

Análise computacional da estabilidade de compostos atípicos de carbono aplicada à astroquímica

Joel Augusto Moura Porto^{1,2} e Sérgio Paulo Jorge Rodrigues²

¹Universidade de São Paulo

²Universidade de Coimbra, Portugal

Resumo

Este trabalho tem como objetivo apresentar a possibilidade de, por meio de recursos computacionais, calcular, de forma acessível, aproximações das propriedades estruturais de espécies químicas de interesse astroquímico. Para tal, utilizamos como exemplo as espécies de carbono do tipo C₂, C₃, C₄ e C₅ que podem ser observadas no espaço interestelar. Estas espécies, além de serem de difícil obtenção e caracterização experimental, evidenciam muitas das características e limitações das abordagens teóricas. Para o presente trabalho, analisamos a estrutura, a geometria de equilíbrio, as energias nuclear, eletrônica e total destas espécies. Para calcular as frequências das espécies, foi calculada a hessiana no fim da otimização das estruturas. Foram usados o wxMacMolPlt[®] para o desenho e preparo das estruturas e o GAMESS[®] para o gerenciamento dos cálculos. Analisamos, numa perspectiva pedagógica, os resultados e as características dos cálculos para os compostos dicarbono, tricarbono, tetracarbono e pentacarbono lineares e tricarbono, tetracarbono e pentacarbono cíclicos.

Abstract

This work aims to present the possibility of calculating, using numerical methods, approximations of structural properties of chemical species. We study carbon species of types C₂, C₃, C₄ and C₅, that can be observed in interstellar space. Although the difficulty in obtaining and experimentally characterizing such species, their study expose several aspects of theoretical approaches. In this work, we analyzed the structure, equilibrium geometry and the nuclear, electronic and total energies. In order to calculate the species frequencies, it was used the hessian after optimization of structures. We used wxMacMolPlt[®] to draw structures and GAMESS[®] for calculations. Working with a pedagogical perspective, we analyzed the results for linear dicarbon, tricarbon, tetracarbon and pentacarbon, as well as for cyclic tricarbon, tetracarbon and pentacarbon.

Palavras-chave: astroquímica, compostos atípicos de carbono, espaço interestelar.

Keywords: astrochemistry, atypical carbon compounds, interstellar space.

DOI: [10.47456/Cad.Astro.v2n1.33605](https://doi.org/10.47456/Cad.Astro.v2n1.33605)

1 Introdução

A astroquímica é o ramo da astronomia que estuda a abundância e reações dos elementos químicos e moléculas no universo e a sua interação com a radiação. Trata-se de uma sobreposição da astronomia com a química. Esta expressão tem sido usada na literatura científica pelo menos desde o início dos anos setenta do século XX [1], mas teve um grande impulso em meados dos anos oitenta com a maior facilidade em fazer cálculos quânticos [2].

Mais recentemente, Varandas e colaboradores (veja Refs. [3–5]) têm feito cálculos muito precisos

para estes agregados, realçando os cruzamentos de superfícies que estes envolvem e também como protótipos de métodos de escalamento das bases de funções usadas e de cálculo e representação de superfícies de energia potencial [5, 6]. Várias revisões foram publicadas sobre este tema [3] e, em particular, sobre a sua importância no que concerne à astroquímica [7].

O estudo da abundância de elementos e razões isotópicas em objetos do sistema solar, como meteoritos, também é chamado de cosmoquímica, enquanto que o estudo de átomos e moléculas interestelares e sua interação com a radiação é às vezes chamado de astrofísica molecular. A for-

mação, composição atômica e química, evolução e destino de nuvens de gás molecular são de interesse especial, pois é a partir dessas nuvens que se formam sistemas solares.

O presente trabalho pretende realçar o fato de que cálculos simples e pedagógicos podem ser feitos e visualizados com facilidade usando *software* disponível de forma gratuita, em particular o programa GAMESS [8–10] e o programa wxMacMolPlt [11, 12]. Além disso, os programas de estrutura eletrônica não precisam sequer de ser instalados, podendo ser usados por meio da rede [13].

É de se notar que muitos dos compostos de interesse astroquímico têm não só números ímpares de elétrons, como também camadas abertas, o que os torna muito reativos. No espaço interestelar, como as concentrações são, em geral, muito baixas, estes podem ter tempos de vida maiores e ser mais facilmente observados. Ao mesmo tempo, os cálculos de química quântica apresentam também características especiais, as quais devem ser levadas em consideração.

Assim, este trabalho computacional tem como objetivo principal calcular os aspectos físico-químicos de algumas espécies de carbono já encontradas no espaço interestelar e estudar outros compostos propostos também para esse habitat de estruturas carbonadas muito instáveis na Terra e que poderiam, eventualmente, apresentar-se de forma mais estável no cosmos, comparando, sempre que possível, com resultados experimentais e teóricos mais precisos.

