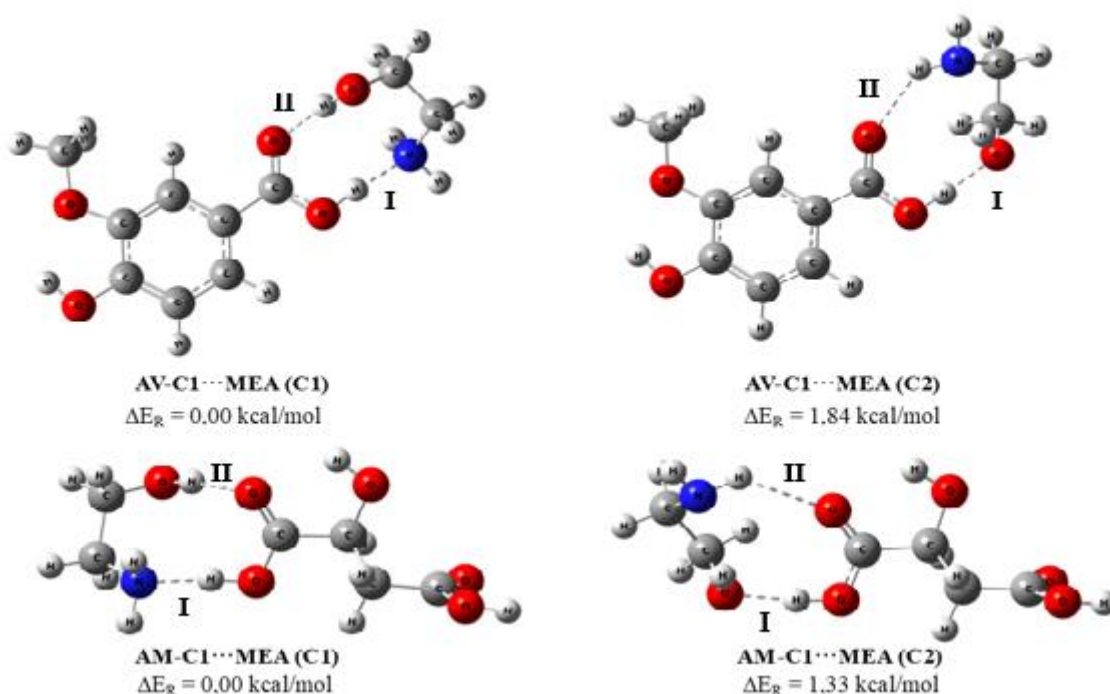


Figura 6.2 - Estruturas otimizadas de AV...MEA e AM...MEA com as duas possibilidades de formar ligação de hidrogênio.

Existem duas possibilidades para a MEA formar ligação de hidrogênio com AM ou AV, uma vez que ela pode interagir via grupo OH ou via NH_2 com o grupo COOH de AV e AM. Consideramos ambas, como demonstrado na Figura 6.2. Quando a MEA doa próton para AM ou AV via grupo OH e simultaneamente recebe próton via grupo NH_2 , o aglomerado é estabilizado pela formação de duas ligações de hidrogênio convencionais, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ e $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$. Chamamos essa configuração de Conformação 1 (C1). Por outro lado, a MEA também pode doar próton para AV ou AM via a ligação NH do seu grupo NH_2 e receber

próton simultaneamente pelo oxigênio do grupo OH, formando outra geometria de aglomerado com duas ligações de hidrogênio, $O-H\cdots O$ e $N-H\cdots O$, que chamamos de Conformação 2 (C2). Tanto para AM quanto para AV, a conformação com ligação $O-H\cdots N$, ou seja, C1, possui menor energia eletrônica. A energia relativa (ΔE_R) dos aglomerados (considerando a energia do ponto zero) é reportada na Figura 6.2. A força da ligação de hidrogênio $O-H\cdots N$ deve ser um fator decisivo para a maior estabilidade dos aglomerados AV-C1 $\cdots$ MEA (C1) e AV-C1 $\cdots$ MEA (C2). Os dados estruturais relevantes relacionados às ligações de hidrogênio formadas entre MEA e AV e AM são apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Valores calculados dos parâmetros estruturais relevantes das conformações C1 e C2 de aglomerados AV-C1 $\cdots$ MEA e AM-C1 $\cdots$ MEA relacionados com a ligação de hidrogênio, como a distância entre os átomos de oxigênio e nitrogênio (R_{O-N}), comprimento da ligação de hidrogênio (R_{LH}), ângulo de ligação de hidrogênio (θ_{HB}) e estiramento da ligação OH (ΔR_{O-H}) devido a formação de ligação de hidrogênio (LH).

Sistema	Modelo*	AV/AM como doador de prótons (LHs rotulados como I na Fig 6.2)				AV/AM como aceitador (LHs rotulados como II)		
		R _{O-N} / R _{O-O}	R _{LH}	ϑ _{HB}	ΔR _{O-H}	R _{O-N} / R _{O-O}	R _{LH}	θ _{HB}
Ácido Vanílico (AV)								
AV-C1...MEA (C1)	I	2.70Å	1.69Å	168.8°	0.046 Å	2.80Å	1.83Å	174.3°
	II	2.71Å	1.72Å	168.9°	0.042 Å	2.81Å	1.81Å	175.6°
AV-C1...MEA (C2)	I	2.66Å	1.66Å	174.4°	0.028 Å	3.08Å	2.23Å	138.3°
	II	2.64Å	1.69Å	177.8°	0.027 Å	3.10Å	2.23Å	14.19°
Ácido Málico (AM)								
AM-C1...MEA (C1)	I	2.65Å	1.63Å	171.0°	0.060 Å	2.84Å	1.88Å	170.4°
	II	2.67Å	1.66Å	171.3°	0.054 Å	2.82Å	1.87Å	170.5°
AM-C1...MEA (C2)	I	2.61 Å	1.61Å	173.3°	0.040 Å	3.12Å	2.33Å	134.0°
	II	2.60 Å	1.64Å	176.1°	0.034 Å	3.20Å	2.40Å	135.4°

* **Modelo I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e **Modelo II:** ω B97XD/6-311++G(3df,3pd).

Como pode ser visto na tabela, o comportamento das ligações de hidrogênio em AV-C1 $\cdots$ MEA e AM-C1 $\cdots$ MEA são bem similares com os valores de comprimento e ângulo da ligação bem parecidos. Porém, o alongamento da ligação OH (ΔR_{O-H}) devido a formação de ligação de hidrogênio é maior em interações tipo $O-H\cdots N$ comparado com as interações tipo $O-H\cdots O$, indicando que as ligações $O-H\cdots N$ são mais fortes. Por exemplo, enquanto no caso de AV-C1 $\cdots$ MEA (C1), em modelo I, $\Delta R_{O-H} = 0.046$ Å, no AV-C1 $\cdots$ MEA (C2), $\Delta R_{O-H} = 0.028$ Å.

6.1.2 Parâmetros energéticos

Discutimos nesta seção, as propriedades energéticas de aglomerados de AV-C1 e AM-C1 com MEA. Na tabela 6.4 apresentamos os valores calculados de energias de ligação eletrônicas (ΔE) além das variações na energia livre de Gibbs associadas à formação de aglomerados (ΔG) em diferentes temperaturas da troposfera, conforme a padrão adotados para outros aglomerados, para cada cluster molecular binário formado por AV-C1 em ambos os níveis de cálculo. Os valores relatados de (ΔE) e (ΔG) são corrigidos para a energia do ponto zero (ZPE).

Tabela 6.4: Valores calculados das energias de ligação eletrônicas (ΔE), variações na energia livre de Gibbs (ΔG) em diferentes temperaturas da troposfera, em kcal/mol, de diferentes aglomerados formados por AV-C1 e AM-C1 com MEA.

sistema	Modelo*	ΔE	ΔG			
			298K	271K	244K	217K
Ácido Vanílico (AV)						
AV-C1...MEA (C1)	I	−13.80	−1.81	−2.83	−3.80	−4.81
	II	−14.50	−1.14	−2.38	−3.41	−4.46
AV-C1...MEA (C2)	I	−12.28	+0.37	−0.82	−1.82	−2.85
	II	−12.12	+0.60	−0.62	−1.58	−2.56
Ácido Málico (AM)						
AM-C1...MEA (C1)	I	−14.68	−2.57	−3.57	−4.60	−5.52
	II	−15.26	−2.44	−3.50	−4.48	−5.50
AM-C1...MEA (C2)	I	−13.55	−1.12	−2.13	−3.13	−4.14
	II	−13.51	−0.30	−1.37	−2.41	−3.43

***Modelo I:** M06-2X/6-311++G(3df,3pd) and **Modelo II:** ω B97XD/6-311++G(3df,3pd).

Observa-se que todos os aglomerados apresentam valores de ΔE negativos, com valores absolutos expressivamente altos em ambos os modelos, que são bastante semelhantes entre si. Tanto para as moléculas AV-C1 quanto AM-C1, a conformação C1 dos aglomerados demonstra maior estabilidade, em termos de energia de ligação eletrônica, do que a conformação C2. Essa mesma tendência é observada para os valores de ΔG em todas as temperaturas. Em T=298K, por exemplo, o valor de ΔG para AM-C1...MEA (C1) é -2.57 kcal/mol no Modelo I, enquanto para AV-C1...MEA (C1) é -1.81 kcal/mol. Portanto, à temperatura ambiente, o aglomerado de ácido málico com MEA mostra uma estabilidade termodinâmica significativamente maior em comparação ao aglomerado de ácido vanílico, e essa diferença de estabilidade permanece em temperaturas mais baixas. De fato, a maior estabilidade termodinâmica dos aglomerados de AM em comparação com os de AV também é observada para o NH₃ atmosférico e aminas, como podemos ver nas tabelas 5.1 e 5.7. Entre

os quatro aglomerados considerados na Tabela 6.4, o AV-C1...MEA (C2) é o único que apresenta ΔG positivo à temperatura ambiente em ambos os modelos.

Na Figura 6.2, apresentamos a variação de ΔG com a temperatura para todos os aglomerados de AM e AV considerados neste trabalho, a fim de comparar o desempenho de MEA com os outros. As curvas mostram claramente que os aglomerados de AM são muito mais estáveis do que os de AV. Os aglomerados de AV mediados por MEA apresentam maior estabilidade termodinâmica (menor ΔG) em comparação com MMA e DMA em todas as temperaturas. O aglomerado AV-C1...NH₃ tem ΔG menor do que AV-C1...MEA em temperatura ambiente, mas no nível mais alto da troposfera AV-C1...MEA torna-se mais estável. Entre todos os aglomerados, no entanto, AV-C1...TMA apresenta a maior estabilidade termodinâmica em todas as temperaturas.

