

UFRRJ
INSTITUTO QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE

**INVESTIGAÇÕES COMPUTACIONAIS DO POLIMORFISMO DA
GLICINA EM MEIO INTERESTELAR: EQUILÍBRIO DE FASES E
REAÇÕES EM SUPERFÍCIES**

Neubi Francisco Xavier Junior

2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**INVESTIGAÇÕES COMPUTACIONAIS DO POLIMORFISMO DA
GLICINA EM MEIO INTERESTELAR: EQUILÍBRIO DE FASES E
REAÇÕES EM SUPERFÍCIES**

NEUBI FRANCISCO XAVIER JUNIOR

Sob a orientação do Professor
Glauco Favilla Bauerfeldt

e Coorientação do Professor
Antônio Marques da Silva Junior

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química

Seropédica, RJ

Março de 2022

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

X3i Xavier Junior, Neubi Francisco, 1990-
Investigações Computacionais do Polimorfismo da
Glicina em Meio Interestelar: Equilíbrio de Fases e
Reações em Superfícies / Neubi Francisco Xavier Junior.
- Seropédica, 2022.
113 f.: il.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.

1. Polimorfismo. 2. Glicina. 3. Teoria do
Funcional de Densidade. 4. Cálculos teóricos. 5.
Reações em superfícies. I. Favilla Bauerfeldt, Glauco,
1974-, orient. II Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Química III.
Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

NEUBI FRANCISCO XAVIER JUNIOR

Tese submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química,
no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

TESE APROVADA EM 24/03/2022

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Glauco Favilla Bauerfeldt
(Dr.) UFRRJ (Orientador-Presidente)

Carlos Mauricio Rabello de Sant'Anna
(Dr.) UFRRJ

Alexandre Amaral Leitão
(Dr.) UFJF

Ricardo Rodrigues de Oliveira Júnior
(Dr.) UFRJ

Ivan Guilhon Mitozo Rocha
(Dr.) ITA



Emitido em 2022

TERMO Nº 310/2022 - PPGQ (12.28.01.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 25/03/2022 17:56)
CARLOS MAURICIO RABELLO DE SANT ANNA
COORDENADOR CURS/POS-GRADUACAO - TITULAR
PPGQ (12.28.01.00.00.60)
Matrícula: 1220404

(Assinado digitalmente em 25/03/2022 17:37)
GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQF (11.39.00.25)
Matrícula: 1716351

(Assinado digitalmente em 25/03/2022 16:37)
IVAN GUILHON MITOSO ROCHA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 040.009.623-45

(Assinado digitalmente em 25/03/2022 21:06)
ALEXANDRE AMARAL LEITÃO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 028.178.687-90

(Assinado digitalmente em 28/03/2022 08:55)
RICARDO RODRIGUES DE OLIVEIRA JUNIOR
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 124.832.937-60

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número:
310, ano: **2022**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **25/03/2022** e o código de verificação: **a95bc0ea73**

AGRADECIMENTOS

Devo abrir os agradecimentos, direcionando-os ao meu alicerce: meu pai Neubi e minha mãe Sueli. Estiveram presentes em todo os momentos da minha vida e aceitaram todas as minhas decisões, mesmo quando elas não eram as mais adequadas. Sei que sentem orgulho do caminho que estou trilhando.

De maneira nenhuma menos importantes, agradeço à Natália e Gael, minha parceira de vida e meu filho amado. Estiveram juntos comigo em todas as etapas da minha jornada, sendo minhas principais motivações de seguir em frente. Por causa deles, consegui encontrar o caminho que me faz feliz. Espero poder fazê-los tão felizes quanto eles me fazem, por toda minha vida.

Agradeço aos grandes amigos que fiz durante minha jornada acadêmica e seguem trilhando o mesmo caminho: Tati e Vini. Sei o quanto amadureci nesse tempo e sei que muito se deve ao convívio com eles. Mesmo durante todo o tempo remoto, no momento mais difícil da nossa geração.

Várias pessoas importantes passaram pela minha vida durante todos esses anos fazendo parte do Laboratório de Cinética Química. É impossível citar todos, mas sempre irei me lembrar do Arnaldo e do Vic. Ambos descobriram seus caminhos em outros lugares, mas tive o prazer de tê-los por perto em parte da minha jornada.

Agradeço a paciência do meu coorientador, Professor Antônio Marques. Aceitou o desafio de seguir comigo no meu doutorado e contribuir com o caminho que trilhei. Ressalto sua integridade, uma qualidade muito esquecida nos tempos atuais.

Não consigo expressar em palavras o quanto eu sou grato ao Professor Glauco Bauerfeldt, meu orientador e amigo. Não só me acolheu no momento mais difícil que eu passei como mudou minha vida em diversos aspectos. Essa tese de doutorado e todas as outras conquistas que tive nesses últimos anos foi porque me inspirei nele profissionalmente, pessoalmente e intelectualmente. Esse parágrafo é pouco para descrever o tamanho da minha admiração por ele.

Obrigado meu Deus, por me possibilitar trilhar esse caminho. Se eu fosse capaz de mudar algo, eu não mudaria nada.

Agradeço ao suporte financeiro dado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço ao acesso aos recursos computacional do Laboratório Nacional de Computação Científica mediante os projetos SDUMONT2019-CHAMADA1/paper 194777 (2019-2021) e SDUMONT-CHAMADAS/paper 220119 (em andamento).

RESUMO

XAVIER JUNIOR, Neubi Francisco. **Investigações Computacionais do Polimorfismo da Glicina em Meio Interestelar: Equilíbrio de Fases e Reações em Superfícies**. 2022. 101p Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

Glicina, o aminoácido mais simples, já foi detectada em amostras de meteoritos e cometas. A compreensão acerca de sua presença, apenas em fase sólida, no meio interestelar (ISM) é, entretanto, limitada pela falta de estudos acerca de sua reatividade neste ambiente. Desta forma, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de investigar, através de métodos computacionais, o equilíbrio termodinâmico dos polimorfos α -, β - e γ -glicina, e sua reatividade na interface sólido-gás, em condições análogas às encontradas no meio interestelar. Cálculos foram conduzidos em nível PBE-D3 e adotando um pseudopotencial Ultrasoft de Vanderbilt para o tratamento dos elétrons das camadas internas. Valores de energia cinética de corte foram testados e convergidos para 80 Ry. Uma amostragem de pontos k da rede recíproca de $4 \times 2 \times 4$, $4 \times 3 \times 4$ e $3 \times 3 \times 4$ foi assumida para α -, β - e γ -glicina, respectivamente. As propriedades vibracionais foram obtidas através de cálculos de densidade de estado de fônons (PHDOS) e adotando a aproximação quase-harmônica para a obtenção das propriedades termodinâmicas para a fase sólida. Os valores de entropia calculados foram ligeiramente menores do que os experimentais, com desvios absolutos de 5,27, 0,13 e 5,42 e $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, para α -, β - e γ -glicina, respectivamente, a 298,15 K. Foi obtida a diferença $S_\alpha - S_\gamma$ igual a $0,44 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, em bom acordo com o dado experimental, $0,35 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, a 298,15 K. Valores de energia livre de Gibbs foram obtidos na faixa entre 50 a 500 K e pressão de 1 bar, sendo possível observar o correto ordenamento de estabilidade entre as fases cristalinas: $\gamma > \alpha > \beta$. A transição $\gamma \rightarrow \alpha$ foi observada em 442,55 K, em excelente acordo com o valor experimental de 440 K. Propriedades de sublimação foram investigadas levando em consideração a transformação da forma zwitteriônica, presente na fase cristalina, até a forma não iônica, mais estável em fase gasosa. Valores de temperatura de sublimação foram estimados a partir da equação de Clausius-Clapeyron, obtendo um desvio absoluto máximo de -5.31 K para a α -glicina, na faixa de pressão entre 0,1 e 1 Pa, em comparação com valores experimentais. Reações de decomposição de glicina formando CO_2 e CH_3NH_2 , em uma superfície de (010) de α -glicina, foram investigadas. Para tal, uma expansão 3×3 da superfície contendo 4 camadas de glicina foi considerada. Uma amostragem de pontos k de $2 \times 2 \times 1$ foi adotada. A reação de descarboxilação procedeu através de 4 etapas, cujas barreiras foram de 30,01, 39,63, 112,10 e 108,83 kJ mol^{-1} , respectivamente. Em comparação com as reações em fase gasosa, as reações em superfície tiveram uma diminuição da barreira de descarboxilação por aproximadamente 200 kJ mol^{-1} , enquanto a de formação de glicina mostra uma barreira até 100 kJ mol^{-1} menor. Através do bom acordo obtido nas investigações computacionais, é possível concluir que o modelo da reatividade sólido-sólido e sólido-gás da glicina, proposto nesse trabalho, pode ser adotado para futuras investigações da reatividade de aminoácidos no ISM.

Palavras Chaves: Polimorfismo, Glicina, Teoria do Funcional de Densidade

ABSTRACT

XAVIER JUNIOR, Neubi Francisco. **Investigações Computacionais do Polimorfismo da Glicina em Meio Interestelar: Equilíbrio de Fases e Reações em Superfícies**. 2022. 101p Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

Glycine, the simplest amino acid, has already been detected in meteoritic and cometary samples. The understanding of its existence in the solid state, in the interstellar medium (ISM) is limited, due the lack of studies concerning its reactivity in this environment. Therefore, this work was developed aiming to investigate, by means of computational methodologies, the thermodynamic equilibrium of the α -, β - and γ -glycine polymorphs and their reactivity in the solid-gas interface, in ISM analogous conditions. Computational methodologies were performed at the PBE-D3 level and adopting the Vanderbilt Ultrasoft pseudopotentials for the inner electrons. Kinetic cutoff energy values were tested and converged to 80 Ry. A k-points mesh of $4 \times 2 \times 4$, $4 \times 3 \times 4$ e $3 \times 3 \times 4$ were assumed for the α -, β - and γ -glycine, respectively. Vibrational properties were obtained by means of phonons density of state (PHDOS) calculations and adopting the quasi-harmonic approximation for the estimation of solid-state thermodynamic properties. Calculated entropy values were slightly lower than experimental findings, with absolute deviations of 5.27, 0.13 and 5.42 J mol⁻¹ K⁻¹, for the α -, β - and γ -glycine, respectively, at 298.15 K. The obtained S_{α} - S_{γ} difference value was of 0.44 J mol⁻¹K⁻¹, in good agreement with the experimental value of 0.35 J mol⁻¹ K⁻¹, at 298.15 K. Gibbs free energy values were obtained in the range between 50 K and 500 K and at ambient pressure, being possible to suggest the correct stability order among the crystalline phase: $\alpha > \beta$. The $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transition was suggested at 442.55 K, in excellent agreement with the experimental value of 440 K. Sublimation properties were investigated considering the gas-phase transformations between the zwitterionic glycine, present in the crystalline phase and the gas-phase most stable conformer. Sublimation temperature values were estimated by means of the Clausius-Clapeyron equation, with a maximum deviation of -5.31 K for the α -glycine, in the pressure range between 0.1 and 1 Pa, in comparison with experimental findings. Glycine decomposition reactions, forming CO₂ and CH₃NH₂, on a (010) α -glycine surface, were investigated. For this reason, a 3×3 expansion containing 4 glycine layers was considered. A k-point sample of $2 \times 2 \times 1$ was adopted. Decarboxylation reaction proceeded through a 4 steps mechanism, with barrier heights of 30.01, 112.10 and 108.83 kJ mol⁻¹, respectively. Decarboxylation reactions on a α -glycine surface showed a decrease in the barrier height of 200 kJ mol⁻¹ with respect to the gas phase reaction, whereas the glycine formation reactions showed barrier height value of roughly 100 kJ mol⁻¹ lower. Therefore, the good agreement between computational investigations, reported here, and experimental findings, it is possible to suggest that the solid-solid and solid-gas reactivity model of glycine, proposed here, can be adopted for future investigations of the reactivity of amino acids in the ISM.

Keywords: Polymorphism, Glycine, Density Functional Theory

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$, em ano) da glicina em diferentes ambientes astronômicos.....	8
Tabela 2. Parâmetros de rede experimentais, rede de Bravais, grupo de pontos e temperatura de determinação para α , β e γ -glicina.....	21
Tabela 3. Parâmetros de rede e volume para a-, b- e g-glicina. Os desvios absolutos em relação às referências experimentais (Δ) estão sendo reportados comparação.	38
Tabela 4. Valores de energia de rede calculados (E_{latt}), obtidos através de cálculos periódicos em nível PBE-D3/USPP e propriedades de coesão: energia de transferência de próton (ΔE_{pt}) e energia conformacional (ΔE_{conf}), obtidas através de cálculos <i>single-point</i> em nível CCSD(T)/CBS, em geometria obtidas através de cálculos periódicos em nível PBE-D3/USPP.....	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da molécula de glicina. Átomos de oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio estão representados pelas cores vermelha, azul, cinza e branca, respectivamente.	2
Figura 2. Mecanismo de formação de glicina a partir do formaldeído, através da síntese de Strecker. Fonte: (ZAMIRRI et al., 2019).....	6
Figura 3. Ilustração dos polimorfos de glicina.	11
Figura 4. Esquema com as transformações polimórficas, sublimação e recristalização dos polimorfos α -, β - e γ -glicina. Fonte: (LIU et al., 2008).	13
Figura 5. Representação da função de onda original (Ψ) e pseudopotenciais do tipo <i>norm-conserving</i> (Ψ_{nc}) e <i>ultrasoft</i> (Ψ_{us}). Fonte: (PROVOST, 2019).	23
Figura 6. Esquema contendo o detalhamento da aplicação da metodologia quase-harmônica para o cálculo das propriedades vibracionais.	26
Figura 7. Variação da energia livre de Helmholtz vibracional para o dióxido de carbono em função do volume, onde um ajuste linear e através de um polinômio de segundo e quarto grau foi realizado para a curva. A seta aponta para a geometria de equilíbrio. Fonte: (OTERO-DE-LA-ROZA; JOHNSON, 2012)	26
Figura 8. Comparação entre os dados de energia eletrônica, obtidos através de cálculos de relaxação e <i>single-points</i> das células unitárias experimentais, em relação ao volume. Resultados foram obtidos para (a) α -glicina, (b) β -glicina e (c) γ -glicina.	28
Figura 9. Esquema das transformações ocorrendo na formação da rede cristalina da glicina e seus termos energéticos correspondentes.....	32
Figura 10. Representação dos confôrmeros em fase gasosa da glicina neutra.	32
Figura 11. Representação do ciclo termodinâmica da sublimação da glicina em respeito à função de estado entalpia.....	33
Figura 12. (a) Representação do empilhamento das bicamadas ao longo do plano (010), para a α -glicina; (b) representação de um corte ao longo do plano (100), para a α -glicina; (c) representação de um corte ao longo do plano (110), para a α -glicina.	36
Figura 13. Representação da expansão (3x3) do <i>slab</i> de α -glicina (010) vista ao longo do (a) eixo <i>b</i> e ao longo do (b) eixo <i>c</i>	37
Figura 14. Contribuições atômicas e dos orbitais para a densidade de estados da a-, b- e g-glicina, calculadas em nível PBE-D3/USPP.	40
Figura 15. Estrutura de bandas para a região mais próxima do <i>gap</i> de bandas e a densidade de estados parcial atômica e de orbitais para a α -, β - e γ -glicina. Resultados foram obtidos através de cálculos em nível PBE-D3/USPP.....	41
Figura 16. (a) Valores de entropia calculados para os polimorfos α -, β - e γ -glicina e (b-d) comparações realizadas com valores experimentais de α -, β - e γ -glicina, respectivamente.	43
Figura 17. Energia livre de Gibbs em função da temperatura, na pressão de 1 bar, para os três polimorfos de glicina estudados aqui. Valores de energia estão reportados em referência ao maior valor de energia livre da fase menos estável obtida. Valores de ΔG foram obtidos através da (a) aproximação harmônica; aproximação quase-harmônica através de minimizações feitas na equação de (b) Murnaghan, (c) Birch-Murnaghan e (d) Vinet.	44
Figura 18. Resultados de pressão x volume para a α -glicina, obtidos através da EOS de Murnaghan (M), Birch-Murnaghan (BM) e Vinet. Os pontos quadrados roxos são os valores experimentais obtidos de Shinzaki et al. (2018).	45
Figura 19. Resultados de pressão x volume para a (a) β -glicina e (b) γ -glicina, obtidos através da EOS de Murnaghan (M), Birch-Murnaghan (BM) e Vinet.....	45