2 Metodologia

Para o presente trabalho, analisou-se a estrutura, a geometria de equilíbrio, as energias nuclear, eletrônica e total. Para tal, foram utilizados o método Hartree-Fock (HF) e uma base do tipo cc-pVTZ (correlation-consistent Valence Triple-Zeta) com otimização da geometria [14]. De maneira simples, podemos referir que a resolução da equação de Schrödinger só tem solução exata para o sistema atômico mais simples – o átomo de hidrogênio – e que as soluções aproximadas dependem dos métodos e das bases de funções usadas. Neste caso, o método é variacional e considera apenas um determinante.

Atualmente, há muitos *softwares* de estrutura eletrônica, cujas bases de funções são gaussianas, sendo que a que aqui foi usada é relativamente

pequena. Para resultados mais precisos, devem ser considerados métodos mais complexos e bases mais extensas (mais recentemente têm também sido explorados métodos de escalamento das bases de funções, e.g. Ref. [4]). Para além disso, muitos dos sistemas referidos apresentam cruzamentos de curvas e superfícies de energia potencial que um tratamento mais rigoroso deve considerar [3–5]. Para além deste método variacional, foi usado um método perturbativo, o Møller-Plesset de 2ª ordem (MP2).

Foram ainda utilizados métodos DFT (Teoria do Funcional da Densidade) com os funcionais B2LYP (Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr) e BMK (Boese-Martin Parameters for Kinetics). Os métodos DFT são formalmente diferentes, uma vez que dependem do quadrado da função de onda ou, mais rigorosamente, da densidade eletrônica. Em muitos programas, nomeadamente o GAMESS, tais métodos estão juntos com os anteriores por partilharem algumas das características. Muitos funcionais estão disponíveis.

A DFT tem sido muito popular para cálculos referentes ao estado sólido desde os anos 1970 [15]. Os custos computacionais e/ou tempo requerido são relativamente baixos quando comparados a outros métodos pós-Hartree-Fock tradicionais, como o MP2.

Estes métodos e estas bases (assim como outros estão disponíveis de forma gráfica no *software* wxMacMolPlt [11, 12], o qual uma vez desenhada a molécula, cria um ficheiro que será executado pelo GAMESS [8–10]. O resultado pode depois ser analisado de forma gráfica no mesmo programa. De forma idêntica, no *software* webMO [13], são criados arquivos que, uma vez executados, podem ser analisados nos mesmos programas. Para calcular as frequências das espécies, foi calculada uma hessiana (ou seja, a matriz das segundas derivadas) ao fim da otimização das estruturas.

3 Espécies carbônicas lineares

3.1 C₂ - Dicarbono

O carbono diatômico (sistematicamente nomeado 1λ3, 2λ3-etino e dicarbono (C-C)) é um composto inorgânico representado muitas vezes pela fórmula química C≡C (mas também é escrito como [C2] ou C₂, havendo alguma discussão sobre as suas ligações [16]). Trata-se de um gás incolor

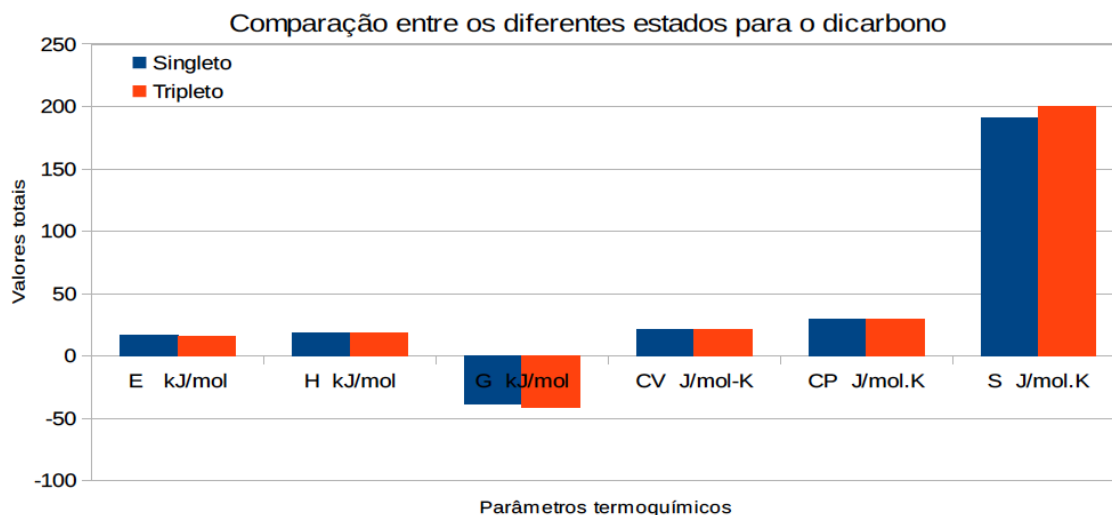


Figura 1: Comparação dos parâmetros termoquímicos entre singleto e tripleto, obtidos para o dicarbono. Resultados mais precisos podem ser consultados em [3, 17, 18].

que apenas persiste na diluição ou como um produto de adição. É classificado como um ácido muito forte e é altamente corrosivo. Ele ocorre em vapor de carbono, por exemplo, em arcos elétricos, em cometas, atmosferas estelares e no meio interestelar. O dicarbono ocorre também em chamas azuis de hidrocarbonetos [16–18].