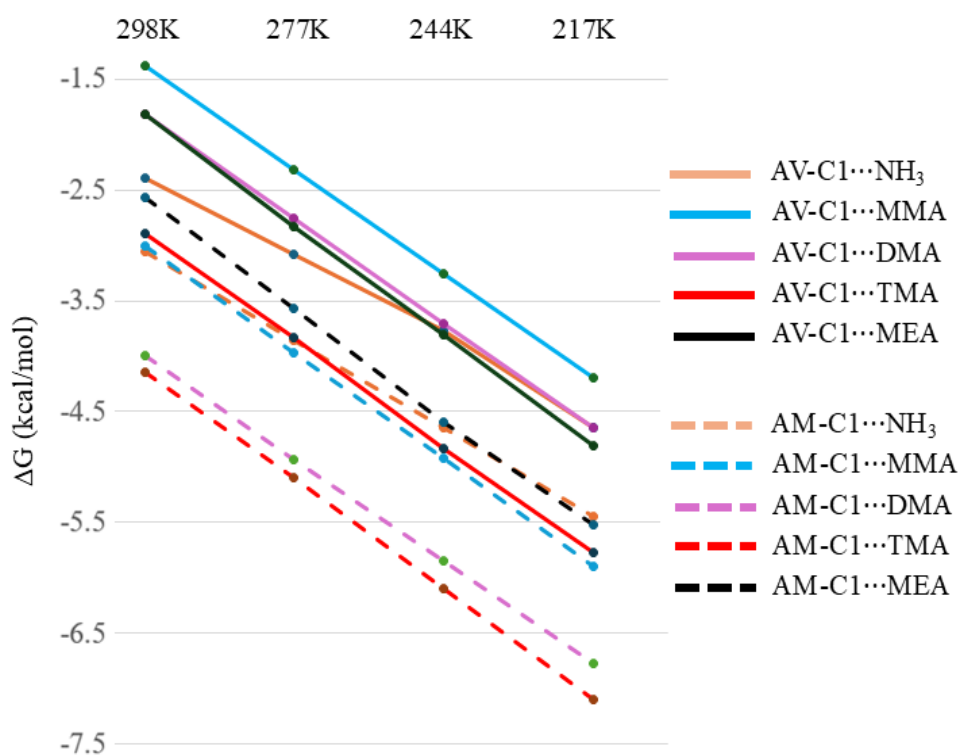


Figura 6.2 Variação de ΔG com temperatura de todos os aglomerados de AM e AV em modelo I.

Conclusão

Compreender os mecanismos de formação de aglomerados moleculares na atmosfera terrestre, especialmente no que diz respeito a moléculas orgânicas e à formação de ligações de hidrogênio, é fundamental para o entendimento da formação de aerossóis secundários e da química atmosférica. Nesse contexto, métodos de química quântica baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) têm se tornado cada vez mais relevantes, fornecendo insights detalhados e precisos sobre as propriedades energéticas e estruturais de aglomerados moleculares atmosféricos com custo computacional relativamente baixo. No presente trabalho, investigamos especificamente as interações de dois compostos bioativos - ácido vanílico e ácido málico - com amônia e aminas atmosféricas. O ácido vanílico se destaca por seus potenciais aplicações em diversos setores, como agricultura, alimentos e medicina, devido às suas propriedades antioxidantes, antimicrobianas e intensificadoras de sabor. Por outro lado, o ácido málico é um composto orgânico essencial presente em frutas, amplamente utilizado nas indústrias alimentícia e de bebidas. No entanto, a recente detecção de ambas as moléculas em amostras de aerossóis coletadas na bacia amazônica confere-lhes relevância no campo da química atmosférica. Dessa forma, investigar suas interações com outras moléculas consideradas precursoras de nucleação atmosférica torna-se crucial para ampliar nosso entendimento dos processos de formação e crescimento de partículas atmosféricas. Realizamos um estudo detalhado e sistemático de química quântica para analisar as propriedades estruturais, energéticas, elétricas e espectroscópicas dos aglomerados binários formados pelo ácido vanílico e ácido málico em interação com cinco bases atmosféricas: amônia (NH_3), monometilamina (MMA), dimetilamina (DMA), trimetilamina (TMA) e monoetanolamina (MEA) sob condições da atmosfera terrestre. Para tanto, empregamos dois modelos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT): Modelo I (M06-2X/6-311++G(3df,3pd)) e Modelo II (ω B97X-D/6-311++G(3df,3pd)). Os resultados mostram que tanto o ácido vanílico quanto o ácido málico formam aglomerados binários estáveis com as aminas por meio da formação de duas ligações de hidrogênio intermoleculares na maioria dos casos, uma vez que ambos os ácidos podem atuar simultaneamente como doadores e aceptadores de prótons no processo de ligação de hidrogênio. A análise das propriedades energéticas, especialmente a variação da energia livre de Gibbs para a formação dos aglomerados, indica claramente que, entre os dois ácidos estudados, o ácido málico forma aglomerados termoquimicamente mais estáveis, tanto em temperatura ambiente ao nível do

mar (298K) quanto em temperaturas decrescentes em altitudes mais elevadas da troposfera. Em temperaturas mais baixas, a estabilidade de todos os aglomerados aumenta substancialmente. Entre as cinco bases atmosféricas consideradas no estudo, a trimetilamina (TMA) demonstrou ser a base mais estável em todas as condições analisadas, tanto em interação com o ácido málico quanto com o ácido vanílico. Apesar de apresentar maior flexibilidade estrutural e mais possibilidades de formação de ligações de hidrogênio, os aglomerados de ácido málico e ácido vanílico mediados por MEA demonstram uma estabilidade similar à observada nos aglomerados formados com MMA e DMA. Em resumo, os resultados demonstraram diferenças significativas na estabilidade termodinâmica dos aglomerados formados com essas moléculas, o que indica que a composição orgânica dos aerossóis amazônicos pode influenciar diretamente na eficiência e na natureza das interações intermoleculares. Os efeitos da formação da ligação de hidrogênio no momento dipolar, polarizabilidade média e anisotropia de polarizabilidade dos clusters são analisados. As intensidades de espalhamento Rayleigh aumentam significativamente em relação aos monômeros quando a luz interage com os complexos binários de ácido málico e ácido vanílico, fornecendo um elemento teórico relevante para estudos futuros sobre a contribuição de compostos biogênicos no balanço radiativo e na dinâmica do clima tropical. No geral, considerando todos os parâmetros físicos e todas as bases atmosféricas discutidas aqui, é mais provável que os aglomerados prefiram a trimetilamina para a formação de clusters em relação a outras na atmosfera.

PERSPECTIVAS FUTURAS

À medida que avançamos na investigação das interações intermoleculares entre ácido málico e ácido vanílico com aminas e bases atmosféricas, mediadas por ligações de hidrogênio, surgem novas perspectivas de pesquisa para ampliar a precisão dos resultados e o alcance global do estudo. Compreendemos que:

(i) O cálculo de ΔG usando a prescrição padrão da química quântica pode não oferecer um retrato realista da formação de aglomerados. No método supermolecular tradicional, todos os componentes (aglomerado e monômeros) são assumidos como estando a 1 atm. de pressão. No entanto, na prática, as pressões parciais dos monômeros na atmosfera são significativamente menores que 1 atm. Assim, é essencial obter dados confiáveis sobre as concentrações atmosféricas dessas moléculas para calcular ΔG considerando as pressões parciais de monômeros, incorporando essas condições na análise.

(ii) A construção das estruturas iniciais dos aglomerados foi inicialmente baseada em intuição química, seguida por refinamentos com modelos químico-quânticos. Embora essa abordagem seja válida para pequenos aglomerados, ela possui limitações, já que a diversidade de conformações estruturais cresce exponencialmente com o aumento do tamanho dos aglomerados. Portanto, para explorar de forma mais completa as diversas conformações possíveis, uma amostragem conformacional confiável se torna crucial. Já adotamos protocolos de algoritmos genéticos disponíveis, como o programa ABCcluster [165], para amostrar conformações de forma eficiente e identificar mínimos locais e globais nas superfícies de energia potencial (PES's) dos clusters moleculares. Essas conformações, uma vez obtidas, podem ser otimizadas e refinadas posteriormente por métodos mais precisos, como o DFT, possibilitando uma análise estatística mais robusta das propriedades dos aglomerados.

Como perspectivas futuras deste estudo, consideramos a inclusão de um número maior de possíveis conformações no estudo, além de incluir a participação de ácido sulfúrico e água na formação dos aglomerados. Esse enfoque permitirá uma investigação mais abrangente e robusta, contribuindo para uma compreensão mais profunda dos processos de nucleação atmosférica e suas implicações na química da atmosfera.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CIANCIOSI, D. et al. Phenolic compounds in honey and their associated health benefits: A review. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 23, n. 9, p. 2322, 2018.
- [2] KUMAR, A.; P, N.; KUMAR, M.; JOSE, A.; TOMER, V.; OZ, E.; PROESTOS, C.; ZENG, M.; ELOBEID, T.; K, S.; et al. Major Phytochemicals: Recent Advances in Health Benefits and Extraction Method. **Molecules**, v. 28, p. 887, 2023.
- [3] RIAZ, M. et al. Phytobioactive compounds as therapeutic agents for human diseases: A review. **Food Science and Nutrition**, v. 11, p. 2500–2529, 2023.
- [4] ULLAH, A. Important Flavonoids and Their Role as a Therapeutic Agent. **Molecules**, v. 25, n. 22, p. 5243, 2020.
- [5] AWUCHI, Chinaza Godswill. The Biochemistry, Toxicology, and Uses of the Pharmacologically Active Phytochemicals: Alkaloids, Terpenes, Polyphenols, and Glycosides. **Journal of Food and Pharmaceutical Sciences**, v. 7, n. 3, p. 131-150, 2019.
- [6] PÖSCHL, U. et al. Rainforest aerosols as biogenic nuclei of clouds and precipitation in the Amazon. **Science (New York, N.Y.)**, v. 329, n. 5998, p. 1513–1516, 2010.
- [7] ARTAXO, Paulo et al. Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazônica**, v. 35, n. 2, p. 185-196, 2005.
- [8] WANG, Jian et al. Amazon boundary layer aerosol concentration sustained by vertical transport during rainfall. **Nature**, v. 539, n. 7629, p. 416-419, 2016.
- [9] ZHA, Q. Oxidized organic molecules in the tropical free troposphere over Amazonia. **National Science Review**, v. 11, n. 1, nwad138, 2024.
- [10] CURTIUS, Joachim et al. Isoprene nitrates drive new particle formation in Amazon's upper troposphere. **Nature**, v. 636, n. 8041, p. 124-130, 2024.
- [11] SHEN, J.; RUSSELL, D.M.; DE VIVO, J. et al. New particle formation from isoprene under upper-tropospheric conditions. **Nature**, v. 636, p. 115–123, 2024.
- [12] CHAVES, M. M.; OLIVEIRA, M. M. Mechanisms underlying plant resilience to water deficits: prospects for water-saving agriculture. **Journal of Experimental Botany**, v. 55, n. 407, p. 2365–2384, 2004.
- [13] KESSELMEIER, Jürgen et al. Natural volatile organic compound emissions from plants and their roles in oxidant balance and particle formation. **Geophysical Monograph Series**, v. 186, p. 183-206, 2009.
- [14] YÁÑEZ-SERRANO, A. M. et al. Amazonian biogenic volatile organic compounds under global change. **Global change biology**, v. 26, n. 9, p. 4722–4751, 2020.