Figura 20. Valores calculados da capacidade calorífica isobárica de acordo com a aproximação quase-harmônica. Dados experimentais estão sendo reportados para comparação para (a) α -, (b) β - e (c) γ -glicina.	47
Figura 21. Valores calculados de $G_\alpha - G_\gamma$ na faixa de pressão entre 0,1 e 1 GPa em uma temperatura fixa de 25, 100, 200, 300, 400 e 500 K.	48
Figura 22. Erro relativo entre as frequências vibracionais experimentais (SHI; WANG, 2005) e calculadas em nível PBE-D3/USPP para a α -glicina.	52
Figura 23. Curvas de energia livre de sublimação para os polimorfos de glicina, a 1 Pa. Pontos representando o cruzamento das curvas de energia livre de Gibbs ($\Delta G_{sub} = 0$) estão sendo representados por um quadrado, círculo e triângulo para a α -, β - e γ -glicina, respectivamente.	53
Figura 24. (a) Valores de temperatura de sublimação, calculados para α -, β - e γ -glicina, na faixa de pressão entre 0,1 e 1 Pa. (b) Valores calculados e experimentais de P_{sub} para a α -glicina.	54
Figura 25. (a) Valores calculados de entropia para a α -glicina. (b) Contribuições térmicas para a entalpia para a α -glicina. (c) Capacidade calorífica isobárica para α -glicina. A legenda “0,974808” indica que o fator de escala de mesma magnitude foi aplicado nas frequências vibracionais intramoleculares. Os dados experimentais foram extraídos do trabalho de Drebuschak et al. (2003).	56
Figura 26. (a) Valores calculados de entropia para o confômero 011 da glicina em fase gasosa. (b) Valores calculados das contribuições térmicas para a entalpia para o confômero 011 da glicina em fase gasosa. (c) Valores calculados pressão e temperatura de sublimação em um gráfico $\ln(P_{sub}) \times 1/T$. A legenda 0,992 indica que um fator de escala de mesma magnitude foi aplicado nas frequências vibracionais em fase gasosa.	57
Figura 27. Valores calculados de pressão e temperatura de sublimação para a α -glicina. Os termos energéticos relacionados a transferência de próton e mudança conformacional foram calculados em níveis CCSD(T)/6-311++G(2d,2p) (triângulo azul) e CCSD(T)/CBS (triângulo vermelho). Dados experimentais foram obtidos do trabalho de de Kruid, Voogd e Offringa (1979).	58
Figura 28. Valores calculados de pressão e temperatura de sublimação para a α -glicina, apresentados em um gráfico $\ln(P_{sub}) \times 1/T$. Dados experimentais de de Kruif, Voogd e Offringa (1979) e Svec e Clyde (1965) estão sendo apresentados para motivo de comparação. A legenda (I) indica que um fator de escala está sendo considerado nas fases cristalina e vapor. A legenda (II) indica que nenhum fator de escala está sendo considerado.	58
Figura 29. Valores de pressão de sublimação calculados e experimentais para a α -glicina, apresentadas no gráfico $\ln(P_{sub}) \times 1/T$. Incertezas obtidas no modelo computacional, propostas aqui, estão apresentadas nas barras de erros.	60
Figura 30. Estruturas otimizadas da adsorção de glicina em uma superfície de α -glicina (010).	61
Figura 31. Caminho de reação global de decomposição unimolecular da glicina, em uma superfície de α -glicina (010). Todas os valores de energia dos pontos estacionários estão sendo reportadas em kJ mol^{-1}	63
Figura 32. Estrutura otimizada de CO_2 e CH_3NH_2 , adsorvidos em superfície de α -glicina (010), vista ao longo do eixo b.	64
Figura 33. Perfil de reação mostrando as etapas da reação de descarboxilação da glicina em superfície (linha preta sólida) e em fase gasosa (linha vermelha tracejada).	65

LISTA DE ABREVIACOES E SIMBOLOS

UV	Ultra-violeta;
ISM	Meio interestelar (do inglês: <i>Interstellar medium</i>)
HPLC	Cromatografia líquida de alta-performance (do inglês: <i>High performance liquid chromatography</i>)
NEXAFS	Espectroscopia por absorção de raios-X estendidos (do inglês: <i>Near-edge X-ray absorption spectroscopy</i>)
COM	Moléculas orgânicas complexas (do inglês: <i>Complex organic molecules</i>)
LEIS	Espectroscopia de espalhamento de íons de baixa energia (do inglês: <i>Low-energy ion scattering spectroscopy</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (do inglês: <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
XRD	Difração de raios-X (do inglês: <i>X-ray diffraction</i>)
DFT	Teoria do funcional de densidade (do inglês: <i>Density functional theory</i>)
PBC	Condições periódicas de contorno (do inglês: <i>Periodic boundary conditions</i>)
PHDOS	Densidade de estados de fons (do inglês: <i>Phonons Density of State</i>)
DFPT	Teoria da perturbação do funcional de densidade (do inglês: <i>Density functional perturbation theory</i>)
GGA	Aproximação do gradiente generalizado (do inglês: <i>Generalized gradient approximation</i>)
EOS	Equação de estado (do inglês: <i>Equation of state</i>)
QHA	Aproximação quase-harmônica (do inglês: <i>Quasi-harmonic approximation</i>)
CI-NEB	do inglês: <i>Climbing image nudged elastic band</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	Investigações Experimentais da Reatividade da Glicina no ISM.....	5
3.2	Polimorfismo e Equilíbrio Sólido-Gás da Glicina.....	10
3.2.1	Evidências experimentais do equilíbrio de fases da glicina.....	10
3.2.2	Modelos computacionais para a predição do equilíbrio de fases dos polimorfos α -, β - e γ -glicina.....	13
3.3	Modelos Computacionais da Reatividade da Glicina em Gelos Astroquímicos .	16
4	METODOLOGIA.....	21
4.1	Teoria da Matéria Condensada	21
4.2	Aproximação Quase-harmônica Para Determinação das Propriedades Termodinâmicas dos Cristais.....	25
4.2.1	Detalhes computacionais	30
4.3	Determinação das Propriedades de Coesão e Sublimação	31
4.4	Modelos de Reações em Superfície de α -Glicina	35
5	RESULTADOS	38
5.1	Propriedades Estruturais e Teoria de Bandas	38
5.2	Propriedades Termodinâmicas dos Polimorfos α -, β - e γ -Glicina	42
5.3	Energia de Coesão	48
5.4	Propriedades de sublimação	51
5.5	Análise dos Erros e Incertezas da Metodologia Computacional Aplicada ao Equilíbrio Sólido-Vapor da Glicina.....	55
5.6	Reação de descarboxilação em superfície de α -glicina.....	60
6	CONCLUSÕES.....	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
	ANEXOS.....	80

1 INTRODUÇÃO

Na última década, houve um aumento na taxa de detecção de novas moléculas no meio interestelar (ISM – *interstellar medium*), chegando a mais de 200 espécies identificadas (MCGUIRE, 2018). Aproximadamente um terço desses compostos são chamadas de “moléculas orgânicas complexas” (COMs - *Complex organic molecules*), que são espécies contendo seis ou mais átomos (entre esses: carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio), consistindo em aldeídos (HCOR), cetonas (RCOR'), ácidos carboxílicos (RCOOH), ésteres (RCOOR'), amidas (RCONH₂) e nitrilas (RCN), onde R e R' são grupos alquila e arila (ABPLANALP; KAISER, 2019; HERBST, 2017; MCGUIRE, 2018). A grande quantidade de moléculas orgânicas descobertas em nuvens moleculares (TIELENS, 2013), que são regiões onde estrelas e planetas podem ser formados, sugerem que corpos interestelares podem ter depositado matéria na Terra, em era prebiótica, podendo ter contribuído para a evolução química e para a vida no planeta (HERBST, 2017; LARGO et al., 2010; MCGUIRE, 2018).

De fato, é esperado que a taxa de incidência de COMs de origem extraterrestre, na Terra Primitiva, seja de 1×10^{11} kg ano⁻¹ (EHRENFREUND et al., 2002; SUZUKI et al., 2018), podendo superar a taxa de formação de moléculas orgânicas complexas formadas em atmosfera prebiótica em até três ordens de magnitude (CHYBA; SAGAN, 1992). Portanto, a matéria orgânica oriunda de fora da Terra pode ter um papel crucial na química prebiótica. Particularmente, a formação de biomoléculas no ISM é investigada, com a expectativa de elucidar questões sobre a origem da vida. Nesse aspecto, é esperado que a formação de aminoácidos e nucleobases possam preceder a síntese de sistemas mais complexos no espaço (ENDRES et al., 2016; HERBST; VAN DISHOECK, 2009). A busca por moléculas fundamentais, como aminoácidos e outras moléculas orgânicas relevantes, pode contribuir para a busca de evidências de vida primitiva no sistema solar ou outras formas de vida extraterrestre (WOON, 2002).

Investigações acerca da presença de aminoácidos no ISM são motivadas através da detecção destes em amostras de meteoritos (KVENVOLDEN et al., 1970) e cometas (ELSILA; GLAVIN; DWORKIN, 2009). Glicina (NH₂CH₂COOH, Figura 1) é o aminoácido mais simples e tem sido alvo de pesquisa experimental (BERNSTEIN et al., 2002a; IOPPOLO et al., 2021; KRASNOKUTSKI; JÄGER; HENNING, 2020; MUÑOZ CARO et al., 2002) e teórica (LARGO et al., 2010; NHLABATSI; BHASI; SITHA, 2016; WOON, 2002) visando esclarecer seus possíveis caminhos de formação. Estes trabalhos sugerem que glicina seja formada preferencialmente em superfícies de poeira cósmica, que são materiais refratários, ejetados por estrelas, e que se aglomeram em regiões densas e de baixas temperaturas no meio interestelar. A detecção de glicina, em fase gasosa, no ISM ainda não foi confirmada (KUAN et al., 2003; SNYDER et al., 2005).

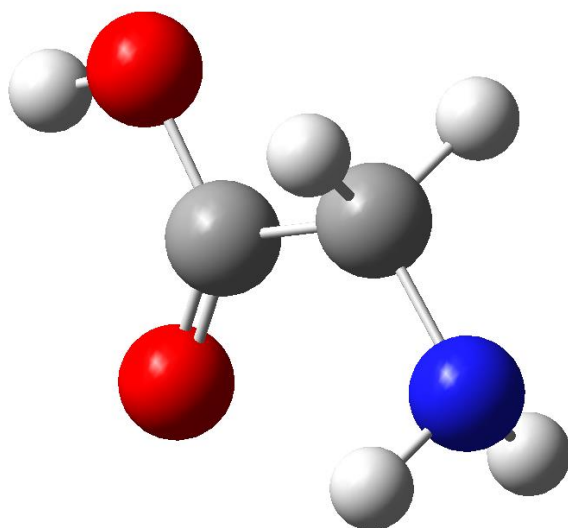


Figura 1. Representação da molécula de glicina. Átomos de oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio estão representados pelas cores vermelha, azul, cinza e branca, respectivamente.

Modelos teóricos sugerem que a química da glicina no ISM seja regida por mecanismos de interface sólido-gás (GARROD, 2013; SUZUKI et al., 2018). Considerando as temperaturas baixas de nuvens moleculares, foram propostos mecanismos de formação de glicina em fase sólida, considerando somente reações sem barreiras e exotérmicas em superfície de gelos de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}:\text{CO}:\text{NH}_3$ (IOPPOLO et al., 2021; KRASNOKUTSKI; JÄGER; HENNING, 2020). Trabalhos experimentais recentes mostraram que, embora NH_3 não reaja com CO nas baixas temperaturas do ISM (10 K), a sucessiva adição de átomos de carbono é viável nesse ambiente, formando oligômeros de glicina (KRASNOKUTSKI et al., 2022). Glicina já foi detectada em fase gasosa na coma do cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko, por observações realizadas pelo telescópio ROSINA (*Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis*) (ALTWEGG et al., 2016). A formação de glicina foi investigada em gelos interestelares, quando submetidos a impactos de raios cósmicos e radiação UV (ultra-violeta). Foi possível observar que estes fenômenos podem induzir a produção deste aminoácido em superfície, além de radicais em fase gasosa (BERNSTEIN et al., 2002a; MUÑOZ CARO et al., 2002).

Um grau de complexidade maior é adicionado ao considerar as evidências que aminoácidos possuem baixa fotoestabilidade e podem ser rapidamente destruídos considerando a radiação UV presente no sistema solar (EHRENFREUND; CHARNLEY, 2000). Assim, a formação de aminoácidos se torna competitiva com sua destruição em gelos interestelares e a elucidação do mecanismo cinético se torna necessária para o melhor entendimento (LEE et al., 2009). Logo, metodologias computacionais são aplicadas para propor e avaliar a viabilidade de caminhos de reação para a formação e destruição de glicina em condições análogas a regiões do ISM (WOON, 2002).

Em trabalho que antecedeu esta tese (Anexo A1), as reações unimoleculares da glicina em fase gasosa foram estudadas, por meio de metodologias computacionais, tendo sido possível propor parâmetros cinéticos considerando ambientes termalizado e não-termalizado (XAVIER; BAPTISTA; BAUERFELDT, 2019). Foi sugerido que os principais produtos formados na reação de decomposição mais favorável da glicina são

metilamina (CH_3NH_2) e CO_2 . O primeiro, já foi detectado no ISM (KAIFU et al., 1974), assim como seu precursor metanimina (CH_2NH) (GODFREY et al., 1993). Posteriormente, uma continuação desse trabalho foi realizada (Anexo A2), de forma a estudar as reações secundárias e consequentes da glicina, partindo da decomposição da metilamina e passando por outros precursores, como CH_2NH_2 e CH_2NH , almejando conectar com espécies simples comuns no ISM, como HCN e CO (DE JESUS et al., 2020). De fato, observações astronômicas sugerem que fontes abundantes de CH_3NH_2 e CH_2NH , como por exemplo, a região de formação de estrelas G10.47+0.03, sejam regiões preferenciais para a detecção de glicina (OHISHI et al., 2019).

Para completar o modelo computacional da reatividade da glicina em ISM, a reatividade em fase sólida e na interface sólido-gás deve ser incluída. Para tal, deve ser considerado que glicina, assim como outros cristais de aminoácidos, demonstra amplo polimorfismo. Neste trabalho, a estabilidade entre as fases sólidas será investigada e um modelo computacional que descreva com precisão o equilíbrio sólido-sólido será apresentado. Partindo dessa investigação, serão apresentadas as reações da glicina catalisadas pela própria superfície. Com o trabalho apresentado nesta tese, será possível inferir sobre a reatividade da glicina no ISM, através de um mecanismo multifásico completo.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram concentrados no estudo de propriedades termodinâmicas e de reatividade da glicina, *bulk* e superfície, visando especificamente:

- Propor um modelo computacional que reproduza a estabilidade dos polimorfos α -, β - e γ -glicina em condições ambientes (298.15 K e 1 bar) e extrapolar para condições de interesse astronômicos;
- Obter as propriedades sólido-gás, como entalpia de sublimação e pressão de sublimação, validando com medidas experimentais;
- Obter os parâmetros cinéticos da decomposição de glicina catalisada por superfícies moleculares, representando as reações em gelos astroquímicos;
- Inferir acerca do comportamento astroquímico da glicina.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentado o estado da arte das investigações acerca das transformações físico-químicas presentes na reatividade da glicina no meio interestelar. A discussão será dividida em: 3.1) Investigações experimentais da reatividade da glicina no ISM; 3.2) Polimorfismo e equilíbrio sólido-gás da glicina e 3.3) Modelos computacionais da reatividade da glicina em gelos astroquímicos.

3.1 Investigações Experimentais da Reatividade da Glicina no ISM

A incidência de radiação UV e raios cósmicos em gelos astroquímicos provocam uma transferência inelástica de energia cinética (KAISER; ROESSLER, 1998), que podem acarretar em excitações eletrônicas das espécies moleculares na superfície do gelo, quebras homolíticas das ligações químicas e formação de espécies radicalares em superfície e fase gasosa (RIMOLA; SODUPE; UGLIENGO, 2012), ou efeitos térmicos com consequente transições em fase sólida e reações em superfície. Estudos laboratoriais (BERNSTEIN et al., 2002b; KAISER; MAITY; JONES, 2015; MEINERT et al., 2016; NUEVO; COOPER; SANDFORD, 2018) e observações astronômicas (GIBB et al., 2000; MEHRINGER et al., 1997) indicam que a incidência de radiação em gelos contendo moléculas de H₂O, NH₃, CH₄, CH₃OH, CO, CO₂, HCN e CH₃CN podem induzir a formação de moléculas orgânicas complexas (COMs), como aminoácidos e açúcares, sugerindo que esses processos possam estar envolvidos na síntese prebiótica de COMs no espaço (OBA et al., 2019).

Bernstein et al. (2002) investigaram o efeito da fotólise por raios UV em análogos de gelos interestelares. Para tal, os autores consideraram a exposição de gelos de H₂O amorfos, contendo CH₃OH, HCN e NH₃, a radiação UV de intensidade típica do ISM (4×10^{18} fótons cm⁻²), e em temperatura e pressão características de nuvens moleculares (15 K e 10⁻⁸ torr, respectivamente). Foi possível observar a predominância de grupos amina através de traços obtidos em uma análise do tempo de retenção no HPLC (do inglês, *high-performance liquid chromatography*). Para isto foi adotado um método de marcação fluorescente, onde diastereoisômeros são formados através de reações de aminas quirais (como alanina e serina) e separados pelo HPLC, gerando pares de picos nos dados de tempo de retenção. Por essa técnica, a formação de glicina é indicada através da formação de um único pico. Glicina foi o aminoácido mais abundante observado, seguida por uma mistura racêmica de alanina e serina. A observação de que N-formil glicina, cicloserina e glicerol foram detectadas no resíduo orgânica antes de ocorrer e hidrólise. Após a hidrólise, as abundâncias dessas moléculas diminuíram, concomitantemente com um aumento do surgimento de glicina e serina. Estes resultados sugerem que estes aminoácidos foram formados através de suas próprias rotas de formação e não obtidas através de degradação de outras macromoléculas (BERNSTEIN et al., 2002b). Através de condições experimentais similares (temperatura de 12 K, pressão de $5,25 \times 10^{-7}$ torr), Muñoz Caro et al. (2002), reportaram a glicina como aminoácido mais abundante formado ao irradiar um análogo de gelo astroquímico contendo H₂O, CH₃OH, NH₃, CO e CO₂ com raios UV de intensidade 4×10^{18} fótons cm⁻² (MUÑOZ CARO et al., 2002).

