



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

aa/bb/cc/dd-TDI

TAXAS DE REAÇÃO PARA SISTEMAS ENVOLVENDO METANOL E HALOGÊNIO

João Pedro Marretto Helmeister

Relatório de Iniciação Científica,
do Programa PIBIC orientada
pelo(a) Dr(a). Patrícia Regina Pe-
reira Barreto.

URL do documento original:

[<http://urlib.net/xx/yy>](http://urlib.net/xx/yy)

INPE
São José dos Campos
2024

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6923/6921

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
(CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação
(SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

aa/bb/cc/dd-TDI

TAXAS DE REAÇÃO PARA SISTEMAS ENVOLVENDO METANOL E HALOGÊNIO

João Pedro Marretto Helmeister

Relatório de Iniciação Científica,
do Programa PIBIC orientada
pelo(a) Dr(a). Patrícia Regina Pe-
reira Barreto.

URL do documento original:

[<http://urlib.net/xx/yy>](http://urlib.net/xx/yy)

INPE
São José dos Campos
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Sobrenome, Nomes.

Cutter Taxas de reação para sistemas envolvendo metanol e halogênios / João Pedro Marretto Helmeister;. – São José dos Campos : INPE, 2024.

xix + 23 p. ; (aa/bb/cc/dd-TDI)

Trabalho de Iniciação Científica () – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, AAAA.

Patrícia Regina Pereira Barreto : .

1.Taxa de Reação, Teoria do Estado de Transição, DFT, Metanol, Halogênios
I. Taxas de reação para sistemas envolvendo metanol e halogênios.

CDU 000.000



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](#).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](#).

Informar aqui sobre marca registrada (a modificação desta linha deve ser feita no arquivo publicacao.tex).

“Em todas as horas, preocupa-te resolutamente, como romano e homem, em fazer o que tens nas mãos com pontual e não fingida gravidade, com amor, liberdade e justiça, e procura tempo livre para libertar-te de todas as demais distrações.”

MARCO AURÉLIO
em “Meditações”, 170-180

A minha família e amigos, que diante de tudo me apoiaram fielmente.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de enfatizar minha sincera gratidão à minha orientadora, Patricia Barreto, que foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Seu vasto conhecimento e experiência compartilhados foram fundamentais para a progressão desta pesquisa.

Agradeço ao INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) pela valiosa oportunidade de realizar esta iniciação científica. A experiência adquirida neste ambiente foi enriquecedora e contribuiu significativamente para o meu crescimento acadêmico e pessoal. Também sou grato ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro concedido através da bolsa.

Por fim, mas não menos importante, gostaria de agradecer à minha universidade, a UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas).

RESUMO

O presente trabalho teve início em 2021, fundamentado no estudo de taxas de reação por meio da Teoria do Estado de Transição (TST) para sistemas envolvendo halogênios, com foco particular nas reações entre metanol (CH_3OH) e os átomos de Bromo, Flúor, Cloro (Br, F e Cl) e Hidrogênio (H). Para o cálculo da taxa de reação e propriedades termodinâmicas, utilizou-se o software APUAMA. Nesse momento, optou-se pela reescrita do código do APUAMA na linguagem Python, visando maior flexibilidade e funcionalidade do programa implementando melhorias para extração dos dados de saída do GAUSSIAN, eliminando necessidade de coleta manual das informações e reduzindo os tempos de operação. O código conta com as correções de tunelamento de Wigner e Eckart. Nessa nova iteração é procurado uma otimização do código criado, com correção de bugs, ampliação na leitura dos arquivos, melhorar acuracidade dos resultados calculados, bem como implementar novas correções de tunelamento na versão.

Palavras-chave: APUAMA. Python. Tunelamento. Taxas de Reação. TST.

REACTION RATES FOR SYSTEMS INVOLVING METHANOL AND HALOGENS

ABSTRACT

The present work began in 2021, based on the study of reaction rates using Transition State Theory (TST) for systems involving halogens, with a particular focus on the reactions between methanol (CH₃OH) and the atoms of Bromine, Fluorine, Chlorine (Br, F, and Cl), and Hydrogen (H). For the calculation of the reaction rate and thermodynamic properties, the APUAMA software was used. At that time, the decision was made to rewrite the APUAMA code in Python, aiming for greater flexibility and functionality by implementing improvements for extracting output data from GAUSSIAN, thereby eliminating the need for manual data collection and reducing operation times. The code includes Wigner and Eckart tunneling corrections. In this new iteration, the aim is to optimize the created code, fix bugs, expand file reading capabilities, improve the accuracy of the calculated results, and implement new tunneling corrections in the version.

Keywords: APUAMA. Python. Tunneling. Reaction Rate. TST.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Fluxograma de Funcionamento do Código	4
3.1 Interface do APUAMA Python	12
3.2 Exemplo de output para o metanol CH ₃ OH, coletado pelo código	13
3.3 Seleção de partes do output para o metanol CH ₃ OH	13
3.4 Exemplo Gráfico da Taxa com correção de Eckart (Streamlit)	14
3.5 Exemplo Gráfico de Caminho de Mínima Energia (Streamlit)	14
3.6 Comparação entre as taxas obtidas via APUAMA e KistheIP	15

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Funções de Partição	5
3.1 Valores das funções de partição translacional, Q_{trans} , vibracional, Q_{vib} , rotacional, Q_{rot} e eletrônica, Q_{elec} , obtidas pelo APUMA e Kisthelp na temperatura de 298 K	16

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 Metodologia	3
2.1 Estrutura do Código	3
2.2 Coleta de Dados e Cálculo das Funções de Partição	4
2.3 Calculo da Taxa de Reação e Caminho de Mínima Energia	6
3 Resultados e Discussão	11
3.1 Comparativo com KistheIP	12
4 CONCLUSÕES	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21
APÊNDICE – FIGURAS.	23

1 INTRODUÇÃO

Alguns dos pilares fundamentais da análise e tomada de decisões em várias áreas de conhecimento gira em torno das tecnologias de informação baseadas na leitura, coleta e extração de dados. A leitura de dados, que envolve a identificação e interpretação de informações em formatos variados, é o primeiro passo crítico para qualquer análise subsequente. Segue-se a etapa de coleta, na qual dados relevantes são agregados de fontes dispersas, muitas vezes em tempo real, exigindo soluções robustas que possam lidar com a heterogeneidade e o volume dos dados.