- [15] SHIRAIWA, M.; SELZLE, K.; PÖSCHL, U. Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins. **Free Radical Research**, v. 46, n. 8, p. 927–939, 2012.
- [16] McNEILL, V. F. Atmospheric aerosols: clouds, chemistry, and climate. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 8, p. 427–444, 2017.
- [17] SHIRAIWA, M. et al. Aerosol health effects from molecular to global scales. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 23, p. 13545–13567, 2017.
- [18] ELM, J. Toward a holistic understanding of the formation and growth of atmospheric molecular clusters: A quantum machine learning perspective. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 125, n. 4, p. 895–902, 2020.
- [19] KUNİYAL, J. C.; GULERIA, R. P. The current state of aerosol-radiation interactions: a mini review. **Journal of Aerosol Science**, v. 130, p. 45–54, 2019.
- [20] LEE, S.-H.; GORDON, H.; YU, H.; LEHTIPALO, K.; HALEY, R.; LI, Y.; ZHANG, R. New particle formation in the atmosphere: From molecular clusters to global climate. **J. Geophys. Res: Atmos.**, v. 124, p. 7098–7146, 2019.
- [21] NANI; GUARIEIRO, A. L. Vehicle emissions: What will change with use of biofuel. **Biofuels-Economy, Environment and Sustainability**, n. 1, p. 357–386, 2013.
- [22] CARMO, C.N.; HACON, S.; LONGO K. M. et al. Associação entre material particulado de queimadas e doenças respiratórias na região sul da Amazônia brasileira. **Revista Panamericana de Salud Pública**. V. 27, n. 1, p. 10–6, 2010.
- [23] IPCC. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2021.
- [24] ANDREAE, M. O.; ROSENFELD, D. Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1: The nature and sources of cloud-active aerosols. **Earth-Science Reviews**, v. 89, n. 1-2, p. 13-41, 2008.
- [25] SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. John Wiley & Sons, 2016.
- [26] RAES, F. et al. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. **Atmospheric environment**, v. 34, n. 25, p. 4215–4240, 2000.
- [27] BARBARO, E. et al. Col Margherita Observatory: A background site in the Eastern Italian Alps for investigating the chemical composition of atmospheric aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 221, n. 117071, p. 117071, 2020.
- [28] CHAND, D. et al. Optical and physical properties of aerosols in the boundary layer and free troposphere over the Amazon Basin during the biomass burning season. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, n. 10, p. 2911–2925, 2006.

- [29] ANDREAE, M. O. Aerosols before pollution. **Science**, v. 315, n. 5808, p. 50–51, 2007.
- [30] SEINFELD, J. H.; BASSETT, M. Effect of the mechanism of gas-to-particle conversion on the evolution of aerosol size distributions. In: SCHRYER, D. R. (Ed.). **Heterogeneous Atmospheric Chemistry**. Washington DC: America Geophysical Union, 1982. p. 6–12.
- [31] YU, S. Role of organic acids formic, acetic, pyruvic and/oxalic in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review. **Atmospheric Research**, v. 53, p. 185–217, 2000.
- [32] LEONARDI, A. Particle formation and surface processes on atmospheric aerosols: A review of applied quantum chemical calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 120, p. e26350, 2020.
- [33] KULMALA, M. et al. Atmospheric gas-to-particle conversion: Why NPF events are observed in megacities? **Faraday Discussions**, v. 200, p. 271–288, 2017.
- [34] KÜRTE, A. New particle formation from sulfuric acid and ammonia: Nucleation and growth model based on thermodynamics derived from CLOUD measurements for a wide range of conditions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 19, p. 5033–5050, 2019.
- [35] SCHNEIDER, J. et al. Mass-spectrometric identification of primary biological particle markers and application to pristine submicron aerosol measurements in Amazonia. **Atmospheric chemistry and physics**, v. 11, n. 22, p. 11415–11429, 2011.
- [36] ELM, J. et al. Quantum chemical modeling of organic enhanced atmospheric nucleation: A critical review. **WIREs Computational Molecular Science** v. 13, n. 5, p. e1662, 2023.
- [37] NADYKTO, A. B.; YU, F.; HERB, J. Towards understanding the sign preference in binary atmospheric nucleation. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 10, n. 47, p. 7073–7078, 2008.
- [38] BONN, B. et al. Ambient sesquiterpene concentration and its link to air ion measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, n. 11, p. 2893–2916, 2007.
- [39] ZHANG, R. et al. Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids. **Science (New York, N.Y.)**, v. 304, n. 5676, p. 1487–1490, 2004.
- [40] RICCOBONO, F. et al. Oxidation products of biogenic emissions contribute to nucleation of atmospheric particles. **Science (New York, N.Y.)**, v. 344, n. 6185, p. 717–721, 2014.
- [41] HALLQUIST, M. et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, n. 14, p. 5155–5236, 2009a.
- [42] SCOTT, C. E. et al. The direct and indirect radiative effects of biogenic secondary organic aerosol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 1, p. 447–470, 2014.

- [43] SCHNITZLER, E. G.; JÄGER, W. The benzoic acid-water complex: a potential atmospheric nucleation precursor studied using microwave spectroscopy and ab initio calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP**, v. 16, n. 6, p. 2305–2314, 2014.
- [44] LIU, J.-Y. et al. New mechanistic pathways for the reactions of formaldehyde with formic acid catalyzed by sulfuric acid and formaldehyde with sulfuric acid catalyzed by formic acid: Formation of potential secondary organic aerosol precursors. **ACS Earth & Space Chemistry**, v. 5, n. 6, p. 1363–1372, 2021.
- [45] RASMUSSEN, F. R.; KUBEČKA, J.; ELM, J. Contribution of methanesulfonic acid to the formation of molecular clusters in the marine atmosphere. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 126, n. 40, p. 7127–7136, 2022.
- [46] LI, H. et al. A molecular-scale study on the role of lactic acid in new particle formation: Influence of relative humidity and temperature. **Atmospheric Environment (Oxford, England: 1994)**, v. 166, p. 479–487, 2017.
- [47] PENG, X.-Q. et al. Interaction of gas phase oxalic acid with ammonia and its atmospheric implications. **Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP**, v. 17, n. 14, p. 9552–9563, 2015.
- [48] LI, Y. et al. Interactions of sulfuric acid with common atmospheric bases and organic acids: Thermodynamics and implications to new particle formation. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 95, p. 130–140, 2020.
- [49] XU, W.; ZHANG, R. Theoretical investigation of interaction of dicarboxylic acids with common aerosol nucleation precursors. **The Journal of Physical Chemistry. A**, v. 116, n. 18, p. 4539–4550, 2012.
- [50] MIRCEA, M. et al. Importance of the organic aerosol fraction for modeling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon Basin. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, n. 11, p. 3111–3126, 2005a.
- [51] PIRES, M.; CARVALHO, L. R. F. An artifact in air carbonyls sampling using C18 DNPH-coated cartridge. **Analytica chimica acta**, v. 367, n. 1–3, p. 223–231, 1998.
- [52] GE, P. et al. Molecular understanding of the interaction of amino acids with sulfuric acid in the presence of water and the atmospheric implication. **Chemosphere**, v. 210, p. 215–223, 2018.
- [53] KILDGAARD, J. Hydration of atmospheric molecular clusters II: Organic acid-water clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 43. p. 8549–8556, 2018.
- [54] EHN, M. et al. A large source of low-volatility secondary organic aerosol. **Nature**, v. 506, n. 7489, p. 476–479, 2014.

- [55] SHENDONG; XI. Comparison results of eight oxygenated organic molecules: Unexpected contribution to new particle formation in the atmosphere. **Atmospheric Environment**, 2022.
- [56] CHEN, J. et al. Interaction of oxalic acid with dimethylamine and its atmospheric implications. **RSC advances**, v. 7, n. 11, p. 6374–6388, 2017.
- [57] LIN, Y. Interaction between dicarboxylic acid and sulfuric acid-base clusters enhances new particle formation. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. p. 1–46, 2018.
- [58] WAN, X. et al. Aromatic acids as biomass-burning tracers in atmospheric aerosols and ice cores: A review. **Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 247, p. 216–228, 2019.
- [59] ABAS, M. Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia. **Chemosphere**, p. 995–1015, 1995.
- [60] MACKENZIE M GRIEMAN, M.; JOSEPH, R.; MCCONNELL, E. S. Burning derived vanillic acid in an arctic ice core from tunu, northeastern greenland. **Climate of the Past**, v. 14, n. 11, p. 1625–1637, 2018.
- [61] LIU, C.; ZENG, C. Heterogeneous kinetics of methoxyphenols in the OH-initiated reactions under different experimental conditions. **Chemosphere**, v. 209, p. 560–567, 2018.
- [62] CABRERA-PEREZ, D. et al. Global atmospheric budget of simple monocyclic aromatic compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 11, p. 6931–6947, 2016a.
- [63] DELAQUIS, P.; STANICH, K.; TOIVONEN, P. Effect of pH on the inhibition of *Listeria* spp. by vanillin and vanillic acid. **Journal of Food Protection**, v. 68, n. 7, p. 1472–1476, 2005.
- [64] DECESARI, S. et al. Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, n. 2, p. 375–402, 2006.
- [65] FALKOVICH, A. H. et al. Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondônia, Brazil, during the biomass-burning, transition and wet periods. **Atmospheric chemistry and physics**, v. 5, n. 3, p. 781–797, 2005.
- [66] RÖHRL, A.; LAMMEL, G. Determination of malic acid and other C4 dicarboxylic acids in atmospheric aerosol samples. **Chemosphere**, v. 46, n. 8, p. 1195–1199, 2002.
- [67] HU, D.; YU, J. Z. Secondary organic aerosol tracers and malic acid in Hong Kong: seasonal trends and origins. **Environmental chemistry (Collingwood, Vic.)**, v. 10, n. 5, p. 381, 2013.

