

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas – ICEX

Departamento de Química

Mateus Augusto Martins de Paiva

**ESTUDO TEÓRICO DA FORMAÇÃO DE MOLÉCULAS DE  
IMPORTÂNCIA PREBIÓTICA NO MEIO INTERESTELAR**

Belo Horizonte

2024

UFMG/ICEx/DQ. 1590

T. 724

Mateus Augusto Martins de Paiva

# **ESTUDO TEÓRICO DA FORMAÇÃO DE MOLÉCULAS DE IMPORTÂNCIA PREBIÓTICA NO MEIO INTERESTELAR**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientador: Prof. Dr Heitor Avelino de Abreu

Coorientador: Prof. Dr Breno Rodrigues Lamaghere Galvão

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

P149e  
2024  
T Paiva, Mateus Augusto Martins de.  
Estudo teórico da formação de moléculas de importância prebiótica no meio interestelar [manuscrito] / Mateus Augusto Martins de Paiva. 2024.  
163 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Heitor Avelino de Abreu.  
Coorientador: Breno Rodrigues Lamaghere Galvão.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 96-110.  
Apêndices: f. 111-163.

1. Físico-química – Teses. 2. Reatividade (Química) – Teses. 3. Moléculas – Teses. 4. Meio ambiente espacial – Teses. 5. Adsorção – Teses. 6. Funcionais de densidade – Teses. 7. Modelagem computacional – Teses. 8. Compostos orgânicos – Teses. 9. Mecanismos de reação (Química) – Teses. 10. Química de superfície – Teses. 11. Formaldeído – Teses. I. Abreu, Heitor Avelino de, Orientador. II. Galvão, Breno Rodrigues Lamaghere, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



**"Estudo Teórico da Formação de Moléculas de Importância Prebiótica no Meio Interestelar"**

**Mateus Augusto Martins de Paiva**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Heitor Avelino de Abreu - Orientador  
UFMG

Prof. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão - Coorientador  
CEFET-MG

Prof. Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior  
UFRJ

Prof. Luiz Antônio Sodré Costa  
UFJF

Prof. Guilherme Ferreira de Lima  
UFMG

Prof. João Paulo Ataíde Martins  
UFMG

Belo Horizonte, 01 de fevereiro de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **BRENO RODRIGUES LAMAGHERE GALVAO**, Usuário Externo, em 01/02/2024, às 17:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima**, Professor do Magistério Superior, em 01/02/2024, às 17:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior, Usuário Externo**, em 01/02/2024, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Antônio Sodré Costa, Usuário Externo**, em 01/02/2024, às 17:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Professor do Magistério Superior**, em 02/02/2024, às 10:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Ataíde Martins, Professor do Magistério Superior**, em 02/02/2024, às 14:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2996308** e o código CRC **41BE822B**.

---

---

# Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Fatima e Pedro, por terem permitido que eu pudesse estudar e dedicar para algo que gosto, pelo amor, compreensão e todo suporte que tive por toda a minha vida. Muito obrigado.

Aos meus orientadores, Heitor pela confiança em aceitar me orientar neste tema e por todo o suporte e orientação por esses quatro anos, e o Breno que me lapidou e guiou por todo meu percurso acadêmico sendo minha referência e inspiração profissional por todos esses anos desde a iniciação científica.

À minha namorada e companheira de vida, Nathany, por todos esses anos de amor, confiança, carinho e suporte durante toda minha pós graduação. Que sem ela esse percurso seria bem mais difícil como está sendo agora no final, mas em breve iremos nos reencontrar.

Aos laboratórios GPQIT e QuiTREM pela infraestrutura e pelos amigos que fiz e me ajudaram neste percurso tanto nos cálculos quanto com sua amizade, como Walber, Selma, Sabrina, Vinícius, Gustavo, Mariana, Carol, Ana Laura e Herick.

Aos meus amigos, Alexandre, Ruth, Orsilane, Ana Luiza, Bárbara Rios, Pâmela, Leandro, Gustavo, Thales, Patrícia, Rodrigo, Maria Eduarda e César por todos os momentos alegres e de apoio, que me ajudaram a chegar aqui.

Ao CNPq, pelos 42 meses de bolsa de doutorado, e a UFMG pelo ensino e estrutura para pesquisa pública e de qualidade.

# Resumo

Na astroquímica a molécula de glicolaldeído, ou 2-hidroxiacetaldeído, assume um papel crucial. Além de ser o açúcar mais simples já detectado no meio interestelar, sua importância se estende pela capacidade de sintetizar outras moléculas biologicamente relevantes, como a ribose, peça chave no material genético. No entanto, seu processo de formação permanece indefinido, já que as propostas atuais não conseguem explicar sua abundância detectada. Inicialmente foi definido a melhor rota de formação do glicolaldeído em fase gasosa, na qual três rotas distintas para a sua formação foram testadas. A molécula de formaldeído é a principal candidata como precursora, e a partir disso foram analisadas uma rota de formação radicalar e uma neutra. A melhor rota de formação encontrada foi a via radicalar, através de duas reações elementares. Inicialmente, o radical HCO reage com o formaldeído, gerando um intermediário que, por sua vez, reage sequencialmente com um radical de hidrogênio, resultando no glicolaldeído. Esta reação apresentou uma barreira energética de  $27 \text{ kJ mol}^{-1}$ , com um energia relativa aos reagentes final de  $-455 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Essa rota foi então estabelecida para os estudos subsequentes. Como é proposto que moléculas orgânicas no espaço interestelar são catalisadas ou tem sua formação facilitada na superfície de gelo astronômico ou superfície de grãos, foi então avaliado se superfícies de gelo amorfo reduz a barreira energética e favorece a formação do glicolaldeído como rota principal de obtenção no meio interestelar. Para isso, foram testadas duas metodologias distintas, ambas validadas com dados experimentais de energia de adsorção. Em cálculos periódicos com superfície de gelo amorfo, foi obtido uma redução média de 49% da barreira energética a nível DFT B3LYP em relação ao análogo em fase gasosa, na qual foi usado o mecanismo de aproximação Eley-Rideal. Já em *clusters* de gelo amorfo, a redução média ficou entre 105% a 129% ao nível DFT  $\omega$ B97X-D3 e 48% a 54% ao nível *Coupled Cluster* com o mecanismo Langmuir-Hinshelwood. Também foi avaliado se o mesmo mecanismo poderia ser compartilhado para a formação da molécula de metanoato de metila ou metil formato, na qual se mostrou ineficiente tanto em gelo quanto em grãos de poeira estelar. Assim, este trabalho propõe uma nova rota eficaz e promissora de formação para o glicolaldeído com participação essencial do gelo astroquímico.

**Palavras-chave:** reatividade; astroquímica; COMs.

# Abstract

In astrochemistry the molecule glycolaldehyde or 2-hydroxyethanal plays a crucial role. Besides being the simplest sugar ever detected in the interstellar medium, its significance lies in its ability to synthesize other biologically relevant molecules, such as ribose, a key component in genetic material. However, its formation process remains undefined as current proposals fail to explain its detected abundance. Thus, initially, the best formation route for glycolaldehyde in the gas phase was defined, where three distinct routes for its formation were tested. The formaldehyde molecule is the primary candidate as a precursor, and based on this, a radical formation route and a neutral one were analyzed. The best-found formation route was the radical pathway, through two elementary reactions. Initially, the HCO radical reacts with formaldehyde, generating an intermediate that subsequently reacts with a hydrogen radical, resulting in glycolaldehyde. This reaction exhibited an energy barrier of  $27 \text{ kJ mol}^{-1}$ , with relative energy to the final reagents of  $-455 \text{ kJ mol}^{-1}$ . This route was then established for subsequent studies. As it is proposed that organic molecules in interstellar space are catalyzed or have their formation facilitated on the surface of astronomical ice or grain surfaces, it was then assessed whether amorphous ice surfaces reduce the energy barrier and favor the formation of glycolaldehyde as the main route of acquisition in the interstellar medium. For this purpose, two distinct methodologies were tested, both validated with experimental data on adsorption energy. In periodic calculations with amorphous ice surfaces, an average reduction of 49% in the energy barrier was obtained using DFT B3LYP, employing the Eley-Rideal mechanism. Meanwhile, in amorphous ice clusters, the average reduction ranged between 105% to 129% using DFT  $\omega$ B97X-D3 and 48% to 54% using Coupled Cluster at the Langmuir-Hinshelwood mechanism. It was also evaluated whether the same mechanism could be shared for the formation of methyl formate, which proved to be inefficient both in ice and in stellar dust grains. Therefore, this study proposes a new, effective, and promising formation route for glycolaldehyde with the essential involvement of astrochemical ice.

**Keywords:** reactivity; astrochemistry; COMs.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação molecular do 2-hidroxietanal (glicolaldeído) e metanoato de metila (metil formato), respectivamente. . . . .	20
Figura 2 – Esquema da formação de moléculas no ISM até a sua entrega em planetas. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2020, 120, 4616-4659. Copyright 2023, American Chemical Society. . . . .	26
Figura 3 – Representação resumida do ciclo de formação e destruição de sistemas solares. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2016, 116, 9631-9663. Copyright 2021, American Chemical Society. . . . .	26
Figura 4 – Composição média do gelo ISM com barras indicando as abundâncias máximas e mínimas já detectadas. Valores normalizados em relação a água. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2016, 116, 9631-9663. Copyright 2021, American Chemical Society. . . . .	27
Figura 5 – Formação de COMs no ISM através de reações radicalares desencadeadas por fotoquímica em gelo. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2016, 116, 9631-9663. Copyright 2021, American Chemical Society. . . . .	30
Figura 6 – Etapas de formação de COMs por fotoquímica no gelo ISM. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2016, 116, 9631-9663. Copyright 2021, American Chemical Society. . . . .	30
Figura 7 – Esquema das várias camadas de um disco circunstelar, com um Zoom abaixo. Figura adaptada Cleeves (2018)(NRAO/AUI/NSF). . . . .	31
Figura 8 – Esquema dos principais mecanismos reação em superfície. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2013, 113, 8783-8839. Copyright 2023, American Chemical Society. . . . .	32
Figura 9 – Esquema exemplificando uma superfície de energia potencial (PES) genérica com o perfil energético retirado dela. Figura adaptada com permissão da ACS Earth Space Chem. 2019, 3, 1499-1523. Copyright 2021, American Chemical Society. . . . .	35
Figura 10 – Diagrama que mostra a correlação entre diferentes potenciais externos $v_{(ext)}$ , funções de onda $\psi$ e densidades eletrônicas $\rho$ . . . . .	37
Figura 11 – Analogia do esquema de Kohn-Sham para tratamento de um sistema de muitos corpos, onde as equações de KS como sendo um método em que o estado fundamental de um sistema de elétrons interagente é calculado a partir de um sistema auxiliar de elétrons que não interagem, ou seja, sujeito a um potencial efetivo local . . . . .	38
Figura 12 – Esquema de como as equações de Kohn-Sham podem levar a um método autoconsistente . . . . .	40

Figura 13 – Representação esquemática do caminho principal de formação do glicolaldeído (GA) em duas etapas, com a formação de um estado de transição, TS1, para a ligação carbono-carbono. Energia relativa aos reagentes a nível CCSD(T)-F12/cc-pVQZ-F12. . . . .	45
Figura 14 – Representação do IRC para o TS1, representa o caminho de reação para a formação da ligação carbono-carbono partindo dos reagentes. Energia ao nível M06-2X/aug-cc-pVQZ . . . . .	45
Figura 15 – Perfil energético do caminho de formação alternativo do glicolaldeído em duas etapas, com a formação de um estado de transição TS2, para a ligação carbono-carbono. Energia relativa aos reagentes a nível CCSD(T)-F12/cc-pVQZ-F12. . . . .	46
Figura 16 – Representação do IRC para o TS2, representa o caminho de reação para a formação do intermediário I2. Energia ao nível DFT M06-2X/aug-cc-pVQZ	47
Figura 17 – Cálculo NEB para a possível conversão dos produtos intermediários I1 e I2. Energia ao nível M06-2X/aug-cc-pVQZ . . . . .	47
Figura 18 – Cálculo NEB para a possível torção da ligação oxigênio-hidrogênio no I2. Energia ao nível M06-2X/aug-cc-pVQZ . . . . .	48
Figura 19 – Cálculo NEB para a possível torção da ligação carbono-carbono no glicolaldeído. Energia ao nível M06-2X/aug-cc-pVQZ . . . . .	49
Figura 20 – Perfil energético da rota de formação para o glicolaldeído através de reação inicial de duas moléculas de formaldeído. Os estados de transição (TS3 e TS4) e produto intermediário (PI3) estão representados com sua energia relativa aos reagentes. Energia relativa aos reagentes a nível CCSD(T)-F12/cc-pVQZ-F12.	50
Figura 21 – Representação do IRC para o TS3 e TS4, que confirma o caminho de formação mostrado para o GA. Energia ao nível M06-2X/aug-cc-pVDZ . . . . .	51
Figura 22 – Perfil energético que descreve a rota de formação para o glicolaldeído a partir de eteno e oxigênio molecular. Os estados de transição (TS5 e TS6) e intermediário (I4) estão representados com sua energia relativa aos reagentes. Também está representado os possíveis pontos de cruzamentos de estados singlete e tripleto(?). . . . .	52
Figura 23 – Os modelos iniciais criados e otimizados de célula unitária gelo amorfo, com dimensões de: A) $10 \times 10 \times 4$ ; B) $10 \times 10 \times 7$ ; C) $10 \times 10 \times 10$ e D) $10 \times 10 \times 15$ Å. Vermelho representa os átomos de oxigênio e branco os de hidrogênio. . . . .	55
Figura 24 – Visão ao longo dos eixos <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> de uma das superfícies de gelo amorfo criadas.	58
Figura 25 – Moléculas de cada estado estacionário adsorvidas em um superfície de gelo amorfo. a1) HCO; a2) H <sub>2</sub> CO; b) Intermediário; c) Glicolaldeído. . . . .	59

Figura 26 – Formação de glicolaldeído (GA) nas dez superfícies modelo, cada uma representada por uma cor diferente. O primeiro passo corresponde à adsorção da molécula HCO na superfície, seguida pela reação com H <sub>2</sub> CO no estado de transição TS1, que leva ao intermediário II e, posteriormente, ao produto final. A referência de energia é a soma da energia da superfície de gelo e dos reagentes separados. O prefixo "s-" indica que a molécula está adsorvida na superfície. . . . .	61
Figura 27 – Formação de glicolaldeído (GA) nas dez superfícies modelo, cada uma representada por uma cor diferente. O primeiro passo corresponde à adsorção da molécula H <sub>2</sub> CO na superfície, seguida pela reação com HCO no estado de transição TS1, que leva ao intermediário II e, posteriormente, ao produto final. A referência de energia é a soma da energia da superfície de gelo e dos reagentes separados. O prefixo "s-" indica que a molécula está adsorvida na superfície. . . . .	62
Figura 28 – Sobreposição de imagens que mostra o melhor (a esquerda) e pior (a direita) caminho NEB para formação do intermediário pelo mecanismo ER s-HCO+H <sub>2</sub> CO de acordo com a Figura 26. Os átomos vermelhos correspondem ao oxigênio, cinzas o carbono e os brancos o hidrogênio. Por questão de espaço não foi mostrado toda a célula unitária, o que omitiu grande parte do vácuo acima das moléculas. . . . .	64
Figura 29 – Sobreposição de imagens que mostra o melhor (a esquerda) e pior (a direita) caminho NEB para formação do intermediário pelo mecanismo ER s-H <sub>2</sub> CO+HCO de acordo com a Figura 27. Os átomos vermelhos correspondem ao oxigênio, cinzas o carbono e os brancos o hidrogênio. Por questão de espaço não foi mostrado toda a célula unitária, o que omitiu grande parte do vácuo acima das moléculas. . . . .	65
Figura 30 – Diferença de densidade de cargas para o mecanismo ER s-H <sub>2</sub> CO + HCO com distância carbono-carbono de 2,6 Å. Na qual, a cor amarela e ciano simbolizam o acúmulo e a perda de cargas entre as moléculas, respectivamente. . . . .	66
Figura 31 – Diferença de densidade de cargas para o mecanismo ER s-H <sub>2</sub> CO + HCO no estado de transição a uma distância carbono-carbono de 2,2 Å. Na qual, a cor amarela e ciano simbolizam o acúmulo e a perda de cargas entre as moléculas, respectivamente. . . . .	66
Figura 32 – Diferença de densidade de cargas para o mecanismo ER s-H <sub>2</sub> CO + HCO com o intermediário formado, distância carbono-carbono de 1,6 Å. Na qual, a cor amarela e ciano simbolizam o acúmulo e a perda de cargas entre as moléculas, respectivamente. . . . .	67
Figura 33 – Polarização do componente spin para o mecanismo ER s-H <sub>2</sub> CO + HCO no estado de transição a uma distância carbono-carbono de 2,2 Å. . . . .	68

Figura 34 – Polarização do componente spin para o mecanismo ER s-H <sub>2</sub> CO + HCO com o intermediário formado a uma distância carbono-carbono de 1,6 Å. . . . .	68
Figura 35 – Comparação entre o mecanismo proposto na fase gasosa e na superfície do gelo amorfo. A energia exibida da fase sólida é a média das energias das 10 superfícies estudadas. Todas as energias estão a nível DFT. . . . .	70
Figura 36 – As estruturas otimizadas dos aglomerados de 18 e 25 moléculas de água, obtidas utilizando o nível de teoria $\omega$ B97X-d3/def2-TZVP. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas azuis entre átomos de oxigênio em vermelho e hidrogênio em branco. . . . .	72
Figura 37 – O Caminho de reação compartilhado proposto para a formação de glicolaldeído superior, e inferior para o de metil formato. . . . .	74
Figura 38 – Gráfico de barras da energia média de adsorção para os reagentes, intermediários e produtos em kJ mol <sup>-1</sup> para o GA e o MF. . . . .	75
Figura 39 – Energia de adsorção individual do formaldeído para cada superfície estudada em kJ mol <sup>-1</sup> . A linha tracejada representa o dado experimental para a energia de adsorção do formaldeído em gelo astroquímico. . . . .	76
Figura 40 – Energia de adsorção individual do Glicolaldeído e Metil Formato para cada superfície estudada em kJ mol <sup>-1</sup> . A linha tracejada representa os dados experimentais para a energia de adsorção com margem erro para GA e MF em gelo astroquímico. . . . .	76
Figura 41 – Complexo de interação entre as moléculas de HCO e H <sub>2</sub> CO adsorvidas na superfície do <i>cluster</i> w25. Ligações de hidrogênio representadas como linhas pontilhadas azuis. . . . .	78
Figura 42 – Energia média relativa para cada estado estacionário do caminho de formação do glicolaldeído. . . . .	79
Figura 43 – Energia média relativa para cada estado estacionário do caminho de formação do MF. . . . .	80
Figura 44 – Representação dos orbitais de fronteira SOMO e LUMO do TS-GA. Com os lóbulos de sinais alternados dos orbitais moleculares representados com as cores amarela e ciano. . . . .	81
Figura 45 – Representação dos orbitais de fronteira SOMO e LUMO do TS-MF. Com os lóbulos de sinais alternados dos orbitais moleculares representados com as cores amarela e ciano. . . . .	82
Figura 46 – <i>Cluster</i> molecular do modelo de forsterita utilizado neste estudo. As cores vermelha, laranja e azul representam, respectivamente, os elementos Oxigênio, Magnésio e Silício. . . . .	86
Figura 47 – Energia média relativa para cada estado estacionário do caminho de formação do metil formato. . . . .	88

Figura 48 – Representação dos orbitais de fronteira SOMO e LUMO do TS-MF. Com os lóbulos de sinais alternados dos orbitais moleculares representados com cores amarela e ciano. . . . .	90
Figura 49 – Cálculo de bandas com o band gap direto para a forsterita. Gráfico relaciona a diferença entre as energias das bandas de condução e valência, em cada um dos pontos de alta simetria da estrutura cristalina, e a energia de Fermi do sistema. . . . .	91
Figura 50 – Cálculos de PDOS para a superfície da forsterita, na qual a projeção de densidade de estados está relacionada com a diferença da energia com a energia de Fermi. . . . .	92
Figura 51 – Cálculo de bandas acoplado ao gráfico de PDOS. . . . .	92
Figura 52 – Perfil energético da PES obtido com diferentes programas e métodos para a aproximação da coordenada carbono-carbono entre as moléculas H <sub>2</sub> CO+HCO. As coordenadas de referência foram otimizadas no QE-PBE e usadas para cálculos ponto único nos outros métodos e/ou programas. O conjunto de base localizado utilizado foi aug-cc-pVTZ. . . . .	127
Figura 53 – Perfil energético da PES obtido utilizando diferentes programas e métodos para aproximar a coordenada carbono-carbono entre as moléculas H <sub>2</sub> CO+HCO. As coordenadas de referência foram otimizadas no ORCA com funcional M06-2x e utilizadas para cálculos de ponto único em outros métodos e/ou programas. O conjunto de base localizado utilizado foi o aug-cc-pVTZ. . . . .	127

# Lista de tabelas

Tabela 1	– Energia de adsorção dos reagentes, intermediários e produto em $\text{kJ mol}^{-1}$ . No contexto do mecanismo ER, s-HCO representa a situação em que a molécula HCO foi adsorvida primeiro, enquanto s-H <sub>2</sub> CO indica que a molécula H <sub>2</sub> CO foi a primeira a ser adsorvida. . . . .	59
Tabela 2	– Influência da diminuição da barreira energética (EB) do estado de transição pelo gelo. Reação do tipo ER iniciada com as moléculas H <sub>2</sub> CO ou HCO adsorvidas na superfície (s). . . . .	63
Tabela 3	– Redução média relativa a fase gasosa em comparação a cada estado estacionário da formação do glicolaldeído. . . . .	79
Tabela 4	– Redução média relativa a fase gasosa em comparação a cada estado estacionário da formação do MF. . . . .	80
Tabela 5	– Energia de adsorção de estados estacionários de formação do metil formato na superfície do <i>cluster</i> de forsterita. . . . .	87
Tabela 6	– Redução da energia relativa à fase gasosa em comparação a cada estado estacionário da formação do metil formato na superfície da forsterita. . . . .	89
Tabela 7	– Energia DFT, Coupled Cluster e de ponto zero para cada estrutura. Valores de energia relativa ao reagente, exceto ZPE que está em termos de energia total. Todas os valores estão em $\text{kJ mol}^{-1}$ . . . . .	112
Tabela 8	– Energia DFT, Coupled Cluster e de ponto zero para cada estrutura. Valores de energia relativa ao reagente, exceto ZPE que está em termos de energia total. Todas os valores estão em $\text{kJ mol}^{-1}$ . . . . .	116
Tabela 9	– Energia DFT, Coupled Cluster e de ponto zero para cada estrutura. Valores de energia relativa ao reagente, exceto ZPE que está em termos de energia total. Todas os valores estão em $\text{kJ mol}^{-1}$ . . . . .	119

---

# Lista de abreviaturas e siglas

ISM	Meio interestelar
COM	Moléculas orgânicas complexas
GA	Molécula de Glicolaldeído
MF	Molécula de Metil Formato
AA	Molécula de Ácido Acético
UV	Radiação ultra-violeta
DFT	Teoria do funcional da densidade
SgrB2(N)	Região de formação de estrelas no complexo de nuvens moleculares gigantes de Sagitários B2
HF	Método Hartree-Fock
MP2	Método perturbativo de segunda ordem de Moller-Plesset
CCSD(T)	Método <i>Coupled Cluster</i> com excitações simples, duplas e triplas sendo a última por método perturbativo.
CC	<i>Coupled Cluster</i>
DLPNO	<i>Domain Based Local Pair Natural Orbital</i>
GGA	Aproximação do gradiente generalizado
PBE	Funcional de troca e correlação eletrônica de Perdew-Burke-Ernzerhof
PW91	Funcional de correlação correlação eletrônica de Perdew-Wang
BLYP	Funcional de correlação correlação eletrônica de Becke-Lee-Yang-Parr
B3LYP	Funcional híbrido de correlação correlação eletrônica de Becke, <i>3-parameter</i> ,Lee-Yang-Parr
HSE	Funcional híbrido de correlação correlação eletrônica de Heyd-Scuseria-Ernzerhof
PBE0	Funcional híbrido de correlação correlação eletrônica de Perdew-Burke-Ernzerhof

M06-2x	Funcional global híbrido Meta-GGA de correlação eletrônica da Família Minnesota 06
TPSS	Funcional global híbrido Meta-GGA de correlação eletrônica de Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria
PES	Superfície de energia potencial
ZPE	Energia de ponto zero
KS	Kohn-Sham
HK	Hohenberg-Kohn
aug-cc-pVQZ	Conjunto de base de Dunning quadruplo zeta aumentada
def2-TZVP	Conjunto de base de Karlsruhe triplo zeta
F12	Cálculos com aproximação de Correlação explícita
RI	Cálculos com a aproximação de Resolução de identidade
NEB	Método <i>Nudget Elastic Band</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
Ry	Unidade Rydberg
ER	mecanismo de reação química em superfície Eley-Rideal
LH	mecanismo de reação química em superfície Langmuir-Hinshelwood
TS	Estado de transição
I	Molécula intermediária
PI	Molécula produto intermediária
IRC	Método da coordenada intrínseca de reação
QE	Pacote de programas Quantum Espresso
CDD	<i>Charge Density Difference</i>
PDOS	<i>Projected Density of States</i>
SOMO	<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>CONTEXTO CIENTÍFICO</b>	<b>24</b>
<b>2.1</b>	<b>Meio Interestelar e Ciclo Estelar</b>	<b>24</b>
2.1.1	Gelo Interestelar	27
<b>2.2</b>	<b>Moléculas Orgânicas Complexas</b>	<b>29</b>
2.2.1	Mecanismos de Reação em Superfície	32
<b>2.3</b>	<b>Química Computacional</b>	<b>33</b>
2.3.1	Teoria do Funcional da Densidade	36
2.3.1.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	36
2.3.1.2	Equações de Kohn-Sham	37
2.3.1.3	Funcionais de Troca e Correlação	41
<b>3</b>	<b>FORMAÇÃO DO GLICOLALDEÍDO EM FASE GASOSA</b>	<b>43</b>
<b>3.1</b>	<b>Metodologia</b>	<b>43</b>
<b>3.2</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>44</b>
3.2.1	Rota de formação $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCO}\cdot + \text{H}$	44
3.2.2	Rota de formação $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$	50
3.2.3	Rota de formação $\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	52
<b>3.3</b>	<b>Implicações Astroquímicas</b>	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>FORMAÇÃO DO GLICOLALDEÍDO EM GELO AMORFO INTERESTELAR SOB CONDIÇÕES PERIÓDICAS DE CONTORNO</b>	<b>54</b>
<b>4.1</b>	<b>Metodologia</b>	<b>54</b>
4.1.1	Construção da Célula Unitária Amorfa	54
4.1.2	Construção da Superfície de Gelo Amorfo e Protocolo de Cálculo	56
<b>4.2</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>58</b>
4.2.1	Energia de Adsorção	58
4.2.2	Mecanismo de Formação no Gelo e sua Influência	61
4.2.3	Pós-Processamento	65
4.2.3.1	Diferença de Densidade de Carga	65
4.2.3.2	Polarização de Spin	68
<b>4.3</b>	<b>Implicações Astroquímicas</b>	<b>69</b>

<b>5</b>	<b>FORMAÇÃO DO METIL FORMATO E GLICOLALDEÍDO EM CLUSTERS DE GELO INTERESTELAR</b>	<b>71</b>
<b>5.1</b>	<b>Metodologia</b>	<b>71</b>
5.1.1	Modelo de Gelo Amorfo	71
5.1.2	Protocolo Computacional	73
<b>5.2</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>74</b>
5.2.1	Energia de Adsorção	74
5.2.2	Mecanismo de Formação no Gelo e sua Influência	78
5.2.2.1	Caminho de Formação do Glicolaldeído	78
5.2.2.2	Caminho de Formação do Metil Formato	80
5.2.3	Orbitais Moleculares	81
<b>5.3</b>	<b>Implicações Astroquímicas</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>FORMAÇÃO DO METIL FORMATO NA SUPERFÍCIE DA FORSTERITA</b>	<b>85</b>
<b>6.1</b>	<b>Metodologia</b>	<b>85</b>
6.1.1	Modelo de Grão de Poeira ISM	85
6.1.2	Modelo de <i>cluster</i> molecular	85
6.1.3	Protocolo Computacional	86
6.1.3.1	Modelo molecular	86
6.1.3.2	Modelo periódico	86
<b>6.2</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>87</b>
6.2.1	Energia de Adsorção	87
6.2.2	Energia De Formação e a Influência da Superfície	88
6.2.3	Pós-Processamento	90
6.2.3.1	Orbitais Moleculares	90
6.2.3.2	Bandas e PDOS	91
<b>6.3</b>	<b>Implicações Astroquímicas</b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>94</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>96</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>111</b>
	<b>APÊNDICE A – ESTADOS ESTACIONÁRIOS</b>	<b>112</b>
<b>A.1</b>	<b>Rota de formação <math>H_2CO + HCO + H</math></b>	<b>112</b>
<b>A.2</b>	<b>Rota de formação <math>H_2CO+H_2CO</math></b>	<b>116</b>
<b>A.3</b>	<b>Rota de formação <math>O_2+C_2H_4</math></b>	<b>119</b>

<b>APÊNDICE B – PROGRAMA PARA GERAR ORIENTAÇÕES ALE- ATÓRIAS DE MOLÉCULAS . . . . .</b>	<b>122</b>
<b>APÊNDICE C – ANÁLISE DOS FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO PARA REPRODUÇÃO CORRETA DO TS1 . . . . .</b>	<b>126</b>
<b>APÊNDICE D – SUPERFÍCIES DE GELO UTILIZADAS NOS CÁL- CULOS EM CONDIÇÕES PERIÓDICAS . . . . .</b>	<b>129</b>
<b>APÊNDICE E – MODELOS DE CLUSTERS DE GELO . . . . .</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICE F – VALORES DE ZPE, GIBBS E DIAGNOSTICO T1 PARA OS CLUSTERS DE GELO ADSORVIDOS .</b>	<b>149</b>
<b>APÊNDICE G – ARTIGO PUBLICADO . . . . .</b>	<b>152</b>

---

# CAPÍTULO 1

---

## Introdução

Até meados do século XX acreditava-se que a formação de moléculas neutras e estáveis no meio interestelar era impossível devido às condições extremas de temperatura, pressão e radiação ionizante. Essas condições, resultavam em uma cinética química extremamente lenta e improvável. No entanto, a descoberta de regiões com condições mais favoráveis, como as nebulosas densas ou nuvens moleculares, resultou na detecção de muitas moléculas estáveis no espaço. Essas regiões são compostas de gás e poeira aglomerados, tornando-as ideais para a formação de moléculas complexas.<sup>1-4</sup>

As nuvens moleculares são compostas de gás e poeira estelar, incluindo grãos refratários, como silicatos e carbonáceos, que podem estar cobertos de gelo. Os grãos de tamanho abaixo da escala dos micrômetros, ao se espalharem pela nuvem, têm a capacidade de bloquear a radiação ionizante proveniente do espaço, criando um escudo que ajuda a conservar as moléculas e elementos ali presentes em seu estado fundamental eletrônico. Isso proporciona reações químicas e formação de moléculas estáveis e neutras. Além disso, a presença de material sólido desempenha um papel de suporte para formação de moléculas mais complexas que não seriam possíveis apenas em fase gasosa.<sup>5-7</sup>

Após o crescente número de detecção de moléculas nas nuvens moleculares, a astroquímica surge como um ramo recente da ciência. Graças aos avanços tecnológicos dos últimos 30 anos, mais de 245 moléculas já foram detectadas no meio interestelar ou em discos circunstelares. A astroquímica busca compreender os processos de formação e destruição dessas moléculas, estudando assim sua reatividade. Embora, ainda existam muitas perguntas a serem respondidas, o entendimento sobre como as moléculas se formam em diferentes ambientes no meio interestelar tem crescido, bem como nosso entendimento da evolução da química no meio interestelar.<sup>2,4,8</sup>

Entre as moléculas detectadas, existe um grupo conhecido como moléculas orgânicas complexas (COM, do inglês *Complex Organic Molecules*). Elas ocupam a lacuna entre as moléculas simples e as moléculas com importância biológica, como aminoácidos. Inicialmente, COMs foram detectados em *Hot Cores* e objetos estelares jovens (YSO, do inglês *Young Stellar Object*), levando à crença inicial de que esses compostos se formavam exclusivamente em regiões quentes de formação estelar. No entanto, nas últimas décadas, houve uma mudança nessa compreensão, à medida que COMs foram identificadas em uma ampla gama de objetos interestelares. Atualmente, existe um considerável interesse direcionado para compreender a química envolvida na formação e destruição dessas espécies.<sup>9-11</sup> Fazem parte deste grupo o

metanal ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), 2-hidroxi-etanal ( $\text{CH}_2\text{OHCHO}$ ), metanoato de metila ( $\text{HCOOCH}_3$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), ácido metanoico ( $\text{HCOOH}$ ), dimetil éter ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ), entre outras moléculas.<sup>12–14</sup>

As COMs têm se destacado devido ao seu potencial para contribuir para a química pré-biótica. Por meio de hidrogenações e outros processos ainda não completamente compreendidos, essas substâncias podem desencadear a formação de compostos orgânicos mais complexos, como a síntese de aminoácidos, açúcares e outras moléculas essenciais, para o surgimento da vida.<sup>15–19</sup>

Para fins de melhor entendimento, a partir deste momento, iremos nos referir à molécula de 2-hidroxi-etanal em sua tradução literal do nome em inglês, que é amplamente conhecida na astroquímica e em artigos científicos como glicolaldeído. O mesmo será feito para o metanoato de metila, que será chamado de metil formato. Ambos representados na Figura 1.

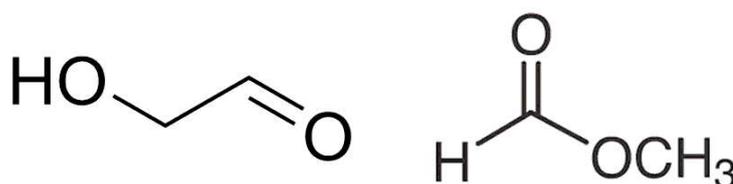


Figura 1 – Representação molecular do 2-hidroxi-etanal (glicolaldeído) e metanoato de metila (metil formato), respectivamente.

O glicolaldeído foi inicialmente identificado no espaço dentro de nuvens moleculares localizadas em Sagitário B2(N).<sup>20</sup> Posteriormente, sua presença foi documentada em diversas regiões, incluindo o sistema protoestelar binário IRAS 16293-2422,<sup>21</sup> o *hot core* G31.41+0.31,<sup>22</sup> múltiplas fontes dentro da nuvem molecular Perseus,<sup>23</sup> a protoestrela do tipo solar NGC 1333 IRAS2A<sup>24</sup> e a região de choque L1157-B1.<sup>25</sup> Além disso, o glicolaldeído foi observado em cometas como Lovejoy e 67P/Churyumov–Gerasimenko.<sup>26,27</sup> Esses exemplos destacam a ampla distribuição da molécula de glicolaldeído no ambiente interestelar.

O glicolaldeído é o açúcar mais simples, conhecido na astroquímica pelo seu grande potencial como precursor de açúcares mais complexos como ribose, ligada ao surgimento do RNA e origem da vida.<sup>28</sup> Tal relação já foi mostrada tanto por meio de cálculos teóricos,<sup>22,29–31</sup> quanto por experimentos em laboratório.<sup>32–34</sup> Segundo o trabalho de Zellner, McCaffrey e Butler<sup>35</sup> a molécula de glicolaldeído, no interior de um cometa, pode suportar as altas condições de temperatura e pressão na colisão com planetas jovens, fornecendo os ingredientes para o começo de vida orgânica no planeta, através de reação de formose (formação de ribose)<sup>36,37</sup> e síntese de aminoácido de Strecker.<sup>38</sup> A sua presença é, portanto, relacionada como um indicador de que processos que levam à moléculas biologicamente relevantes estão ocorrendo, porém seu mecanismo de formação no meio interestelar ainda não está claro.<sup>21,39</sup>

A molécula de ribose e outras aldoses já foram identificadas de forma conclusiva em amostras de três meteoritos primitivos diferentes, o que é indicado como resultados de reações de formose por meio de aldeídos ali presentes.<sup>40</sup> É especulado que o formaldeído (metanal) seja

o precursor natural do glicolaldeído, uma vez que ele é o aldeído mais abundante e simples no meio interestelar (ISM, do inglês *Interstellar Medium*).<sup>35,40</sup>

Metil Formato (MF), Glicolaldeído (GA) e Ácido Acético (AA) são isômeros estruturais que se espera terem rotas de formação a baixas temperaturas no meio interestelar. Modelos teóricos indicam que o AA possui um processo de formação químico diferente, com reações radicalares em superfície de gelo entre OH e CH<sub>3</sub>CO, devido ao seu comportamento químico distinto quando comparado ao GA e MF. Os dois últimos são esperados seguirem uma rota de formação semelhante, especialmente em regiões mais frias do ISM.<sup>41</sup>

O metil formato tem se destacado como um indicador de seus isômeros, o glicolaldeído e o ácido acético. Essa associação é devida à detecção do metil formato em maiores concentrações em conjunto com seus isômeros, sugerindo que seu mecanismo de formação é semelhante e concorre com o processo de formação do glicolaldeído.<sup>34,42</sup> Neste contexto ele já foi detectado em diversas regiões como nuvens moleculares, regiões de formação estelar e em cometas com considerável abundância.<sup>34,42-44</sup>

Esses três isômeros já foram detectados em diversos ambientes com concentrações distintas; contudo, as concentrações tendem a ser maiores para o MF, seguido do GA. Como pode ser visto na observação do sistema binário IRAS 16293B, detectou-se a seguinte razão molecular de 93:12:1 para MF:GA:AA, enquanto na nuvem molecular Sagitário B2(N2) foi obtido 60:7:1.<sup>5,45,46</sup> Alguns modelos teóricos resultam em razões de 33:16:1 a 27:7:1. No entanto, essas abundâncias não podem ser atingidas com reações puramente em fase gasosa, mesmo em temperaturas mais elevadas do ISM. O trabalho de El-Abd et al.<sup>42</sup> também apontou que a razão entre as espécies MF e GA nem sempre é alta, e em algumas regiões do ISM, as medidas podem ser pequenas, mesmo em regiões com características semelhantes, destacando assim que outras reações podem estar presentes, juntamente com fatores desconhecidos que influenciam as abundâncias detectadas.<sup>42,47</sup>

Quando consultamos as duas grandes bases de dados da astroquímica, KIDA<sup>48</sup> e UMIST,<sup>49</sup> encontramos apenas resultados sobre a formação e destruição do metil formato, com a descrição de nove rotas de destruição envolvendo fotólise e interação com radicais, enquanto para a formação, existe apenas uma rota descrita envolvendo as moléculas de HCO e CH<sub>3</sub>O em superfície de grãos. Isso mostra que, apesar do grande interesse que o glicolaldeído e o metil formato despertam na astroquímica, ainda há muito trabalho a ser feito para desvendar seus mecanismos de formação.

No trabalho de Skouteris et al.<sup>50</sup>, foi proposta a árvore genealógica do etanol para o ISM. Nesse conjunto de reações, a molécula de etanol na presença de oxigênio atômico, pode passar por uma série de decomposições que levam à formação do glicolaldeído em fase gasosa. O mesmo trabalho também propôs que a reação entre formaldeído e formaldeído protonado poderia resultar na formação do GA. No entanto, o principal problema dessas rotas de formação são as barreiras energéticas muito elevadas para o ISM e a quantidade considerável de etapas

necessárias para a formação do GA, o que torna inviável a sua formação na fase gasosa.<sup>18,50</sup>

Em trabalhos teóricos sobre a formação do glicolaldeído, Woods et al.<sup>39</sup> 2012, 2013<sup>28</sup> apontam que sua formação em fase gasosa pode ser obtida por reação direta de moléculas de formaldeído. Contudo, evidências experimentais mostram que a barreira energética em fase gasosa seria muito alta, a ponto de invalidar a reação no ISM. Jalbout et al.<sup>51</sup> encontraram o mesmo problema em seu trabalho, com barreiras bastante elevadas, mesmo com espécies carregadas.

Desse modo, é indicado que a formação da molécula de GA não seja favorável em fase gasosa, e o mesmo pode ser esperado para seu isômero MF. Uma rota de formação mais viável, assim como para outras COMs, seria através de uma rota de formação na superfície de grãos em baixas temperaturas, principalmente em gelo de água amorfo. Além disso, seria necessária uma via não térmica para desorção e retorno dessas moléculas à fase gasosa.<sup>52-54</sup>

Nas baixas temperaturas das nuvens moleculares, moléculas em fase gasosa gradualmente se acumulam como mantos de gelo nas superfícies dos grãos de poeira estelar através de processos de deposição molecular.<sup>55,56</sup> Esse acúmulo resulta na formação de superfícies de gelo porosas e amorfas.<sup>6,57,58</sup> Essas superfícies podem servir como suporte e ponto de encontro para outras moléculas próximas, facilitando a reatividade que, de outra forma, seria impossível de alcançar em fase gasosa, devido a baixíssima densidade do meio.<sup>52</sup> A interação com o gelo pode levar a mudanças do perfil energético da reação química quando comparada a fase gasosa, principalmente na estabilização do estado de transição. As superfícies de gelo também desempenham um papel na conservação de um produto resultante de uma reação altamente exotérmica, absorvendo o excesso de energia vibracional e evitando sua subsequente decomposição.<sup>59</sup>

Para os estudos experimentais, existem uma série de dificuldades para simular os ambientes extremos do ISM, com temperaturas em torno de 10 K nas nuvens frias e com pressões tão baixas que passa a ser utilizado a medida de partículas por centímetro cúbico.<sup>7,60</sup> Assim, a utilização de modelos computacionais para a astroquímica é uma forma mais viável de pesquisa, principalmente para o estudo de rotas de formação e reatividade química. Neste contexto, existem diversos modelos utilizados de clusters de gelo amorfo e de gelo astroquímico em condições periódicas de contorno. A existência de modelos já consolidados que refletem bem a porosidade e a amorficidade do sistema real garante que, em alguns casos, os cálculos sejam tão precisos quanto os modelos experimentais.<sup>52-54,61,62</sup>

Assim, os estudos recentes indicam que as vias de formação do glicolaldeído e metil formato devem estar associadas a mecanismos na interface sólido-gás em grãos de gelo amorfo, por meio de reações envolvendo moléculas como HCO, H<sub>2</sub>CO e H<sub>3</sub>CO, que são produtos resultantes da hidrogenação da molécula de CO no meio interestelar.<sup>41,63-65</sup> Modelos teóricos apontam que a química de superfície leva a uma maior produção de metil formato devido à sua menor energia de adsorção em comparação com o glicolaldeído. Isso facilita sua desorção dos grãos e mantém a molécula protegida contra mecanismos de destruição. Um mecanismo

proposto para a destruição do glicolaldeído sugere que ele permaneça ligado à superfície por um período mais longo, aumentando as chances de encontrar com outros radicais presentes na superfície.<sup>41,50</sup>

Nos últimos anos, pesquisas que utilizam o mecanismo de reações de Langmuir-Hinshelwood não difusas em superfícies de grãos têm sido incorporadas com sucesso nos modelos cinéticos para replicar melhor as razões moleculares observadas no ISM.<sup>41</sup> O processo não difuso de formação de COMs, pode ser definido quando radicais são gerados em proximidade aos reagentes ou por mecanismos que são desde de deposição local ou até por fotólise. Isso permite reações rápidas, reduzindo a necessidade de temperaturas mais elevadas para iniciar a difusão.<sup>41,66,67</sup>

Em outro estudo, Simons, Lamberts e Cuppen<sup>64</sup> propuseram que o melhor caminho para a formação de GA, MF e outros COMs envolve reações de radicais na superfície do gelo. Seu trabalho concluiu que o CO presente no ISM leva à produção do radical HCO, que pode reagir com outro radical HCO, levando à formação de MF em baixas concentrações ou GA após sucessivas hidrogenações. Além disso, o formaldeído com suas espécies protonadas pode predominantemente levar à produção de metanol em relação a outros COMs.<sup>64,68</sup>

Como pode ser observado, a rota de formação do glicolaldeído e seus isômeros ainda é um tópico amplamente debatido. No entanto, muitos trabalhos concordam que a molécula de formaldeído e seus derivados desempenham um papel crucial em uma rota de formação bem-sucedida. Portanto, este estudo propõe a criação de uma nova rota de formação para o GA e o MF, utilizando o formaldeído em sua forma neutra, em conjunto com seu radical HCO, e envolvendo reações de hidrogenação sob a matriz de gelo amorfo interestelar. Acreditamos que este modelo seja simples, eficaz e esteja alinhado com as informações mais recentes sobre a formação de COMs. Por fim, ao adicionar uma visão mais completa à discussão sobre como o glicolaldeído pode se formar no espaço, contribuimos para uma compreensão mais profunda de como moléculas mais complexas podem surgir.

---

## CAPÍTULO 2

---

# Contexto Científico

### 2.1 Meio Interestelar e Ciclo Estelar

A matéria no universo se apresenta de diferentes formas em diversos momentos da evolução cosmológica. Portanto, para entender melhor como as moléculas se formam no espaço, é necessário primeiro compreender em qual meio elas estão.<sup>69</sup>

O meio interestelar caracteriza a região que fica entre os sistemas solares dentro de uma galáxia. O ISM desempenha um papel importante no desenvolvimento do ciclo de vida estelar e, conseqüentemente, na formação das moléculas presentes no espaço.<sup>4,70</sup>

Inicialmente, um sistema solar estável interage fracamente com o ISM. Dependendo do fluxo do vento solar, cada estrela empurra uma certa quantidade de matéria sua e dos corpos celestes presentes para além da heliosfera, misturando-se com o meio circunestelar e interestelar. Com o fim da vida de uma estrela, ela pode ejetar mais material para o espaço, formando nebulosas, ou pode explodir em uma supernova ou nova, espalhando uma grande quantidade de matéria no meio interestelar. Apesar de nenhuma molécula ser formada nesse estágio, ele é importante por levar à formação de elementos químicos mais pesados, como enxofre e fósforo, por meio da nucleossíntese.<sup>4,71-73</sup>

A matéria espalhada forma nuvens difusas pelo meio interestelar, onde ocorre a formação de novas moléculas simples e grãos de poeira de diferentes tipos, dependendo da composição do meio, que pode ser mais rico em carbono ou oxigênio. No entanto, a matéria presente nesse ambiente pode ser constantemente destruída, seja por ondas de choque resultantes de explosões estelares, seja por fotodesintegração.<sup>4,74,75</sup>

Muitas moléculas não sobrevivem em regiões difusas do ISM, com exceção dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH do inglês, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*). Tais moléculas são resilientes o suficiente para resistir à destruição fotolítica, e assim podem ser detectadas em regiões de estrelas mortas. O restante do material molecular pode ser encontrado apenas dentro de grãos de silicato e carbonáceo.<sup>4,76,77</sup>

O próximo passo na evolução cosmológica das nuvens difusas do meio interestelar é a aglutinação de determinadas regiões, resultando na formação de nuvens densas. Nessas regiões, ocorre uma maior concentração de matéria, especialmente de grãos de poeira estelar. Como consequência, isso leva a um bloqueio óptico do interior das nuvens, protegendo-as da radiação externa que, de outra forma, destruiria a maior parte das moléculas presentes.<sup>4,70</sup>

Devido ao bloqueio da radiação externa, as nuvens densas do ISM, também conhecidas como nuvens moleculares, possuem uma temperatura muito baixa, por volta de 10 a 20 K. Com isso, a maioria dos processos químicos são de reações simples e sem barreira energética de moléculas neutras em fase gasosa. Muitas espécies químicas condensam na forma de gelo na superfície dos grãos de poeira estelar e nesses grãos podem acontecer reações químicas em sua superfície gerando moléculas orgânicas mais complexas, as quais, por diferentes razões, só ocorrem nessa interface sólido-gás. Dependendo das energias de adsorção e da energia liberada no processo de reação química, tais moléculas podem permanecer na superfície do gelo ou grão e sofrer encapsulamento devido a condensação de outras moléculas principalmente de água.<sup>4,70,78-80</sup>

Apesar de a maior parte da radiação ser bloqueada nas nuvens densas do ISM, alguns tipos de radiação tem maior capacidade de penetração, o que favorece a formação de moléculas mais complexas por reações entre íons e radicais. Esses processos ocorrem nas periferias das nuvens moleculares e também em estágios de evolução planetária onde já se deu início da formação de uma nova estrela.<sup>4,81-83</sup>

No ciclo de evolução estelar, estas nuvens difusas e densas continuam a se aglutinar, eventualmente se tornando quentes e densas o suficiente para dar início a reações de fusão do deutério e, assim, o início de uma protoestrela envolvida por uma nuvem de gás e poeira. Com o passar do tempo, forma-se um disco circumestelar de acreção e jatos perpendiculares de ejeção de matéria e radiação (objetos Herbig-Haro).<sup>84</sup> Moléculas próximas à protoestrela são sublimadas dos mantos de gelo, o que leva a outras reações em fase gasosa que exigem temperaturas mais elevadas para ocorrerem. As moléculas que sobrevivem podem viajar para fora do sistema recém-formado ou permanecer nele, dentro de asteroides resultantes de outros processos de agregação de matéria. Esses asteroides, por fim, podem colidir com planetas, entregando assim as moléculas formadas no meio interestelar, como pode ser visto esquematizado na Figura 2.<sup>35,80,85-87</sup>

Resumidamente, esse é o ciclo de formação e destruição de sistemas solares que constantemente recicla matéria com o meio interestelar, e possivelmente desempenha um papel importante no processo de formação da vida, como a que encontramos em nosso planeta. A Figura 3 ilustra o ciclo estelar completo descrito nesta seção.<sup>87</sup>

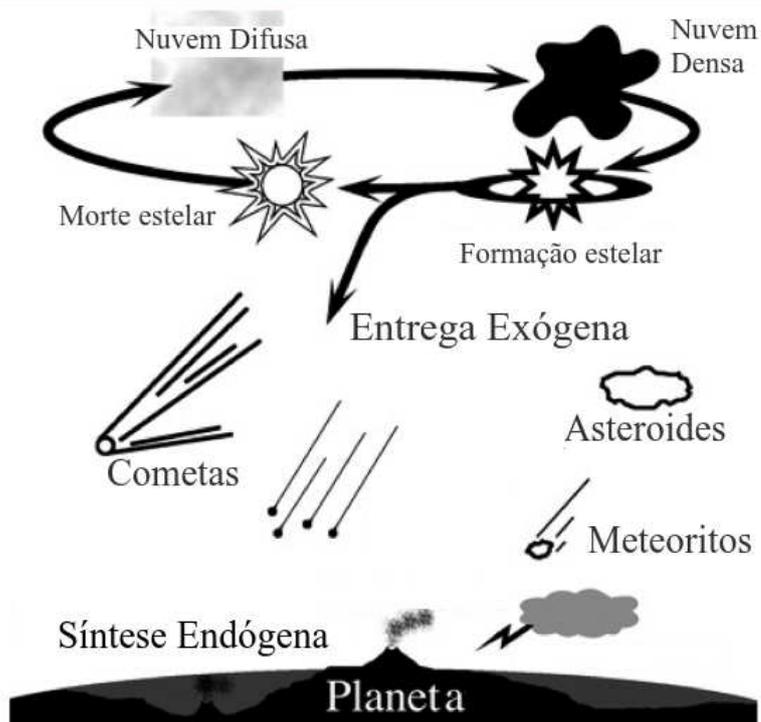


Figura 2 – Esquema da formação de moléculas no ISM até a sua entrega em planetas. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2020, 120, 4616-4659. Copyright 2023, American Chemical Society.

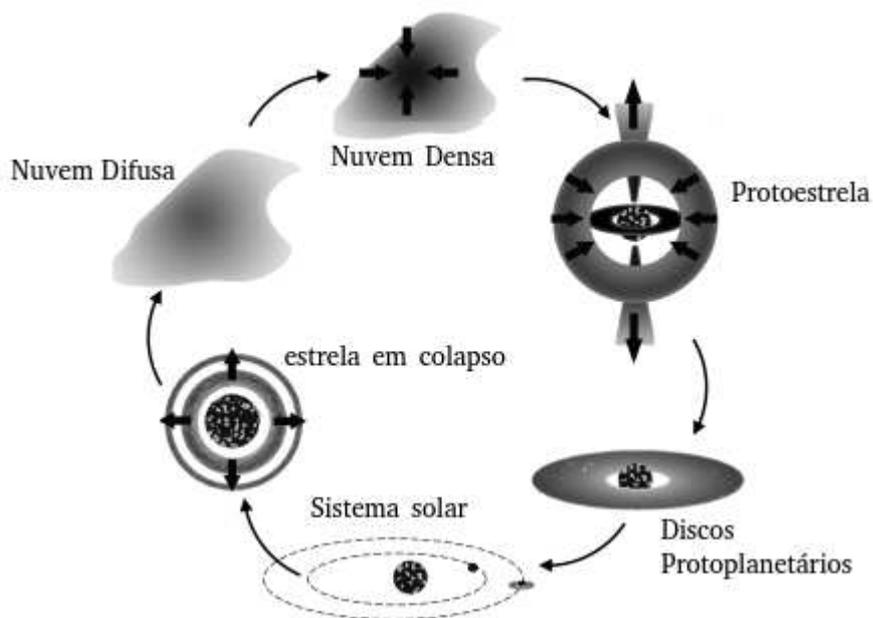


Figura 3 – Representação resumida do ciclo de formação e destruição de sistemas solares. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2016, 116, 9631-9663. Copyright 2021, American Chemical Society.

### 2.1.1 Gelo Interestelar

O gelo no meio interestelar se forma através da condensação dos átomos e moléculas presentes no meio devido às temperaturas extremamente baixas das nuvens moleculares. Inicialmente, a condensação ocorre apenas das moléculas em fase gasosa, quando as temperaturas caem o suficiente para permitir que essas moléculas se agrupem e formem gelo. Os átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio adsorvem na superfície dos grãos de poeira estelar e, por meio de sucessivas reações de hidrogenação, formam moléculas de água, metano e amônia. Por consequência da abundância dos elementos hidrogênio, oxigênio e carbono no ISM, a maior parte do gelo formado é predominantemente constituído por água e óxidos de carbono.<sup>4,87-89</sup>

Com a superfície do gelo formada, é possível que as reações químicas na superfície continuem acontecendo, culminando na formação de moléculas mais complexas, como formaldeído e metanol. A partir dessas moléculas, especula-se que compostos ainda mais complexos, como glicolaldeído, formamida e até mesmo aminoácidos mais simples, possam ser sintetizados.<sup>28,39,87</sup>

Observações têm revelado a existência de duas fases distintas no gelo interestelar: uma fase interna, rica em água, e uma fase externa, rica em monóxido de carbono. Acredita-se que a formação da primeira fase seja dominada pelas reações de hidrogenação, enquanto a formação da segunda fase ocorre em estágios mais avançados de desenvolvimento, com uma predominância de moléculas de monóxido de carbono. A distribuição desses componentes do gelo interestelar é ilustrada na Figura 4.<sup>6,87,90-93</sup>

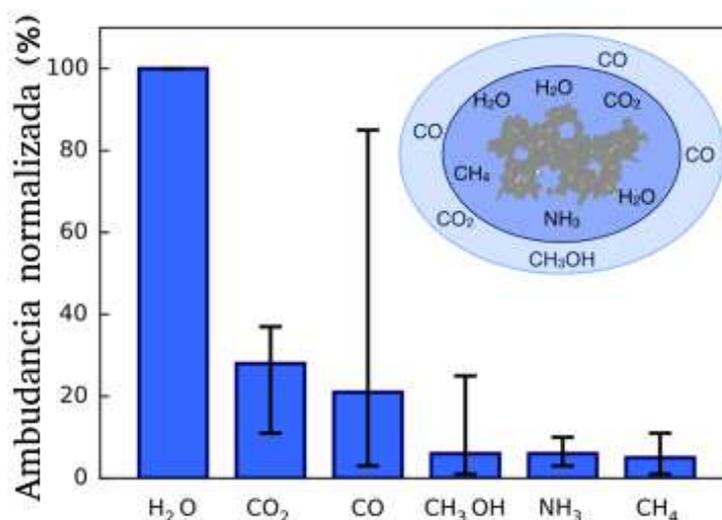


Figura 4 – Composição média do gelo ISM com barras indicando as abundâncias máximas e mínimas já detectadas. Valores normalizados em relação a água. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2016, 116, 9631-9663. Copyright 2021, American Chemical Society.