Uma vez realizado o cálculo e obtido um mínimo para um determinado método e base de funções diferentes, a hessiana permite obter uma estimativa do espectro e das propriedades termodinâmicas nas aproximações do gás ideal (translação), rotor rígido (rotação) e harmônica (vibração). Os parâmetros termoquímicos obtidos são apresentados no gráfico da Figura 1.

Os resultados teóricos e experimentais mais precisos e recentes podem ser encontrados em [3, 17, 18]. É importante realçar que todas as espécies podem existir com diferentes estados de spin (singleto e tripleto e outras), não sendo muitas vezes fácil saber que é o estado fundamental.

Na Tabela 1, podem ser consultados os resultados obtidos. Vemos imediatamente que o estado de mais baixa energia HF é o tripleto, mas experimentalmente sabemos que é o singleto. Quando é usada a DFT, esse resultado muda, sendo o singleto mais baixo, de acordo com a experiência e os resultados teóricos mais recentes [17].

3.2 C_3 - Tricarbono

O tricarbono (denominado sistematicamente $1\lambda 2$, $3\lambda 2$ -propadieno e μ -carbídodicarbono) é um composto inorgânico, com a fórmula química

$C_2(\mu-C)$ (também escrito $[C(\mu-C)C]$ ou C_3). É um gás incolor que apenas persiste na diluição ou solução, como um produto de adição. É um dos mais simples carbonos insaturados [19]. É um pequeno conjunto de carbonos espectroscopicamente observado pela primeira vez no começo do século XX, na cauda de um cometa por William Huggins e posteriormente identificados em atmosferas estelares.

Os tricarbonos podem ser encontrados no espaço e podem ser produzidos em laboratório através de um processo chamado de ablação por laser [19]. Grupos pequenos de carbono como de tricarbono ou de dicarbono são considerados como precursores de fuligem e estão implicados na formação de certos diamantes industriais e na formação dos fulerenos.

A geometria molecular do estado fundamental do tricarbono foi identificado como linear, através de dados espectroscópicos. O potencial de ionização é determinada experimentalmente em 11-13,5 elétrons-volts [19]. Em contraste com a molécula linear, o cátion tricarbono C_3^+ é angular. Em várias reações de combustão, o C_3 também tem sido identificado como uma espécie transitente.

3.3 C_4 - Tetracarbono

Em geral, cadeias de carbono são candidatas a responsáveis pela produção de bandas interestelares. Já foram analisados os espectros produzidos em laboratório por C_3 , C_4 e C_5 em fase gasosa e tentaram identificar alguma banda produzida pelas cadeias que seja coincidente com alguma DIB

Tabela 1: Resultados teóricos obtidos neste trabalho usando o programa GAMESS [13] com uma base cc-PVTZ. Os cálculos podem também ser facilmente feitos no próprio computador, instalando o GAMESS e o wxMacMolPlt (para criar e ver os arquivos de forma gráfica). Todos esses cálculos podem ser feitos em menos de um minuto no referido site.

Valores de energia e distância internuclear em singletos e tripletos para diferentes métodos.		
	Energia (Eh)	Distância Internuclear (Å)
RHF (singlete)	-75.4014503858	1.241
UHF (triplete)	-75.4745885030	1.174
ROHF (triplete)	-75.4894358296	1.289
DFT/B3LYP (singlete)	-75.8636636747	1.248
DFT/B3LYP (triplete)	-75.8566227097	1.192
DFT/BMK (singlete)	-75.8346086994	1.261
DFT/BMK (triplete)	-75.8349864088	1.192
MP2 (singlete)	-75.7569924266	1.260

(Diffuse Interstellar Band), produzida na nuvem difusa Oph [20]. Não foi identificada nenhuma banda coincidente, indicando que cadeias com menos de 10 carbonos apresentam abundância e intensidade de oscilador insuficiente para produzir bandas fortes na região de 4000-9000 Å.

Mesmo assim, a proposta de existência, ainda que ligeiramente estável de um composto carbônico de 4 átomos de C, tem sido sugerida e é apresentada nos cálculos computacionais desse trabalho.

3.4 C₅ - Pentacarbono

A molécula C₅ é mais uma das espécies de carbono que já foi identificada na região do infravermelho no espectro de IRC110216 [21]; isso prova que essa espécie está presente no envelope circumstelar e assim pode ser bem observada em nuvens translúcidas interestelares.