Ao trabalhar com reações provenientes do meio ambiente, um código que apresente robustez, precisão e eficácia ao produzir os resultados, pode se tornar uma ferramenta de grande importância para os estudos que englobam as temáticas ambientais.

No primeiro ano desta pesquisa, foi realizado um estudo teórico sobre as taxas de reação em sistemas envolvendo metanol (CH_3OH), halogênios (Br, Cl e F) e a molécula de hidrogênio (H), fundamentado na Teoria do Estado de Transição (TST), originalmente formulada por Eyring (EYRING, 1935) e posteriormente reformulada por Evans e Polanyi (EVANS; POLANYI, 1935). Durante esse processo, as simulações foram conduzidas utilizando os softwares GAUSSIAN (FRISCH; AL, 2016) e APUAMA (EUCLIDES; BARRETO, 2017), que foram essenciais para a obtenção, extração e processamento dos dados relacionados às reações. Esses softwares permitiram a determinação de valores corrigidos para as taxas de reação, bem como a análise de propriedades termodinâmicas associadas.

Contudo, a coleta e organização dos dados exigiram um esforço considerável, o que introduziu desafios significativos ao longo do processo. Essa dificuldade evidenciou a necessidade de otimização do código utilizado, a fim de aprimorar a eficiência e a precisão das análises futuras.

Em 2022, com base no APUAMA (EUCLIDES; BARRETO, 2017), desenvolvido a partir de um programa em Fortran originalmente criado pela Dra. Patricia Regina Barreto (BARRETO, 2002) para cálculos de taxas de reação, e posteriormente adaptado para a linguagem C (EUCLIDES; BARRETO, 2017), foi realizada uma reescrita completa do código em *Python*. Essa adaptação permitiu o uso das bibliotecas avançadas disponibilizadas pelo *Python*, o que resultou em melhorias significativas na leitura e coleta de dados, garantindo a extração dos dados brutos de entrada diretamente dos outputs do GAUSSIAN09 (FRISCH; AL, 2016), código utilizado para cálculos de estrutura eletrônica. além de acelerar os cálculos usados nas taxas de reação. A nova

versão também organizou as informações de forma mais eficiente, com a disposição dos dados em tabelas e gráficos de fácil interpretação. .

Na iteração mais recente do código, o foco foi otimizar ainda mais as operações de leitura, com avanços substanciais na coleta de dados e na apresentação dos resultados. A implementação de uma interface gráfica baseada na web para possibilitar a visualização dos outputs em gráficos e tabelas intuitivas, facilitando a análise e interpretação dos resultados pelos usuários.

Este relatório é estruturado da seguinte forma: no capítulo 2 apresentamos a estrutura e funcionamento do código, com a metodologia adotada. No capítulo 3 apresentamos os resultados obtidos da coleta de dados e discussão de problemas encontrados na validação do código quando comparado com outro disponível, KisthelP ([CANNE-AUX et al., 2014](#)).

2 Metodologia

2.1 Estrutura do Código

O código tem como base sua versão inicial desenvolvida em *Fortran*, onde eram calculadas as taxas de reação e aplicadas as correções de tunelamento (BARRETO, 2002), com a disponibilização das informações de forma simplificada em uma interface em modo janela. Na adaptação para *Python*, realizada entre 2022 e 2023, utilizou-se extensivamente documentações e bibliotecas modernas para auxiliar no desenvolvimento da solução e na implementação da leitura e coleta de dados a partir de documentos de texto. A principal motivação por trás dessa reescrita foi simplificar o processo de desenvolvimento e uso, aproveitando uma linguagem moderna e amplamente utilizada na comunidade científica e de desenvolvimento de software.