A água assume diversas formas cristalinas possíveis em sua fase sólida, as quais dependem das condições de temperatura e pressão do meio. No meio interestelar, a água adota uma forma metaestável amorfa, que pode ser mais ou menos densa em relação a densidade padrão da água líquida. Experimentos indicam que o gelo amorfo mais denso é formado a temperaturas de deposição inferiores a 40 K, apresentando uma densidade de  $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ , podendo variar localmente devido à porosidade do gelo. Por outro lado, o gelo amorfo menos denso se forma em temperaturas superiores a 40 K e inferiores a 100 K, com uma densidade média de  $0,94 \text{ g cm}^{-3}$ , também podendo variar em função de porosidades na estrutura. Acima de 100 K, ocorre a formação de gelo cristalino cúbico.<sup>6,94-97</sup>

Acima de 100K, em nuvens difusas, pode ocorrer a sublimação do gelo devido sua proximidade com a estrela mais próxima. Caso o gelo esteja em uma região mais exposta da nebulosa ou em região de acreção, o vento solar da estrela, associado ao aumento da temperatura, poderá dessorver as moléculas de gelo para a fase gasosa. Dessa forma, a superfície do grão de poeira estelar, que pode ser composto por um silicato, será exposta dando origem a reações em sua superfície que não seriam possíveis no gelo, devido à natureza diferente de seus átomos. A sublimação do gelo também é importante para expor moléculas ali encapsuladas ou devolvê-las para a fase gasosa.<sup>98-101</sup>

As etapas da química de superfície (difusão, reação e dessorção) dependem totalmente das condições topológicas e morfológicas da superfície do gelo amorfo. Estudos já apontaram que as médias das energias de adsorção são maiores em gelos amorfos do que em gelos cristalinos, o que mostra a importância da utilização de gelos amorfos para uma descrição correta de reações químicas no meio interestelar.<sup>6, 102, 103</sup>

Além disso, o gelo interestelar desempenha um papel fundamental no surgimento e na preservação de moléculas orgânicas complexas no ISM. Ele está presente não apenas em nuvens densas, mas também em regiões mais frias, como o envelope protoestelar, e nas proximidades de planetas em formação e já formados, nos discos planetários. Assim, o gelo permeia praticamente todas as etapas da evolução estelar, desempenhando um papel crucial na química de formação e conservação de compostos orgânicos no universo.<sup>87</sup>

## 2.2 Moléculas Orgânicas Complexas

As moléculas orgânicas representam uma importante classe de moléculas encontradas no espaço interestelar. Tal classe de moléculas é comumente referida como COM ou iCOM (*interstellar Complex Organic Molecules*). Recentemente, esta classe de moléculas vem ganhando interesse da comunidade científica, devido o seu grande potencial para gerar moléculas base para a formação de vida.<sup>14, 104</sup>

As COMs foram inicialmente descobertas em regiões de formação de estrelas massivas, na qual foi detectado álcool metílico no espectro rotacional (micro-ondas) do centro da galáxia na região de Sagitário A em 1970. Desde então, outras moléculas, já foram observadas nestas regiões, tais como cianeto de metila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), metilacetileno ( $\text{CH}_3\text{CCH}$ ), metanoato de metila ( $\text{HCOOCH}_3$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), entre outras. Essas observações ocorreram em regiões quentes, próximas a protoestrelas, das quais o gelo presente já foi sublimado e as moléculas se encontram em estados excitados, com temperaturas em torno dos 150 K.<sup>87, 105–107</sup>

Como a presença de COMs foram inicialmente associada à região de formação de estrelas de alta massa, os primeiros modelos propostos de sua formação apontavam para reações químicas iônicas com processos de recombinação em fase gasosa que aconteceriam apenas em regiões quentes.<sup>108–110</sup> Porém, estudos posteriores revelaram que esse caminho de formação não seria viável, devido ao baixo rendimento das reações químicas nessas condições e à tendência de dissociação molecular em fragmentos, ao invés de reações de recombinação para geração de moléculas mais complexas como inicialmente foi proposto.<sup>87</sup> Apesar do caminho em fase gasosa de moléculas provenientes da sublimação do gelo tenha seu papel para a formação de COMs, esta rota de formação não é mais considerada o principal caminho de reação para tais moléculas.<sup>111–113</sup>

Considerando as informações atuais sobre a formação das COMs, sugere-se que o modelo mais adequado envolva reações químicas na superfície de grãos de gelo no meio interestelar.<sup>114</sup> Modelos recentes sugerem que essas reações de formação são desencadeadas por processos fotoquímicos, nas quais a radiação proveniente de raios cósmicos (núcleos atômicos de alta energia) e elétrons incidem nos mantos de gelo, produzindo fótons secundários no comprimento de onda da radiação ultravioleta (UV).<sup>87</sup> Embora a maior parcela da radiação externa seja bloqueada nas nuvens moleculares densas, a radiação UV tem considerável capacidade de penetração. Essa radiação, embora de baixa intensidade, é capaz de induzir a formação de radicais em pequenas moléculas orgânicas, desencadeando reações mais complexas que, anteriormente, não poderiam ocorrer devido às barreiras energéticas.<sup>4, 87, 115–117</sup>

Por consequência, a recombinação radicalar pode acontecer diversas vezes intercaladas com reações de hidrogenação. Essas reações acontecem sem barreiras energéticas ou com barreiras reduzidas em comparação a química neutra em fase gasosa. Esse ciclo de recombinação radicalar pode persistir até a formação e estabilização de moléculas maiores, ancoradas na

superfície do grão de gelo. Além disso, a interação do gelo do ISM com os raios cósmicos tem uma consequência adicional: o aumento da temperatura local do meio, devido à produção significativa de elétrons secundários. Esse aumento de temperatura resulta no aumento da mobilidade das moléculas radiculares em um curto período de tempo, permitindo que se difundam sobre a superfície do gelo amorfo e, assim, desencadeiem novas reações químicas. Essa dinâmica promove a formação de compostos mais complexos e contribui para a diversidade molecular encontrada no meio interestelar.<sup>14,87,113,116</sup>

Com o processo cosmológico de evolução da nuvem e formação de estrelas jovens nas proximidades, ocorre a evaporação do gelo, devolvendo as COMs para a fase gasosa. Isso explica a abundância dessas moléculas em objetos mais quentes do espaço interestelar, como discos protoestelares. Esse modelo de formação é ilustrado a nível molecular nas Figuras 5 e 6, que descrevem as etapas de formação astroquímica e as etapas químicas e físicas do processo no gelo interestelar, respectivamente.<sup>4,14,87</sup>

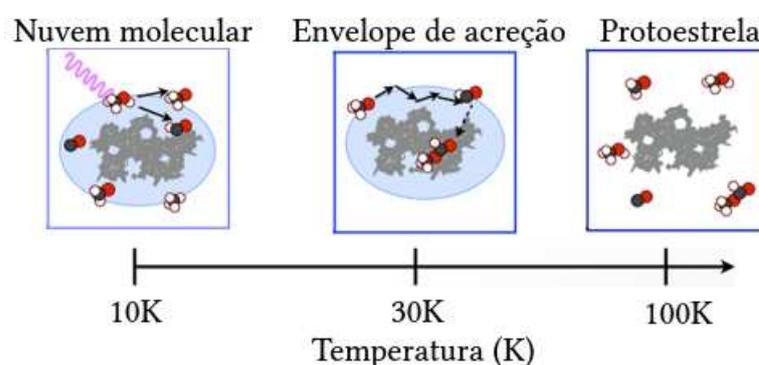


Figura 5 – Formação de COMs no ISM através de reações radiculares desencadeadas por fotoquímica em gelo. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2016, 116, 9631-9663. Copyright 2021, American Chemical Society.

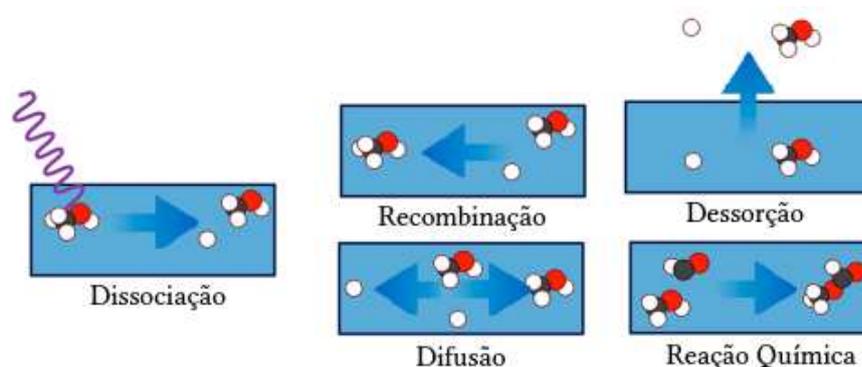


Figura 6 – Etapas de formação de COMs por fotoquímica no gelo ISM. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2016, 116, 9631-9663. Copyright 2021, American Chemical Society.

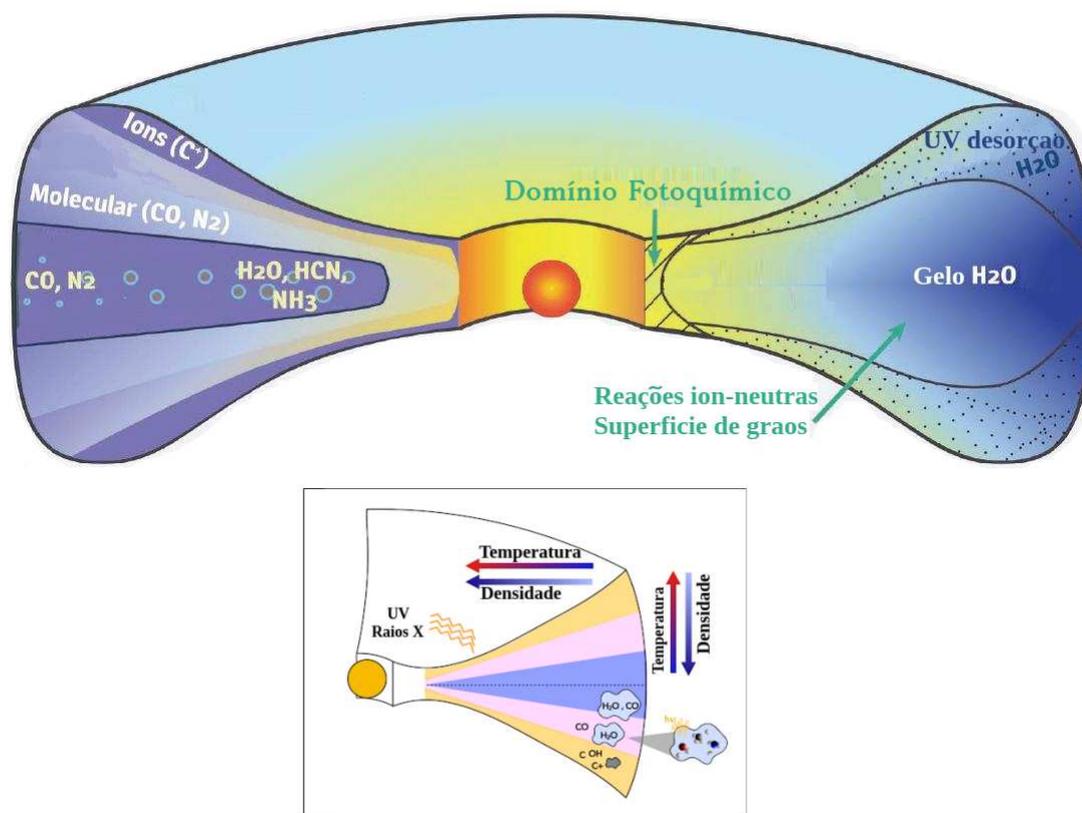


Figura 7 – Esquema das várias camadas de um disco circunestelar, com um Zoom abaixo. Figura adaptada Cleeves (2018)(NRAO/AUI/NSF).

Na Figura 7, temos esquematizadas todas as regiões de um disco circunestelar, nas quais é possível observar desde as regiões mais frias com formação de moléculas neutras até as partes com maior influência iônica. Como pode ser notado, essas regiões do ISM possuem um gradiente de temperatura e densidade de acordo com a proximidade da estrela ou a profundidade do disco de acreção. Assim, um disco de acreção pode conter todos os estágios evolucionários da formação molecular.<sup>118</sup>

Compreender a origem e distribuição das COMs desempenha um papel crucial em desvendar os mecanismos envolvidos na formação de compostos orgânicos fundamentais para o surgimento da vida. Embora haja interesse astroquímico, as rotas de formação das COM ainda são amplamente debatidas, uma vez que não é possível obter informações diretas sobre os caminhos de reação dessas moléculas.<sup>6,104,119</sup>

Os modelos astronômicos têm sido de grande ajuda, mas dependem de estimativas que muitas vezes apresentam incertezas críticas. Da mesma forma, os experimentos laboratoriais enfrentam dificuldades na simulação das condições físico-químicas extremas e composição dos grãos de gelo. Nesse sentido, a química computacional desempenha um papel complementar, preenchendo as lacunas deixadas pelos experimentos e observações astronômicas.

Neste contexto, uma abordagem combinada que integre observações astronômicas, experimentos laboratoriais e modelagem computacional é essencial para avançar em nosso entendimento das COMs e seus processos de formação. Somente por meio desse trabalho conjunto poderemos desvendar os segredos da química interestelar e o papel das COMs na origem da vida.

### 2.2.1 Mecanismos de Reação em Superfície

Como já mencionado, os modelos mais atuais de formação de COMs sugerem que a formação dessas moléculas se dê em uma superfície de gelo ou até mesmo do grão de poeira estelar. Para reproduzir computacionalmente as reações em superfície, existem mecanismos bem definidos de como a interação das moléculas podem acontecer.

Quando se trata de reações químicas nas superfícies do ISM, temos os seguintes principais mecanismos: Eley–Rideal (ER), que consiste em uma molécula adsorvida à superfície, enquanto outra molécula reage diretamente da fase gasosa;<sup>120</sup> Langmuir–Hinshelwood (LH), no qual os reagentes estão presentes na superfície, levando à difusão e consequente reação química;<sup>121</sup> e o mecanismo Harris-Kasemo, mais conhecido como *hot atom* (HA), no qual uma molécula altamente energética proveniente da fase gasosa é adsorvida na superfície e, por possuir excesso de energia, difunde-se pela superfície até reagir com outra molécula.<sup>122</sup> O mecanismo (HA) pode ser considerado um processo intermediário entre os mecanismos ER e LH. Os três principais mecanismos estão esquematizados na Figura 8.<sup>18</sup>

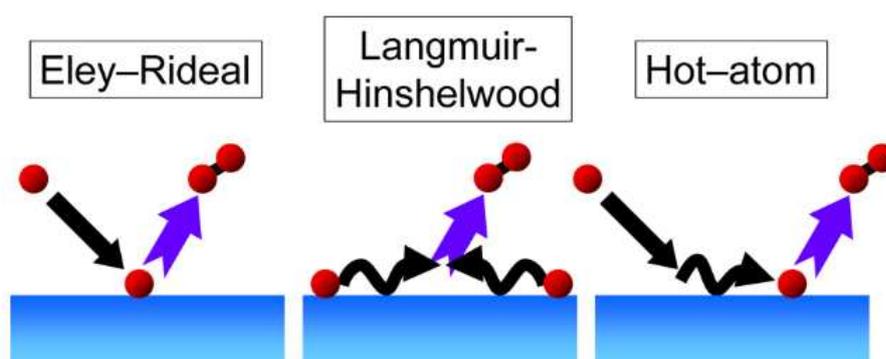


Figura 8 – Esquema dos principais mecanismos reação em superfície. Figura adaptada com permissão da Chem. Rev. 2013, 113, 8783-8839. Copyright 2023, American Chemical Society.

O mecanismo ER possui a vantagem de evitar problemas de difusão em baixas temperaturas que podem ocorrer com moléculas maiores. No entanto, para que a reação química ocorra, o estado de transição não deve apresentar barreiras energéticas em sua energia relativa aos reagentes. Como desvantagem, o choque direto entre as duas moléculas pode ser improvável devido às condições diluídas do meio, o que resulta em uma cinética química mais lenta.<sup>14, 123</sup>

No mecanismo LH, as moléculas envolvidas devem ter a capacidade de difusão pela superfície, e por isso, devem ser espécies pequenas, como o hidrogênio atômico ou monóxido de carbono. Quanto maior for a molécula, mais tempo de difusão ela levará e maior será a dependência de fenômenos de aquecimento local. No entanto, esse mecanismo é mais provável de ocorrer quando comparado aos choques diretos do mecanismo ER.<sup>14,123</sup>

Já no mecanismo HA, temos o melhor dos dois mundos, uma espécie está localizada na superfície em equilíbrio térmico, enquanto a segunda pausa em um local próximo da superfície; a migração e a reação ocorrem antes que o equilíbrio térmico seja alcançado. No entanto, tanto no LH quanto no HA, temos uma grande dependência da superfície que, dependendo das condições, pode resultar em velocidade de reações maiores até que no ER.<sup>14,123</sup>

Como visto, esses são os mecanismos clássicos de reação em superfície. No entanto, estudos recentes têm proposto novos modelos de mecanismos em superfície, e um dos candidatos que se mostra mais promissor para a formação de COMs é o modelo não difuso de reação, no qual radicais oriundos do ISM ou produzidos por radiação próximos a outras moléculas, permitem que elas reajam rapidamente em reações secundárias. Dessa maneira, minimiza-se a dependência da temperatura para induzir a difusão. Estudos experimentais mostram que, por meio desse mecanismo, moléculas mais complexas, como açúcares e até aminoácidos, podem ser produzidas.<sup>41,66,67</sup>

Uma similaridade entre todos esses mecanismos é que, se a molécula resultante da formação possui uma energia exotérmica superior à energia de adsorção, é possível que ocorra a dessorção da superfície por um mecanismo não térmico.<sup>14</sup>

## 2.3 Química Computacional

A química computacional aplicada à astroquímica tem a capacidade de simular diversos meios e mecanismos de reações químicas, com a finalidade de auxiliar no melhoramento dos modelos astronômicos já existentes. Com os dados de observações e experimentos astroquímicos são realizados cálculos utilizando métodos baseados em mecânica quântica ou clássica, dependendo do tamanho do sistema, complexidade e disposição de recursos computacionais. Nesta seção iremos dar maior foco aos métodos quânticos, que são mais relevantes para este trabalho.<sup>104</sup>

O método mais simples para descrição da estrutura eletrônica baseado em funções de onda é o método Hartree-Fock (HF). A aplicabilidade deste método é muito limitada para os problemas atuais, pois são negligenciadas as interações instantâneas entre os elétrons (correlação eletrônica), e por isso perde-se a acurácia necessária para a descrição quantitativa das energias envolvidas em processos químicos, como a formação de ligação química.<sup>104,124,125</sup>

Para recuperar a correlação eletrônica, são comumente utilizados métodos chamados

de pós Hartree-Fock, que usam de estratégias como: a expansão da função de onda em uma problema de muitos corpos no contexto da teoria perturbativa (métodos Moller-Plesset, ex. MP2),<sup>126,127</sup> ou através da introdução de excitações eletrônicas nas funções de onda HF (método *Coupled-Cluster*, ex. CCSD(T)).<sup>128</sup> Embora existam outros métodos pós HF com diferentes abordagens para recuperação da correlação eletrônica, que utilizam a função de onda de muitos elétrons, esses dois são os principais representantes no contexto da astroquímica.<sup>104,129</sup>

A função de onda presente nos métodos baseados em HF utiliza combinações lineares de funções de base do tipo Gaussianas, como uma aproximação dos orbitais atômicos. Geralmente, quanto maior o número de funções combinadas, melhor é a representatividade do sistema eletrônico e, portanto, maior é a precisão do resultado final. Existem diversas famílias de conjuntos de bases destinadas a aplicações distintas.<sup>104,130,131</sup>

A utilização do método *Coupled Cluster* com excitações simples, duplas e triplas, sendo que a última excitação é obtida por método perturbativo (CCSD(T)), é amplamente aplicada em conjuntos de bases grandes como referência padrão para cálculos computacionais. No entanto, nem todos os sistemas astroquímicos são pequenos o suficiente para a utilização de métodos pós-HF. Para contornar esse problema de custo computacional, é utilizada a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que consiste na utilização da densidade eletrônica, ao invés da função de onda.<sup>104,128,132</sup>

A DFT, diferentemente dos métodos pós-HF, necessita da escolha de um funcional de troca-correlação para a descrição precisa de um sistema molecular. Os funcionais de troca-correlação são construídos pela comunidade científica de acordo com as características químicas das moléculas envolvidas ou do meio. Os tipos de funcionais mais populares incluem: a aproximação do gradiente generalizado (do inglês, GGA), como o PBE, PW91 e BLYP; funcionais híbridos como o B3LYP, HSE e PBE0; e os meta-GGA, como o M06L, TPSS e RTPSSs.<sup>104,133</sup>

Independentemente do método utilizado, o resultado obtido é a energia total do sistema. Devido aos cálculos fundamentados na aproximação de Born-Oppenheimer, cada deslocamento de um átomo resulta em uma variação na energia potencial. Essa dinâmica conduz à formação de um conjunto de pontos que delineiam o movimento dos átomos, originando assim uma superfície de energia potencial (conhecida como PES, do inglês *Potential Energy Surface*). Guiados por cálculos de gradiente energético, os programas *ab initio* conseguem movimentar os átomos para geometrias de menor energia da PES, na qual representam regiões de maior estabilidade estrutural molecular. O contrário ocorre em regiões nas quais a PES possui um máximo energético, que podem caracterizar um estado de transição ou a repulsão eletrônica entre os átomos, resultado da aproximação de duas moléculas ou uma geometria desfavorável estruturalmente.<sup>104,134</sup>

Com o mapeamento da PES de um sistema molecular, é possível estudar a sua reatividade química, prever os caminhos de formação ou destruição molecular mais favoráveis e estimar possíveis barreiras energéticas. A Figura 9 exemplifica o que foi dito, com uma representação genérica de uma PES e o perfil energético retirado dela.<sup>104</sup>

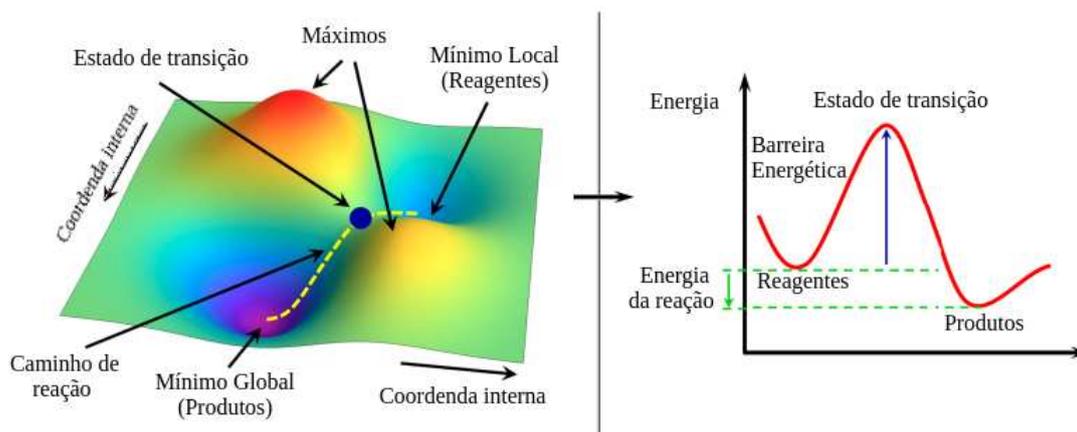


Figura 9 – Esquema exemplificando uma superfície de energia potencial (PES) genérica com o perfil energético retirado dela. Figura adaptada com permissão da ACS Earth Space Chem. 2019, 3, 1499-1523. Copyright 2021, American Chemical Society.

Desse modo, calcula-se a energia relativa dos intermediários da reação e produtos em relação aos reagentes de uma equação química, além de estimar a barreira energética necessária para que a reação ocorra. Essa análise também permite avaliar a quantidade de energia liberada ao término do processo. Todos esses pontos são chamados de estados estacionários da PES, onde o gradiente da superfície tem o valor zero. Além disso, é importante ressaltar que esses cálculos não consideram fatores como temperatura ou tempo.<sup>104</sup>

Além da energia total, são comumente calculados os modos vibracionais das moléculas em fase gasosa. Com as frequências vibracionais calculadas, é possível confirmar se um estado estacionário é de fato um mínimo ou um ponto de sela (no qual terá uma ou mais frequências imaginárias) da PES. Através desses cálculos, também é possível obter a energia de ponto zero (do inglês, ZPE), que consiste na energia vibracional mínima que uma molécula pode possuir, a função partição e, a partir dela, outros dados físico-químicos.<sup>104</sup>

Para discorrer sobre a espontaneidade de uma reação química, usualmente é calculado a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G(T)$ ) para o processo, que é dada pela eq. 2.1, e obtida pelo cálculo da função partição.

$$\Delta G(T) = E + ZPE + \epsilon(T) + PV(T) - TS(T) \quad (2.1)$$

na qual, E simboliza a energia potencial (eletrônica mais nuclear), ZPE é a energia de ponto zero,  $\epsilon(T)$  é a contribuição térmica da energia interna e P, V e S simboliza a pressão, o volume e a entropia do sistema, respectivamente.<sup>104</sup>

Devido às baixas temperaturas e condições diluídas do ISM, os três últimos termos da eq. 2.1 contribuem muito pouco para a energia final, por isso são frequentemente negligenciados na astroquímica. Assim, os perfis de energia e caminhos de reação são expressos apenas em termos da energia potencial relativa mais correção de ZPE, sendo chamados de energia interna a 0K ou entalpia a 0K.<sup>104</sup>

## 2.3.1 Teoria do Funcional da Densidade

Dos métodos disponíveis na química computacional, a teoria do funcional da densidade é o mais utilizado e amplamente aplicado para construção de perfis energéticos para reações químicas. Também é o método mais utilizado neste trabalho. Por isso, nesta seção iremos dar uma atenção maior para a teoria e seus fundamentos.

### 2.3.1.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Para entender a origem da Teoria do Funcional da Densidade, é preciso voltar ao final da década de 1920, quando ocorreu o desenvolvimento de modelos matemáticos para a descrição física e química dos átomos e moléculas, através dos fundamentos da então recente mecânica quântica. Um desses modelos posteriormente se tornou o método Hartree-Fock, que é baseado na função de onda, que obteve sucesso na descrição de sistemas químicos e seus fenômenos. O outro modelo foi o de Thomas-Fermi, na qual usou a densidade eletrônica como variável principal; no entanto, ele falhou na descrição de sistemas reais.<sup>135-138</sup>

O modelo de Thomas-Fermi foi a primeira tentativa de usar a densidade eletrônica como variável canônica para descrever um sistema completo. Mesmo sem sucesso, esse primeiro modelo foi importante, pois posteriormente inspirou os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK), que se tornaram os alicerces da DFT moderna.<sup>135,139</sup>

Os dois teoremas de Hohenberg e Kohn remontam a 1964, quando foram publicados. O primeiro teorema diz que: A densidade do estado fundamental  $\rho_0(r)$  de um sistema de muitos corpos determina univocamente o potencial externo  $v_{(ext)}(r)$ , assim como todas as propriedades no estado fundamental. Isso significa que uma densidade eletrônica no estado fundamental só pode estar ligada a um único potencial externo; se esse potencial for alterado, a densidade eletrônica também será alterada.<sup>139</sup>

O primeiro teorema de HK afirma a existência de uma relação direta, expresso por meio de um funcional, entre a densidade eletrônica resultante de um potencial externo e a energia total do sistema. Embora a forma exata desse funcional ainda não tenha sido completamente determinada, essa ideia deu origem ao que hoje é conhecido como a Aproximação do Funcional da Densidade.<sup>132,139</sup>

O primeiro teorema de HK pode ser associado ao diagrama representado na Fig. 10. Neste teorema, podemos observar que cada potencial externo ao sistema eletrônico está associado a uma função de onda que, por sua vez, está ligada a uma densidade eletrônica única. Por sua vez, a partir da resolução da equação de Schrödinger, a função de onda contém todas as informações sobre o sistema e a partir dela pode-se extrair a informação da densidade eletrônica. O primeiro teorema de HK estabelece um atalho, em vez de lidar com um problema de muitos corpos, em que cada elétron tem uma função de onda associada, a posteriori DFT torna possível a associação

direta do potencial externo com a densidade eletrônica, eliminando a etapa da função de onda.<sup>139</sup>

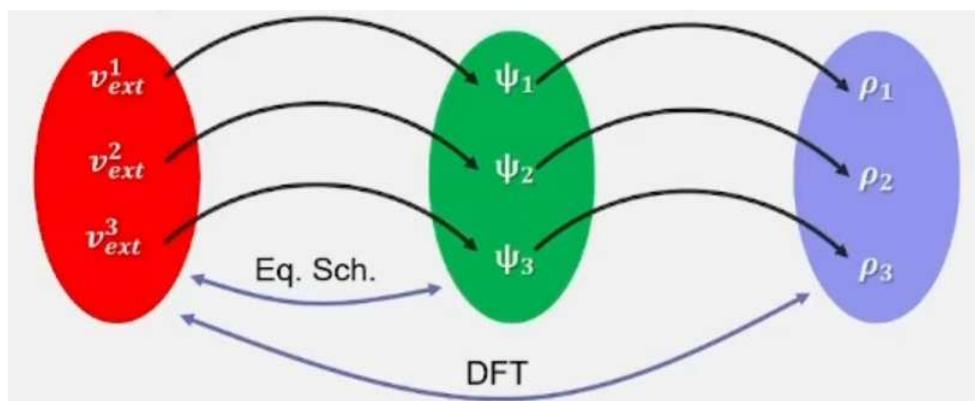


Figura 10 – Diagrama que mostra a correlação entre diferentes potenciais externos  $v_{(ext)}$ , funções de onda  $\psi$  e densidades eletrônicas  $\rho$ .

O segundo Teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que a energia do estado fundamental, representada por  $E_0[\rho]$ , atinge o seu valor mínimo quando a densidade eletrônica  $\rho_0(r)$  é a densidade exata. Portanto, este segundo teorema assegura a aplicação do princípio variacional, garantindo que a densidade eletrônica tentativa seja sempre maior do que a densidade exata.<sup>139</sup>

Apesar dos teoremas de HK alicerçarem a DFT, enfrentamos desafios significativos ao tentar calcular a densidade eletrônica a partir de um potencial externo dado para um determinado número de elétrons. A aplicação do princípio variacional para estimar a densidade eletrônica requer a garantia de que essa aproximação seja representativa de um sistema de elétrons sujeito a um potencial externo específico, e que a densidade eletrônica seja restrita pelo número de elétrons.<sup>140, 141</sup>

Os teoremas de HK são teoremas de existência, ou seja, há garantia de que existe um funcional e que a energia pode ser obtida em um processo variacional, entretanto HK não indicam como se pode obter a expressão para este funcional que descreva a densidade. Um ano depois veio a resposta por meio das equações de Kohn e Sham (KS).<sup>132</sup>

### 2.3.1.2 Equações de Kohn-Sham

As equações de KS derivam diretamente das ideias de HK, na qual resolvem o problema de muitos corpos eletrônico, dependente de coordenadas de  $3N$  átomos, simplificando em um problema da densidade eletrônica, que depende apenas de 3 coordenadas, sob efeito de um potencial externo, que pode ser dos núcleos ou de partículas externas, como pode ser visto na equação 2.2. Essa analogia está representada na Figura 11.

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{(ext)}(r_i)\rho(r)dr \quad (2.2)$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | \hat{T} + \hat{V} | \varphi \rangle = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{nc}[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) \quad (2.3)$$



Figura 11 – Analogia do esquema de Kohn-Sham para tratamento de um sistema de muitos corpos, onde as equações de KS como sendo um método em que o estado fundamental de um sistema de elétrons interagente é calculado a partir de um sistema auxiliar de elétrons que não interagem, ou seja, sujeito a um potencial efetivo local

Assim, a equação 2.2 mostra que a energia em função da densidade eletrônica é um funcional universal da densidade ( $F[\rho]$ ), mais a integral em todo o espaço do potencial externo multiplicado pela densidade eletrônica. O funcional universal é comum a todos os elétrons de um sistema não interagente e está definido na equação 2.3, onde o Bra-ket da função de onda ( $\varphi$ ) é a soma do operador de energia cinética ( $\hat{T}$ ) e o operador de energia potencial ( $\hat{V}$ ). Esses operadores podem ser decompostos em  $T_s[\rho]$ , que é a energia cinética de um sistema não interagente,  $J[\rho]$ , que é o termo clássico da repulsão coulombiana média de todos os elétrons,  $V_{nc}[\rho]$ , que é o potencial não clássico dos elétrons, como o termo de troca e correlação eletrônica, e por fim, a diferença da energia cinética de um sistema interagente menos a de um sistema não interagente ( $T[\rho] - T_s[\rho]$ ). Expandindo a equação 2.2 em função desses termos, temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{nc}[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + \int v_{(ext)}(r_i)\rho(r)dr \quad (2.4)$$

$$\rho = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.5)$$

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.6)$$

$$J[\rho] = -\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho'(r)}{|r-r'|} = v_H \quad (2.7)$$

Aqui definimos que a densidade eletrônica é o somatório do quadrado da função de onda de cada elétron eq. 2.5, onde esse somatório pode ser de  $N/2$ , caso seja um sistema de dupla ocupação, ou um somatório duplo caso seja separado em grupos de spin up e down

para metodologias não restritas. O operador de energia cinética de um sistema não interagente, definido na eq. 2.6, é o mesmo para o modelo Hartree-Fock, o laplaciano atuando na função de onda de cada elétron e integrado em todo espaço. O termo de repulsão eletrônica, disposto na eq. 2.7, consiste na integral da densidade multiplicada pela densidade da sua contraparte, ou seja, é um campo médio, uma densidade sentindo todos os outros elétrons dentro de um campo de repulsão. A repulsão coulombiana a partir deste momento será chamada de potencial de Hartree,  $v_H$ .

Os termos correspondentes ao potencial não clássico  $V_{nc}$  e energia cinética interagente  $T$ , não existem operadores exatos definidos e por isso esses termos serão aglutinados em um termo que será chamado de potencial de troca-correlação,  $v_{xc}$ . A busca desses operadores se torna depois os funcionais de troca e correlação.

Com essas novas definições dos termos da eq. 2.4, o Hamiltoniano de KS fica da seguinte forma:

$$\widehat{H}^{KS} = \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + v_{ext} + v_H + v_{xc} \quad (2.8)$$

$$\widehat{H}^{KS} |\varphi_i^{KS}\rangle = \varepsilon_i^{KS} |\varphi_i^{KS}\rangle \quad (2.9)$$

$$\left[ \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + v_{ext} + v_H + v_{xc} \right] |\varphi_i^{KS}\rangle = \varepsilon_i^{KS} |\varphi_i^{KS}\rangle \quad (2.10)$$

$$\left[ \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + v_{eff} \right] |\varphi_i^{KS}\rangle = \varepsilon_i^{KS} |\varphi_i^{KS}\rangle \quad (2.11)$$

A eq. 2.8 representa assim o Hamiltoniano de KS, que quando aplicado na função de onda, se obtém a energia de KS, eqs. 2.9 e 2.10. Vale lembrar que essa é a energia de KS e não a energia total do sistema. A energia de KS ( $\varepsilon^{KS}$ ) representa a energia dos orbitais de KS ocupados por partículas de KS. Assim, para cada partícula ou par, existe um estado de energia associado a ele. A equação 2.11 soma todos os termos de potencial em um só chamado de potencial efetivo ou potencial de KS,  $v_{eff}$ . A equação 2.12 mostra como é obtido a energia total do sistema pela densidade eletrônica.<sup>142</sup>

$$E_0[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho'(r')}{|r-r'|} - \int v_{eff}(r_i)\rho(r)dr + E_{xc} \quad (2.12)$$

Na equação 2.12, temos a energia total como o somatório das energias de KS subtraindo a integral de repulsão coulombiana da densidade eletrônica, o potencial efetivo e a energia de troca e correlação. A obtenção da energia de troca e correlação ainda será discutida na próxima subseção. É importante ressaltar que essa energia é a energia total da densidade eletrônica, para ser a energia total de um sistema molecular é necessário ainda adicionar o termo de repulsão

núcleo-núcleo pela aproximação de Born-Oppenheimer. Desta forma, as equações de KS partem de um sistema auxiliar com um potencial efetivo não interagente para modelar e orientar um comportamento de sistema real e correlacionado.<sup>132, 143</sup>

Através das equações apresentadas, é possível agora montar um método autoconsistente de Kohn-Sham, como pode ser descrito pela Fig. 12.

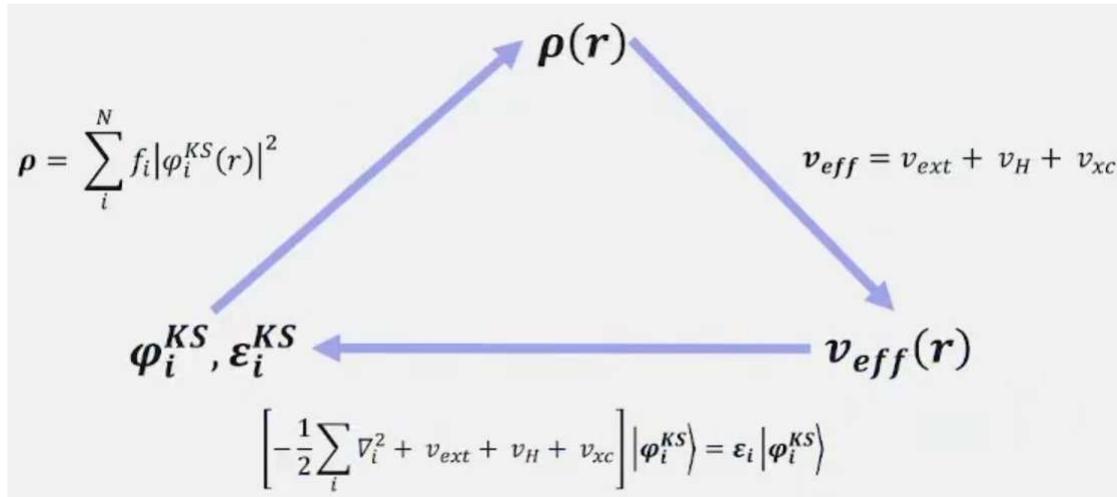


Figura 12 – Esquema de como as equações de Kohn-Sham podem levar a um método autoconsistente

Inicialmente, no ciclo representado na Figura 12, estima-se uma densidade eletrônica inicial. A partir dela, calcula-se o potencial efetivo, que é a soma dos potenciais de Hartree, externo e de troca. Com o potencial efetivo obtido, são então calculadas as energias e as autofunções de KS. Utilizando as autofunções de onda de KS, é possível estimar a densidade eletrônica através do cálculo do módulo ao quadrado das autofunções de KS, multiplicado por um fator de ocupação ou função de distribuição, denotado como  $f_i$ . Esse fator pode ser do tipo Fermi-Dirac<sup>144, 145</sup> ou Gaussiano.<sup>146</sup>

Com as posições dos núcleos atuando como um potencial externo, o ciclo recomeça, estimando uma nova densidade e potencial efetivo. Esse processo é repetido até que se atinja um critério de convergência. O método de Kohn-Sham tem como objetivo a otimização da densidade e minimização da energia, tornando-se mais preciso e facilmente manipulável devido à incorporação do termo de correlação e à consideração da distribuição dos elétrons, além de ser computacionalmente viável por sua semelhança operacional com o método HF.<sup>132, 143</sup>

### 2.3.1.3 Funcionais de Troca e Correlação

Na seção anterior, discutimos as equações de KS e como é possível obter um campo auto-consistente para minimizar a energia total. No entanto, o que não foi abordado anteriormente é como o potencial de troca e correlação da teoria é formulado. O primeiro tipo de funcional de troca e correlação, conhecido como LDA (Aproximação de Densidade Local, do inglês *Local Density Approximation*). Ao expandirmos o termo de energia de troca e correlação da equação 2.12, obtemos:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) v_{xc}^{LDA}(\rho(r)) dr \quad (2.13)$$

$$v_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = v_x^{LDA} + v_c^{LDA} \quad (2.14)$$

O potencial de troca e correlação, eq. 2.13, por ser um funcional linear e local, podemos separar em dois termos, conforme visto na equação 2.14, um de troca e outro de correlação. O potencial de troca, pode ser obtido a partir do modelo de Thomas-Fermi, na qual Dirac adiciona um termo de troca para melhorar a descrição da teoria. Já o potencial de correlação foi proposto depois por Cerpely e Alder, na qual por meio de Monte-Carlo quântico obteve o termo ajustado de correlação eletrônica.<sup>147, 148</sup>

Outro tipo de funcional de troca e correlação é o GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que pode ser considerado uma melhoria do LDA. O GGA é uma extensão do LDA, incluindo um termo adicional de correção, conforme ilustrado na equação a seguir:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) v_{xc}^{GGA}(\rho(r)) dr \quad (2.15)$$

$$v_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = v_{xc}^{LDA}(\rho(r)) + \int F(s) \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (2.16)$$

$$s = \frac{|\nabla|\rho(r)|}{2k_f\rho} \quad k_f = (3\pi^2\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad (2.17)$$

Conforme evidenciado na equação 2.15, ela apresenta a mesma estrutura da equação LDA 2.13. No entanto, ao ser expandida na equação 2.16, observa-se que o potencial de troca e correlação está associado à integral do funcional  $F(s)$  aplicado à densidade. Neste contexto,  $F(s)$  é uma função da função  $s$ , o que é uma característica fundamental de um funcional (daí o nome da teoria), e é representada como o gradiente reduzido da densidade, conforme descrito na equação 2.17. O termo  $k_f$  do gradiente reduzido da densidade corresponde ao vetor de onda de Fermi, também definido na mesma linha.<sup>149</sup>

A introdução do gradiente indica que o funcional de densidade GGA incorpora informações sobre a direção do crescimento da densidade eletrônica, expandindo assim as capacidades do funcional LDA. Esse aprimoramento é especialmente útil em cálculos envolvendo sistemas químicos, como ligações covalentes, onde a densidade eletrônica tem uma localização definida.<sup>142,150</sup>

O funcional  $F(s)$  desempenha um papel fundamental na criação de novos funcionais GGA para a DFT. Alterações nessa função levam à formulação de diferentes funcionais, como PBE, PBEsol, ou revPBE, para citar alguns exemplos iniciais. Cada variação do funcional pode ser mais adequada do que outra, dependendo do sistema em estudo. Ao longo do tempo, os funcionais de troca e correlação foram aprimorados e adaptados, resultando em diversas denominações que refletem as diferentes funções e variáveis com as quais eles estão relacionados, como evidenciado na série de equações a seguir:

$$E_{xc}^{LDA} = f[\rho(r)] \quad (2.18)$$

$$E_{xc}^{LSDA} = f[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] \quad (2.19)$$

$$E_{xc}^{GGA} = f[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r), \nabla\rho_{\alpha}(r), \nabla\rho_{\beta}(r)] \quad (2.20)$$

$$E_{xc}^{Híbrido} = f[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r), \nabla\rho_{\alpha}(r), \nabla\rho_{\beta}(r), (a, b, c)] \quad (2.21)$$

$$E_{xc}^{meta-GGA} = f[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r), \nabla\rho_{\alpha}(r), \nabla\rho_{\beta}(r), (a, b, c), \nabla^2\rho_{\alpha}(r), \nabla^2\rho_{\beta}(r)] \quad (2.22)$$

No conjunto de equações acima, estão listadas as funções às quais os diferentes tipos de funcionais estão dependentes, o que nos proporciona uma compreensão mais clara das distinções entre eles. O primeiro deles é o LDA, que é um funcional dependente da densidade eletrônica. O LSDA, por sua vez, é uma evolução que separa o funcional da densidade para elétrons com *spin up* e *spin down*. O GGA, como explicado anteriormente, é um funcional que incorpora o gradiente do funcional como uma variável adicional.<sup>142,151</sup>

Os funcionais híbridos adicionam variáveis  $(a, b, c)$  que capturam parte dos parâmetros de troca e correlação do método de Hartree-Fock de forma parametrizada. O meta-GGA, além das variáveis dos funcionais híbridos, também incorpora o laplaciano da densidade  $(\nabla^2\rho_{\alpha}(r), \nabla^2\rho_{\beta}(r))$ . Isso fornece informações cinéticas sobre a densidade eletrônica, melhorando a precisão na descrição de diferentes tipos de ligações químicas.<sup>150,152,153</sup>

Por fim, temos os funcionais duplos híbridos, que, embora não estejam listados nas equações acima, incorporam partes do método perturbativo MP2, além de elementos do método de Hartree-Fock. Esses funcionais combinam diferentes abordagens para descrever as interações eletrônicas com alta precisão.<sup>154,155</sup>

---

## CAPÍTULO 3

---

# Formação do Glicolaldeído em Fase Gasosa

### 3.1 Metodologia

Foi explorada a superfície de energia potencial das moléculas de formaldeído e glicolaldeído para encontrar possíveis moléculas intermediárias e mínimos locais com a Teoria do Funcional da Densidade,<sup>143</sup> com funcional meta-híbrido de troca correlação do grupo de funcionais Minnesota M06-2X<sup>156</sup> e função de base *Correlation-Consistent* duplo zeta aumentada (aug-cc-pVDZ).<sup>157</sup> O funcional de troca correlação foi inspirado pela recomendação do trabalho de Woods et al.<sup>28</sup> para o cálculo em fase gasosa da formação de espécies como o glicolaldeído. Todas as moléculas intermediárias e estados de transição encontrados foram confirmados com cálculos de frequência vibracional.

Definidos os estados estacionários de interesse da PES, suas estruturas foram reotimizadas a nível DFT com o mesmo funcional de troca correlação M06-2X, e função de base *Correlation-Consistent* quádruplo zeta (cc-pVQZ). As frequências vibracionais também foram recalculadas.

Foram realizados cálculos de ponto único com as geometrias obtidas a nível DFT com o método *Coupled Cluster* com simples, duplas e triplas excitações, sendo a última excitação obtida por método perturbativo, CCSD(T).<sup>158</sup> A função de base utilizada foi de Dunning quádruplo zeta (cc-pVQZ). Tanto o método quanto a base utilizada neste caso foram para cálculos de correlação explícita (F12)<sup>159</sup> e resolução de identidade (RI)<sup>160</sup> (CCSD(T)-F12/RI cc-pVQZ-F12). O diagnóstico T1 das moléculas pesquisadas está presente no Apêndice A.1 na Tabela 7.

A energia final obtida em cada uma das moléculas estudadas foi corrigida com o valor de energia de ponto zero (ZPE), obtida através dos cálculos de frequência vibracional a nível DFT/cc-pVQZ com funcional de troca correlação M06-2X.

Todos os cálculos em fase gasosa foram feitos com rotinas implementadas no pacote de cálculos *ab initio* ORCA versão 5.0.3.<sup>161-163</sup> As rotinas utilizadas foram, Opt (otimização da estrutura para mínimo energético), OptTs (otimização da estrutura para o ponto de sela energético), Scan (otimização estrutural com distanciamento de ligações químicas), IRC (otimização da coordenada intrínseca de reação) e NEB-TS (método *Nudged Elastic Band* de otimização para estados de transição).

## 3.2 Resultados e Discussão

### 3.2.1 Rota de formação $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCO}\cdot + \text{H}$

Dentre as combinações possíveis de moléculas para a formação do glicolaldeído, aquela que se mostrou mais promissora para ocorrer foi a reação inicial da molécula de formaldeído (metanal) com o radical formil ( $\text{HCO}\cdot$ ), seguida de uma hidrogenação. Essa abordagem está exemplificada nas equações químicas 3.1 e 3.2, respectivamente, e foi inspirada pelo trabalho de Beltrán et al.<sup>22</sup> que inicialmente propôs esses reagentes para a formação do glicolaldeído.



A equação 3.1 é a etapa determinante para o processo de formação do glicolaldeído, pois nela acontece a formação da ligação carbono-carbono. A equação 3.2 supõe-se ser a etapa rápida, pois no meio interestelar, o átomo de hidrogênio é a espécie química mais abundante.<sup>4</sup> Além disso, a adição de um átomo de hidrogênio dá origem a uma molécula neutra e de camada fechada bem estável, favorecendo este processo.

Os resultados dos cálculos em fase gasosa culminaram na Figura 13. É mostrado que a reação química exemplificada na equação 3.1 possui uma energia de ativação de  $27 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Como resultado da formação da ligação carbono-carbono, é produzido o intermediário  $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2$  (II), que é o glicolaldeído sem um hidrogênio, com energia relativa de  $-5 \text{ kJ mol}^{-1}$  aos reagentes, o que sugere que a formação da ligação carbono-carbono estabiliza pouco a molécula. A hidrogenação ocorre na sequência sem barreira energética, que resulta na formação da molécula alvo glicolaldeído, com uma energia relativa de  $-455 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pode-se dizer que a adição de um átomo de hidrogênio leva a uma grande estabilização da molécula, possivelmente devido ao fato que essa adição leva a um sistema com 12 elétrons e camada fechada.

Apesar de pequena, a energia de ativação necessária para este processo de formação ainda é relativamente alta para o ambiente interestelar, podendo acontecer de forma restrita em poucas regiões com temperatura maior que a média. Este resultado é confirmado pela literatura, que diz que a molécula de glicolaldeído não é eficientemente produzida em fase gasosa.<sup>28,39,68</sup>

Para confirmar que o estado de transição mostrado na figura 13 se conecta às moléculas indicadas no caminho de reação, foi realizado o cálculo da coordenada intrínseca de reação (IRC), mostrado na Figura 14.

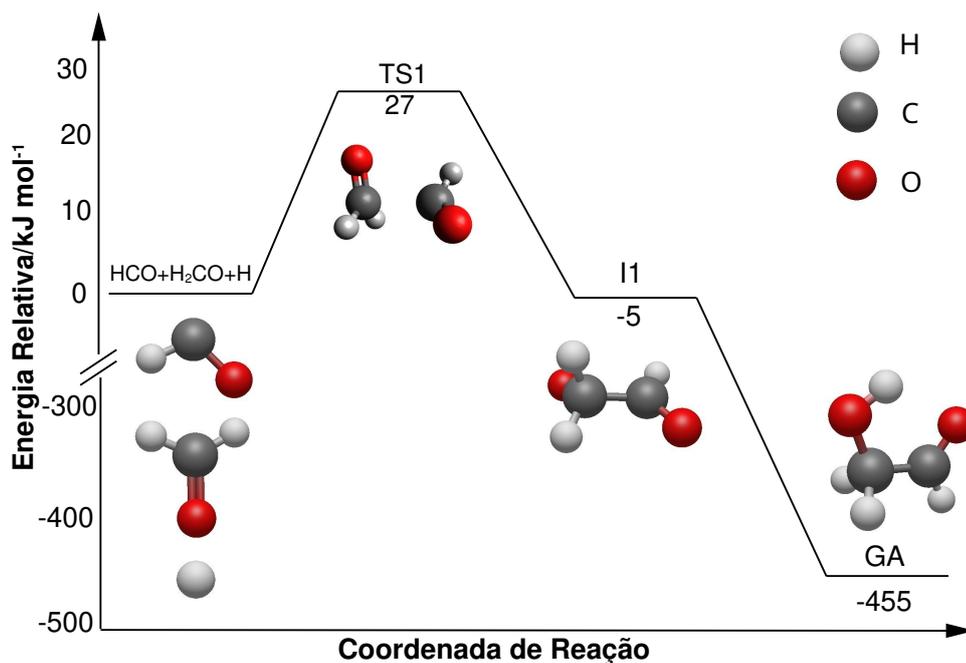


Figura 13 – Representação esquemática do caminho principal de formação do glicolaldeído (GA) em duas etapas, com a formação de um estado de transição, TS1, para a ligação carbono-carbono. Energia relativa aos reagentes a nível CCSD(T)-F12/cc-pVQZ-F12.

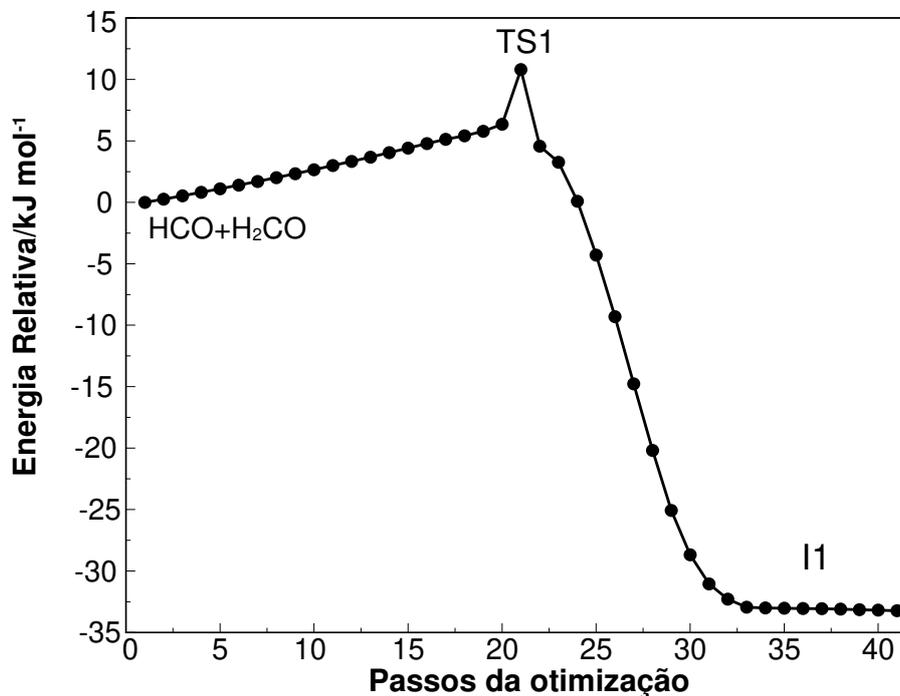


Figura 14 – Representação do IRC para o TS1, representa o caminho de reação para a formação da ligação carbono-carbono partindo dos reagentes. Energia ao nível M06-2X/aug-cc-pVQZ

Um caminho de formação alternativo também foi explorado, como pode ser visto na figura 15. Neste, a molécula HCO aproxima com o átomo de hidrogênio direcionado ao átomo de oxigênio do formaldeído, formando um estado de transição (TS2) de mais alta energia quando comparado com o TS1, porém um intermediário (I2) de menor energia relativa quando comparado ao primeiro caminho de reação. A formação do intermediário acontece com uma transferência do átomo de hidrogênio seguida da formação da ligação carbono-carbono. Desta forma, o intermediário I2 é um isômero da molécula mostrada no primeiro caminho I1 (Figura 13). Com isso, a formação da molécula de glicolaldeído se dá pela hidrogenação do carbono proveniente da molécula HCO e não do oxigênio como acontece no mecanismo anterior. Assim como realizado para o primeiro caminho de reação, foi realizado o cálculo IRC para o TS2 que está mostrado na Figura 16.