A principal diferença entre os trabalhos de Bernstein et al. (2002) e Muñoz Caro et al. (2002) se dá na composição do análogo de gelo interestelar adotado em laboratório. Enquanto o primeiro adotou uma mistura de gelo contendo um máximo de 5% de NH₃,

10% de CH₃OH e 5% de HCN, o segundo adotou um análogo de gelo contendo 33% de H₂O e quantidades estequiométricas de CH₃OH, NH₃, CO, CO₂. A presença de HCN e NH₃ no gelo pode sugerir que aminoácidos possam ser formados através de síntese de Strecker, ou seja, uma reação aquosa entre HCN, NH₃ e formaldeído (

Figura 2), não sendo possível afirmar se esta é preferencial em relação às reações radiculares no gelo.

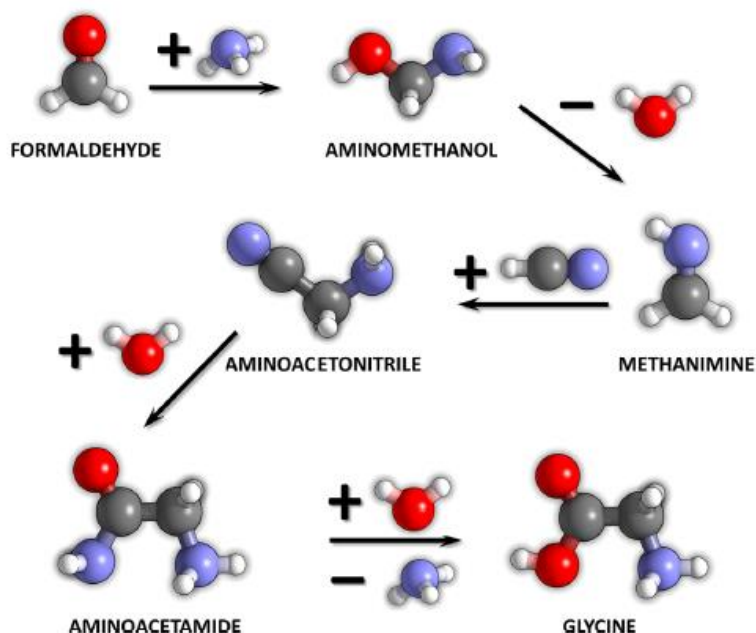


Figura 2. Mecanismo de formação de glicina a partir do formaldeído, através da síntese de Strecker. Fonte: (ZAMIRRI et al., 2019).

Elsilla et al. (2007) adotaram diversas composições de análogos de gelos astroquímicos contendo H₂O, CH₃OH, HCN e NH₃ que foram irradiados por um fluxo UV de 7×10^{18} fótons cm⁻² a uma pressão de 1×10^{-8} torr. Foi adotada uma técnica de identificação dos átomos de determinados componentes, onde ¹²C e ¹⁴N foram substituídos por seus isótopos ¹³C e ¹⁵N. Dessa forma, foi possível concluir que HCN contribuiu com a maior parte do nitrogênio e os carbonos da glicina, com pequenas contribuições de NH₃ e CH₃OH. Glicina ainda foi formada mesmo na ausência de HCN ou NH₃, indicando que não há exclusividade da presença de um desses compostos, o que não corrobora a possibilidade de síntese por meio da reação de Strecker. Porém, a produção de glicina diminuiu em 90% na ausência de HCN, enquanto reduziu somente 20% na ausência de NH₃ (ELSIILA et al., 2007).

Danger et al. (2011) investigaram a possibilidade da síntese de glicina a partir da reação de Strecker, em gelos astroquímicos. A evolução dos produtos formados no aquecimento de 20 K até 350 K de um análogo de gelo interestelar contendo NH₃, CH₂NH e HCN, foi realizada e foi possível observar a formação de α-aminoacetonitrila, obtida da reação entre metanimina e HCN (segunda etapa da síntese de Strecker -

Figura 2). A ausência da detecção da glicina entre os produtos sugere que esta rota de formação não é preferencial em gelos astroquímicos (DANGER et al., 2011), de acordo com o modelo proposto no trabalho de Elsilla et al. (2007). Porém, trabalhos teóricos sugerem a relevância da formação de glicina por mecanismo do tipo Strecker em estudos voltados para a química prebiótica, simulando o experimento de Urey-Miller,

partindo somente de moléculas de HCN e H₂O (DAS; GHULE; VANKA, 2019), reforçado pela recente detecção experimental do intermediário aminometanol (SINGH et al., 2022).

A síntese fotoquímica de glicina ocorre em competição com sua fotodecomposição em gelos astroquímicos (BERNSTEIN et al., 2002b; EHRENFREUND et al., 2001). Logo, a partir de agora serão discutidos os trabalhos que tratam da destruição da glicina no ISM. No trabalho de Ehrenfreund et al. (2001), a taxa de sobrevivência de aminoácidos no ISM foi relacionada com o tempo da fotodecomposição destas moléculas, frente à radiação UV. Todos os aminoácidos foram decompostos após 30 minutos de exposição ao equivalente a 2×10^{18} fótons cm⁻² de fluxo UV, o que é o equivalente a aproximadamente a 1×10^7 anos no interior de uma nuvem molecular, no ISM (ELSILA et al., 2007). Glicina foi completamente fragmentada após 700 segundos, em laboratório, sendo possível observar a formação de CO₂ e HCN na matriz do gelo, conforme evidenciado por picos específicos no espectro IR. Ao extrapolar para ambientes com exposição contínua à radiação UV, como o sistema solar, glicina seria decomposta, em fase gasosa, em poucas horas, dependendo da distância da fonte de UV. Os resultados mostraram que essa baixa fotoestabilidade dos aminoácidos pode ser mitigada, se envolvidos por mantos de gelo grossos o suficiente para não permitir a penetração de raios UV. O tempo de meia-vida para a decomposição da glicina foi estimado através de uma cinética de primeira ordem, sendo possível observar que a presença de mantos de gelo aumentou o tempo de meia-vida em 300 segundos, em laboratório. Vale ressaltar que bandas relativas à formação de metilamina (CH₃NH₂) não foram detectadas no IR, sugerindo a rápida decomposição para metanimina (CH₂NH) e, consecutivamente, HCN (EHRENFREUND et al., 2001).

O balanço cinético de formação e fragmentação da glicina foi investigado no trabalho de Lee et al. (2009). Um análogo de gelo interestelar, contendo metilamina e CO₂ foi irradiado por raios UV de intensidade 1×10^{17} fótons cm⁻², à 56 K e 1×10^{-10} torr, e os produtos adsorvidos em superfície foram analisados *in situ* por técnica de espalhamento de íons de baixa energia (LEIS - *low-energy ion scattering spectroscopy*). Nas condições experimentais, o estado estacionário da formação de glicina foi encontrado em exposições contínuas de raios UV, se mantendo em 2% da concentração inicial de metilamina na superfície, sugerindo assim um balanço positivo de formação de glicina (LEE et al., 2009).

Investigações sobre a relevância do ambiente do gelo na estabilidade da glicina, frente a fenômenos no ISM, foi realizada no trabalho de Pernet et al. (2013). Para tal, os autores consideraram duas amostras de glicina a serem irradiadas por raios-X, de forma a ter uma equivalência à irradiação solar na intensidade de 3×10^{13} fótons cm⁻² s⁻¹, sendo elas, uma amostra de glicina pura e outra considerando uma mistura sólida de 15% de glicina em água, simulando o ambiente de gelo astroquímico. Os experimentos foram conduzidos em 30 K e os produtos gerados foram observados por espectroscopia de absorção de raios X, NEXAFS (do inglês, *near-edge X-ray absorption spectroscopy*). Foi observado que logo nos primeiros segundos de irradiação houve o surgimento de CO₂ e CH₃NH₂, enquanto CO, CH₂NH e HCN foram formados nas reações secundárias. Foi observado que após o equivalente a 3 anos de irradiação solar, a concentração de glicina chegou a 30% do valor inicial. A presença da água na mistura não afetou a decomposição da glicina na mistura, somente alterando a concentração de CO₂ formado que foi maior na solução sólida de água e glicina (PERNET et al., 2013). A formação de dióxido de

carbono pode ser associada com a reação $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$, observada após a irradiação de gelos de H_2O e CO (MATERESE; GERAKINES; HUDSON, 2021)

A destruição de amostras de glicina em fase sólida, simulando o efeito do impacto de raios cósmicos, é comumente reproduzida em laboratório através do bombardeamento de prótons, p^+ (GERAKINES et al., 2012; PILLING et al., 2014), ou de elétrons, e^- (MATÉ et al., 2015; PILLING et al., 2013). O tempo de meia-vida da decomposição de diferentes fases sólidas da glicina foi obtida a partir dos valores de seção transversal de dispersão, em função da ruptura de uma determinada ligação, analisada no espectro de IR, nos trabalhos de Gerkinnes et al. (2012), Pilling et al. (2013), Pilling et al. (2014) e Maté et al. (2015). Esses resultados estão sendo reportados, com suas respectivas temperaturas de medição (T) e energia do agente ionizante, na Tabela 1. Os tempos de meia-vida foram estimados para duas regiões de interesse astroquímico: considerando a presença de nuvens moleculares densas no meio interestelar (D-ISM) e o meio interestelar difuso (Dif-ISM), que são regiões de menor densidade, se comparado com o D-ISM, fazendo com que a incidência de radiação eletromagnética seja maior (KRASNOKUTSKI; JÄGER; HENNING, 2020). Com respeito ao último, é estimado que a incidência de raios cósmicos seja 10 vezes maior do que no D-ISM, resultando em um tempo de meia-vida menor para os aminoácidos (MATÉ et al., 2015).

Tabela 1. Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$, em ano) da glicina em diferentes ambientes astronômicos.

Referências	Fase sólida	Agente ionizante	T (K)	$t_{1/2}$ (ano) D-ISM	$t_{1/2}$ (ano) Dif-ISM
Gerkinnes et al. (2012)	Amorfa	0,8 MeV p^+	40	-	$9,6 \times 10^5$
	Amorfa	0,8 MeV p^+	10	$1,7 \times 10^7$	-
Pilling et al. (2013)	α -glicina	1,0 MeV p^+	300	$8,8 \times 10^4$	-
	β -glicina	1,0 MeV p^+	300	$4,1 \times 10^5$	-
Pilling et al. (2014)	α -glicina	2,0 keV e^-	14	-	$1,2 \times 10^8$
	α -glicina	2,0 keV e^-	300	-	$2,0 \times 10^7$
	β -glicina	2,0 keV e^-	14	-	$3,0 \times 10^7$
	β -glicina	2,0 keV e^-	300	-	$1,4 \times 10^8$
Maté et al. (2015)	Amorfa	2,0 keV e^-	10	$1,6 \times 10^7$	-
	Amorfa	2,0 keV e^-	40	-	$9,7 \times 10^5$
	β -glicina	2,0 keV e^-	300	$9,1 \times 10^5$	$4,5 \times 10^5$

Como pode ser observado na Tabela 1, houve uma boa concordância entre os resultados de Maté et al. (2015) e Gerkinnes et al. (2012), mesmo considerando diferentes agentes ionizantes. Porém, houve uma discrepância de 2 a 3 ordens de grandeza ao comparar com os resultados de Pilling et al. (2014), que foi atribuída à diferentes valores adotados de energia requerida para reduzir a concentração para 50% do seu valor inicial. O tempo de meia-vida obtido no D-ISM ($\approx 10^7$ para sua forma amorfa) sugere que a glicina conseguiria sobreviver por todo tempo de vida de uma nuvem molecular, até ocorrer o colapso desta e o aminoácido poder ser incorporado no disco protoplanetário (MATÉ et al., 2015).

Trabalhos recentes propuseram modelos químicos de formação de glicina no meio interestelar sem serem iniciados por processos energéticos, como irradiação UV e raios cósmicos (IOPPOLO et al., 2021; KRASNOKUTSKI; JÄGER; HENNING, 2020). No trabalho de Krasnokutski, Jäger e Henning (2020), foi verificada a possibilidade de

formação de glicina por meio de adição consecutivas de átomos de carbono. Os autores realizaram medidas calorimétricas da reação $C + NH_3$ em hélio líquido e os produtos foram monitorados por espectroscopia de massa. O meio de hélio foi escolhido por ser inerte, sendo assim, não possui influência significativa na superfície de energia potencial das reações químicas estudadas. A adição de C em NH_3 se mostrou altamente exotérmica e procedeu sem barreira, formando o intermediário CH_2NH no estado tripleto e liberando $296,50 \pm 54 \text{ kJ mol}^{-1}$. Essa reação se mostrou menos favorável, do ponto de vista termodinâmico, ao ser comparada com a reação $C + H_2 \rightarrow HCH$, também sem barreira e que procedeu com liberação de $321,12 \pm 54 \text{ kJ mol}^{-1}$, no estado singleto, sugerindo esse como o principal transiente nas reações em superfície de mantos de gelo (KRASNOKUTSKI; JÄGER; HENNING, 2020).

Ioppolo et al. (2021) reportaram em seu trabalho a detecção experimental de formação de glicina em estado sólido, sem a indução por processos de alta energia, através de adição consecutiva de átomos e radical em superfícies, em condições equivalentes à nebulosas escuras. Nebulosas são nuvens moleculares muito densas e possuem uma alta concentração de poeira estelar que absorvem possíveis incidências de luz oriundas de estrelas adjacentes. Os experimentos realizados consideraram um análogo de gelo interestelar rico em moléculas de água e outras espécies abundantes no ISM, como CO , NH_3 e CH_4 . Foi considerado o depósito de metilamina (CH_3NH_2) na superfície do gelo, junto com radicais CO e radicais OH foram formados na temperatura de 13 K. Este último foi formado através do depósito de O_2 e H na superfície, onde as reações de formação de hidroxila seguiram o mecanismo $O_2 + H \rightarrow HO_2$ e $HO_2 + H \rightarrow 2OH$. A escolha da metilamina foi feita em função de trabalhos anteriores, que sugeriram sua formação através de reações radiculares, em gelos contendo NH_3 e CH_4 (QASIM et al., 2020; THEULE et al., 2011). A formação de glicina foi evidenciada em fase sólida *in situ* através da técnica de espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho (RAIR), sendo o caminho mais provável obtido pelos passos a seguir: primeiro, após a formação de OH através do mecanismo mostrado anteriormente, este reage com CO formando o complexo $HOCO$ ($OH + CO \rightarrow HOCO$) e com CH_3NH_2 formando CH_2NH_2 , através da abstração de hidrogênio ($OH + CH_3NH_2 \rightarrow CH_2NH_2 + H_2O$). A seguir, a recombinação de $HOCO$ com CH_2NH_2 forma glicina ($HOCO + CH_3NH_2 \rightarrow NH_2CH_2CO_2H$), sugerindo a possibilidade de formação não-energética deste aminoácido em superfície de gelo. É importante ressaltar que a glicina é produzida em sua forma neutra em baixas temperaturas, sendo parcialmente convertida para sua forma zwitteriônica, presente na sua forma cristalina, após o aquecimento até 230-240 K (IOPPOLO et al., 2021).

Os trabalhos recentes de Krasnokutski, Jäger e Henning (2020) e Ioppolo et al. (2021) sugerem evidências experimentais de novas possibilidades de formação de glicina no ISM, dessa vez sem a indução por fenômenos de alta energia. Dessa forma, é possível assumir que a glicina possa ser formada por diferentes mecanismos na superfície de gelos polares e apolares, antes de ser incluída em meteoritos e cometas durante a formação de corpos planetários ou em discos protoplanetários que cercam estrelas. Além disso, é ressaltada a natureza refratária da glicina, sugerindo que está possa permanecer por mais tempo em fase sólida, podendo assim justificar a dificuldade da sua detecção no meio interestelar (IOPPOLO et al., 2021; KRASNOKUTSKI; JÄGER; HENNING, 2020).

3.2 Polimorfismo e Equilíbrio Sólido-Gás da Glicina

Como elucidado na seção anterior, a química do estado sólido desempenha um importante papel na reatividade de aminoácidos no ISM (IOPPOLO et al., 2021; KRASNOKUTSKI; JÄGER; HENNING, 2020; MATERESE; GERAKINES; HUDSON, 2021; POTAPOV; MCCOUSTRA, 2021). Ao considerar a adsorção de glicina em fase gasosa (forma neutra) em superfícies apolares (e.g. rica em CO₂ e CH₄) e polares (e.g. ricas em H₂O), à 25 K, a maior parte da glicina se deposita formando dímeros (amorfa) (MATÉ et al., 2015; PILLING et al., 2013).

Considerando a exposição dessa fase amorfa em regiões onde a incidência de fenômenos de alta energia são elevados, os dímeros seriam destruídos, tendo energia suficiente para a formação de cristais de β-glicina (IVANOV; SHEINA; BLAGOI, 1998). Para a glicina formada em superfícies polares, o aquecimento para temperaturas próximas a 245 K provoca a conversão parcial da glicina neutra para a forma zwitteriônica (constituente das fases cristalinas) e a sublimação da forma neutra restante na superfície do gelo (IOPPOLO et al., 2021). Cristais de β-glicina podem mudar de fase para α-glicina em contato na presença de moléculas de H₂O, como em interiores de cometas ou no subterrâneo de luas/planetas congelados (GLAVIN; DWORKIN, 2009). Por isso, a compreensão das transformações entre as fases sólidas da glicina é fundamental para o entendimento da sua química no ISM.