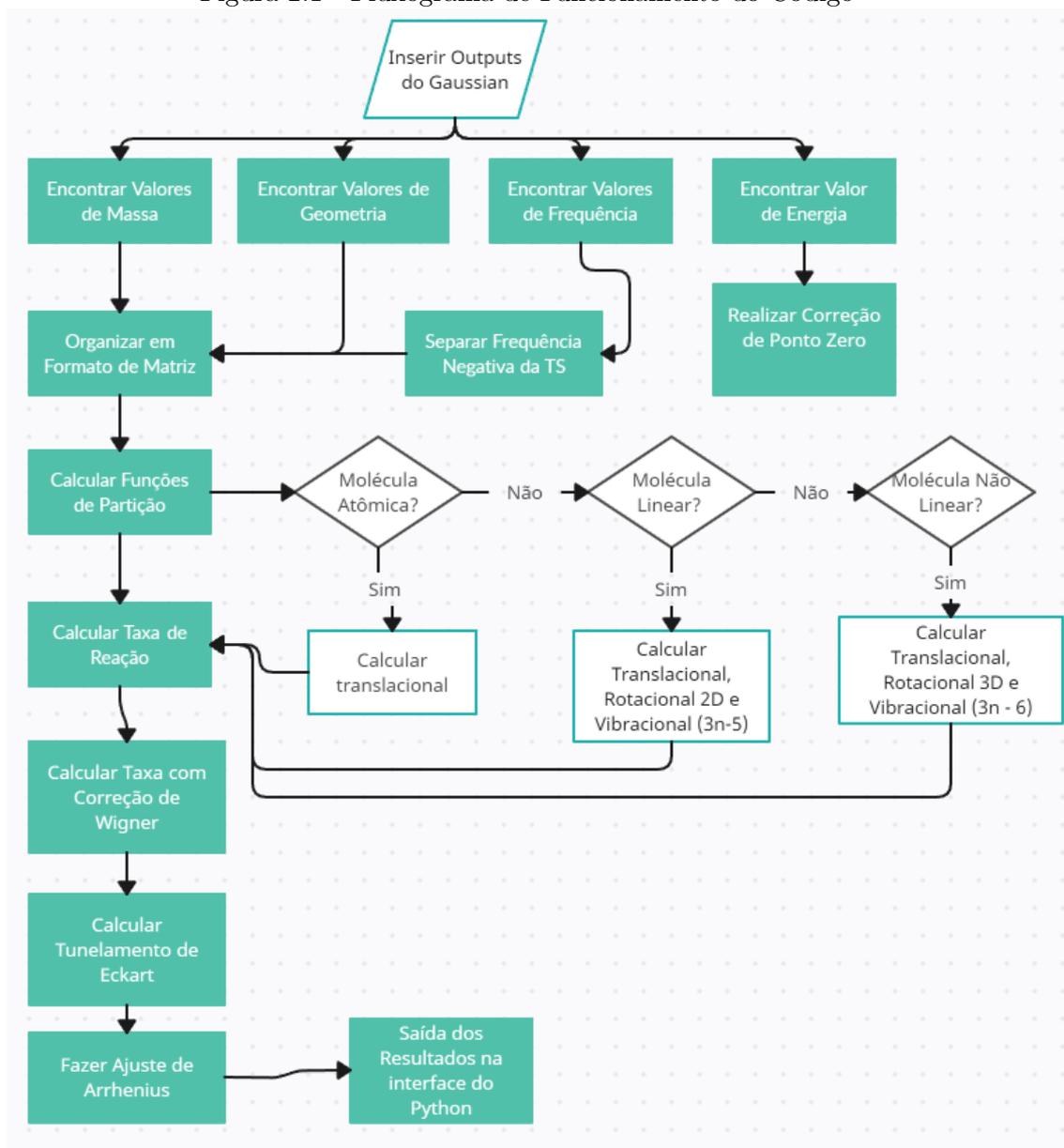
Nesta versão em *Python*, foram introduzidas diversas otimizações, especialmente no processo de leitura dos arquivos, que agora requerem menos aberturas, acelerando significativamente a coleta dos dados e, conseqüentemente, os cálculos das taxas de reação. Problemas anteriores, como falhas na leitura da geometria em arquivos extensos, foram corrigidos, resultando em maior robustez e precisão na extração dos dados. Além disso, a organização e a apresentação das informações no terminal do *Python* foram aprimoradas, facilitando a interpretação e análise dos resultados.

Na parte visual, foi implementada uma interface utilizando o *Streamlit*, uma ferramenta que oferece recursos avançados para o desenvolvimento de interfaces gráficas interativas. Esta implementação permitiu a criação de um *dashboard* que disponibiliza gráficos, tabelas e parâmetros do código de forma intuitiva e acessível. A interface baseada na web não apenas melhora a usabilidade do código, mas também proporciona uma experiência mais rica e integrada para os usuários, facilitando a análise dos dados e a tomada de decisões com base nos resultados obtidos.

A biblioteca *Regex* (ROSSUM, 2020) foi integrada para identificar e extrair os dados dos arquivos de saída do GAUSSIAN09 (FRISCH; AL, 2016). Com essa biblioteca, podemos identificar as informações desejadas por meio de padrões no arquivo de saída do GAUSSIAN (FRISCH; AL, 2016), e então extrair e organizar conforme necessário. O arquivo de saída serve como uma entrada para o código e é lido em formato de texto (.out/.log), permitindo a correta manipulação dos dados de entrada para os cálculos. Isso possibilita extrair as geometrias, frequências, energias, e outras informações pertinentes e organizá-las em matrizes sem dificuldades para os cálculos de interesse, usando a biblioteca do *Numpy* (HARRIS et al., 2020). Na figura

2.1 observa-se o fluxograma que descreve as funcionalidades do código.

Figura 2.1 - Fluxograma de Funcionamento do Código



Fonte: Produção do autor.

2.2 Coleta de Dados e Cálculo das Funções de Partição

Para a geometria, é criado um padrão que extrai apenas os valores apresentados em sua primeira iteração após a otimização, uma vez que códigos de estrutura eletrônica, tipo GAUSSIAN (FRISCH; AL, 2016), imprime varias geometrias durante os

calculos e é necessario ficar atento para não escrever a geometria duplicada. Logo, por meio do padrão são identificados apenas os valores numéricos de interesse em coordenadas cartezianas das moléculas. A função de partição de rotação é dependente da linearidade do sistema, para sistemas lineares, como diatomos, molécula como CO₂, C₂H₂, etc, utiliza-se a função de partição de rotação com dois graus de liberdade, equação 2.2, ao passo que para sistemas não lineares é utilizado a equação 2.3. Além da geometria também é necessario o valor da simetria externa, que também pode ser coletado durante a leitura dos arquivos.

Para as massas, o mesmo procedimento é seguido, mas desta vez busca-se pelas massas de cada átomo individual e é extraído uma única vez tomando o cuidado para escrever a matriz de massa, na mesma ordem das geometrias, ou seja M_i corresponde a geometria (x_i, y_i, z_i) do átomo i , as massas individuais são somadas para obter a função de partição de translação, equação 2.1. Elas também são utilizadas, juntamente com as geometrias, para calcular o momento/produto de inércia, e função de partição de rotação, equações 2.2 e 2.3.