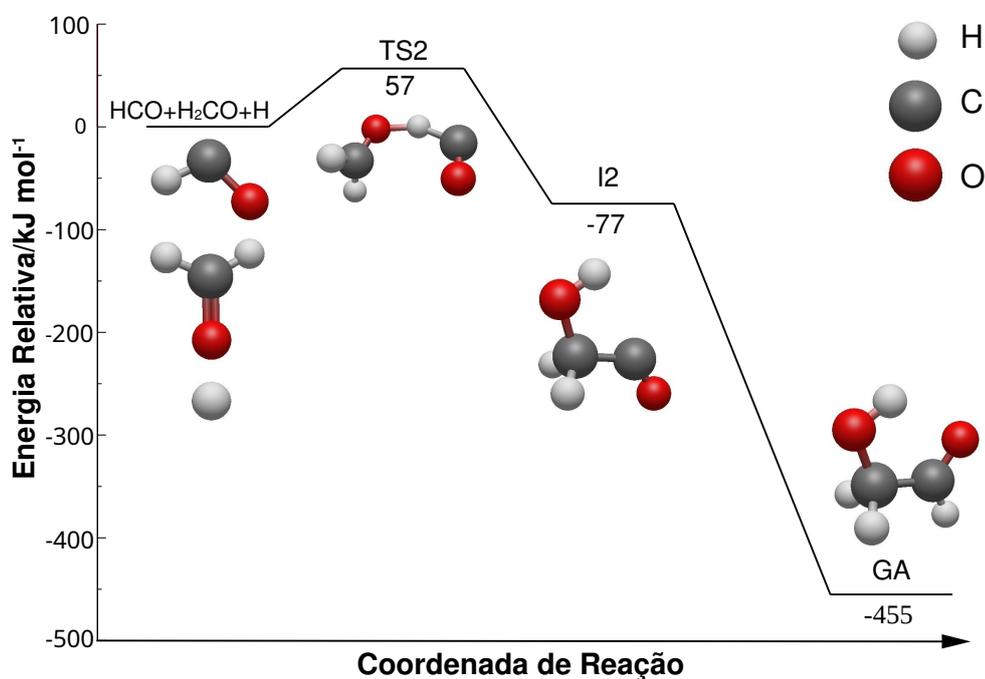


Figura 15 – Perfil energético do caminho de formação alternativo do glicolaldeído em duas etapas, com a formação de um estado de transição TS2, para a ligação carbono-carbono. Energia relativa aos reagentes a nível CCSD(T)-F12/cc-pVQZ-F12.

Inicialmente existe uma barreira energética de  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a formação do estado intermediário I2 passando pelo TS2, onde ocorre em simultâneo a transferência do átomo de hidrogênio da molécula HCO para a  $\text{H}_2\text{CO}$  e a formação da ligação carbono-carbono entre as moléculas resultantes CO e  $\text{H}_3\text{CO}$ .

Este caminho alternativo não é provável de acontecer no espaço interestelar, devido à sua maior energia de ativação, sendo preferível o caminho principal mostrado na figura 13. Apesar de não ser provável, é necessário e importante realizar essas investigações em fase gasosa para descobrir detalhes e novos caminhos alternativos, que podem estar conectados.

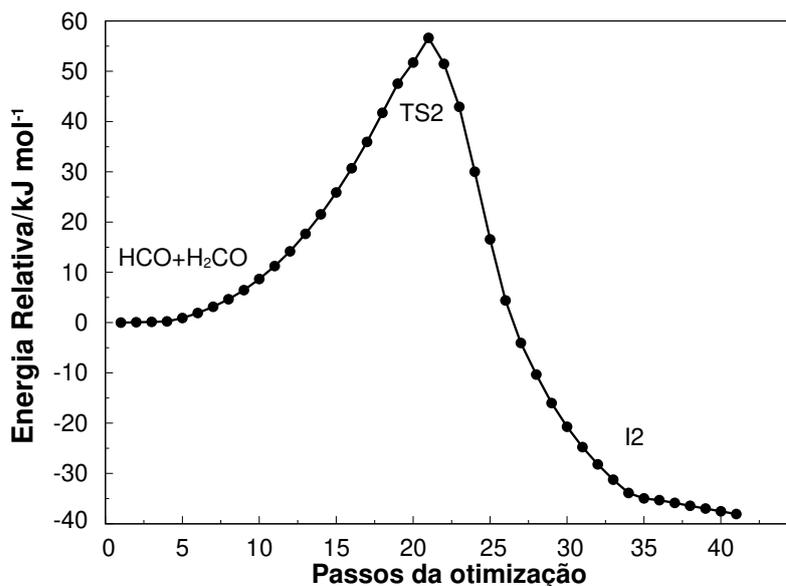


Figura 16 – Representação do IRC para o TS2, representa o caminho de reação para a formação do intermediário I2. Energia ao nível DFT M06-2X/aug-cc-pVQZ

Foi realizado um cálculo do tipo NEB para investigar uma possível conversão dos intermediários I1 e I2. Na qual, a reação química poderia começar pelo caminho de reação da figura 13, e por meio de uma transferência de hidrogênio, se daria a conversão e troca de caminho seguindo o caminho descrito na figura 15, já que o I2 tem menor energia relativa e o I1 tem menor barreira energética. Assim, este caminho de conversão seria favorável dependendo da barreira energética. O resultado deste cálculo está mostrado na Figura 17.

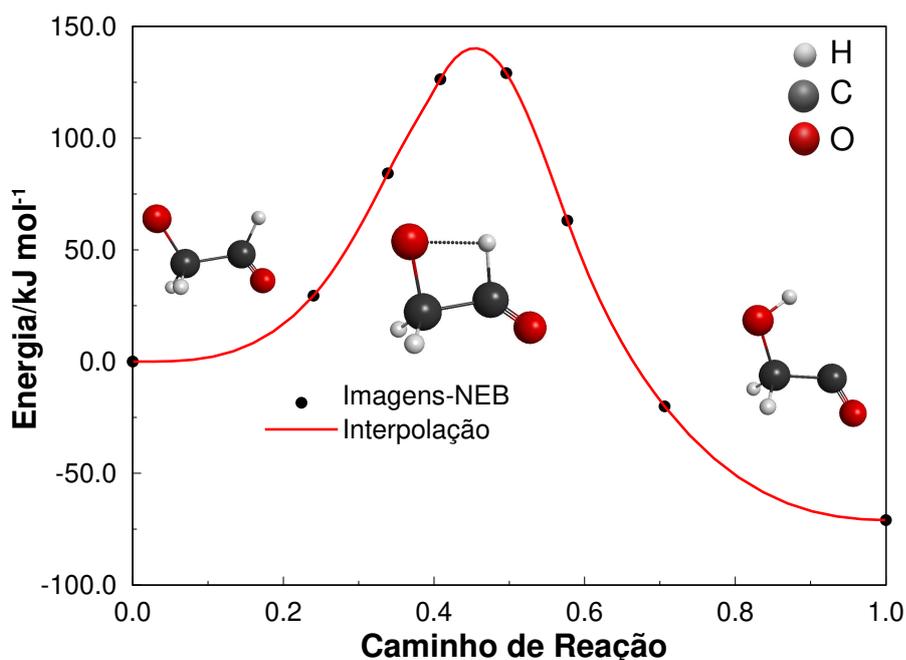


Figura 17 – Cálculo NEB para a possível conversão dos produtos intermediários I1 e I2. Energia ao nível M06-2X/aug-cc-pVQZ

Como mostrado na Figura 17, uma possível conversão dos estados intermediários não seria possível já que a barreira energética para tal processo é muito alta, desta forma os caminhos apresentados nas figuras 13 e 15 são caminhos separados e independentes.

Um ponto importante é o estudo da conformação espacial mais provável ou estável para as moléculas intermediárias e os produtos finais formados. Dependendo de como ocorre a aproximação para a formação do estado de transição, podemos ter um intermediário com diferentes orientações espaciais. Da mesma forma pode ocorrer giros livres das ligações e assim conversão para outras conformações. Na química terrestre este tipo de estudo não possui muita significância pois em temperaturas ambiente o giro de ligações simples acontece espontaneamente, contudo no ambiente astroquímico devido a temperatura baixíssima e a falta de interações com outras moléculas, o giro de ligações simples fica menos provável de ocorrer.

Através de cálculos NEB, também foram investigados as energias de conversão dos confôrmeros provenientes da torção da ligação oxigênio-hidrogênio no I2 e carbono-carbono no glicolaldeído, como mostrado nas Figuras 18 e 19 respectivamente.

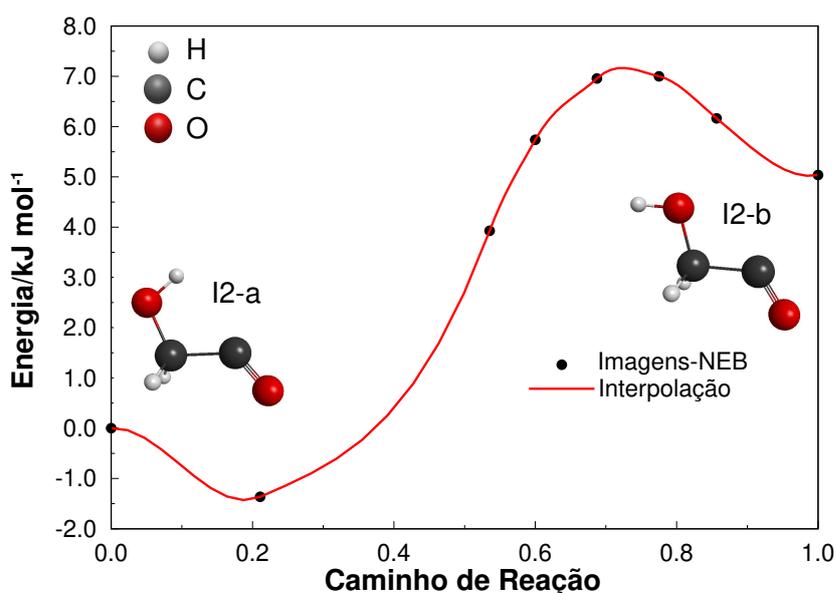


Figura 18 – Cálculo NEB para a possível torção da ligação oxigênio-hidrogênio no I2. Energia ao nível M06-2X/aug-cc-pVQZ

É visto na Figura 18 que a energia necessária para a torção ou giro livre da ligação oxigênio-hidrogênio é bem pequena. Quando calculada a diferença energética entre I2-a e I2-b temos uma energia de  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  e uma barreira energética de  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  de I2-b para I2-a. Assim, a conformação mais estável é a I2-a que pode ser facilmente convertida, ainda mais porque este intermediário vem de uma reação química com mais de  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  de exotermicidade.

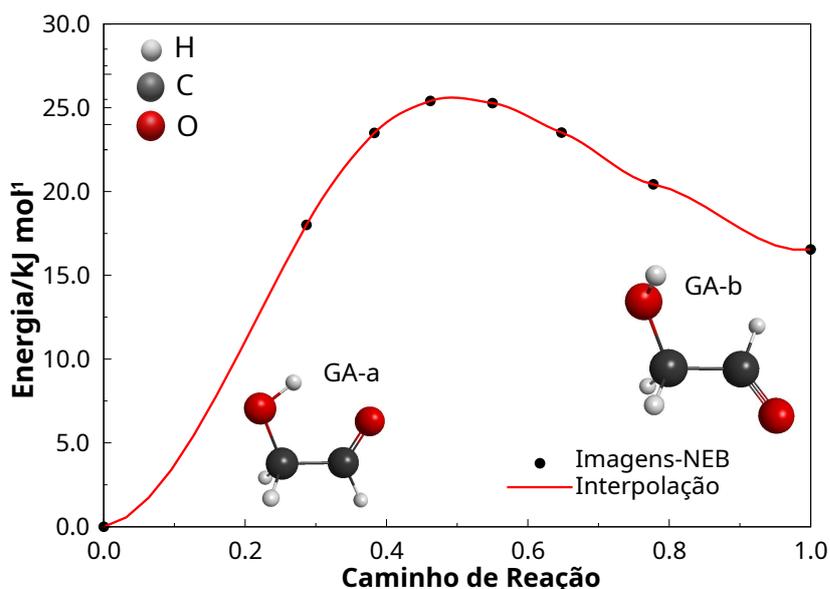


Figura 19 – Cálculo NEB para a possível torção da ligação carbono-carbono no glicolaldeído. Energia ao nível M06-2X/aug-cc-pVQZ

Da mesma forma foi realizada a análise para o glicolaldeído, onde a figura 19 mostra que a torção da ligação carbono-carbono apresenta uma energia de conversão baixa e, somada ao fato de que a molécula é produto de uma rota de reação exotérmica de mais de  $450 \text{ kJ mol}^{-1}$ , é fácil concluir que a molécula pode estar em qualquer um dos estados GA-a ou GA-b. No entanto, após a estabilização provavelmente por emissão de fótons, podemos supor que a forma final mais provável e estável seria a GA-a, devido à maior energia necessária para a conversão e a um mínimo energético de menor energia relativa. A diferença energética entre GA-a e GA-b a nível CCSD(T)-F12/cc-pVQZ-F12 é ainda menor, de apenas  $6,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o que mostra a fácil conversão entre esses estados.

Apesar das baixas energias de conversão entre as conformações das estruturas intermediárias e do produto final, foi mostrado que os mínimos energéticos das figuras 13 e 15 representam de fato os mínimos globais de cada estágio do caminho de reação encontrado.

Todos os estados estacionários mostrados nas figuras 13 e 15 estão listados no Apêndice A.1, com a energia relativa com correção ZPE, frequências vibracionais, energia de ponto zero e coordenadas cartesianas.

### 3.2.2 Rota de formação $\text{H}_2\text{CO}+\text{H}_2\text{CO}$

Também foi pesquisada a rota de formação do glicolaldeído a partir de duas moléculas de formaldeído, por ser uma rota sem a presença de um radical e com moléculas idênticas. Essa rota de formação foi inspirada pelo trabalho de Woods et al.<sup>39</sup> que pesquisou diversas rotas parecidas de formação para o GA. Contudo, tal rota se mostrou ineficiente energeticamente no processo de formação da molécula desejada, como pode ser visto na Figura 20.

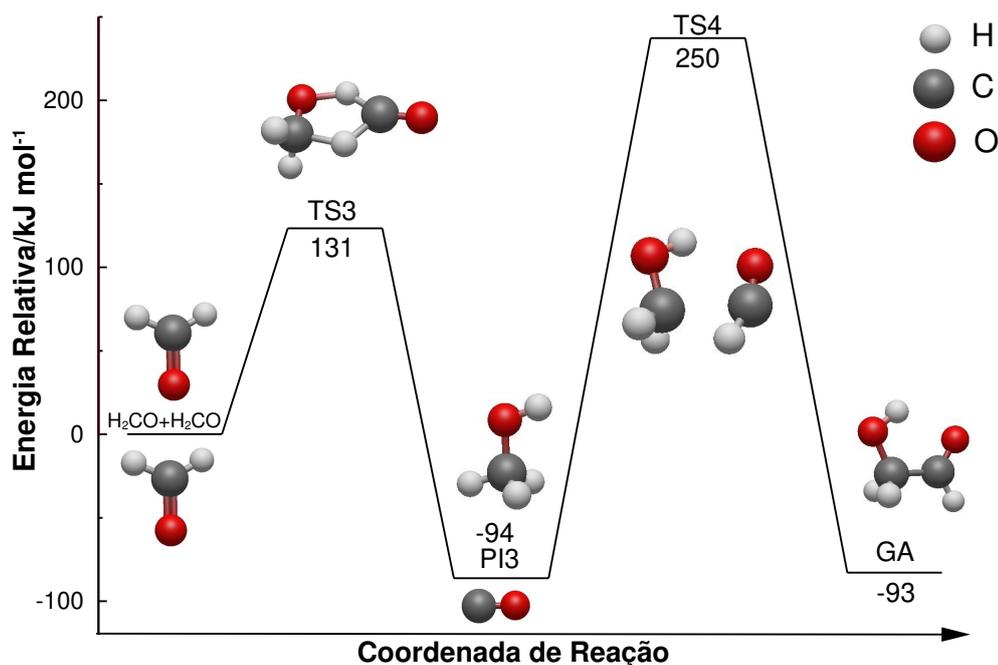


Figura 20 – Perfil energético da rota de formação para o glicolaldeído através de reação inicial de duas moléculas de formaldeído. Os estados de transição (TS3 e TS4) e produto intermediário (PI3) estão representados com sua energia relativa aos reagentes. Energia relativa aos reagentes a nível CCSD(T)-F12/cc-pVQZ-F12.

A figura 20 mostra que a formação do glicolaldeído se dá por dois estados de transição com barreiras energéticas altas. Tais barreiras são maiores que a energia liberada pela formação do glicolaldeído, o que desfavorece o processo como um todo.

No primeiro estado de transição TS3, são necessários 131  $\text{kJ mol}^{-1}$  para que ocorra a transferência dos dois átomos de hidrogênio de uma molécula de formaldeído para a outra, dando origem às moléculas de metanol e monóxido de carbono, como produtos intermediários PI3, até a formação do produto final. Por serem moléculas estáveis, é necessário ultrapassar uma barreira energética de 344  $\text{kJ mol}^{-1}$  para formar o glicolaldeído, que é energeticamente 93  $\text{kJ mol}^{-1}$  abaixo dos reagentes iniciais. No segundo estado de transição, TS4, a molécula de CO se aproxima do metanol, que captura um átomo de hidrogênio, resultando na formação da ligação carbono-carbono em seguida.

Além do fato de possuir grandes barreiras energéticas, esta rota dificilmente irá acontecer em fase gasosa devido à segunda etapa do caminho de formação. Essa etapa requer a junção de moléculas que não necessariamente ficarão próximas e que não são tão comuns ou abundantes no espaço interestelar quando comparadas com o átomo de hidrogênio da segunda etapa da rota de formação  $\text{HCO} + \text{H}_2\text{CO} + \text{H}$ .

A ineficiência dessa rota de formação se dá principalmente pela alta estabilidade das moléculas envolvidas, tanto nos reagentes quanto no produto intermediário. Sendo assim, a reatividade geral é muito baixa e necessita superar grandes barreiras energéticas para acontecer.

Para confirmar as conexões realizadas a figura 20, foram realizados cálculos IRC para cada um dos estados estados de transição, o resultado pode ser visto na Figura 21.

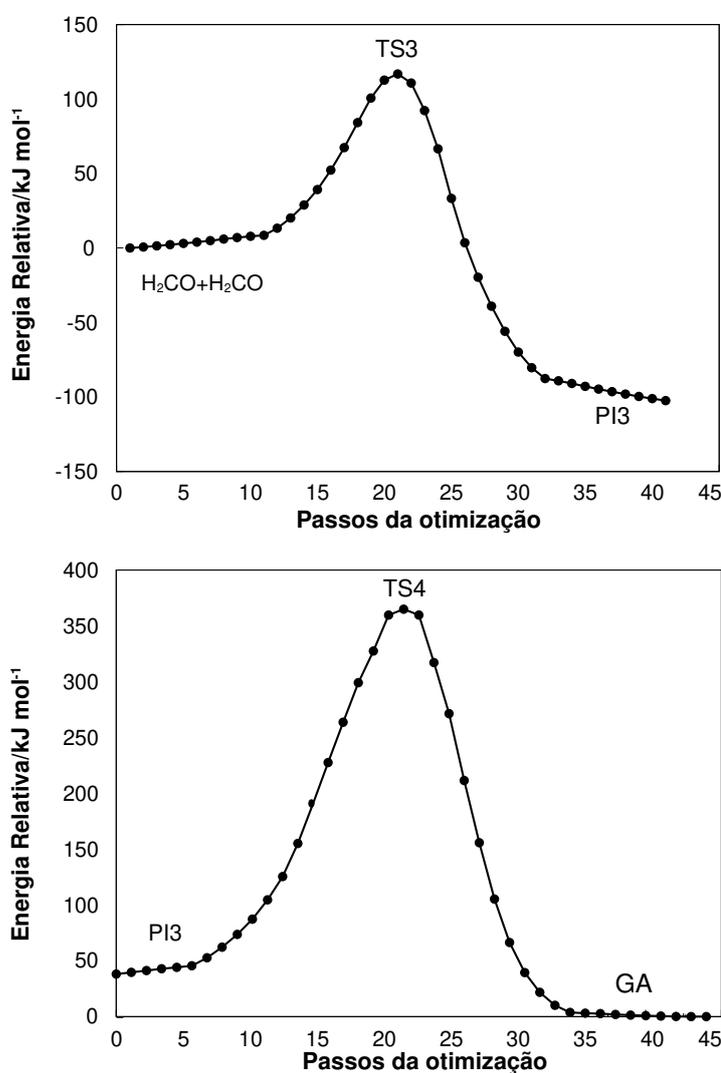


Figura 21 – Representação do IRC para o TS3 e TS4, que confirma o caminho de formação mostrado para o GA. Energia ao nível M06-2X/aug-cc-pVDZ

Todos os estados estacionários mostrados na figura 20 estão listados no Apêndice A.2, com a energia relativa com correção ZPE, frequências vibracionais, energia de ponto zero e coordenadas cartesianas.

### 3.2.3 Rota de formação $O_2 + C_2H_4$

Como rota alternativa de formação do glicolaldeído sem a presença do formaldeído, foi explorado o caminho de reação partindo das moléculas de eteno e oxigênio molecular. Essa rota foi inspirada pelo trabalho de Skouteris et al.<sup>50</sup>, contudo este caminho de reação está incompleto e se mostrou ineficiente para a formação da molécula de GA. Os resultados estão resumidos na representação esquemática da Figura 22.

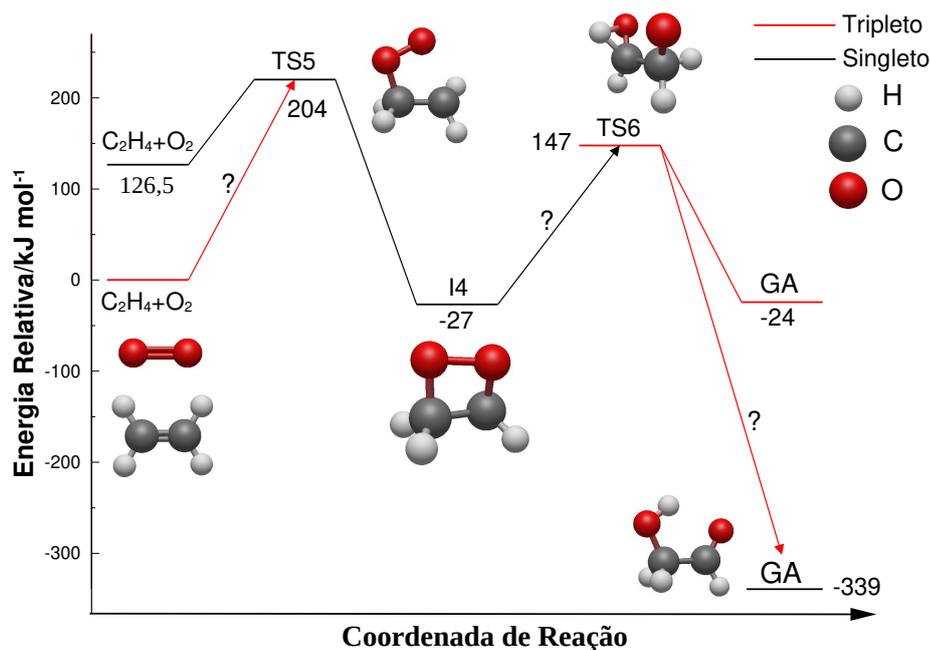


Figura 22 – Perfil energético que descreve a rota de formação para o glicolaldeído a partir de eteno e oxigênio molecular. Os estados de transição (TS5 e TS6) e intermediário (I4) estão representados com sua energia relativa aos reagentes. Também está representado os possíveis pontos de cruzamentos de estados singleto e tripleto(?).

Na Figura 22 é visto a presença de um caminho de reação com moléculas apresentando dois estados de multiplicidade de spin, singleto e tripleto. Isso se deve ao oxigênio molecular ter multiplicidade tripleto em seu estado fundamental e o glicolaldeído maior estabilidade energética com multiplicidade singleto. Assim, os reagentes estão em um estado de multiplicidade de spin diferente do produto, o que caracteriza uma reação proibida por spin que pode acontecer se houver regiões de cruzamentos das superfícies de energia potencial.

O caminho de reação começa com a aproximação paralela da molécula de oxigênio à molécula de eteno, para uma interação dos orbitais  $\pi$ , o estado de transição se dá com a formação da ligação carbono-oxigênio como pode ser visto no TS5 da figura 22. Em seguida, acontece a formação da molécula 1,2-dioxetano como intermediário I4, que para a formação do produto final necessitaria de uma transferência interna de hidrogênio do átomo de carbono para o oxigênio, esse estágio está mostrado no TS6.

Contudo, este caminho está incompleto, pois foram encontradas diversas dificuldades para sua conclusão. Não foram encontrados os estados intermediários das moléculas no estados tripleto e conseqüentemente também não foram encontrados os possíveis pontos de cruzamentos singleto-tripletto indicados na Figura 22.

A dificuldade em encontrar esses estados estacionários restantes decorreu das limitações técnicas da metodologia empregada. Os métodos de determinante de Slater único não consideram plenamente as contribuições dos estados energéticos excitados, o que resulta em dificuldades de convergência em regiões com cruzamentos de diferentes superfícies de energia potencial. Para contornar este problema, foi tentado cálculos multireferenciais do tipo campo autoconsistente com espaço ativo completo (CASSCF), porém o custo computacional impossibilitou a realização de qualquer cálculo do tipo.

Somada aos problemas técnicos, essa rota de formação apresentou grandes barreiras energéticas, assim como a rota anterior com duas moléculas de formaldeído. Por esse conjunto de fatores essa rota foi deixada de lado. Porém, os resultados obtidos podem ser úteis no futuro.

Todos os estados estacionários mostrados na Figura 22 estão listados no Apêndice A.3, com a energia relativa com correção ZPE, frequências vibracionais, energia de ponto zero e coordenadas cartesianas.

### 3.3 Implicações Astroquímicas

Na seção anterior foram exploradas três rotas diferentes de formação do glicolaldeído, com característica distintas baseadas no meio interestelar. A rota com melhor chance de formação do GA é a que está apresentada na seção 3.2.1, que apresenta barreira suficientemente pequena para que a influência de uma superfície como do gelo astronômico possa levar a uma reação rápida. Além disso, a segunda reação elementar é através de uma hidrogenação sem barreira que pode ser facilmente conseguida no ISM ou na superfície de gelo amorfo.

Assim, os estudos desenvolvidos nos próximos capítulos em superfície e posteriormente formação do metil formato serão totalmente baseado na reação descrita na seção 3.2.1.

No meio interestelar, as reações propostas em fase gasosa, mesmo que apresentem barreiras menores para a formação, não necessariamente ocorreriam devido à natureza diluída desse meio. Nesse contexto, os intermediários formados não sobreviveriam tempo suficiente para que a segunda reação elementar ocorresse. Isso ressalta a necessidade das reações ocorrerem em superfície, um tema a ser abordado nos próximos capítulos.

Estudos como esse são importantes para alimentar os modelos cinéticos de formação molecular do ISM, que carece muito de dados que estimam corretamente as barreiras energéticas.

---

## CAPÍTULO 4

---

# Formação do Glicolaldeído em Gelo Amorfo Interestelar sob Condições Periódicas de Contorno

## 4.1 Metodologia

### 4.1.1 Construção da Célula Unitária Amorfa

Diferentes estratégias podem ser usadas para se obter um modelo de uma superfície de gelo para estudos de reatividade química, porém tal tarefa não é trivial devido a complexidade do gelo astroquímico. Dentre as várias maneiras possíveis de abordar esse problema, uma delas é usar aglomerados moleculares, ou seja, *clusters* de água para imitar o padrão desorganizado de um grão real.<sup>164,165</sup> Alternativamente, estruturas periódicas cristalinas também podem ser usadas como uma aproximação ao gelo astroquímico.<sup>166–168</sup> Um método menos usado é o emprego de células unitárias amorfas para cálculos periódicos, que geralmente são construídas através de dinâmica molecular em altas temperaturas aplicado a estruturas cristalinas de gelo, para assim gerar o padrão aleatório.<sup>87,169,170</sup>

Devido à dificuldade em encontrar um modelo de gelo de água amorfo adequado para o estudo de superfície, foi criado um programa para geração de posições aleatórias de moléculas de água. O funcionamento do programa se inicia com a inserção dos dados de entrada: o tamanho da célula unitária, que neste caso foi escolhida uma célula tetragonal para facilitar os cálculos, e o número de moléculas presentes dentro da célula. Além disso, um arquivo com as coordenadas cartesianas da molécula é necessário, que neste caso, foi a molécula de água otimizada em fase gasosa e em seu estado fundamental. A adição de cada molécula é feita gerando três números aleatórios, que são usados para localizar o centro de massa da molécula em uma posição aleatória dentro da célula. Três outros números aleatórios são empregados para rotacionar a molécula em torno dos três ângulos de Euler. Isso é feito de forma independente para cada nova molécula, e a única restrição para aceitar a posição de uma nova molécula é que sua distância para qualquer molécula adicionada anteriormente deve ser maior que 1,6 Å. Se essa condição não for satisfeita, a molécula é descartada e uma nova posição aleatória é tentada. Esse processo é repetido até alcançar o número de moléculas configurado para a célula unitária. O código fonte

deste programa está reproduzido no Apêndice B.

As dimensões escolhidas para a criação das células unitárias tetragonais de gelo foram:

- 1) Parâmetros  $a=b=10$  Å, por ser uma distância suficientemente grande para a futura deposição e reação das moléculas na superfície sem o risco de interação com elas mesmas na célula seguinte;
- 2) Como não sabíamos a espessura necessária do gelo para levar coesão a estrutura, foram testados 4 diferentes tamanhos do parâmetro  $c$ , 4, 7, 10 e 15 Å, contendo 14, 25, 36 e 45 moléculas de água respectivamente. O número de moléculas de água presentes em cada célula unitária foi calculado para que a densidade final do gelo seja próximo de  $1\text{ g cm}^{-3}$ , densidade esta que corresponde ao gelo amorfo de alta densidade observado nas nuvens interestelares.<sup>6</sup> Os quatro modelos criados e otimizados podem ser vistos na Figura 23.

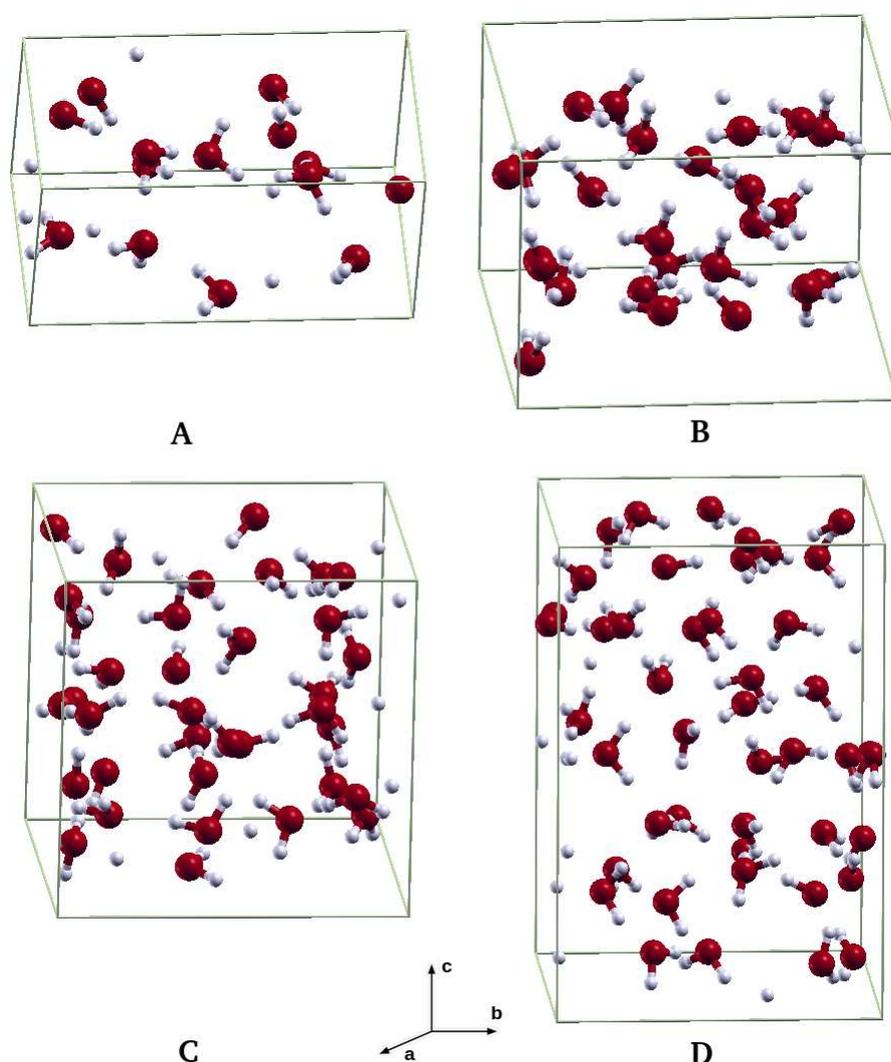


Figura 23 – Os modelos iniciais criados e otimizados de célula unitária gelo amorfo, com dimensões de: A)  $10 \times 10 \times 4$ ; B)  $10 \times 10 \times 7$ ; C)  $10 \times 10 \times 10$  e D)  $10 \times 10 \times 15$  Å. Vermelho representa os átomos de oxigênio e branco os de hidrogênio.

Com as células unitárias criadas, foi necessário definir o protocolo de cálculo a ser utilizado para a otimização. Todas as otimizações de geometria foram realizadas através de cálculos DFT com o funcional de troca e correlação Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)<sup>150</sup> em conjunto com ondas planas com correção de dispersão Grimme D3<sup>171,172</sup> e pseudopotenciais do tipo *ultrasoft*<sup>173</sup>. A energia de corte das ondas planas convergiu em 40 Rydberg (Ry), e a malha de pontos  $\vec{k}$  em  $3 \times 3 \times 3$ .

Para cada modelo, foram gerados dez exemplares distintos, que foram otimizados e classificadas com base em suas energias totais. As células unitárias foram ordenadas de acordo com a energia total, sendo selecionada, para a etapa subsequente de criação da superfície, a que apresentou a menor energia entre as dez avaliadas.

#### 4.1.2 Construção da Superfície de Gelo Amorfo e Protocolo de Cálculo

O modelo escolhido para a criação da superfície de gelo amorfo foi a célula unitária B, conforme representada na Figura 23. Essa célula possui o tamanho necessário para manter a coesão das moléculas de água, permitindo a simulação de um gelo astronômico. Em contrapartida, o modelo menor, com uma espessura de 4 Å, resultou em poros maiores do que o esperado, comprometendo a estrutura do gelo, enquanto os modelos maiores não apresentaram diferenças significativas para serem utilizados.

A superfície foi criada por meio do aumento do parâmetro  $c$  do modelo escolhido em 13 Å, resultando em uma célula unitária com dimensões de  $10 \times 10 \times 20$  Å. Em seguida essas superfícies geradas são reotimizadas com os mesmos parâmetros de cálculo e condições de contorno periódicas. Os cálculos foram conduzidos com o método DFT, funcional de troca-correlação PBE com correção de dispersão de Grimme D3 e pseudopotencial *ultrasoft*. A energia de corte das ondas planas foi ajustada para 30 Ry, e a malha de pontos  $\vec{k}$  foi configurada em  $2 \times 2 \times 1$ .

Em seguida, realizou-se o estudo de adsorção, posicionando os estados estacionários da reação escolhida para a formação do glicolaldeído, conforme descrito na seção 3.2.1. Para a investigação da reatividade, optou-se pelo modelo de Eley-Rideal, que foi iniciada de duas formas: com a adsorção inicial do radical HCO e a interação do formaldeído oriundo da fase gasosa, e o cenário oposto.

Para a quantificação da barreira energética na formação do estado intermediário, empregou-se cálculos NEB com um conjunto de 10 imagens, espaçadas a cada 0,5 Å de distância. Para avaliar a influência da superfície na energia obtida, foi repetido o mesmo cálculo sem considerar a presença da superfície.

Devido à falta de sensibilidade do funcional PBE para reproduzir a barreira energética, foi realizado um estudo de *benchmark* que chegou conclusão que o melhor funcional para este estudo

seria o B3LYP. O estudo completo pode ser encontrado no Apêndice C. Por isso, realizou-se cálculos de ponto único com as geometrias obtidas no nível PBE, com o funcional B3LYP.<sup>174</sup> Esses cálculos foram realizados em ponto Gama, com a mesma energia de corte para as ondas planas.

A metodologia descrita nesta seção foi aplicada em 10 superfícies distintas para melhor representar a diversidade de superfícies encontradas no ISM, já que existe inúmeras possibilidades de topografia que o gelo amorfo pode manifestar.

Todos os cálculos em condições periódicas de contornos foram realizados com o pacote Quantum Espresso versão 7.0.<sup>175</sup>

## 4.2 Resultados e Discussão

Para a realização do estudo em superfície de gelo, utilizou-se 10 superfícies diferentes com distintas topografias de gelo amorfo, uma delas está mostrada na figura 24. É possível observar o padrão aleatório das moléculas de água, acompanhado pela presença de cavidades não homogêneas, como é característico de um gelo interestelar típico. A partir dessas superfícies foram realizados os estudos de adsorção e reatividade do mecanismo estudado na seção 3.2.1. Todas as superfícies estudadas estão disponíveis no apêndice D.

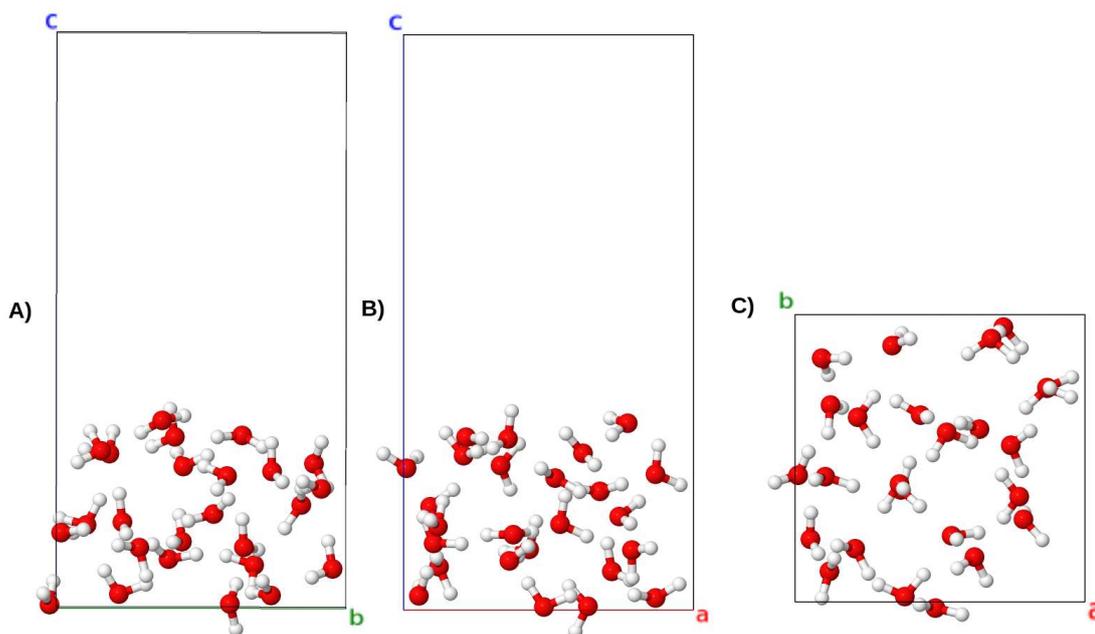


Figura 24 – Visão ao longo dos eixos *a*, *b*, *c* de uma das superfícies de gelo amorfo criadas.

### 4.2.1 Energia de Adsorção

A energia de adsorção é um parâmetro crucial que quantifica a intensidade da interação da molécula com a superfície em estudo. Isso nos permite efetuar comparações com dados experimentais e validar os resultados computacionais obtidos. Inicialmente, procedeu-se à adsorção de cada estado estacionário da reação estudada para a formação do glicolaldeído. Conforme ilustrado na Figura 25, a chegada das moléculas à superfície não provocou alterações significativas na estrutura do gelo.

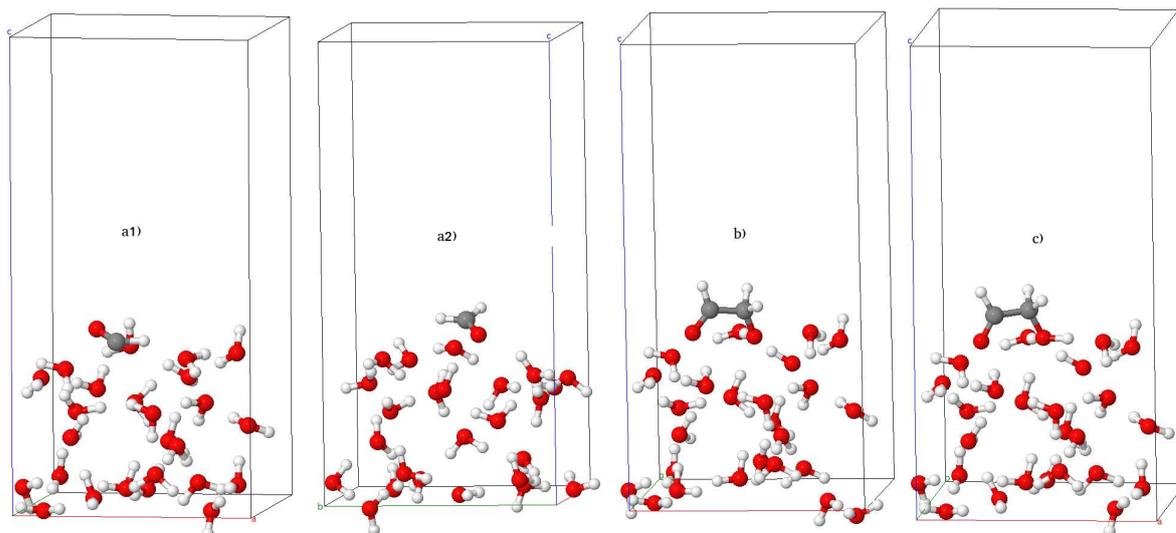


Figura 25 – Moléculas de cada estado estacionário adsorvidas em um superfície de gelo amorfo. a1) HCO; a2) H<sub>2</sub>CO; b) Intermediário; c) Glicolaldeído.

A energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) foi calculada para cada reagente, intermediário e produto em cada uma das 10 superfícies modelo usadas neste trabalho, conforme a equação 4.1.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - E_{\text{s}} - E_{\text{mol}} \quad (4.1)$$

Na qual,  $E_{\text{total}}$  se refere à energia da configuração adsorvida contendo a molécula e a superfície, enquanto  $E_{\text{s}}$  e  $E_{\text{mol}}$  correspondem à energia da superfície limpa e à energia da molécula isolada, respectivamente. As energias de adsorção para cada espécie química estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Energia de adsorção dos reagentes, intermediários e produto em  $\text{kJ mol}^{-1}$ . No contexto do mecanismo ER, s-HCO representa a situação em que a molécula HCO foi adsorvida primeiro, enquanto s-H<sub>2</sub>CO indica que a molécula H<sub>2</sub>CO foi a primeira a ser adsorvida.

Superfície	Reagentes		Intermediários		Produto
	s-HCO	s-H <sub>2</sub> CO	s-HCO	s-H <sub>2</sub> CO	GA
1	-114	-3	-44	-47	-52
2	-84	-25	-3	-60	-53
3	-117	-3	-1	-38	-64
4	-26	-24	-39	-59	-52
5	-114	-49	-9	-33	-41
6	-84	-35	-43	-41	-75
7	-114	-45	-16	-51	-67
8	-151	-49	38	-7	-100
9	-148	-34	-38	-29	-70
10	-113	-39	68	-4	-73
Média	-106	-31	-8	-37	-64

À primeira vista os dados de adsorção revelam um padrão quase que aleatório pelos valores encontrados de uma superfície para outra. Isso é esperado já que uma mínima mudança na posição de adsorção ou da topografia do gelo leva a grandes mudanças nos resultados obtidos. Contudo, quando olhamos para o conjunto completo e não apenas para os resultados individuais, é revelado um padrão coerente.

Na tabela 1, ao comparar os caminhos de formação do mecanismo ER que se inicia com o radical adsorvido à superfície (as duas colunas s-HCO), é notável que os valores de energia são bastante diferentes. Pois, quando apenas a molécula de HCO está adsorvida, são observados os maiores valores de energia de adsorção da tabela. No entanto, para o intermediário os valores são reduzidos, e em alguns casos, até mesmo apresentam valores positivos, indicando um efeito desfavorável à adsorção. Os valores elevados de adsorção para a molécula HCO podem ser justificados pelo fato de ser uma espécie radicalar. Porém, os valores inconsistentes e positivos do intermediário sugerem que esse caminho de formação pode não ser favorável na superfície estudada.

Para o segundo caminho de formação ER, com a adsorção inicial da molécula de formaldeído (colunas s-H<sub>2</sub>CO), temos valores de energia de adsorção mais uniformes e coerentes. A energia de adsorção da molécula de formaldeído em gelo amorfo é conhecida experimentalmente pelo trabalho de Noble et al.<sup>176</sup>, que estimou o valor em  $-27 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sendo muito próximo do valor obtido neste estudo, com um desvio de apenas  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  do valor médio calculado. Essa concordância com o valor experimental, em parte, valida a metodologia aplicada.

Para a energia do intermediário no caminho s-H<sub>2</sub>CO, observa-se que o valor médio se torna ligeiramente mais negativo em comparação com o reagente H<sub>2</sub>CO. Isso indica que a formação da molécula intermediária resulta em uma interação média mais forte com a superfície. Ao compararmos a formação deste intermediário com a do mecanismo anterior, percebemos que este é um caminho de formação mais favorável para o glicolaldeído, uma vez que apresenta uma energia de adsorção favorável em todas as superfícies criadas. Isso sugere que a molécula continuará adsorvida para a próxima reação elementar, a hidrogenação.

No final do caminho de formação ER, temos a formação da molécula do glicolaldeído com uma energia média de adsorção de  $-64 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Assim como no caso do formaldeído, existe um estudo experimental para o glicolaldeído, no qual Burke et al.<sup>177</sup> obteve o valor de  $-46,8 \pm 8,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Neste caso, o valor obtido computacionalmente desvia em  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ou  $9 \text{ kJ mol}^{-1}$  se considerar a margem de erro do valor experimental. Das superfícies estudadas temos cinco com valor próximo e dentro da margem erro. Esses desvios são esperados dentro da teoria DFT e das superfícies irregulares que nem sempre são favoráveis.

Como forma de melhorar a acurácia dos dados, foi adicionada a correção ZPE. Como resultado, a energia média de adsorção do formaldeído mudou para  $-23 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto para o glicolaldeído foi para  $-56 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Assim, a diferença média em relação aos dados experimentais permaneceu em  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o formaldeído e diminuiu para  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  para

o glicolaldeído, ambos dentro da margem do experimento, o que comprova a melhora na acurácia dos cálculos. No entanto, os cálculos de Phonon necessários para obter os modos vibracionais de cada superfície e, conseqüentemente, a correção da Energia de Ponto Zero, são muito custosos do ponto de vista computacional, a ponto de inviabilizar a aplicação da correção ZPE no restante do trabalho com essa metodologia.

Assim, pelas concordâncias com os dados experimentais aqui apresentados, podemos concluir que a metodologia apresentada é válida para ser utilizada como aproximação de reações no meio interestelar.

#### 4.2.2 Mecanismo de Formação no Gelo e sua Influência

Como já mencionado anteriormente, o mecanismo de ER será discutido sob duas perspectivas de formação do glicolaldeído. Na figura 26 são os resultados dos estados estacionários de formação quando o radical HCO é inicialmente adsorvido na superfície do gelo amorfo. Enquanto na Figura 27, é o cenário equivalente em que a molécula de formaldeído é inicialmente adsorvida para posterior reação com o HCO na superfície do gelo amorfo.

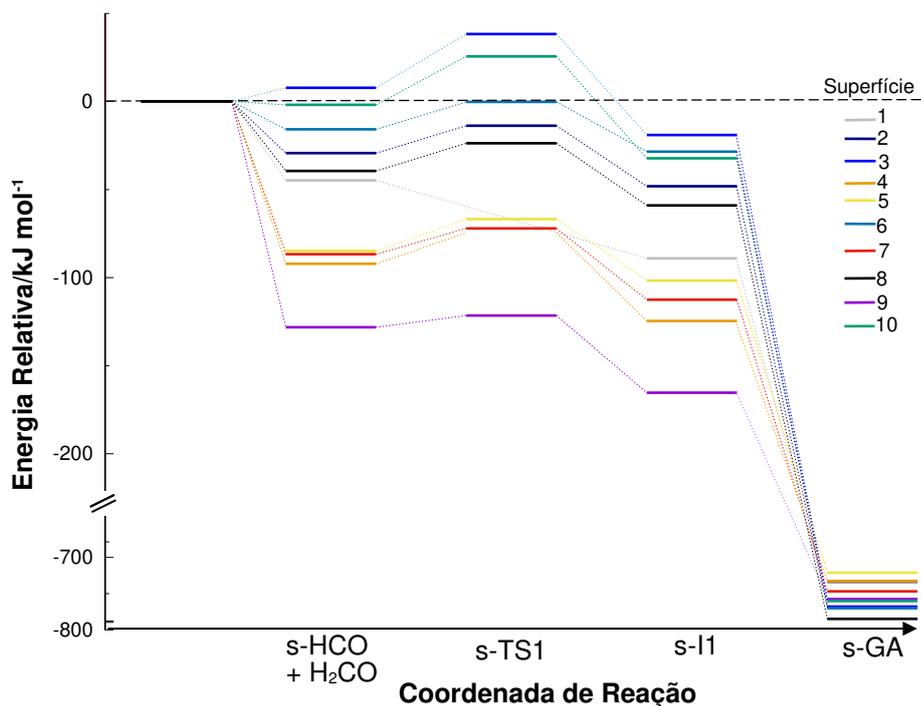


Figura 26 – Formação de glicolaldeído (GA) nas dez superfícies modelo, cada uma representada por uma cor diferente. O primeiro passo corresponde à adsorção da molécula HCO na superfície, seguida pelo reação com H<sub>2</sub>CO no estado de transição TS1, que leva ao intermediário I1 e, posteriormente, ao produto final. A referência de energia é a soma da energia da superfície de gelo e dos reagentes separados. O prefixo "s-" indica que a molécula está adsorvida na superfície.

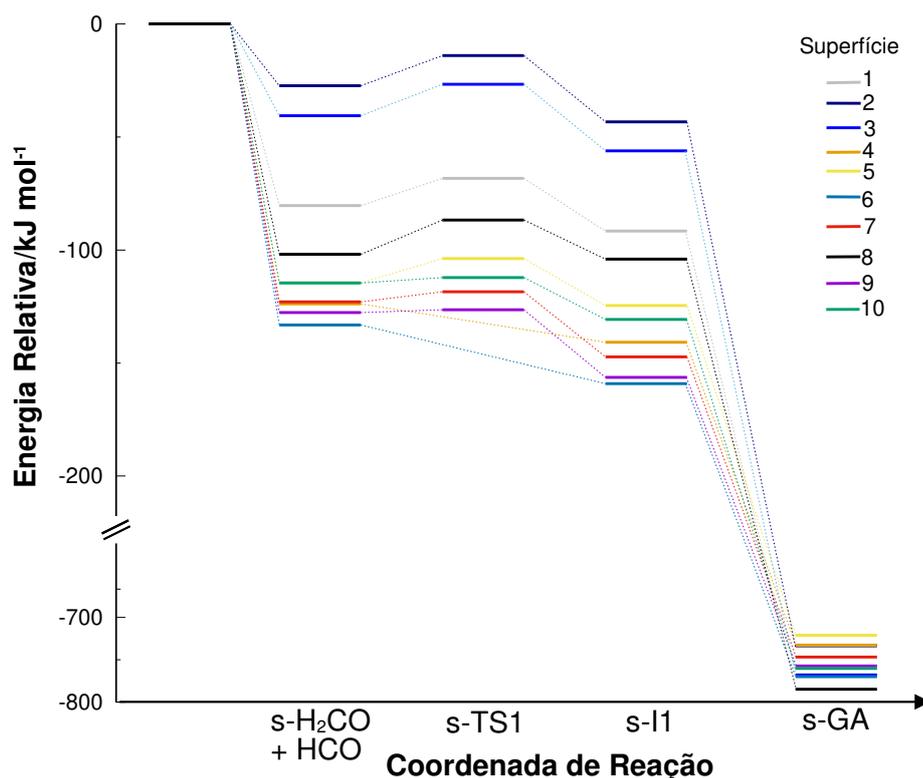


Figura 27 – Formação de glicolaldeído (GA) nas dez superfícies modelo, cada uma representada por uma cor diferente. O primeiro passo corresponde à adsorção da molécula H<sub>2</sub>CO na superfície, seguida pela reação com HCO no estado de transição TS1, que leva ao intermediário I1 e, posteriormente, ao produto final. A referência de energia é a soma da energia da superfície de gelo e dos reagentes separados. O prefixo "s-" indica que a molécula está adsorvida na superfície.

Nas Figuras 26 e 27, observamos uma redução na energia relativa devido à adsorção a superfície, mantendo o padrão observado na fase gasosa, em que o intermediário se revela ligeiramente mais estável do que os reagentes formados. Além disso, uma barreira energética para sua formação é identificada, a qual pode estar submersa em relação à referência, representada pelas espécies separadas em fase gasosa, ou inexistente, dependendo da superfície. Isso demonstra claramente o impacto significativo da superfície de gelo para a PES de formação do glicolaldeído.

Como visto na Figura 26, a reação de formação da molécula de glicolaldeído revelou-se favorável do ponto de vista termodinâmico na maioria das superfícies estudadas. Apenas duas delas apresentaram energias relativas de formação superiores à referência. Algumas dessas superfícies alcançaram resultados excepcionais na formação, com uma delas eliminando completamente a barreira energética.

Quando comparamos o outro lado do mecanismo de formação ER, ilustrado na Figura 27, torna-se evidente que a reação de formação, iniciada com a molécula de formaldeído na superfície, é ainda mais favorável para a produção do glicolaldeído. Todas as superfícies exibem valores termodinamicamente favoráveis e as barreiras energéticas para a formação do intermediário são todas inferiores à referência. Notavelmente, duas das superfícies não apresentam barreiras

energéticas para a formação do intermediário.