- [68] GAO, S. et al. Low-molecular-weight and oligomeric components in secondary organic aerosol from the ozonolysis of cycloalkenes and α -pinene. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 46, p. 10147–10164, 2004.
- [69] FUZZI, S. *et al.* Overview of the inorganic and organic composition of size-segregated aerosol in Rondônia, Brazil, from the biomass-burning period to the onset of the wet season. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, n. D1, 2007.
- [70] SATO, K. *et al.* Four- and five-carbon dicarboxylic acids present in secondary organic aerosol produced from anthropogenic and biogenic volatile organic compounds. **Atmosphere**, v. 12, n. 12, p. 1703, 2021.
- [71] PUN, B. K. *et al.* Secondary organic aerosol 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, n. D17, p. AAC 4-1-AAC 4-15, 2002.
- [72] CORRIGAN, A. L.; HANLEY, S. W.; DE HAAN, D. O. Uptake of glyoxal by organic and Inorganic aerosol. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 12, p. 4428–4433, 2008.
- [73] GE, X.; WEXLER, A. S.; CLEGG, S. L. Atmospheric amines-Part I. A review. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 524–546, 2011.
- [74] Ge, X.; Wexler A. S.; Clegg, S. L. Atmospheric amines – Part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning. **Atmospheric Environment** v. 45, p. 561-577, 2011
- [75] CASTRO, M. A.; CANUTO, S. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [76] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry**. Dover Publications, New York (1996)
- [77] LEAL, R. C. et al. A química quântica na compreensão de teorias de química orgânica. **Química Nova**, v. 33, p. 1211-1215, 2010.
- [78] MCMURRY, J. **Química Orgânica** 3 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016
- [79] LEVINE, I. **Quantum Chemistry**. 4. ed. USA: Prentice Hall, 1991.
- [80] Morgon, N. H. COUTINHO, K. R (Eds.) **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007
- [81] MONTE, S. A. DO; VENTURA, E. A importância do método de Hartree no ensino de química quântica. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 527–534, 2011.
- [82] CUSTODIO, R. Uma forma simplificada de deduzir as equações de Hartree e Hartree-Fock. **Química Nova**, v. 38, p. 995–1001, 2015.
- [83] RAMACHANDRAN, K. I.; DEEPA, G.; NAMBOORI, K. **Computational Chemistry and Molecular Modelling**. Principles and Applications. Springer-Verlag, Berlin. 2008

- [84] BURKE, K.; WAGNER, L. O. DFT in a nutshell. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, n. 2, p. 96-101, 2013.
- [85] RUNGE, E.; GROSS, E. Density-functional theory for time-dependent systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p. 997, 1984.
- [86] THOMAS, H. Containing papers of a mathematical and physical character, v. 114, n. 768. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, p. 561–576, 1927.
- [87] FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **The European Physical Journal A**, v. 48, n. 1–2, p. 73–79, 1928.
- [88] HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [89] ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**. 4 ed. New York: Oxford University Press Inc., 2005.
- [90] BURKE, K. Perspective on density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, p. 150901, 2012
- [91] MARTIN, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. Cambridge university press, 2020.
- [92] KOHN, W.; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- [93] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers. **Journal of Physical Chemistry**, v. 110, p. 5121-5129, 2006.
- [94] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 13126-13130, 2006.
- [95] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1-3, p. 215, 2008.
- [96] CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 6615-6620, 2008.
- [97] CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, p. 084106, 2008.

- [98] DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 2, 724–728, 1971.
- [99] LU, Y.; LIU, L.; NING A.; YANG, G.; LIU, Y.; KURTÉN, T.; et al. Atmospheric sulfuric acid-dimethylamine nucleation enhanced by trifluoroacetic acid. **Geophysical Research Letters**, v. 47, p. e2019GL085627, 2020.
- [100] LIU, L.; KUPIAINEN-MÄÄTTÄ, O.; ZHANG, H.; LI, H.; ZHONG, J.; KURTÉN, T.; et al. Clustering mechanism of oxocarboxylic acids involving hydration reaction: implications for the atmospheric models. **Journal of Chemical Physics**, v. 148, p. 214303, 2018.
- [101] LI, J.; FENG, Y-J.; JIANG, S.; WANG, C-Y.; HAN, Y-J.; XU, C-X.; et al. Hydration of acetic acid-dimethylamine complex and its atmospheric implications. **Atmospheric Environment**, v. 219, p. 117005, 2019.
- [102] ZHANG, R.; JIANG, S.; LIU, Y-R.; WEN, H.; FENG, Y-J.; HUANG, T.; et al. An investigation about the structures, thermodynamics and kinetics of the formic acid involved molecular clusters. **Chemical Physics**, v. 507, p. 44–50, 2018.
- [103] PENG, X-Q.; LIU, Y-R.; HUANG, T.; JIANG, S.; HUANG, W. Interaction of gas phase oxalic acid with ammonia and its atmospheric implications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 9552–63, 2015.
- [104] ZHAO, Y.; LIU, Y-R.; JIANG, S.; HUANG, T.; WANG, Z-H.; XU, C-X.; et al. Volatile organic compounds enhancing sulfuric acid-based ternary homogeneous nucleation: the important role of synergistic effect. **Atmospheric Environment**, v. 233, p. 117609, 2002.
- [105] ZHANG, H.; LI, H.; LIU, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; LI, Z. The potential role of malonic acid in the atmospheric sulfuric acid - ammonia clusters formation. **Chemosphere**, v. 203, p. 26–33, 2018.
- [106] HAN, Y-J.; FENG, Y-J.; MIAO, S-K.; JIANG, S.; LIU, Y-R.; WANG, C-Y.; et al. Hydration of 3-hydroxy-4,4-dimethylglutaric acid with dimethylamine complex and its atmospheric implications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 25780–91, 2018.
- [107] WANG, H.; ZHAO, X.; ZUO, C.; MA, X.; XU, F.; SUN, Y.; et al. A Molecular Understanding of the Interaction of Typical Aromatic Acids with Common Aerosol Nucleation Precursors and Their atmospheric Implications. **RSC Advances**, v. 9, p. 36171–81, 2019.
- [108] MEDEIROS, F. S.; OLIVEIRA, K. M.; CANUTO, S.; CHAUDHURI, P. A Quantum Chemical Investigation of the Interaction of Perfluoropropionic Acid with Monoethanolamine and Sulfuric Acid in the Atmosphere. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1233, p. 114485, 2024.

- [109] WOON, D. E.; DUNNING, T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1358–1371, 1993.
- [110] CRAMER, C.J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**; John Wiley and Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 2002.
- [111] TSAI, H.-H. et al. TD-DFT study of the excited-state potential energy surfaces of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole and its amino derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, p. 4065–4079, 2010.
- [112] ALJAILAWI, D. H.; DREA, A. A. Molecular Modeling Study of New Platinum(VI)Complexes as Anticancer Chemotherapy - Scientific Figure on ResearchGate. Disponível em: www.researchgate.net/figure/Figure-1-10-Three-dimensional-potential-energy-curve-that-shows-global-minima_fig3_330968642. Acesso em 13 Nov. 2024.
- [113] HEHRE, W. J. Ab initio molecular orbital theory. **Accounts of Chemical Research**, v. 9, n. 11, p. 399–406, 1976.
- [114] HERZBERG, G.; CRAWFORD, B. L., Jr. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 288–288, 1946.
- [115] WOODWARD, L. **Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy**. Oxford: Clarendon Press, 1972
- [116] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928.
- [117] CHOPRA, P. Ab initio calculations of polarizabilities and second hyperpolarizabilities in organic molecules with extended. π -electron conjugation. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 20, p. 7120–7130, 1989.
- [118] ADELENE NISHA, J. Quantum Monte Carlo study of vibrational states of silanone. **Chemical Physics Letters**, v. 329, p. 1–84, 2000.
- [119] KAMADA, K. et al. Molecular design for organic nonlinear optics: Polarizability and hyperpolarizabilities of furan homologues investigated by ab initio molecular orbital method. **The Journal of Physical Chemistry. A**, v. 104, n. 20, p. 4723–4734, 2000.
- [120] BOGAARD, M. P. et al. Rayleigh scattering depolarization ratio and molecular polarizability anisotropy for gases. **Journal of the Chemical Society**, v. 74, n. 0, p. 3008, 1978.
- [121] HINCHLIFFE, A. **Molecular Modelling for Beginners**. WILEY, 2006
- [122] HERZBERG, G. **Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules**. Princeton, Van Nostrand (1945)

- [123] FILETI, E. E.; RIVELINO, R.; CANUTO, S. Rayleigh light scattering of hydrogen bonded clusters investigated by means of *ab initio* calculations. **J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.** v. 36, 399-408, 2003.
- [124] CHAUDHURI, P.; CANUTO, S. Rayleigh scattering properties of small polyglycine molecules. **Journal of Molecular Structure**, v. 760, p. 15-20, 2006.
- [125] DA SILVA, A. M.; CHAKRABORTY, S.; CHAUDHURI, P. Rayleigh light scattering from hydrogen-bonded dimers of small astrophysical molecules. **International Journal of Quantum Chemistry** v. 112, p. 2822-2827, 2012.
- [126] ELM, J.; NORMAN, P.; BILDE, M.; MIKKELSEN, K. V. Computational study of the Rayleigh light scattering properties of atmospheric prenucleation clusters. **Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP** v. 16, p. 10883-10890, 2014.
- [127] ARUNAN, E.; DESIRAJU, G. R.; KLEIN, R. A.; SADLEJ, J.; SCHEINER, S.; ALKORTA, I.; CLARY, D. C.; CRABTREE, R. H.; DANNENBERG, J. J.; HOBZA, P. et al. Definition of the hydrogen bond (IUPAC recommendations 2011). **Pure and applied chemistry**, v. 83, n.8, p.1637–1641, 2011.
- [128] CROUSE, D. T. X-ray diffraction and the discovery of the structure of dna. a tutorial and historical account of james watson and francis crick's use of x-ray diffraction in their discovery of the double helix structure of DNA. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 5, p. 803, 2007.
- [129] SMITH, A. N. et. al. Structural fingerprinting of protein aggregates by dynamic nuclear polarization-enhanced solid-state nmr at natural isotopic abundance. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 44, p. 14576–14580, 2018.
- [130] JEFFREY, G. A. **An Introduction to Hydrogen Bond**, Oxford University Press, 1997
- [131] DESIRAJU, G. R. The C–H $\cdots$ O hydrogen bond: structural implications and supramolecular design. **Accounts of Chemical Research**, v. 29, p. 441–449, 1996.
- [132] ETTER, M. C. Ligações de hidrogênio como elementos de design em química orgânica. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 12, p. 4601–4610, 1991.
- [133] BOYS, S. F.; BERNARDI, F. Molecular physics: An international journal at the interface between chemistry and physics. **Molecular Physics**, v. 19, p. 553-566, 1970.
- [134] McQUARRIE D. A.; SIMON, J. D. **Molecular Thermodynamics**, University Science Books, 1997
- [135] McQUARRIE D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. University Science Books, 1997
- [136] LICARI, D. et al. Towards the SMART workflow system for computational spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP**, v. 20, p. 26034–26052, 2018.