3.2.1 Evidências experimentais do equilíbrio de fases da glicina

A glicina apresenta amplo polimorfismo, com seis fases cristalinas conhecidas até o momento: α-, β-, γ-, δ-, ε-glicina e glicina di-hidratada (GDH - *glycine dihydrate*). As fases α- (ALBRECHT; COREY, 1939), β- (IITAKA, 1960) e γ-glicina (IITAKA, 1961) são estáveis em uma ampla faixa de temperatura e pressão, incluindo em condições ambiente. Dentre as três principais fases cristalinas, α-glicina é a única que não passa por uma transição ao ser submetida a altas pressões, persistindo a pressão hidrostática de até 23 GPa (MURLI et al., 2003). Quando a fase β é submetida a, pelo menos, 0,8 GPa, uma mudança de fase para o polimorfo δ-glicina começa a ocorrer (DAWSON et al., 2005). Outra fase de alta pressão, ε-glicina (DAWSON et al., 2005; MOGGACH et al., 2015), surge quando γ-glicina é submetida a 1,9 GPa. A fase GDH (*glycine dihydrate*) apresenta moléculas de água na sua estrutura cristalina, sendo sugerida como relevante para a química prebiótica (XU; ZHU; HU, 2017). Os polimorfos de glicina são mostrados na Figura 3.

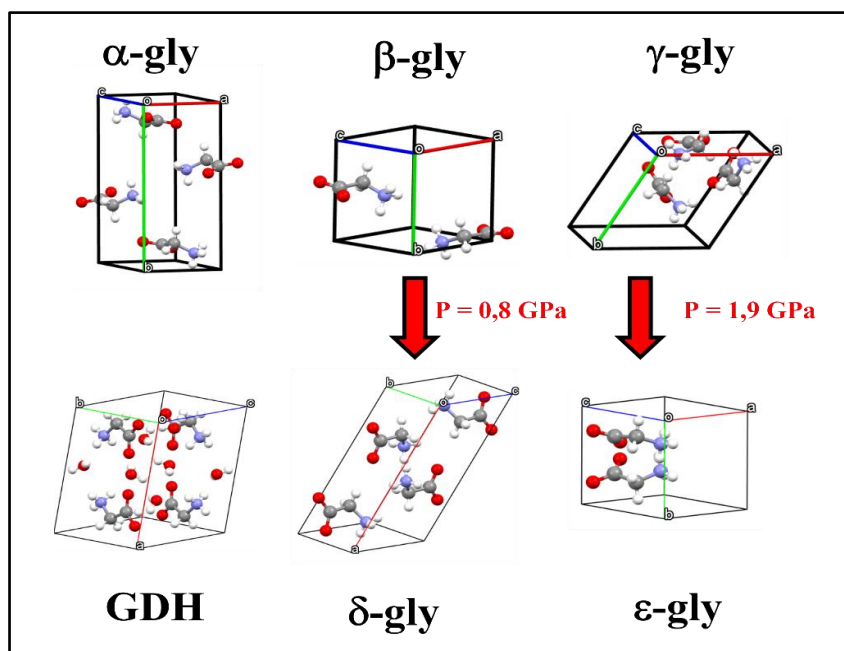


Figura 3. Ilustração dos polimorfos de glicina.

No trabalho de Iitaka (1961), a estrutura cristalina da γ -glicina foi proposta e, através de medidas calorimétricas, a transição de fases endotérmica para α -glicina foi sugerida, ocorrendo em $438 \pm 5 \text{ K}$, com um valor de entalpia de mudança de fase $\Delta H_{(\gamma \rightarrow \alpha)}$, de 2500 J mol^{-1} . Foi sugerido também, uma transformação de β -glicina para α -glicina em uma temperatura próxima de 373 K , ressaltando que a transição ocorre de forma mais evidente na presença de vapor de água (IITAKA, 1961).

Perlovich, Hansen e Bauer-Brandl (2001) realizaram medidas calorimétricas de solução para obter as propriedades termodinâmicas dos polimorfos α -, β -, γ -glicina. Os autores reportam valores de entalpia de solução (ΔH_{sol}) de 14523 ± 76 , 14193 ± 73 e $14791 \pm 84 \text{ J mol}^{-1}$ para α -, β - e γ -glicina, respectivamente, sugerindo o polimorfo γ -glicina como aquele mais estável, seguido pela α -glicina e finalmente a β -glicina, como metaestável. Os autores sugerem a correlação da estabilidade termodinâmica obtida para as fases cristalinas, com a frequência do estiramento N-H no empacotamento cristalino, onde a frequência da ligação N-H é menor na fase β e maior na fase γ , sugerindo a relevância das ligações de hidrogênio no empacotamento cristalino na estabilidade dos cristais de glicina. Resultados reportados sugerem a transição de fases $\gamma \rightarrow \alpha$ ocorrendo na faixa de temperatura entre 438 K e 453 K , com valores de $\Delta H_{\text{sol},(\gamma \rightarrow \alpha)}$ de 1200 ± 80 e $1800 \pm 80 \text{ J mol}^{-1}$, respectivamente. Essa divergência na temperatura de transição de fases foi apontada como uma consequência das diferentes condições adotadas no preparo das amostras de glicina. Nenhuma transição de fase da β -glicina foi observada na faixa de temperatura entre 298 e 493 K (PERLOVICH; HANSEN; BAUER-BRANDL, 2001).

De forma a incluir os efeitos entrópicos na análise da estabilidade dos polimorfos α - e γ -glicina, Drebuschak et al. (2003) realizaram medições de capacidade calorífica entre as temperaturas de $5,5 \text{ K}$ até 304 K . Através da variação de energia livre de Gibbs entre as fases γ e α , $\Delta G_{(\alpha-\gamma)}$, foi possível observar que a γ -glicina permaneceu mais estável por toda a faixa de temperatura estudada. Através da extrapolação dos valores obtidos de $\Delta G_{(\alpha-\gamma)}$ em função da temperatura, foi sugerido uma transição de fases perto de

440 K, onde α -glicina torna-se o polimorfo mais estável. Os autores ressaltam a pequena diferença de energia livre de Gibbs entre as fases γ e α , $\Delta G_{(\alpha-\gamma)}=157\pm 145 \text{ J mol}^{-1}$, a 298,15 K, onde o erro experimental se mostrou próximo ao valor calculado (DREBUSHCHAK et al., 2003).

Em trabalhos posteriores, Drebushchak et al. (2005) realizaram medições de capacidade calorífica na mesma faixa de temperatura do trabalho anterior (5,5 – 295 K), para β -glicina e os resultados foram comparados com os polimorfos estudados anteriormente. De acordo com os valores de energia livre de Gibbs reportados, foi possível corroborar a estabilidade dos polimorfos de glicina sugerida anteriormente por Perlovich, Hansen e Bauer-Brandl (2001): $\gamma > \alpha > \beta$. A diferença de energia livre de Gibbs entre as fases β e γ foi reportada como $277\pm 145 \text{ J mol}^{-1}$, em condições ambientes. O valor de $\Delta G_{(\beta-\alpha)}$ reportado foi de 120 J mol^{-1} , a 298 K e pressão ambiente. Os autores apontam também uma transição de fase de segunda ordem, reversível, da fase β para a fase α , na temperatura de 252 K (DREBUSHCHAK et al., 2005). Esses resultados complementam dados prévios dos mesmos autores, onde foi observada uma transição $\beta \rightarrow \alpha$ exotérmica na temperatura de 340 K, com um valor de $\Delta H_{(\beta \rightarrow \alpha)}$ de apenas 200 J mol^{-1} (DREBUSHCHAK et al., 2002). Os autores sugerem que esse valor pequeno de variação de entalpia indica o motivo da fase metaestável β existir em condições ambientes por um longo tempo.

Liu et al. (2008) propuseram um modelo para as transições de fase entre os polimorfos α -, β - e γ -glicina, através de uma análise da cristalização da β -glicina a partir deste aminoácido em fase gasosa e outras transformações polimórficas, por espectroscopia FTIR (do inglês, *fourier transform infrared spectroscopy*) e difração de raio-X (XRD – *X-ray diffraction*). Partindo do polimorfo γ -glicina, em temperatura ambiente, a amostra foi aquecida permitindo observar que a sublimação ocorre a partir de 391 K, embora prossiga de forma muito lenta. A transição de fases entre γ - e α -glicina ocorreu na temperatura de 443 K. A amostra sublimada foi recristalizada, precipitando na forma metaestável β -glicina e posteriormente formando o polimorfo mais estável. Os autores sugerem que essa observação indica que o processo de recristalização da glicina é controlado cineticamente, e não termodinamicamente, corroborando trabalhos anteriores que mostram que alguns solventes provocam a precipitação da fase menos estável (β -glicina) em solução (WEISSBUCH et al., 2005). Adicionando a informação que β -glicina se transforma rapidamente em α -glicina na presença de água (IITAKA, 1960), um esquema das transformações polimórficas da glicina, incluindo sua sublimação e recristalização, foi proposto (LIU et al., 2008), sendo representado na Figura 4.

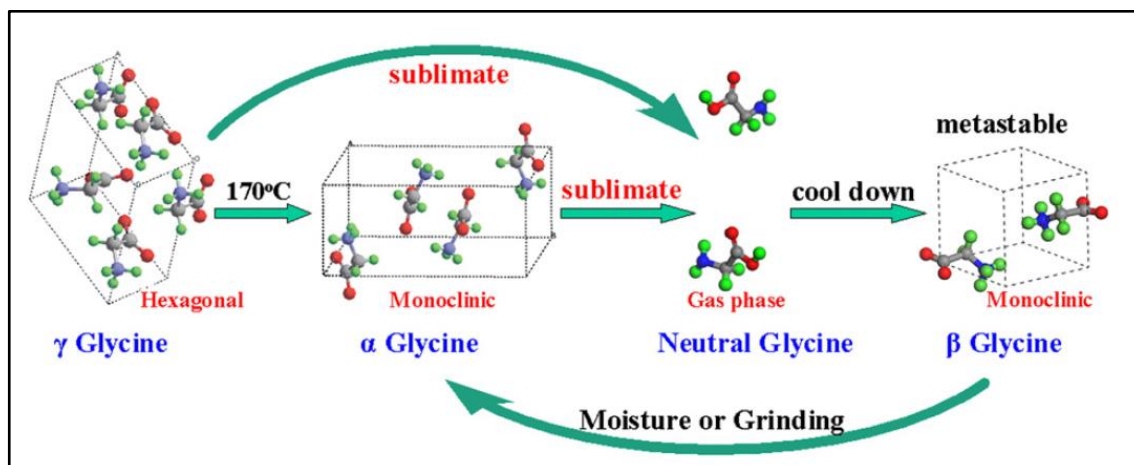


Figura 4. Esquema com as transformações polimórficas, sublimação e recristalização dos polimorfos α -, β - e γ -glicina. Fonte: (LIU et al., 2008).

A partir de agora, serão apresentados os trabalhos que reportam investigações diretamente relacionadas às propriedades de sublimação da glicina. Alguns dados disponíveis na literatura não especificam a estrutura da amostra identificada, para estes, será adotado somente o termo “glicina”. No trabalho de Takagi e Chihara (1959), medidas de pressão de sublimação de uma amostra de α -glicina foram realizadas, utilizando a técnica de efusão em uma célula de Knudsen. Medidas foram realizadas entre as temperaturas de 412,05 e 425,75K, encontrando valores de 0,18 Pa e 0,58 Pa, respectivamente. A entalpia de sublimação (ΔH_{sub}) reportada para essa faixa de temperatura foi de $130,46 \pm 2,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ (TAKAGI; CHIHARA; SEKI, 1959). Utilizando a mesma técnica, Svec e Clyde (1965) reportaram valores de pressão de vapor para um polimorfo não especificado de glicina, em uma faixa de temperatura entre 453 e 471 K, encontrando valores de $7,82 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ e $3,24 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, respectivamente, e ΔH_{sub} de $136,4 \pm 0,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ (SVEC; CLYDE, 1965).

Os resultados de pressão de vapor para α -glicina, reportados no trabalho de De Kruijff, Voogd e Offringa (1979), foram obtidos em um intervalo de temperatura entre 404,62 e 428,96 K. Os valores de pressão de sublimação obtidos ficaram entre 0,1 e 1 Pa, respectivamente, e a entalpia de sublimação para essa faixa de temperatura foi de $136,5 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (DE KRUIFF; VOOGD; OFFRINGA, 1979). No melhor de nosso conhecimento, o trabalho mais recente onde as propriedades de sublimação da glicina foram reportadas, foi no trabalho de Badelin et al. (2007), em que o valor de ΔH_{sub} de $131,3 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi obtido, para uma temperatura experimental de 421 K (BADELIN et al., 2007).

3.2.2 Modelos computacionais para a predição do equilíbrio de fases dos polimorfos α -, β - e γ -glicina

Como observado nas seções anteriores, a diferença de energia entre os polimorfos de glicina chega a valores próximos a $0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, se tornando um desafio para a reprodução computacional da estabilidade entre as fases cristalinas. A energia de rede é a energia necessária para formar uma rede cristalina, partindo dos seus constituintes infinitamente separados (RAABE, 1999) e é amplamente adotada em definições computacionais da estabilidade de cristais (BUCHHOLZ; STEIN, 2018; OTERO-DE-LA-ROZA; JOHNSON, 2012; YANG et al., 2014). Porém, no caso de cristais de

aminoácidos, os zwitterions presentes na estrutura cristalina não são estáveis em fase gasosa. Portanto, ao se referir a estrutura de mínimo global em fase gasosa, adota-se o termo “energia de coesão” (GLASSER; SHEPPARD, 2016).

Adotando o formalismo das condições periódicas de contorno (PBC – *periodic boundary conditions*), Freeman et al. (1998) realizaram investigações da estabilidade relativa dos polimorfos α -, β - e γ -glicina. Foi adotado o funcional de densidade BLYP para o tratamento dos elétrons da camada externa e pseudopotenciais foram adotados para os elétrons da camada interna. Através de valores de energia eletrônica, o polimorfo α -glicina foi obtido como mais estável, seguido por γ - e β -glicina, com uma diferença de energia de 8,40 e 9,60 kJ mol⁻¹, respectivamente (FREEMAN et al., 1998).

Um estudo sistemático da estabilidade relativa da α -, β - e γ -glicina foi reportado no trabalho de Chisholm et al (2005), onde uma comparação entre os funcionais de densidade LDA, PW91 e PBE, junto com pseudopotenciais *ultra-soft* de Vanderbilt, foi realizada. Foi observado que os funcionais PW91 e PBE estimaram α -glicina como fase mais estável, seguido da fase γ e β , respectivamente, com um desvio de energia de aproximadamente 0,83 kJ mol⁻¹. A correta estabilidade entre os polimorfos ($\gamma > \alpha > \beta$) foi atingida com a adoção do funcional LDA, com uma diferença de energia de 1,25 kJ mol⁻¹ entre as fases γ e α e 2,51 kJ mol⁻¹ entre as fases γ e β . Os autores reportaram que a boa descrição do funcional LDA foi um aceito fortuito, resultante da descrição incorreta das ligações de hidrogênio presentes no empacotamento cristalino. Além disso, os autores sugerem que uma maior diferença de energia entre os polimorfos foi obtida adotando o funcional LDA (variando entre 1,25 e 2,51 kJ mol⁻¹), em comparação aos funcionais PW91 e PBE (CHISHOLM et al., 2005), contribuindo para um cancelamento de erros e a correta predição da estabilidade relativa entre as fases cristalinas.

A estabilidade relativa entre os polimorfos α -, β - e γ -glicina foi investigada por meio de cálculos periódicos DFT (do inglês, *density functional theory*) no trabalho de Stievano et al. (2010). Foi adotado o funcional revPBE e os elétrons das camadas internas foram tratados através do método de projeção PAW (do inglês, *projector augmented wave*), como implementado no programa de ondas-planas VASP. O polimorfo β -glicina foi obtido como fase mais estável, de acordo com valores de energia de coesão, sendo seguido pela fase α (0,1 kJ mol⁻¹ de diferença) e γ -glicina como fase menos estável (4,8 kJ mol⁻¹ de diferença) (STIEVANO et al., 2010), não corroborando a estabilidade experimental disponível na literatura ($\gamma > \alpha > \beta$). Nenhum método de correções dispersivas foi utilizado. Através dos valores de frequências vibracionais obtidas experimentalmente, as contribuições térmicas foram estimadas e o valor de energia livre de Gibbs, para cada fase, foi obtido, resultando na α -glicina como mais estável, seguida pela β -glicina e γ -glicina como fase metaestável.

No trabalho de Dunitz e Gavezzotti (2012), foi adotado o método PIXEL, que assume parâmetros de correção semi-empíricos nos termos de Coulomb, polarização, dispersão e repulsão. O modelo cristalino para os polimorfos α -, β - e γ -glicina, foi construído através de *clusters*, partindo de uma molécula de glicina de referência e expandida de acordo com a simetria do cristal. Foram obtidos valores de energia de coesão de -261, -263 e -257 kJ mol⁻¹ para α -, β - e γ -glicina, respectivamente, resultando na incorreta estabilidade entre os polimorfos, em comparação com dados experimentais (DUNITZ; GAVEZZOTTI, 2012).

A dificuldade na caracterização da estabilidade relativa por meio das energias eletrônicas foi atribuída à não contabilização dos efeitos dispersivos por meio da metodologia DFT por Marom et al. (2013). Por isso, os autores propuseram o método de dispersão de vários corpos (MBD: do inglês, *many-body dispersion*) (TKATCHENKO et al., 2012) para a correta contabilização das interações de longa distância e investigações foram realizadas adotando os funcionais LDA, PBE e PBEh (funcional híbrido). Foi possível observar a correta estabilidade relativa entre os polimorfos α -, β - e γ -glicina nas seguintes combinações dos métodos: LDA, PBE + MBD, PBEh + MBD e PBEh + MBD + ZPE, onde ZPE se refere à correção de energia de ponto-zero. A diferença energética obtida mais próxima dos resultados experimentais de Perlovich et al. (2001) foi obtida pela combinação PBEh + MBD + ZPE, diferindo 0,69 e 0,91 kJ mol⁻¹ em relação à α e β -glicina, respectivamente (MAROM et al., 2013).