Apesar dos resultados favoráveis no mecanismo  $s\text{-HCO} + \text{H}_2\text{CO}$ , conforme apresentados na Figura 26, o mecanismo contrário,  $s\text{-H}_2\text{CO} + \text{HCO}$ , demonstrou ser significativamente mais eficiente em termos energéticos para a formação do glicolaldeído, como também evidenciado na análise da seção anterior. Em essência, os resultados desta seção confirmam que gelo amorfo possui uma notável capacidade de catalisar reações astroquímicas. Para quantificar a redução energética na formação, especialmente em relação à barreira energética, conduzimos cálculos do tipo NEB com e sem a presença do gelo, utilizando o mesmo nível de cálculo. A Tabela 2 apresenta a relação dessa redução na barreira energética.

Tabela 2 – Influência da diminuição da barreira energética (EB) do estado de transição pelo gelo. Reação do tipo ER iniciada com as moléculas  $\text{H}_2\text{CO}$  ou  $\text{HCO}$  adsorvidas na superfície (s).

Superfície	Tamanho da EB ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		Diminuição da EB (%)	
	$s\text{-H}_2\text{CO}$	$s\text{-HCO}$	$s\text{-H}_2\text{CO}$	$s\text{-HCO}$
1	12	0	14	100
2	13	15	5	0
3	14	30	1	0
4	0	17	100	0
5	10	18	24	0
6	0	15	100	0
7	4	15	68	0
8	15	15	0	0
9	1	6	91	52
10	2	27	83	0
Média	7	16	49	15

A Tabela 2 mostra que, apesar de um resultado favorável na formação no mecanismo  $s\text{-HCO} + \text{H}_2\text{CO}$ , a redução efetiva da barreira energética foi pequena, com uma média de apenas 15%. Muitas barreiras não foram afetadas, e algumas até mesmo se mostraram maiores do que em fase gasosa, que apresenta um valor de barreira de  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Apenas nas superfícies 1 e 9 ocorre uma diminuição completa ou parcial na barreira de energia. Assume-se que esse comportamento ocorre devido à influência da superfície na estabilização do elétron não emparelhado do radical  $\text{HCO}$ , diminuindo assim sua reatividade.

No entanto, no mecanismo ER  $s\text{-H}_2\text{CO} + \text{HCO}$ , conforme demonstrado na Tabela 2, confirma o resultado favorável de formação apresentado na Figura 27. Quase todas as barreiras energéticas são reduzidas pela influência da superfície, com exceção da superfície 8 que não apresenta alterações significativas. Com uma média de redução de 49%, este mecanismo ER emerge como o mais eficaz para a formação do glicolaldeído. A adsorção provavelmente ativa a molécula de formaldeído, que de outra forma seria mais estável e inerte, por meio de um mecanismo de transferência de densidade eletrônica, catalisando assim o processo de formação da ligação carbono-carbono. Essa interação será investigada na próxima seção.

Apesar de ter estudado dez superfícies diferentes em dois mecanismos distintos, é muito difícil eleger uma topografia de superfície ideal para a formação do glicolaldeído, já que a mesma superfície que obteve um resultado bom no contexto da energia relativa não necessariamente teve o mesmo resultado bom na redução da barreira energética.

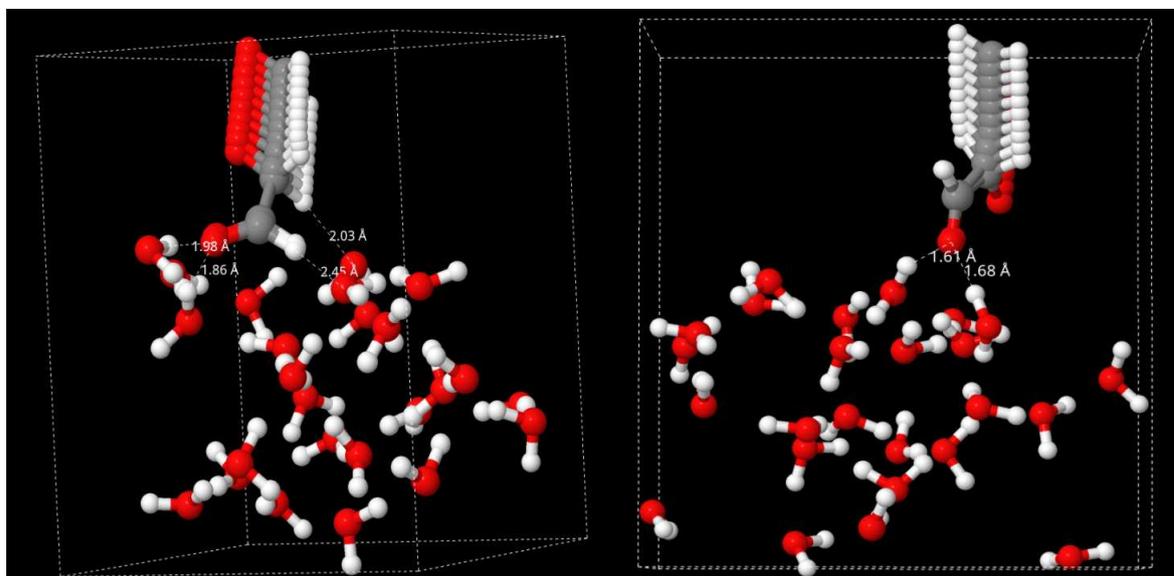


Figura 28 – Sobreposição de imagens que mostra o melhor (a esquerda) e pior (a direita) caminho NEB para formação do intermediário pelo mecanismo ER s-HCO+H<sub>2</sub>CO de acordo com a Figura 26. Os átomos vermelhos correspondem ao oxigênio, cinzas o carbono e os brancos o hidrogênio. Por questão de espaço não foi mostrado toda a célula unitária, o que omitiu grande parte do vácuo acima das moléculas.

A Figura 28 apresenta o percurso da reação para a formação do intermediário, seguindo o mecanismo ER s-HCO + H<sub>2</sub>CO, nas superfícies que apresentaram o melhor e pior desempenho na Figura 26. À esquerda da Figura 28, na superfície com menor energia relativa, destaca-se o maior número de interações intermoleculares em comparação à figura à direita, que corresponde ao desempenho menos favorável. Uma conclusão similar pode ser alcançada em relação à Figura 29, aplicada ao mecanismo ER oposto, s-H<sub>2</sub>CO + HCO.

Assim, uma superfície com cavidades que propiciam uma maior interação intermolecular pode resultar em uma adsorção mais robusta, o que por sua vez, leva a uma energia relativa favorecida para uma formação termodinamicamente vantajosa. Entretanto, a redução na barreira energética de formação é influenciada por fatores como, a natureza do sistema estudado e especialmente como ele interage com os elementos circundantes.

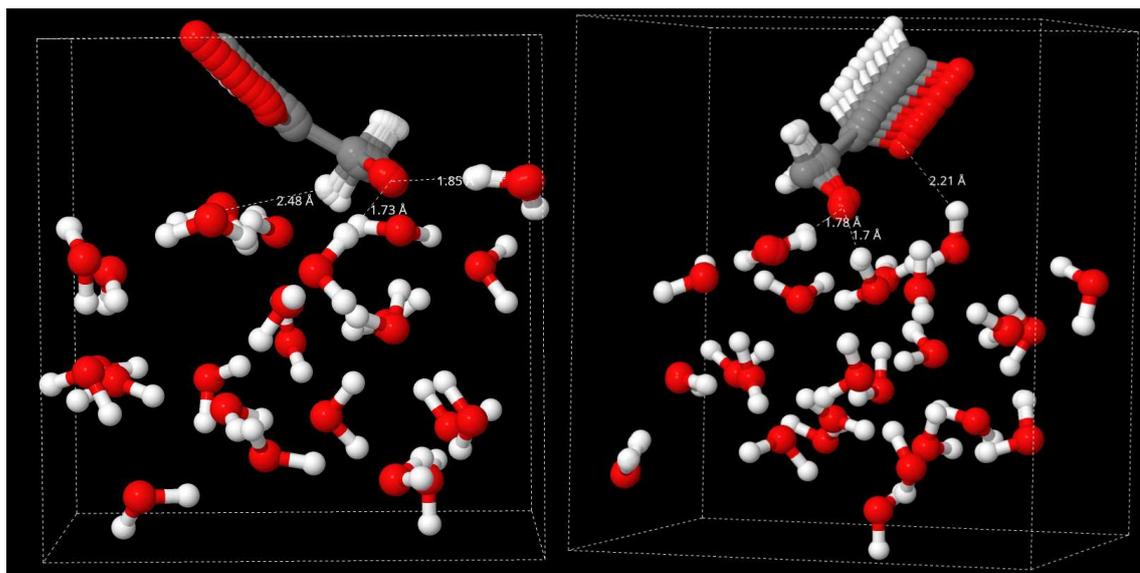


Figura 29 – Sobreposição de imagens que mostra o melhor (a esquerda) e pior (a direita) caminho NEB para formação do intermediário pelo mecanismo ER  $s\text{-H}_2\text{CO} + \text{HCO}$  de acordo com a Figura 27. Os átomos vermelhos correspondem ao oxigênio, cinzas o carbono e os brancos o hidrogênio. Por questão de espaço não foi mostrado toda a célula unitária, o que omitiu grande parte do vácuo acima das moléculas.

### 4.2.3 Pós-Processamento

Nesta seção, investigaremos a interação entre a superfície de gelo amorfo e as moléculas de formaldeído e radical formil, com o objetivo de compreender melhor a influência do gelo no caminho da reação. Uma vez que o caminho ER  $s\text{-H}_2\text{CO} + \text{HCO}$  demonstrou ser o mais eficiente e apresentou maior influência na diminuição da barreira energética, os cálculos de pós-processamento realizados nesta seção estarão focados principalmente nesse mecanismo de aproximação e na superfície que apresentou maior impacto tanto na redução da energia em relação aos reagentes quanto na diminuição da barreira energética.

#### 4.2.3.1 Diferença de Densidade de Carga

A Diferença de Densidade de Carga (CDD, do inglês *Charge Density Difference*) é um cálculo de pós-processamento que analisa a variação na densidade de carga do sistema em comparação com um sistema de referência isolado. Neste caso, estamos considerando a diferença na densidade de carga entre o sistema  $s\text{-H}_2\text{CO} + \text{HCO}$  e os reagentes isolados, que incluem a superfície de gelo amorfo, o formaldeído e o radical formil. Esse cálculo nos permite visualizar a redistribuição de carga resultante da interação entre as espécies e identificar as regiões onde ocorre perda ou acúmulo de carga.

No caminho da reação, temos que a CDD se torna relevante quando o radical formil está a uma distância de 2,6 Å do formaldeído. Nesse ponto, observamos um pequeno deslocamento cumulativo de cargas entre os átomos de carbono, como evidenciado na Figura 30, representado como uma discreta área de coloração amarela entre os átomos de carbono. Além disso, é possível identificar um deslocamento de carga entre as moléculas de água circundantes à molécula de formaldeído, caracterizando as interações intermoleculares.

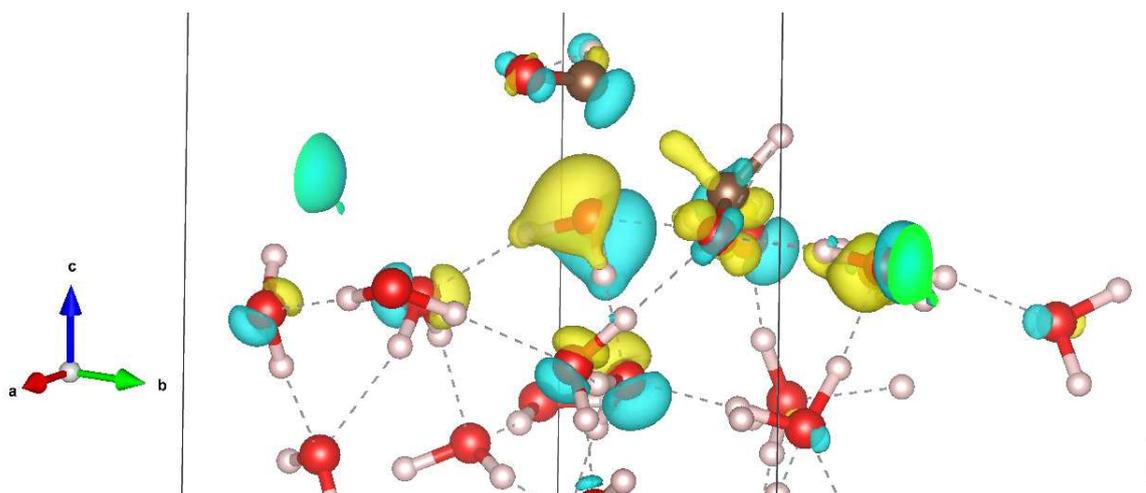


Figura 30 – Diferença de densidade de cargas para o mecanismo ER  $s\text{-H}_2\text{CO} + \text{HCO}$  com distância carbono-carbono de 2,6 Å. Na qual, a cor amarela e ciano simbolizam o acúmulo e a perda de cargas entre as moléculas, respectivamente.

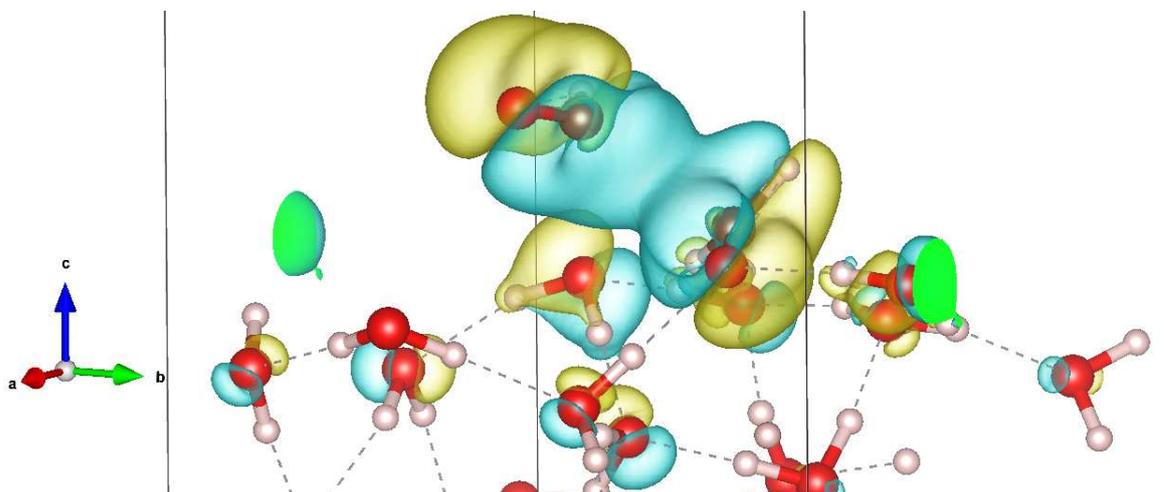


Figura 31 – Diferença de densidade de cargas para o mecanismo ER  $s\text{-H}_2\text{CO} + \text{HCO}$  no estado de transição a uma distância carbono-carbono de 2,2 Å. Na qual, a cor amarela e ciano simbolizam o acúmulo e a perda de cargas entre as moléculas, respectivamente.

Na Figura 31, podemos observar o ponto onde ocorre a máxima repulsão eletrônica, a uma distância de 2,2 Å entre os átomos de carbono, indicando o estado de transição para a formação do intermediário. Na figura, destaca-se uma extensa área de coloração ciano, que representa uma fuga de carga eletrônica entre os átomos de carbono. Além disso, é evidente um significativo deslocamento de cargas nas moléculas próximas à reação, o que contribui para a estabilização do complexo de transição.

Ao formar a ligação química entre os átomos de carbono e, conseqüentemente, o intermediário da reação, podemos observar, na Figura 32, um acúmulo de carga em amarelo na direção da formação dessa ligação. Além disso, é possível notar que as moléculas de água ao redor do intermediário formado também apresentam uma maior densidade de cargas, particularmente nas proximidades dos átomos de oxigênio que estão envolvidos em ligações de hidrogênio. Isso contribui significativamente para a estabilização da molécula formada.

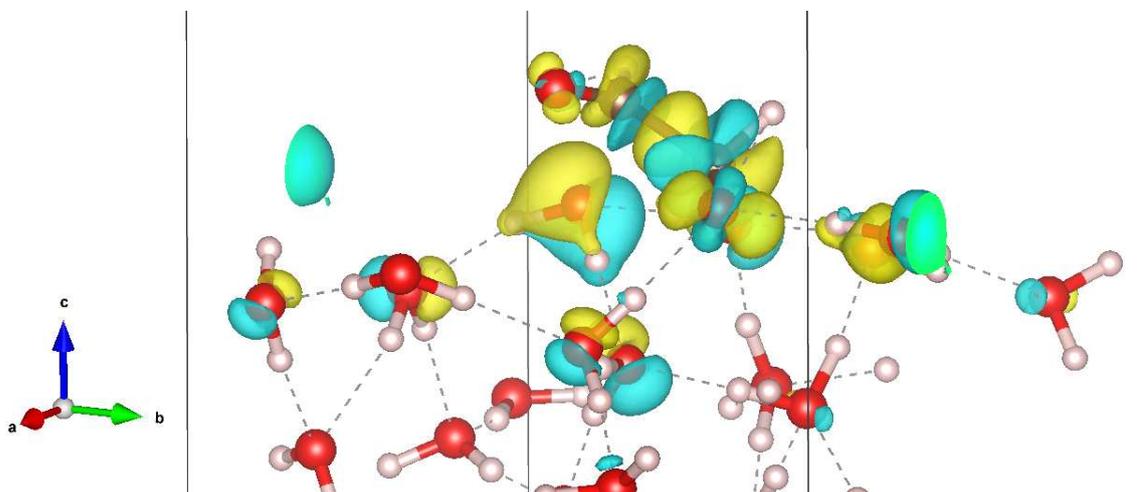


Figura 32 – Diferença de densidade de cargas para o mecanismo ER s-H<sub>2</sub>CO + HCO com o intermediário formado, distância carbono-carbono de 1,6 Å. Na qual, a cor amarela e ciano simbolizam o acúmulo e a perda de cargas entre as moléculas, respectivamente.

Dessa forma, podemos concluir com base nesta seção, que a densidade eletrônica da superfície de gelo astroquímico desempenha um papel crucial na estabilização da reação química. Isso evidencia o importante papel da superfície como um ativador da molécula de formaldeído.

### 4.2.3.2 Polarização de Spin

Por se tratar de um sistema com número ímpar de elétrons, é viável analisar a polarização de spin ( $\rho[\uparrow] - \rho[\downarrow]$ ) e dessa forma investigar o comportamento do radical durante a aproximação.

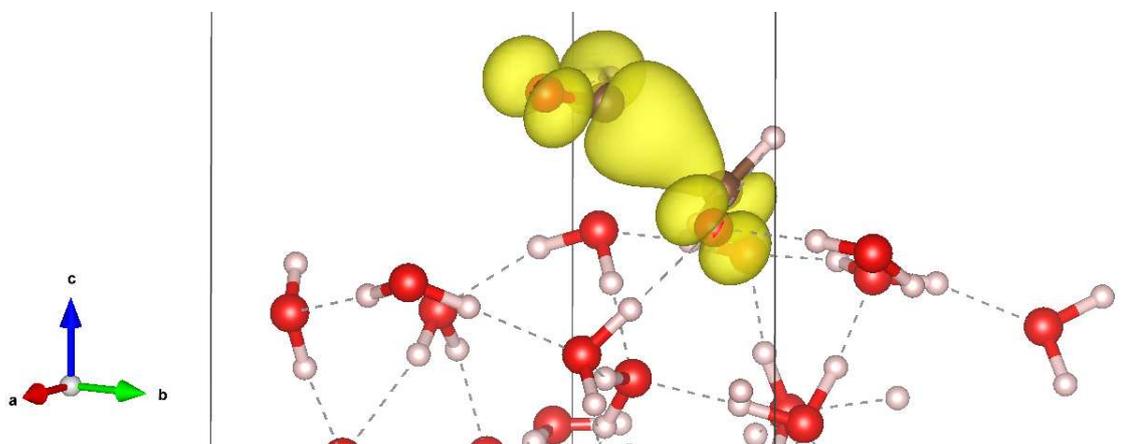


Figura 33 – Polarização do componente spin para o mecanismo ER  $s\text{-H}_2\text{CO} + \text{HCO}$  no estado de transição a uma distância carbono-carbono de 2,2 Å.

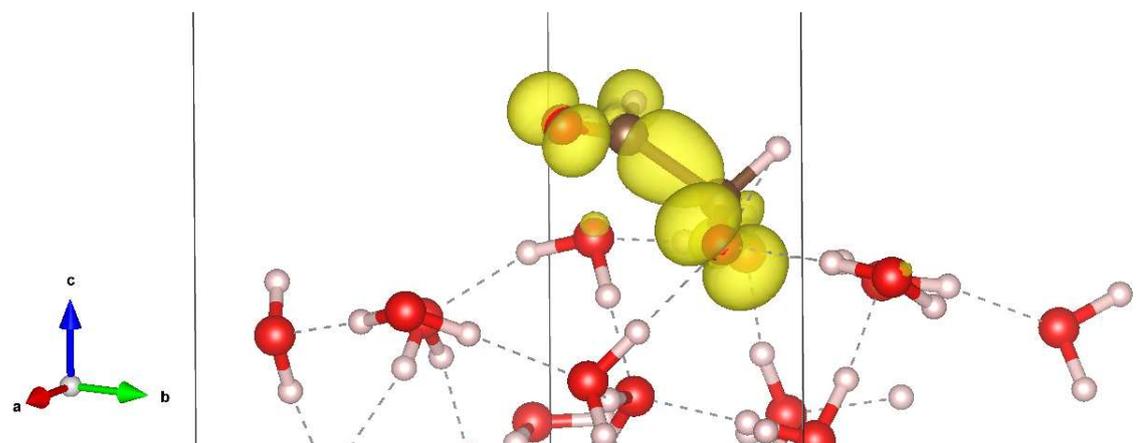


Figura 34 – Polarização do componente spin para o mecanismo ER  $s\text{-H}_2\text{CO} + \text{HCO}$  com o intermediário formado a uma distância carbono-carbono de 1,6 Å.

Conforme evidenciado nas Figuras 33 e 34, a superfície de gelo, devido à sua natureza de moléculas de camada fechada, não contribui significativamente para a polarização. Na Figura 33, nota-se que o estado de transição exibe uma notável polarização de spin, principalmente na direção da formação da ligação carbono-carbono. No entanto, ao examinar o intermediário formado na figura subsequente, observa-se uma redução na polarização de spin na componente da ligação química, com uma distribuição mais uniforme, principalmente sobre os átomos de oxigênio.

Embora este cálculo não revele a influência da superfície, ele possibilita a caracterização do deslocamento da densidade eletrônica durante a formação da ligação química, destacando o caráter deslocalizado na molécula resultante.

### 4.3 Implicações Astroquímicas

Neste estudo foi investigada a formação do glicolaldeído sob influência de um gelo astroquímico e foram obtidos resultados que ampliam nosso conhecimento sobre seu mecanismo de formação.

Como já mostrado na rota em fase gasosa, os resultados mostram que a ligação carbono-carbono pode ser alcançada por meio de reação neutra-radicalar com uma barreira energética baixa, permitindo que esse processo ocorra em muitos ambientes astronômicos onde o glicolaldeído é encontrado. No entanto, essa associação em fase gasosa exigiria uma liberação de energia radioativa (mecanismo de associação radioativa) ou uma colisão com um terceiro corpo para a estabilização do complexo intermediário, o que diminui a probabilidade desse mecanismo. Nesse caso entra a superfície como um suporte e catalisador da reação proposta.

Na superfície de um grão, os reagentes propostos neste mecanismo (radical formil e formaldeído) podem ser formados no ISM de várias maneiras. Por exemplo, processos sucessivos de hidrogenação de CO em reações já descritas na base de dados KIDA.<sup>48</sup> Outro processo seria o gelo amorfo interestelar participar da reação  $C+H_2O$  em duas etapas para a formação do formaldeído.<sup>178,179</sup> O formaldeído também pode ser dividido em um radical HCO e um átomo de hidrogênio em reações com raios cósmicos, sendo mais uma fonte de formação desse radical.<sup>180</sup> Portanto, este caminho de reação pode ser iniciado de várias formas na superfície do gelo amorfo, levando aos reagentes propostos e culminando na hidrogenação do intermediário II na superfície do gelo.

O mecanismo ER  $s-H_2CO+HCO$  se mostrou o mais eficiente com energia relativa abaixo do referencial gasoso em todas as dez superfícies estudadas, o que implica que em meio astroquímico esse mecanismo seja favorável de ocorrer sem barreira energética. Foi obtida uma consistente diminuição na barreira de reação submersa em praticamente todas as diferentes superfícies de gelo amorfo exploradas, com uma redução média de 49%, alcançando uma redução de 100% em alguns casos. Mesmo que cada grão tenha sua estrutura amorfa única e sítios reativos, nossos resultados sugerem que o efeito catalítico é o cenário predominante.

Quando comparamos diretamente as energias relativas entre o mecanismo exclusivo na fase gasosa e o mesmo aplicado à superfície do gelo amorfo, como pode ser visto na Figura 35, é notável a grande influência do gelo amorfo na redução da barreira energética na formação da molécula de glicolaldeído. A barreira de energia para essa reação passou de  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$  em fase gasosa para apenas  $7 \text{ kJ mol}^{-1}$  em média na superfície. Essa barreira pode ser facilmente superada pelo aquecimento local induzido por colisões ou impactos de raios cósmicos, e a reatividade pode ser aumentada por meio de tunelamento quântico.<sup>181,182</sup>

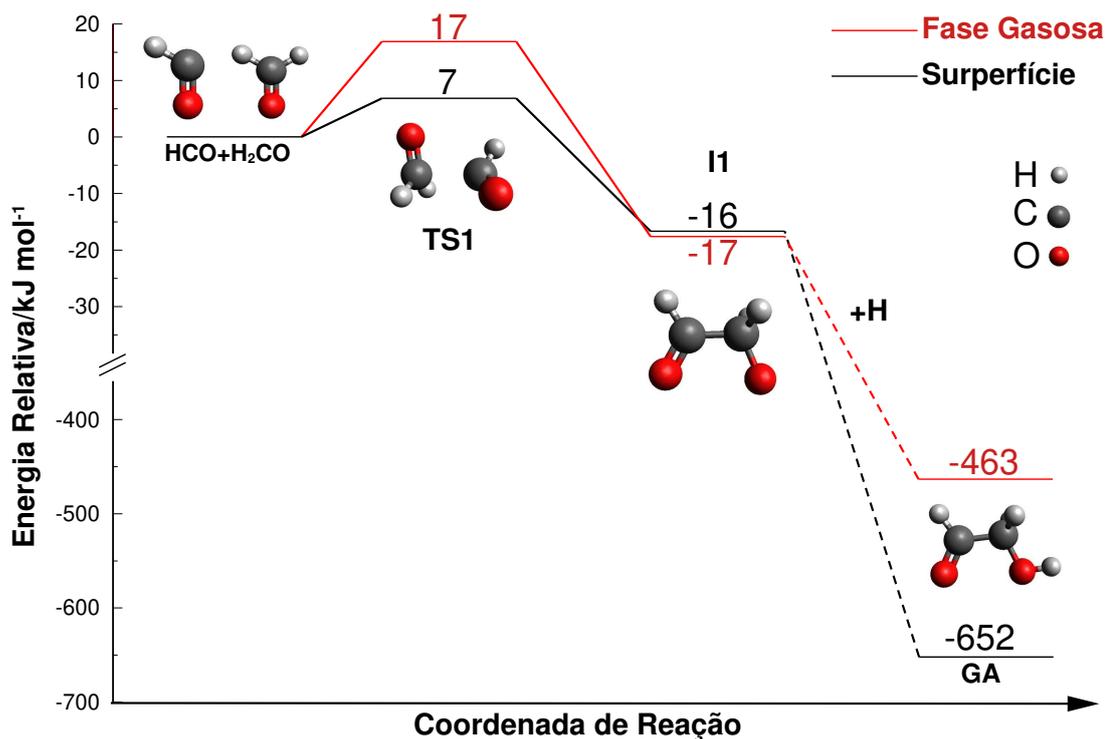


Figura 35 – Comparação entre o mecanismo proposto na fase gasosa e na superfície do gelo amorfo. A energia exibida da fase sólida é a média das energias das 10 superfícies estudadas. Todas as energias estão a nível DFT.

A análise pós-processamento caracterizou a formação do intermediário na superfície, evidenciando a influência desta na densidade de cargas eletrônicas do sistema. Isso confirma que a superfície tem um efeito ativador, ampliando a reatividade da molécula de formaldeído.

A energia de adsorção obtida, além de validar a metodologia aplicada, mostra que a energia química liberada na formação de glicolaldeído pode levar a processos de desorção não térmica apenas em sua etapa final. Assim, após formado, o glicolaldeído poderia ser liberado para a fase gasosa, prevenindo da decomposição por reações com outras espécies. Esse mecanismo pode ser a chave para compreender as abundâncias atuais de glicolaldeído no meio interestelar e de outros compostos orgânicos complexos. Outras rotas de reação, como a formação de isômeros do glicolaldeído, também poderiam ajudar a esclarecer essa questão, como o Metil Formato que é detectado proporcionalmente em maior quantidade e será tópico de discussão na próximo capítulo deste trabalho.

---

## CAPÍTULO 5

---

# Formação do Metil Formato e Glicolaldeído em *Clusters* de Gelo Interestelar

## 5.1 Metodologia

No capítulo 4 deste trabalho, foi utilizado a DFT com condições periódicas de contorno e obtido resultados promissores em relação à formação do glicolaldeído. Agora, nas seções subsequentes, aplicaremos a mesma reação de formação do GA, que demonstrou os melhores resultados, a uma metodologia e mecanismo diferentes, com cálculos mais precisos, visando confirmar sua eficácia por uma perspectiva alternativa. Em conjunto será avaliado se o mesmo caminho pode levar a formação da molécula de metil formato, e se sua formação compete com a do glicolaldeído.

### 5.1.1 Modelo de Gelo Amorfo

Aplicar métodos teóricos para simular a química e características de grãos congelados do ISM apresenta um desafio inerente, uma vez que a escala do modelo deve ser suficientemente abrangente para representar com precisão o sistema real e gerar resultados significativos.<sup>183</sup>

Para isso, foram empregados dois modelos distintos de aglomerados moleculares para simular as superfícies do gelo amorfo que reveste os grãos de poeira interestelar. O primeiro modelo, denominado W18, pois é composto por 18 moléculas de água, já foi adotado e validado em diversos outros estudos.<sup>53, 184–187</sup> Para aumentar a diversidade de sítios de adsorção, um segundo modelo, denominado W25 e composto por 25 moléculas de água, foi criado especificamente para este estudo. Ambos os modelos de *clusters* estão ilustrados na Figura 36.

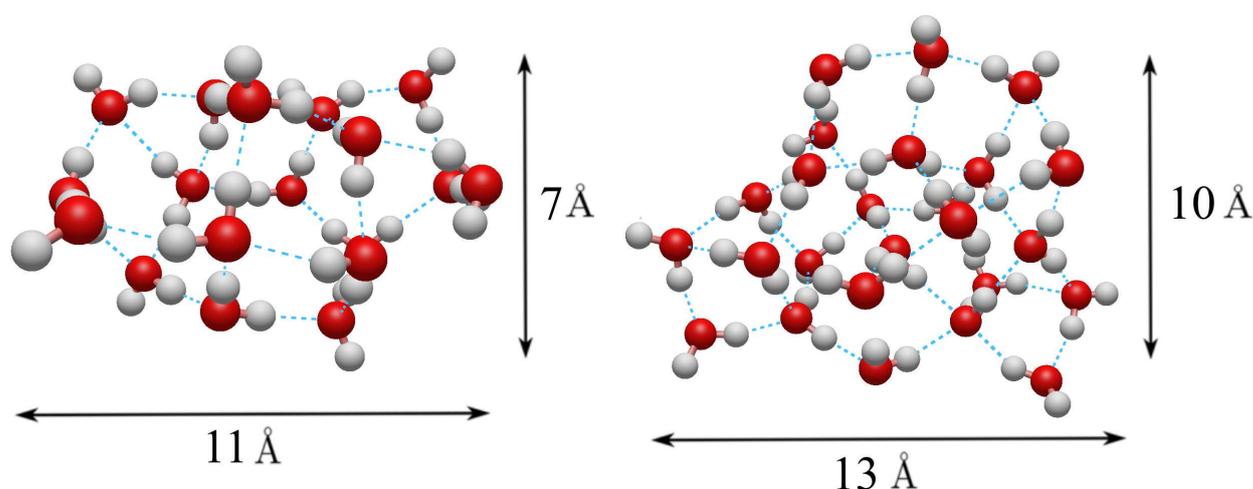


Figura 36 – As estruturas otimizadas dos aglomerados de 18 e 25 moléculas de água, obtidas utilizando o nível de teoria  $\omega$ B97X-d3/def2-TZVP. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas azuis entre átomos de oxigênio em vermelho e hidrogênio em branco.

Em um estudo recente que utilizou o modelo W18, observou-se que, após um *benchmarking* com os principais funcionais DFT, o  $\omega$ B97X-d3 apresentou o melhor desempenho.<sup>184</sup> Portanto, também foi selecionado como o funcional padrão de troca e correlação para este estudo.

Devido à característica irregular do gelo amorfo interestelar e o tamanho amostral das superfícies modelo, foi determinado que cada estágio estacionário da reação química em estudo será adsorvido em cinco locais distintos nos aglomerados escolhidos. Dois locais para o aglomerado menor, W18, e três para o aglomerado maior, W25. Isso permite uma maior representatividade dos dados e assegura uma maior proximidade com o experimental.

## 5.1.2 Protocolo Computacional

Foram realizadas otimizações de geometria e cálculos vibracionais utilizando a Teoria do Funcional da Densidade com funcionais híbridos de troca-correlação de alcance separado  $\omega$ B97X-D3, corrigidos com o termo D3 de Grimme.<sup>171,188</sup> Além disso, foi utilizado o conjunto de bases triplo-zeta do grupo Karlsruhe, def2-TZVP.<sup>189,190</sup> Com o propósito de acelerar os cálculos, foram utilizadas bases auxiliares de coulomb e correlação.

Os pontos estacionários nas superfícies de energia potencial foram identificados e suas frequências harmônicas calculadas analiticamente, classificando-os como mínimos (representando reagentes, produtos e intermediários) e pontos de sela (representando estados de transição). Cada estado estacionário foi otimizado e reotimizado por completo, incluindo o aglomerado de gelo, até que todas as frequências imaginárias fossem excluídas ou sobrasse apenas uma para o TS (o *script* está disponível em [github.com/mampaiva/auto-rerun-orca-input](https://github.com/mampaiva/auto-rerun-orca-input)). Posteriormente, foi realizada a correção do ponto zero e obtida a energia livre de Gibbs à temperatura de 10K.

Além disso, utilizou-se cálculos IRC<sup>191-193</sup> para garantir a conexão de produtos e reagentes via coordenada de reação. A partir da geometria obtida a nível  $\omega$ B97X-d3 foram realizados cálculos de ponto único com o método *Domain Based Local Pair Natural Orbital* associado a *Coupled-Cluster* com excitações de simples e duplas, enquanto a terceira excitação foi obtida por meio de método perturbativo (DLPNO-CCSD(T)),<sup>194,195</sup> usando o mesmo conjunto de bases de Karlsruhe. Os valores de diagnóstico T1 para várias estruturas foram avaliados e estão fornecidos no Apêndice F. Todas as simulações foram realizadas no estado de spin mais baixo para cada molécula. Todos os cálculos foram executados com o pacote ORCA, versão 5.0.3.<sup>161-163</sup>

## 5.2 Resultados e Discussão

Nesta seção, apresentaremos os resultados da formação do glicolaldeído e metil formato sob a influência do mecanismo LH não difuso.<sup>196</sup> Baseado nos resultados prévios, investigaremos a reação com o formaldeído adsorvido na superfície, seguida da adsorção do radical formil na proximidade. A formação do intermediário, dependerá do mecanismo de aproximação e da barreira energética de reação, que poderá formar o metil formato ou o glicolaldeído.

Assim como descrito na seção 3.2.1, a via de formação consiste em dois passos: inicialmente, uma molécula de formaldeído reage com um radical HCO, resultando na formação de um produto intermediário. Isso é seguido por um processo de hidrogenação, levando à formação de glicolaldeído quando uma ligação carbono-carbono é formada no intermediário, ou de metil formato se uma ligação carbono-oxigênio é formada, como exemplificado na Figura 37.

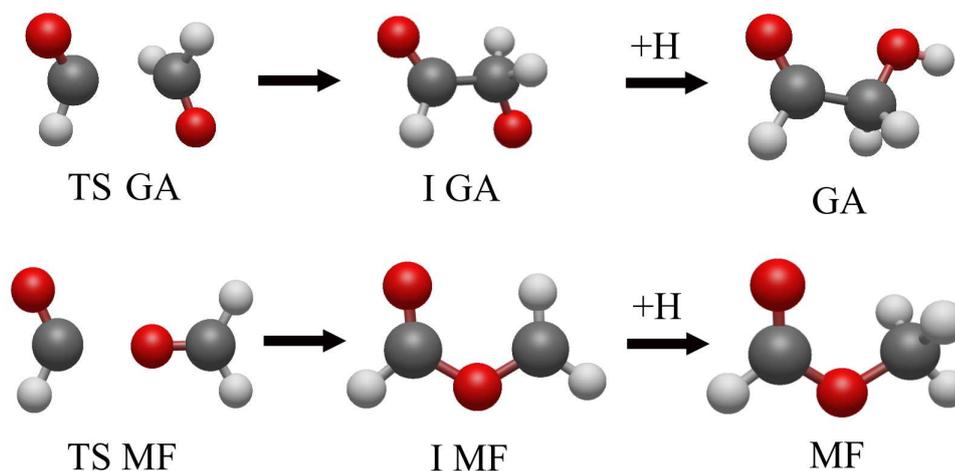


Figura 37 – O Caminho de reação compartilhado proposto para a formação de glicolaldeído superior, e inferior para o de metil formato.

Desta forma, é esperado investigar se a formação do MF é mais favorável do ponto de vista cinético e assim competitiva com o GA em um caminho de formação compartilhado.

### 5.2.1 Energia de Adsorção

Nesta seção, foi calculada a energia de adsorção para cada estado estacionário, de forma semelhante aos cálculos realizados sob condições periódicas, com a equação 4.1. Neste contexto, a superfície é composta por *clusters* W18 e W25 isolados. A energia de adsorção média obtida para cada estado da coordenada de formação está representada pelo gráfico da Fig. 38.

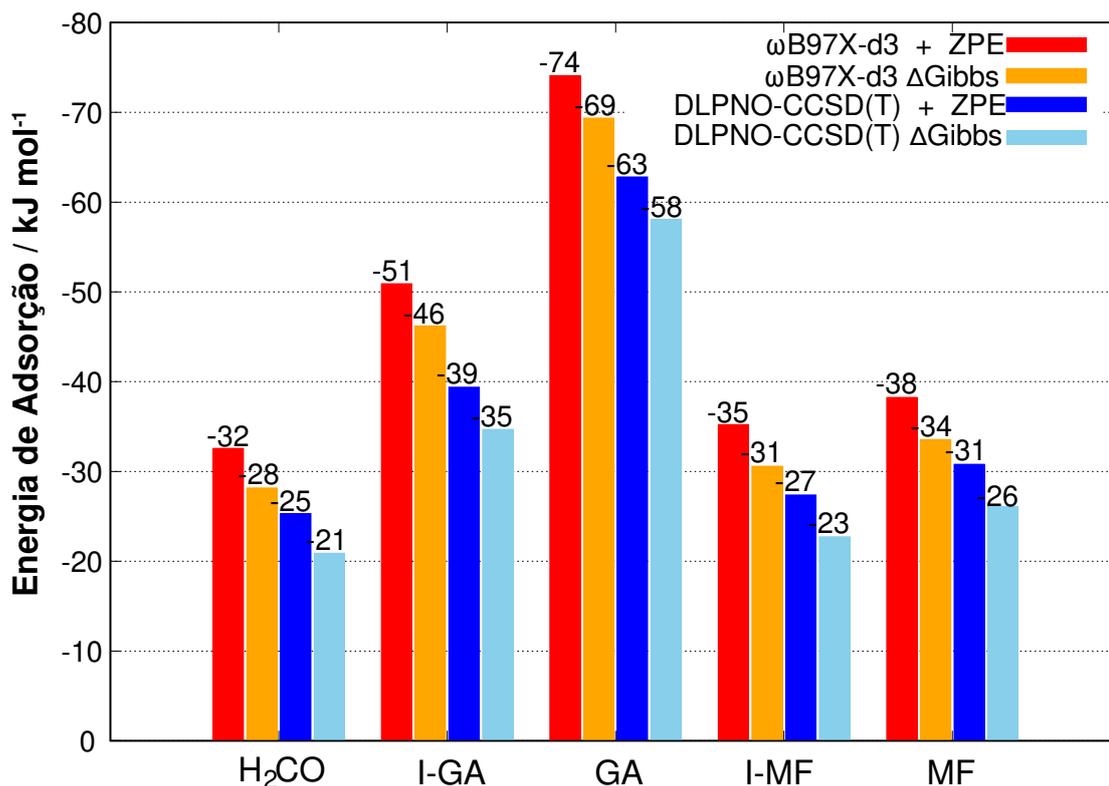


Figura 38 – Gráfico de barras da energia média de adsorção para os reagentes, intermediários e produtos em kJ mol<sup>-1</sup> para o GA e o MF.

Na Figura 38, destacaremos o primeiro conjunto de dados, que se refere à energia de adsorção do formaldeído na superfície do gelo. Com o intuito de validar a metodologia utilizada e compará-la com os resultados obtidos em condição periódica, vamos utilizar o mesmo dado experimental que estimou a energia de adsorção do formaldeído em  $-27$  kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>176</sup> Com essa referência, tanto a energia livre de Gibbs ao nível DFT quanto o nível CCSD(T) com correção de energia de ponto zero (ZPE) apresentam resultados muito próximos ao valor experimental. Isso valida e evidencia a precisão do modelo e da metodologia aplicados a este sistema.

Ao analisar os resultados explícitos de energia de adsorção na Figura 39, fica evidente uma estreita correlação com os dados experimentais. Em algumas superfícies, os resultados calculados coincidem com os resultados experimentais, reforçando a validade da metodologia empregada neste estudo. É interessante observar que, embora o método *coupled-cluster* seja considerado o padrão-ouro para sistemas químicos, o valor experimental se aproximou mais da DFT em algumas superfícies, enquanto em outras se aproximou do CCSD(T). Isso pode ser atribuído à irregularidade da superfície do gelo, o que pode resultar em flutuações nos dados. No entanto, esta análise inicial deixa claro que os métodos DFT com correção de energia livre de Gibbs e CCSD(T) com correção de energia de ponto zero são os que mais se aproximam do valor experimental deste sistema.

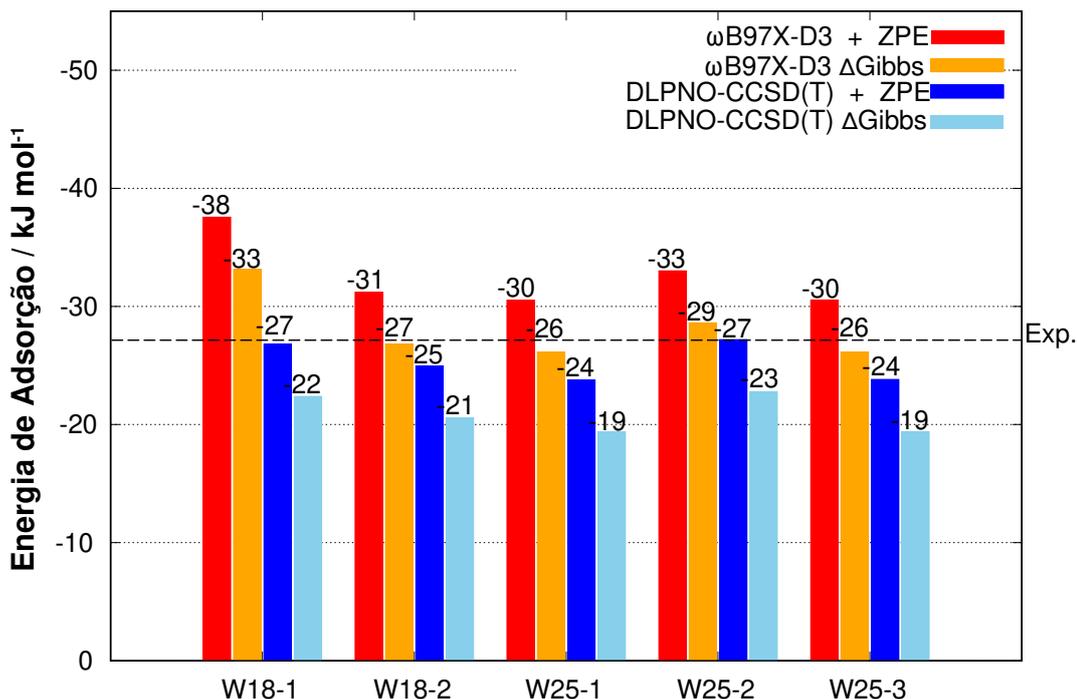


Figura 39 – Energia de adsorção individual do formaldeído para cada superfície estudada em  $\text{kJ mol}^{-1}$ . A linha tracejada representa o dado experimental para a energia de adsorção do formaldeído em gelo astroquímico.

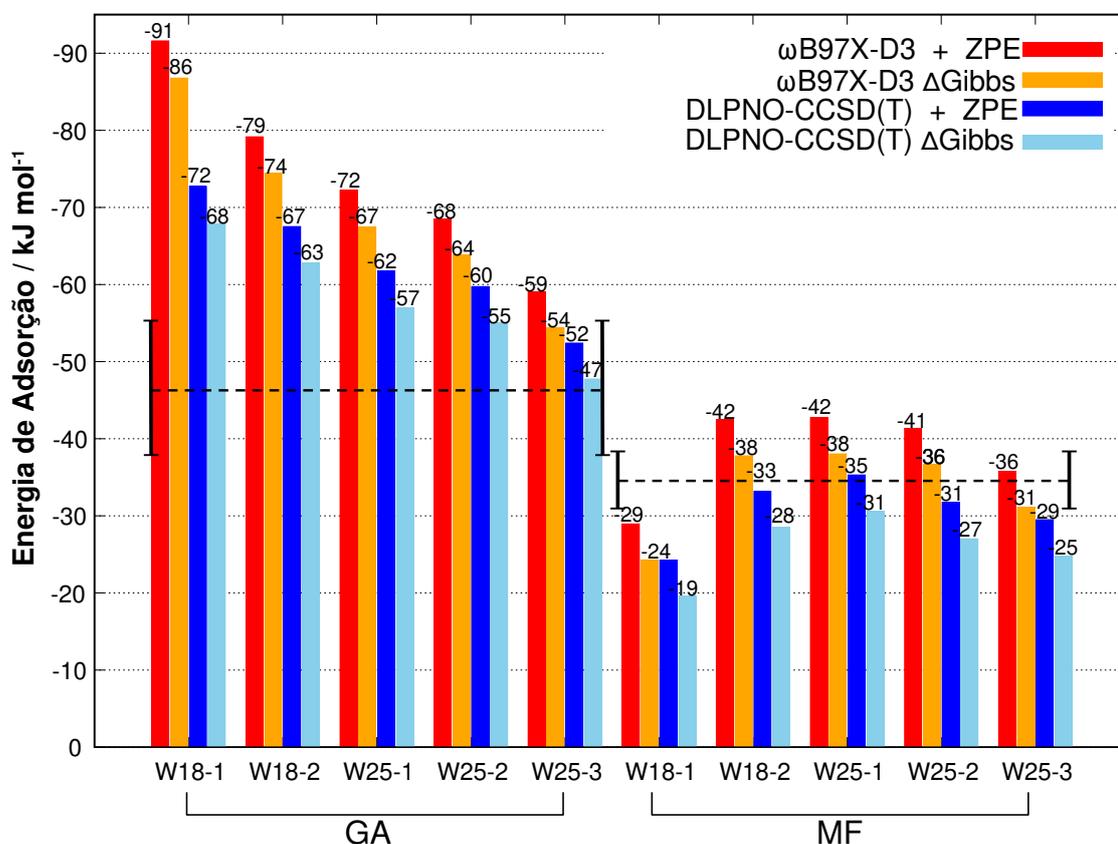


Figura 40 – Energia de adsorção individual do Glicolaldeído e Metil Formato para cada superfície estudada em  $\text{kJ mol}^{-1}$ . A linha tracejada representa os dados experimentais para a energia de adsorção com margem erro para GA e MF em gelo astroquímico.

Para comparar as energias de adsorção experimental em gelo amorfo interestelar para o glicolaldeído e o metil formato, usaremos o estudo conduzido por Burke et al.<sup>197</sup>, que relatou valores de  $-46,8 \pm 8,2$  e  $-35,0 \pm 3,6$  kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Conforme ilustrado na Figura 38, a energia média calculada para o glicolaldeído excede o valor experimental em pelo menos 3 kJ mol<sup>-1</sup>, superando o limite superior da margem de erro experimental quando comparada à energia CCSD(T). No entanto, ao analisar os dados explícitos apresentados na Figura 40, é observado que a superfície W25-3 apresenta valores próximos e dentro da margem de erro experimental. A média foi influenciada principalmente pelas superfícies do *cluster* W18, que elevaram os valores médios para acima dos valores experimentais.

Quando examinamos a molécula intermediária I-GA, notamos que os valores médios de energia de adsorção se aproximam dos valores experimentais para a glicolaldeído, como é o caso da energia DFT com correção da energia de ponto zero, onde os valores são idênticos. Isso evidencia como a simples adição de um átomo de hidrogênio pode levar a resultados significativos nas interações intermoleculares.

No caso do metil formato, a modelagem computacional se mostrou notavelmente mais eficaz na estimativa de sua energia de adsorção. De maneira análoga ao que observamos com o formaldeído, os resultados médios finais são extraordinariamente próximos dos valores experimentais, como ilustrado no último conjunto de dados na Figura 38. Portanto, todos os valores obtidos se encontram dentro da margem de erro experimental, como evidenciado na Figura 40, com exceção da energia de Gibbs CCSD(T), que está subestimado em apenas 5 kJ mol<sup>-1</sup>. Além disso, é importante destacar que os valores para o intermediário I-MF são aproximadamente 3 kJ mol<sup>-1</sup> inferiores em todas as médias quando comparados com o MF.

Os resultados explícitos apresentados na Figura 40 mostram que alguns *clusters* apresentam valores que se destacam dos demais, seja acima ou abaixo da média. Essa variação pode ser atribuída à localização da adsorção da molécula na superfície, onde os *clusters* com valores menores correspondem a adsorções em vértices ou picos da superfície de gelo, enquanto valores maiores estão associados a adsorções em vales ou poros da mesma superfície.

Assim, com base no conjunto de valores de energia de adsorção, foi possível validar os modelos de *clusters* utilizados, que se mostram consistentes com a energia experimental de adsorção, exceto no caso do glicolaldeído, que superestima o valor empírico, uma tendência também observada nos cálculos em condição periódica. Embora o modelo de aglomerado W18 tenha sido amplamente empregado em outros estudos, o aglomerado de 25 moléculas de água demonstrou resultados mais precisos e coesos. Isso pode ser atribuído ao tamanho do aglomerado, o qual permite que as moléculas se ajustem de maneira mais limitada durante a otimização, resultando em uma maior semelhança com uma superfície infinita.

Além de confirmar a validade do protocolo de cálculo adotado, a energia de adsorção desempenha um papel fundamental ao avaliar se a molécula irá permanecer aderida à superfície durante o processo de formação. Essa análise é conduzida com base na energia relativa, um tema que será abordado na próxima seção.

## 5.2.2 Mecanismo de Formação no Gelo e sua Influência

Diferentemente da fase gasosa, que possui apenas os estados estacionários descritos na Figura 37, a reação na superfície de gelo no mecanismo LH também envolve o complexo de interação (IC, do inglês *Interaction Complex*), que consiste das moléculas de  $\text{H}_2\text{CO}$  e  $\text{HCO}$  próximas e adsorvidas à superfície. Este estado estacionário pode ser visto na Fig. 41.

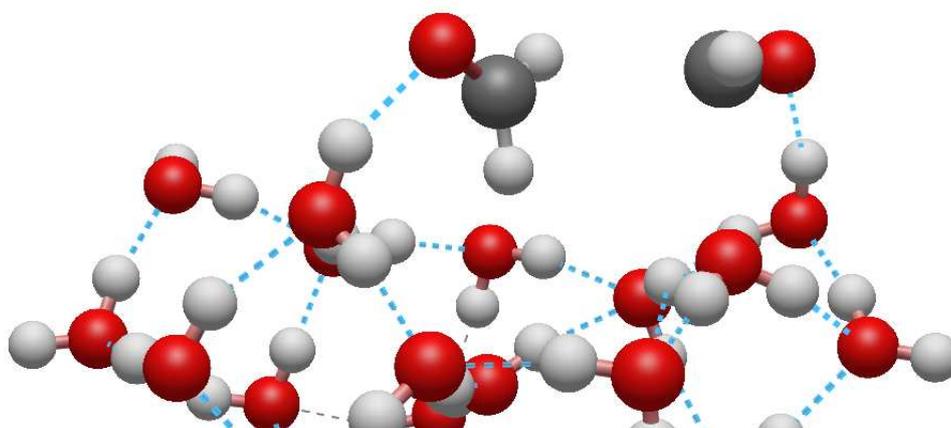


Figura 41 – Complexo de interação entre as moléculas de  $\text{HCO}$  e  $\text{H}_2\text{CO}$  adsorvidas na superfície do *cluster* w25. Ligações de hidrogênio representadas como linhas pontilhadas azuis.

### 5.2.2.1 Caminho de Formação do Glicolaldeído

Na Figura 42, é apresentado o perfil energético médio de formação do GA na superfície do gelo. O caminho da reação investigado utilizando a DFT, como representado pelas cores vermelha e laranja, mostra uma reação quimicamente favorável tanto do ponto de vista termodinâmico quanto astroquímico. Isso é evidente devido a barreira de energia que está submersa em relação aos reagentes, na qual indica que o gelo tem um efeito catalítico, especialmente na barreira de energia de formação do intermediário.

Quando conduzida a mesma análise a nível de cálculo DLPNO-CCSD(T), observamos uma significativa alteração nos dados, especialmente no que diz respeito ao estado de transição e ao intermediário. Nessa análise, a barreira energética torna-se suficientemente elevada para impossibilitar a ocorrência dessa reação nas condições padrão do meio interestelar, do ponto de vista cinético.