- [137] FRISCH, M. J. et al.; Gaussian 16, Rev. C.01, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
- [138] DENNINGTON, R. D. ; KEITH, T. A.; MILLAM, J. M. GaussView 5.0. 9; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2008.
- [139] GILBERT, A. – IQMOL 3.0, <http://iqmol.Org>.
- [140] GONZÁLEZ-BARÓ, A. C. et al. Theoretical and spectroscopic study of vanillic acid. **Journal of molecular structure**, v. 889, n. 1–3, p. 204–210, 2008.
- [141] AL-JABIRI, M. H.; HAZRAH, A. S.; JÄGER, W. Conformers of vanillic acid and its monohydrate: A rotational spectroscopic and theoretical study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 126, n. 38, p. 6686–6694, 2022.
- [142] ŚWISŁOCKA, R.; PIEKUT, J.; LEWANDOWSKI, W. The relationship between molecular structure and biological activity of alkali metal salts of vanillic acid: spectroscopic, theoretical and microbiological studies. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 100, p. 31-40, 2013..
- [143] KOZLEVČAR, B. et al. Complexes with lignin model compound vanillic acid. Two different carboxylate ligands in the same dinuclear tetracarboxylate complex $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$. **Polyhedron**, v. 25, n. 5, p. 1161-1166, 2006.
- [144] WATSON, J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. **Journal of Chemical Physics**. v. 46, p. 1935-1949, 1967.
- [145] DUNCAN, J. L. The Use of Centrifugal Distortion Constants in Force Constant Calculations. **Croatica Chemica Acta**, v. 61, p. 463-472, 1988.
- [146] CLAVIJO, E.; MENÉNDEZ, J. R.; AROCA, R. Vibrational and surface-enhanced Raman spectra of vanillic acid. **Journal of Raman Spectroscopy**. v. 39, n. 9, p. 1178-1182, 2008.
- [147] ALMEIDA, J. et al. Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere. **Nature**, v. 502, n. 7471, p. 359–363, 2013.
- [148] BANERJEE, S.; BHANJA, S. K.; CHATTOPADHYAY, P. K. Quantum chemical predictions of aqueous pKa values for OH groups of some α -hydroxycarboxylic acids based on ab initio and DFT calculations. **Comp. Theo. Chem.** v. 1125, p. 29-38, 2018.
- [149] BARANSKA, H.; KUDUK-JAWORSKA, J.; SZOSTAK, R.; ROMANIEWSKA, A. Vibrational spectra of racemic and enantiomeric malic acids, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, p. 68–76, 2003.
- [150] MAX, J. J.; CHAPADOS, C. Infrared Spectroscopy of Aqueous Carboxylic Acids: Malic Acid **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, p. 6452-646, 2002.
- [151] FEKETE, A. et. al. Amines in the environment. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 102–121, 2010.

- [152] NADYKTO, A. B. et al. Enhancement in the production of nucleating clusters due to dimethylamine and large uncertainties in the thermochemistry of amine-enhanced nucleation. **Chemical Physics Letters**, v. 609, p. 42–49, 2014
- [153] ALMEIDA, J. et al. Molecular understanding of sulphuric acid–amine particle nucleation in the atmosphere. **Nature**, v. 502, n. 7471, p. 359–363, 2013
- [154] ERUPE, M. E.; VIGGIANO, A. A.; LEE, S.-H. The effect of trimethylamine on atmospheric nucleation involving H₂SO₄, **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, p. 4767–4775, 2011.
- [155] KURTEN, T. et. al.. Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia, **Atmospheric Chemistry and Physics**. v. 8, p. 4095–4103, 2008.
- [156] MURPHY, S. M. et. al. Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines. **Atmospheric Chemistry and Physics** v. 7, p. 2313–2337, 2007.
- [157] GE, X.; WEXLER A. S.; CLEGG, S. L. Atmospheric amines – Part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning. **Atmospheric environment**, v. 45, p. 561–577, 2011.
- [158] GE, X.; WEXLER A. S.; CLEGG, S. L. Atmospheric amines – Part I. A review. **Atmospheric environment**, v. 45, p. 524–546, 2011.
- [159] KANG, Jia-Lin et al. Multi-Scale Modeling and Study of Aerosol Growth in an Amine-based CO₂ Capture Absorber. **Environments**, v. 7, n. 8, p. 58, 2020.
- [160] GERSTER, F. M. et al. Airborne exposures to monoethanolamine, glycol ethers, and benzyl alcohol during professional cleaning: a pilot study. **Annals of occupational hygiene**, v. 58, n. 7, p. 846–859, 2014.
- [161] PERRAUD, Véronique et al. Implications for new particle formation in air of the use of monoethanolamine in carbon capture and storage. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 26, n. 11, p. 9005–9020, 2024.
- [162] XIE, Hong-Bin et al. Atmospheric fate of monoethanolamine: enhancing new particle formation of sulfuric acid as an important removal process. **Environmental science & technology**, v. 51, n. 15, p. 8422–8431, 2017.
- [163] FULK, S. M.; BEAUDRY, M. R.; ROCHELLE, G. T. Amine aerosol characterization by phase doppler interferometry. **Energy Procedia**, v. 114, p. 939–951, 2017.
- [164] DEITRICH, D.; WIEBCKE, M. Structures of monoethanolamine (MEAM), diethanolamine (DEAM) and triethanolamine (TEAM). **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, p. 754–757, 1989.
- [165] ZHANG, J. DOLG, M. Global optimization of clusters of rigid molecules using the artificial bee colony algorithm. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 4, p. 3003–3010, 2016.

Apêndice A: Parâmetros estruturais relevantes do AV-C1 isolado

CL	M06-HF			ω B97XD			M06-2X		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
$C_1 - C_3$	1.397	1.404	1.396	1.398	1.404	1.397	1.398	1.403	1.398
$C_1 - C_6$	1.387	1.394	1.386	1.387	1.394	1.386	1.387	1.393	1.386
$C_1 - C_7$	1.470	1.473	1.470	1.478	1.480	1.478	1.478	1.482	1.479
$C_2 - C_4$	1.403	1.409	1.403	1.405	1.410	1.404	1.406	1.411	1.406
$C_2 - C_5$	1.381	1.388	1.380	1.382	1.388	1.381	1.382	1.388	1.382
$C_2 - O_{10}$	1.344	1.348	1.341	1.347	1.351	1.344	1.349	1.352	1.346
$C_3 - C_4$	1.374	1.383	1.373	1.367	1.383	1.375	1.377	1.383	1.376
$C_3 - H_{13}$	1.082	1.089	1.081	1.079	1.087	1.079	1.079	1.086	1.079
$C_4 - O_{11}$	1.359	1.363	1.357	1.361	1.364	1.358	1.363	1.365	1.359
$C_5 - C_6$	1.384	1.390	1.383	1.386	1.396	1.386	1.388	1.394	1.388
$C_5 - H_{14}$	1.082	1.090	1.081	1.080	1.088	1.080	1.080	1.087	1.080
$C_6 - H_{15}$	1.081	1.089	1.080	1.079	1.087	1.079	1.079	1.086	1.079
$C_7 - O_9$	1.204	1.212	1.203	1.205	1.212	1.204	1.203	1.209	1.201
$C_7 - O_8$	1.348	1.352	1.346	1.347	1.351	1.345	1.348	1.352	1.346
$O_8 - H_{20}$	0.965	0.968	0.965	0.962	0.965	0.962	0.964	0.967	0.964
$O_{11} - C_{12}$	1.409	1.412	1.405	1.413	1.416	1.410	1.415	1.417	1.412
$C_{12} - H_{16}$	1.094	1.101	1.092	1.091	1.100	1.092	1.091	1.098	1.091
$C_{12} - H_{17}$	1.094	1.101	1.092	1.091	1.100	1.092	1.091	1.098	1.091
$C_{12} - H_{18}$	1.087	1.094	1.086	1.085	1.093	1.085	1.085	1.092	1.084
$C_{12} - H_{19}$	0.964	0.967	0.964	0.961	0.965	0.961	0.964	0.967	0.964
α	108.24°	107.97°	108.31°	108.31°	107.99°	108.30°	108.31°	108.16°	108.42°
β	105.98°	105.75°	106.10°	106.10°	106.14°	106.42°	106.53°	106.29°	106.69°
γ	121.73°	121.67°	121.76°	121.76°	121.66°	121.73°	121.90°	121.86°	121.93°
δ	117.45°	117.21°	117.87°	117.87°	117.44°	117.92°	116.93°	116.67°	117.24°