Inspirados por esses resultados, esses cientistas procuraram o próximo membro da série da cadeia de carbono, o C₅. O trabalho de Motylewski et al. descreve o espectro de laboratório em fase gasosa do C₅ molécula [22]. Espera-se que as características das bandas sejam bastante estreitas e, assim, de alta resolução espectral observações são altamente desejáveis [23].

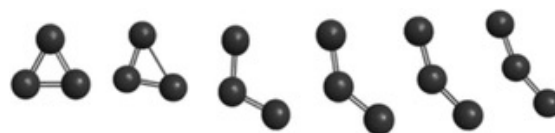


Figura 2: Evolução do tricarbano cíclico segundo a DFT.

4 Espécies carbônicas cíclicas

É preciso notar que as espécies, mesmo as mais simples de três átomos, podem apresentar vários isômeros. Mais uma vez, os cálculos computacionais são muito úteis, pois, muitas vezes, só é possível obter de forma experimental alguns dos isômeros.

4.1 Tricarbono cíclico

A forma cíclica de um tricarbano, até então, parece ter uma existência somente no mundo hipotético de cálculos computacionais. No espaço interestelar, até então, não foi detectada sua presença.

Para os cálculos dessa espécie, foram utilizados tanto os métodos DFT como o métodos MP2, uma vez que o primeiro não apresentou resultados tão satisfatórios.

4.2 Evolução da estrutura do tricarbano cíclico ao longo dos cálculos do DFT

Apesar das melhorias em DFT, existem ainda dificuldades em usá-la para adequadamente descrever de forma satisfatória algumas interações.

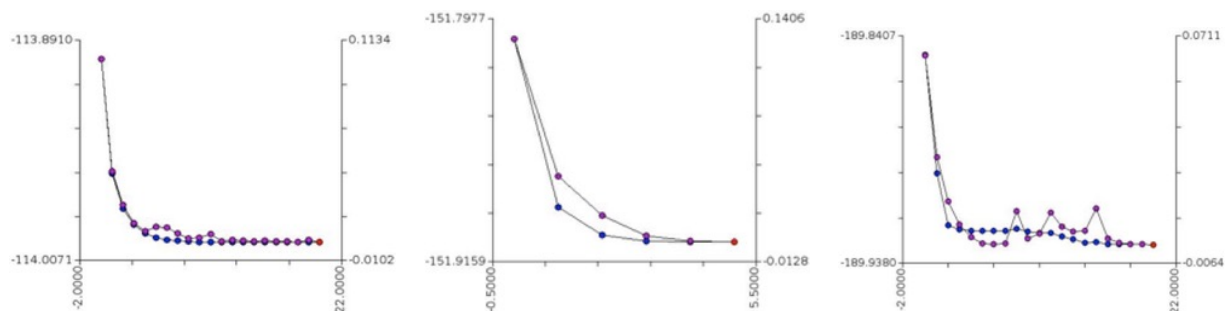


Figura 3: Evolução das estrutura de tricarbano (à esquerda), tetracarbano (centro) e pentacarbano (à direita) cíclicos para DFT, feitas pelo programa WxMacMolPlt.

São destaque as intermoleculares, especialmente as de dispersão de van der Waals. Ao simular essa espécie, foi possível verificar que as iterações não levaram a um valor mínimo de energia, não encontrando, assim, uma geometria de equilíbrio para o sistema (Figura 2).

Os cálculos foram feitos com um total de 22 iterações, cujos pontos de energia são mostrados no gráfico abaixo. A plotagem foi feita automaticamente pelo próprio *software* wxMacMolPlt®. Eis um aspecto a se considerar: muitos programas fazem a análise automática dos resultados obtidos. Entretanto, será em última análise que o utilizador verifica se os resultados obtidos são confiáveis.

No gráfico de Energia (em Hartree) x Iterações das estruturas (Figura 3), podemos ver que o grande decréscimo da primeira para a segunda estrutura mostra o quão instável é o tricarbano cíclico. As significativas inclinações seguem-se até à quarta iteração, quando há um ligeiro aumento na energia total do sistema, fruto de otimizações, sobretudo de comprimento das ligações CC.

O último ponto (em vermelho) apresenta um valor de energia igual a $-113,9973888069$ Eh, um valor muito próximo já do valor encontrado na otimização da estrutura linear do tricarbano, apresentado anteriormente. Como a geometria de equilíbrio não fora alcançada e a estrutura observada ainda não era necessariamente linear, foi realizado o mesmo cálculo, seguindo, agora, o método MP2.