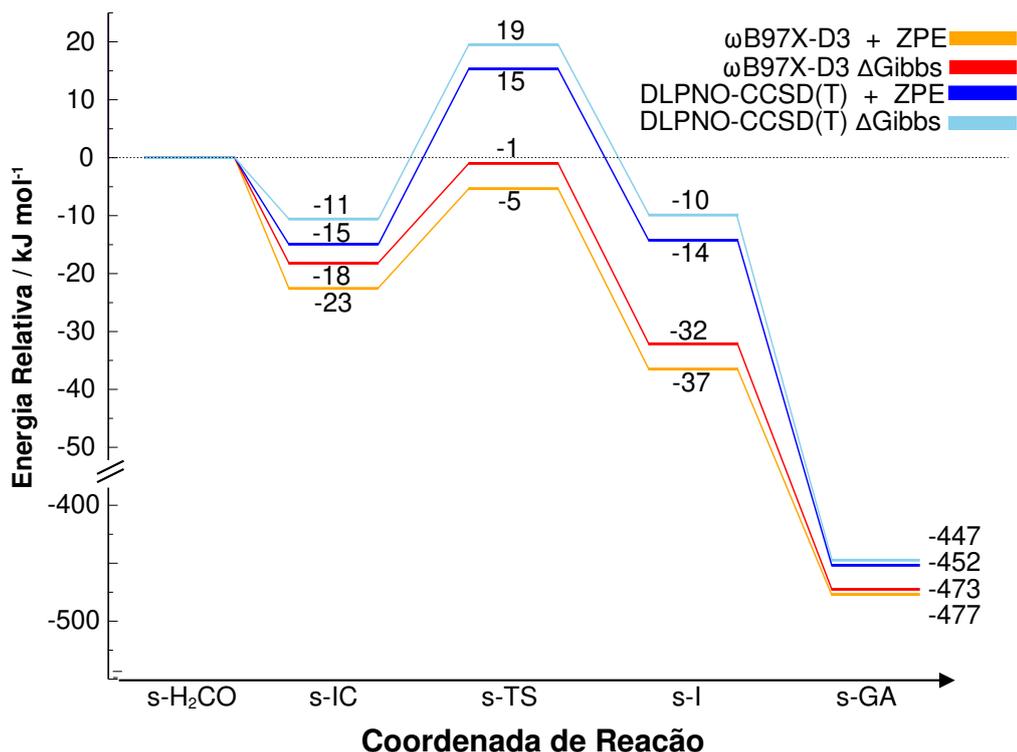


Figura 42 – Energia média relativa para cada estado estacionário do caminho de formação do glicolaldeído.

O caminho de reação de formação foi reproduzido em fase gasosa sem a superfície e comparado o caminho obtido na superfície do *cluster*. A influência do gelo na energia relativa está mostrada na tabela 3. A nível DFT a redução foi entre 129% e 105%, o que levou a redução da energia relativa abaixo dos reagentes. Já em relação aos intermediários a redução foi ainda maior, evidenciando o papel estabilizador da superfície do gelo na formação dos intermediários. No entanto, em relação à formação do glicolaldeído, a redução foi pouca, já que a molécula é estável o suficiente para o gelo exercer influência significativa.

Tabela 3 – Redução média relativa a fase gasosa em comparação a cada estado estacionário da formação do glicolaldeído.

Métodos / Redução da Energia Relativa em %	TS	I	GA
ωB97X-d3 + ZPE	129	218	11
ωB97X-d3 ΔGIBBS	105	332	11
DLPNO-CCSD(T) + ZPE	54	284	10
DLPNO-CCSD(T) ΔGIBBS	48	184	10

A nível *coupled cluster* a influência é menor, mas ainda é bem significativa. Mesmo com uma energia relativa maior do estado de transição em relação aos reagentes a influência é alta, com redução de 54% e 48%. A redução da energia relativa da formação da molécula intermediária e do glicolaldeído foram semelhantes aos resultados obtidos a nível DFT.

## 5.2.2.2 Caminho de Formação do Metil Formato

Diferentemente do glicolaldeído, o caminho de formação do metil formato se mostrou desfavorável como pode ser visto na Figura 43. A energia relativa aos reagentes, tanto nos níveis de DFT quanto no *coupled cluster*, está muito alta em seus estados estacionários iniciais. A superfície de gelo influenciou pouco sobre os complexos de interação e o estado de transição, na qual apresenta uma barreira de energia significativamente alta.

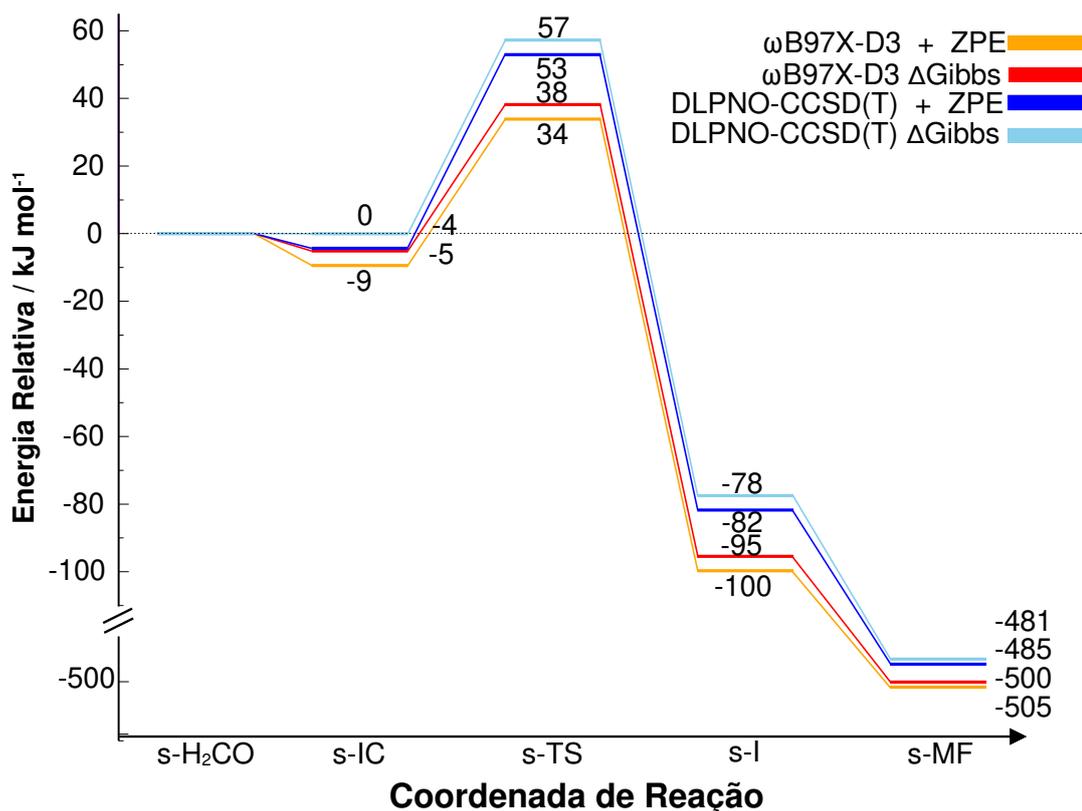


Figura 43 – Energia média relativa para cada estado estacionário do caminho de formação do MF.

A superfície de gelo reduziu a energia relativa em comparação com a fase gasosa em 12% a 24%, dependendo do nível de cálculo, conforme mostrado na Tabela 4, o que é muito pouco quando comparado com a tabela referente ao GA.

Tabela 4 – Redução média relativa a fase gasosa em comparação a cada estado estacionário da formação do MF.

Métodos / Redução da Energia Relativa em %	TS	I	MF
$\omega$ B97X-d3 + ZPE	24	4	1
$\omega$ B97X-d3 $\Delta$ GIBBS	21	3	1
DLPNO-CCSD(T) + ZPE	13	4	1
DLPNO-CCSD(T) $\Delta$ GIBBS	12	4	1

Apesar do valor baixo da energia relativa do intermediário, como mostrado na Figura 43, essa energia é minimamente influenciada pela superfície do gelo quando comparada com a fase gasosa, onde a energia reduz apenas em 4%, como pode ser observado na Tabela 4. Essa baixa redução do intermediário pode estar associado à disposição alterada dos átomos de carbono e oxigênio, o que provavelmente estabiliza melhor a carga deste radical.

Finalmente, constatamos que a formação da molécula de MF, bem como do seu intermediário, é minimamente influenciada pela superfície de gelo, com apenas uma redução de 1% na energia relativa em comparação com a fase gasosa. Semelhante ao glicolaldeído, o metil formato é uma molécula estável com uma configuração de camada fechada, e sua estabilização não depende estritamente da superfície.

### 5.2.3 Orbitais Moleculares

Os orbitais de fronteira ajudam a entender a reatividade e formação de ligações nos estados de transição. Por isso, foram analisados os orbitais SOMO (*Singly Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do estado de transição da formação do intermediário do glicolaldeído, os quais estão representados na Figura 44.

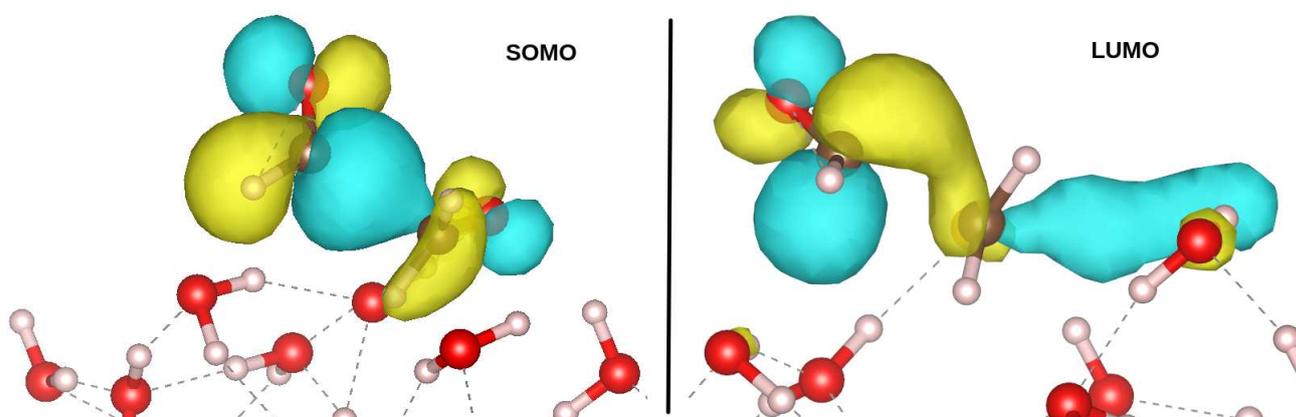


Figura 44 – Representação dos orbitais de fronteira SOMO e LUMO do TS-GA. Com os lóbulos de sinais alternados dos orbitais moleculares representados com as cores amarela e ciano.

O orbital SOMO apresenta uma notável semelhança com aquele obtido na análise de polarização de spin dos cálculos em condição periódica, conforme visto na Fig. 33. A Fig. 44 revela que os lóbulos dos orbitais das moléculas HCO e H<sub>2</sub>CO se combinam de maneira construtiva na direção da ligação durante a aproximação das moléculas, com uma maior densidade eletrônica localizada no átomo de carbono da molécula HCO. Ao examinarmos o orbital LUMO, observamos uma distorção ainda mais significativa nos orbitais que ligam os átomos de carbono.

Essa análise dos dois orbitais de fronteira sugere fortemente uma combinação linear de orbitais de formação construtiva, resultando em uma menor energia de repulsão durante a formação da ligação. Essa redução na energia de repulsão está associada a uma maior reatividade nessa reação.

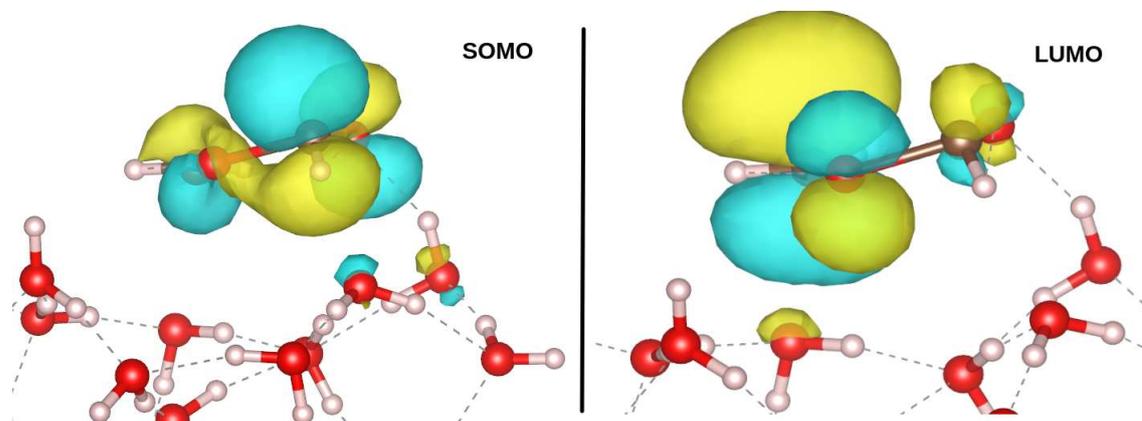


Figura 45 – Representação dos orbitais de fronteira SOMO e LUMO do TS-MF. Com os lóbulos de sinais alternados dos orbitais moleculares representados com as cores amarela e ciano.

Quando analisamos os mesmos orbitais de fronteira para o estado de transição na formação do intermediário do metil formato, conforme mostrado na Figura 45, observamos que a combinação dos lóbulos parece estar oposta em relação ao sinal da função de onda, indicando uma combinação linear destrutiva ou antiligante dos orbitais e, portanto, uma maior repulsão na formação da ligação carbono-oxigênio.

Assim, pela análise dos orbitais moleculares dos estados de transição é possível justificar em parte a maior repulsão que ocorre no caminho do MF, e preferência na formação do GA.

### 5.3 Implicações Astroquímicas

Neste estudo, foi demonstrado que o gelo interestelar tem a capacidade de catalisar as reações de formação do glicolaldeído e metil formato, seguindo a via de reação proposta na Figura 37. Além deste trabalho, outros também têm demonstrado que o gelo amorfo desempenha esse papel catalítico, reforçando a ideia de que moléculas mais complexas devem ser formadas na superfície de gelo amorfo. Isso ocorre não apenas porque a superfície fornece o suporte para a ocorrência da reação, mas também devido aos efeitos de estabilização de intermediários e redução de energia do estado de transição.<sup>18,41,104,198</sup>

O diferencial deste trabalho é que foi realizado a quantificação e estudo da superfície a nível eletrônico. Com isso, foram obtidos dados inéditos e importantes para entender o mecanismo de formação do glicolaldeído sob diversas estratégias. Assim, foi visto que o gelo exerce maior papel de influência sobre moléculas radicalares, nas quais a redução ficou entre 184% até 332% para o intermediário radicalar do glicolaldeído, e apenas 10% para o produto não radicalar. Porém, o metil formato obteve apenas 4% em seu TS e 1% em seu produto final, o que mostra que natureza eletrônica da molécula também tem uma grande influência, como foi visto na análise dos orbitais moleculares.

A análise da energia de adsorção situou-se dentro da faixa esperada quando comparada com artigos experimentais, o que validou a metodologia utilizada e o modelo de *cluster* adotado para o estudo. Apenas a medição para o glicolaldeído ficou ligeiramente acima do esperado, mas ainda dentro da margem de erro aceitável. Portanto, o modelo de *cluster*, apesar de ser uma aproximação de uma superfície de grão interestelar, funciona muito bem devido à sua natureza amorfa, possuindo muitas regiões com uma topografia semelhante à encontrada no meio interestelar (ISM). Por isso, é importante realizar cálculos em vários sítios distintos dentro do modelo de *cluster*, uma vez que algumas medições podem resultar em desvios significativos, que são mitigados ao calcular médias sobre vários pontos.

Quando comparamos as energias envolvidas na formação do glicolaldeído com a energia necessária para a adsorção, percebemos que somente na etapa final de formação do produto glicolaldeído a energia excede aquela necessária para a adsorção. Isso sugere que todas as etapas na formação da molécula provavelmente ocorrem na superfície, e somente na etapa final ela se desprende da superfície para a fase gasosa.

Para o metil formato, a situação é diferente. Na via proposta, existe uma etapa intermediária com energia significativamente mais alta do que a necessária para a adsorção. Isso significa, que o intermediário pode se desprender da superfície antes que ocorra a etapa final de hidrogenação e assim não formar a molécula de MF.

Devido ao fato de ambas as moléculas liberarem uma quantidade significativa de energia quando finalmente se formam, é fundamental que elas estejam ligadas à superfície, permitindo que esse excesso de energia seja absorvido e estabilize a molécula final. Se essas reações ocorressem na fase gasosa, ou se desorverem antes da etapa final como é o caso do MF, é provável que as moléculas se quebrem em moléculas menores.

Conforme discutido na seção de resultados, a via de reação para a formação do glicolaldeído por meio do mecanismo LH não difuso é termodinamicamente viável, com uma energia livre de Gibbs favorável para sua formação. No entanto, apenas no nível de DFT trata-se de uma reação sem uma barreira energética para sua formação, o que é adequado para o ambiente interestelar. Quando examinamos essa reação com a abordagem do método *Coupled Cluster* (CC), a barreira para a formação da molécula intermediária parece ser muito alta, sugerindo que essa via pode não ocorrer de fato no meio interestelar. Isso leva a dúvidas sobre a viabilidade genuína dessa via proposta para a formação do glicolaldeído.

No Cap. 4 deste trabalho, em que foi utilizado a mesma rota de formação do glicolaldeído, foram obtidos resultados positivos para o mecanismo de formação ER em DFT. Sendo assim, tanto através do mecanismo LH quanto do ER, chegou-se a conclusão de que a molécula de GA poderia ser formada no ISM. Apesar do método *coupled cluster* chegar a um resultado diferente de formação, é importante lembrar que na energia de adsorção média nem sempre o método CC foi o mais próximo do experimental, sendo assim a energia relativa real pode ser que esteja entre o método CC e o DFT.

No que diz respeito ao metil formato, sua via de formação proposta também parece ser termodinamicamente viável. No entanto, ao examinarmos os patamares de energia tanto no DFT quanto no CC, torna-se evidente que a via proposta é improvável de ocorrer no meio interestelar. Isso se deve principalmente à barreira de energia muito alta envolvida na formação da molécula intermediária. Assim, MF apesar de ser um isômero do GA não iria competir nesta rota de formação.

Até o momento este trabalho contribuiu de diversas formas para o entendimento de como o glicolaldeído se forma no meio interestelar, contudo ainda são necessárias pesquisas adicionais para esta e novas rotas de formação. Além disso, é crucial investigar outras superfícies do meio interestelar, como a forsterita, que será o foco da próxima parte deste trabalho.

---

## CAPÍTULO 6

---

# Formação do Metil Formato na Superfície da Forsterita

## 6.1 Metodologia

### 6.1.1 Modelo de Grão de Poeira ISM

A formação de COMs também pode ocorrer em regiões do ISM com temperaturas superiores, onde não existe gelo formado. Neste caso, a deposição de moléculas aconteceria em grãos de poeira estelar, que podem ser carbonáceos ou silicatos, com os silicatos sendo mais abundantes. Os silicatos,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , geralmente se condensam com cations bivalentes como  $\text{Mg}^{2+}$ , mais comum, ou  $\text{Fe}^{2+}$ , espécie menos comum. Assim, grande parte dos grãos de poeira são formados por olivinas e piroxênios.<sup>9,13,54,87,199</sup>

Apesar desses minerais possuem estruturas cristalinas, o seu processo de formação no meio interestelar ainda é um assunto debatido. A hipótese mais aceita é que se dá por aglutinação de átomo por átomo, como a água, assim formando inicialmente nano *clusters* ou sementes para a futura formação de um material cristalino.<sup>54,200</sup>

É estimado que exista no ISM uma quantidade significativa de proto-silicatos de tamanho nanométrico, permeando assim todo o ambiente de nebulosas difusas e densas. Esses proto-silicatos são inerentemente amorfos, assim como os *clusters* utilizados no estudo anterior deste trabalho.<sup>54,201</sup>

### 6.1.2 Modelo de *cluster* molecular

Por disponibilidade no ISM, a Forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), um mineral do grupo das Olivinas, seria a superfície mais provável de acontecer reações astroquímicas. Neste trabalho, iremos utilizar o modelo proto-silicalar desenvolvido e validado por Rimola e Bromley<sup>54</sup>, na qual estudou o mecanismo de formação deste mineral no espaço interestelar através de cálculos computacionais. Este modelo está representado na Figura 46.

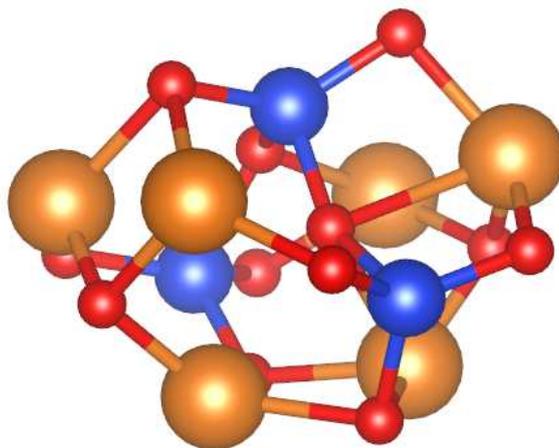


Figura 46 – *Cluster* molecular do modelo de forsterita utilizado neste estudo. As cores vermelha, laranja e azul representam, respectivamente, os elementos Oxigênio, Magnésio e Silício.

Devido ao tamanho pequeno do *cluster*, com apenas 21 átomos distribuídos em  $\text{Mg}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , temos uma área reduzida mas ainda funcional de deposição molecular em pelo menos dois sítios distintos. Contudo por problemas de convergência da superfície, infelizmente foi possível produzir resultados em apenas uma região do aglomerado e apenas para a reação de formação do MF.

### 6.1.3 Protocolo Computacional

#### 6.1.3.1 Modelo molecular

O protocolo de cálculo adotado, foi o mesmo utilizado para o estudo anterior de *clusters* de gelo, descrito na seção 5.1.2, com o diferencial de que a temperatura configurada para a energia de Gibbs foi de 100K.

#### 6.1.3.2 Modelo periódico

Também foi estudada a superfície cristalina por meio de cálculos periódicos, a qual foi obtida através da difração de Raios X realizada por Bostroem<sup>202</sup>. A superfície escolhida foi a (100), com o plano de clivagem de menor energia obtido através de cálculos SCF, utilizando-se a mesma metodologia da seção 4.1.2.

Para os cálculos do tipo PDOS (do inglês, *Projected Density of States*) e Bandas, utilizou-se do mesmo protocolo de cálculo SCF periódico mostrado na seção 4.1.2. Cálculos do tipo NSCF também foram necessários para o aumento da malha de pontos  $\vec{k}$  para  $4 \times 4 \times 4$  na superfície e  $5 \times 5 \times 5$  para o *bulk*. No cálculo de bandas foi utilizado o caminho de alta simetria para células cristalinas ortorrômbicas, disponível em Hinuma et al.<sup>203</sup>.

## 6.2 Resultados e Discussão

Nesta seção foi repetido o mesmo caminho de formação do metil formato referente ao Cap. 5, contudo em uma diferente superfície e temperatura. Com isso, é testado se o caminho de formação do MF se mostra mais favorável em um ambiente diferente do ISM.

### 6.2.1 Energia de Adsorção

A energia de adsorção foi calculada de forma análoga quando comparada a superfície de gelo, de acordo com a equação 4.1. O resultado obtido para a forsterita em cada um dos seus estados estacionários de formação está mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Energia de adsorção de estados estacionários de formação do metil formato na superfície do *cluster* de forsterita.

Métodos \ Energia de adsorção em $\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{H}_2\text{CO}$	I-MF	MF
$\omega\text{B97X-d3} + \text{ZPE}$	-98	-103	-117
$\omega\text{B97X-d3 } \Delta\text{GIBBS}$	-48	-50	-65
DLPNO-CCSD(T) + ZPE	-101	-105	-117
DLPNO-CCSD(T) $\Delta\text{GIBBS}$	-51	-53	-64

Como visto na Tab. 5, a energia de adsorção para a forsterita é elevada, principalmente para os métodos com apenas correção ZPE. Quando é adicionado a contribuição térmica, a energia de adsorção cai pela metade do valor anterior. Infelizmente, não temos dados experimentais análogos para validar esta metodologia, contudo fica claro que a temperatura maior do meio, que favorece a dessorção, é contrabalaneada pela superfície que exerce uma maior força de adsorção.

O valor mais alto e constante, em diferentes estados estacionários, da energia de adsorção, vem do fato que a superfície da forsterita exposta é mais reativa que do gelo, por possuir vários átomos realizando menos ligações covalentes que o necessário para sua estabilização. Isso favorece a maior adsorção de átomos e moléculas, e pode levar a reações competidoras que a superfície participa ativamente, realizando ligações covalentes com as moléculas adsorvidas.

## 6.2.2 Energia De Formação e a Influência da Superfície

As energias relativas de formação do metil formato, podem ser encontradas na Figura 47. Neste gráfico, a dependência da temperatura surge como primeira grande diferença dos gráficos de energia relativa da superfície de gelo, na qual os patamares da energia livre de Gibbs sobem quase  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  em relação a correção ZPE.

Na Figura 47 é visto que a formação do complexo ativado não é nem um pouco favorável de ocorrer, na qual apenas o estado de transição ZPE apresenta uma barreira razoável de formação. O intermediário segue a mesma tendência, mas tem valores relativos compatíveis de estabilização.

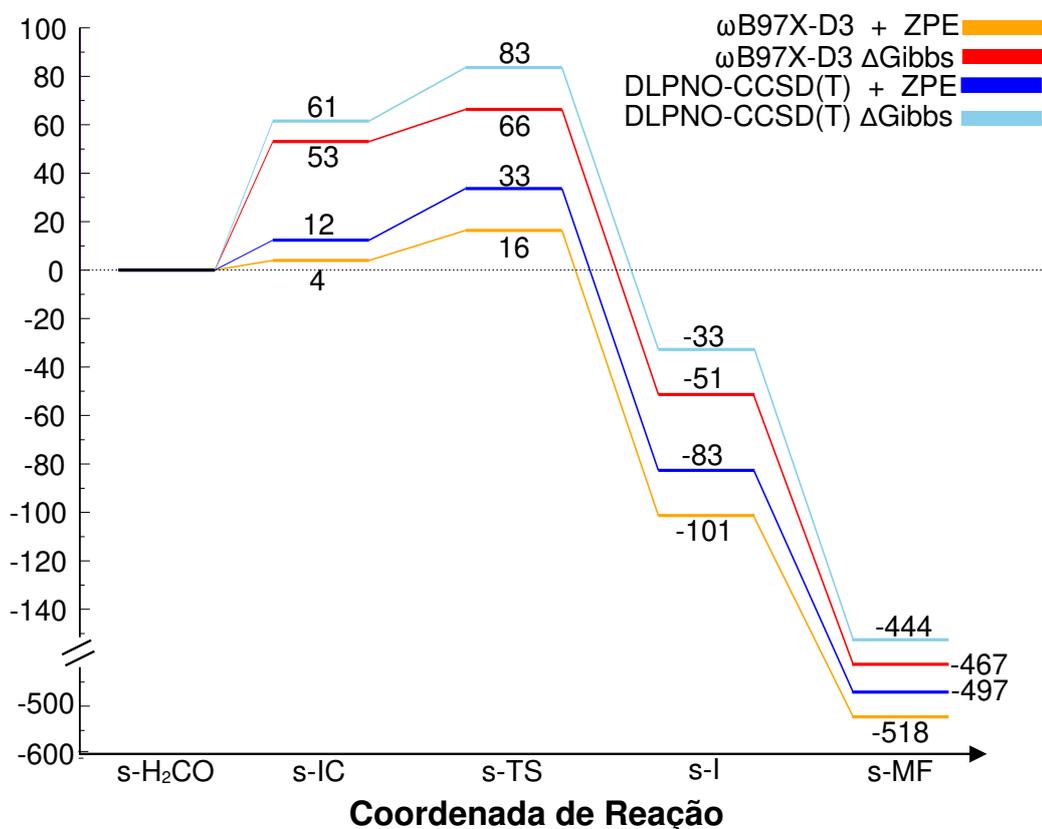


Figura 47 – Energia média relativa para cada estado estacionário do caminho de formação do metil formato.

Apesar da reação em superfície de forsterita apresentar energias relativas ao reagente positiva em suas etapas iniciais, se considerarmos as energia ZPE, é possível notar que se estivesse na mesma temperatura do gelo ela seria mais eficiente termodinamicamente. A superfície de forsterita mostra-se mais propícia energeticamente para a formação do MF. Essa hipótese é respaldada pela redução da barreira energética em comparação com a fase gasosa, como evidenciado na Tabela 6.

Tabela 6 – Redução da energia relativa à fase gasosa em comparação a cada estado estacionário da formação do metil formato na superfície da forsterita.

Métodos \ Redução da Energia Relativa em %	TS	I	MF
$\omega$ B97X-d3 + ZPE	63	5	4
$\omega$ B97X-d3 GIBBS	1	6	4
DLPNO-CCSD(T) + ZPE	45	5	3
DLPNO-CCSD(T) GIBBS	14	7	3

Na Tabela 6 é visto que redução da energia relativa pela ação da superfície é pequena para as moléculas intermediária e metil formato, assim como foi na superfície de gelo. Contudo, a redução para o estado de transição é consideravelmente grande, nos valores apenas com ZPE, o que mostra que a superfície da forsterita tem uma influencia maior na barreira energética que a superfície de gelo. Porém essa influência é anulada quando adicionada a contribuição térmica.

## 6.2.3 Pós-Processamento

### 6.2.3.1 Orbitais Moleculares

Como forma de entender melhor a influência da superfície da forsterita na molécula de MF, foi realizada a mesma análise dos orbitais de fronteira SOMO e LUMO do estado de transição, para fins de comparação. Os orbitais estão representados na Figura 48.

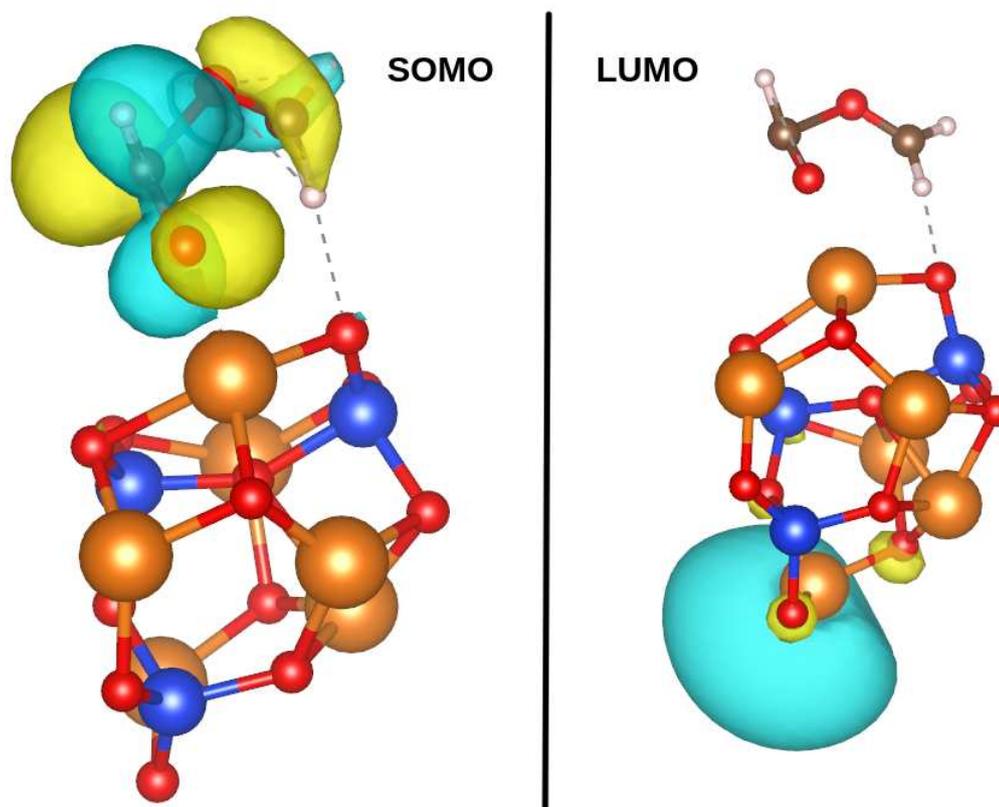


Figura 48 – Representação dos orbitais de fronteira SOMO e LUMO do TS-MF. Com os lóbulos de sinais alternados dos orbitais moleculares representados com cores amarela e ciano.

O orbital molecular SOMO, não possui mudança significativa com o mesmo em superfície de gelo. Na qual, a formação da ligação parece ocorrer da mesma maneira, com orbitais parecidos com orbitais anti-ligantes. Já no orbital LUMO, diferentemente do gelo, este está localizado em um orbital distante ao redor de um átomo de magnésio, não contribuindo com a reação.

Os átomos de oxigênio e magnésio foram os preferenciais para ocorrer a adsorção da molécula, contudo, não houve contribuição para o orbital SOMO. A influência desses átomos será melhor explicada quando analisada a superfície de forsterita em si nas próxima seção.

### 6.2.3.2 Bandas e PDOS

Quando realizado o cálculo de Bandas para a estrutura cristalina da forsterita, foi obtido o valor de 4,6 eV para o *band gap*, como pode ser visto na Figura 49. A medida foi realizada de forma direta na posição de alta simetria Gamma do gráfico de bandas. O estudo realizado por Yang e Zhan<sup>204</sup> encontrou também o valor de 4,6 eV como *band gap* para a forsterita, o que valida assim a metodologia utilizada para os cálculos de pós processamento.

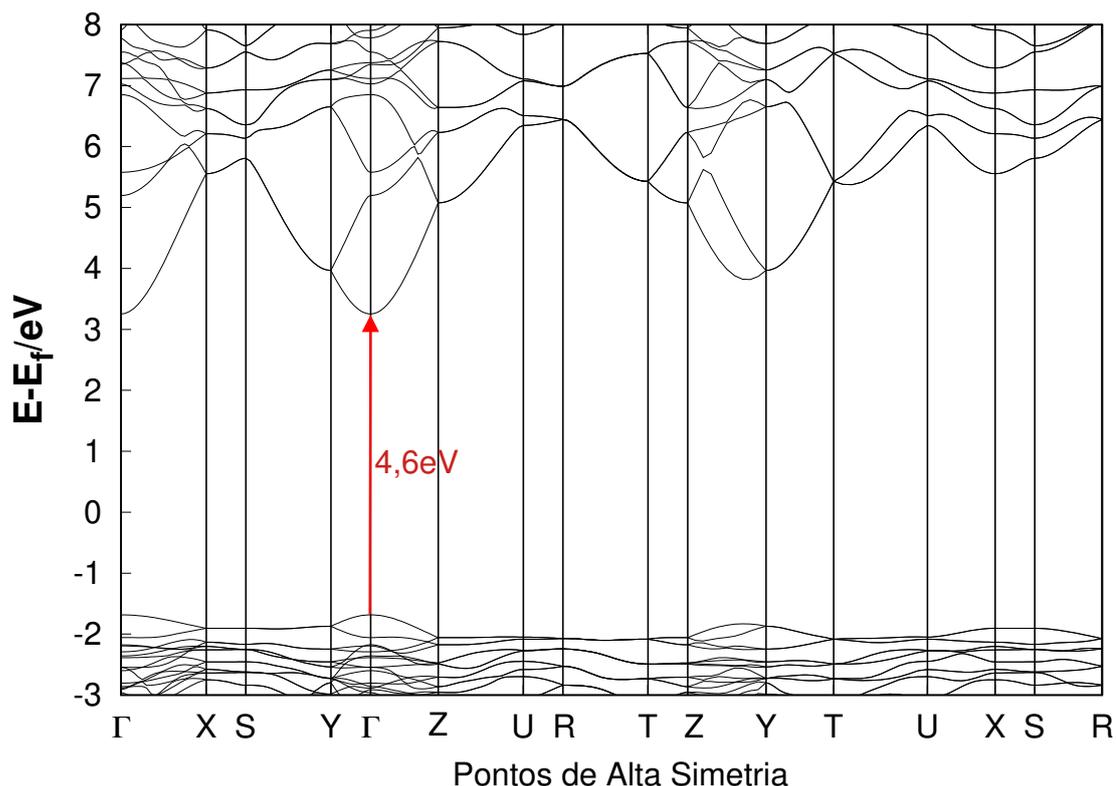


Figura 49 – Cálculo de bandas com o *band gap* direto para a forsterita. Gráfico relaciona a diferença entre as energias das bandas de condução e valência, em cada um dos pontos de alta simetria da estrutura cristalina, e a energia de Fermi do sistema.

Para criação da superfície (100), houve problemas de convergência dos cálculos, por isso foi necessário modificar a superfície realizando a hidrogenação de alguns sítios da superfície estudada. O *band gap* dessa superfície hidrogenada foi de 1,6 eV, na qual pode ser aproximadamente comparada a forsterita hidratada estudada por Wang et al.<sup>205</sup>, com o *band gap* de 0,9 eV. Assim, os valores relativamente próximos indicam que a superfície possui bandas de condução e valência mais próximas, o que a torna mais reativa.

Para entender melhor a contribuição de cada átomo da superfície em relação a sua reatividade, foi realizado o cálculo da densidade de estados projetada (PDOS), que projeta funções de onda em funções atômicas ortogonalizadas mostrando assim a contribuição de cada orbital atômico para a estrutura de banda do sólido estudado. A Figura 50, mostra o resultado deste cálculo para a superfície da forsterita.

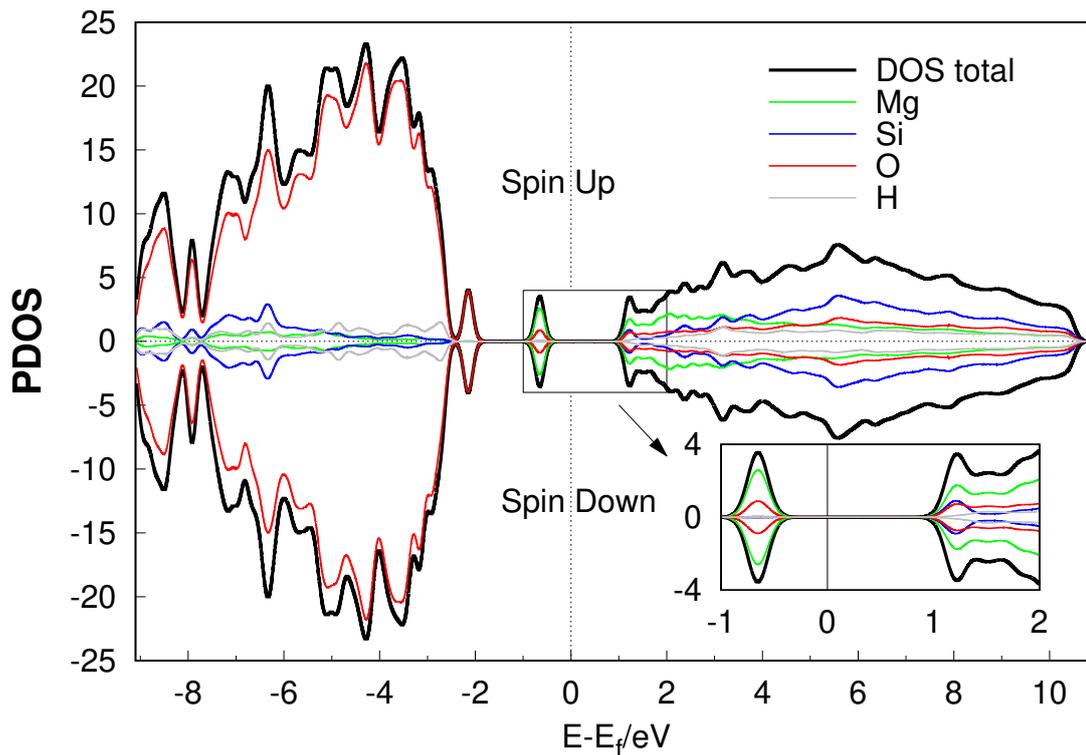


Figura 50 – Cálculos de PDOS para a superfície da forsterita, na qual a projeção de densidade de estados está relacionada com a diferença da energia com a energia de Fermi.

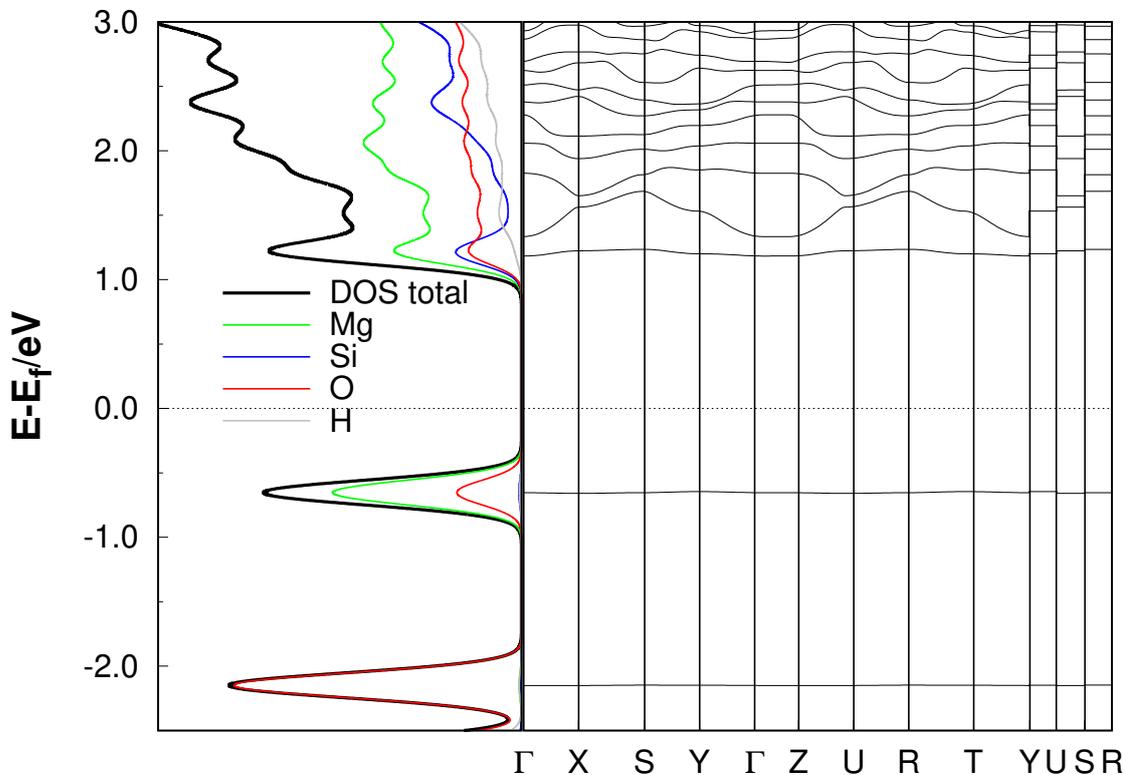


Figura 51 – Cálculo de bandas acoplado ao gráfico de PDOS.

Na Fig. 50 está evidenciada com um zoom, a região das bandas de valência e condução na qual são um análogo aos orbitais de fronteira. Nesta região é visto um predomínio da projeção dos orbitais pertencente aos átomos de magnésio e oxigênio, os quais são justamente os que adsorveram as espécies do caminho de formação do metil formato. Assim, é possível relacionar que os átomos de magnésio e oxigênio são mais reativos na superfície devido a sua projeção de densidade de estados.

Interessante notar que a região de maior energia da banda de valência corresponde a uma banda isolada, que é responsável por reduzir o *band gap* quando comparado com o *bulk*. Essa região de uma única banda, pode ser vista quando comparamos diretamente os gráficos de bandas e PDOS dessa região na Figura 51. Por estar isolada do restante da banda de valência, pode apresentar um capacidade de estabilização diferente, o que pode estar relacionado com a melhor performance de formação do MF em comparação com a superfície de gelo.

### 6.3 Implicações Astroquímicas

Nesta última parte dos resultados desta tese, foi mostrado que diferentemente do gelo amorfo, a forsterita possui uma maior influência de catálise na reação de formação do metil formato, contudo essa redução é anulada quando consideramos que este mineral irá estar mais exposto em regiões mais quentes do ISM. O que concorda com as pesquisas que mostram que COMs não devem possuir seu caminho de formação majoritário em regiões mais quentes, como era imaginado inicialmente.

Porém, em regiões onde o vento solar pode ter levado a água da superfície, a radiação pode desencadear à formação de moléculas COMs na superfície de *cluster* de forsterita. Contudo isso seria ainda um caminho de formação minoritário, na qual o gelo ainda se posiciona como superfície mais promissora para a formação de novas moléculas orgânicas no ISM.

A energia de adsorção obtida para a forsterita condiz com a tendência de dessorção para a fase gasosa após a formação completa do MF. Quando comparado a energia com e sem correção térmica é visto que inexoravelmente o aumento da temperatura irá dessorver as moléculas à fase gasosa.

Nos orbitais moleculares foi visto que a influência da superfície é pouca quando comparada com o mesmo mecanismo em gelo. O que reforça que a deficiência da formação do metil formato não é em relação a superfície e sim que o caminho de reação proposto de formação não é favorável.

No estudo da superfície da forsterita é mostrado que os átomos de magnésio e oxigênio são os mais reativos e propícios para catalisar a formação de COMs. Isso indica que a forsterita tem um papel importante e necessita de mais pesquisas sobre seu papel na formação de COMs no ISM.

---

## CAPÍTULO 7

---

### Conclusão

Nesta tese, estudamos a reatividade de espécies químicas sob as condições do espaço interestelar. Para isso, foi explorada a rota de formação do glicolaldeído em fase gasosa e posteriormente na superfície de gelo. Por fim, também foi estudado se a molécula isômero metil formato compete na mesma rota de formação em gelo ou grão de poeira estelar.

Em fase gasosa, foram exploradas três rotas distintas que podem ocorrer no ISM; reações neutro-neutro, radical-neutro e proibida por spin. A reação radical-neutro foi a que obteve menor barreira energética em um número menor de reações elementares, dois fatores cruciais para reações químicas ocorrerem no ISM.

Assim, neste contexto, foi proposto que o melhor caminho reacional para a formação do glicolaldeído seria através de reações radicalares entre a molécula de formaldeído e o radical HCO, que em seguida através de uma reação de hidrogenação sem barreiras levaria a formação da molécula de interesse.

Esse caminho de reação foi então explorado em diversos cenários do ISM. Em cálculos periódicos chegou-se à conclusão de que o gelo interestelar pode reduzir a barreira energética de formação do glicolaldeído em média em 49% e para alguns casos 100%, em mecanismo Eley-Rideal com a molécula de formaldeído adsorvida inicialmente. O que é um indício de que essa rota seria viável de acontecer nas superfícies de gelo ISM.

No capítulo subsequente da pesquisa, este mesmo caminho foi reproduzido sob uma nova metodologia e mecanismo distintos, na qual a formação da molécula de GA também foi catalisada na superfície de gelo em um modelo de *cluster* molecular com o mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood. Neste modelo, a redução da barreira energética de formação do GA ficou entre 105% e 129%, concordando assim com o que foi obtido a nível DFT em condições periódicas. Isso seria um forte indício de que teríamos descoberto um ótimo mecanismo de formação do GA em gelo no ISM, já que seria uma reação sem barreira energética. Contudo, os dados obtidos com o método *coupled cluster* estimaram uma barreira entre 15 a 19 kJ mol<sup>-1</sup>.

Apesar da barreira energética moderada, o método CC estimou que o gelo reduz a barreira energética em valores entre 48% e 54%, o que concorda com o valor médio obtido com DFT em condições periódicas. Assim, é possível afirmar que a formação do GA no gelo é favorecida porém não é possível estimar qual método está correto pois ambos concordam com os dados experimentais sobre a energia de adsorção das moléculas envolvidas.

A molécula de metil formato, um isômero do glicolaldeído, também foi investigada sob esse mesmo caminho de reação e foi constatado, pelo alto valor da barreira energética, em ambos os métodos, que a sua formação em gelo ISM não seria possível. Em seguida, foi investigada a mesma reação na superfície da forsterita do ISM, na qual obteve-se resultados melhores para a redução da barreira energética. Porém os valores de energia relativa foram muito altos para serem viáveis no meio interestelar.

Neste último estudo da superfície da forsterita, ficou claro que o aumento da temperatura do sistema não irá favorecer a reação ocorrer no ISM, sendo que os resultados sem a contribuição térmica foram mais favoráveis do ponto de vista da energia relativa. Como a superfície da forsterita dificilmente estará exposta e sem gelo em baixas temperaturas, o gelo ainda é o melhor candidato para reações de formação de COMs no ISM.

As moléculas de glicolaldeído e metil formato, apresentam similaridade apenas na etapa final de hidrogenação do intermediário, onde ambas ocorrem sem barreira de energia para a formação. Essa observação está alinhada com outros estudos que demonstraram que reações de hidrogenação radicalar geralmente não apresentam barreiras de energia.<sup>18</sup>

Este estudo demonstrou que o gelo interestelar amorfo desempenha um papel crucial na formação de moléculas orgânicas complexas. Além de servir como suporte e ponto de encontro para as moléculas, ele exerce uma influência significativa na estabilização e redução das energias de formação e barreiras energéticas. Ao serem comparadas com as energias de formação da fase gasosa, foram observadas reduções variando de 48% a 129% para o estado de transição do glicolaldeído e de 12% a 24% para o metil formato.

Assim, este trabalho é uma contribuição significativa para a elucidação do mecanismo de formação do glicolaldeído no meio interestelar e reatividade da química radicalar de superfície, uma área altamente promissora. Estudos adicionais sobre dinâmica e estados excitados ainda são necessários para descobrir possíveis rotas alternativas de formação e destruição dessa molécula e seus isômeros no ISM.

Até o momento foram desenvolvidos dois artigos dos estudos aqui apresentados, um que corresponde aos capítulos 3 e 4, e já está publicado revista MNRAS, Paiva et al.<sup>198</sup> e um segundo está em processo de submissão na mesma revista e corresponde ao capítulo 5 do trabalho. O artigo publicado está reproduzido no último apêndice.

---

# Referências

- 1 PILLING, S. Física e a química do meio interestelar. *Notas de aula, Mestrado e Doutorado em Física e Astronomia, Universidade do Vale do Paraíba, São Paulo. Disponível em: [https://www1.univap.br/spilling/FQMI/05\\_Nuvens\\_Moleculares.pdf](https://www1.univap.br/spilling/FQMI/05_Nuvens_Moleculares.pdf). Consultado em, v. 15, n. 11, 2019. Citado na página 19.*
- 2 YAMAMOTO, S. Introduction to astrochemistry. *Editorial: Springer, Springer, 2017. Citado na página 19.*
- 3 DISHOECK, E. F. V. Astrochemistry of dust, ice and gas: introduction and overview. *Faraday Discussions*, Royal Society of Chemistry, v. 168, p. 9–47, 2014. Citado na página 19.
- 4 SANDFORD, S. A. et al. Prebiotic astrochemistry and the formation of molecules of astrobiological interest in interstellar clouds and protostellar disks. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 120, n. 11, p. 4616–4659, 2020. Citado 7 vezes nas páginas 19, 24, 25, 27, 29, 30 e 44.
- 5 JØRGENSEN, J. K.; BELLOCHE, A.; GARROD, R. T. Astrochemistry during the formation of stars. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Annual Reviews, v. 58, p. 727–778, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 21.
- 6 HAMA, T.; WATANABE, N. Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 113, n. 12, p. 8783–8839, 2013. Citado 6 vezes nas páginas 19, 22, 27, 28, 31 e 55.
- 7 HERBST, E. Chemistry in the interstellar medium. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 46, n. 1, p. 27–54, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 22.
- 8 CDMS, u.-k. *Molecules in Space*. 2021. Disponível em: <<https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules>>. Citado na página 19.
- 9 HERBST, E. The synthesis of large interstellar molecules. *International Reviews in Physical Chemistry*, Taylor & Francis, v. 36, n. 2, p. 287–331, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 85.
- 10 BLAKE, G. A. et al. Molecular abundances in omc-1: The chemical composition of interstellar molecular clouds and the influence of massive star formation. *Astrophysical Journal*, American Astronomical Society, v. 315, n. 2, p. 621–645, 1987. Citado na página 19.
- 11 BALUCANI, N.; CECCARELLI, C.; TAQUET, V. Formation of complex organic molecules in cold objects: the role of gas-phase reactions. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, Oxford University Press, v. 449, n. 1, p. L16–L20, 2015. Citado na página 19.
- 12 CUPPEN, H. et al. Grain surface models and data for astrochemistry. *Space Science Reviews*, Springer, v. 212, n. 1-2, p. 1–58, 2017. Citado na página 19.
- 13 EHRENFREUND, P.; CHARNLEY, S. B. Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early earth. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 38, n. 1, p. 427–483, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 85.

- 14 HERBST, E.; DISHOECK, E. F. V. Complex organic interstellar molecules. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Annual Reviews, v. 47, p. 427–480, 2009. Citado 5 vezes nas páginas 19, 29, 30, 32 e 33.
- 15 BULAK, M. et al. Photolysis of acetonitrile in a water-rich ice as a source of complex organic molecules:  $\text{CH}_3\text{CN}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{CH}_3\text{CN}$  ices. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 647, p. A82, 2021. Citado na página 20.
- 16 LIGTERINK, N. et al. The formation of peptide-like molecules on interstellar dust grains. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Oxford University Press, v. 480, n. 3, p. 3628–3643, 2018. Citado na página 20.
- 17 BIVER, N. et al. Complex organic molecules in comets c/2012 f6 (Iemmon) and c/2013 r1 (Lovejoy): Detection of ethylene glycol and formamide. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 566, p. L5, 2014. Citado na página 20.
- 18 PERRERO, J. et al. Quantum mechanical modeling of the grain-surface formation of acetaldehyde on  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$  dirty ice surfaces. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, Oxford University Press, 2023. Citado 5 vezes nas páginas 20, 21, 32, 83 e 95.
- 19 ROTELLI, L. et al. The key role of meteorites in the formation of relevant prebiotic molecules in a formamide/water environment. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 38888, 2016. Citado na página 20.
- 20 HOLLIS, J. M.; LOVAS, F. J.; JEWELL, P. R. Interstellar glycolaldehyde: The first sugar. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 540, n. 2, p. L107, 2000. Citado na página 20.
- 21 JØRGENSEN, J. K. et al. Detection of the simplest sugar, glycolaldehyde, in a solar-type protostar with ALMA. *The Astrophysical Journal Letters*, IOP Publishing, v. 757, n. 1, p. L4, 2012. Citado na página 20.
- 22 BELTRÁN, M. T. et al. First detection of glycolaldehyde outside the galactic center. *The Astrophysical Journal Letters*, IOP Publishing, v. 690, n. 2, p. L93, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 44.
- 23 SIMONE, M. D. et al. Glycolaldehyde in Perseus young solar analogs. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 599, p. A121, 2017. Citado na página 20.
- 24 COUTENS, A. et al. Detection of glycolaldehyde toward the solar-type protostar NGC 1333 IRAS 2A. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 576, p. A5, 2015. Citado na página 20.
- 25 LEFLOCH, B. et al. L1157-b1, a factory of complex organic molecules in a solar-type star-forming region. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, Oxford University Press, v. 469, n. 1, p. L73–L77, 2017. Citado na página 20.
- 26 BIVER, N. et al. Ethyl alcohol and sugar in comet c/2014 q2 (Lovejoy). *Science Advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 1, n. 9, p. e1500863, 2015. Citado na página 20.
- 27 GOESMANN, F. et al. Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 349, n. 6247, 2015. Citado na página 20.