Valores de energia de coesão para α -, β - e γ -glicina foram obtidos no trabalho de Singh (2014), calculados em nível B3LYP-D/6-31G(d,p) e B3LYP-D/def2-TZVP, através de cálculos periódicos como implementado no programa CRYSTAL09. Para contornar o efeito de superposição de bases ocasionado pela adoção de bases gaussianas, foi utilizado a correção de Boys e Bernardi (BOYS; BERNARDI, 1970), mitigando em até 12.50 kcal mol⁻¹ o erro obtido na base 6-31G(d,p). A correta estabilidade entre os polimorfos foi obtida, com valores de energia de coesão de -144,10, -157,51 e -159.33 kJ mol⁻¹, para a α -, β - e γ -glicina, respectivamente, na base def2-TZVP (SINGH, 2014).

Lund et al. (2015) usaram algoritmo genéticos modificados, acoplados ao programa Quantum ESPRESSO, para estimar a estabilidade relativa da α -, β - e γ -glicina. Partindo de estruturas experimentais de cada polimorfo, foi adotado o funcional PBE com a correção de efeitos dispersivos D2 e pseudopotenciais *ultrasoft* (USPP), sendo possível obter a correta estabilidade termodinâmica entre os três polimorfos, com diferença de energia de 0,07 kJ mol⁻¹ entre os polimorfos γ e α e de 1.95 kJ mol⁻¹ entre os polimorfos γ e β (LUND et al., 2015).

Investigações computacionais com respeito aos valores de energia de rede, energia de coesão e entalpia de sublimação da γ -glicina foram realizadas no trabalho de Červinka e Fulem (2019). A estrutura cristalina foi tratada por meio do formalismo PBC, como implementado no programa VASP e adotando o funcional PBE acoplado com a correção de efeitos dispersivos D3BJ e o método de projeção PAW. Os fônons foram obtidos através do método da supercélula, onde cálculos foram feitos no ponto Γ , em nível PBE-D3BJ/PAW, para uma supercélula de γ -glicina, onde as frequências vibracionais foram obtidas. Propriedades termodinâmicas foram estimadas de acordo com as aproximações harmônicas e quase-harmônicas. Para a molécula de glicina em fase gasosa, transformações partindo da forma zwitteriônica (não estável em fase gasosa, porém presente na forma cristalina) até o conformero mínimo global foram consideradas. A energia de rede foi calculada na mesma metodologia considerada na forma cristalina, PBE-D3BJ/PAW, enquanto os outros termos moleculares, como energia de transferência de prótons (ΔE_{pt}) e energia conformacional (ΔE_{conf}), foram obtidos por meio de cálculos em nível CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ//PBE-D3(BJ)/6-311+G(d,p), realizados no programa Molpro. Valores para a energia de rede, energia de coesão e entalpia de sublimação obtidos foram de 276,04 kJ mol⁻¹, -129,10 kJ mol⁻¹ e 132,53 kJ mol⁻¹, respectivamente (ČERVINKA; FULEM, 2019a).

Investigações computacionais de propriedades termodinâmicas para outros cristais moleculares podem ser encontradas na literatura. Červinka e Beran (2018) reportaram o diagrama de fases dos polimorfos α -, β - e γ -metanol, em uma faixa de temperatura desde 50 K até 350 K e de pressão entre 1 bar e 6×10^4 bar (6 GPa), construído através da adoção de métodos *ab initio* para a energia eletrônica e o tratamento DFT da rede cristalina e fônons. A transição entre as fases α e β , em pressão ambiente, subestimaram os dados experimentais em aproximadamente 80 K e um máximo em 50 K em faixas de pressão maiores. O ponto triplo entre as 3 fases cristalinas foi calculado em 4,2 GPa e 250 K, superestimando os valores experimentais em 0,6 GPa e 40 K. Os autores realizaram uma análise de sensibilidade dos dados, onde a transição entre as fases α - β foi corretamente estimada no valor experimental de 157 K (aumentando o valor calculado em 80 K), corrigindo o valor de energia livre de Gibbs do α -metanol, nessas condições, por $-0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ČERVINKA; BERAN, 2018a).

Em trabalhos posteriores (ČERVINKA; BERAN, 2019; ČERVINKA; FULEM, 2019b), investigações dos valores de pressão de vapor foram realizadas para vários cristais moleculares, adotando a metodologia citada anteriormente para a fase cristalina e para a fase gasosa. Foram observados que desvios entre os valores experimentais e teóricos da pressão de vapor podem chegar a um fator entre 2-10. Os melhores resultados foram obtidos quando teorias correlacionadas de alto nível puderam ser aplicadas, isto é, adotando o modelo HMBI (do inglês: *hybrid many-body interaction*) (BERAN et al., 2013), onde cálculos de estrutura eletrônica são feitos para fragmentos selecionados do cristal em nível CCSD(T)/CBS. Dessa forma, os melhores resultados foram obtidos para moléculas e células unitárias de tamanhos médio, onde essa metodologia pôde ser aplicada com um custo computacional razoável. Uma análise da qualidade das frequências vibracionais da fase cristalina foi realizada, onde os autores reportaram que a diminuição do erro entre as frequências calculadas e experimentais foram fundamentais para a obtenção dos menores desvios dos valores de entalpia de sublimação e pressão de sublimação calculados com respeito aos dados experimentais (ČERVINKA; BERAN, 2019; ČERVINKA; FULEM, 2019b).

Vale a pena ressaltar que alguns dos valores de energia eletrônica entre os polimorfos de glicina, reportados nesta seção são menores do que o erro computacional de $4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1 kcal mol^{-1}), não sendo possível estimar a acurácia da metodologia computacional adotada. Dessa forma, faz-se necessário uma análise detalhada dos possíveis erros no modelo teórico, podendo assim, ampliar a discussão dos resultados obtidos e prever sua aplicabilidade para outros cristais moleculares.

3.3 Modelos Computacionais da Reatividade da Glicina em Gelos Astroquímicos

Como visto em seções anteriores, a reatividade da glicina pode ocorrer tanto em fase gasosa, quanto na superfície de gelos interestelares. Inicialmente, serão mostrados nesta seção, os trabalhos que não representaram a reatividade da glicina em gelos astroquímicos de forma explícita, ou seja, considerando somente reações em fase gasosa ou métodos de solvatação implícita. Após a discussão destes trabalhos, serão apresentadas as bibliografias que fizeram a consideração de alguma representação explícita com a superfície ou com moléculas contidas no gelo astroquímico.

Woon (2002) aplicou cálculos computacionais para a investigação de possíveis caminhos de formação de glicina. Esses cálculos foram realizados em nível QCISD(T)/aug-cc-pVDZ//QCISD/aug-cc-pVDZ e o bulk do gelo interestelar, rico em H₂O, foi considerado implicitamente, através do método IPCM. Primeiramente, a reação de OH com CO foi estudada, onde foi visto que *trans*-HOCO foi formado com uma barreira de 13.81 kJ mol⁻¹. A isomerização para a forma menos estável, *cis*-HOCO, seguida da formação de CO₂ e H, apresentaram barreiras de 35,15 e 120,5 kJ mol⁻¹, respectivamente. A barreira maior na formação de CO₂ corrobora as observações de Watanabe e Kouchi (2002) que a taxa de desaparecimento de CO é maior do que o surgimento de CO₂ em gelos de H₂O/CO, atribuído à formação do intermediário HOCO (WATANABE; KOUCHI, 2002). A formação de glicina ocorreu sem barreira através da reação *trans*-HOCO com o radical CH₂NH₂ (WOON, 2002).

As reações NH₃⁺ + CH₃COOH e NH₃⁺ + CH₂COOH foram investigadas no trabalho de Largo et al. (2010) como um possível caminho de formação de glicina no ISM. Cálculos quânticos foram realizados em nível MP2/cc-pVTZ e energias eletrônicas foram refinadas adotando o nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. A reação de NH₃⁺ com ácido acético teve como produto a glicina protonada (NH₃⁺CH₂COOH), procedendo através de uma reação sem barreira e exotérmica. A eliminação de hidrogênio gerando cátion radical glicina (NH₂CH₂COOH⁺) teve um limite de dissociação de 454,13 kJ mol⁻¹. Os autores sugerem que, embora seja um caminho de formação de glicina, não é um processo favorável de ocorrer no ISM, em comparação com outros dados disponíveis na literatura (LARGO et al., 2010).

Em trabalhos anteriores, uma investigação sobre os confôrmeros e reações de decomposição da glicina neutra e seu cátion foi realizada em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p). Foram obtidas 8 estruturas de mínimos na sua forma neutra e 4 para o cátion radical glicina. A reação mais favorável de decomposição da glicina foi obtida para sua forma catiônica, onde, partindo do confôrmero de menos energia, a reação procedeu através de duas interconversões de tamanhos de barreiras de 62,88 e 47,23 kJ mol⁻¹, respectivamente, até a formação dos produtos H, CO₂ e (CH₂NH₂)⁺, com um limite de dissociação de 66,23 kJ mol⁻¹ (XAVIER; BAPTISTA; BAUERFELDT, 2019). Partindo dos produtos mais favoráveis para a glicina neutra, formando CH₃NH₂ e NH₃, uma nova investigação foi realizada em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ, onde foi possível observar que a dissociação de metilamina para os produtos CH₃ e NH₂, com um limite de dissociação de 334,42 kJ mol⁻¹, é preferencial (DE JESUS et al., 2020). Os trabalhos citados neste parágrafo foram duas publicações realizadas na revista científica *Monthly Notices of Royal Astronomical Society* (Anexos A1 e A2).

A partir de agora, serão discutidos os trabalhos que adotaram modelos computacionais da reatividade da glicina, considerando a influência do gelo interestelar de forma explícita. Como será discutido a seguir, os trabalhos que investigaram as reações de glicina em gelos predominantemente representaram a superfície como aglomerado de moléculas ou estudaram as interações com uma única molécula de alguma espécie contida em gelos astroquímicos. No melhor de nosso conhecimento, nenhum trabalho disponível na literatura até o momento sugeriu o mecanismo de reação da glicina, adotando um modelo computacional para uma superfície cristalina ou amorfa.

Trabalhos disponíveis na literatura adotaram metodologias computacionais para propor possíveis reações de formação e decomposição de glicina no ISM. Dessa forma, diversas investigações foram realizadas, considerando que o efeito dos impactos de alta energia em gelos interestelares façam os componentes destes reagirem em fase gasosa (DE JESUS et al., 2020; LARGO et al., 2010; WOON, 2002; XAVIER; BAPTISTA; BAUERFELDT, 2019). Porém, como mostrado na seção 3.1, as reações que ocorrem na superfície de gelo interestelar possuem grande relevância na química de aminoácidos no ISM. Sendo assim, as abordagens computacionais aplicadas na reatividade da glicina em gelos astroquímicos serão abordadas nesta seção.

Rimola, Sodupe e Ugliengo (2010) propuseram um modelo computacional de reações de formação de glicina via mecanismo de Strecker em mantos de gelos de H₂O. Estes gelos provavelmente possuem estrutura amorfa de alta densidade, considerando os valores de temperatura e pressão extremamente pequenos os quais são formados em nuvens moleculares (CUPPEN; HERBST, 2007; HORNEKÆR et al., 2005). Para tal consideração, foi adotado um modelo de gelo em que este possuiria a forma parcialmente cristalina, representado por meio de modelos de *clusters*. O modelo do gelo foi montado a partir da superfície (010) do gelo XI, que é um análogo à forma hexagonal do gelo Ih, que é a forma estável em condições ambientes. A adoção dessa fase cristalina da H₂O foi feita para evitar o tratamento computacional custoso das desordens presentes no gelo Ih, mantendo suas propriedades físico-químicas fundamentais (CASASSA; UGLIENGO; PISANI, 1997; PISANI; CASASSA; UGLIENGO, 1996). É importante ressaltar que os gelos astroquímicos podem assumir formas amorfas, onde normalmente simulações por dinâmica molecular de *clusters* de H₂O, com posterior otimização por métodos DFT são adotados para mimetizar um fragmento de gelo interestelar (MOLPECERES; GARCÍA DE LA CONCEPCIÓN; JIMÉNEZ-SERRA, 2021; MOLPECERES; KÄSTNER, 2020).

Cálculos de otimização e frequências vibracionais foram realizados em nível CPCM-B3LYP/6-31+G(d,p), assumindo a constante dielétrica da água, considerando um *cluster* de 18 moléculas de H₂O. A formação do intermediário NH=CH₂, na síntese de Strecker, NH₃ + H₂C=O → NH=CH₂ + H₂O, procedeu através de duas etapas, com barreiras 7,95 e 87,45 kJ mol⁻¹, respectivamente. A formação de aminoacetonitrila (NH=CH₂ + HCN → NH₂CH₂CN) também procedeu por duas etapas com barreiras 36,40 e 61,50 kJ mol⁻¹. A formação de glicina se dá na hidrólise da aminoacetonitrila, pelas reações

$$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2 \quad \text{e}$$
$$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{NH}_3.$$

A primeira procedeu através de duas etapas com barreiras de valores 158,57 e 46,44 kJ mol⁻¹, respectivamente, enquanto a reação de formação de glicina mostrou uma barreira de 123,85 kJ mol⁻¹. Os autores reportam que os valores elevados de barreira sugerem que as reações não ocorrem via síntese de Strecker, nas condições comuns das nuvens moleculares (RIMOLA; SODUPE; UGLIENGO, 2010).

Em trabalho posterior, Rimola, Sodupe e Ugliengo (2012) incluíram o efeito de da radiação fotolítica e partículas ionizantes nas reações de formação de glicina em gelos de H₂O. Foi considerado que o efeito de raios cósmicos e radiação UV em gelos de H₂O promova a quebra homolítica da água na superfície (H₂O → OH + H) e a sua ionização, formando cátions radicais. Portanto, três modelos de clusters foram considerados e cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais foram realizados adotando o nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p). Um cluster foi construído com oito moléculas de água (*cluster* neutro) e sua geometria foi relaxada. A partir do resultado da

otimização de estrutura, outro *cluster* foi proposto removendo um elétron e realizando novos cálculos de relaxamento de geometria, resultando em uma estrutura otimizada contendo uma molécula de OH e outra de H_3O^+ (*cluster* catiônico). Outro *cluster* foi proposto removendo um átomo de hidrogênio (*cluster* radical) e realizando novos cálculos de relaxamento de estrutura. Foi considerado que CO reage com radicais OH formando radicais HOCO nos *clusters* radical e catiônico. Adotando o *cluster* radical, uma única barreira de tamanho $14,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi obtida para a formação de HOCO. Com respeito ao *cluster* catiônico, três etapas consecutivas de barreiras 3,35, 17,57 e $1,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ foram obtidas. Na primeira etapa, houve um rearranjo da posição do CO na superfície, onde uma das ligações de hidrogênio previamente formada entre uma molécula de H_2O e OH, foi quebrada. Posteriormente, o CO reage com o radical OH na superfície, formando uma molécula de HOCO. Na última etapa, um rearranjo na geometria do *cluster* ocorre, de forma a exibir uma geometria possuindo um maior número de ligações de hidrogênio no análogo de gelo. O radical CH_2NH já foi detectado no ISM (SUZUKI *et al.*, 2016) e por isso foi considerado nas reações consecutivas. A etapa mais favorável ocorreu no *cluster* radical, com reação sem barreira entre CH_2NH^+ e H_3O^+ , formando CH_2NH_2^+ que, posteriormente, reagindo com radicais HOCO, em etapa com barreira de $25,94 \text{ kJ mol}^{-1}$, formando o cátion radical glicina como produto (RIMOLA; SODUPE; UGLIENGO, 2012).

Nhlabatsi, Bhasi e Sitha (2016) propuseram caminhos de formação de glicina a partir da reação de $\text{CH}_2=\text{NH}$, CO e H_2O em gelos astroquímicos ricos em H_2O . Cálculos foram realizados em nível B3LYP/6-31++G(3df,3pd). Um mecanismo concertado foi proposto, onde um único ponto de sela foi encontrado para a reação $\text{CH}_2=\text{NH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{glicina}$, onde CO e H_2O se mostraram perpendiculares à orientação da ligação π do $\text{CH}_2=\text{NH}_2$, com uma barreira de 142 kJ mol^{-1} . A presença de uma molécula de água adicional diminuiu a barreira em 30 kJ mol^{-1} . Devido ao elevado valor de barreira, os autores sugerem que as reações possam ocorrer no ISM, em regiões de temperaturas extremamente altas (NHLABATSI; BHASI; SITHA, 2016).

No trabalho de Lee e Choe (2017) foi investigado o mecanismo de formação de glicina catalisada por H_2O , a partir de oligômeros de HCN, particularmente a aminomalonitrila, $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CN})_2$, e a iminoacetoneitrila ($\text{HN}=\text{CHCN}$). Cálculos foram realizados em nível B3LYP/6-311G(2d,d,p) e energias eletrônicas foram extrapoladas para o limite de base infinita como método CBS-Q3. Foi proposto que $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CN})_2$ reagisse com uma molécula de H_2O , simulando as interações presentes em gelos interestelares, resultando na formação de $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CONH}_2$ com uma barreira de 106 kJ mol^{-1} . O caminho mais favorável de formação de glicina foi pela reação $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CONH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{glicina} + \text{HNCO} + \text{NH}_3$ que prosseguiu através de 3 etapas consecutivas de barreiras 92, 146 e 148 kJ mol^{-1} , respectivamente, um limite de dissociação de 64 kJ mol^{-1} , na etapa de formação de HNCO e o último ponto de sela na formação de NH_3 , de barreira 2 kJ mol^{-1} (LEE; CHOE, 2017).