A seguir são coletadas as frequências, para os cálculos da função de partição vibracional, equação 2.4 e correções da energia de ponto zero ($E_{ZEP} = 1/2 \sum h\nu_i$). A frequência negativa do estado de transição (TS) é separada, pois ela é utilizada para o tunelamento de Wigner (WIGNER, 1932) e cálculo do caminho de mínima energia (MEP) (BARRETO ALESSANDRA F. A. VILELA, 2004).

Ademais, as energias são coletadas, para obtenção da barreira de potencial e entalpia de reação, as quais são corrigidas pela energia de ponto zero. O processo de coleta de dados é repetido para os reagentes, produtos e TS. Após a coleta e organização das informações necessárias, inicia-se os cálculos propriamente ditos. A tabela 2.1 apresenta as expressões das funções de partição.

Tabela 2.1 - Funções de Partição

	Graus de Liberdade	Função de partição $Q = Q_{trans} * Q_{rot} * Q_{vib}$
Translacional	3	$Q_{trans} = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{3/2}$ (2.1)
Rotacional 2D	2	$Q_{rot-2D} = \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma_e h^2}\right)$ (2.2)
Rotacional 3D	3	$Q_{rot-3D} = \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_e} \left(\frac{8\pi^2 I_m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\right]$ (2.3)
Vibracional	$n = 3n - 5$ $n = 3n - 6$	$Q_{vib} = \prod_{i=1}^n \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)\right]^{-g_i}$ (2.4)

onde Q é a função de partição total, Q_{trans} a função de partição de translação, Q_{rot} a função de partição de rotação, que é diferente para moléculas lineares (2D) e não linear (3D), Q_{vib} é a função de partição vibracional, h constante de Planck, k_B constante de Boltzman, c velocidade da luz, T temperatura, m massa da molécula, I e I_m são o momento de inércia para molécula linear e produto de inércia para molécula não linear, respectivamente, σ_e a simetria externa, ν_i frequência vibracional e g_i sua degenerência.

2.3 Cálculo da Taxa de Reação e Caminho de Mínima Energia

O código realiza o cálculo para temperaturas na faixa de 100 – 4000K, podendo, assim, ser aplicado para sistemas de interesse astrofísico, baixas temperaturas, e para sistemas de combustão, altas temperaturas. Nessas taxas podemos aplicar correções de tunelamento de Wigner e Eckart, além de calcular o caminho de mínima energia (MEP).

A equação para o calculo da taxa é dada por:

$$k_{\text{TST}}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{X^\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} \exp\left(-\frac{V_a^{G^\ddagger}}{RT}\right) \quad (2.5)$$

a qual é colocada na forma de Arrhenius:

$$k(T) = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.6)$$

onde k_{TST} é a taxa de reação convencional, Q_{X^\ddagger} a função de partição da TS, Q_A e Q_{BC} as funções de partição dos reagentes, $V_a^{G^\ddagger}$ a barreira de potencial aplicando a correção da E_{ZEP} ($V_a^{G^\ddagger} = E_{TS} - (E_A + E_{BC}) + \Delta_{E_{ZEP}}$), h constante de Planck, k_B constante de Boltzman, T temperatura, R a constante universal dos gases, os parametros A , fator pré exponencial, n o expoente da temperatura e E_a energia de ativação são obtidos por meio de um ajuste não linear, empregando um ajuste de curva por função através do *Streamlit*

Para a correção de tunelamento utilizamos:

$$k_{corr}(T) = \kappa(T)k_{\text{TST}}(T) \quad (2.7)$$

com κ_W de Wigner definido por:

$$\kappa_W(T) = 1 + \frac{1}{24} \left| \frac{\hbar\omega^\ddagger}{k_B T} \right|^2 \quad (2.8)$$

e de Eckart por:

$$\kappa_E(T) = \frac{\exp(\Delta V_c^\ddagger/RT)}{RT} \int_0^\infty \exp(-E/RT) \Gamma(E) dE. \quad (2.9)$$

onde $\hbar = h/2\pi$ é a constante de Planck reduzida, ω^\ddagger é a frequência negativa da TS, ΔV_c^\ddagger é a barreira de potencial, sem a correção da E_{ZEP} , $\Gamma(E)$ é dado por:

$$\Gamma(E) = 1 - \frac{\cosh[2\pi(\alpha - \beta)] + \cosh[2\pi\gamma]}{\cosh[2\pi(\alpha + \beta)] + \cosh[2\pi\gamma]} \quad (2.10)$$

onde

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{E}{C} \right)^{1/2}; \quad \beta = \frac{1}{2} \left(\frac{E - a}{C} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{E - a}{C} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(\frac{b - C}{C} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

$$C = \frac{(\hbar\omega^\ddagger)^2 B}{16\Delta V_c^\ddagger(\Delta V_c^\ddagger - A)} \quad (2.14)$$

$$a = \Delta H_0^0 = V_a^G(s = +\text{inf}) - V_a^G(s = -\text{inf}), \quad (2.15)$$

$$b = (2V_a^{\ddagger G} - a) + 2(V_a^{\ddagger G}(V_a^{\ddagger G} - a))^{1/2}, \quad (2.16)$$