Chamamos a atenção para o fato de que uma pesquisa de pontos estacionários pode depender das geometrias iniciais (tanto falhar como convergir para pontos estacionários já encontrados), assim como dos métodos e bases usados (podem, por vezes, aparecer pontos estacionários espúrios), além de que podem ser encontrados pontos

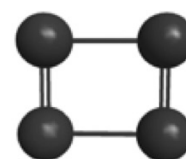


Figura 4: Estrutura otimizada do tetracarbano cíclico, partindo-se de uma estrutura quadrada.

estacionários locais. Por mais robustos e seguros que possam parecer os algoritmos, o utilizador deve verificar esse aspecto.

4.3 Utilizando MP2

O método MP2 (Møller-Plesset de segunda ordem) é um método pós-Hartree-Fock (HF), sendo a forma mais simples de se calcular uma parte da correlação eletrônica [24]. Com este método, foi possível obter uma geometria de equilíbrio cíclica e fazer uma de análise do espectro. Como já referido, um aspecto muito importante a se considerar é que, muitas vezes, as primeiras aproximações para a geometria não são muito favoráveis, e alguns dos métodos e bases dão origem a resultados que não estão de acordo com outros métodos e com os resultados experimentais.

4.3.1 Tetracarbano cíclico

Eis aqui mais uma estrutura de carbono hipotética, cujo modelo apresenta uma tensão angular levemente menor do que o ciclopropatrieno. Nela, os ângulos entre os carbonos são, de fato, retos e as ligações são todas iguais entre si. Os cálculos dessa espécie mantiveram a estrutura cíclica, porém desfazendo o caráter de quadrado da estrutura. Sendo assim, a abrupta queda na evolução energética da estrutura desse anel degenerou para uma espécie com ligações iguais, duas a duas, como mostrado na Figura 4.

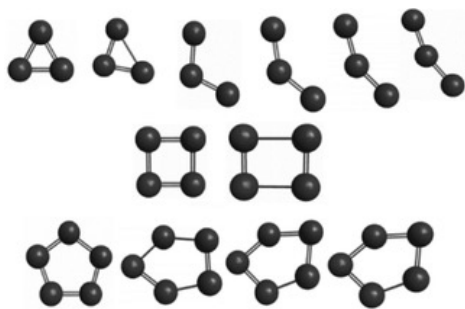


Figura 5: Evolução da energia dos compostos cíclicos obtida neste trabalho.

O gráfico gerado pelo *software* (Figura 2) permite notar o alívio na tensão das ligações, mostrando que a alternância entre valores de ligações duas a duas diferentes garantem uma estabilidade notável ao composto. Vale ressaltar ainda que o tetracarbono cíclico, bem como o ciclobutadieno, não apresenta ressonância. As condições impostas pela regra de Hückel, mesmo para uma espécie do tipo hidrocarboneto, não seriam obedecidas para essa situação, visto que não existem elétrons deslocalizados pela nuvem eletrônica das ligações. Não foram notadas grandes variações com o uso do método MP2 para essa espécie. Portanto, esses dados foram omitidos neste trabalho, sobretudo por serem considerados irrelevantes para esse caso em particular.

Partindo-se de uma estrutura quadrada, os métodos HF e DFT convergem, em geral, para a estrutura linear. Entretanto, o método MP2 converge para a estrutura quadrada referida. Curiosamente, sabe-se que o mínimo cíclico mais estável é o romboédrico, o qual se obtém apenas partindo de geometrias muito próximas. Daí que seja muito importante o estudo de toda a superfície de energia potencial, e.g. Ref. [7].

Interessantemente, a relativa estabilidade dessa espécie não permitiu a total distensão das ligações a ponto de haver uma ruptura, o que indica uma relativa estabilidade para o tetracarbono cíclico. É certo que a estrutura linear apresenta uma geometria de equilíbrio de energias mais baixas, mas esses cálculos levam-nos a crer numa rápida existência dessa molécula em reações químicas especiais, em que há a formação de estruturas radiculares, que, por sua vez, podem admitir spins de variadas multiplicidades (Figura 5).

4.4 Pentacarbono cíclico

Os cálculos computacionais realizados para a espécie cíclica do pentacarbono geraram espécies isômeras, não mantendo o anel de carbonos coplanares, comportamento diferente do tetracarbono, que provocou apenas uma distensão das ligações.

Mais uma vez, o comportamento da evolução das estruturas utilizando métodos diferentes também não levou a espécies parecidas. Os isômeros obtidos são apresentados no tópico a seguir.

4.5 Evolução da estrutura do pentacarbono cíclico ao longo dos cálculos do DFT

Como se pode notar, ao fim dos seus cálculos, o método DFT mantém a estrutura cíclica proposta inicialmente, mostrando que, mesmo não sendo essa a sua posição de equilíbrio, a espécie cíclica não se desfaz. O que ocorre, nesse caso, é um alívio no comprimento das ligações e uma diminuição da tensão angular de alguns carbonos frente ao aumento de outros. Isso ocorre porque os cálculos vão buscando as formas mais razoáveis ao longo das iterações, o que possivelmente gera os picos notavelmente observáveis na Figura 2. Mais uma vez, vê-se aqui uma situação que busca uma maior estabilidade através da variação do comprimento das ligações.