Apêndice B: Parâmetros estruturais relevantes do AV-C2 isolado

CL	M06-HF			ω B97XD			M06-2X		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
$C_1 - C_2$	1.398	1.404	1.397	1.398	1.405	1.398	1.399	1.404	1.398
$C_1 - C_6$	1.387	1.394	1.386	1.387	1.394	1.386	1.387	1.393	1.386
$C_1 - C_{10}$	1.470	1.473	1.470	1.478	1.481	1.478	1.479	1.482	1.479
$C_2 - C_3$	1.376	1.383	1.375	1.378	1.385	1.377	1.379	1.385	1.378
$C_2 - H_7$	1.080	1.088	1.080	1.078	1.086	1.078	1.078	1.085	1.078
$C_3 - C_4$	1.402	1.408	1.402	1.404	1.409	1.404	1.404	1.410	1.404
$C_3 - O_{15}$	1.360	1.364	1.358	1.362	1.365	1.359	1.364	1.366	1.360
$C_4 - C_5$	1.382	1.389	1.381	1.382	1.389	1.382	1.383	1.389	1.382
$O_{15} - C_{16}$	1.408	1.411	1.404	1.412	1.415	1.409	1.414	1.416	1.411
$C_{16} - H_{17}$	1.094	1.101	1.093	1.092	1.100	1.092	1.091	1.098	1.091
$C_{16} - H_{18}$	1.094	1.101	1.093	1.092	1.100	1.092	1.091	1.098	1.091
$C_{16} - H_{19}$	1.087	1.094	1.086	1.085	1.093	1.085	1.085	1.092	1.084
$C_4 - O_{14}$	1.344	1.348	1.341	1.347	1.351	1.345	1.349	1.352	1.346
$C_5 - H_8$	1.082	1.090	1.081	1.080	1.088	1.080	1.080	1.087	1.080
$C_5 - C_6$	1.382	1.389	1.381	1.385	1.391	1.384	1.386	1.392	1.386
$C_6 - H_9$	1.082	1.089	1.081	1.080	1.088	1.080	1.080	1.087	1.080
$C_{10} - O_{12}$	1.352	1.355	1.349	1.351	1.354	1.348	1.352	1.355	1.349
$C_{10} - O_{11}$	1.202	1.210	1.201	1.204	1.210	1.202	1.202	1.208	1.200
$O_{12} - H_{13}$	0.965	0.968	0.965	0.962	0.965	0.962	0.964	0.967	0.964
$O_{14} - H_{20}$	0.964	0.967	0.964	0.961	0.965	0.961	0.964	0.967	0.964
α	108.30	108.05	108.38	108.20	108.02	108.30	108.31	108.18	108.44
β	121.61	121.56	121.65	121.54	121.49	121.57	121.73	121.70	121.76
γ	105.89	105.71	106.03	106.14	105.98	106.27	106.38	106.12	106.53
δ	117.48	117.25	117.89	117.77	117.58	118.07	117.10	116.88	117.43

Apêndice C: Modos vibracionais do ácido vanílico (AV-C1)

Modo	Exp.	M06-2X			ω B97XD			M06-HF			Atribuições
		M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3	
1	62	60.8	60.0	60.8	53.1	58.5	53.3	56.6	25.6	55.6	$\rho_t\text{OH}(\text{COOH})^* + \rho_r\text{CH}_3$ (metoxi)
2	67	94.1	96.6	96.8	80.7	87.6	81.8	88.8	73.9	88.8	$\rho_r\text{CH}_3$ (metoxi) op* + $\rho_r\text{CH}$ (anel)
3	110	113.5	118.3	113.6	107.8	112.2	107.6	104.6	106.9	106.3	$\rho_t\text{OH}(\text{COOH})$ op* + $\rho_r\text{OH}(\text{anel})$
4	141	160.4	160.1	160.0	151.2	152.7	150.9	133.7	133.0	150.4	$\rho_t(\text{COOH})^* + \rho_r\text{CH}_3$ (metoxi)
5	155	204.2	205.2	206.0	195.4	202.2	197.1	151.4	150.8	155.2	$\rho_t\text{CH}_3$ (metoxi)* + $\rho_r\text{CH}$ (anel)
6	191	257.2	256.2	256.3	247.3	253.0	245.6	230.6	223.0	230.6	$\rho_r\text{OH}(\text{anel})^* + \rho_r\text{OH}(\text{anel}) + \rho_r\text{OH}(\text{COOH})$
7	260	286.1	290.1	290.3	265.3	285.5	268.5	240.3	230.2	237.1	$\rho_t\text{CH}_3$ (metoxi)*
8	300	346.9	346.5	347.8	343.8	350.3	344.2	336.8	330.3	335.3	$\rho_t\text{CH}_3$ (metoxi)* + $\rho_r\text{CH}$ (anel)
9	333	350.4	352.4	349.5	346.5	350.5	344.5	337.3	342.3	336.0	$\rho_r\text{OH}(\text{anel})^* + \gamma\text{CH}(\text{anel}) + \rho_r\text{CH}_3$ (metoxi)
10	347	355.4	354.6	354.9	350.3	350.8	350.1	351.5	346.5	350.5	$\rho_r\text{OH}(\text{COOH})^* + \gamma\text{CH}(\text{anel}) + \rho_r\text{OH}(\text{anel})$
11	360	465.8	471.5	467.2	462.7	465.8	461.0	460.9	460.5	456.2	$\rho_t\text{OH}(\text{anel})$ op + $\rho_r\text{CH}$ (anel) op
12	393	480.6	484.1	484.5	482.3	481.8	482.4	474.0	470.9	473.3	$\rho_t\text{OH}(\text{anel})$ op
13	474	485.4	504.0	493.4	488.9	510.1	502.9	500.0	513.3	514.2	$\delta\text{C-O-C}(\text{O CH}_3)^* + \nu\text{ C-C}(\text{COOH})$
14	517	538.5	548.7	541.9	550.6	548.6	551.4	545.7	540.6	545.3	$\rho_t\text{OH}(\text{COOH})$
15	534	553.0	560.8	551.8	552.1	567.7	553.1	547.4	560.6	546.1	$\gamma\text{CH}(\text{anel})$ op* + $\rho_t\text{OH}(\text{anel}) + \rho_r\text{CH}_3$ (metoxi)
16	577	584.8	580.3	585.3	584.9	582.7	585.6	581.5	572.6	582.3	$\rho_r\text{CH}$ (anel)* + $\rho_t\text{OH}(\text{anel})$
17	600	611.3	623.4	614.4	621.6	621.0	625.3	616.4	614.5	617.3	$\rho_t\text{OH}(\text{COOH})$
18	612	628.4	631.1	627.3	626.9	642.2	626.7	622.1	640.3	620.9	$\gamma\text{CH}(\text{anel})$ in* + $\rho_r\text{OH}(\text{COOH})$
19	700	734.4	730.9	725.7	731.2	724.0	717.7	726.0	717.6	710.4	$\delta\text{CH}(\text{anel})$ op* + $\rho_t\text{OH}(\text{COOH})$
20	721	753.7	760.9	732.6	750.2	752.4	730.5	744.5	745.4	723.7	$\delta\text{CH}(\text{anel})$
21	752	797.0	802.3	795.6	793.1	795.2	790.7	790.6	790.3	790.2	$\rho_r\text{CH}$ (anel) in* + $\rho_r\text{CH}$ (anel) + $\rho_r\text{C=O}(\text{COOH})$
22	757	825.4	822.7	825.3	820.6	820.2	821.0	813.4	811.4	814.0	$\delta\text{CH}(\text{anel})$ in* + $\rho_r\text{CH}_3$ (metoxi)
23	796	867.6	876.3	870.1	853.8	860.1	852.9	850.2	850.9	850.8	$\rho_r\text{CH}$ (anel) op
24	886	927.0	926.8	928.2	908.5	906.4	908.5	908.7	893.0	907.3	$\gamma\text{CH}(\text{anel})$
25	909	938.7	937.8	938.3	934.5	931.9	935.0	928.9	917.8	930.1	$\gamma\text{CH}(\text{anel})$ op* + $\rho_r\text{CH}(\text{anel}) + \rho_r\text{CH}_3$ (metoxi) + $\rho_r\text{OH}(\text{COOH})$
26	921	987.8	1000.1	990.7	985.0	990.0	985.2	970.0	972.8	966.0	$\rho_r\text{CH}$ (anel) op

27	1005	1094.7	1091.9	1094.8	1083.3	1081.1	1083.4	1075.0	1070.0	1075.2	$\gamma\text{CH(anel) op}^* + \rho_r\text{CH (anel) + } \nu\text{OC(isopropil) + } \rho_r\text{OH(anel)}$
28	1060	1138.5	1131.2	1140.1	1132.9	1133.3	1136.8	1111.5	1112.5	1114.3	$\rho_t\text{CH (anel) in}^* + \delta\text{CO(COOH)}$
29	1101	1160.4	1150.3	1157.9	1150.6	1144.4	1146.4	1136.1	1126.2	1140.9	$\rho_r\text{CH (anel) in}$
30	1133	1190.7	1173.9	1191.2	1184.1	1172.9	1186.2	1163.2	1147.0	1165.6	$\gamma\text{CH}_3\text{ (metoxi)}$
31	1144	1209.2	1205.1	1205.8	1203.3	1203.4	1201.6	1180.0	1162.0	1177.5	$\rho_r\text{OH(COOH)}^* + \rho_r\text{CH}_3\text{ (metoxi) in + } \rho_t\text{CH(anel)}$
32	1149	1220.6	1213.3	1215.5	1214.8	1211.5	1212.5	1192.4	1193.4	1188.5	$\rho_r\text{CH}_3\text{ (metoxi) in}^* + \rho_r\text{OH(anel) + } \rho_r\text{OH(COOH)}$
33	1170	1246.6	1234.3	1243.0	1247.6	1241.3	1244.1	1217.4	1209.1	1213.3	$\rho_r\text{OH(anel) + } \rho_r\text{CH}_3\text{ (metoxi) in + } \rho_r\text{CH (anel) in}$
34	1221	1290.8	1281.6	1287.9	1284.8	1277.4	1282.8	1271.4	1265.4	1272.8	$\delta\text{CH(anel) op}^* + \rho_t\text{CH (anel) + } \rho_t\text{OH(anel) + } \rho_t\text{OH(COOH)}$
35	1242	1318.5	1307.7	1315.6	1316.3	1314.3	1315.3	1288.4	1284.5	1285.8	$\rho_t\text{OH(anel)}^* + \rho_r\text{CH (anel) op}$
36	1272	1327.8	1335.6	1328.2	1325.9	1330.7	1328.7	1323.2	1325.1	1326.4	$\rho_t\text{CH (anel) + } \delta\text{CH(anel) op}^* + \rho_t\text{CH (anel) op}$
37	1327	1397.2	1397.4	1391.4	1391.3	1390.6	1387.7	1380.9	1380.3	1375.7	$\rho_r\text{OH(COOH)}^* + \rho_t\text{CH (anel) + } \delta\text{CH(anel) op}$
38	1329	1434.5	1442.0	1430.2	1430.4	1434.9	1427.8	1415.3	1408.4	1413.8	$\rho_t\text{OH(anel)}^* + \rho_r\text{CH}_3\text{ (metoxi) + } \delta\text{CH(anel) op + } \rho\text{CH (anel)}$
39	1404	1485.6	1463.9	1483.9	1481.2	1466.0	1480.6	1444.4	1411.9	1448.1	$\rho_r\text{CH}_3\text{ (metoxi) in}^* + \rho_t\text{OH(anel) + } \rho_t\text{CH(anel)}^*$
40	1437	1509.1	1477.8	1508.4	1501.4	1480.2	1500.1	1450.9	1425.1	1453.3	$\rho_r\text{CH}_3\text{ (metoxi)}$
41	1438	1510.2	1487.1	1509.3	1502.6	1490.5	1502.9	1474.7	1444.7	1475.5	$\rho_r\text{CH}_3\text{ (metoxi) in}^* + \text{CH(anel) op + } \rho_t\text{CH (anel)}$
42	1460	1526.8	1510.7	1525.0	1521.3	1503.0	1518.0	1484.6	1482.7	1486.8	$\text{CH}_3\text{ (metoxi) op}$
43	1491	1576.2	1570.9	1574.6	1573.2	1570.5	1574.4	1555.7	1557.5	1557.8	$\text{CH (anel) op}^* + \rho_r\text{CH (anel) + } \text{CH}_3\text{ (metoxi)}$
44	1574	1680	1685.3	1674.8	1666.3	1672.6	1666.0	1642.9	1650.6	1642.7	$\text{CH (anel) op}^* + \rho_t\text{OH(anel) + } \rho_r\text{CH (anel)}$
45	1590	1690.4	1700.1	1685.0	1680.6	1683.8	1680.3	1653.3	1663.5	1653.8	$\text{CH (anel) in}^* + \rho_t\text{OH(anel) + } \rho_r\text{CH (anel)}$
46	1739	1834.7	1840.1	1844.9	1815.9	1815.4	1824.2	1811.3	1810.9	1820.4	$\text{C=O in}^* + \text{OH(COOH)}$
47	2915	3055.7	3057.4	3044.3	3044.6	3032.9	3035.8	3015.2	3007.7	3012.6	$\text{CH}_3\text{ (metoxi) in}$
48	2988	3125.6	3136	3115.8	3112.5	3110.6	3105.6	3085.3	3091.6	3090.5	CH(metoxi)
49	3029	3170.5	3185.8	3161.3	3175.7	3184.0	3170.9	3144.7	3167.2	3150.6	$\text{CH}_3\text{ (metoxi) op}$
50	3045	3217.6	3217	3211.9	3224.4	3232.2	3221.3	3183.3	3195.7	3190.6	CH (anel) op