O programa original foi modificado para incluir o cálculo do caminho de energia mínimo, MEP, que conecta o ponto de sela aos seus correspondentes reagentes e produtos. A energia potencial clássica ao longo do MEP, $V_{MEP}(s)$, é aproximada por uma função de Eckart (ECKART, 1930), cujos parâmetros são calculados a partir das energias clássicas nos reagentes, ponto de sela (\ddagger) e produtos, e da frequência imaginária no ponto de sela, conforme apresentado por Troung (TRUONG T. N.; TRUHLAR, 1990) e Pardo (PARDO L.; BANFELDER, 1992). A função de potencial de Eckart é descrita por:

$$V_{MEP}(s) = \frac{AY}{1+Y} + \frac{BY}{(1+Y)^2} \quad (2.17)$$

onde

$$Y = e^{\alpha(s-S_0)}, \quad (2.18)$$

$$A = \Delta E_C = V_{MEP}(s = +\text{inf}), \quad (2.19)$$

$$B = (2V^\ddagger - A) + 2(V^\ddagger(V^\ddagger - A))^{1/2}, \quad (2.20)$$

$$S_0 = -\frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{A+B}{B-A} \right), \quad (2.21)$$

$$\alpha^2 = -\frac{\mu(\omega^\ddagger)^2 B}{2V^\ddagger(V^\ddagger - A)} \quad (2.22)$$

onde ΔE_C é a entalpia de reação e μ a massa reduzida. Por convenção, V_{MEP} é igual a zero nos reagentes.

Em um novo passo, a curva de potencial do estado fundamental adiabático vibracional, $V_a^G(s)$ é calculada, também aproximando-a por uma função de Eckart, que se presume ter o mesmo parâmetro de alcance (α) e localização do valor máximo ($s = 0$) que V_{MEP} ; os parâmetros restantes são determinados exigindo que esta função de Eckart passe pelas energias corrigidas no ponto zero nos reagentes, ponto de sela e

produtos. Para isso o *Sympy* (MEURER et al., 2017) foi integrado visando realizar os cálculos de tunelamento de Eckart, simplificando a estrutura das integrais do código.

$$V_a^G(s) = \frac{ay}{1+y} + \frac{by}{(1+y)^2} + c \quad (2.23)$$

onde:

$$y = e^{\alpha(s-s_0)}, \quad (2.24)$$

$$c = \epsilon_{int}^G(s = -\inf), \quad (2.25)$$

$$s_0 = -\frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{a+b}{b-a} \right) \quad (2.26)$$

aqui, $\Delta V_a^{\ddagger G}$ é a barreira de energia corrigida pelo ponto zero no ponto de sela, em relação ao reagente, e $\epsilon_{int}^G(s = -\infty)$ é a soma da energia do ponto zero dos reagentes e os parâmetros a e b foram definidos anteriormente.

Os dados resultantes desses cálculos são disponibilizados no ambiente do Python, e agora deseja-se integrá-los diretamente à interface visual criada pelo *Streamlit*, o que facilitará a elaboração de gráficos e a visualização das informações como por exemplo apresentar os parâmetros de Arrhenius do ajuste da curva e tabelas contendo as informações extraídas, como geometrias, massas, frequências e etc. Essa integração proporcionará uma experiência mais dinâmica e eficiente na análise e interpretação dos dados resultantes.

3 Resultados e Discussão

Neste trabalho focamos em trabalhar na otimização e melhorias do código, tanto na parte dos cálculos quanto nas leituras e processamento dos dados, quando lidamos com um grande volume de informações geradas pelos outputs do software GAUSSIAN (FRISCH; AL, 2016)

Particularmente, no que refere-se à extração de dados principais, como frequências vibracionais, geometrias moleculares, massas atômicas, graus de liberdade e energias, o programa mostrou-se altamente robusto e eficiente. A nova estrutura do código não apenas assegurou uma manipulação precisa e confiável desses parâmetros. A capacidade de processar essas informações sem interrupções é crucial para a obtenção de resultados consistentes e válidos.

Adicionalmente, a integração da interface desenvolvida com o *Streamlit* representou um avanço significativo na organização e apresentação dos dados. Essa interface interativa permite que os usuários acessem e analisem os dados de forma intuitiva, facilitando a interpretação e a visualização dos resultados diretamente na própria plataforma do programa, sem necessidade de instalação de arquivos ou criação adicional de outputs. A figura 3.2 ilustra a janela principal da nova versão do APUAMA.

Para o funcionamento do código, pede-se os arquivos de entrada para reagentes, produtos e o estado de transição da reação estudada, podendo ser arquivos de saída tipo *OUT* ou *LOG*, oriundos da versão GAUSSIAN (FRISCH; AL, 2016) para Windows e/ou Linux. O programa então coleta os dados e os disponibiliza visualmente no terminal de saída do *Python* conforme visto na figura 3.2.

Esses resultados, quando comparados com o arquivo de saída do GAUSSIAN, apresenta uma exatidão, conforme figura 3.3, que ilustra partes do output do GAUSSIAN, com as seções onde tem os dados, como geometria, massas, frequências e energias. É bom salientar que um arquivo *OUT* ou *LOG* para reagentes/produtos pode conter mais de três mil linhas, e para a TS mais de vinte mil linhas e encontrar as informações desejadas e coletá-las corretamente não é um trabalho trivial, sujeito a erros.

Outras visualizações também estão disponíveis, incluindo gráficos de Energia, Taxa de Reação e tabelas com parâmetros coletados como Frequências, Geometria, Massas e outros. A interface permite selecionar elementos específicos e interagir diretamente com os gráficos para destacar e focar em determinados pontos de

Figura 3.1 - Interface do APUAMA Python

The image shows a dark-themed web interface for 'APUAMA - Python'. The main heading is 'Entrada de Dados para Reações Químicas'. Below this, there are four input sections, each with a title and a file upload area:

- Reagente 1**: Includes a cloud icon with an upward arrow, the text 'Drag and drop file here', a subtext 'Limit 200MB per file • LOG, OUT, TXT', and a 'Browse files' button.
- Reagente 2**: Identical layout to Reagente 1.
- TS**: Identical layout to Reagente 1.
- Produto 1**: Identical layout to Reagente 1.