4.6 Evolução da estrutura do pentacarbono cíclico ao longo dos cálculos do MP2

Mais uma vez, foi pertinente buscar um outro método que não a DFT. Para tanto, foram feitos cálculos utilizando também o método MP2 com o interessante comportamento de abertura do anel e formação de uma estrutura razoavelmente mais estável do que o anel propriamente. Infelizmente, não foi encontrada uma geometria de equilíbrio e, por isso, os resultados aqui apresentados mostram parcialmente as estruturas geradas com a otimização do pentacarbono cíclico a nível de MP2.

O gráfico da Figura 6 mostra a dificuldade em se encontrar uma estrutura que pudesse apresentar uma estabilidade, ao menos, relativa às outras para o pentacarbono cíclico. Vê-se na Figura 7, mais uma vez, uma estrutura que foi proposta com o máximo de coplanaridade entre os carbonos. Isso pode também ter dificultado os cálculos

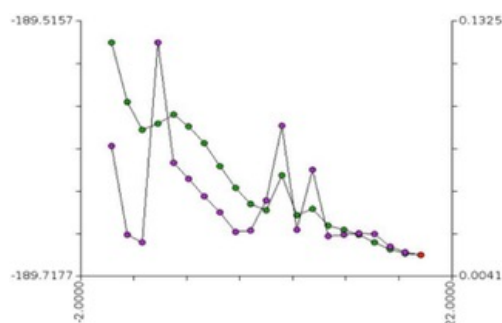


Figura 6: Evolução da estrutura de pentacarbono cíclico para MP2.

na busca por mínimos de energia, mantendo o plano referente aos carbonos.

Para essa estrutura, nenhum dos métodos (DFT ou MP2) encontrou uma geometria de equilíbrio, o que significa que essas estruturas podem não ser os mínimos globais finais do pentacarbono cíclico, pois não foi possível a otimização total das espécies em análise.

5 Resultados e discussão

Traçando paralelos entre as moléculas de C_2 singleto e C_2 tripleto, pôde-se observar que a energia dos estados e as suas estabilidades relativas estão muito próxima e são muito dependentes do método usado. Os orbitais levemente diferentes de ambas as multiplicidades também mostram uma distribuição, mesmo que aparentemente iguais, desigual; as espécies apresentam densidades eletrônicas relativamente diferentes umas das outras.

Observamos, ainda que diminutas, diferenças entre as energias livres de Gibbs e as entropias, ambas eletrônicas e rotacionais, para as duas espécies em comparação. Naturalmente, as decorrentes mudanças são fruto do fato de o estado tripleto apresentar spins desemparelhados, levando a espécie a um modo excitado e, assim, contribuir para um estado energético de mais alta energia do C_2 , o que se pode observar na energia total.

Todos os parâmetros termoquímicos postos em análise naturalmente apresentaram-se diferentes na componente vibracional. E, por fim, verificou-se que o estado tripleto do dicarbono é levemente mais estável do que a sua forma singleto, ao se observar a sua energia total.

Com relação ao comprimento das ligações CC no C_3 , pôde observar-se que os cálculos computa-



Figura 7: Evolução do pentacarbono cíclico segundo a MP2.

cionais apresentaram valores muito próximos entre si e um ângulo também muito próximo do que se esperava para uma geometria linear ($178,6^\circ$).

Como já referido, devemos ter em conta que os métodos de pesquisa de pontos estacionários podem apresentar problemas. Por um lado, podem convergir para mínimos locais e, por outro, só procuram os pontos estacionários dentro da topologia e geometrias definidas (e.g. sendo imposta uma geometria planar podem não sair desta).

Interessantemente, para as espécies C_4 e C_5 , o comportamento das ligações duplas mostrou que havia, de fato, dois “tipos” de ligações duplas. Ou seja, duas das duplas ligações do C_4 apresentaram valores muito próximos. Para o caso do C_5 , as quatro ligações mostraram-se diferentes duas a duas. Este é um aspecto também importante a realçar: as ligações químicas simples, duplas, e triplas são aproximações convenientes. Quando se é feito um cálculo, o que temos é uma maior acumulação de elétrons e mínimos de energia que correspondem a uma estrutura.

No que diz respeito à atividade das espécies no infravermelho (IV), observamos que o estado tripleto do C_2 não apresenta quaisquer bandas no espectro (isso é óbvio, pois as moléculas sem momento dipolar não absorvem luz no IV, mas aparecem como um resultado que pode ser verificado). A espécie C_3 apresenta, por sua vez, uma banda com uma relativamente grande intensidade, bem como a espécie C_4 . Já a C_5 possui dois picos de intensidades mais fortes que as demais, sendo a diferença entre esses valores um tanto significativa.