51	3103	3234.5	3237.6	3230.7	3242.2	3251.6	3240.4	3200.5	3208.9	3208.0	CH (anel) op
52	3109	3236.3	3240.3	3230.9	3243.5	3253.3	3241.8	3200.3	3213.2	3208.8	CH (anel) in
53	3649	3841.6	3820.5	3841.3	3852.9	3840.0	3844.2	3820.8	3801.5	3810.6	OH (anel)
54	3699	3847.4	3822.7	3847.5	3856.9	3843.1	3850.0	3823.6	3809.9	3818.1	OH(COOH)

Apêndice D: Parâmetros estruturais relevantes do AM-C1 isolado.

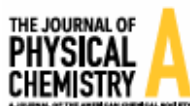
CL	M06-HF			ω B97XD			M06-2X		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
$C_1 - C_2$	1.507	1.508	1.507	1.515	1.517	1.516	1.513	1.516	1.514
$C_2 - C_3$	1.518	1.520	1.518	1.526	1.530	1.527	1.523	1.526	1.524
$C_3 - C_5$	1.502	1.503	1.502	1.509	1.510	1.508	1.508	1.510	1.508
$C_1 - O_9$	1.200	1.207	1.200	1.202	1.208	1.200	1.200	1.206	1.200
$C_1 - O_{14}$	1.335	1.340	1.333	1.335	1.340	1.333	1.337	1.341	1.335
$O_{14} - H_{15}$	0.966	0.970	0.966	0.963	0.967	0.963	0.966	0.970	0.966
$C_2 - O_8$	1.394	1.398	1.390	1.398	1.402	1.395	1.400	1.402	1.396
$O_8 - H_{10}$	0.965	0.970	0.965	0.963	0.966	0.963	0.964	0.968	0.965
$C_2 - H_4$	1.100	1.107	1.099	1.094	1.102	1.095	1.094	1.101	1.094
$C_3 - H_6$	1.091	1.098	1.090	1.088	1.095	1.088	1.088	1.095	1.087
$C_3 - H_7$	1.094	1.101	1.092	1.091	1.099	1.091	1.091	1.098	1.091
$C_5 - O_{13}$	1.196	1.204	1.195	1.200	1.205	1.198	1.197	1.203	1.095
$C_5 - O_{11}$	1.342	1.346	1.340	1.342	1.346	1.340	1.343	1.347	1.341
$O_{11} - H_{12}$	0.966	0.970	0.966	0.964	0.967	0.963	0.965	0.970	0.966
α	107.56	107.30	107.74	107.67	107.50	107.82	107.80	107.55	108.00
β	107.54	107.40	107.66	107.40	107.24	107.60	107.70	107.54	107.85
γ	123.82	123.67	123.87	123.62	123.54	123.67	123.65	123.60	123.70
δ	106.83	106.70	106.99	107.00	106.88	107.15	107.14	106.96	107.32
θ	123.18	123.08	123.23	122.96	122.90	123.00	123.04	123.00	123.08

Apêndice E: Modos vibracionais do ácido málico (AM-C1)

Modo	Exp.	M06-2X			ω B97XD			M06-HF			Atribuições
		M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3	
1	124	46.4	44.4	40.9	39.0	38.6	38.4	38.6	42.2	37.6	$\rho_t(\text{COOH})$ (G2 e G3) op* + $\rho_t\text{OH}$ (G1)
2	130	58.0	60.1	55.3	57.2	55.4	57.5	53.5	55.9	55.2	$\rho_r\text{COOH}$ (G3) op* + $\rho_r\text{CH}$
3	150	74.7	76.6	75.3	70.4	65.9	70.5	70.8	70.5	73.7	γCH_2 op* + $\rho_r\text{COOH}$ (G1 e G3) op
4	176	150.7	150.2	150.6	150.7	145.7	146.5	150.0	150.0	150.2	$\rho_r(\text{COOH})$ (G2 e G3) op + δ C-C
5	223	227.6	225.4	225.9	209.7	211.0	220.1	227.2	225.7	226.9	δ C-C* + $\rho_r\text{COOH}$ (G2)
6	284	315.2	320.5	307.3	283.3	288.9	312.7	320.1	320.2	320.4	$\rho_t\text{OH}$ (G1)
7	349	344.6	340.8	340.7	353.3	345.7	350.4	350.0	350.4	353.6	$\rho_t\text{OH}$ (G1) op* + $\rho_r(\text{COOH})$ (G2)
8	390	394.4	390.0	390.3	400.3	392.5	396.0	395.2	400.2	396.9	$\rho_t\text{OH}$ (G1) op* + $\rho_r\text{CH}_2$
9	447	450.9	447.0	446.5	436.9	436.2	440.1	444.7	442.4	443.6	$\rho_t\text{OH}$ (G2)* + δ C-C
10	473	513.6	511.5	514.2	512.9	508.8	514.3	506.3	502.2	509.4	$\rho_r\text{CH}_2$ op* + $\rho_r\text{OH}$ (G2 e G3) + δ C-C
11		544.9	550.3	544.4	540.3	540.9	542.3	536.2	533.7	537.4	$\rho_t\text{OH}$ (anel) op + $\rho_r\text{CH}$ (anel) op
12		590.5	603.0	588.9	593.5	590.4	596.0	600.4	595.0	600.7	$\rho_r\text{OH}$ (G2) op
13		633.3	630.0	634.7	630.5	622.9	630.6	625.8	620.0	627.7	$\delta\text{C}=\text{O}$ (G3) ip* + δ C-C + $\rho_r\text{OH}$ (G1, G2 e G3)
14	760	670.9	673.3	670.7	664.2	660.7	666.6	664.9	660.4	666.2	$\rho_t\text{OH}$ (G3) op* + $\rho_r\text{OH}$ (G2)
15	793	700.8	700.6	701.3	704.3	700.5	709.8	700.1	690.7	700.8	$\rho_t\text{OH}$ (G3) op* + $\rho_r\text{CH}_2$ + $\rho_r\text{OH}$ (G2)
16	832	748.8	745.6	750.2	750.9	740.7	750.0	746.8	740.2	747.5	$\delta\text{C}=\text{O}$ (G2)* + $\rho_t\text{CH}$ + $\rho_r\text{CH}_2$
17	886	890.9	893.5	890.0	880.0	882.4	880.8	883.1	884.5	883.5	$\nu\text{C}-\text{C}$ op* + $\rho_r\text{OH}$ (G1, G2 e G3) + $\delta\text{C}=\text{O}$ (G3)
18	905	930.4	920.6	927.6	930.2	920.5	925.5	914.4	908.4	917.7	δCH_2 op* + $\rho_t\text{CH}$
19	956	965.8	960.1	963.2	960.9	954.7	960.6	955.4	950.2	955.8	$\rho_r\text{CH}_2$ op* + $\rho_t\text{CH}$ op* + $\rho_r\text{OH}$ (G1)
20	1038	1083.0	1075.7	1080.6	1076.1	1072.1	1074.6	1070.9	1064.6	1070.2	$\rho_r\text{CH}_2$ op* + $\rho_r\text{OH}$ (G1)
21		1163.8	1163.3	1164.7	1147.6	1150.9	1153.2	1150.8	1153.4	1153.8	δCO (G1) in* + $\rho_r\text{CH}_2$ op + $\rho_r\text{OH}$ (G2)
22		1184.5	1177.6	1182.2	1182.0	1177.4	1182.0	1167.4	1165.0	1167.6	$\rho_r\text{OH}$ (G3)* + $\rho_r\text{CH}_2$ op + $\rho_r\text{CH}$
23		1214.1	1213.3	1211.2	1210.0	1210.0	1210.3	1196.6	1200.0	1192.9	$\rho_r\text{OH}$ (G2)* + $\rho_r\text{CH}$ + $\rho_r\text{CH}_2$ op
24		1254.8	1233.8	1250.0	1260.9	1244.9	1260.5	1240.5	1226.2	1240.9	$\rho_r\text{CH}$ op* + $\rho_r\text{CH}$
25		1272.6	1256.4	1265.5	1270.9	1255.8	1270.5	1250.3	1236.3	1247.4	$\rho_t\text{CH}$ * + $\rho_r\text{OH}$ (G1) + $\rho_r\text{OH}$ (G2)
26	2600-2500	1315.6	1300.8	1307.1	1311.1	1295.3	1311.3	1294.1	1274.4	1290.4	$\rho_r\text{CH}_2$ in* + $\rho_r\text{OH}$ (G1) + $\rho_r\text{CH}$ + $\rho_r\text{OH}$ (G3)