Um caminho de formação de glicina no ISM, a partir da reação de aminoacetoneitrila ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) com CO_2 , formando o intermediário hidantoína foi investigado por meio de metodologias computacionais no trabalho de Kayanuma *et al.* (2017). Esse intermediário já foi identificado no meteorito Murchison (KVENVOLDEN *et al.*, 1970). Duas moléculas de H_2O foram adotadas de forma a assistir a transferência de próton em determinadas etapas do mecanismo. Otimizações de geometria, frequências vibracionais e caminhos de reação foram obtidos em nível B3LYP/6-31G(d). A reação da

aminoacetonitrila com CO_2 procedeu através de 5 etapas consecutivas. A primeira etapa procedeu através de uma reação sem barreira da aminoacetonitrila com CO_2 . As etapas seguintes procederam com barreiras de tamanho 90,4, 125,0, 145,9 e 124,1 kJ mol^{-1} , respectivamente. Partindo do complexo de aminoacetonitrila com CO_2 , a reação consecutiva procedeu formando um intermediário cíclico a partir de um rearranjo intramolecular. Posteriormente, uma transferência de próton entre os dois nitrogênios ocorreu, formando o intermediário isocianeto. Finalmente, a hidantoína foi formada através de uma nova ciclização na última etapa do mecanismo (KAYANUMA et al., 2017).

A hidrólise da hidantoína, na presença de duas moléculas de H_2O , resultando na eliminação de NH_3 e CO_2 , ocorreu através de 6 etapas de reação. A primeira etapa prosseguiu através de uma barreira de 208,7 kJ mol^{-1} , onde a hidantoína hidratada (uma molécula de H_2O reagindo, além das outras duas com efeito catalítico) reage formando o aminoácido radical N-carbamoil. Este intermediário forma um complexo com uma molécula de H_2O através de uma reação sem barreira e na etapa seguinte, a reação de hidrólise procedeu através da reação deste intermediário com uma molécula de H_2O gerando N-carboxiglicina e amônia com uma barreira de 175,9 kJ mol^{-1} . A dissociação de CO_2 ocorre posteriormente, formando um complexo de glicina e CO_2 com um limite de dissociação de 36,3 kJ mol^{-1} . A glicina é finalmente formada através da eliminação de CO_2 passando por uma barreira de 78 kJ mol^{-1} (KAYANUMA et al., 2017).

4 METODOLOGIA

As investigações deste trabalho foram feitas com respeito aos polimorfos α -, β - e γ -glicina. As informações cristalográficas experimentais para cada polimorfo de glicina foram obtidas do Cambridge Structural Database (CSD) (GROOM et al., 2016) e usadas como pontos de partida para todos os cálculos: GLYCIN98 (número de depósito 849660) (AREE; BÜRGI, 2012), GLYCIN71 (número de depósito 682606) (TUMANOV; BOLDYREVA; AHSBAHS, 2008) e GLYCIN33 (número de depósito 1169377) (BOLDYREVA; DREBUSHCHAK; SHUTOVA, 2003). Parâmetros de rede, grupo espacial, rede de Bravais e as temperaturas de determinação experimentais estão resumidas na Tabela 2. Uma representação das estruturas cristalinas da α -, β - e γ -glicina foram reportadas em capítulo anterior, na Figura 3.

Tabela 2. Parâmetros de rede experimentais, rede de Bravais, grupo de pontos e temperatura de determinação para α , β e γ -glicina.

	α -glicina	β -glicina	γ -glicina
Rede de Bravais	Monoclínica	Monoclínica	Hexagonal
Z	4	2	3
Grupo espacial	P21/n	P21	P31
Temperatura exp. (K)	10	293	294
a (Å)	5,0874(2)	5,3880(17)	7,0383(7)
b (Å)	11,7817(5)	6,276(2)	7,0383(7)
c (Å)	5,4635(7)	5,0905(19)	5,4814(8)
α (°)	90,00	90,00	90,00
β (°)	112,05(10)	113,12(3)	90,00
γ (°)	90,00	90,00	120,00
V (Å³)	303,51(4)	158,31(10)	235,153

As próximas seções irão tratar da metodologia adotada neste trabalho e aplicada aos polimorfos da glicina supracitados. Uma breve discussão será apresentada com respeito à teoria da matéria condensada (Seção 4.1). Posteriormente, serão abordadas as metodologias computacionais: aproximação quase-harmônica (QHA – *quase-harmonic approximation*) para determinação das propriedades termodinâmicas dos cristais (Seção 4.2) e determinação de Propriedades de coesão e sublimação (Seção 4.3). Finalmente, os métodos adotados para a descrição da reação de descarboxilação em superfície de α -glicina serão apresentados na Seção 4.4.

4.1 Teoria da Matéria Condensada

Segundo o teorema de Bloch, a solução da equação de Schroedinger para um elétron submetido a um potencial periódico é dada por:

$$\psi_k(r) = u_k(r)e^{ik \cdot r} \quad (1)$$

onde $\psi_k(r)$ é a função de onda para o elétron, de acordo com o Teorema de Bloch; $u_k(r)$ é a função periódica da rede cristalina, sendo k o vetor de onda do cristal e r o vetor posição (KITTEL, 1976). Bases de ondas planas são geralmente adotadas para a função

de Bloch em sistemas cristalinos. Portanto, como $u_k(r)$ possui a mesma periodicidade da rede direta, a Equação (1) pode ser expressa através de uma expansão para um número finito de ondas planas, cujos vetores de onda são expressos no espaço recíproco:

$$u_k(r) = \sum_G c_{i,G} e^{i(G \cdot r)} \quad (2)$$

$$\psi_k(r) = \sum_G c_{i,(G+k)} e^{i(k+G) \cdot r} \quad (3)$$

onde G é o conjunto de vetores da rede recíproca do cristal, que são termos permitidos da série de Fourier, ou seja, termos que possuem a mesma periodicidade tridimensional do cristal. Logo, a Equação (3) mostra a função de onda eletrônica expandida em termos de uma combinação linear de ondas planas, onde $c_{i,G}$ se refere aos coeficientes da expansão. Ao substituir a Equação (3) nas equações de Kohn-Sham, Equação (4), e resolvê-la, resulta na forma simplificada desta, onde o termo da energia cinética é diagonal, e os potenciais externo, V_{ext} , de Hartree, V_H , e de troca-correlação, V_{xc} , são descritos em termos de transformadas de Fourier, como mostrada na Equação (5).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (4)$$

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ext}(G - G') + V_H(G - G') + V_{xc}(G - G') \right] \times c_{i,(G'+k)} = E_i c_{i,(G+k)} \quad (5)$$

Com a adoção do Teorema de Bloch, a representação de um número infinito de elétrons, para um sistema periódico infinito, foi contornada. Porém, ainda há a necessidade de expressar a função de onda em termos de um número finito de ondas planas. Os coeficientes da expansão, $c_{i,(G+k)}$, implicam em uma energia cinética na forma $\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |k + G|^2$, logo introduz-se uma energia de corte, de forma que somente ondas planas com energia cinética menores do que esse valor serão usadas:

$$\frac{\hbar^2 |k + G|^2}{2m} < E_{corte} \quad (6)$$

Para sistemas com simetria translacional, diversas propriedades, podem ser calculadas somando-se ao longo de todos os vetores de onda \mathbf{k} associados a estados eletrônicos ocupados, n . Porém, devido à alta densidade destes pontos dentro da primeira zona de Brillouin, este somatório pode ser aproximado por uma integral, como representado a seguir:

$$f = \sum_n \int_{BZ} f(k) d^3k \quad (7)$$

onde f é uma propriedade qualquer. Para obter a densidade e a energia total, tem-se que resolver a integral para um número infinitos de pontos \mathbf{k} . Para contornar isso, realiza-se

uma discretização do espaço de pontos k , para um número reduzido desses vetores, reescrevendo as integrais como uma combinação linear ponderada:

$$f = \sum_k [w(k) \cdot f(k)] \quad (8)$$

Uma amostragem de pontos k deve ser feita, de modo a se aproximar de uma consideração infinita de pontos k . Para isso, uma convergência da quantidade de pontos k adotada, com respeito a uma propriedade particular, como força atômica ou energia total, deve ser realizada. O método de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) é adotado para obter valores de densidade eletrônica para a resolução das equações de Kohn-Sham, considerando a metodologia DFT. Para isto, a soma dos estados monoelétrônicos ocupados (bandas ocupadas) são substituídos por uma integral sobre os pontos k da primeira zona de Brillouin.

Uma expansão em base de ondas planas é independente do tipo do cristal, todas as áreas da rede cristalina são tratadas igualmente, além de ser funções naturalmente compatíveis com o formalismo das condições periódicas de contorno. Para regiões onde a função de onda é localizada e com muita oscilação, como para os elétrons das camadas internas, adota-se um potencial suavizado (pseudopotencial) que substitui o potencial real, assim como a função de onda verdadeira é substituída por uma pseudofunção de onda suavizada, considerando um raio de corte R_c (Figura 5). Os potenciais reais e pseudopotenciais devem ser suaves em distâncias menores a R_c , e concordar em valores maiores que R_c , além dos autovalores de energia terem que ser os mesmo para os estados de valência. Quando pseudopotenciais são usados, há uma redução significativa do custo computacional devido a um número reduzido de elétrons que serão tratados explicitamente, além de uma função de base menor.

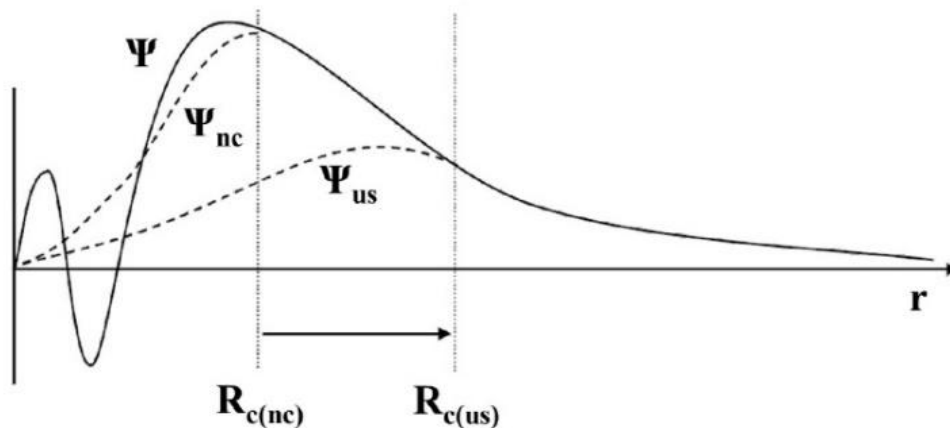


Figura 5. Representação da função de onda original (Ψ) e pseudopotenciais do tipo *norm-conserving* (Ψ_{nc}) e *ultrasoft* (Ψ_{us}). Fonte: (PROVOST, 2019).

As propriedades vibracionais dos cristais foram obtidas através dos cálculos dos fônons dos cristais. O fônon é um *quantum* das vibrações atômicas que descrevem o som, de maneira similar ao fóton, que é um *quantum* de energia eletromagnética que descreve a luz. Estas vibrações podem ser representadas pela frequência dos fônons em respeito ao

vetor de onda. O ponto \mathbf{q} é um vetor de onda contido na primeira zona de Brillouin (assim como o vetor de onda \mathbf{k}), com a diferença de ser utilizado de acordo com a implementação na rotina “ph.x” do programa Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2009). O ponto \mathbf{q} se refere ao vetor de onda respectivo à perturbação do fônon, enquanto \mathbf{k} é o vetor de onda que indica os vetores de Bloch usados para o somatório ao longo da zona de Brillouin. Dessa forma, os vetores \mathbf{q} estão direcionados à obtenção de diferentes classes de propriedades físicas, como por exemplo, espectro IV, expansão térmica e calor específico, estando então sujeitos a rotinas e parâmetros de convergência diferentes. Matrizes dinâmicas ($D_{\mu\nu}$) em função de \mathbf{q} são montadas da seguinte forma (ERBA et al., 2015; GIANNOZZI et al., 2009; KITTEL, 1976):

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_{\nu} H_{\mu\nu}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}(R_\mu - R_\nu)} \quad (9)$$

onde M se refere à diagonal da matriz com as massas dos núcleos de cada átomo μ e ν , associado com $3 \times N_{\text{at}}$ coordenadas atômicas, onde N_{at} é o número de átomos na célula unitária. Os átomos μ e ν estão localizados na célula unitária de referência e em diferentes imagens periódicas, respectivamente. O termo $H_{\mu\nu}$ se refere a matriz Hessiana (matriz de constantes de forças) com respeito às posições dos átomos μ e ν . Os termos R_μ e R_ν se referem às posições dos átomos μ e ν em cada uma das suas respectivas células unitárias.

Os elementos da matriz dinâmica são resolvidos de forma autoconsistente para $3 \times N_{\text{at}}$ perturbações, para um vetor fixo \mathbf{q} de acordo com a Teoria da Perturbação do Funcional de Densidade (DFPT - *density functional perturbation theory*) (BARONI et al., 2001; BARONI; GIANNOZZI; TESTA, 1987). Ao diagonalizar a matriz dinâmica resultante, $D_{\mu\nu}(\mathbf{q})$, é possível obter $3 \times N_{\text{at}}$ frequências vibracionais, $\omega_{\mathbf{q}}$. Através da variação de $\omega_{\mathbf{q}}$ para vários valores de \mathbf{q} é possível obter a dispersão de fônons. A dispersão de fônons consiste em modos acústicos e ópticos. Os fônons acústicos são movimentos simétricos de vibração, ou seja, um átomo e outro adjacente se movem para a mesma direção, enquanto o fônon óptico possui vibração assimétrica. Com relação aos fônons óticos, os movimentos assimétricos geram um momento dipolo, tornando-se relevante para a análise de propriedades ativas no IR e Raman. Especificamente, a intensidade IV é proporcional ao quadrado do dipolo induzido pelo fônon que é excitado pela radiação IR. Logo, somente fônons em ponto Γ ($\mathbf{q} = 0$) e que induzem um momento de dipolo diferente de zero são ativos no IR. Nesses últimos, somente os fônons em ponto Γ ($\mathbf{q} = 0$) são considerados. Entre os já citados $3 \times N_{\text{at}}$ graus de liberdade vibracionais de um cristal, 3 são modos acústicos e $3 \times (N_{\text{at}} - 3)$ são os modos óticos. O nível de energia, ε , para cada ponto \mathbf{q} na primeira zona de Brillouin, associada a $3 \times N_{\text{at}}$ fônons que são descritos por osciladores harmônicos dentro da aproximação harmônica:

$$\varepsilon_m^{p,\mathbf{q}} = \left(m + \frac{1}{2}\right) \omega_{qp} \quad (10)$$

onde p se refere ao índice de cada fônon ($p=1, 2, \dots, 3 \times N_{\text{at}}$) e m é o número quântico vibracional.

4.2 Aproximação Quase-harmônica Para Determinação das Propriedades Termodinâmicas dos Cristais

De acordo com os fundamentos da termodinâmica, as equações referentes à entropia, $S(T)$, e contribuições térmicas para a energia interna, $E_t(T)$, para sistemas em estado sólido, são dadas pelas expressões da contribuição vibracional (CRAMER, 2004; LAURENDEAU, 2010):

$$S(T) = k_b \sum_{i=1} \left\{ \frac{\hbar\omega_i}{k_b T} \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}\right) - 1 \right]^{-1} - \ln \left[1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega_i}{k_b T}\right) \right] \right\} \quad (11)$$

$$E_t(T) = \sum_{i=1} \hbar\omega_i \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}\right) - 1} \right] \quad (12)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann e $\hbar\omega_i$ é a energia do modo vibracional i . Na aproximação quase-harmônica, a energia livre de Helmholtz do cristal retém a mesma forma que a expressão harmônica, porém incluindo uma dependência explícita com o volume:

$$F(T, V) = U_0(V) + F_{vib}(T, V) \quad (13)$$

onde $U_0(V)$ é a energia eletrônica do cristal a 0 K e $F_{vib}(T, V)$ se refere à contribuição vibracional da energia livre de Helmholtz. A contribuição vibracional para a energia livre de Helmholtz é derivada da função de partição vibracional:

$$F_{vib}(T, V) = E_0^{ZP}(V) + k_b T \sum_{i=1} \ln \left[1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega_i}{k_b T}\right) \right] \quad (14)$$

onde $E_0^{ZP}(V)$ se refere à energia de ponto zero do sistema. Geralmente, para incluir a dependência do volume na energia livre de Helmholtz, um determinado número de cálculos de fônons são realizados em vários volumes diferentes (BARONI et al., 2001).

De forma a reduzir o tempo de cálculo computacional, três células unitárias de referência foram adotadas para cada fase cristalina investigada. Um esquema mostrando cada uma das etapas da aplicação da metodologia está sendo mostrada na Figura 6 e é descrita a partir de agora.