- 28 WOODS, P. M. et al. Glycolaldehyde formation via the dimerization of the formyl radical. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 777, n. 2, p. 90, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 20, 21, 27, 43 e 44.
- 29 CANTILLO, D. et al. On the prebiotic synthesis of d-sugars catalyzed by l-peptides: Assessments from first-principles calculations. *Chemistry—A European Journal*, Wiley Online Library, v. 18, n. 28, p. 8795–8799, 2012. Citado na página 20.
- 30 SORRELL, W. H. Origin of amino acids and organic sugars in interstellar clouds. *The Astrophysical Journal Letters*, IOP Publishing, v. 555, n. 2, p. L129, 2001. Citado na página 20.
- 31 HALFEN, D. et al. A systematic study of glycolaldehyde in sagittarius b2 (n) at 2 and 3 mm: Criteria for detecting large interstellar molecules. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 639, n. 1, p. 237, 2006. Citado na página 20.
- 32 BENNER, S. A.; KIM, H.-J.; CARRIGAN, M. A. Asphalt, water, and the prebiotic synthesis of ribose, ribonucleosides, and rna. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 45, n. 12, p. 2025–2034, 2012. Citado na página 20.
- 33 KIM, H.-J. et al. Synthesis of carbohydrates in mineral-guided prebiotic cycles. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 133, n. 24, p. 9457–9468, 2011. Citado na página 20.
- 34 BENNETT, C. J.; KAISER, R. I. On the formation of glycolaldehyde (hcoch<sub>2</sub>oh) and methyl formate (hcooch<sub>3</sub>) in interstellar ice analogs. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 661, n. 2, p. 899, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- 35 ZELLNER, N. E.; MCCAFFREY, V. P.; BUTLER, J. H. Cometary glycolaldehyde as a source of pre-rna molecules. *Astrobiology*, Mary Ann Liebert, Inc., publishers 140 Huguenot Street, 3rd Floor, v. 20, n. 11, p. 1377–1388, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 25.
- 36 BUTLEROW, A. Formation synthétique d'une substance sucrée. *CR Acad. Sci*, v. 53, p. 145–147, 1861. Citado na página 20.
- 37 BRESLOW, R. On the mechanism of the formose reaction. *Tetrahedron Letters*, v. 1, n. 21, p. 22–26, 1959. ISSN 0040-4039. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040403901994870>>. Citado na página 20.
- 38 STRECKER, A. Ueber die künstliche bildung der milchsäure und einen neuen, dem glycocoll homologen körper. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, v. 75, n. 1, p. 27–45, 1850. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jlac.18500750103>>. Citado na página 20.
- 39 WOODS, P. M. et al. On the formation of glycolaldehyde in dense molecular cores. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 750, n. 1, p. 19, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 20, 21, 27, 44 e 50.
- 40 FURUKAWA, Y. et al. Extraterrestrial ribose and other sugars in primitive meteorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 116, n. 49, p. 24440–24445, 2019. Citado na página 20.

- 41 GARROD, R. T. et al. Formation of complex organic molecules in hot molecular cores through nondiffusive grain-surface and ice-mantle chemistry. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, IOP Publishing, v. 259, n. 1, p. 1, 2022. Citado 5 vezes nas páginas 21, 22, 23, 33 e 83.
- 42 EL-ABD, S. J. et al. Interstellar glycolaldehyde, methyl formate, and acetic acid. i. a bimodal abundance pattern in star-forming regions. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 883, n. 2, p. 129, 2019. Citado na página 21.
- 43 CALCUTT, H. et al. A high-resolution study of complex organic molecules in hot cores. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Oxford University Press, v. 443, n. 4, p. 3157–3173, 2014. Citado na página 21.
- 44 RIVILLA, V. et al. Formation of ethylene glycol and other complex organic molecules in star-forming regions. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 598, p. A59, 2017. Citado na página 21.
- 45 JØRGENSEN, J. et al. The alma protostellar interferometric line survey (pils)-first results from an unbiased submillimeter wavelength line survey of the class 0 protostellar binary iras 16293-2422 with alma. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 595, p. A117, 2016. Citado na página 21.
- 46 BELLOCHE, A. et al. Exploring molecular complexity with alma (emoca): Deuterated complex organic molecules in sagittarius b2 (n2). *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 587, p. A91, 2016. Citado na página 21.
- 47 GARROD, R. T. A three-phase chemical model of hot cores: the formation of glycine. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 765, n. 1, p. 60, 2013. Citado na página 21.
- 48 WAKELAM, V. et al. A kinetic database for astrochemistry (kida). *The Astrophysical Journal Supplement Series*, IOP Publishing, v. 199, n. 1, p. 21, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 69.
- 49 MCELROY, D. et al. The umist database for astrochemistry 2012. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 550, p. A36, 2013. Citado na página 21.
- 50 SKOUTERIS, D. et al. The genealogical tree of ethanol: gas-phase formation of glycolaldehyde, acetic acid, and formic acid. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 854, n. 2, p. 135, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 52.
- 51 JALBOUT, A. F. et al. Sugar synthesis from a gas-phase formose reaction. *Astrobiology*, Mary Ann Liebert, Inc. 2 Madison Avenue Larchmont, NY 10538 USA, v. 7, n. 3, p. 433–442, 2007. Citado na página 22.
- 52 BAIANO, C. et al. Gliding on ice in search of accurate and cost-effective computational methods for astrochemistry on grains: the puzzling case of the hcn isomerization. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 18, n. 5, p. 3111–3121, 2022. Citado na página 22.
- 53 ENRIQUE-ROMERO, J. et al. Reactivity of hco with ch<sub>3</sub> and nh<sub>2</sub> on water ice surfaces. a comprehensive accurate quantum chemistry study. *ACS Earth and Space Chemistry*, ACS Publications, v. 3, n. 10, p. 2158–2170, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 71.

- 54 RIMOLA, A.; BROMLEY, S. T. Formation of interstellar silicate dust via nanocluster aggregation: Insights from quantum chemistry simulations. *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*, Frontiers Media SA, v. 8, p. 659494, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 85.
- 55 ALLAMANDOLA, L. et al. *Composition and Origin of Cometary Materials: Proceedings of an ISSI Workshop, 14–18 September 1998, Bern, Switzerland*. [S.l.]: Springer, Netherlands, Dordrecht, 1999. Citado na página 22.
- 56 BURKE, D. J.; BROWN, W. A. Ice in space: surface science investigations of the thermal desorption of model interstellar ices on dust grain analogue surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 23, p. 5947–5969, 2010. Citado na página 22.
- 57 WATANABE, N.; KOUCHI, A. Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Progress In Surface Science*, Elsevier, v. 83, n. 10-12, p. 439–489, 2008. Citado na página 22.
- 58 BOOGERT, A. A.; GERAKINES, P. A.; WHITTET, D. C. Observations of the icy universe. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Annual Reviews, v. 53, p. 541–581, 2015. Citado na página 22.
- 59 WOON, D. E. Icy grain mantle surface astrochemistry of mgnc: The emergence of metal ion catalysis studied via model ice cluster calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 126, n. 31, p. 5186–5194, 2022. Citado na página 22.
- 60 CAZAUX, S.; TIELENS, A. Molecular hydrogen formation in the interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 575, n. 1, p. L29, 2002. Citado na página 22.
- 61 RIMOLA, A. et al. Computational surface modelling of ices and minerals of interstellar interest—insights and perspectives. *Minerals*, MDPI, v. 11, n. 1, p. 26, 2020. Citado na página 22.
- 62 TASINATO, N. et al. A bit of sugar on tio<sub>2</sub>: quantum chemical insights on the interfacial interaction of glycolaldehyde over titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 122, n. 11, p. 6041–6051, 2018. Citado na página 22.
- 63 FEDOSEEV, G. et al. Experimental evidence for glycolaldehyde and ethylene glycol formation by surface hydrogenation of co molecules under dense molecular cloud conditions. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Oxford University Press, v. 448, n. 2, p. 1288–1297, 2015. Citado na página 22.
- 64 SIMONS, M.; LAMBERTS, T.; CUPPEN, H. Formation of coms through co hydrogenation on interstellar grains. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 634, p. A52, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- 65 ZHU, C. et al. Rapid radical–radical induced explosive desorption of ice-coated interstellar nanoparticles. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 920, n. 2, p. 73, 2021. Citado na página 22.
- 66 FEDOSEEV, G. et al. Formation of glycerol through hydrogenation of co ice under prestellar core conditions. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 842, n. 1, p. 52, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 33.

- 67 IOPPOLO, S. et al. A non-energetic mechanism for glycine formation in the interstellar medium. *Nature Astronomy*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 2, p. 197–205, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 33.
- 68 BUTSCHER, T. et al. Formation mechanism of glycolaldehyde and ethylene glycol in astrophysical ices from hco• and •ch<sub>2</sub>oh recombination: an experimental study. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Oxford University Press, v. 453, n. 2, p. 1587–1596, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 44.
- 69 ZHOU, H.-X.; QIN, S. Interaction-site prediction for protein complexes: a critical assessment. *Bioinformatics*, Oxford University Press, v. 23, n. 17, p. 2203–2209, 2007. Citado na página 24.
- 70 FERRIERE, K. M. The interstellar environment of our galaxy. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 73, n. 4, p. 1031, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- 71 LEPP, S.; DALGARNO, A.; MCCRAY, R. Molecules in the ejecta of sn 1987a. *The Astrophysical Journal*, v. 358, p. 262–265, 1990. Citado na página 24.
- 72 PAGEL, B. E. *Nucleosynthesis and chemical evolution of galaxies*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2009. Citado na página 24.
- 73 SHU, F. H. Self-similar collapse of isothermal spheres and star formation. *The Astrophysical Journal*, v. 214, p. 488–497, 1977. Citado na página 24.
- 74 SLAVIN, J. D.; DWEK, E.; JONES, A. P. Destruction of interstellar dust in evolving supernova remnant shock waves. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 803, n. 1, p. 7, 2015. Citado na página 24.
- 75 SNOW, T. P.; MCCALL, B. J. Diffuse atomic and molecular clouds. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, Annual Reviews, v. 44, p. 367–414, 2006. Citado na página 24.
- 76 DELAUNAY, R. et al. Molecular growth inside of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters induced by ion collisions. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 6, n. 9, p. 1536–1542, 2015. Citado na página 24.
- 77 GROEN, J. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons as plausible prebiotic membrane components. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, Springer, v. 42, n. 4, p. 295–306, 2012. Citado na página 24.
- 78 MYERS, P. C. Initial conditions and motions in star-forming dense cores. *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, p. 227–236, 1999. Citado na página 25.
- 79 BENSON, P.; MYERS, P. A survey for dense cores in dark clouds. *the Astrophysical Journal Supplement Series*, v. 71, p. 89–108, 1989. Citado na página 25.
- 80 BERGIN, E. A.; TAFALLA, M. Cold dark clouds: the initial conditions for star formation. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, Annual Reviews, v. 45, p. 339–396, 2007. Citado na página 25.
- 81 MATHIS, J.; MEZGER, P.; PANAGIA, N. Interstellar radiation field and dust temperatures in the diffuse interstellar matter and in giant molecular clouds. *Astronomy and Astrophysics*, v. 128, p. 212–229, 1983. Citado na página 25.

- 82 PRASAD, S. S.; TARAFDAR, S. P. Uv radiation field inside dense clouds-its possible existence and chemical implications. *The Astrophysical Journal*, v. 267, p. 603–609, 1983. Citado na página 25.
- 83 HOLLENBACH, D.; TIELENS, A. Dense photodissociation regions (pdrs). *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 35, n. 1, p. 179–215, 1997. Citado na página 25.
- 84 SCHWARTZ, R. D. Herbig-haro objects. *Annual review of astronomy and astrophysics*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 21, n. 1, p. 209–237, 1983. Citado na página 25.
- 85 HENNING, T.; SEMENOV, D. Chemistry in protoplanetary disks. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 113, n. 12, p. 9016–9042, 2013. Citado na página 25.
- 86 WALSH, C. et al. Complex organic molecules in protoplanetary disks. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 563, p. A33, 2014. Citado na página 25.
- 87 OBERG, K. I. Photochemistry and astrochemistry: Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 116, n. 17, p. 9631–9663, 2016. Citado 7 vezes nas páginas 25, 27, 28, 29, 30, 54 e 85.
- 88 TIELENS, A.; HAGEN, W. Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, EDP Sciences, v. 114, p. 245–260, 1982. Citado na página 27.
- 89 IOPPOLO, S. et al. Surface formation of co<sub>2</sub> ice at low temperatures. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Blackwell Publishing Ltd Oxford, UK, v. 413, n. 3, p. 2281–2287, 2011. Citado na página 27.
- 90 PONTOPPIDAN, K. et al. A 3-5 micron vlt spectroscopic survey of embedded young low mass stars i: Structure of the co ice. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 408, n. 3, p. 981–1007, 2003. Citado na página 27.
- 91 PONTOPPIDAN, K.; DISHOECK, E. V.; DARTOIS, E. Mapping ices in protostellar environments on 1000 au scales-methanol-rich ice in the envelope of serpens smm 4. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 426, n. 3, p. 925–940, 2004. Citado na página 27.
- 92 PENTEADO, E. et al. Spectroscopic constraints on ch<sub>3</sub>oh formation: Co mixed with ch<sub>3</sub>oh ices towards young stellar objects. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Oxford University Press, v. 454, n. 1, p. 531–540, 2015. Citado na página 27.
- 93 GARROD, R. T.; PAULY, T. On the formation of co<sub>2</sub> and other interstellar ices. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 735, n. 1, p. 15, 2011. Citado na página 27.
- 94 ANGELL, C. A. Amorphous water. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Annual Reviews, v. 55, p. 559–583, 2004. Citado na página 28.
- 95 LOERTING, T. et al. How many amorphous ices are there? *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 19, p. 8783–8794, 2011. Citado na página 28.
- 96 NARTEN, A.; VENKATESH, C.-G.; RICE, S. Diffraction pattern and structure of amorphous solid water at 10 and 77 k. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 64, n. 3, p. 1106–1121, 1976. Citado na página 28.

- 97 JENNISKENS, P. et al. High-density amorphous ice, the frost on interstellar grains. *The Astrophysical Journal*, v. 455, p. 389, 1995. Citado na página 28.
- 98 LUNINE, J. I. et al. Sublimation and reformation of icy grains in the primitive solar nebula. *Icarus*, Elsevier, v. 94, n. 2, p. 333–344, 1991. Citado na página 28.
- 99 WESTLEY, M. et al. Photodesorption from low-temperature water ice in interstellar and circumsolar grains. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 373, n. 6513, p. 405–407, 1995. Citado na página 28.
- 100 WESTLEY, M. et al. Ultraviolet photodesorption from water ice. *Planetary and Space Science*, Elsevier, v. 43, n. 10-11, p. 1311–1315, 1995. Citado na página 28.
- 101 LANZEROTTI, L. J. et al. Low energy cosmic ray erosion of ice grains in interplanetary and interstellar media. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 272, n. 5652, p. 431–433, 1978. Citado na página 28.
- 102 HORNEKAER, L. et al. Influence of surface morphology on d 2 desorption kinetics from amorphous solid water. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 122, n. 12, p. 124701, 2005. Citado na página 28.
- 103 HIDAKA, H. et al. Structural effects of ice grain surfaces on the hydrogenation of co at low temperatures. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 456, n. 1-3, p. 36–40, 2008. Citado na página 28.
- 104 ZAMIRRI, L. et al. Quantum mechanical investigations on the formation of complex organic molecules on interstellar ice mantles. review and perspectives. *ACS Earth and Space Chemistry*, ACS Publications, v. 3, n. 8, p. 1499–1523, 2019. Citado 6 vezes nas páginas 29, 31, 33, 34, 35 e 83.
- 105 ÖBERG, K. I. et al. Complex molecule formation around massive young stellar objects. *Faraday discussions*, Royal Society of Chemistry, v. 168, p. 81–101, 2014. Citado na página 29.
- 106 BALL, J. A. et al. Detection of methyl alcohol in sagittarius. *The Astrophysical Journal*, v. 162, p. L203, 1970. Citado na página 29.
- 107 SOLOMON, P. et al. Detection of millimeter emission lines from interstellar methyl cyanide. *The Astrophysical Journal*, v. 168, p. L107, 1971. Citado na página 29.
- 108 GARROD, R.; HERBST, E. Formation of methyl formate and other organic species in the warm-up phase of hot molecular cores. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 457, n. 3, p. 927–936, 2006. Citado na página 29.
- 109 VASYUNIN, A. I. et al. Formation of complex molecules in prestellar cores: a multilayer approach. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 842, n. 1, p. 33, 2017. Citado na página 29.
- 110 GARROD, R. A new modified-rate approach for gas-grain chemical simulations. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 491, n. 1, p. 239–251, 2008. Citado na página 29.
- 111 CHARNLEY, S. Hot core chemistry. In: SPRINGER. *Circumstellar Matter 1994: Proceedings of an International Conference to Celebrate the Centenary of the Royal Observatory, Edinburgh, held at the Edinburgh Conference Centre, Heriot-Watt University, Riccarton, Edinburgh, Scotland.*. [S.l.], 1995. p. 251–254. Citado na página 29.

- 112 GEPPERT, W. D. et al. Dissociative recombination of protonated methanol. *Faraday discussions*, Royal Society of Chemistry, v. 133, p. 177–190, 2006. Citado na página 29.
- 113 GARROD, R. T.; WEAVER, S. L. W.; HERBST, E. Complex chemistry in star-forming regions: An expanded gas-grain warm-up chemical model. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 682, n. 1, p. 283, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- 114 RAWLINGS, J. M.; VITI, S.; HOLDSHIP, J. R. Formation of coms in explosions—and their destruction. *ACS Earth and Space Chemistry*, ACS Publications, v. 3, n. 9, p. 1843–1853, 2019. Citado na página 29.
- 115 SHEN, C. et al. Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 415, n. 1, p. 203–215, 2004. Citado na página 29.
- 116 BENNETT, C. J. et al. A combined experimental and computational investigation on the synthesis of acetaldehyde in interstellar ices. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 624, n. 2, p. 1097, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- 117 KAISER, R. et al. On the formation of dipeptides in interstellar model ices. *The Astrophysical Journal*, IOP Publishing, v. 765, n. 2, p. 111, 2013. Citado na página 29.
- 118 ENGINEERING, N. A. of S.; MEDICINE. *Astrochemistry: Discoveries to Inform the Chemical Sciences and Engineering Communities: Proceedings of a Workshop—in Brief*. Washington, DC: The National Academies Press, 2019. Disponível em: <<https://nap.nationalacademies.org/catalog/25541/astrochemistry-discoveries-to-inform-the-chemical-sciences-and-engineering-communities>>. Citado na página 31.
- 119 LINNARTZ, H.; IOPPOLO, S.; FEDOSEEV, G. Atom addition reactions in interstellar ice analogues. *International Reviews in Physical Chemistry*, Taylor & Francis, v. 34, n. 2, p. 205–237, 2015. Citado na página 31.
- 120 ELEY, D.; RIDEAL, E. Parahydrogen conversion on tungsten. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 146, n. 3699, p. 401–402, 1940. Citado na página 32.
- 121 LANGMUIR, I. The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions  $2\text{co} + \text{o}_2 = 2\text{co}_2$  and  $2\text{h}_2 + \text{o}_2 = 2\text{h}_2\text{o}$ . *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 17, p. 621–654, 1922. Citado na página 32.
- 122 HARRIS, J.; KASEMO, B. On precursor mechanisms for surface reactions. *Surface Science*, Elsevier, v. 105, n. 2-3, p. L281–L287, 1981. Citado na página 32.
- 123 FEDOSEEV, G. S. Atom addition reactions in interstellar ice—new pathways towards molecular complexity in space. *Chem. Phys*, v. 16, p. 8257, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- 124 SLATER, J. C. A simplification of the hartree-fock method. *Physical review*, APS, v. 81, n. 3, p. 385, 1951. Citado na página 33.
- 125 LÖWDIN, P.-O. Quantum theory of many-particle systems. iii. extension of the hartree-fock scheme to include degenerate systems and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 97, n. 6, p. 1509, 1955. Citado na página 33.

- 126 CREMER, D. Møller–plesset perturbation theory: From small molecule methods to methods for thousands of atoms. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 1, n. 4, p. 509–530, 2011. Citado na página 34.
- 127 MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical review*, APS, v. 46, n. 7, p. 618, 1934. Citado na página 34.
- 128 LEE, Y. S.; KUCHARSKI, S. A.; BARTLETT, R. J. A coupled cluster approach with triple excitations. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 12, p. 5906–5912, 1984. Citado na página 34.
- 129 BARTLETT, R. J.; STANTON, J. F. Applications of post-hartree—fock methods: A tutorial. *Reviews in computational chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA, p. 65–169, 1994. Citado na página 34.
- 130 HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 51, n. 6, p. 2657–2664, 1969. Citado na página 34.
- 131 ROLIK, Z. et al. An efficient linear-scaling ccSD (t) method based on local natural orbitals. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 139, n. 9, 2013. Citado na página 34.
- 132 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado 4 vezes nas páginas 34, 36, 37 e 40.
- 133 MORGANTE, P.; PEVERATI, R. The devil in the details: A tutorial review on some undervalued aspects of density functional theory calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 120, n. 18, p. e26332, 2020. Citado na página 34.
- 134 COMBES, J.-M.; DUCLOS, P.; SEILER, R. The born-oppenheimer approximation. *Rigorous atomic and molecular physics*, Springer, p. 185–213, 1981. Citado na página 34.
- 135 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548. Citado na página 36.
- 136 DIRAC, P. A. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. [S.l.], 1930. v. 26, n. 3, p. 376–385. Citado na página 36.
- 137 PARR, R. G.; YANG, W. Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual review of physical chemistry*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 46, n. 1, p. 701–728, 1995. Citado na página 36.
- 138 KAXIRAS, E. *Atomic and electronic structure of solids*. [S.l.: s.n.], 2003. 696 p. Citado na página 36.
- 139 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.
- 140 GILBERT, T. L. Hohenberg-kohn theorem for nonlocal external potentials. *Physical Review B*, APS, v. 12, n. 6, p. 2111, 1975. Citado na página 37.

- 141 REQUIST, R.; PANKRATOV, O. The kohn-sham system in one-matrix functional theory. *Phys. Rev. B, APS*, v. 77, p. 235121. Citado na página 37.
- 142 BURKE, K.; WAGNER, L. O. Dft in a nutshell. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 113, n. 2, p. 96–101, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 42.
- 143 KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 43.
- 144 FERMI, E. Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico. *Rendiconti Lincei*, v. 145, 1926. Citado na página 40.
- 145 DIRAC, P. A. M. On the theory of quantum mechanics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 112, n. 762, p. 661–677, 1926. Citado na página 40.
- 146 KOHN, W.; SHAM, L. Density functional theory. v. 49, p. 561–572, 1996. Citado na página 40.
- 147 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. Citado na página 41.
- 148 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian journal of physics*, SciELO Brasil, v. 36, p. 1318–1343, 2006. Citado na página 41.
- 149 BOTO, R. A. et al. Interpretation of the reduced density gradient. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 114, n. 7-8, p. 1406–1414, 2016. Citado na página 41.
- 150 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 56.
- 151 PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2001. v. 577, n. 1, p. 1–20. Citado na página 42.
- 152 PEVERATI, R.; ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Generalized gradient approximation that recovers the second-order density-gradient expansion with optimized across-the-board performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 2, n. 16, p. 1991–1997, 2011. Citado na página 42.
- 153 ADAMO, C.; ERNZERHOF, M.; SCUSERIA, G. E. The meta-gga functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 112, n. 6, p. 2643–2649, 2000. Citado na página 42.
- 154 GOERIGK, L.; GRIMME, S. Double-hybrid density functionals. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 4, n. 6, p. 576–600, 2014. Citado na página 42.

- 155 SCHWABE, T.; GRIMME, S. Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 26, p. 3397–3406, 2007. Citado na página 42.
- 156 ZHAO, Y.; SCHULTZ, N. E.; TRUHLAR, D. G. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 2, n. 2, p. 364–382, 2006. Citado na página 43.
- 157 JR, T. H. D. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989. Citado na página 43.
- 158 RAGHAVACHARI, K. et al. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 157, n. 6, p. 479–483, 1989. Citado na página 43.
- 159 ADLER, T. B.; KNIZIA, G.; WERNER, H.-J. A simple and efficient ccSD (t)-f12 approximation. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 127, n. 22, p. 221106, 2007. Citado na página 43.
- 160 FEYEREISEN, M.; FITZGERALD, G.; KOMORNICKI, A. Use of approximate integrals in ab initio theory. an application in mp2 energy calculations. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 208, n. 5-6, p. 359–363, 1993. Citado na página 43.
- 161 NEESE, F. The orca program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 73.
- 162 NEESE, F. et al. The orca quantum chemistry program package. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 152, n. 22, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 73.
- 163 NEESE, F. Software update: The orca program system—version 5.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 12, n. 5, p. e1606, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 73.
- 164 AL-HALABI, A. et al. Adsorption of CO on amorphous water-ice surfaces. *A&A*, EDP Sciences, v. 422, n. 3, p. 777–791, 2004. Citado na página 54.
- 165 FERRERO, S. et al. Binding energies of interstellar molecules on crystalline and amorphous models of water ice by ab initio calculations. *ApJ*, IOP Publishing, v. 904, n. 1, p. 11, 2020. Citado na página 54.
- 166 KARSSEMEIJER, L.; WIJS, G. de; CUPPEN, H. Interactions of adsorbed CO<sub>2</sub> on water ice at low temperatures. *PCCP*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 29, p. 15630–15639, 2014. Citado na página 54.
- 167 PERRERO, J. et al. Ab initio calculation of binding energies of interstellar sulphur-containing species on crystalline water ice models. In: SPRINGER. *International Conference on Computational Science and Its Applications*. [S.l.], 2021. p. 608–619. Citado na página 54.
- 168 MOLPECERES, G. et al. Silicate-mediated interstellar water formation: a theoretical study. *MNRAS*, Oxford University Press, v. 482, n. 4, p. 5389–5400, 2019. Citado na página 54.

- 169 ANDERSSON, S. et al. Molecular-dynamics study of photodissociation of water in crystalline and amorphous ices. *J. Chem. Phys.*, American Institute of Physics, v. 124, n. 6, p. 064715, 2006. Citado na página 54.
- 170 ANDERSSON, S.; DISHOECK, E. V. Photodesorption of water ice—a molecular dynamics study. *A&A*, EDP Sciences, v. 491, n. 3, p. 907–916, 2008. Citado na página 54.
- 171 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *J. Chem. Phys.*, American Institute of Physics, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 73.
- 172 EHRLICH, S. et al. System-dependent dispersion coefficients for the dft-d3 treatment of adsorption processes on ionic surfaces. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 12, n. 17, p. 3414–3420, 2011. Citado na página 56.
- 173 GARRITY, K. F. et al. Pseudopotentials for high-throughput dft calculations. *Comput. Mater. Sci.*, Elsevier, v. 81, p. 446–452, 2014. Citado na página 56.
- 174 STEPHENS, P. J. et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry*, ACS Publications, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994. Citado na página 57.
- 175 GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. Citado na página 57.
- 176 NOBLE, J. et al. The desorption of h<sub>2</sub>co from interstellar grains analogues. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 543, p. A5, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 75.
- 177 BURKE, D. J. et al. Glycolaldehyde, methyl formate and acetic acid adsorption and thermal desorption from interstellar ices. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Oxford University Press, v. 447, n. 2, p. 1444–1451, 2015. Citado na página 60.
- 178 FERRERO, S. et al. Formation of interstellar complex organic molecules on water-rich ices triggered by atomic carbon freezing. *ApJ*, 2023. Citado na página 69.
- 179 MOLPECERES, G. et al. Carbon atom reactivity with amorphous solid water: H<sub>2</sub>O-catalyzed formation of h<sub>2</sub>co. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 12, n. 44, p. 10854–10860, 2021. Citado na página 69.
- 180 ECKHARDT, A. K. et al. Formation of glyoxylic acid in interstellar ices: a key entry point for prebiotic chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 58, n. 17, p. 5663–5667, 2019. Citado na página 69.
- 181 PAUDEL, A. Energy harvesting from solar wind and galactic cosmic rays. *Journal of Energy Research and Environmental Technology*, v. 1, p. 33–36, 2014. Citado na página 69.
- 182 BIALY, S. Cold clouds as cosmic-ray detectors. *Communications Physics*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2020. Citado na página 69.
- 183 WOON, D. E. Quantum chemical protocols for modeling reactions and spectra in astrophysical ice analogs: the challenging case of the c + h<sub>2</sub>o reaction in icy grain mantles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 43, p. 28705–28718, 2015. Citado na página 71.

- 184 PERRERO, J. et al. Non-energetic formation of ethanol via cch reaction with interstellar h<sub>2</sub>o ices. a computational chemistry study. *ACS Earth and Space Chemistry*, ACS Publications, v. 6, n. 3, p. 496–511, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 71 e 72.
- 185 RIMOLA, A. et al. Can formamide be formed on interstellar ice? an atomistic perspective. *ACS Earth and Space Chemistry*, ACS Publications, v. 2, n. 7, p. 720–734, 2018. Citado na página 71.
- 186 ENRIQUE-ROMERO, J. et al. The (impossible?) formation of acetaldehyde on the grain surfaces: insights from quantum chemical calculations. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, The Royal Astronomical Society, v. 459, n. 1, p. L6–L10, 2016. Citado na página 71.
- 187 RIMOLA, A. et al. Combined quantum chemical and modeling study of co hydrogenation on water ice. *Astronomy & Astrophysics*, EDP Sciences, v. 572, p. A70, 2014. Citado na página 71.
- 188 LIN, Y.-S. et al. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 9, n. 1, p. 263–272, 2013. Citado na página 73.
- 189 WEIGEND, F.; FURCHE, F.; AHLRICHS, R. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms h–kr. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 119, n. 24, p. 12753–12762, 2003. Citado na página 73.
- 190 WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 2005. Citado na página 73.
- 191 MAEDA, S. et al. Intrinsic reaction coordinate: Calculation, bifurcation, and automated search. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 115, n. 5, p. 258–269, 2015. Citado na página 73.
- 192 FUKUI, K. The intrinsic reaction coordinate (irc) pathway f the chemical reaction. *J. Plays Chem*, v. 74, p. 416, 1970. Citado na página 73.
- 193 FUKUI, K. The path of chemical reactions-the irc approach. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 14, n. 12, p. 363–368, 1981. Citado na página 73.
- 194 GUO, Y. et al. Linear scaling perturbative triples correction approximations for open-shell domain-based local pair natural orbital coupled cluster singles and doubles theory [dlpno-ccsd (t/t)]. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 152, n. 2, 2020. Citado na página 73.
- 195 RIPLINGER, C. et al. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 139, n. 13, 2013. Citado na página 73.
- 196 JIN, M.; GARROD, R. T. Formation of complex organic molecules in cold interstellar environments through nondiffusive grain-surface and ice-mantle chemistry. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, IOP Publishing, v. 249, n. 2, p. 26, 2020. Citado na página 74.

- 197 BURKE, D. J. et al. Adsorption and thermal processing of glycolaldehyde, methyl formate, and acetic acid on graphite at 20 k. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 119, n. 26, p. 6837–6849, 2015. Citado na página 77.
- 198 PAIVA, M. A. et al. Glycolaldehyde formation mediated by interstellar amorphous ice: a computational study. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Oxford University Press, v. 519, n. 2, p. 2518–2527, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 83 e 95.
- 199 HENNING, T. Cosmic silicates. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Annual Reviews, v. 48, p. 21–46, 2010. Citado na página 85.
- 200 JONES, A. P. The mineralogy of cosmic dust: astromineralogy. *European Journal of Mineralogy*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Science Publishers, v. 19, n. 6, p. 771–782, 2007. Citado na página 85.
- 201 MOLSTER, F.; KEMPER, C. Crystalline silicates. *Space Science Reviews*, Springer, v. 119, p. 3–28, 2005. Citado na página 85.
- 202 BOSTROEM, D. Single-crystal x-ray diffraction studies of synthetic ni-mg olivine solid solutions. *American Mineralogist*, Mineralogical Society of America, v. 72, n. 9-10, p. 965–972, 1987. Citado na página 86.
- 203 HINUMA, Y. et al. Band structure diagram paths based on crystallography. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 128, p. 140–184, 2017. Citado na página 86.
- 204 YANG, X.; ZHAN, Q. Investigation on the electrical and optical properties of forsterite  $\text{mg}_2\text{siO}_4$  under pressure up to 30 gpa. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 46, n. 11, p. 805–811, 2020. Citado na página 91.
- 205 WANG, D.-J. et al. Electrical properties of hydrous forsterite derived from first-principles calculations. *Chinese Physics Letters*, IOP Publishing, v. 28, n. 5, p. 059101, 2011. Citado na página 91.

# Apêndices

# APÊNDICE A

## Estados Estacionários

### A.1 Rota de formação $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCO} + \text{H}$

Tabela 7 – Energia DFT, Coupled Cluster e de ponto zero para cada estrutura. Valores de energia relativa ao reagente, exceto ZPE que está em termos de energia total. Todos os valores estão em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Name	M06-2x + ZPE	CCSD(T)-F12 + ZPE	ZPE	T1 diagnostic
$\text{H}_2\text{CO}+\text{HCO}+\text{H}$	0	0	105,91	0,01477 0,02031
TS1	16,86	27,23	115,67	0,03055
I1	-17,62	-5,70	125,34	0,02221
TS2	41,60	57,62	104,44	0,03361
I2	-82,71	-77,50	128,57	0,01722
GA	-463,42	-455,64	162,99	0,01388

Nome	Frequências Vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ )	Coordenadas Cartesianas (XYZ)
$\text{H}_2\text{CO}+\text{HCO}$	1108,19	
	2004,66	C -1,339035 0,469623 -0,001171
	2723,22	O -0,536175 -0,375263 0,001671
	—//—	H -1,580932 1,096035 -0,896329
	1215,95	—//—
	1280,80	C -1,358419 0,489508 -0,000007
	1541,63	O -0,535656 -0,375118 0,000013
	1875,47	H -1,569442 1,086451 -0,902319
	2942,07	H -1,944151 0,729853 0,902313
	3015,19	

Nome	Frequências Vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ )	Coordenadas Cartesianas (XYZ)
TS1	322,29i	
	39,31	
	215,40	
	270,50	
	613,13	C 0,015694 0,004595 -0,000980
	667,97	C 2,123542 0,001983 0,010076
	1117,86	O -0,147348 1,219111 0,001039
	1136,92	H -0,044468 -0,583738 0,926795
	1249,13	H -0,048414 -0,578081 -0,934061
	1492,47	O 2,733353 -0,453136 0,886385
	1663,50	H 2,428928 0,773048 -0,722912
	1999,29	
	2900,96	
	2942,08	
	3013,59	
II	121,86	
	344,16	
	532,10	
	703,09	
	1019,36	C -1,330934 0,001337 -0,014427
	1022,62	C 0,190680 0,023147 0,041607
	1148,10	O -1,852920 1,115671 -0,579034
	1156,87	O 0,846034 -0,972703 0,034203
	1312,66	H -1,664192 0,016612 1,040764
	1375,93	H -1,696687 -0,937150 -0,445702
	1400,93	H 0,637619 1,032256 0,088928
	1882,69	
	2927,44	
	2972,20	
	3046,23	

Nome	Frequências Vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Coordenadas Cartesianas (XYZ)
TS2	2138,29i	
	104,57	
	134,98	
	195,40	
	407,99	C -1,084073 -0,151421 -0,037989
	547,27	C 1,844694 0,301645 0,046127
	703,87	O -0,535186 0,933646 -0,317649
	991,42	H -1,455639 -0,340978 0,968994
	1242,57	H -1,206873 -0,926067 -0,795008
	1432,20	O 1,674162 -0,779552 0,389545
	1512,40	H 0,762914 0,962726 -0,254019
	1672,80	
	2048,31	
	3055,32	
	3158,15	
I2	138,59	
	182,98	
	341,42	
	529,78	
	852,03	C -0,408151 -0,146169 0,000933
	859,96	C 1,093915 -0,193081 0,211099
	1139,19	O -0,844704 1,105178 -0,435910
	1211,78	H -0,867895 -0,407539 0,957144
	1308,92	H -0,640481 -0,930678 -0,725039
	1392,35	O 1,742990 -1,084675 0,591295
	1476,51	H -0,075674 1,656963 -0,599522
	2013,99	
	3027,75	
	3110,26	
	3867,57	

Nome	Frequências Vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ )	Coordenadas Cartesianas (XYZ)
GA	216,42	
	311,18	
	393,27	
	735,34	
	774,71	
	892,94	C -0,626413 -0,118125 -0,018700
	1120,11	C 0,810526 -0,503185 0,183238
	1166,13	O -0,759090 1,226322 -0,346352
	1266,44	O 1,695739 0,296918 0,063630
	1309,26	H -1,168900 -0,360209 0,903030
	1402,57	H -1,037197 -0,763754 -0,804060
	1449,89	H 1,017409 -1,553088 0,446035
	1488,54	H 0,129647 1,603039 -0,365813
	1858,64	
	2990,67	
	3021,36	
3041,69		
3787,48		

## A.2 Rota de formação $\text{H}_2\text{CO}+\text{H}_2\text{CO}$

Tabela 8 – Energia DFT, Coupled Cluster e de ponto zero para cada estrutura. Valores de energia relativa ao reagente, exceto ZPE que está em termos de energia total. Todos os valores estão em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Nome	M06-2x+ZPE	CCSD(T)-F12 +ZPE	ZPE
H2CO+H2CO	0	0	142,01
TS3	123,03	131,43	137,32
PI3	-99,13	-94,37	149,60
TS4	248,63	250,68	147,83
GA	-103,87	-93,27	162,85

Nome	Frequências Vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ )	Coordenadas Cartesianas (XYZ)
H <sub>2</sub> CO+H <sub>2</sub> CO	1215,95	
	1280,8	C -1,358419 0,489508 -0,000007
	1541,63	O -0,535656 -0,375118 0,000013
	1875,47	H -1,569442 1,086451 -0,902319
	2942,07	H -1,944151 0,729853 0,902313
	3015,19	
TS3	1721,94i	
	139,17	
	367,35	
	525,46	
	531,59	
	715,04	C -1,054229 -0,192236 -0,086363
	966,45	C 1,361097 0,189498 0,135455
	1108,88	O -0,803804 0,974954 -0,523405
	1231,15	O 2,446517 -0,046061 0,401844
	1255,04	H -1,512350 -0,310603 0,900341
	1370,6	H -1,245982 -1,003052 -0,795837
	1479,26	H 0,268880 -0,633875 0,301881
	1511,02	H 0,539873 1,021375 -0,333915
	1614,02	
	1894,15	
2145,33		
3012,83		
3089,98		

Nome	Frequências Vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Coordenadas Cartesianas (XYZ)	
PI3	293,07		
	1070,19		
	1111,49	C -1,309954 0,668418 0,000000	
	1184,43	O -0,191756 0,707272 0,000000	
	1370,08	——-//——-	
	1487,8	C -0,804656 -0,354031 -0,070606	
	1509,36	O -0,586826 0,912608 -0,654435	
	1520,06	H -1,221658 -0,275155 0,935361	
	3035,74	H -1,523584 -0,873340 -0,698897	
	3089,47	H 0,109521 -0,949816 -0,031444	
	3144,19	H 0,044273 1,400173 -0,125530	
	3913,68		
	TS4	1663,79i	
		122,66	
309,91			
425,73			
490,65			
601,92		C -0,723739 -0,193495 -0,049861	
674,17		C 1,292286 -0,503128 0,263704	
914,76		O -0,676409 1,073932 -0,557100	
1066,55		O 1,722038 0,583522 0,237458	
1175,83		H -1,130318 -0,264671 0,964435	
1215,35		H -1,213593 -0,878870 -0,739876	
1379,44		H 0,584071 -1,318178 0,138853	
1496		H 0,145663 1,500889 -0,257614	
1874,3			
3013,59			
3125,31			
3217,57			
3612,17			

Nome	Frequências Vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ )	Coordenadas Cartesianas (XYZ)
GA	216,42	
	311,18	
	393,27	
	735,34	
	774,71	
	892,94	C -0,626413 -0,118125 -0,018700
	1120,11	C 0,810526 -0,503185 0,183238
	1166,13	O -0,759090 1,226322 -0,346352
	1266,44	O 1,695739 0,296918 0,063630
	1309,26	H -1,168900 -0,360209 0,903030
	1402,57	H -1,037197 -0,763754 -0,804060
	1449,89	H 1,017409 -1,553088 0,446035
	1488,54	H 0,129647 1,603039 -0,365813
	1858,64	
	2990,67	
	3021,36	
	3041,69	
3787,48		

### A.3 Rota de formação $O_2+C_2H_4$

Tabela 9 – Energia DFT, Coupled Cluster e de ponto zero para cada estrutura. Valores de energia relativa ao reagente, exceto ZPE que está em termos de energia total. Todos os valores estão em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Nome	M06-2x+ZPE	CCSD(T) + ZPE	ZPE
$C_2H_4+O_2$ tripleto	0	0	143,82
$C_2H_4+O_2$ singleto	122,62	126,46	142,68
TS5	262,08	213,19	153,12
I4	-33,45	-26,92	165,16
TS6	174,56	147,49	141,84
GA-singleto	-359,11	-339,43	160,99
GA-tripleto	-3,52	-24,33	155,81

Nome	Frequências Vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ )	Coordenadas Cartesianas (XYZ)
TS5	1052,47i	
	228,2	
	649,31	
	661,83	
	796,69	
	855,66	C -4,061536 -0,921656 0,269436
	957,33	C -2,614259 -1,075445 0,002566
	1074,15	H -4,685108 -1,640620 -0,257473
	1113,13	H -4,469391 0,079784 0,104474
	1127,2	H -2,388832 -1,274691 -1,042877
	1181,84	H -1,940386 -0,372066 0,464281
	1350,61	O -4,279373 -1,310336 1,644544
	1444,25	O -3,055376 -1,320630 2,104510
	1524,2	
	3080,24	
	3129,59	
	3163,19	
3262,01		

Nome	Frequências Vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ )	Coordenadas Cartesianas (XYZ)
I4	203,67	
	706,21	
	836,82	
	882,74	
	950,5	
	1019,78	C -4,185073 -0,874498 0,247071
	1078,43	C -2,681511 -0,977102 0,244947
	1142,07	H -4,683294 -1,698074 -0,261445
	1195,09	H -4,645506 0,077937 0,002224
	1228,87	H -2,201850 -1,611500 -0,494324
	1339,63	H -2,173708 -0,018451 0,334839
	1378,79	O -4,158112 -1,098374 1,680859
	1525,29	O -2,765196 -1,635608 1,535300
	1548,66	
	3102,05	
	3105,67	
3176,49		
3191,41		
TS6	2107,45i	
	154,28	
	299,9	
	484,06	
	714,45	
	772,61	O -0,016789 0,006580 0,035846
	907,24	O 2,962018 0,059424 0,022996
	961,72	H 0,536505 1,097880 -0,091637
	1090,52	H 0,321548 1,021791 1,848163
	1159,9	H 2,698084 0,459317 2,001961
	1250,41	H 2,101457 -1,073432 1,381868
	1359,05	C 0,796857 0,560187 0,984492
	1387,86	C 2,181760 0,002188 1,151664
	1398,07	
	2593,73	
	2973,12	
3070,48		
3137,13		

Nome	Frequências Vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Coordenadas Cartesianas (XYZ)
GA-singlete	67,59	
	305,74	
	335,16	
	531,67	
	727,82	
	1055,33	C -3,711679 -0,879131 0,124401
	1081,99	C -2,228793 -0,868012 -0,177869
	1107,3	O -4,567975 -0,795475 -0,728155
	1218,85	H -3,961550 -0,983657 1,195603
	1352,07	O -1,444905 -0,587011 0,965371
	1398,34	H -1,511073 0,352549 1,150902
	1410,84	H -2,042254 -0,184600 -1,007482
	1481,62	H -1,953011 -1,870035 -0,505992
	1771,57	
	2969,64	
	3086,15	
	3146,17	
3867,27		
GA-triplete	110,84	
	287,03	
	343,89	
	457,74	
	665,51	
	951,24	C -3,670110 -0,688038 0,237478
	1023,88	C -2,222539 -0,869916 -0,164162
	1088,62	O -4,535772 -0,691614 -0,753016
	1158,36	H -4,020439 -1,241515 1,108250
	1221,67	O -1,362504 -0,511937 0,898017
	1264,75	H -1,574175 0,393851 1,140833
	1383,31	H -2,026726 -0,289999 -1,067894
	1411,45	H -2,008986 -1,916201 -0,382727
	1520,23	
	3071,35	
3113,47		
3127,1		
3849,11		

---

## APÊNDICE B

---

# Programa para Gerar Orientações Aleatórias de Moléculas

A seguir esta o código fonte do programa desenvolvido em FORTRAN 77, que realiza a rotação e o translado de molécula de forma aleatória. Para execução necessita de um arquivo com as coordenadas cartesianas de uma única molécula, com o nome `molecule.xyz` e na mesma pasta do programa compilado. Para mudar o número de moléculas gerado e o limite de cada traslação aleatória, deve-se modificar o número nas linhas 19 e 85, respectivamente.

```

PROGRAM clean
c  IMPLICIT NONE
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
INTEGER N, i, j, k, i1, i2, Natoms, Nmolec, d, a, b, c
PARAMETER (N=1000)
DOUBLE PRECISION deg2rad, Eh2kcmol, charg(N), r, fi, te
DOUBLE PRECISION x(N), y(N), z(N), xcm, ycm, zcm, xF(N), yF(N), zF(N)
DOUBLE PRECISION xFim(N,N), yFim(N,N), zFim(N,N)
DOUBLE PRECISION scal, angx, angy, angz, xI(N), yI(N), zI(N), deltaX, deltaY, deltaZ

CHARACTER (LEN=2) atom(N)

OPEN(10, FILE='molecule.xyz', STATUS='OLD')
OPEN(20, FILE='molecule-rotated.xyz', STATUS='UNKNOWN')

999  format (A2, 3(3x, f15.8))

    scal=1.0d0
    Nmolec=25 ! numero de moléculas a ser utilizado
    a=0
    PI = DACOS(-1.0D0)
    deg2rad=dacos(-1.0d0)/180.0d0

c  READ input molecule and calculate geometrical center (not using center of mass)
c=====
    read(10,*) Natoms
    read(10,*)

    xcm=0.d0
    ycm=0.d0
    zcm=0.d0

    do i=1,Natoms
    read(10,*) atom(i), x(i), y(i), z(i)

```

```

    xcm=xcm+x(i)
    ycm=ycm+y(i)
    zcm=zcm+z(i)

    enddo

    xcm=xcm/Natoms
    ycm=ycm/Natoms
    zcm=zcm/Natoms

c Set the origin of the Cartesian coordinates to the geometrical center
c=====
    d=Natoms*(Nmolec)
    write(20,*)d
    write(20,*)'      '

    do i=1,Natoms

        xI(i)=x(i)-xcm
        yI(i)=y(i)-ycm
        zI(i)=z(i)-zcm

!       write(20,999)atom(i),
!       & xI(i)*scal,yI(i)*scal,zI(i)*scal
        enddo

        do k=1,Nmolec
c Rotate the molecule
c=====
1212 continue

        CALL RANDOM_NUMBER(ANGX) ! generate 3 random euler angles
        CALL RANDOM_NUMBER(ANGY)
        CALL RANDOM_NUMBER(ANGZ)

        ANGX = ANGX*2.0D0*PI
        ANGY = ANGY*2.0D0*PI
        ANGZ = ANGZ*2.0D0*PI

        call ROTATEonX(Natoms,angx,XI,YI,ZI,XF,YF,ZF) ! rotation around X axis
        call ROTATEonY(Natoms,angy,XF,YF,ZF,X,Y,Z) ! rotation around Y axis
        call ROTATEonZ(Natoms,angz,X,Y,Z,XF,YF,ZF) ! rotation around Z axis
        CALL RANDOM_NUMBER(deltaX)
        CALL RANDOM_NUMBER(deltaY)
        CALL RANDOM_NUMBER(deltaZ)

! transladar atoms
        do i=1,Natoms
            xFim(k,i)=xF(i)+(deltaX*9.d0) ! limits to translade which atom in x
            yFim(k,i)=yF(i)+(deltaY*9.d0) ! limits to translade which atom in y
            zFim(k,i)=zF(i)+(deltaZ*6.d0) ! limits to translade which atom in z
        enddo

! verify from the first added molecule to the last one added
        do j=1,k-1

```

```

do i1=1,Natoms
  do i2=1,Natoms

!calculate distance from atom i of the new molecule k, with a previous one j
  dist=dsqrt( (xFim(j,i1)-xFim(k,i2))**2+
&           (yFim(j,i1)-yFim(k,i2))**2+(zFim(j,i1)-zFim(k,i2))**2)

  if(dist.lt. 1.6d0)then
    goto 1212
  endif

  enddo
enddo
enddo

! if it got here, no dist is less than 1.6
! so we write this one
do i=1,Natoms
  write(20,999)atom(i),
&   xFim(k,i),yFim(k,i),zFim(k,i)
enddo

enddo

STOP
END

```

c-----SUBROUTINE-----

```

SUBROUTINE ROTATEonZ (Natoms, THETA, X, Y, Z, XF, YF, ZF)
IMPLICIT NONE
INTEGER N, i, j, k, Natoms
PARAMETER (N=1000)
DOUBLE PRECISION theta, deg2rad
DOUBLE PRECISION x(N), y(N), z(N), xF(N), yF(N), zF(N)
DOUBLE PRECISION PI
DOUBLE PRECISION angx, angy, angz

deg2rad=dacos(-1.0d0)/180.0d0
PI = DACOS(-1.0D0)

! Z-AXIS ROTATION
DO I=1,NATOMS
  XF(i) = X(i)*DCOS(THETA) - Y(i)*DSIN(THETA)
  YF(i) = X(i)*DSIN(THETA) + Y(i)*DCOS(THETA)
  ZF(i) = z(i)
ENDDO

RETURN
END

SUBROUTINE ROTATEonX (Natoms, THETA, X, Y, Z, XF, YF, ZF)
IMPLICIT NONE
INTEGER N, i, j, k, Natoms
PARAMETER (N=1000)
DOUBLE PRECISION theta, deg2rad

```

```
DOUBLE PRECISION x(N), y(N), z(N), xF(N), yF(N), zF(N)
DOUBLE PRECISION PI
DOUBLE PRECISION angx, angy, angz

deg2rad=dacos(-1.0d0)/180.0d0
PI = DACOS(-1.0D0)

      ! X-AXIS ROTATION
      DO I=1,Natoms
        XF(i) = X(i)
        YF(i) = Y(I)*DCOS(THETA) - Z(I)*DSIN(THETA)
        ZF(i) = Y(I)*DSIN(THETA) + Z(I)*DCOS(THETA)
      ENDDO

RETURN
END

SUBROUTINE ROTATEonY(Natoms, THETA, X, Y, Z, XF, YF, ZF)
IMPLICIT NONE
INTEGER N, i, j, k, Natoms
PARAMETER (N=1000)
DOUBLE PRECISION theta, deg2rad
DOUBLE PRECISION x(N), y(N), z(N), xF(N), yF(N), zF(N)
DOUBLE PRECISION PI
DOUBLE PRECISION angx, angy, angz

deg2rad=dacos(-1.0d0)/180.0d0
PI = DACOS(-1.0D0)

      ! Y-AXIS ROTATION
      DO I=1,Natoms
        XF(i) = Z(i)*DSIN(THETA) + X(i)*DCOS(THETA)
        YF(i) = Y(I)
        ZF(i) = Z(i)*DCOS(THETA) - X(i)*DSIN(THETA)
      ENDDO

RETURN
END
```

---

## APÊNDICE C

---

# Análise dos Funcionais de Troca-correlação para Reprodução Correta do TS1

Para comprovar que a reação de formação do glicolaldeído é de fato catalisada na superfície do gelo amorfo, é crucial contar com um método robusto de estrutura eletrônica capaz de prever a barreira energética, tanto na fase gasosa quanto na reação catalisada pela superfície. Contudo, ao realizar cálculos em condições periódicas (sem considerar a superfície e usando uma célula unitária ampla para simular a reação em fase gasosa) com o funcional PBE, os resultados indicaram a ausência de uma barreira energética para a formação da ligação carbono-carbono nessa reação gasosa. Esse resultado contrasta com a precisão dos resultados obtidos pelo CCSD(T)-F12/aug-cc-pVQZ, os quais identificaram a presença de uma barreira energética.

Para identificar a falha na reprodução da barreira energética nos cálculos em condições periódicas, foi realizado um *benchmark* no qual diferentes métodos foram testados com os programas ORCA e Quantum Espresso (QE). É importante ressaltar que esses cálculos foram realizados em fase gasosa ou em uma célula unitária contendo apenas as moléculas HCO e H<sub>2</sub>CO.

Conforme pode ser observado na Figura 52, apenas os cálculos nos quais foram utilizados funcionais de troca-correlação do tipo híbrido conseguiram reproduzir adequadamente a existência de uma barreira energética acima da energia relativa aos reagentes. Assim, mesmo os cálculos que utilizam apenas bases localizadas e funcionais não híbridos, como foi o caso do ORCA PBE, falharam em descrever a barreira de energia, o que evidencia que a deficiência na descrição da barreira energética está na escolha do funcional inadequado e não no uso de ondas planas.

Na Figura 52, as geometrias aproximadas de HCO e H<sub>2</sub>CO foram obtidas utilizando o funcional PBE no programa pw do Quantum Espresso. Em comparação, as geometrias em cada ponto na Figura 53 foram obtidas utilizando o programa ORCA e otimizações com a funcional M06-2X.

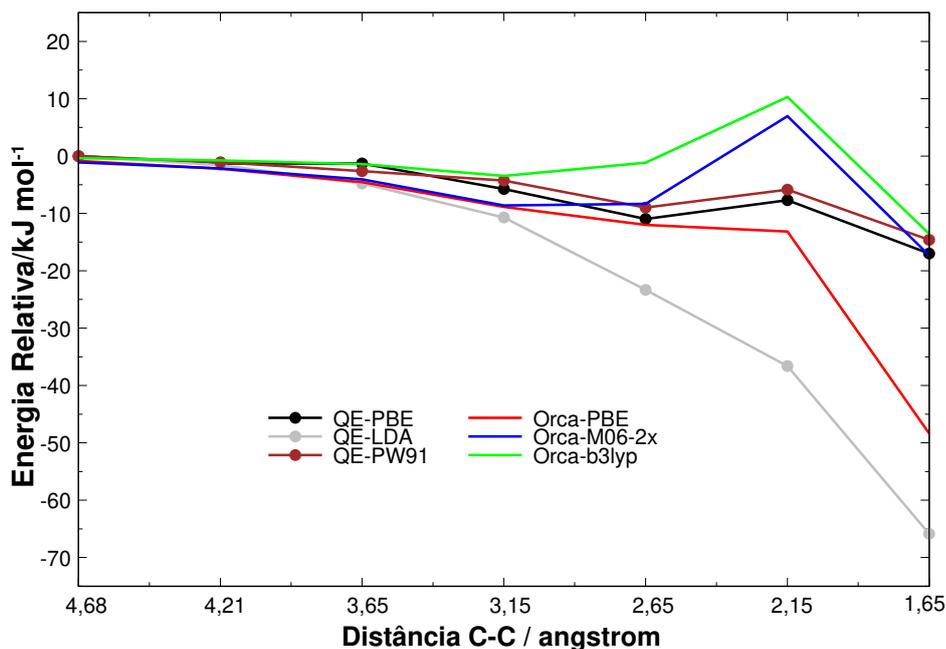


Figura 52 – Perfil energético da PES obtido com diferentes programas e métodos para a aproximação da coordenada carbono-carbono entre as moléculas  $H_2CO+HCO$ . As coordenadas de referência foram otimizadas no QE-PBE e usadas para cálculos ponto único nos outros métodos e/ou programas. O conjunto de base localizado utilizado foi aug-cc-pVTZ.