Fonte: Produção do autor.

dados ou intervalos de tempo, refinando a visualização das variáveis. Além disso, é possível baixar os gráficos em formato de imagem e as tabelas em formato Excel. Exemplo dessas visualizações pode ser visto nas figuras 3.5 e 3.4

No momento estamos concentrados na certificação da nova versão do código, comparando-o com um código disponível, escrito em Java (ARNOLD et al., 2005), que necessita de instalação, montagem de arquivos de entrada, porém livre, o Kisthelp (CANNEAUX et al., 2014)

3.1 Comparativo com KistheIP

Em uma análise comparativa entre o código APUAMA e o KistheIP (CANNEAUX et al., 2014), também utilizado em estudos cinéticos e termodinâmicos para reações químicas, permitiu uma avaliação da eficiência e precisão dos resultados obtidos em nosso programa, conforme dito anteriormente.

Figura 3.2 - Exemplo de output para o metanol CH_3OH , coletado pelo código

```

#### Reagente 2 ####
Energia HF: -115.7573945 Hartrees
CBS-QB3 Energy: -115.536629 Hartrees
valor do sigma do reagente 2: 8
Matriz de massa do Reagente 2: [[12.0], [15.99491], [1.00783], [1.00783], [1.00783], [1.00783]]
Matriz de geometria do Reagente 2: [[-0.01979502 0. 0.00913114]
 [ 0.03087598 0. 1.42954233]
 [ 1.01217729 0. -0.34458252]
 [-0.51798009 -0.89219239 -0.39372798]
 [-0.51798009 0.89219239 -0.39372798]
 [-0.87349782 0. 1.7552107 ]]
Numero de Atomos do Reagente 2: 6
Numero de frequencias do Reagente 2: 12
Matriz de frequencias do Reagente 2: [330.2552, 1051.7276, 1085.3541, 1167.4386, 1379.914, 1488.3495,
5669]

```

Fonte: Produção do autor.

Figura 3.3 - Seleção de partes do output para o metanol CH_3OH

The image shows a screenshot of a computational chemistry output file for methanol (CH_3OH). The output is annotated with four red boxes and labels:

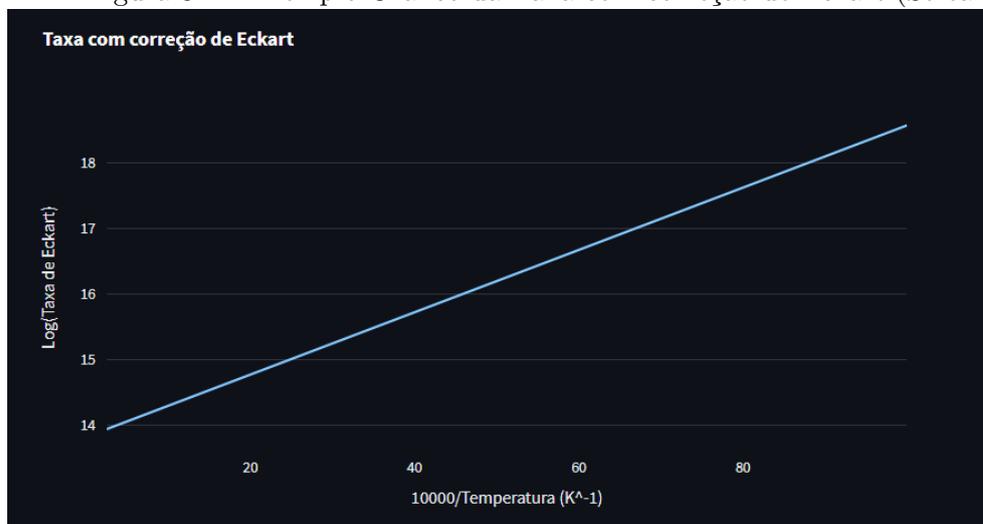
- geometria:** Points to the Cartesian coordinates of the atoms in the molecule.
- massa:** Points to the atomic masses and molecular mass.
- frequencias:** Points to the harmonic frequencies and IR intensities.
- energias:** Points to the thermochemistry section, including temperature, pressure, and energy values.

Fonte: Produção do autor.

Inicialmente foi observada uma diferença substancial das taxas em ambos os códigos, conforme observado no comparativo das taxas 3.6. Observa-se que os valores retornados para o Python possuíam uma diferença de varias ordens de grandeza em relação a referência do KisthelP (CANNEAUX; HÉNON, 2014).

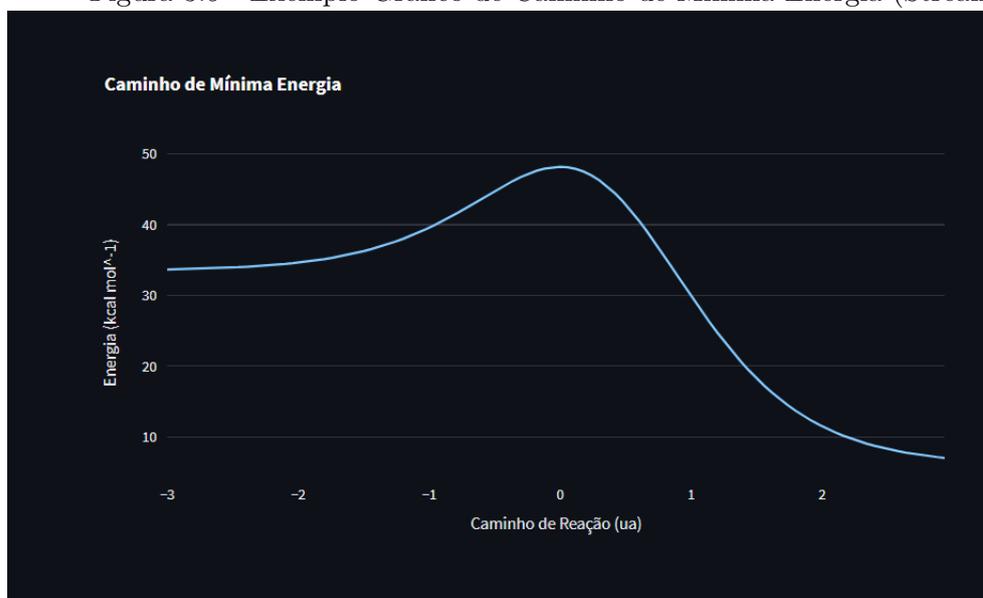
Dois problemas foram encontrados, para explicar essa diferença, o primeiro em re-