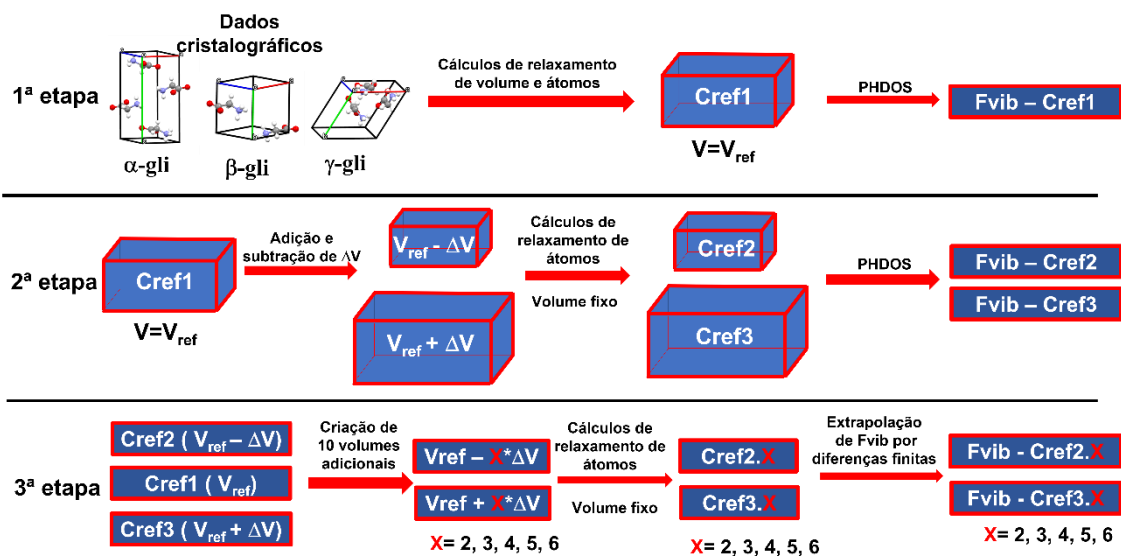


Figura 6. Esquema contendo o detalhamento da aplicação da metodologia quase-harmônica para o cálculo das propriedades vibracionais.

Otero-de-la-Roza e Johnson compararam os resultados de F_{vib} em função do volume da célula unitária, obtidos por uma extrapolação por diferenças finitas e através de cálculos individuais de fônons para uma coleção extensiva de volumes para a fase cristalina de CO_2 . Foi observado que a variação de F_{vib} com o volume é aproximadamente linear em uma variação de volume suficientemente pequeno (aproximadamente 10 \AA^3), onde a extrapolação por diferenças finitas seria viável. Essa comparação é ilustrada na Figura 7 (OTERO-DE-LA-ROZA; JOHNSON, 2012). Portanto, partindo da estrutura de mínimo, obtida através de cálculos de otimização onde todos os parâmetros de rede e os átomos foram relaxados ($Cref1$), duas novas estruturas cristalinas de referência foram geradas diminuindo ($Cref2$) e aumentando ($Cref3$) o volume da célula em aproximadamente 10 \AA^3 .

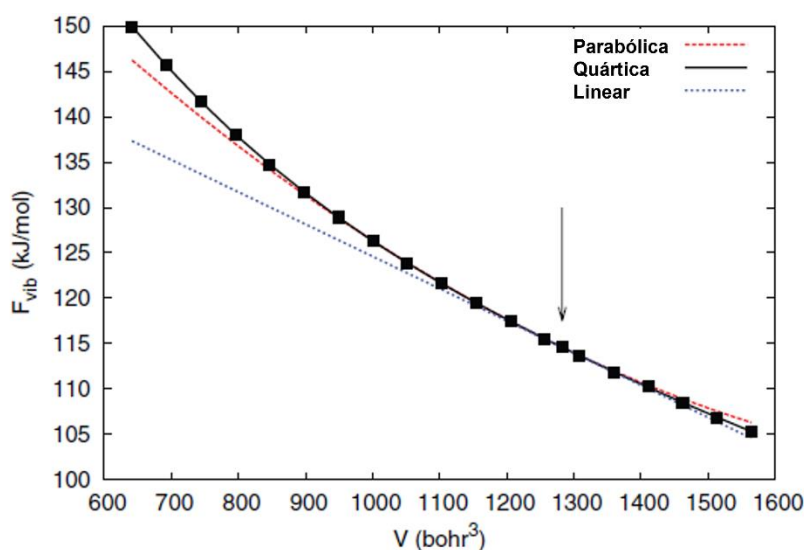


Figura 7. Variação da energia livre de Helmholtz vibracional para o dióxido de carbono em função do volume, onde um ajuste linear e através de um polinômio de segundo e quarto grau foi realizado para a curva. A seta aponta para a geometria de equilíbrio. Fonte: (OTERO-DE-LA-ROZA; JOHNSON, 2012)

O volume foi alterado, gerando Cref2 e Cref3 somente modificando o parâmetro de rede a , de forma que as razões b/a e c/a permanecessem constantes. É importante ressaltar que os parâmetros b e c , também se alteram de acordo com a simetria do cristal, de forma a sempre manter a razão em relação a a fixa. Essa consideração assume que as propriedades do cristal variem uniformemente em todas as direções, desconsiderando possíveis efeitos anisotrópicos, mantendo o grupo espacial do cristal. Caso a anisotropia de cada cristal fosse considerada, seria necessário a construção de uma malha de forças agindo em cada direção. Mesmo com essa consideração, bons resultados foram obtidos, ao incluir o efeito da expansão térmica nos polimorfos, como detalhado na seção a seguir. Cálculos de otimização foram realizados para Cref2 e Cref3, dessa vez, mantendo os volumes fixos e somente permitindo o relaxamento dos átomos.

Posteriormente, cálculos de fônons foram realizados para Cref1, Cref2 e Cref3, onde valores de F_{vib} foram obtidos para cada célula de referência. Para estender a amostragem da variação de energia livre de Helmholtz com o volume, cálculos de relaxamento dos átomos foram realizados para novos volumes de células unitárias de cada polimorfo. De forma amostragem razoável de valores de F_{vib} , em relação ao volume de cada célula, mais 10 novos volumes foram construídos para cada polimorfo, como descrito a seguir. Partindo de Cref2, mais 5 novas células unitárias foram geradas (Cref2.2, Cref2.3, Cref2.4, Cref2.5 e Cref2.6), diminuindo o volume gradativamente em 10 \AA^3 . A mesma consideração foi feita para gerar mais 5 células unitárias partindo de Cref3 (Cref3.2, Cref3.3, Cref3.4, Cref3.5 e Cref3.6), dessa vez aumentando gradativamente o volume em 10 \AA^3 . Novos cálculos foram realizados para estas novas referências, mantendo o volume fixo e permitindo o relaxamento dos átomos. Resumindo, uma coleção de dados para 13 volumes diferentes de células unitárias foi feita para cada polimorfo, onde as propriedades vibracionais foram obtidas através de cálculos PHDOS (do inglês, *phonons density of state*) para cada uma das 3 referências adotadas (Cref1, Cref2 e Cref3), em cada uma das fases cristalinas investigadas aqui.

Como mencionado anteriormente, 10 novos volumes foram gerados a partir das referências, sendo eles Cref2.X e Cref3.X, onde $X=2-6$ (Figura 6). Para evitar que novos cálculos de PHDOS fossem realizados para cada um desses novos 10 volumes de célula unitária, os valores de F_{vib} calculados para Cref1, Cref2 e Cref3 foram adotados como referência para a realização de uma extrapolação por diferenças finitas. Essa extrapolação dos valores de partir de valores de F_{vib} , calculados a partir de 3 referências mostraram resultados satisfatórios em outros trabalhos na literatura reportados para diferentes cristais moleculares (HEIT; BERAN, 2016; OTERO-DE-LA-ROZA; JOHNSON, 2012). Especificamente, diferenças finitas centrais foi adotado para a extrapolação para os volumes relacionados a Cref2.X e Cref3.X, como mostrado na equação a seguir.

$$F_{vib,(x)} = F_{vib,(x-2)} + \left[\frac{F_{vib,(x-1)} - F_{vib,(x-2)}}{V_{0,(x-1)} - V_{0,(x-2)}} \right] [V_{0,(x)} - V_{0,(x-2)}] \quad (15)$$

Valores de energia livre de Helmholtz total, para cada volume, foram obtidos através da soma de F_{vib} e U_0 , como mostrado na Equação (13). Com respeito aos valores de energia eletrônica, U_0 , uma análise do ajuste dos valores obtidos através dos cálculos de relaxação e através dos resultados obtidos por meio de cálculos *single-points* para as estruturas experimentais de cada polimorfo foi feita e está sendo reportada na Figura 8. Com essa análise, é possível escolher a faixa de volume para o ajuste dos dados, mitigando os possíveis erros obtidos pela variação de 10 \AA^3 entre as células. Foi

observado que o melhor ajuste foi obtido com a seleção dos dados entre Cref2.6 até Cref3.3 para α -glicina, Cref2.4 até Cref3.5 para β -glicina e entre Cref2.5 até Cref3.5 para a γ -glicina.

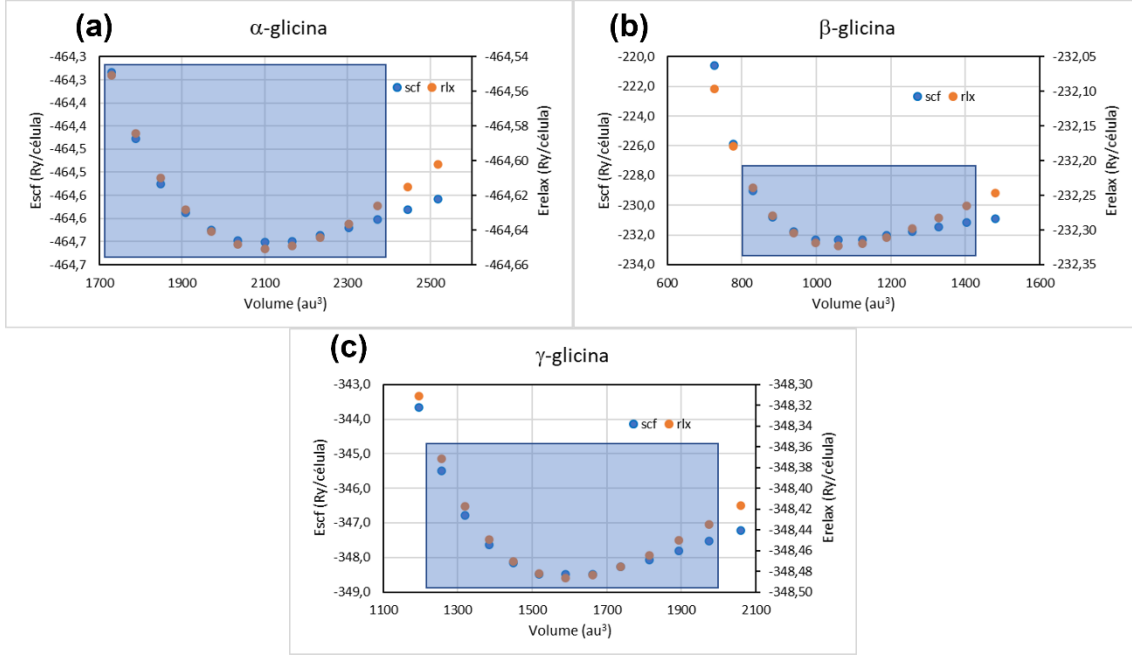


Figura 8. Comparação entre os dados de energia eletrônica, obtidos através de cálculos de relaxação e *single-points* das células unitárias experimentais, em relação ao volume. Resultados foram obtidos para (a) α -glicina, (b) β -glicina e (c) γ -glicina.

Os parâmetros foram obtidos através da minimização do erro quadrático em relação ao $F(T, V)$ calculado e o valor de $F(T, V)$ obtido através das equações de estado de Murnaghan (MURNAGHAN, 1944), Birch-Murnaghan (BIRCH, 1947) e Vinet (ROSE; SMITH; FERRANTE, 1983), mostrada nas Equações (16), (17) e (18), respectivamente. Após a determinação dos parâmetros B_0 e B'_0 , os valores do volume de equilíbrio, $V_0(T)$, foram obtidos através da minimização da função de energia livre de Helmholtz, $F(T, V)$, em cada temperatura.

$$U(T, V) = U_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V}{B'_0 - 1} \quad (16)$$

$$U(T, V) = U_0 + \frac{9B_0 V}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (17)$$

$$U(T, V) = U_0 + \frac{2B_0 V}{B'_0 - 1} \left\{ 2 - \left[5 + 3 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/3} (B'_0 - 1) - 3B'_0 \right] \exp \left[-\frac{3}{2} (B'_0 - 1) + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/3} - 1 \right] \right] \right\} \quad (18)$$

onde B_0 é o módulo volumétrico e B'_0 , sua primeira derivada com respeito à pressão:

$$B_0 = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T \quad (19)$$

É possível obter o coeficiente de expansão térmica, $\alpha(V)$, definido como:

$$\alpha(V) = \frac{1}{V_0(T)} \left(\frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_P \quad (20)$$

onde valores de $V_0(T)$ em relação a T foram ajustados através de um polinômio de terceira ordem em que, a derivada deste, corresponde à diferencial parcial na equação.

A capacidade calorífica isocórica, $C_v(T)$, foi obtida através da expressão harmônica dada pela Equação (21) e sua relação com a capacidade calorífica isobárica é dada na Equação (22).

$$C_v(T) = k_b \sum_{i=1} \left(\frac{\hbar\omega_i}{k_b T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}\right) - 1\right)^2} \quad (21)$$

$$C_p(T) = C_v(T) + TV_0\alpha^2 B_0 \quad (22)$$

Finalmente, a energia livre de Gibbs foi estimada, onde foi possível prever a estabilidade de cada fase cristalina em função da pressão e temperatura. Para esta estimativa, partiu-se dos valores de $F(T,V)$ e cada pressão de interesse foi calculada aplicando a derivada parcial $P(V) = -(\partial E/\partial V)_S$ em relação às equações de estado mostradas nas Equações (16), (17) e (18). A equação resultante está sendo mostradas nas Equações (23), (24) e (25), respectivas às EOS (do inglês, *equation of state*) de Murnaghan, Birch-Murnaghan e Vinet.

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (23)$$

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (24)$$

$$P(V) = 3B_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \exp \left\{ -\frac{3}{2} (B'_0 - 1) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (25)$$

O método numérico de convergência de segunda ordem, Newton-Raphson, foi adotado para obter os valores de volume, V , em cada valor de pressão, P . A partir do valor de V , obtém-se o produto PV e, conseqüentemente, $G(T, P)$, através da Equação (26).

$$G(T, P) = F(T, V) + PV \quad (26)$$

4.2.1 Detalhes computacionais

Os cálculos deste trabalho foram realizados adotando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), de acordo com o formalismo das condições periódicas de contorno (PBC) e bases de ondas planas, como implementado no programa Quantum ESPRESSO, versão 6.3 (GIANNOZZI et al., 2009). O funcional GGA (do inglês, *generalized gradient approximation*) parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) foi adotado (PERDEW; ERNZERHOF; BURKE, 1996). Os elétrons das camadas internas foram tratados através dos pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990). Os efeitos das interações dispersivas foram considerados, adotando a correção semiempírica DFT-D3 (GRIMME, 2006).

A resolução da equação de Schroedinger foi feita no espaço recíproco, onde a amostragem de pontos \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin foi realizada de acordo com a metodologia de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976), com malhas de $4 \times 2 \times 4$, $5 \times 4 \times 5$ e $3 \times 3 \times 4$ para a α -, β - e γ -glicina, respectivamente, para investigações relacionadas a cálculos SCF e relaxação de geometrias. Com respeito aos cálculos de pós-processamento (densidade de estados - DOS e estrutura de bandas), foram adotadas malhas de pontos \mathbf{k} de $10 \times 6 \times 10$, $9 \times 8 \times 9$ e $8 \times 8 \times 9$ para α -, β - e γ -glicina, respectivamente. As integrais de um elétron de Kohn-Sham foram expandidas em base de ondas planas de energia cinética de corte de 80 Ry para todos os polimorfos. É importante notar que diferentes valores de energia de corte e a amostragem de pontos \mathbf{k} foram testados até chegar na convergência e os resultados dos testes estão sendo mostrados no Anexo D e E, respectivamente. Otimizações dos parâmetros de rede e posições dos átomos das células unitárias foram realizados aplicando o algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (PFROMMER et al., 1997), até todos os parâmetros de força chegarem a valores menores do que $0,001 \text{ Ry a.u.}^{-1}$ e o critério de convergência de energia chegar a valores menores do que 10^{-4} Ry .

Modos vibracionais foram obtidos através de cálculos de densidade de estado de fônons (PHDOS) e assumindo malhas de pontos \mathbf{q} de $4 \times 2 \times 4$, $5 \times 4 \times 5$ e $3 \times 3 \times 4$ para α -, β - e γ -glicina, respectivamente. Dessa forma, um conjunto de L matrizes Hessianas, \mathbf{H} , são calculadas para diversos valores de $q_1 \times q_2 \times q_3$. A transformada de Fourier é aplicada de forma a gerar matrizes dinâmicas $\mathbf{D}^{\mathbf{q}}$, cada uma associada a um vetor de onda \mathbf{q} :

$$\mathbf{D}^{\mathbf{q}} = \sum_{g=0}^{L-1} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{H} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} e^{(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{g})} \quad (27)$$

onde \mathbf{M} é a matriz diagonal com as massas do núcleo associadas com $3 \times N_{\text{at}}$ coordenadas atômicas, onde N_{at} é o número de átomos na célula unitária. A solução é então obtida através da diagonalização de L matrizes $\mathbf{D}^{\mathbf{q}}$:

$$(\mathbf{U}^{\mathbf{q}})^{-1} \mathbf{D}^{\mathbf{q}} \mathbf{U}^{\mathbf{q}} = \mathbf{\Lambda}^{\mathbf{q}} \quad (28)$$

onde $(\mathbf{U}^{\mathbf{q}})^{-1} \mathbf{U}^{\mathbf{q}} = \mathbf{I}$ e dos elementos da matriz $\mathbf{\Lambda}^{\mathbf{q}}$ provém as frequências vibracionais. As colunas da matriz $\mathbf{U}^{\mathbf{q}}$ contém os modos normais correspondentes (ERBA et al., 2015).