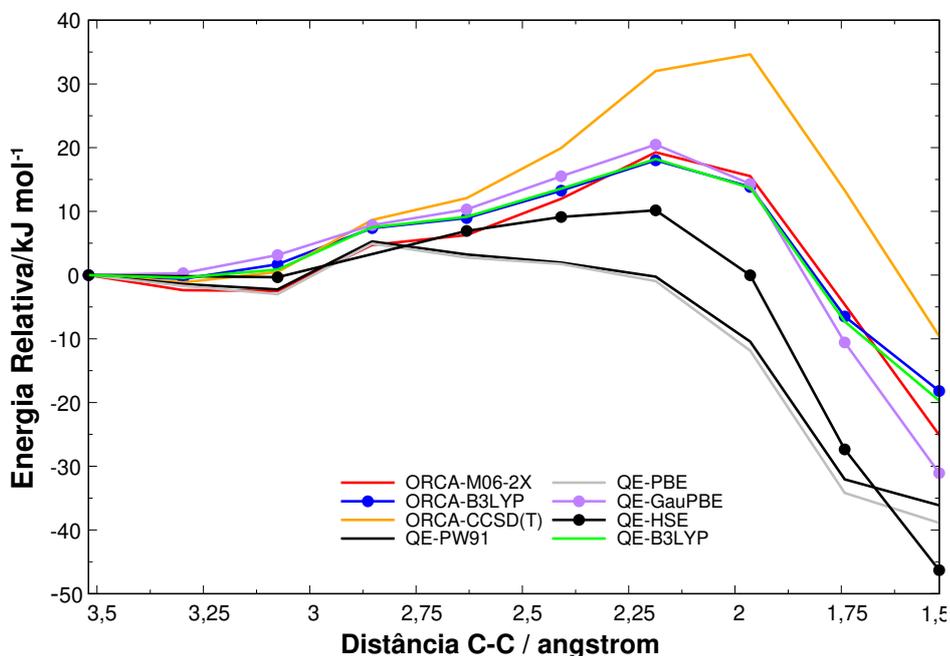


Figura 53 – Perfil energético da PES obtido utilizando diferentes programas e métodos para aproximar a coordenada carbono-carbono entre as moléculas  $H_2CO+HCO$ . As coordenadas de referência foram otimizadas no ORCA com funcional M06-2x e utilizadas para cálculos de ponto único em outros métodos e/ou programas. O conjunto de base localizado utilizado foi o aug-cc-pVTZ.

A Figura 53 confirma que apenas cálculos com funcionais híbridos reproduzem a barreira energética. A única exceção ocorre para o funcional HSE, que reproduziu parcialmente a barreira energética; todos os outros cálculos com funcionais híbridos obtiveram energias muito próximas, independentemente do conjunto de base ou programa escolhido. Pode-se observar que os cálculos B3LYP tanto no ORCA quanto no Quantum Espresso apresentam energias quase idênticas na descrição correta do sistema. Por tal razão os cálculos em condição periódica utilizaram o funcional B3LYP para estimar as barreiras energéticas.

Esse benchmark foi necessário para que, ao comparar os resultados da barreira energética na fase gasosa e na superfície do gelo, não haja erro ou viés associado ao funcional ou conjunto de base utilizado.

---

## APÊNDICE D

---

# Superfícies de Gelo Utilizadas nos Cálculos em Condições Periódicas

### Superfície 1

Célula tetragonal  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

```
CELL_PARAMETERS (angstrom)
10.0  0.0  0.0
 0.0 10.0  0.0
 0.0  0.0 20.0
```

```
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
O      4.404634248  2.821291111  4.145276240
H      4.540842279  2.701425629  3.153528929
H      5.122711130  3.415991166  4.480059914
O      7.875884872  1.896459919  5.781581559
H      8.676628274  1.715544590  5.234465305
H      7.119818761  1.317539030  5.490345387
O      7.072462388  6.122430219  1.666492504
H      7.584024807  5.227975176  1.574549252
H      7.530764678  6.865389662  1.205527417
O      0.676184969  2.449419890 -0.493572554
H      0.833338423  3.087011303  0.247379443
H      1.378258674  1.772348912 -0.364641221
O      6.836062737  6.492421491  4.251915165
H      7.006798725  6.327344595  3.262803719
H      6.963560052  5.622406199  4.717816039
O      1.725669252  6.411999283  4.978318694
H      2.670269005  6.533425746  4.694297598
H      1.603582714  5.439863059  4.811877470
O      1.843206263  3.790215692  4.185788226
H      2.795967563  3.494402366  4.219639778
H      1.317544031  3.021543197  4.534569801
O      6.455678487 10.024301020  2.242269674
H      6.931178285  9.878808168  3.092116252
H      5.558237892  9.596324508  2.400204177
O      4.737419099  2.415395903  1.508676021
H      5.548629672  1.860471579  1.530226291
H      4.039487622  1.830632467  1.104330248
O      4.198393268  6.512530390  3.845997729
H      5.158538104  6.493780377  4.136692469
H      4.189942469  5.979981011  3.000206293
O      3.155760706  7.739586069  0.398540658
```

H	3.657913008	6.890233036	0.452393491
H	2.210192481	7.460030659	0.532822679
O	6.542159820	4.118747128	5.500314730
H	7.170552396	3.319198172	5.586568011
H	6.232907604	4.295710428	6.405022012
O	1.729449415	0.115543420	3.047959963
H	1.181022098	-0.731591124	3.127093390
H	2.670476176	-0.229602535	3.117927263
O	0.635896213	6.869462700	1.011050415
H	-0.142856391	6.976371665	0.435924867
H	0.387724017	7.260367303	1.914505356
O	0.523635015	1.507170093	4.928163170
H	1.017800043	0.961391782	4.225641552
H	0.822113567	1.160173459	5.785798750
O	5.524973491	0.604274234	5.240219947
H	5.050849550	0.381804677	6.058413229
H	5.010942616	1.360528076	4.826921440
O	4.504768745	5.388046983	1.351117088
H	5.470372707	5.654691463	1.334003678
H	4.505795389	4.416077855	1.197299745
O	8.093943452	8.607382555	0.678124697
H	7.422902870	9.115406656	1.238973817
H	8.949074706	8.996083279	0.933183292
O	8.147105847	3.816720246	1.775865747
H	9.138892580	3.897628727	1.825769610
H	7.990439627	3.122823871	1.070742461
O	0.855894993	4.180854502	1.679954646
H	0.896076006	5.141481804	1.445013025
H	1.300893448	4.058887151	2.565036954
O	4.062182221	8.894355899	2.650649574
H	4.156190865	8.070238347	3.217819356
H	3.732498291	8.505669559	1.780602664
O	0.327438520	7.902653997	3.386918305
H	0.832378315	7.293836558	4.045098870
H	-0.519094996	8.209121496	3.821943704
O	2.700496539	0.749978803	0.514609431
H	2.215213492	0.537328428	1.357984986
H	2.973074184	-0.120197234	0.155863625
O	-1.957283808	1.972809035	-0.205963789
H	-0.972359249	2.025440435	-0.397653626
H	-2.158165797	1.029395327	-0.076133593
O	8.024047504	8.821054212	4.416526997
H	7.527728729	7.945013868	4.503397539
H	8.008234693	9.241976342	5.292618258

## Superfície 2

Célula tetragonal  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

```
CELL_PARAMETERS (angstrom)
10.0  0.0  0.0
 0.0 10.0  0.0
 0.0  0.0 20.0
```

## ATOMIC\_POSITIONS {angstrom}

O	8.3398218135	7.6406247780	5.4866150529
H	7.6948424415	8.2073757286	4.9376234814
H	8.6889566399	8.2502605736	6.1608428418
O	0.9981259055	-0.2530338873	5.0789124626
H	0.3854107912	0.3549032660	4.5753739781
H	0.9539120586	-1.1492456416	4.6530871708
O	5.6557809600	1.5797844915	3.8343631498
H	4.7826843119	1.4059072348	4.2595361848
H	5.4655013680	1.9500238973	2.9228789032
O	2.3338909711	5.2236732929	5.2144915292
H	3.3328386516	5.3742116050	5.0586118571
H	2.2352295165	5.0081377251	6.1573724849
O	4.8363751876	5.7309184448	4.7454779977
H	5.2602100632	5.5789262161	3.8492308299
H	5.5911529507	5.5336008563	5.4036365801
O	2.6296632070	2.6449474780	1.0063379589
H	2.4462631406	2.7363538092	1.9773590229
H	2.7654285496	1.6616712616	0.8310438002
O	6.3191909316	5.0875192553	2.5779612884
H	6.6446857055	5.7050691872	1.8776875189
H	5.8700462040	4.3336849780	2.0871596148
O	7.6316000774	2.4228820187	0.1256496219
H	7.9254402799	1.5763469052	0.6260226819
H	7.6554179819	2.1902177795	-0.8175020560
O	7.6358826436	3.3736834049	4.3359066074
H	7.3896416154	4.0208934750	3.6208874454
H	6.8705406926	2.7315219999	4.3237828059
O	0.6568665379	7.1355781575	4.1782171333
H	1.2289250581	6.4780247978	4.6565462682
H	-0.2284050321	7.1696309985	4.6407827488
O	2.9023563160	7.4703562043	0.4932770938
H	2.1848474912	6.9707664170	0.9537977459
H	3.6401202590	7.5661187788	1.1372406023
O	6.5255926747	8.9915844371	4.1556816634
H	6.4780572408	9.9690210990	3.9870409327
H	5.6978988323	8.7948488353	4.7006535274
O	2.0246133282	2.9701750730	3.6819303214
H	2.5269917487	2.3625971458	4.2887247322
H	2.0433272207	3.8452463366	4.1514296778
O	6.9395340866	5.2820421742	6.2520893732
H	7.4817275215	6.0889120142	6.0726298479
H	7.3362777537	4.5624616086	5.6946278279
O	4.3323107064	8.2574268297	5.4438799322
H	3.5798119816	8.6335901502	4.9559129393
H	4.4334812344	7.3115495660	5.1266429673
O	-0.6796610322	8.1043811063	0.2722566602
H	-0.1642533943	8.2797185821	-0.5335105271
H	-0.1290409206	7.4151177146	0.8061766094
O	0.1516420699	3.9651216900	0.5699263444
H	0.9458182939	3.3742797648	0.5871841698
H	-0.6595040238	3.4156442338	0.4952402467
O	9.6579767160	1.6383162957	3.6400697149
H	8.9383279225	2.2687519475	3.9281905066
H	10.4740657331	2.2073406938	3.5588035687
O	3.3762280840	10.1698585931	0.4559640848
H	4.1918308134	9.8654011241	0.9209960422

H	2.9015138336	9.3064502868	0.3446424979
O	5.2397804607	8.4771284969	1.7179431522
H	5.8694164768	7.9778124316	1.1440369734
H	5.7399800203	8.6238945566	2.5603678492
O	3.2130499308	1.0746104262	5.2203029939
H	3.4438825013	1.1415135268	6.1621472828
H	2.3658531936	0.4920735693	5.1792064400
O	8.3751423099	0.4061837041	1.5640517600
H	8.8137708808	-0.3815957912	1.1594723555
H	8.9725146389	0.7803251180	2.2657601354
O	7.0042727540	6.7758100802	0.4039880229
H	6.7349827370	6.3522836169	-0.4277166072
H	7.8776117307	7.2415432103	0.2316057722
O	0.6326420331	6.3388826038	1.5922597480
H	0.5645643540	6.4935895513	2.5738272764
H	0.3833857051	5.3975285056	1.3295049870
O	5.2937944971	2.8946923990	1.4855792534
H	4.3595004455	2.8597575001	1.1194457925
H	5.9701460650	2.6503312023	0.7989303763

## Superfície 3

Célula tetragonal  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

```
CELL_PARAMETERS (angstrom)
10.0  0.0  0.0
 0.0 10.0  0.0
 0.0  0.0 20.0
```

```
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
O      7.136085269  4.225947122  1.736249778
H      7.892520797  3.661260471  1.316514243
H      6.814411036  4.835978284  1.039875138
O     -0.986176034  2.756697178  0.803535380
H     -1.158834669  1.806781218  0.990945266
H     -0.208510488  3.014590537  1.367670017
O      1.669357713  5.547297441  6.232590417
H      2.591562696  5.222359113  6.343572523
H      1.713011470  6.250283963  5.533625524
O      2.975430787  1.950542167  5.379325836
H      3.006120236  1.067811195  4.954986443
H      2.027491132  2.247911456  5.363715560
O      6.057325064  1.431197622  5.322956034
H      6.450351641  0.543960193  5.087505089
H      5.185395818  1.257421238  5.724459059
O      5.548458515  2.208817047  2.718930660
H      5.763681434  2.058374823  3.675389527
H      6.151670110  2.913206115  2.352706586
O      6.265470830  6.780323925  0.467191696
H      6.162190403  7.719312081  0.122613087
H      5.408473492  6.632919933  0.949537792
O      3.973751722  0.121797912  1.892082035
H      3.018364875  0.390964583  1.813424690
H      4.491255323  0.943451874  2.100263108
```

---

O	4.916969972	6.608863413	4.389964308
H	4.521368000	5.881409872	4.935805024
H	5.841942250	6.246008280	4.227164081
O	7.305323960	5.475947309	4.054793876
H	8.085803644	6.026252561	4.310362205
H	7.415448741	5.052436005	3.144124272
O	8.533455129	7.381109234	1.639364596
H	8.345015292	7.286895662	2.590430524
H	7.664923347	7.072358560	1.195129914
O	0.942610528	3.622962167	2.531119612
H	0.778810577	3.552833578	3.523689071
H	1.956763505	3.596705442	2.356763626
O	7.144438921	9.167782106	4.317063374
H	6.390299096	8.571287219	4.152537358
H	7.831859871	8.593338961	4.763710460
O	3.943704148	6.308150880	1.865291682
H	4.160721423	6.485370028	2.822871634
H	3.002118542	6.553699507	1.713665330
O	8.499933077	10.092831694	1.773174674
H	8.007457346	10.096737976	2.622213672
H	8.567973809	9.115634042	1.570815868
O	0.576848748	3.344082041	5.170593337
H	0.913200344	4.186269249	5.608054693
H	-0.372209867	3.245140264	5.468847143
O	3.403279129	3.633334225	1.882029631
H	3.710450099	4.576438457	1.833443657
H	4.122783228	3.120828269	2.332004807
O	5.965074317	-0.585751274	-0.000470008
H	6.702112114	-0.123028349	0.446414757
H	5.166310393	-0.362022739	0.538502115
O	3.555515571	9.150443394	4.354434167
H	4.115477743	8.360079049	4.532015512
H	3.762763400	9.431612209	3.408481450
O	1.401817711	7.505998351	4.302571283
H	2.086598430	8.237751171	4.280359076
H	1.336737822	7.089840344	3.385932031
O	1.084981154	6.302248707	1.961150127
H	0.228813632	6.642871886	1.600139340
H	0.940852593	5.324619761	2.126486803
O	4.211060795	4.332179713	5.857811151
H	4.945316513	4.137095924	6.466322871
H	3.862820111	3.442792517	5.561880198
O	7.934203249	3.436856852	5.891339696
H	7.608394917	4.105002779	5.239986791
H	7.313268080	2.675943136	5.809328684
O	1.344042393	0.741843389	2.379018849
H	1.204583522	1.715863905	2.423520565
H	0.457842268	0.389514297	2.142661779
O	8.982328531	7.380771422	5.172089023
H	9.942897742	7.548701170	4.860418401
H	9.062127805	7.072299132	6.092756399

## Superfície 4

Célula tetragonal  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

```
CELL_PARAMETERS (angstrom)
10.0  0.0  0.0
  0.0 10.0  0.0
  0.0  0.0 20.0
```

```
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
O      7.524053336  1.509989555  0.239401540
H      6.907488730  1.143957234 -0.413271708
H      7.348509983  2.482528787  0.270726988
O      1.132748263  4.496325281  3.148913856
H      1.459610260  4.327765776  4.105653746
H      1.919337743  4.739424990  2.582007175
O      9.376219518  3.009363036  6.129581096
H      8.771520630  3.680456532  5.748706677
H      9.024593538  2.127109729  5.880156411
O      4.857681533  8.399535579  1.520072539
H      4.657224251  7.888505849  2.362808735
H      4.134080231  8.122711187  0.913082488
O      7.127012153  0.440646597  2.783401355
H      6.684920252 -0.388149352  2.530441938
H      7.330434584  0.880464855  1.916067590
O      7.291231285  4.097397666  1.082384960
H      7.313513580  5.080760374  0.908571323
H      8.072609381  3.855815719  1.632446499
O      4.921767206  0.801873956  4.642522097
H      4.247809895  0.720488140  3.919349638
H      5.731988763  1.017895124  4.130860842
O      1.745515557  4.253535606  5.648800154
H      0.962714782  3.720973186  5.959194807
H      2.585509264  3.743993418  5.879580420
O      3.192478960  5.304412639  1.672969718
H      3.552904921  5.918200316  2.395126946
H      2.920513924  5.914846179  0.943075936
O      4.189813983  6.833638907  3.577648593
H      3.529995962  6.974593012  4.337241367
H      4.806598372  6.117880054  3.910939731
O      3.572366505  0.795208374  2.232635365
H      4.055771716  1.635910750  2.006244006
H      4.097204254  0.035099906  1.876572140
O      6.209245107  8.774003734  5.964252192
H      5.567974141  9.379380487  5.507365617
H      5.747892239  8.484920329  6.766605606
O      8.413019847  0.344978693  5.299644820
H      7.700204538 -0.168643570  5.758379025
H      8.084353599  0.415925118  4.370754323
O      4.099105796  3.126089663  6.132633950
H      4.666917782  3.737551020  5.601791196
H      4.309659239  2.247171681  5.744726072
O      7.975625789  5.299379100  5.069564930
H      7.760509786  5.934150499  5.773067451
H      8.516404919  5.824209988  4.397783337
```

O	7.221902585	6.784023335	0.552191462
H	8.041493396	7.313769920	0.645263784
H	6.487343609	7.333245700	0.902984573
O	-0.416414760	2.737839793	2.017362018
H	0.230158213	3.390688107	2.453066748
H	-0.181392936	2.711939868	1.074383884
O	5.510934206	4.640416702	4.314988286
H	5.401681450	4.038639034	3.536578689
H	6.481712772	4.792573162	4.487852765
O	2.502083859	7.007751557	5.588494033
H	1.765504502	7.637106543	5.409431220
H	2.108612652	6.115126421	5.738768774
O	4.860382929	3.213222307	1.980180221
H	4.242217692	3.944632082	1.708826242
H	5.735692802	3.460722908	1.581737549
O	2.443902510	7.421019744	0.103489592
H	2.390485496	7.448800847	-0.864136949
H	1.507819130	7.626373691	0.434189526
O	-0.007240408	7.974880861	1.048179551
H	-0.177888676	7.426172044	1.867216228
H	0.183029305	8.881811411	1.406826680
O	0.871447623	0.268833924	2.347392880
H	1.823537098	0.529253946	2.228500099
H	0.351937063	1.113360284	2.338925839
O	-0.457529367	6.604169388	3.360504951
H	-0.072297011	7.359098199	3.900829832
H	0.228075073	5.866722582	3.311772230
O	0.527282769	8.758020652	4.629727848
H	0.776078807	9.331609019	3.856173551
H	-0.212079911	9.279409241	5.050625105

## Superfície 5

Célula tetragonal  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

```
CELL_PARAMETERS (angstrom)
10.0  0.0  0.0
 0.0 10.0  0.0
 0.0  0.0 20.0
```

```
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
O      0.772300263  7.342347745  2.216936547
H     -0.192706033  7.275901568  1.929791172
H      0.954202035  6.733418706  2.976948890
O      2.812727444  1.043026235  3.044329195
H      1.968372652  0.514473514  3.014951382
H      2.640404371  1.881289834  2.518359120
O      7.185506000  5.893396378 -0.085252162
H      6.460304603  6.045966947 -0.712549109
H      7.002728070  5.029038683  0.374293654
O      8.490712480  0.355077016  0.451934046
H      8.523198851 -0.562550128  0.831851288
H      8.939968434  0.972860026  1.069478476
O      6.582326676  8.088291631  3.574359765
```

---

H	7.051007416	7.865211315	4.428599177
H	6.210902545	9.018757579	3.606936336
O	4.867313427	4.148682507	3.396823658
H	5.562602356	3.989359339	2.702631428
H	4.710507622	5.142896838	3.403712268
O	5.648300146	2.392789018	5.245663949
H	4.836578491	2.103675869	5.718825880
H	5.350526216	3.153561849	4.657449278
O	3.229888475	7.300380836	0.906979875
H	3.514232955	8.145660359	0.445436713
H	2.281836990	7.397130765	1.178012802
O	7.801920123	7.094605228	5.755378432
H	7.691251350	6.132060859	5.683404578
H	8.758520460	7.231850087	5.999622459
O	0.495799316	10.243861228	5.979831205
H	0.544727351	9.955305704	5.025268044
H	0.445308093	9.379115052	6.449926198
O	5.976632029	1.147074530	0.755420805
H	6.904498225	0.794279088	0.554488363
H	5.818742045	0.897420807	1.712563748
O	0.526689135	9.682822341	3.328368605
H	0.600958915	8.761561746	2.896251600
H	-0.312697596	10.083796362	3.040173164
O	4.080861541	-0.485623658	-0.369825828
H	4.771371494	0.132447569	0.007022641
H	3.418841725	0.086467178	-0.790459374
O	-0.761128365	2.549534851	2.317207412
H	-0.987232877	2.328571719	3.266202235
H	0.119587679	2.980023722	2.322660216
O	6.763733464	3.624410781	1.408821438
H	6.430094876	2.741770181	1.047100579
H	7.675706306	3.403574786	1.735763277
O	5.407970282	0.464736935	3.314854753
H	5.599505557	1.153221212	4.013215996
H	4.413875316	0.508552448	3.201596389
O	2.357584264	4.331937122	6.195051179
H	3.158817934	4.578609788	6.686423335
H	2.484186004	3.356244044	5.966455826
O	10.432013386	7.465084037	6.463697698
H	10.658392619	6.931554546	7.244638644
H	11.040889676	7.122245263	5.727740374
O	1.877779500	6.350688921	4.544205593
H	2.778876131	6.631862344	4.217841236
H	2.042555858	5.485674044	5.030284477
O	8.273475632	7.762041421	1.496527184
H	7.637436225	7.860223482	2.266132657
H	7.837095030	7.117323547	0.865630903
O	8.392409414	1.647724560	4.712478650
H	8.964512122	1.246992805	5.408887230
H	7.531697183	1.901995720	5.112420630
O	2.810438086	1.769201726	5.668557682
H	2.810758863	1.551588192	4.689708855
H	2.061831849	1.216861528	6.018034023
O	2.345368967	3.481643614	2.109224359
H	3.056766662	3.786075443	2.724588068
H	2.675814296	3.849799409	1.240851893
O	4.272109851	6.746930732	3.318108929

H	3.960015340	6.993450796	2.394523620
H	5.119056548	7.263521159	3.469738126
O	3.697458883	4.721798030	0.057770665
H	4.599584187	4.526478570	0.367216876
H	3.552890225	5.685829503	0.266396640

## Superfície 6

Célula tetragonal  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

```
CELL_PARAMETERS (angstrom)
10.0  0.0  0.0
  0.0 10.0  0.0
  0.0  0.0 20.0
```

```
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
O      0.2995472385      2.2545384206      1.7715146398
H      1.1776301470      1.9281188739      1.3575176451
H      0.1304605572      1.5589075970      2.4685520055
O      0.6385868033      6.1383326068      4.7746914880
H      0.8783410483      5.4114429796      4.1084046955
H      1.4579702553      6.7272809915      4.7775909682
O      4.7947731236      2.3550821506      1.9555906708
H      5.4670022510      1.7530275136      2.4075823366
H      5.3620279318      3.0926866819      1.5598989435
O      5.3853209390      4.0933356315      5.4334119749
H      5.2510538004      4.9532972264      4.9394072678
H      4.6161270319      3.5478896316      5.1085804327
O      6.5124197804      0.8938868795      3.4216070328
H      6.8523222722      0.0831238753      2.9010881381
H      7.2518755914      1.4847185467      3.7234553668
O      5.1232447350      6.6419674310      1.4553070579
H      5.5967353714      5.8471600102      1.0754086592
H      4.1610568052      6.4941708908      1.2158901675
O      0.4845063801      0.1047910346      3.5055385997
H      1.1952426551      0.3026899220      4.1627391084
H      0.9703428178      -0.4420692897      2.8016070868
O      1.4397650128      4.3442670379      3.0242512459
H      2.1380497718      3.7947787407      3.5121165721
H      0.8947647665      3.6326334175      2.5577080920
O      7.9092632988      5.1778321931      2.9804596106
H      7.9302203121      4.3950128325      3.6368496793
H      8.8445883878      5.3735990087      2.7666863787
O      7.1490476346      8.7015176934      2.0872951493
H      6.4133313141      8.0992006975      1.8057962581
H      7.7311321482      8.1729782877      2.7000725866
O      8.8055944873      3.1706413860      -0.2451127771
H      9.2373131961      2.7162372312      0.5507813297
H      8.6295510165      2.4460364857      -0.8810804534
O      2.5592716829      1.3286407281      0.7432118330
H      2.5412687518      0.3662464963      0.9939262990
H      3.4229018113      1.6772690611      1.1203559007
O      4.9936600236      6.5071759499      4.1437667444
H      5.7593944236      6.9620921042      4.6125426587
H      5.1643747269      6.5239666366      3.1453767779
O      6.8395758039      7.6390960325      5.7557292322
H      7.6762233432      7.8349042076      5.2022212623
H      7.0988933644      6.9169659002      6.3696269439
O      2.3942019158      6.0614341205      1.0562854717
H      2.1185218796      5.4969362304      0.2757162330
H      2.1177239727      5.4757845906      1.8227538378
```

O	2.7376474776	7.7771223128	4.3639691553
H	3.6552717987	7.3168270615	4.3577941433
H	2.8137358276	8.6118213885	4.9011140507
O	2.9163861007	0.3430264818	5.4305296191
H	2.5873078132	0.5482589493	6.3309399761
H	3.9626433894	0.1976042254	5.5624886392
O	7.7248885700	3.1620677622	4.6776666908
H	6.7925154373	3.4621040474	4.9901877856
H	8.3127472053	3.4953711732	5.4107703366
O	1.5138595803	4.1504187250	-0.7692719357
H	0.5501292955	3.9274579632	-0.6701728919
H	1.9728339651	3.2957547931	-0.6069899492
O	2.1162855212	8.7095114416	1.8877275279
H	1.9942869086	7.8543420621	1.3850084014
H	2.5057005675	8.3720013553	2.7552817061
O	6.4635213544	4.2825834211	0.9852939811
H	7.0513848386	4.6013408537	1.7574491889
H	7.1414236974	3.9234500246	0.3526313951
O	8.8515678485	8.0143668802	4.1341927892
H	9.4157567545	8.8380795596	4.0460353697
H	9.5047025774	7.2584656056	4.2995603941
O	-0.9224592273	4.7957898006	6.5241277695
H	-0.2434039652	5.3115008347	5.9911151755
H	-0.4534280108	4.5188685696	7.3368748371
O	3.3181880062	2.8140713797	4.1322913626
H	3.8734353677	2.6445837079	3.2985477994
H	3.1103803235	1.9226874717	4.5274334387
O	5.4065815583	10.0542494512	5.7082343386
H	5.8545602695	10.3758871891	4.8592107719
H	5.8272885670	9.1717788333	5.8974369810

## Superfície 7

Célula tetragonal  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

CELL\_PARAMETERS (angstrom)  
 10.0 0.0 0.0  
 0.0 10.0 0.0  
 0.0 0.0 20.0

ATOMIC\_POSITIONS {angstrom}  
 O 0.492200879 2.925807549 4.931400324  
 H 0.405325271 2.672078325 5.862692365  
 H 0.944460553 2.148449717 4.461179092  
 O 7.537140074 6.420530242 4.254459592  
 H 8.046580639 5.621801977 3.900026709  
 H 6.749217320 6.039485046 4.725708414  
 O 9.004664597 6.176631291 0.343115708  
 H 8.464122023 5.353049025 0.308244048  
 H 9.859219219 5.838800709 0.697999148  
 O 3.202413788 7.001449900 4.991195465  
 H 4.004236069 6.511462422 5.313770722  
 H 3.458651540 7.428390574 4.114825409  
 O 0.478987467 7.399130986 5.239625298

---

H	-0.024828061	6.573606864	5.140568619
H	1.426858250	7.153886546	5.370284829
O	7.057499442	7.480790226	1.792353075
H	7.843085561	7.134362285	1.289939841
H	7.209290239	7.172752970	2.730495054
O	6.239219138	0.561762350	4.650605818
H	6.865625809	-0.061328011	5.103776900
H	5.369213324	0.481660090	5.117751867
O	4.547812034	3.448476768	4.042802015
H	3.644131053	3.772060711	3.806877450
H	4.950430834	3.062096437	3.222467128
O	5.579723375	9.862228693	2.250093328
H	6.235928961	9.195975072	1.934629082
H	5.887185944	10.101772900	3.203753671
O	3.541751057	8.065333719	2.577067459
H	4.209350404	8.807785283	2.471122500
H	3.907436126	7.312204108	2.024259430
O	2.142589058	4.732432908	3.735367019
H	1.523309816	4.221088315	4.319146017
H	2.432076095	5.547108330	4.220265077
O	8.529252242	1.374266797	-0.545721346
H	8.942634163	0.586586471	-0.104882866
H	7.692639476	1.049574533	-0.911944352
O	1.776208669	1.082282926	3.587979949
H	1.894788102	1.407625389	2.658282645
H	1.341085789	0.194245329	3.429735519
O	3.447699642	3.456515383	-0.029164836
H	2.748509367	4.047154811	0.384732914
H	3.863747276	3.990476658	-0.723808784
O	5.443444059	2.497389073	1.622637933
H	4.702215542	2.721561662	1.006687615
H	5.497928365	1.501468191	1.715088729
O	7.889900432	8.699091819	5.774101378
H	7.815499733	7.882429824	5.220697356
H	8.846218511	8.769323507	5.933764691
O	5.362906431	5.375890507	5.519710852
H	5.562497207	5.041498363	6.408210418
H	5.122420138	4.556882138	4.943957036
O	3.638775103	0.191218723	5.568958099
H	3.449506748	-0.764897029	5.568499332
H	3.094752727	0.563211939	4.835987540
O	7.836725039	3.598184050	0.879157042
H	8.205624768	2.821821371	0.376759455
H	6.933714186	3.269253049	1.137961265
O	8.876047381	4.409975810	3.252206739
H	8.507868564	3.999541580	2.422774526
H	9.208971728	3.696542942	3.837970816
O	1.334070017	4.631009055	1.148300003
H	0.862294989	3.774774692	1.123432866
H	1.547171968	4.762225538	2.114980905
O	1.573483558	1.622383408	0.894486300
H	1.177634787	0.815688545	0.501435160
H	2.261476114	1.946849085	0.277917772
O	-0.076076686	9.244069058	0.460295316
H	-0.262977774	8.414936567	-0.015150182
H	0.126464009	8.961343368	1.395727067
O	0.915118608	8.654129308	2.864615360

H	0.626015950	8.135489834	3.662909704
H	1.852397118	8.370717061	2.666726523
O	4.801179805	6.113213171	1.220358757
H	5.697755694	6.543873623	1.363137589
H	4.841092072	5.272910977	1.706898806

## Superfície 8

Célula tetragonal  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

CELL\_PARAMETERS (angstrom)  
 10.0 0.0 0.0  
 0.0 10.0 0.0  
 0.0 0.0 20.0

ATOMIC\_POSITIONS {angstrom}

O	5.028978576	4.177949891	1.058381269
H	5.574957392	4.936821133	1.401234756
H	5.639083942	3.637087586	0.527418034
O	10.291254128	7.158431835	3.863308576
H	9.860180508	6.551495374	3.200155641
H	10.931488227	6.597934570	4.366894975
O	1.348968607	2.801616923	4.776013971
H	2.249386510	2.401861518	5.030097596
H	1.246502720	2.563100217	3.799304136
O	-0.523456016	1.114952613	5.672965541
H	0.196976947	1.764947157	5.373321312
H	-0.692358002	1.337331818	6.602779628
O	3.694098203	1.733578169	5.276909071
H	3.995682690	1.718559784	4.311873926
H	4.348850400	2.352010465	5.683198402
O	0.655418181	7.247909460	0.338203613
H	0.462057845	7.495177008	-0.579724488
H	1.603531712	6.900538798	0.335183178
O	5.742823166	3.686245128	5.611031270
H	5.366903626	4.369233573	5.019303082
H	6.330195245	3.134117484	5.030211629
O	4.111524032	8.333045960	2.577643392
H	3.263501097	8.841921582	2.495754229
H	4.011443113	7.757631860	3.368428766
O	9.008386325	5.710927766	1.929355930
H	8.080496761	6.044214700	1.981889488
H	9.481111878	6.208239355	1.209949386
O	6.625944491	-0.400984311	2.948660892
H	7.143716244	-0.943417516	3.593476986
H	5.694947826	-0.730114506	2.943428180
O	1.443067621	9.228295639	2.273943753
H	1.088815835	8.650798040	2.994145431
H	1.151981247	8.751621775	1.461437204
O	4.541525837	1.884338819	2.803626169
H	4.681643297	2.772579539	2.418205763
H	4.332377027	1.307905877	2.007361453
O	4.142898602	0.595142308	0.488983647
H	3.590881728	1.328385305	0.115029568

H	5.068996378	0.754582159	0.191956834
O	8.520346238	2.949186199	1.752044138
H	8.072531447	2.748826062	2.618574160
H	8.711000528	3.920690148	1.752473456
O	7.354051188	2.060030885	4.065499994
H	8.076141581	1.698546512	4.635395741
H	6.877518018	1.270396025	3.693313990
O	2.270375202	9.214737091	5.450900183
H	2.887309003	9.975832711	5.522909571
H	1.396929525	9.616078866	5.596906870
O	6.386078899	6.824179170	6.222585212
H	6.762214933	5.936582371	6.358906036
H	7.110377074	7.395058639	5.858546331
O	6.279557404	6.302768204	2.194548696
H	6.019889119	7.175421000	1.844890995
H	5.732067772	6.210705956	3.023027942
O	4.626598183	6.171014637	4.354531105
H	3.722598749	5.885019050	4.645499109
H	5.149823355	6.506318761	5.145488695
O	8.251088118	-1.520740444	4.943389102
H	9.038599967	-2.041380333	4.597113023
H	8.637091459	-0.688612285	5.286873963
O	0.996779834	1.975621588	2.252828949
H	0.059248358	2.217760936	2.002043162
H	1.077718758	0.985318311	2.251476982
O	3.213964289	6.628121386	0.478805619
H	3.657516582	5.761744266	0.522951134
H	3.622303345	7.198974421	1.174776845
O	2.555127498	2.841975986	0.099661056
H	3.216985660	3.451100422	0.474951495
H	1.984152258	2.589305663	0.868698054
O	6.956719239	0.907859092	0.415575023
H	7.506875305	1.686311522	0.646903561
H	6.952386466	0.383832126	1.247904108
O	2.062728836	5.390133486	5.142552007
H	2.014685028	5.539841459	6.100917698
H	1.757359576	4.438773783	4.994863748

## Superfície 9

Célula tetragonal  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

```
CELL_PARAMETERS (angstrom)
10.0  0.0  0.0
 0.0 10.0  0.0
 0.0  0.0 20.0
```

```
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
O      2.312679622  5.464990674  3.359398197
H      2.225679579  6.335356554  3.812213595
H      1.652480289  4.830838437  3.763207022
O      5.517028555  7.670836513  4.119779746
H      5.501593564  6.733986034  3.760781344
H      5.911265882  7.627848637  5.014365598
```

---

O	7.059261516	1.067677534	1.447498063
H	7.835581700	1.417456594	0.936912427
H	7.422318071	0.632700569	2.256672443
O	9.125536533	4.752817693	-0.054115796
H	10.022001433	5.090206449	0.147197066
H	8.489384172	5.318029508	0.464348080
O	1.822174250	5.649303995	0.663741022
H	2.031228796	5.611787212	1.641286177
H	2.505044025	6.210779334	0.259652302
O	8.351849362	5.385746827	4.127266083
H	7.676640639	4.909332539	4.674258943
H	9.100647690	4.732279098	4.027616207
O	1.721488166	9.453542060	2.331082630
H	2.433916037	9.482639430	1.605563202
H	2.117211832	8.986069809	3.103097907
O	7.668413074	6.526324567	1.524637176
H	7.731796585	6.105203978	2.410948737
H	8.463105051	7.136590993	1.475755770
O	-0.320060918	1.998934953	6.193272013
H	-1.268047722	1.706169646	6.093105144
H	-0.250708908	2.325963253	7.102983872
O	3.071656443	2.783759800	0.540061633
H	2.742422579	3.647166194	0.225072389
H	2.375296509	2.502552457	1.195961541
O	0.995715885	1.988389510	2.127178170
H	1.214616930	1.029661771	2.330223939
H	0.308712757	1.976998999	1.403326619
O	9.160796287	2.186955785	0.159811774
H	9.395561919	1.821280980	-0.707367311
H	9.082471868	3.204742346	0.050586007
O	7.062858329	1.177163499	5.800988626
H	6.642164973	2.056406619	5.631346417
H	7.186379875	0.712967698	4.920889862
O	5.054079353	5.085542425	3.404681701
H	4.062797274	5.101090267	3.393276621
H	5.322589077	4.471344001	2.628351283
O	0.454776657	3.662031610	4.106687902
H	0.259945399	3.115594630	4.911800361
H	0.603475982	2.992404015	3.367505082
O	4.718996096	6.066297182	6.844109449
H	5.036505008	6.988531332	6.913311451
H	4.044920679	6.099215135	6.144277345
O	-0.653149145	7.819348293	4.767182164
H	-1.018411609	6.902499480	4.586988967
H	-0.758254409	7.946134722	5.723004110
O	5.580447559	3.428018382	1.485288611
H	4.696128651	3.137099998	1.141539582
H	6.109679743	2.596659285	1.586073906
O	6.145840946	-1.296420490	6.787619299
H	6.674663747	-1.385290859	7.595375871
H	6.317168779	-0.363100811	6.488910293
O	3.415672349	-0.403045505	0.350333861
H	3.553741207	0.530541653	0.108432453
H	4.323494450	-0.805971442	0.486964238
O	7.533730287	9.577796543	3.693787261
H	6.784846336	8.940814818	3.592971772
H	8.290468163	9.000901720	3.995625046

O	5.864982030	8.630868321	0.706311282
H	6.406338485	9.434451323	0.890572353
H	6.377718688	7.848270022	1.011616026
O	2.859560359	7.987019399	4.424968564
H	3.861773338	7.990353207	4.347398194
H	2.626119774	8.448529781	5.245268924
O	-0.118713707	7.914062754	1.059352467
H	0.491587552	7.204923200	0.778602481
H	0.459394337	8.508660862	1.607390219
O	6.311924835	3.939291274	5.451049955
H	5.943789999	4.462487703	6.192798988
H	5.745618777	4.249035738	4.676218668

## Superfície 10

Célula tetragonal  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

CELL\_PARAMETERS (angstrom)

```
10.0  0.0  0.0
  0.0 10.0  0.0
  0.0  0.0 20.0
```

ATOMIC\_POSITIONS {angstrom}

```
O      9.811876652  8.118569040 -1.112946991
H      9.188412710  8.810744691 -0.846412403
H     10.711704839  8.538450965 -1.128791057
O      4.776948758  2.788129414  0.489846646
H      5.583764631  2.805745269  1.046972594
H      4.020721951  2.823129144  1.123514748
O      4.457199579  0.270922504 -0.566279850
H      4.529190958  1.229362495 -0.307548178
H      4.756245378 -0.214408381  0.241796231
O      7.080648916  2.995649786  2.383655012
H      6.865675822  3.754765250  2.987216780
H      8.063635907  3.025191245  2.254684353
O     10.478406673  8.181942099  3.297021999
H     10.763472966  7.673111137  4.106877502
H     11.233457434  8.128468079  2.643798206
O     -0.576026725  5.684111946 -0.034480806
H     -0.362740674  6.549162285 -0.488122131
H      0.178053346  5.090718159 -0.171559906
O      6.600086964  4.713528848  4.519043852
H      7.562289920  4.663507280  4.775798027
H      6.054691709  4.257679170  5.209158971
O      3.461314073  5.903032595  5.316090350
H      3.591043388  5.809370043  4.335025218
H      3.802298751  5.065210090  5.701555052
O      8.676104423  6.430926738  2.370714295
H      9.050586616  6.092907077  1.496417007
H      9.276385246  7.190299847  2.634304509
O      5.016758750 -0.453848881  4.183109075
H      5.781608507  0.181687654  4.275938998
H      5.370575313 -1.297716978  4.578025462
```

---

O	0.998584994	6.655017836	5.512532948
H	0.860705562	7.129123786	6.347835008
H	1.966958297	6.321745312	5.524957078
O	4.789901794	3.484237663	6.114266290
H	4.706371481	3.265429574	7.054765409
H	4.287908479	2.765918233	5.588398252
O	-0.749313400	4.801131702	4.425391051
H	-0.117068053	5.288946205	5.007588297
H	-0.916973387	5.425481190	3.660561002
O	7.024125840	1.290651197	4.419954823
H	6.871997113	1.858581244	5.194550062
H	7.001235491	1.911697046	3.620975358
O	2.466489043	7.773170285	1.489290952
H	2.291959945	7.935238122	0.530628458
H	3.353927990	8.238587173	1.619645421
O	6.122377119	6.266113754	1.514202059
H	7.037038504	6.349733307	1.911613066
H	6.249257569	5.782252917	0.680885530
O	2.434283406	8.772007950	-1.144439704
H	3.146623184	9.484868887	-0.940669435
H	2.777406395	8.299891863	-1.919450978
O	-0.036794619	2.863503403	2.656095419
H	-0.072126863	1.983169896	3.132686955
H	-0.147264029	3.520800159	3.396844135
O	6.553202511	7.444242471	4.869891849
H	6.415664512	6.466728195	4.758705846
H	7.365671320	7.625677399	4.370780243
O	-0.301531285	0.643573622	4.158280030
H	-0.031370010	-0.255648852	3.834188620
H	-1.275649966	0.655478045	4.302105021
O	1.048024831	2.133672981	6.252399878
H	0.493978727	1.570937341	5.673206400
H	1.924057401	2.032553752	5.828030620
O	3.660541309	5.583064689	2.615323061
H	4.592200987	5.691386080	2.299082400
H	3.145077311	6.279925615	2.126009764
O	4.907732281	8.759464656	1.669815403
H	5.441522141	7.932328871	1.584664181
H	5.008521134	9.096116768	2.615636606
O	2.731179809	3.026016048	2.421612267
H	1.735490453	2.983995993	2.393690317
H	2.975141481	3.985666152	2.517448708
O	3.467884732	1.776969522	4.695341267
H	3.211233837	2.178236029	3.813281442
H	3.854137889	0.881376397	4.536285907

---

## APÊNDICE E

---

### Modelos de Clusters de Gelo

#### Cluster W18

H	1.491176	0.979258	-0.965416
O	1.364545	2.390337	0.063250
O	1.309506	1.380138	2.621609
O	2.617916	-0.845708	2.351626
O	1.073987	-2.956310	1.618535
O	4.101543	1.565720	-1.067394
O	4.679777	-0.683375	0.304713
O	4.151290	-2.668566	-1.625135
O	1.543772	-2.267885	-1.070484
O	1.660252	0.375330	-1.722361
O	-0.824013	0.409446	-2.623297
O	-1.208127	-2.147734	-1.609856
O	-3.722324	-3.029085	-1.013285
O	-1.449392	2.249737	-0.565096
O	-1.436469	1.347952	2.057956
O	-3.084877	-0.626871	2.381237
O	-1.725695	-2.594548	1.085003
O	-4.120747	2.046128	-1.043462
O	-4.570108	-0.437902	-0.025981
H	-4.890097	2.557267	-0.793649
H	-4.295404	1.127639	-0.741776
H	-4.177716	-0.490101	0.860280
H	-4.401992	-1.300281	-0.434457
H	0.106807	-2.933247	1.651445
H	1.278293	-2.859944	0.673868
H	0.472618	2.717957	-0.125916
H	1.366699	2.147377	1.009509
H	-2.405969	2.428289	-0.667646
H	-1.273693	1.602443	-1.269532

---

H	-2.421067	-3.171222	0.746653
H	-2.190223	-1.930745	1.635663
H	-2.464395	0.155140	2.317153
H	-3.429007	-0.650373	3.274201
H	-2.895355	-2.810427	-1.487774
H	-4.218550	-3.633980	-1.565039
H	-1.205407	-1.246156	-1.980928
H	-1.245539	-2.054716	-0.638526
H	-0.510202	1.290658	2.345628
H	-1.424476	1.642533	1.126238
H	0.155963	0.431963	-2.492355
H	-1.019391	0.717063	-3.509033
H	3.299679	-0.856173	1.663591
H	2.043881	-1.627525	2.191104
H	3.611078	2.246004	-0.592218
H	3.412047	1.145671	-1.610335
H	4.549631	0.189773	-0.137701
H	5.541171	-0.655845	0.724663
H	2.359862	-2.629420	-1.466788
H	0.753682	-2.546393	-1.557524
H	4.614388	-2.417216	-2.424604
H	4.416791	-2.024192	-0.943023
H	1.813766	0.517782	2.540531
H	1.616604	1.810898	3.419756
H	1.677779	-0.543551	-1.378176

## Cluster W25

O	7.278036	-7.725206	3.076859
H	7.487172	-8.260582	3.855507
H	7.609566	-6.838623	3.288762
O	8.481227	-9.260974	5.157353
H	9.204343	-9.255407	4.509548
H	7.966977	-10.088447	4.920372
O	6.287164	-11.222295	1.932679
H	7.039655	-10.918662	1.400348
H	5.662456	-10.480565	1.873716
O	7.589497	-6.647116	6.184483

---

H	8.198493	-6.166604	5.601142
H	7.811867	-7.578999	6.052868
O	5.105502	-8.664815	1.757771
H	5.939763	-8.270105	2.082700
H	4.925313	-8.296537	0.862105
O	5.409649	-5.622555	4.887310
H	6.093757	-6.064485	5.437019
H	4.885516	-6.317101	4.444238
O	7.352286	-11.495041	4.405598
H	8.117472	-12.075417	4.319326
H	6.915840	-11.453772	3.521932
O	12.074467	-9.064911	1.148464
H	11.675046	-9.264293	0.287220
H	11.872231	-8.135427	1.326010
O	6.616813	-5.407350	0.832495
H	6.820927	-4.786653	1.558028
H	5.658312	-5.558972	0.957216
O	8.542569	-7.228088	0.466470
H	7.767735	-6.657601	0.678347
H	8.317871	-8.150061	0.712198
O	9.330716	-7.387249	-2.039721
H	9.903205	-6.663592	-2.300132
H	9.063216	-7.220809	-1.100358
O	8.567401	-9.936622	0.898883
H	9.170667	-10.098111	0.155887
H	9.116202	-9.986459	1.705639
O	10.081411	-10.760814	6.888127
H	10.774637	-10.265014	7.324627
H	9.463988	-10.106351	6.512603
O	10.343675	-9.896713	3.058272
H	11.104546	-9.741145	2.455078
H	10.465501	-10.760976	3.495510
O	3.899155	-5.346267	1.394146
H	3.836900	-4.433839	1.720450
H	3.655372	-5.916514	2.143802
O	3.693249	-7.233269	3.447443
H	2.919012	-7.649838	3.826983
H	4.134681	-7.894268	2.850636
O	4.421248	-7.429935	-0.559159

---

H	5.094085	-7.096513	-1.180000
H	3.974360	-6.645258	-0.217412
O	6.492620	-6.134617	-1.964037
H	6.727521	-5.647797	-1.161152
H	7.282193	-6.625253	-2.219606
O	10.490933	-9.711090	-1.187780
H	10.124314	-8.924939	-1.648254
H	10.718592	-10.351145	-1.863345
O	10.219671	-12.183142	4.597059
H	10.285433	-11.799251	5.499201
H	10.710410	-13.005337	4.600854
O	8.803804	-5.429564	3.952160
H	8.423094	-4.599716	3.633437
H	9.568245	-5.665727	3.400492
O	10.520420	-6.920304	2.328610
H	9.815658	-6.978675	1.646476
H	10.364401	-7.690115	2.888480
O	3.648870	-3.603468	5.239758
H	4.274959	-4.356846	5.294835
H	3.783237	-3.077233	6.027993
O	4.081439	-2.805632	2.706374
H	3.821914	-2.982642	3.639803
H	3.622999	-2.011853	2.429342
O	6.683981	-3.876905	3.133528
H	6.228366	-4.506778	3.731516
H	6.014722	-3.205770	2.935963

## APÊNDICE F

### Valores de ZPE, Gibbs e diagnostico T1 para os clusters de gelo adsorvidos

Cluster	Correção não termal (ZPE)	Gibbs-E(eletronic)	T1 diagnostic
Glycolaldehyde			
W18-1	0.52927127	0.52721251	0.009637032
W18-2	0.52777362	0.52567345	0.009542059
W25-1	0.71073192	0.7086409	0.00950377
W25-2	0.71176336	0.70966668	0.009425221
W25-3	0.71020746	0.70808736	0.009416306
Metil formate			
W18-1	0.52763366	0.52551478	0.009784363
W18-2	0.52790792	0.5258034	0.009797843
W25-1	0.71002876	0.70792898	0.009642271
W25-2	0.71138978	0.70929727	0.009645009
W25-3	0.70985163	0.70775943	0.009624413
H2CO GA			
W18-1	0.49463767	0.49258086	0.009538608
W18-2	0.49257952	0.49048735	0.009461409
W25-1	0.67576218	0.67367272	0.00932893
W25-2	0.67649628	0.6743967	0.009344726
W25-3	0.6759739	0.67388754	0.009329113
H2CO MF			
W18-1	0.49258016	0.49048339	0.009382153
W18-2	0.49270181	0.49062611	0.009418327
W25-1	0.67577185	0.67368185	0.009329491
W25-2	0.67688322	0.67482037	0.009394254
W25-3	0.67692586	0.67485983	0.009394254
IC-GA			
W18-1	0.50871179	0.50659995	0.010964846
W18-2	0.5081363	0.50601377	0.010995317
W25-1	0.69188048	0.68975923	0.010513111

Cluster	Correção não termal (ZPE)	Gibbs-E(eletronic)	T1 diagnostic
W25-2	0.69172065	0.68958751	0.010568944
W25-3	0.69079528	0.68867712	0.010605136
TS GA IRC			
W18-1	0.51149294	0.50941015	0.011726315
W18-2	0.50853147	0.50640759	0.011382183
W25-1	0.6918319	0.68970828	0.011183325
W25-2	0.69264093	0.69049688	0.010763151
W25-3	0.69312418	0.69064386	0.011042641
I GA IRC			
W18-1	0.51378813	0.51169619	0.011131886
W18-2	0.51153384	0.50941522	0.011663929
W25-1	0.69545892	0.69335536	0.010969764
W25-2	0.6955647	0.69342936	0.010810355
W25-3	0.69533534	0.69319147	0.012822783
IC MF			
W18-1	0.50813607	0.5059962	0.011045336
W18-2	0.50799211	0.50586058	0.011050056
W25-1	0.69158538	0.68948702	0.010626438
W25-2	0.69177274	0.68965316	0.010618355
W25-3	0.69150593	0.68938441	0.010623926
TS MF IRC			
W18-1	0.51037726	0.50825207	0.012458624
W18-2	0.51083634	0.50871484	0.01243073
W25-1	0.69323052	0.69111271	0.011877344
W25-2	0.69623294	0.69413484	0.011591063
W25-3	0.69298433	0.69083709	0.011891311
I MF IRC			
W18-1	0.51121823	0.50904851	0.010711428
W18-2	0.51264273	0.51051876	0.010795167
W25-1	0.69530213	0.69318366	0.010472982
W25-2	0.69639102	0.6942724	0.010457955
W25-3	0.69500677	0.69286916	0.010450152
References - Isolated molecules and clusters			
H2CO 10K	0.02684846	0.02516715	0.015133373
HCO 10K	0.01323369	0.01155229	0.023117165
w18	0.46310945	0.46102959	0.008548002
w25	0.64601804	0.64394069	0.008736174
IC GA 10k	0.04079435	0.03892551	0.019180376

Cluster	Correção não termal (ZPE)	Gibbs-E(eletronic)	T1 diagnostic
IC MF 10k	0.04245931	0.04061923	0.019962291
TS GA 10K	0.04372754	0.04188047	0.025224054
TS MF	0.0447772	0.0429421	0.025822409
I GA 10K	0.04686103	0.04503205	0.019056591
I MF 10K	0.04738317	0.04555433	0.019361272
GA 10K	0.06119493	0.05938078	0.013048755
MF 10K	0.06258491	0.06077542	0.014743303

## APÊNDICE G

---

### Artigo Publicado

# Glycolaldehyde formation mediated by interstellar amorphous ice: a computational study

M. A. M. Paiva<sup>1</sup>,<sup>1</sup>★ S. Pilling,<sup>2</sup> E. Mendoza<sup>3</sup>,<sup>3</sup> B. R. L. Galvão<sup>4</sup>,<sup>4</sup>★ and H. A. De Abreu<sup>1</sup>★

<sup>1</sup>*Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 31270-901, Brazil*

<sup>2</sup>*Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D), Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), São José dos Campos 12244-000, São Paulo, Brazil*

<sup>3</sup>*Departamento de Ciencias Integradas y Centro de Estudios Avanzados en Física, Matemáticas y Computación, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, Spain*

<sup>4</sup>*Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 30421-169, Belo Horizonte-MG, Brazil*

Accepted 2022 December 10. Received 2022 November 23; in original form 2022 August 1

## ABSTRACT

Glycolaldehyde (HOCH<sub>2</sub>CHO) is the most straightforward sugar detected in the Interstellar Medium (ISM) and participates in the formation pathways of molecules fundamental to life, red such as ribose and derivatives. Although detected in several regions of the ISM, its formation route is still debated and its abundance cannot be explained only by reactions in the gas phase. This work explores a new gas-phase formation mechanism for glycolaldehyde and compares the energy barrier reduction when the same route happens on the surface of amorphous ices. The first step of the mechanism involves the formation of a carbon–carbon bond between formaldehyde (H<sub>2</sub>CO) and the formyl radical (HCO), with an energy barrier of 27 kJ mol<sup>−1</sup> (gas-phase). The second step consists of barrierless hydrogen addition. Density functional calculations under periodic boundary conditions were applied to study this reaction path on 10 different amorphous ice surfaces through an Eley–Rideal type mechanism. It was found that the energy barrier is reduced on average by 49 per cent, leading in some cases to a 100 per cent reduction. The calculated adsorption energy of glycolaldehyde suggests that it can be promptly desorbed to the gas phase after its formation. This work, thus contributes to explaining the detected relative abundances of glycolaldehyde and opens a new methodological framework for studying the formation routes for Complex Organic Molecules (COMs) in interstellar icy grains.

**Key words:** astrochemistry – molecular processes – ISM: molecules.

## 1 INTRODUCTION

Among the molecules detected in the interstellar medium (ISM), simple and complex organic molecules, SOM and COMs,<sup>1</sup> respectively, such as formaldehyde (H<sub>2</sub>CO), formamide (CH<sub>3</sub>NO), acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO), ethene (H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>), glycolaldehyde (HOCH<sub>2</sub>CHO), methyl and ethyl formate (HCOOCH<sub>3</sub>, HCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), have attracted much attention (Herbst & Van Dishoeck 2009; López-Sepulcre et al. 2015; Zamirri et al. 2019). In space, COMs have been found in interstellar clouds, hot corinos, hot molecular cores, molecular outflows, circumstellar envelopes around evolved stars, and in low and high mass star-forming regions in general (Coletta et al. 2020; Nazari et al. 2021). Detections of COMs from young stellar objects and protoplanetary discs suggest the participation of these molecules in the composition of comets and planets in formation, which increase the importance of COMs as the building blocks of the first organic molecules in primitive planets (Walsh et al. 2014; Fedoseev et al. 2015; Butscher et al. 2015).