Figura 3.4 - Exemplo Gráfico da Taxa com correção de Eckart (Streamlit)



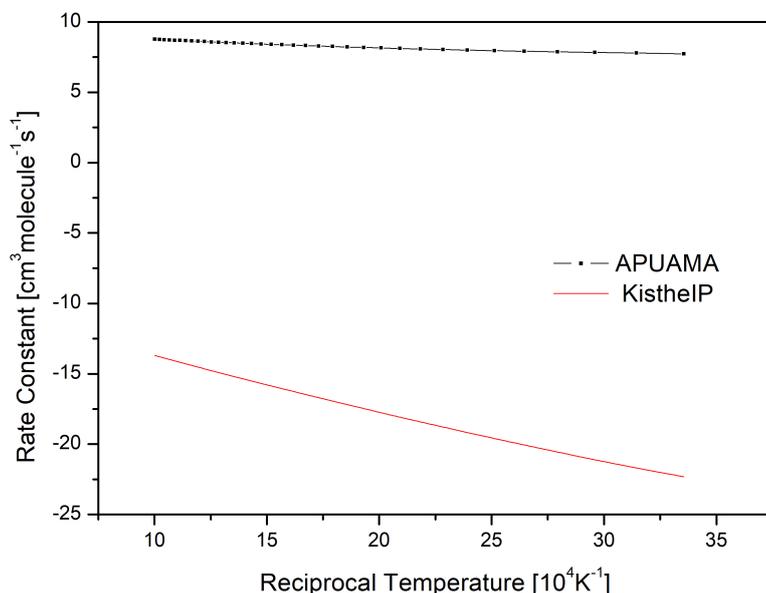
Fonte: Produção do autor.

Figura 3.5 - Exemplo Gráfico de Caminho de Mínima Energia (Streamlit)



Fonte: Produção do autor.

Figura 3.6 - Comparação entre as taxas obtidas via APUAMA e KistheIP



Fonte: Produção do autor.

lação a função de partição Translacional (Q_{trans}), que foi facilmente descoberto e corrigido e o segundo na função de partição Rotacional 3D ($Q_{rot} - 3D$), que deu mais trabalho para solucionar. A tabela 3.1 compara os valores das funções de partição para os reagentes e produtos, obtidos via APUAMA e o KistheIP (CANNEAUX et al., 2014). Na tabela 3.1 não foram incluídos os dados referentes as estruturas de transição, somente por uma questão de simplificação.

Ao analisar a Tabela 3.1, observa-se que, na função de partição translacional tem uma diferença média de 1.03%, a de vibração de $4.75 \times 10^{-3}\%$, a eletrônica não apresenta diferença alguma, ao passo que na de rotação a diferença é bem grande. Para os átomos, não existe rotação, logo é a unidade, para as moléculas diatômicas, a diferença é de $5.04 \times 10^{-2}\%$, porém ao analisar as moléculas poliatômicas, essa diferença pode ser bem grande. No caso do CH_3OH essa diferença é de $\sim 4\%$ e para o CH_4 é de $\sim 8\%$, para o CH_3O o APUAMA retorna um valor $\sim 50\%$ acima que o KistheIP, o mesmo acontece para o CH_3Br . Para as demais espécies esses erros são bem maiores.

Esse processo de validação cruzada permitiu observar que o erro associado ao valor da função de partição de rotação não linear, encontrava-se no valor σ_e , simetria externa

esp	APUAMA				KisthelP			
	Q_{trans}	Q_{vib}	Q_{rot}	Q_{elec}	Q_{trans}	Q_{vib}	Q_{rot}	Q_{elec}
CH ₃ OH	7.20E+06	1.28	3292.61	1.00	7.12E+06	1.28	3158.08	1.00
H	4.02E+04	1.00	1.00	2.00	3.98E+04	1.00	1.00	2.00
F	3.29E+06	1.00	1.00	2.00	3.25E+06	1.00	1.00	2.00
Cl	8.21E+06	1.00	1.00	2.00	8.13E+06	1.00	1.00	2.00
Br	2.78E+07	1.00	1.00	2.00	2.76E+07	1.00	1.00	2.00
H ₂	1.14E+05	1.00	1.71	1.00	1.12E+05	1.00	1.72	1.00
HF	3.55E+06	1.00	9.95	1.00	3.52E+06	1.00	9.96	1.00
HCl	8.57E+06	1.00	19.79	1.00	8.48E+06	1.00	19.80	1.00
HBr	2.84E+07	1.00	24.78	1.00	2.81E+07	1.00	24.79	1.00
CH ₃ O	6.86E+06	1.05	3722.24	2.00	6.79E+06	1.05	2483.17	2.00
H ₂ O	3.0E+06	1.00	477490.39	1.00	3.00E+06	1.00	43.55	1.00
HOF	8.58E+06	1.01	61288.29	1.00	8.49E+06	1.01	1357.53	1.00
HOCl	1.5E+07	1.04	11243.76	1.00	1.47E+07	1.04	2466.16	1.00
HOBr	3.73E+07	1.06	25897.31	1.00	3.69E+07	1.06	3507.17	1.00
CH ₃	2.31E+06	1.10	328491.89	2.00	2.29E+06	1.10	253.28	2.00
CH ₄	2.55E+06	1.01	133.79	1.00	2.52E+06	1.01	145.54	1.00
CH ₃ F	7.88E+06	1.01	30593.76	1.00	7.80E+06	1.01	2719.53	1.00
CH ₃ Cl	1.40E+07	1.05	15660.63	1.00	1.39E+07	1.05	5312.90	1.00
CH ₃ Br	3.62E+07	1.09	11230.99	1.00	3.58E+07	1.09	7403.91	1.00
OH	2.78E+06	1.00	11.08	2.00	2.76E+06	1.00	11.08	2.00