Cabe aqui uma nota sobre os espectros calculados por estes métodos. Eles são baseados nas segundas derivadas do potencial. Por isso, se forem todas positivas, estaremos na presença de um mínimo. Se uma das segundas derivadas for negativa, teremos um ponto de sela. As frequências são assim, harmônicas, sendo a previsão do espectro, em particular das posições e das intensidades, apenas aproximadas, mas pode ser muito útil na comparação de espectros experimentais. Mais precisão pode ser obtida resolvendo-se a equação

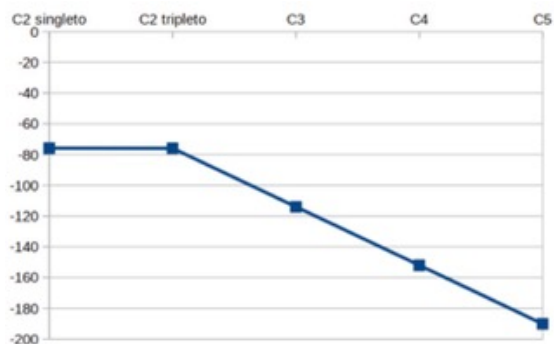


Figura 8: Evolução da energia (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de formação dos compostos cíclicos de carbono estudados.

de Schrödinger nuclear para o sistema anarmônico, o que, em geral, só é possível para sistemas moleculares relativamente pequenos.

Como se pode notar pelo gráfico comparativo (Figura 8), as espécies carbônicas apresentam valores cada vez mais baixos da energia de formação, com o aumento do número de carbonos. É preciso notar que, para cada uma das estruturas, aplica-se, no equilíbrio, de forma aproximada, o teorema do virial (a energia total é aproximadamente igual ao simétrico da energia cinética, que é aproximadamente igual à metade da energia potencial), crescendo todas com o número de carbonos. Entretanto, neste caso, estamos a comparar C_n com nC , diminuindo o primeiro mais rapidamente, mas de modo aproximadamente linear.

Caso sejam observadas no espaço interestelar e as suas propriedades físico-químicas devidamente mensuradas, as espécies de três e quatro carbonos podem apresentar dados muito similares aos apresentados nos cálculos deste estudo computacional. Os valores calculados para os mais variados parâmetros das demais espécies só fizeram ratificar comportamentos, sobretudo suas respostas no infravermelho, muito próximos aos dos experimentais, o que intensifica a confiança em previsões por meio de métodos computacionais.

Para as estruturas cíclicas, pudemos notar que o fato de se tratarem de geometrias muito complicadas referindo-se à estabilidade, os cálculos computacionais deram respostas um tanto inesperadas, sobretudo para o tetracarbono cíclico, único que se manteve como um anel, apesar da estrutura não completamente otimizada do C_5 cíclico.

6 Considerações finais

Os métodos computacionais permitem prever as propriedades de moléculas de interesse astroquímico, muitas delas de difícil acesso. Atualmente, devido à rapidez dos computadores, otimização dos programas e desenvolvimento dos métodos são instrumentos fundamentais para realizar previsões ao alcance, não só do investigador, mas também do estudante. Um ponto interessante a se realçar é que os métodos computacionais podem buscar estruturas mais estáveis do que as propostas iniciais, mesmo que estas nos pareçam as mais adequadas (o que se observa, sobretudo, na Figura 5) e que estas estruturas dependem dos métodos e das bases usadas. Como as estruturas encontradas depois da otimização não apresentaram comportamento parecido entre si (manutenção do anel ou da regularidade geométrica das ligações), não foi possível estabelecer um padrão comparativo entre as estruturas, motivo pelo qual suas análises foram feitas caso a caso. Observamos, por fim, que as análises realizadas pelos métodos de MP2 e DFT foram satisfatórias para se compreender a natureza de estruturas atípicas de carbono, tais quais di, tri, tetra e pentacarbono, candidatas a compostos do meio interestelar, também elucidando aquelas candidatas à real existência. Finalmente, uma ressalva deve ser feita: este trabalho é de natureza pedagógica e visa também a alertar para as dificuldades encontradas nos cálculos quânticos. Embora seja atualmente bastante fácil fazer cálculos de química quântica, um conhecimento adequado dos métodos é fundamental.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) pelo financiamento dos estudos na Universidade de Coimbra. O Centro de Química de Coimbra é financiado pela FCT através dos contratos UIDB/QUI/00313/2020 e UIDP/QUI/00313/2020.

Sobre os autores

Joel Augusto Moura Porto (joelaugusto@usp.br) é graduado em Química pela Universidade de Coimbra (Portugal) e pela Universidade Federal da Bahia, onde também se

graduou em Engenharia Química. Atualmente, é estudante do programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Tem experiência com química computacional, análises radioquímicas e bioinformática.