The study of COMs has been an emerging topic in astrochemistry because of their potential role in prebiotic chemistry, particularly in the formation of amino acids and other fundamental species for the emergence of life (Bulak et al. 2021). The glycolaldehyde molecule is one of these molecules directly linked to the formation of complex sugars, like ribose and derivatives, essentials to genetic material throughout formose reaction. (Woods et al. 2013, 2012; Banfalvi 2021). From astronomical observations in the sub-mm domain, Hollis, Lovas & Jewell (2000) and Halfen et al. (2006) carried out a comprehensive study of glycolaldehyde in Sagittarius B2 discussing the role of the formose reaction to produce glycolaldehyde from formaldehyde. Recent theoretical and experimental works have investigated again the role of the formose reaction, also known as the Butlerov reaction, under interstellar conditions. Ahmad et al. (2020) studied the role of interstellar H<sub>2</sub>CO to produce the C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> isomers: glycolaldehyde, methyl formate, and acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH). Layssac et al. (2020) studied experimentally the chemistry of formaldehyde through formose-like reactions. They found that VUV processed interstellar ice analogues containing H<sub>2</sub>CO can produce sugar-related molecules.

Glycolaldehyde was first detected in space in molecular clouds within Sagittarius B2(N) (Hollis et al. 2000), and later on it has been observed in several other different regions, such as the hot-molecular core G31.41+0.31 (Beltrán et al. 2008), the Class 0 protostellar binary IRAS 16293-2422 (Jørgensen et al. 2012), solar-type protostar NGC 1333 IRAS2A (Coutens et al. 2015), multiple

\* E-mail: [mamp@ufmg.br](mailto:mamp@ufmg.br) (MAMP); [brenogalvao@gmail.com](mailto:brenogalvao@gmail.com) (BRLG); [heitorabreu@ufmg.br](mailto:heitorabreu@ufmg.br) (HADA)

<sup>1</sup>As discussed in Herbst & van Dishoeck (2009), the adjective complex here stands for interstellar molecules containing an organic functional group, as the simple ones, but with more than 5 atoms.

sources of Perseus molecular cloud (De Simone et al. 2017), and in shock region L1157-B1 (Lefloch et al. 2017). Glycolaldehyde also has been detected in comets like Lovejoy (Biver et al. 2015) and 67P/Churyumov–Gerasimenko (Goesmann et al. 2015). Regarding bioessential sugars, Furukawa et al. (2019) detected sugar-related compounds in three carbonaceous chondrites demonstrating evidence of extraterrestrial ribose in primitive meteorites. These observations exemplify how widespread the glycolaldehyde molecule is in the ISM environment. Despite its importance, its chemical formation routes in space are still not well-understood (Woods et al. 2012, 2013; Vazart et al. 2018; Coutens et al. 2018).

The other two isomers of glycolaldehyde, the methyl formate and acetic acid have also been detected in several astrophysical environments (Mehring et al. 1997; Remijan et al. 2003, 2005; Shiao et al. 2010) being all involved in the synthesis of key biomolecules, such as glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), the simplest amino acid (Sorrell 2001). Methyl formate is the most abundant of the three isomers detected in space, glycolaldehyde being the less abundant one. Indeed, among the three isomers, methyl formate was the first ever observed outside the Galaxy. Sewilo et al. (2018) reported its first extragalactic detection, along with dimethyl ether in the N113 star-forming region in the Large Magellanic Cloud. As discussed by Rachid, Faquine & Pilling (2017), such high abundances of methyl formate could be related to its high resistance to ionizing radiation field when in solid phase compared with other isomers. However, this species in the gas phase is highly sensitive to ionizing radiation (Fantuzzi et al. 2011). Both authors agreed that besides destruction by radiation, an explanation considering different efficiencies in both production and desorption routes to the gas phase might be invoked in an attempt to explain such observed abundances among isomers. According to Burke et al. (2015), the desorption of methyl formate from ice grain mantles occurs at lower temperatures than glycolaldehyde and acetic acid, and at shorter time-scale and therefore, the temperature of a region might be an important constrain for the abundances of these isomers (expected to be mainly produced in ices) to be detected in gas-phase.

In contrast, formaldehyde is a simple molecule found in many regions of space where glycolaldehyde is detected (Jørgensen et al. 2012; Leroux, Guillemin & Krim 2020). By modelling emission signals from the  $^{18}\text{O}$  isotope transitions of the Sagittarius B2(N) region, an abundance of formaldehyde to glycolaldehyde is estimated in the ratio between 42 and 56 (Jørgensen et al. 2012). This abundance estimate provides the basis for a possible route of formation of glycolaldehyde from formaldehyde. However, the simple reaction between two formaldehyde molecules does not seem to be favourable even in the solid phase, as shown by Leroux et al. (2020), who concluded that the production of glyoxal followed by fragmentation would occur instead of glycolaldehyde production.

Shortly after the first detection of glycolaldehyde in Sagittarius B2(N), Sorrell (2001) proposed through theoretical astrophysical models that COMs such as glycolaldehyde could be formed in the bulk of icy grain mantles with the presence of radicals created by ultraviolet radiation. In this study, it was postulated that reactions between two formyl radical molecules and between formyl radical and methanol could lead to the formation of a glycolaldehyde molecule.

Through theoretical calculations, Jalbout (2007) proposes that gas-phase reactions between two molecules of formaldehyde with subsequent shock with  $\text{H}_3^+$  have the potential for the final formation of glycolaldehyde and methyl formate. However, the chemical reaction proposed in this work leads to very slow reaction kinetics to produce the abundance of glycolaldehyde detected in the ISM.

Skouteris et al. (2018) proposed, through computational calculations, reaction pathways for the formation of glycolaldehyde through radical reactions between formaldehyde and hydroxymethyl radical in gas phase. Nevertheless, the reaction is promising with only two elementary steps, it comes up against an energy barrier that makes it clear that glycolaldehyde is not favourable for its formation in the gas phase, unless it develops through ethanol radical precursors.

In a nutshell, astrochemical models indicate that gas-phase routes would be inefficient for the formation of glycolaldehyde, and grain-surface formation are preferable candidates. Specifically, the mechanism with a formyl radical and methanol molecules with five reaction steps initially proposed by Sorrell (2001) is the best candidate for matching the observational estimates in low temperatures. However, mechanisms in two steps of two-body reactions involving HCO,  $\text{H}_2\text{CO}$ , and H look more feasible from a chemistry perspective Sorrell (2001), Beltrán et al. (2008), Bennett & Kaiser (2007), Woods et al. (2013).

The Bennett & Kaiser (2007) work shows that a hydrogen atom could add to a CO molecule, generating the formyl radical (HCO) for a *posteriori* reaction to generate the glycolaldehyde molecules and other isomers. In addition, the study developed by Pantaleone et al. (2020) shows that the HCO radical produced *in situ* by hydrogenation of CO remains adsorbed at the surface of water ice under ISM conditions. This radical will then be available for further collisions from incoming gas-phase molecules, such as formaldehyde.

Nevertheless, through astrochemical models and theoretical calculations Woods et al. (2013) showed that the recombination of two formyl radical molecules is not an efficient initial path for glycolaldehyde formation. In the same study, it was proposed that a surface reaction with an energy barrier of less than 100 K would be sufficient to match the observed abundance of glycolaldehyde in the ISM. Chuang et al. (2016) studied the formation of glycolaldehyde, ethylene glycol, and methyl formate in mixed CO,  $\text{H}_2\text{CO}$ , and  $\text{CH}_3\text{OH}$  ices. They highlighted the importance of radicals as HCO in the formation of COMs. A more recent study using simulations with a gas-grain chemical code for astrochemical modelling came to the same conclusions for recombining two formyl radical molecules (Coutens et al. 2018).

In this work, we perform computational predictions on the possibility of glycolaldehyde formation via reactions between formyl and formaldehyde, which are believed to be important precursors for this molecule (Beltrán et al. 2008; Woods et al. 2012). This is carried out both in the gas phase and in the presence of amorphous water ice using a new model.

## 2 COMPUTATIONAL METHODS

To investigate the influence of the ice in catalysing the reaction, the mechanism was initially explored in the gas phase and improved using benchmark calculations. Subsequently, we propose a model for the surface of an amorphous ice, and re-evaluate the reaction supported on it in several different ways.

### 2.1 Gas phase

Geometry optimizations and vibrational calculations were performed using density functional theory (DFT) with exchange–correlation functional M06-2x and aug-cc-pVQZ (AVQZ) basis set (Zhao & Truhlar 2008; Peterson, Adler & Werner 2008). In addition, Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) (Maeda et al. 2015; Fukui 1970, 1981) and Nudged Elastic Band (NEB) (Henkelman, Uberuaga & Jónsson 2000) calculations ensured the correct link between the molecules

**Table 1.** Influence of decrease the energy barrier (EB) of the transition state by ice. Eley–Rideal reaction type starting with  $\text{H}_2\text{CO}$  or  $\text{HCO}$  molecules adsorbed in the surface (s).

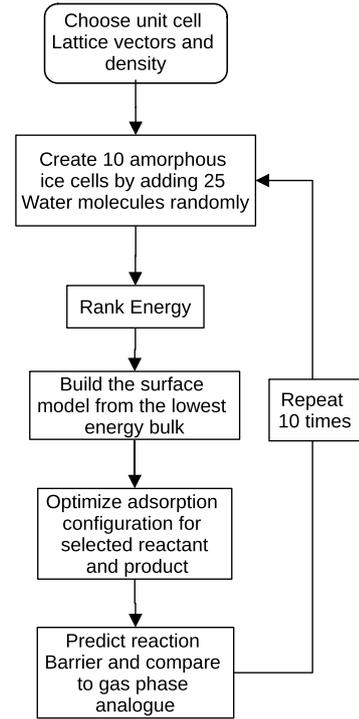
#Surface	Size of EB ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		Decrease of EB (%)	
	s- $\text{H}_2\text{CO}$	s- $\text{HCO}$	s- $\text{H}_2\text{CO}$	s- $\text{HCO}$
1	12	0	14	100
2	13	15	5	0
3	14	30	1	0
4	0	17	100	0
5	10	18	24	0
6	0	15	100	0
7	4	14	68	0
8	15	15	0	0
9	1	6	91	52
10	2	27	83	0
Average	7	16	49	15

and the representation of the isomer with the lowest energy. To further improve the accuracy, single point energies were calculated at the M06-2X geometry using the explicitly correlated coupled cluster method with singles and doubles excitation with the third one obtained by perturbative method, with resolution of identity correction (CCSD(T)-F12/RI), using the cc-pVQZ-F12 (VQZ-F12) basis set (Knizia, Adler & Werner 2009). The T1 diagnostic of the various structures were evaluated and are presented in Table 1 of the Supplementary Material. The calculations are performed in the lowest spin state of each molecule. We have employed the ORCA program package 5.0.3 version in all gas phase calculations (Neese 2012, 2018; Neese et al. 2020).

## 2.2 Solid phase

The modelling of an amorphous ice surface is a non-trivial task, and there are several possible ways to tackle this problem. One of these is to use clusters of water molecules in the gas phase to mimic the disorganized pattern of a real grain (Al-Halabi et al. 2004; Ferrero et al. 2020). Alternatively, crystalline unit cells have also been used as an approximation to the amorphous ones (Karssemeijer, de Wijs & Cuppen 2014; Perrero et al. 2021; Molpeceres et al. 2019). Fewer works have employed amorphous unit cells for periodic calculations, which applied molecular dynamics on crystalline configurations to generate the random pattern (Andersson et al. 2006; Andersson & Van Dishoeck 2008; Oberg 2016).

In this work, we propose a faster and yet efficient approach to build representative amorphous unit cells. The main steps of this approach are summarized in Fig. 1. With a Fortran routine, we create a tetragonal box with dimensions of  $10 \times 10 \times 7 \text{ \AA}$ . To match the mean density of ISM amorphous ice, 25 water molecules must be added inside such unit cell. The addition of each molecule is done by generating three random numbers, which are used to locate the centre of mass of the molecule at a random position inside the cell. Three other random numbers are employed for rotating the molecule around the three Euler angles. This is performed independently for each new molecule, and the only restriction to accept the position of a new one is that its distance to any previously added molecule must be greater than  $1.6 \text{ \AA}$ . If this condition is not satisfied, the molecule is discarded and a new random position is tried. This process was repeated 10 times creating 10 different models for the amorphous ice. All obtained structures were optimized, and their total energies were ranked. The cells were classified according to their total energy



**Figure 1.** Flow chart of methodology steps used in solid-state phase.

and only the unit cell with the lowest energy of the group of 10 was selected for posterior surface creation.

Surfaces were created by increasing the height of the tetragonal unit cell by  $13 \text{ \AA}$  resulting in a box of dimensions  $10 \times 10 \times 20 \text{ \AA}$ . Another geometry relaxation was performed at the surface. As shown in Fig. 1, this process was repeated 10 times, yielding a diverse set of models for the surface of the amorphous ice grain.

All geometry optimizations were performed using DFT calculations with exchange functional PBE using plane waves (Perdew, Burke & Ernzerhof 1996) with Grimme D3 dispersion correction (Grimme et al. 2010) and the ultrasoft type pseudopotential (Garrity et al. 2014). The plane wave cutoff energy was set to  $40 \text{ rydberg (Ry)}$  with a mesh of  $k$  points set to  $3 \times 3 \times 3$  in the bulk and  $2 \times 2 \times 1$  in the surface models. The reactions involving radicals were of the spin-polarized calculation type, in which unpaired electrons in different orbitals are taken into account.

Subsequently, we proceed to study the adsorption and reaction of the molecules in each of the 10 surfaces generated, thus providing a sample of the many ways the reaction may occur in different ices. At each stage of the mechanism proposed, reagents, intermediate, and product molecules are positioned on the 10 surfaces randomly (following the same routine used for the water molecules in ice, producing random Cartesian coordinates near the surface) and structurally optimized. The Eley–Rideal reaction model was used for the mechanism proposed (Hama & Watanabe 2013), starting with one molecule adsorbed and the other approaching from the gas phase. Two initial routes were tested, one with  $\text{HCO}$  adsorbed while  $\text{H}_2\text{CO}$  approaches from the gas phase and the opposite.

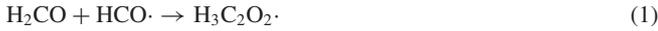
The transition state search is performed using NEB type calculations with 10 images to reproduce the energy barrier expected by the approximation of the  $\text{HCO}$  and  $\text{H}_2\text{CO}$  molecules. Each image is separated by  $0.5 \text{ \AA}$  from the other. To quantify the amount by which the reaction barrier is reduced due to the presence of the ice, a reference calculation employing the same methodology is

performed removing the water molecules and with a very large unit cell, thus representing the reaction in gas phase at this calculation level. Note that the benchmark calculations described in the previous section cannot be used as a reference to calculate the barrier height reduction here, as the methods for surface calculation are different.

It is important to mention that the energy barriers were not correctly described by the PBE functional. An in-depth analysis of this problem can be found in the Results section and more detailed in the Supplementary Material. It was shown that hybrid functionals are necessary to describe the barrier-height, and to circumvent this difficulty, single-point calculations were performed for each image obtained in the NEB calculations using the B3LYP functional with only the gamma point (Stephens et al. 1994). Therefore, all energy presented for the calculations including the ice surface are at the B3LYP level with PBE-optimized geometry. We have employed the QUANTUM ESPRESSO package 7.0 version in all solid phase calculations. (Giannozzi et al. 2009).

### 3 RESULTS

In this work, several possible reaction pathways for glycolaldehyde formation were initially screened, but most were deemed as potentially not important. The new and efficient route proposed here occurs in two parts: first a formaldehyde molecule reacts with a formyl radical, giving rise to an intermediate product radical, followed by a hydrogenation process leading to the glycolaldehyde formation, such as:

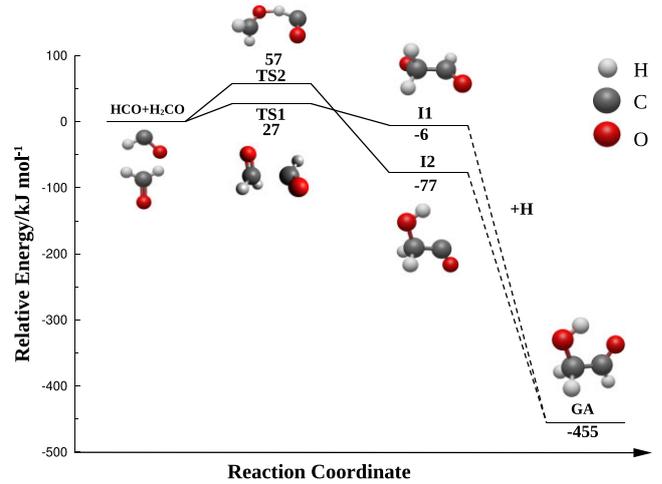


Reaction (1) is the decisive step and leads to the formation of the carbon–carbon bond. Unlike previous work, here we start with the premise that the HCO and H<sub>2</sub>CO molecules are stable enough in the ice surface to react with another molecule (Pantaleone et al. 2020). First we consider HCO adsorbed in the surface and reacting with formaldehyde coming from the gas phase, and later the opposite situation.

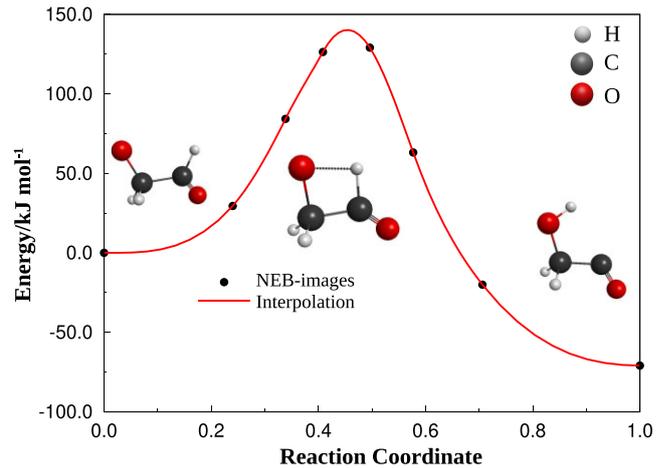
Reaction (2) is expected to be fast due to its radical–radical character, and given the abundance of hydrogen atoms in the interstellar medium. The addition of a hydrogen atom promotes the formation of a very stable neutral and closed shell molecule. To understand the catalytic effect of the amorphous ice on this reaction, we first calculate its energy barrier in the gas phase, to later assess if it can be promoted on the surface of a grain.

#### 3.1 Gas phase

The results obtained for gas-phase calculations are illustrated in Fig. 2. It is shown that the chemical reaction exemplified in equation (1) has an activation energy of 27 kJ mol<sup>-1</sup>, probably due to electron repulsion from the molecular orbitals during the intermolecular approximation. As a result of carbon–carbon bond formation, the intermediate H<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (I1) is produced, which is the glycolaldehyde species without a hydrogen atom, with relative energy of -6 kJ mol<sup>-1</sup> with respect to the reactants, suggesting that the formation of the carbon–carbon bond slightly stabilizes the composite system. The hydrogenation process that occurs in the sequence, as can be seen in Fig. 2, takes place without an energy barrier resulting in the target molecule glycolaldehyde, with relative energy of -455 kJ mol<sup>-1</sup>. One can note that adding a hydrogen atom leads to a considerable stabilization of the molecule, as this addition



**Figure 2.** Gas phase mechanisms for Glycolaldehyde (GA) formation. The solid connections corresponds to reaction ((1)) while the dashed line corresponds to reaction ((2)). All energies are relative to the hypothetical H+HCO+H<sub>2</sub>CO separated fragments and were obtained at the CCSD(T)-F12/VQZ-F12 level of theory with ZPE correction.



**Figure 3.** NEB calculation for the possible conversion of intermediate species I1 and I2. Gas phase calculation at M06-2X/aug-cc-pVTZ level.

leads to a non-radical diamagnetic system with 12 electrons in a closed-shell configuration.

An alternative mechanism of glycolaldehyde formation was also found, with a different direction of approximation between reactant molecules, as can be seen also in Fig. 2. In this mechanism, the H atom of the HCO radical migrates to the oxygen end of formaldehyde, leading to a transition state (TS2) that is higher in energy than TS1. In contrast, the intermediate formed in this way (I2) has lower energy than I1. The intermediate formation occurs with a hydrogen atom transfer, followed by the carbon–carbon bond formation. In sequence, the formation of the glycolaldehyde molecule occurs via a subsequent step in which the carbon (originally from the HCO molecule) is hydrogenated, and not the oxygen, as in the previous mechanism.

The interdependence of the mechanisms through TS1 and TS2 was investigated considering the isomerization of intermediates I1 and I2, as shown in Fig. 3. If a possible conversion of the intermediate I1 and I2 occurs, the reaction could go through TS1 to I1 and later isomerize via H-atom migration to I2 before formation of the

glycolaldehyde, since I2 has lower energy relative to the reagents. As shown in Fig. 3, this is not possible because the energy barrier for conversion between the intermediates is too high compared to their formation barriers. This result indicates that only I1 contributes to glycolaldehyde formation.

Complete energy data at DFT, CCSD(T), and ZPE correction are shown in Table 1 of the Supplementary Data.

### 3.2 Solid phase

#### 3.2.1 Reaction mechanism

Fig. 4 shows one of the model surfaces of amorphous ice created in this work. The random pattern of water molecules with the presence of non-homogeneous cavities (as expected in an ISM ice) can be observed. The complete group of studied surfaces can be seen in Section 3 of the Supplementary Material. We emphasize here the importance of using a diverse sample of possible surfaces, because the structural arrangement of the site where the reaction takes place may vary substantially in a real amorphous ice grain.

The mechanism through TS1 (Fig. 2) was the most successful in the gas phase, and for this reason it was chosen to be the reference for the surface calculations. We have explored this reaction in two ways: one starting with an H<sub>2</sub>CO molecule adsorbed at the surface (s-H<sub>2</sub>CO) with HCO approaching from the gas phase, while the other starts with HCO adsorbed (s-HCO) and being approached by H<sub>2</sub>CO. Examples of each reactant molecule adsorbed on the surface, as well as the intermediate I1 and the product glycolaldehyde can be seen in Fig. 5. Since we have 10 possible models for the amorphous ice surface, and the two reaction possibilities described above, this amounts to a total of 20 potential energy barriers (EB) predictions, which are presented in Table 1.

To investigate whether glycolaldehyde formation is in fact catalysed when carried out on the surface of amorphous ice, we calculate the decrease in EB provoked by the presence of the surface as  $EB^{\text{gas}} - EB^{\text{surf}}$ . It is not possible to carry out benchmark CCSD(T)-F12 with periodic conditions. The reference gas-phase EB was calculated at the same level of theory as the 20 calculations just described, which employ periodic boundary conditions with large unit cells containing only the HCO and H<sub>2</sub>CO molecule at B3LYP level.

We should stress here that, to reproduce the benchmark gas-phase EB employing DFT calculations, it was necessary to use hybrid exchange–correlation functionals, since PBE was not able to predict a gas phase barrier. This is true both for localized basis sets and plane wave calculations. The complete exchange–correlation functional study for this system is shown in Section 1 of Supplementary Data.

The results of each different surface studied are shown in Table 1. As can be seen, the surface of amorphous ice catalyses the reaction of formation of glycolaldehyde at different levels with an average of 49 per cent of decrease of the energetic barrier in the s-H<sub>2</sub>CO path. In some cases, the energetic barrier disappeared such as in surfaces number 4 and 6, leading to a reaction without barrier that should occur very rapidly.

It can also be seen in Table 1 that the path starting from the s-HCO structure is less efficient than that with s-H<sub>2</sub>CO. In surfaces 1 and 9, there is a complete and partial decrease in the energy barrier. However, on the other surfaces, there is no decrease at all when compared to the gas phase reaction. It is assumed that this behaviour occurs due to the influence of the surface in stabilizing

the unpaired electron of the HCO radical, and thus decreasing its reactivity. In the s-H<sub>2</sub>CO path on the other hand, the adsorption is likely to activate the otherwise stable formaldehyde molecule via an electron density transfer mechanism, and thus catalysing the process of carbon–carbon bond formation.

The reaction path over all surfaces starting with H<sub>2</sub>CO adsorbed are illustrated in Fig. 6. This figure shows a tendency of energy decrease, initially due to the adsorption of the reactant molecules and followed by the chemical reaction itself, which presents more energetically stable products. This tendency is very similar to the gas phase reaction path, where the intermediate has a relative energy similar to the reactants and the final product presents very low energy. In contrast to the gas phase, in the catalysed route some reaction paths occur barrierlessly. The reaction paths starting with HCO adsorbed are illustrated in Fig. 7. As previously reported, the majority of cases did not lead to a decrease in energy barrier.

It is important to mention that the surface that presented the lower energy in the first step did not necessarily show the lower energy in the next step. In this way, it is challenging to point out a surface with a preferable topography for this chemical reaction to occur.

#### 3.2.2 Adsorption of reactants and intermediates

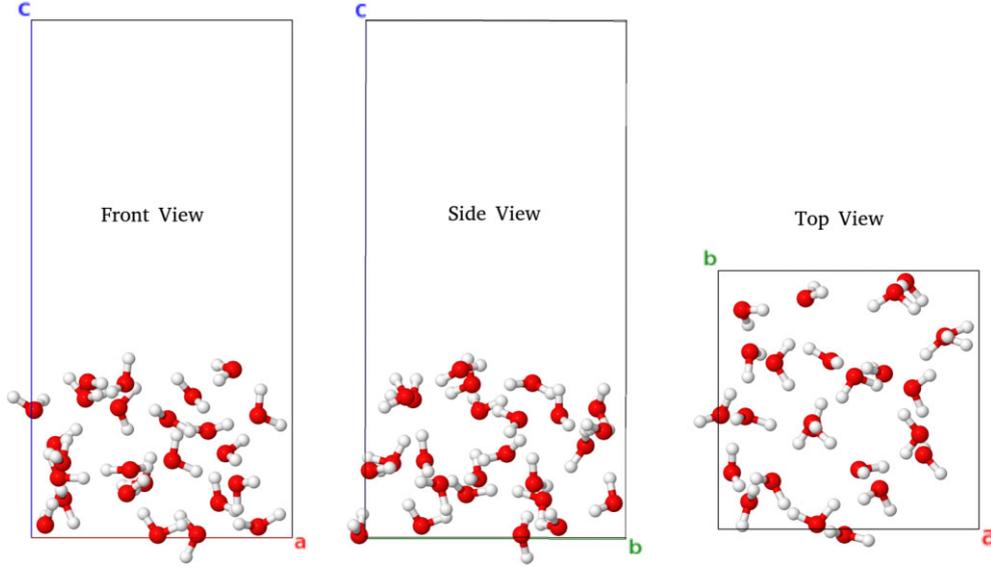
It is important to know whether the newly formed products will be strongly bound to the surface and will remain on the grain for a long period, or if they are weakly bound and could be released to the gas phase using part of the energy released in the reaction. For this reason, we have also calculated the adsorption energy ( $E_{\text{adsorp}}$ ) of each reactant, intermediate, and products on each of the 10 model surfaces used in this work as

$$E_{\text{adsorp}} = E_{\text{total}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{molecule}}, \quad (3)$$

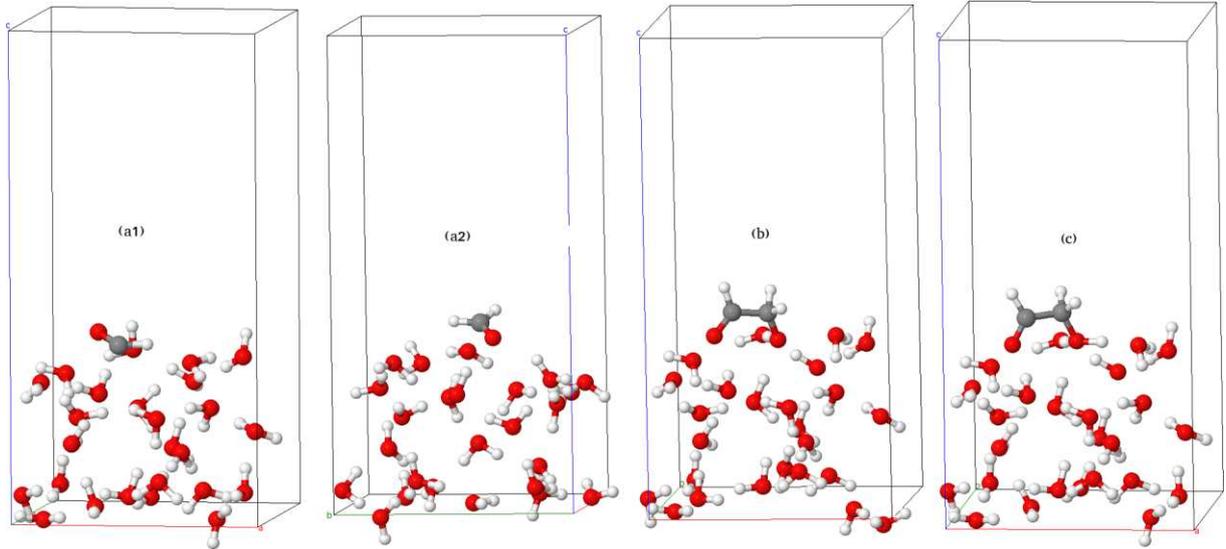
where  $E_{\text{total}}$  refers to the energy of the adsorbed configuration containing molecule and surface, while  $E_{\text{surface}}$  and  $E_{\text{molecule}}$  correspond to the energy of the clean surface and that of the isolated molecule, respectively. The adsorption energies for each chemical species are shown in Table 2.

In Table 2, we would like to highlight the results obtained for the formaldehyde and glycolaldehyde species. The adsorption energy for formaldehyde ranges from  $-3$  to  $-49$  kJ mol<sup>-1</sup>, and the average value is  $-31$  kJ mol<sup>-1</sup>. These results are in excellent agreement with experimental results found in the literature. According to an experimental study performed by Noble et al. (2012), the adsorption energy of formaldehyde is estimated to be  $-27.1$  kJ mol<sup>-1</sup>, showing that our results present an average deviation of 4 kJ mol<sup>-1</sup> from the experimental one. It is possible to note that some surfaces, for example, surfaces 2 and 4, deviate in 2 and 3 kJ mol<sup>-1</sup> from the experimental result, and surfaces 6, 9, and 10 deviate from 12 kJ mol<sup>-1</sup>, in the most.

For glycolaldehyde, we compare our results with the experiments performed by Burke et al. (2015) on the adsorption energy of important COMs on amorphous solid water ices using infrared and temperature programmed desorption techniques. This experiment obtained a value of  $-46$  kJ mol<sup>-1</sup> for glycolaldehyde, which can be compared with the results of this work shown in the last column of Table 2. It can be seen that on average the deviation from the experiment was 18 kJ mol<sup>-1</sup>. Several of our model surfaces showed deviations below 7 kJ mol<sup>-1</sup>. Such deviations are expected for DFT calculations (Peverati & Truhlar 2011; Hammer, Hansen & Nørskov 1999), and suggests that our method for generating the



**Figure 4.** Front, side, and top view from one of the surfaces of amorphous ice created in this work.



**Figure 5.** (a1) Adsorption of HCO radical, (a2) adsorption of  $\text{H}_2\text{CO}$  molecule, (b) intermediate molecule I1, and (c) glycolaldehyde molecule adsorbed in surface of amorphous ice.

amorphous surfaces does not produce another significant source of error.

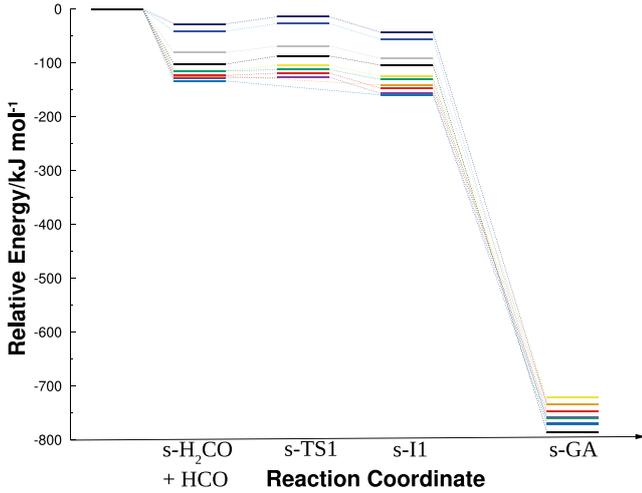
The results in Table 2 also suggest that the interaction between the reactants and the surface is strong enough to hold the reactants on the ice until the chemical reaction occurs.

Let us first analyse the mechanism starting with  $\text{H}_2\text{CO}$  adsorbed (*s*- $\text{H}_2\text{CO}$ ), which as argued in the previous section is the preferred one. In this case the intermediate formed is seen to have an adsorption energy of  $-37 \text{ kJ mol}^{-1}$  on average. Recall that the formation of I1 is only slightly exothermic, and thus it would be formed on the grain with low vibrational energy content, which could also be dissipated to the grain. Given the low temperatures of the ISM, it is likely that this intermediate would stay on the grain long enough for the second step of hydrogenation to occur, finally leading to glycolaldehyde.

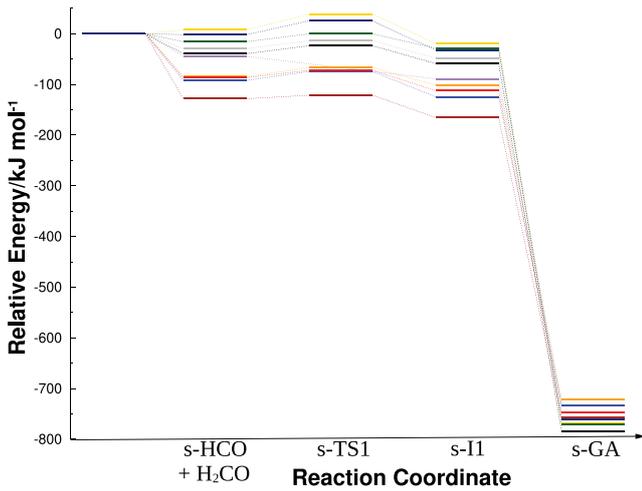
As for the less favourable route, which starts with HCO adsorbed and is attacked by a gas-phase  $\text{H}_2\text{CO}$  molecule, we see that the

average adsorption energy of the intermediate is much lower in magnitude. In fact, there were two cases (out of 10) with positive adsorption energy, which would mean that the nascent intermediate would be promptly desorbed. This low magnitude of the adsorption energy gives a further indicative that this is not a viable mechanism, as the intermediate could in principle be desorbed right after formation, which would make it less prone for the subsequent step of hydrogen addition.

For the glycolaldehyde molecule, all surfaces presented negative adsorption energies (Table 2), indicating an attractive character to such molecule. However, the exothermicity of the second step of our proposed mechanism is large (on average releasing  $-751 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), and for all of the 10 cases, the product glycolaldehyde molecule would in fact be formed with a vibrational energy content that is more than enough to overcome its adsorption energy and release it to the gas phase.



**Figure 6.** Formation of glycolaldehyde (GA) in the 10 model surfaces, each represented by a different colour. The first step corresponds to the adsorption of the  $\text{H}_2\text{CO}$  molecule at the surface, followed by HCO attack yielding the intermediate I1 and later the final product. The energy reference in this diagram is the sum of the ice surface energy and the separate reactants. The s- prefix indicates that the molecule is adsorbed on the surface.



**Figure 7.** Formation of glycolaldehyde (GA) starting from an adsorbed HCO molecule.

**Table 2.** Adsorption energy of reactants, intermediates, and product in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Eley–Rideal reaction type starting with  $\text{H}_2\text{CO}$  and HCO molecule adsorbed in the surface (s).

# Surface	Reagents		Intermediates		Product GA
	s-HCO	s- $\text{H}_2\text{CO}$	s-HCO	s- $\text{H}_2\text{CO}$	
1	-114	-3	-44	-47	-52
2	-84	-25	-3	-60	-53
3	-117	-3	-1	-38	-64
4	-26	-24	-39	-59	-52
5	-114	-49	-9	-33	-41
6	-84	-35	-43	-41	-75
7	-114	-45	-16	-51	-67
8	-151	-49	38	-7	-100
9	-148	-34	-38	-29	-70
10	-113	-39	68	-4	-73
Average	-106	-31	-8	-37	-64

#### 4 ASTROCHEMICAL IMPLICATIONS

In this study, two sides of a problem were investigated and significant results were obtained that improved our understanding of the formation of the glycolaldehyde molecule.

In the gas phase side, results show that the carbon–carbon bond can be achieved through neutral–radical reactions with a low energetic barrier, enabling this process to occur in many astronomical environments where glycolaldehyde is found. However, this association would require a radioactive energy release (radioactive association) or third-body collision for the stabilization of the intermediate complex. In fact, Woods et al. (2012) shows that the formation of glycolaldehyde in the gas phase is not sufficient to achieve the formation rates reported in the ISM.

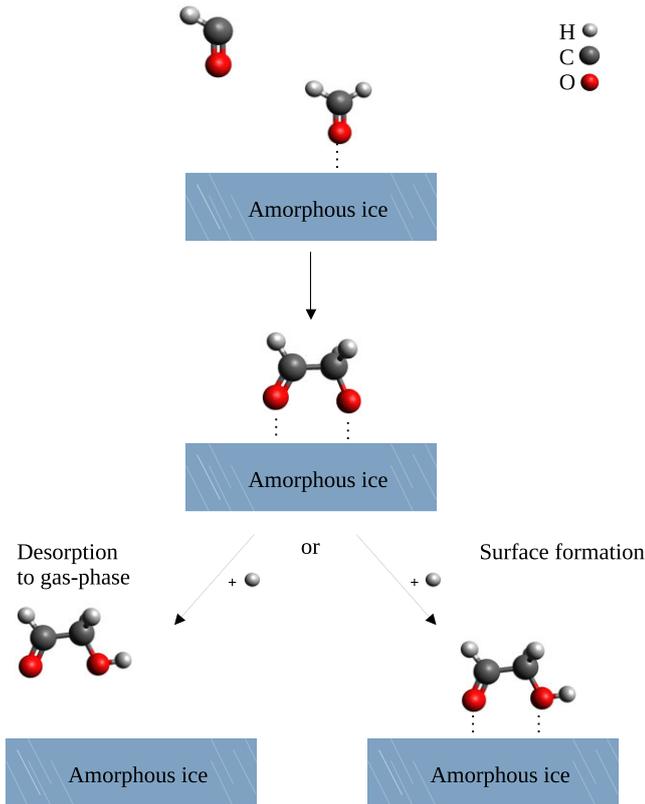
At the surface of a grain, the reactants proposed in our mechanism (formyl radical and formaldehyde) can be formed in the ISM in several ways. For example, successive hydrogenation processes of CO can form the HCO and  $\text{H}_2\text{CO}$ , reactions already described in the KIDA data base<sup>2</sup> (Wakelam et al. 2015). Another process was recently described by Molpeceres et al. (2021), wherein the interstellar amorphous water ice catalyses the two-step  $\text{C}+\text{H}_2\text{O}$  reaction to formaldehyde formation. The formaldehyde can be split in HCO radical and hydrogen atom in cosmic rays reactions, being a source of formation of this radical in the gas phase. Thus, our mechanism could be initiated also by a carbon atom on the amorphous ice, leading to our proposed reactants and culminating in the hydrogenation of the intermediate I1 on the ice surface as shown in Fig. 8.

When we directly compare the relative energies between the mechanism in the gas phase and the same applied to the surface of amorphous ice, as can be seen in Fig. 9, it is notable that the greatest influence occurs in the decrease of the energy barrier in the formation of the glycolaldehyde molecule. The energy barrier for this reaction reduces from a gas-phase value of  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$  (2040 K) to only  $7 \text{ kJ mol}^{-1}$  (842 K) on average for the surface. This barrier can be easily overcome by local heating induced by collisions or cosmic ray impacts, and the reactivity may be enhanced by quantum tunnelling (Paudel 2014; Bialy 2020). This leads to the question of how many other chemical reactions take place in the ISM in a similar fashion.

In the case of the mechanism studied in this work, the exothermic chemical energy released in the formation of glycolaldehyde can lead to non-thermal surface desorption processes. With this desorption occurring glycolaldehyde would be released to the gas phase quickly after its formation. This hybrid mechanism between gas and solid phases would be the key to understanding the current abundances of glycolaldehyde in the ISM and other more complex COMs. Other reaction routes considering isomers of glycolaldehyde could also help to clarify this issue.

In comparison with other theoretical and experimental works, Layssac et al. (2020) discussed a general formation route for sugars and polyol compounds. They investigated the formation of COMs, such as glyceraldehyde and its saturated derivative glycerol, through VUV photolysis of interstellar ice analogues composed of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{CO}$ . They proposed a formation mechanism for glycolaldehyde and polyoxomethylene (a formaldehyde polymer) based on a radical–non-radical reaction between HCO and  $\text{H}_2\text{CO}$ . Ahmad et al. (2020) found that reactions between two formaldehyde molecules exhibits a significant potential barrier, but due to quantum tunnelling these reactions can happen in the ISM. In addition to that, they also

<sup>2</sup>Kinetic Data base for Astrochemistry <https://kida.astrochem-tools.org/>



**Figure 8.** Most likely scenario of glycolaldehyde formation from the results obtained in this work. Dotted line means that the atom is bound to the surface through adsorption.

found that the chemical reaction is exothermic and capable of producing not only glycolaldehyde but also methyl formate and acetic acid.

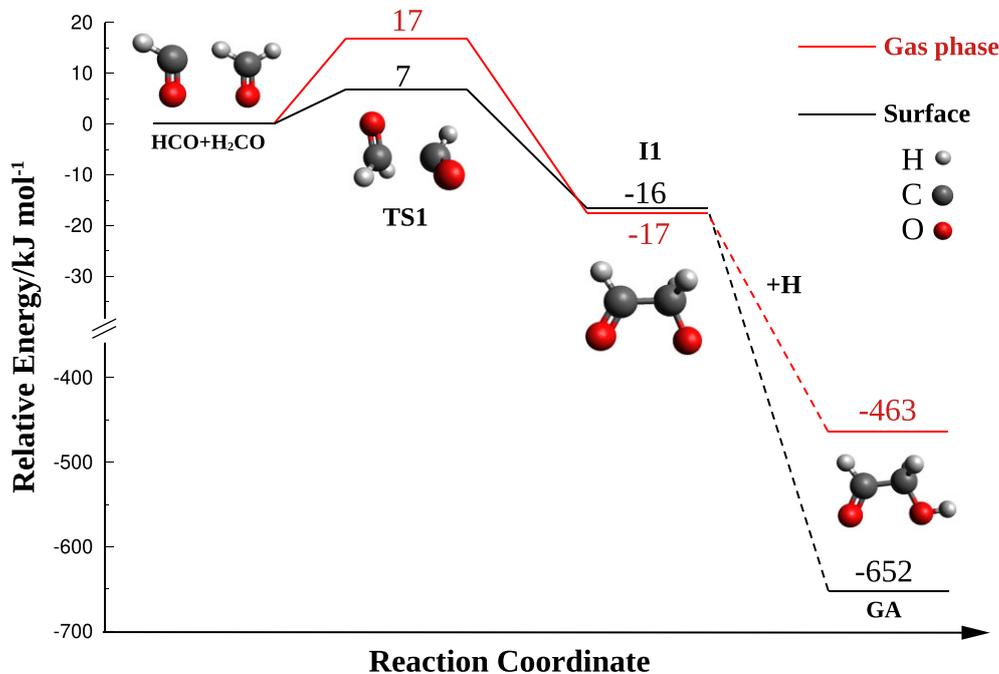
In a future study, it would be interesting to investigate the thermodynamic influence of some non-polar amorphous surfaces with the presence of molecules such as CO and CO<sub>2</sub> in different proportions with water molecules. These studies should help quantify how much of the catalysis of chemical reactions would be directly linked to the surface composition.

It was shown in this work that small changes in the surface can lead to considerable changes in the final result. Therefore calculations with more details like explicit molecules, amorphous configuration, and periodic conditions have a significant importance for correct results.

## 5 CONCLUSIONS

In this work we computationally study the formation of glycolaldehyde from formaldehyde (H<sub>2</sub>CO) and the formyl radical (HCO) over a two steps mechanism (reactions (1) and (2)), occurring both in the gas phase and catalysed by a surface (amorphous water ice).

In the gas phase, DFT and CCSD(T) calculations were used to construct the reaction path with the lowest possible energy. In the solid phase, periodic DFT calculations were used on a sample of 10 amorphous ice surfaces in order to study their influence on the energy barrier of an Eley–Rideal mechanism. A consistent decrease in the reaction barrier was obtained in almost all of the different amorphous water surfaces explored with an average reduction of 49 per cent (which amounts to an average barrier of 7 kJ mol<sup>-1</sup>) and reaching a decrease of 100 per cent in some cases. Even though each grain will have its unique amorphous structure and reactive sites, our results suggest that the catalytic effect is the predominant scenario.



**Figure 9.** Comparison between the proposed mechanism in the gas phase and on the surface of amorphous ice. The displayed energy of the solid phase is the average of the energies of the 10 surfaces studied. All energies are at DFT level.

Given that the first step of the reaction is only slightly exothermic, our adsorption energy analysis indicates that the intermediate will remain on the grain for a subsequent hydrogenation step, leading to glycolaldehyde. The large amount of energy released in this step will be greater than the adsorption energy of the product molecule and sufficient to overcome its adsorption energy. Therefore, the mechanism culminates in the release of glycolaldehyde to the gas-phase in a non-thermal desorption process. The results on the energy barrier, as well as the adsorption energies indicate that the Eley–Rideal mechanism with an adsorbed  $\text{H}_2\text{CO}$  being attacked by  $\text{HCO}$  is much more efficient than the analogous one starting with an adsorbed  $\text{HCO}$ .

The mechanisms involving the surface (the average value) lead to a product that, in addition to having a lower activation barrier than in the gas phase, is also much more exothermic than the product in the gas phase. Which may suggest that the formation of glycolaldehyde in cold regions can be much more efficient than in gas. The proposed mechanism and the computational framework proposed here may be transferred to the study of several other COMs.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the financial support provided by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Brazil - Finance Code 001, and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), grants number 311402/2021-6 and 311508-2021-9.

## DATA AVAILABILITY

The data of this paper will be shared on reasonable request to the corresponding author. The essential extra data can be seen at Supplementary Data section.

## REFERENCES

- Ahmad A., Shivani, Misra A., Tandon P., 2020, *Research in A&A*, 20, 014
- Al-Halabi A., Fraser H., Kroes G., Van Dishoeck E., 2004, *A&A*, 422, 777
- Andersson S., Al-Halabi A., Kroes G.-J., van Dishoeck E. F., 2006, *J. Chem. Phys.*, 124, 064715
- Andersson S., Van Dishoeck E., 2008, *A&A*, 491, 907
- Banfalvi G., 2021, *Int. J. Mol. Sci.*, 22, 3857
- Beltrán M. T., Codella C., Viti S., Neri R., Cesaroni R., 2008, *ApJ*, 690, L93
- Bennett C. J., Kaiser R. I., 2007, *ApJ*, 661, L899
- Bialy S., 2020, *Communications Physics*, 3, 1
- Biver N. et al., 2015, *Science Advances*, 1, e1500863
- Bulak M., Paardekooper D., Fedoseev G., Linnartz H., 2021, *A&A*, 647, 82
- Burke D. J., Puletti F., Brown W. A., Woods P. M., Viti S., Slater B., 2015, *MNRAS*, 447, 1444
- Butscher T., Duvernay F., Theule P., Danger G., Carissan Y., Hagebaum-Reignier D., Chiavassa T., 2015, *MNRAS*, 453, 1587
- Chuang K.-J., Fedoseev G., Ioppolo S., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2016, *MNRAS*, 455, 1702
- Coletta A., Fontani F., Rivilla V. M., Mininni C., Colzi L., Sánchez-Monge Á., Beltrán M. T., 2020, *A&A*, 641, 54
- Coutens A., Persson M. V., Jørgensen J. K., Wampfler S. F., Lykke J. M., 2015, *A&A*, 576, 5
- Coutens A., Viti S., Rawlings J., Beltrán M., Holdship J., Jiménez-Serra I., Quénard D., Rivilla V., 2018, *MNRAS*, 475, 2016
- De Simone M. et al., 2017, *A&A*, 599, 121
- Fantuzzi F., Pilling S., Santos A., Baptista L., Rocha A., Boechat-Roberty H., 2011, *MNRAS*, 417, 2631
- Fedoseev G., Cuppen H. M., Ioppolo S., Lamberts T., Linnartz H., 2015, *MNRAS*, 448, 1288
- Ferrero S., Zamirri L., Ceccarelli C., Witzel A., Rimola A., Ugliengo P., 2020, *ApJ*, 904, L11
- Fukui K., 1970, *J. Phys. Chem.*, 74, 4161
- Fukui K., 1981, *Accounts of chemical research*, 14, 363
- Furukawa Y., Chikaraishi Y., Ohkouchi N., Ogawa N. O., Glavin D. P., Dworkin J. P., Abe C., Nakamura T., 2019, *Proceedings of the National Academy of Science*, 116, 24440
- Garrity K. F., Bennett J. W., Rabe K. M., Vanderbilt D., 2014, *Comput. Mater. Sci.*, 81, 446
- Giannozzi P. et al., 2009, *J. Condens. Matter Phys.*, 21, 395502
- Goesmann F. et al., 2015, *Science*, 349, 6247
- Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., 2010, *J. Chem. Phys.*, 132, 154104
- Halfen D. T., Apponi A. J., Woolf N., Polt R., Ziurys L. M., 2006, *ApJ*, 639, L237
- Hama T., Watanabe N., 2013, *Chemical reviews*, 113, 8783
- Hammer B., Hansen L. B., Nørskov J. K., 1999, *Physical review B*, 59, 7413
- Henkelman G., Uberuaga B. P., Jónsson H., 2000, *J. Chem. Phys.*, 113, 9901
- Herbst E., Van Dishoeck E. F., 2009, *ARA&A*, 47, 427
- Herbst E., van Dishoeck E. F., 2009, *ARA&A*, 47, 427
- Hollis J. M., Lovas F. J., Jewell P. R., 2000, *ApJ*, 540, L107
- Jalbout A., 2007, *Molecular Physics*, 105, 941
- Jørgensen J. K., Favre C., Bisschop S. E., Bourke T. L., Van Dishoeck E. F., Schmalzl M., 2012, *ApJ*, 757, L4
- Karssemeijer L., de Wijs G., Cuppen H., 2014, *PCCP*, 16, 15630
- Knizia G., Adler T. B., Werner H.-J., 2009, *J. Chem. Phys.*, 130, 054104
- Layssac Y., Gutiérrez-Quintanilla A., Chiavassa T., Duvernay F., 2020, *MNRAS*, 496, 5292
- Lefloch B., Ceccarelli C., Codella C., Favre C., Podio L., Vastel C., Viti S., Bachiller R., 2017, *MNRAS*, 469, L73
- Leroux K., Guillemin J.-C., Krim L., 2020, *MNRAS*, 491, 289
- López-Sepulcre A., et al., 2015, *MNRAS*, 449, 2438
- Maeda S., Harabuchi Y., Ono Y., Taketsugu T., Morokuma K., 2015, *Int. J. Quantum Chem.*, 115, 258
- Mehring D. M., Snyder L. E., Miao Y., Lovas F. J., 1997, *ApJ*, 480, L71
- Molpeceres G., Kastner J., Fedoseev G., Qasim D., Schomig R., Linnartz H., Lamberts T., 2021, *J. Phys. Chem. letters*, 12, 10854
- Molpeceres G., Rimola A., Ceccarelli C., Kästner J., Ugliengo P., Maté B., 2019, *MNRAS*, 482, 5389
- Nazari P., et al., 2021, *A&A*, 650, 150
- Neese F., 2012, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2, 73
- Neese F., 2018, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8, e1327
- Neese F., Wennmoths F., Becker U., Riplinger C., 2020, *J. Chem. Phys.*, 152, 224108
- Noble J., Theule P., Mispelaer F., Duvernay F., Danger G., Congiu E., Dulieu F., Chiavassa T., 2012, *A&A*, 543, 5
- Oberg K. I., 2016, *Chemical Reviews*, 116, 9631
- Pantaleone S., Enrique-Romero J., Ceccarelli C., Ugliengo P., Balucani N., Rimola A., 2020, *ApJ*, 897, L56
- Paudel A., 2014, *Journal of Energy Research and Environmental Technology*, 1, 33
- Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., 1996, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865
- Perrero J., Rimola A., Corno M., Ugliengo P., 2021, *International Conference on Computational Science and Its Applications*. Springer, Cham, p. 608
- Peterson K. A., Adler T. B., Werner H.-J., 2008, *J. Chem. Phys.*, 128, 084102
- Peverati R., Truhlar D. G., 2011, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 2810
- Rachid M. G., Faquine K., Pilling S., 2017, *Planetary and Space Science*, 149, 83
- Remijan A. J., Wyrowski F., Friedel D. N., Meier D. S., Snyder L. E., 2005, *ApJ*, 626, L233

- Remijan A., Snyder L. E., Friedel D. N., Liu S.-Y., Shah R. Y., 2003, *ApJ*, 590, L314
- Sewiło M., et al., 2018, *ApJ*, 853, L19
- Shiao Y.-S. J., Looney L. W., Remijan A. J., Snyder L. E., Friedel D. N., 2010, *ApJ*, 716, L286
- Skouteris D., Balucani N., Ceccarelli C., Vazart F., Puzzarini C., Barone V., Codella C., Lefloch B., 2018, *ApJ*, 854, L135
- Sorrell W. H., 2001, *ApJ*, 555, L129
- Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J., 1994, *J. Phys. Chem.*, 98, 11623
- Vazart F., Skouteris D., Balucani N., Bianchi E., Ceccarelli C., Codella C., Lefloch B., 2018, in *International Conference on Computational Science and Its Applications*. Springer, Cham, p. 730
- Wakelam V. et al., 2015, *ApJS*, 217, 20
- Walsh C., Millar T. J., Nomura H., Herbst E., Widicus Weaver S., Aikawa Y., Laas J. C., Vasyunin A. I., 2014, *A&A*, 563, 33
- Woods P. M., Kelly G., Viti S., Slater B., Brown W. A., Puletti F., Burke D. J., Raza Z., 2012, *ApJ*, 750, L19
- Woods P. M., Slater B., Raza Z., Viti S., Brown W. A., Burke D. J., 2013, *ApJ*, 777, L90
- Zamirri L., Ugliengo P., Ceccarelli C., Rimola A., 2019, *ACS Earth and Space Chemistry*, 3, 1499
- Zhao Y., Truhlar D. G., 2008, *Accounts of chemical research*, 41, 157

## SUPPORTING INFORMATION

Supplementary Data are available at [MNRAS](#) online.

### SI-Glycolaldehyde\_Formation\_by\_ISM\_Ice.pdf

Please note: Oxford University Press is not responsible for the content or functionality of any supporting materials supplied by the authors. Any queries (other than missing material) should be directed to the corresponding author for the article.

This paper has been typeset from a  $\text{\TeX}/\text{\LaTeX}$  file prepared by the author.