Tabela 3.1 - Valores das funções de partição translacional, Q_{trans} , vibracional, Q_{vib} , rotacional, Q_{rot} e eletrônica, Q_{elec} , obtidas pelo APUMA e KisthelP na temperatura de 298 K

da molécula, que estava sendo coletada erroneamente, pois a coleta do momento de inércia foi conferido e estava correto, depois são contantes, como a de Planck e a de Boltzmann e a temperatura. Espera-se que com a correção da leitura da simetria externa esse problema seja solucionado, com isso os código APUAMA e KisthelP retornem os mesmo valores e a taxa de reação fique correta.

4 CONCLUSÕES

Em resumo, as otimizações implementadas no código em Python e as melhorias realizadas nas leituras dos documentos apresentaram resultados satisfatórios e alinhados com as referências estabelecidas. A precisão na extração dos dados a partir dos arquivos foi notável, assegurando a exatidão necessária para os cálculos subsequentes, como as taxas de reação e as correções de tunelamento.

A nova interface desenvolvida permitiu uma visualização clara e intuitiva dos dados, facilitando tanto a extração quanto a análise dos parâmetros obtidos, incluindo geometrias, energias, frequências, entre outros. Comparando com a versão anterior do código, podemos afirmar que os objetivos estabelecidos foram amplamente alcançados. Contudo, foi identificada uma divergência nos resultados referentes à função de partição de rotação, atribuída à coleta incorreta da simetria externa, o que resultou em valores discrepantes.

Em relação à continuidade deste trabalho, propõe-se que as futuras iterações do código se concentrem na correção e otimização dos cálculos relacionados à função de partição. A resolução desse problema é essencial para eliminar as discrepâncias observadas nos resultados atuais. Além disso, planeja-se o desenvolvimento de uma interface de dashboard baseada na web, dispensando a necessidade de instalação de softwares adicionais, o que deverá proporcionar uma experiência mais acessível e integrada aos usuários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARNOLD, K.; GOSLING, J.; HOLMES, D. **The Java programming language**. [S.l.]: Addison Wesley Professional, 2005. 12
- BARRETO ALESSANDRA F. A. VILELA, R. G. P. R. P. Theoretical study of the reactions $\text{bf}_3 + \text{bx}$, where $x = \text{h}$ or n . **Wiley InterScience**, v. 103, p. 685–694, 2004. 5
- BARRETO, P. R. Termodinâmica de gases a altas temperaturas e misturas quimicamente reagentes. 2002. 1, 3
- CANNEAUX, F. B. S.; HÉNON, E. "**KiStheLP: a program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results**". 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.23470>>. 13
- CANNEAUX, S.; BOHR, F.; HÉNON, E. Kisthelp: a program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results. **J. Comp. Chem.**, v. 35, p. 82, 2014. 2, 12, 15
- ECKART, C. The penetration of a potential barrier by electrons. **Phys. Rev**, v. 35, p. 1303–1309, 1930. 8
- EUCLIDES, H.; BARRETO, P. P. Apuama. **J Mol Model**, v. 23, p. –, 2017. 1
- EVANS, M. G.; POLANYI, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. **Transactions of the Faraday Society**, v. 31, p. 875, 1935. 1
- EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **J. Phys. Chem**, v. 3, p. 107–115, 1935. 1
- FRISCH, M. J.; AL et. **Gaussian 09, Revision A.02-SMP**. 2016. Disponível em: <<https://gaussian.com/citation/>>. 1, 3, 4, 11
- HARRIS, C. R.; MILLMAN, K. J.; WALT, S. J. van der; GOMMERS, R.; VIRTANEN, P.; COURNAPEAU, D.; WIESER, E.; TAYLOR, J.; BERG, S.; SMITH, N. J.; KERN, R.; PICUS, M.; HOYER, S.; KERKWIJK, M. H. van; BRETT, M.; HALDANE, A.; RÍO, J. Fernández del; WIEBE, M.; PETERSON, P.; GÉRARD-MARCHANT, P.; SHEPPARD, K.; REDDY, T.; WECKESSER, W.; ABBASI, H.; GOHLKE, C.; OLIPHANT, T. E. Array programming with NumPy. **Nature**, v. 585, p. 357–362, 2020. 3

MEURER, A.; SMITH, C. P.; PAPROCKI, M.; ČERTÍK, O.; KIRPICHEV, S. B.;
ROCKLIN, M.; KUMAR, A.; IVANOV, S.; MOORE, J. K.; SINGH, S. et al.
SymPy: symbolic computing in python. **PeerJ Computer Science**, PeerJ Inc.,
v. 3, p. e103, 2017. 9

PARDO L.; BANFELDER, J. R. O. R. **J Am Chem Soc**, v. 114, p. 2382, 1992. 8

ROSSUM, G. V. **The Python Library Reference**, release 3.8.2. [S.l.]: Python
Software Foundation, 2020. 3

TRUONG T. N.; TRUHLAR, D. G. **J Chem Phys**, v. 93, p. 1761, 1990. 8

WIGNER, E. On the quantum correction for thermodynamic equilibrium.
PHYSICAL REVIEW, v. 40, p. 749–759, 1932. 5

APÊNDICE – FIGURAS