Sérgio Paulo Jorge Rodrigues (spjrodri-gues@ci.uc.pt) é Doutor em Química e professor no Departamento de Química da Universidade de Coimbra, Portugal. A sua área de investigação é a química teórica e computacional e as suas aplicações em química ambiental, astroquímica e química medicinal. Tem também interesse pelo ensino e história da química, assim como pela divulgação e comunicação de ciência.

Referências

- [1] D. Buhl e L. E. Snyder, *From radio astronomy towards astrochemistry* **73**, 54-62 (1971).
- [2] G. Berthier, F. Pauzat e T. Yuanqui *Quantum astrochemistry: prospects and examples*, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM **107**, 39-48 (1984).
- [3] A. J. C. Varandas e C. M. R. Rocha, C_n ($n = 2 - 4$): *current status*, Phil. Trans. R. Soc. A **376**, 20170145 (2018).
- [4] A. J. C. Varandas, *Even numbered carbon clusters: cost-effective wavefunction-based method for calculation and automated location of most structural isomers?*, Eur. Phys. J. D **72**, 134 (2018).
- [5] C. M. R. Rocha, J. Li e A. J. C. Varandas, *Difficulties and virtues in assessing the potential energy surfaces of carbon clusters via dmbe theory: stationary points of C_κ ($\kappa = 2 - 10$) at the focal point*, J. Phys. Chem. A **123**, 3121-3130 (2019).
- [6] C. M. R. Rocha e A. J. C. Varandas, *Accurate CHIPR potential energy surface for the lowest triplet state of C_3* , J. Phys. Chem. A **123**, 8154-8169 (2019).
- [7] C. M. R. Rocha, *Bridging the gap between laboratory astrophysics and quantum chemistry: the concept of potential energy surfaces*, Proceedings of the International Astronomical Union. **15** (S350), 61-64 (2019).
- [8] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz et al., *General atomic and molecular electronic structure system*, J. Comput. Chem. **14**, 1347-1363 (1993).
- [9] M. S. Gordon e M. W. Schmidt, *Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later*, in *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty year*, editado por C. E. Dykstra et al. (Elsevier, Amsterdam, 2005), 1167-1189.
- [10] Gordon Group, *The general atomic and molecular electronic structure system (GAMESS)*, disponível em www.msg.chem.iastate.edu/gameess/, acesso em jan. 2021.
- [11] B. M. Bode e M. S. Gordon, *MacMolPlt: a graphical user interface for GAMESS*, J. Mol. Graphics Mod. **16**, 133-138 (1998).
- [12] B. M. Bode, *wxMacMolPlt*, disponível em brettbode.github.io/wxmacmolplt, acesso em jan. 2021.
- [13] J. R. Schmidt e W. F. Polik, *WebMO Enterprise, version 20.0012e; WebMO LLC*, disponível em www.webmo.net, acesso em jan. 2021.
- [14] T. H. Dunning, *Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations .1. The Atoms Boron Through Neon and Hydrogen*, The Journal of Chemical Physics. **90**, 1007-1023 (1989).
- [15] R. G. Parr e W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [16] R. Hoffman, *C_2 In All Its Guises*, American Scientist. **83**, 309-311 (1995).
- [17] A. Karton, *Basis set convergence of high-order coupled cluster methods up to CCSDTQ567 for a highly multireference molecule*, Chem. Phys. Let. **737**, 136810 (2019).
- [18] J. F. Babb, B. M. Smyth e B. M. Mclaughlin, *Dicarbon formation in collisions of two carbon atoms*, The Astrophys. J **876**, 38 (2019).
- [19] C. Nicolas et al., *Vacuum ultraviolet photoionization of C_3* , Journal of the American Chemical Society **128** (1), 220-226 (2006).

- [20] J. P. Maier, G. A. H. Walker e D. A. Bohlander, *On the possible role of carbon chains as carriers of diffuse interstellar bands*, *The Astrophys. J.* **602**, 286-290 (2004).
- [21] P. F. Bernath, K. H. Hinkle e J. J. Keady, *Detection of C_5 in the circumstellar shell of IRC+10216*, *Science* **244**(4904), 562-4 (1989).
- [22] T. Motylewski, O. Vaizert, T. F. Giesen et al., *The $\Pi - X\Sigma_g1$ electronic spectrum of C_5 in the gas phase*, *Journal of Chemical Physics* **111**, 14, (1999).
- [23] G. A. Galazutdinov, F. A. Musaev e J. Krelowski, *On the detection of the linear C_5 molecule in the interstellar medium*, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **325**, 1332-1334 (2001).
- [24] J. J. V. Cirino e C. A. Bertran, *Estudo da geometria da ureia por métodos ab initio e simulação computacional de líquidos*, *Química Nova* **25** (3), 358-363 (2002).