27	2671	1365.6	1353.3	1360.5	1364.4	1354.8	1363.8	1344.0	1328.8	1340.5	$\rho_r OH (G2)^* + \rho_r CH + \rho_r OH (G1)$
28		1380.9	1365.9	1375.8	1380.2	1365.9	1375.7	1358.1	1344.8	1351.8	$\rho_r CH^* + \rho_r OH (G1) + \rho_r OH (G3)$
29		1430.3	1415.2	1426.4	1433.1	1421.5	1427.3	1406.7	1392.6	1404.9	$\nu_s CH_2 ip^* + \rho_r CH + \rho_r OH (G3)$
30	2926	1465.3	1441.7	1462.2	1470.2	1450.2	1464.1	1431.1	1418.3	1433.9	$\nu_s CH_2$
31		1480.5	1472.3	1470.9	1471.4	1465.0	1470.6	1456.0	1453.1	1450.5	$\rho_r OH (G1) + \rho_r CH + \rho_r CH_2$
32		1860.9	1860.2	1870.6	1842.0	1840.4	1850.3	1842.2	1841.8	1850.3	$\delta C=O(G2)^* + \rho_t OH(G2)$
33		1875.0	1874.9	1883.7	1854.1	1853.3	1860.8	1856.9	1856.3	1865.9	$\delta C=O(G3)^* + \rho_r OH(G3) + \rho_r CH_2$
34		3072.6	3082.4	3066.6	3060.0	3056.7	3054.8	3000.9	3000.3	3005.2	$\delta CH ip^* + \nu_s CH_2$
35		3084.8	3086.5	3079.0	3810.6	3085.2	3086.8	3055.3	3063.5	3057.5	$\nu_s CH_2^* + \delta CH ip$
36		3141.1	3150.9	3137.2	3150.4	3155.5	3151.3	3111.9	3130.5	3120.4	$\nu_{as} CH_2$
37	3070	3821.4	3800.8	3820.4	3810.5	3793.0	3814.5	3794.3	3770.3	3785.6	$\nu_{G3} OH$
38	3407	3828.7	3800.9	3827.4	3840.3	3820.8	3830.2	3809.8	3784.9	3800.5	$\nu_{G1} OH$
39	3530	3834.3	3823.4	3832.0	3840.0	3824.2	3833.9	3811.8	3793.8	3801.7	$\nu_{G2} OH$

Apêndice F: Artigos Publicados



pubs.acs.org/JPCA

Article

Hydrogen-Bonding Interactions of Malic Acid with Common Atmospheric Bases

Thainnar Sales de Oliveira, Angsula Ghosh, and Puspitapallab Chaudhuri*



Cite This: *J. Phys. Chem. A* 2023, 127, 3551–3559



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

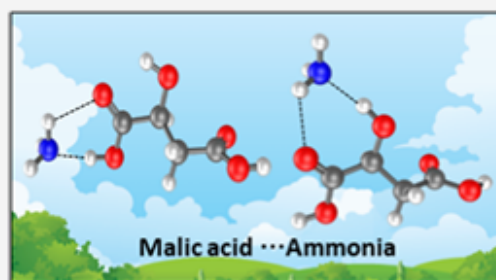


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Malic acid (MA) ($C_4H_6O_5$) is one of the most important organic constituents of fruits that is widely used in food and beverage industries. It is also detected in the atmospheric aerosol samples collected in different parts of the world. Considering the fact that secondary organic aerosols have adverse impacts on the global atmosphere and climate and a molecular-level understanding of the compositions and formation mechanism of secondary organic aerosols is necessary, we have performed systematic density functional electronic structure calculations to investigate the hydrogen-bonding interactions between MA and several naturally occurring nitrogen-containing atmospheric bases such as ammonia and amines that are derived from ammonia by the substitution of hydrogens by a methyl group. The base molecules were allowed to interact with the carboxylic COOH and the hydroxyl-OH group of the MA separately. While at both sites, MA produces energetically stable binary complexes with bases with large negative values of binding energy, the thermodynamical stability, at an ambient temperature and pressure of 298.15 K and 1 atm, respectively, is favored only for the clusters formed at the COOH site. A much larger red shift of the carboxylic-OH stretch than that of the hydroxyl-OH reinforces the preference of this site for cluster formation. Both the binding electronic energy and binding free energy of MA–ammonia complexes are lower than those of MA–amine complexes, although the amines are derivatives of NH_3 . The large increase in the Rayleigh activities upon cluster formation indicates that the MA–atmospheric base cluster may interact strongly with solar radiation. The detailed analysis of the structural, energetic, electrical, and spectroscopic properties of the binary complexes formed by MA with atmospheric bases shows that MA could participate in the atmospheric nucleation processes and subsequently contribute effectively to new particle formation in the atmosphere.



1. INTRODUCTION

At present, there is a growing interest and necessity to understand the role of atmospheric organic molecules in the process of new particle formation (NPF) which is one of the main sources of secondary aerosols in the atmosphere.^{1–10} In general, the NPF is characterized by the nucleation of different atmospheric molecules leading to the formation of small molecular clusters, stabilized by hydrogen-bonding interactions, followed by the subsequent growth of these clusters in size to the range of 50–100 nm in diameter. Molecules like sulfuric acid (H_2SO_4), ammonia (NH_3), and water (H_2O) are traditionally considered as atmospheric nucleation precursors (ANPs) as their presence is ubiquitous in atmospheric aerosol samples collected all over the world. However, the active role of several organic compounds, present in the terrestrial environment, in strengthening the nucleation process cannot be ignored. Moreover, they give a local flavor to the secondary aerosols as the emission of organic molecules in the atmosphere depends on regional flora, fauna, and other geographical conditions. The organic composition of the aerosol particles consists of several constituents depending on

the season and on the period of the day.^{11,12} The organic compounds are found in large quantities in forest areas which accelerate NPF through oxidation. Secondary organic aerosols (SOAs), which are the major organic component of ambient fine particles, affect the earth's radiation balance by scattering solar radiation, act as cloud condensation nuclei by their interaction with water molecules, and contribute to adverse health effects.^{13–15}

The role of organic compounds in NPF formation has been the subject of various theoretical and experimental investigations in the past few years.^{16–35} Several monocarboxylic compounds like benzoic acid,^{30–32} formic acid,^{32–34} methanesulfonic acid,^{35–40} lactic acid,⁴⁰ and dicarboxylic ones such

Received: December 7, 2022

Revised: April 4, 2023

Published: April 17, 2023



ACS Publications

© 2023 American Chemical Society

3551

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c08572>
J. Phys. Chem. A 2023, 127, 3551–3559



Exploring the hydrogen-bonded interactions of vanillic acid with atmospheric bases: a DFT study

Thainnar Sales de Oliveira¹ · Angsula Ghosh¹ · Puspitapallab Chaudhuri¹

Received: 30 January 2024 / Accepted: 4 March 2024 / Published online: 14 March 2024
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2024

Abstract

Hydrogen-bonded interactions of organic acids play crucial role in many chemical and biochemical processes vital for life's maintenance. They are important as well in the context of secondary aerosol formation in the atmosphere. In the present work, we study the nature of hydrogen-bonded acid–base interactions present in the binary clusters of vanillic acid, a natural phenolic compound found in various plants and also observed in Amazonian aerosol, with common atmospheric bases such as ammonia and methylamines (mono-, di-, and tri-methylamine). Detailed and systematic quantum-chemical DFT calculations have been performed to analyze the structural, energetic, electrical, and spectroscopic properties of the clusters. The presence of strong intermolecular hydrogen-bonds and large binding electronic energies indicates that vanillic acid interacts strongly with atmospheric molecules. Scattering intensities of radiation (Rayleigh activities) are found to increase with cluster formation. The changes in binding free energy and enthalpy of formation of the vanillic acid-ammonia/amine binary clusters at lower temperatures demonstrate increased thermodynamical stability.

Keywords Vanillic acid · Hydrogen bond · DFT · Thermochemistry · Rayleigh scattering

Introduction

Vanillic acid (VA), scientifically termed as 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid, is a natural phenolic compound found in various plants that include vanilla beans [1, 2], coffee [3, 4], and an array of fruits like orange, grape, cherry, kiwi, and the indigenous açai from the Amazon rainforest regions, among others [4–8]. It is a derivative of vanillin, a well-known flavor compound. Vanillic acid has attracted significant attention in recent years due to its diverse biological activities and potential applications in various fields [4, 9]. In the realm of pharmacology and medicine, vanillic acid has demonstrated promising antioxidant properties [10]. Its ability to scavenge free radicals and neutralize reactive oxygen species makes it a potential therapeutic agent against oxidative stress-related disorders. It has been reported that vanillic acid has the potential to attenuate β -amyloid pathogen contributing to the treatment of Alzheimer's disease [9, 11]. It is being considered a promising and accessible

neuroprotective agent in treatment of vascular dementia and cerebrovascular insufficiency states. Additionally, vanillic acid has been investigated for its anti-inflammatory properties, which may hold promise in mitigating inflammatory diseases [12]. Moreover, vanillic acid has garnered interest in the food and beverage industry. Its pleasant aroma and flavor have led to its use as a flavoring agent in various food products, including sauces, desserts, and beverages. Furthermore, studies have explored the potential of vanillic acid as a natural food preservative due to its antimicrobial properties [13]. Its ability to inhibit the growth of pathogenic microorganisms can contribute to extending the shelf life of food products and reducing foodborne illnesses. In the agricultural field, VA is a potential natural plant growth regulator as indicated by studies showing its ability to promote seed germination, stimulate root growth, and enhance plant resistance to environmental stressors [14].

Recently, VA along with several other organic compounds have been identified in aerosol samples collected from the Amazon basin [15] which is an important source of aerosols dominated mainly by organic matter both in the fine and coarse fraction [16–18]. This unveils a new perspective for examining the behavior of VA as it interacts with other molecules in the atmosphere. Various quantum-chemical

✉ Puspitapallab Chaudhuri
puspito@ufam.edu.br

¹ Department of Materials Physics, Federal University of Amazonas, Manaus, Amazonas, Brazil