4.3 Determinação das Propriedades de Coesão e Sublimação

A relação fundamental do equilíbrio sólido-vapor é baseada na igualdade de potenciais químicos entre as fases: $\mu^{gás} = \mu^{cristal}$, na qual, para uma unidade molar de uma substância pura, $\mu = G(T, P)$. Portanto, a relação de Clausius-Clapeyron pode ser escrita:

$$\ln\left(\frac{P_{sub}}{P^0}\right) = \frac{\Delta_{sub}H^0}{R} \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T}\right) \quad (29)$$

onde P_{sub} é a pressão de sublimação, P^0 é a pressão de referência (1 Pa) e T^0 é a temperatura de referência. $\Delta_{sub}H^0$ é a entalpia de sublimação em T^0 e P^0 . A entalpia da fase cristalina, $H^{cristal}$, é dada por $G^{cristal} + TS^{cristal}$. A mesma consideração pode ser feita em respeito a $H^{gás}$. A entalpia de sublimação é a diferença entre as entalpias em fase gasosa e fase sólido: $H^{gás} - H^{cristal}$ em uma temperatura T.

A energia de rede, E_{latt} , é a energia necessária para formar um cristal de glicina a partir dos seus constituintes infinitamente separados, como mostrado na Equação (30) (ČERVINKA; FULEM, 2019a; RAABE, 1999).

$$E_{latt} = \frac{E_{cristal}}{N} - E_{molécula} \quad (30)$$

A energia de coesão, E_{coh} , é a maior contribuição da entalpia de sublimação, refletindo as interações moleculares presentes na estrutura cristalina (ČERVINKA; FULEM, 2017; DUNITZ; GAVEZZOTTI, 2009). Portanto, E_{coh} é diretamente relacionada à entalpia de sublimação porque se refere a estrutura mais estável em fase gasosa em relação aos constituintes da fase cristalina (CUTINI et al., 2016; DUNITZ; GAVEZZOTTI, 2009; GLASSER; SHEPPARD, 2016; LIU et al., 2008).

A diferenciação entre E_{latt} e E_{coh} é notável no caso de cristais de aminoácidos, visto que o constituinte predominante em fase cristalina é a forma zwitteriônica, que não é um ponto estacionário na superfície de energia potencial, em fase gasosa. Nesse caso, a consideração de diferentes etapas na dinâmica de formação da rede cristalina, se mostra necessária para uma avaliação precisa do processo de sublimação das fases cristalina de aminoácidos. O processo de formação da rede cristalina da glicina está sendo esquematizado na Figura 9.

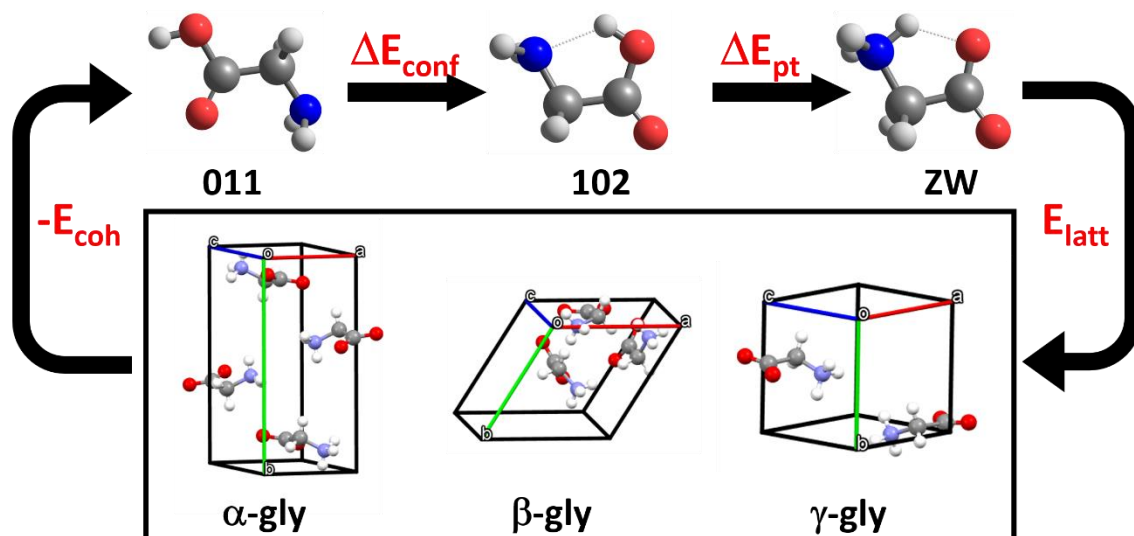


Figura 9. Esquema das transformações ocorrendo na formação da rede cristalina da glicina e seus termos energéticos correspondentemente.

As considerações para os nomes presentes das estruturas em fase gasosa seguem a orientação desenvolvida em trabalho anterior (Anexo A1), baseada em seus parâmetros geométricos, representada na Figura 10 e resumida a seguir (XAVIER; BAPTISTA; BAUERFELDT, 2019).

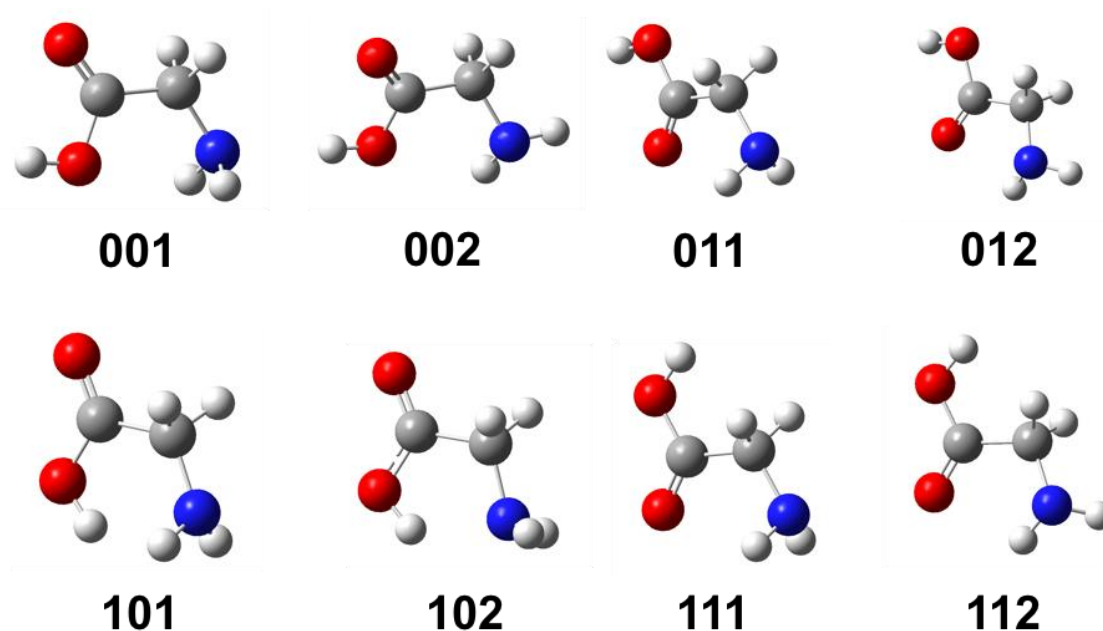


Figura 10. Representação dos confôrmeros em fase gasosa da glicina neutra.

O primeiro e segundo números são relacionados aos ângulos diedros H-O-C=O e O-C-C-N, respectivamente, do qual 0 é relacionado a 0° e 1 se refere a angulação de 180° . O terceiro número é baseado no ângulo diedro C-C-N-H, assumido como 1 ou 2 para valores próximos de $\pm 60^\circ$ e $\pm 120^\circ$, respectivamente. É esperado que o confôrmero **102** seja a estrutura não-zwiteriônica resultando da transferência de prótons da glicina zwiteriônica. Portanto, o caminho mais provável para a formação da rede cristalina de glicina é partindo do confôrmero **011**, isomerizando para **102** e posteriormente reagindo

para a forma zwitteriônica presente no cristal. Para cada uma dessas etapas, existem contribuições energéticas para a energia de coesão, como mostrada na Equação (31).

$$E_{coh} = E_{latt} + \Delta E_{pt} + \Delta E_{conf} \quad (31)$$

onde ΔE_{pt} é a diferença de energia relacionada com a transferência de próton do grupo -NH₃⁺ para o -COO⁻, formando o confômero **102**. O termo ΔE_{conf} representa a diferença de energia entre os confômeros **102** e **011**. É importante notar que ΔE_{pt} e ΔE_{conf} foram avaliados separadamente, com o objetivo de realizar uma análise particular da magnitude destes termos. A entalpia de sublimação, ΔH_{sub} foi obtida pela Equação (32). (ČERVINKA; FULEM, 2017, 2019a; DUNITZ; GAVEZZOTTI, 2009; FOWLES et al., 2021; NO et al., 1994; VOOGD; DERISSEN; VAN DUIJNEVELDT, 1981).

$$\Delta H_{sub}(T) = -E_{coh} + \Delta H_{corr} \quad (32)$$

onde ΔH_{corr} engloba a diferença de energia vibracional de ponto-zero e as correções térmicas para a entalpia entre o cristal e o confômero mais estável em fase gasosa (**011**).

Essa análise detalhada da ΔH_{sub} é possível devido ao seu caráter de função de estado e pode ser avaliada através da soma de etapas parciais para obter o estado final desejado, como mostrado na Figura 11. Nesta figura, ΔH_1 , ΔH_2 e ΔH_3 são os termos atribuídos à $-E_{latt}$, $-\Delta E_{pt}$ e $-\Delta E_{conf}$, respectivamente. O somatório dos termos entálpicos deve ser igual a ΔH_{sub} , que corresponde à diferença de entalpia entre a fase cristalina e o mínimo global em fase gasosa, **011**. Cada termo entálpico foi analisado através de métodos diferentes, de forma a garantir os melhores resultados individuais e, consequentemente, o resultado global de maior acurácia. O tratamento de cada etapa por níveis de teoria distintos não compromete a coerência do procedimento computacional, uma vez que em cada etapa os estados final e inicial são calculados nos mesmos níveis de teoria e o resultado global é obtido a partir do balanço entre os diferentes termos, no tratamento de um ciclo termodinâmico.

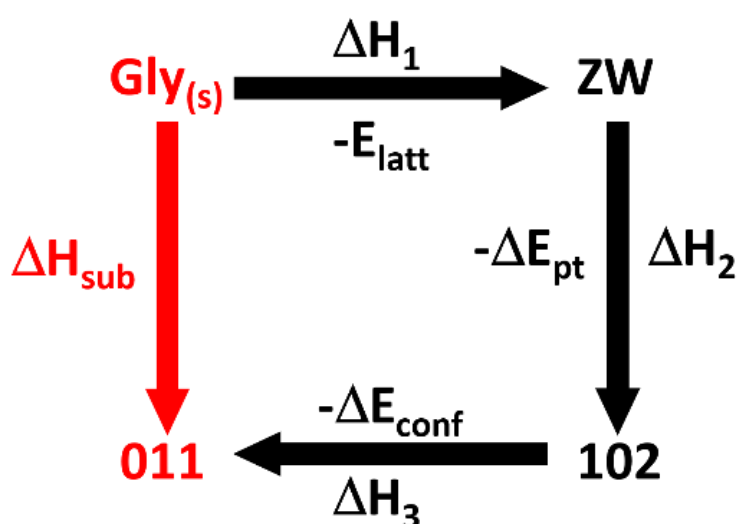


Figura 11. Representação do ciclo termodinâmico da sublimação da glicina em respeito à função de estado entalpia.

A metodologia computacional aplicada na descrição das fases cristalinas se manteve a mesma da apresentada na Seção 4.2. A exceção foi o tratamento feito para os fônons das fases cristalinas, onde uma comparação das frequências vibracionais calculadas foi feita com os modos vibracionais intramolecular experimentais. Com base nesta comparação, um fator multiplicativo foi estimado e adotado para incluir os efeitos de anarmonicidade para os polimorfos de glicina. Um fator de escala de 0,974808 foi obtido pela média da razão entre as frequências vibracionais observadas e calculadas, que é um valor de fator de escala comumente adotado na literatura (MERRICK; MORAN; RADOM, 2007; SCOTT; RADOM, 1996) e em outros trabalhos computacionais na literatura sobre a α -glicina (AREE; BÜRGI, 2012). Uma discussão detalhada sobre a obtenção deste fator de escala se encontra na Seção 5.4.

As estruturas em fase gasosa foram tratadas por cálculos periódicos DFT em ponto Γ , em nível PBE-D3/USPP, no programa Quantum ESPRESSO. Com o objetivo de representar um sistema isolado, cada estrutura foi inserida em uma caixa cúbica de 20 Å de aresta. Uma energia de corte de 80 Ry foi considerada, replicando o valor adotado nos cálculos em fase condensada. As contribuições térmicas para a fase vapor foram inicialmente obtidas a partir das frequências vibracionais calculadas em nível PBE-D3/USPP, através de cálculos fônons em ponto Γ , no programa Quantum ESPRESSO. Porém, um erro com respeito a diferença entre os termos entrópicos e energia de ponto-zero foi gerado ao adotar um fator de escala para a fase cristalina e manter as frequências vibracionais harmônicas para a fase gás. Para mitigar esse erro, novos cálculos de frequências vibracionais para a glicina isolada foram realizados em nível PBE/6-311+G(3df,2p), através do programa Gaussian09 (FRISCH et al., 2016). Essa escolha de cálculo para as frequências vibracionais foi feita para possibilitar a adoção de um fator de escala para os cálculos DFT, podendo assim, mitigar as incertezas dos cálculos entre as duas fases na pressão de sublimação, que pode ocorrer quando somente os modos vibracionais de uma das fases estão corrigidos (ČERVINKA; BERAN, 2019; ČERVINKA; FULEM, 2017, 2019b). O fator de correção para a anarmonicidade foi de 0,992 (JOHNSON III et al., 2020). Uma análise dos resultados e dos erros gerados está sendo reportado nas Seções 5.4 e 5.5 As propriedades termodinâmicas foram obtidas assumindo o modelo de gás ideal, rotor rígido e oscilador harmônico, com respeito ao mínimo global, **011**.

Como será elucidado na Seção 5.3, cálculos adotando o funcional PBE falham nas predições de energia relativa em fase gasosa, que se mostrou ocorrer independentemente da qualidade da base adotada. Portanto, os erros decorrentes das transformações em fase gasosa correspondentes aos termos ΔE_{pt} e ΔE_{conf} foram mitigados através da adoção da metodologia *coupled-cluster* (ČERVINKA; BERAN, 2018a, 2019; ČERVINKA; FULEM, 2019b; FOWLES et al., 2021). Para este propósito, cálculos *single-point* foram realizados em nível CCSD(T) (ČÍŽEK, 1969; PURVIS; BARTLETT, 1982; SCUSERIA; JANSSEN; SCHAEFER, 1988; SCUSERIA; SCHAEFER, 1989) e uma extrapolação para o limite de base infinita, CBS, foi realizada (HALKIER et al., 1999). É importante notar que a relaxação das geometrias dos confôrmeros **102** e **011** foram realizadas em nível PBE-D3/USPP, mantendo a consistência da metodologia da base adotada. Para o cálculo da estrutura zwitteriônica, adotada no termo ΔE_{pt} , o zwitterion foi extraído de cada fase cristalina e cálculos de energia foram realizados em nível CCSD(T)/CBS.

Como mostrado na Equação (29), a forma diferencial da equação de Clausius-Clapeyron é integrada desde as condições de referência até as condições de interesse. A

pressão de referência é obtida com base nos resultados experimentais a serem comparados. Nesse caso, a escolha de um valor arbitrário para a pressão de referência pode gerar erros na metodologia computacional, como será detalhado na Seção 5.5. Fixando o valor da pressão de referência, foi possível obter a temperatura de referência através do cruzamento das curvas de energia livre de Gibbs da fase sólida e da fase vapor. A partir daí, os dados são aplicados na Equação (29) onde novos valores de pressão são fixados e temperaturas de sublimação são obtidas.

4.4 Modelos de Reações em Superfície de α -Glicina

Em trabalhos anteriores, a reação de decomposição da glicina, formando CO_2 e CH_3NH_2 foram as mais favoráveis considerando um sistema isolado (XAVIER; BAPTISTA; BAUERFELDT, 2019). Investigações foram feitas para estimar a contribuição das reações que ocorrem em interface sólido-gás na formação de CO_2 em ambiente interestelar. Para tal, uma superfície de α -glicina foi considerada, visto que (i) ela não passa por transformações de fase quando submetida a pressões elevadas (MURLI et al., 2003); (ii) é uma forma estável na presença de moléculas de H_2O (LIU et al., 2008) e (iii) é a fase mais estável em condições de temperatura ou pressão elevadas, que será discutido na apresentação dos resultados no Capítulo 5. Com respeito a (iii), uma análise foi feita nesse trabalho para valores de temperatura entre 25 e 500 K, de forma a reproduzir as condições laboratoriais disponíveis na literatura. Porém, condições de temperaturas maiores devem ser consideradas, visto que em regiões de interesse astronômico, como discos protoplanetários, valores podem chegar até 1500 K (MCGUIRE, 2018).

Um *slab* periódico-2D foi montado considerando o plano (010). Essa escolha foi feita por ser o único plano em que a estequiometria da célula unitária foi mantida, considerando as superfícies montadas com valores baixos de índice de Miller. Isso pode ser melhor observado através da Figura 12, onde, nos planos (100) e (110), haveria a quebra de ligações de glicina e radicais estariam presente na superfície. Adotando o plano de clivagem (010), as ligações presentes na fase cristalina se mantiveram e não houve desbalanço de cargas na construção do *slab* (RIMOLA; SODUPE; UGLIENGO, 2019). O número de camadas do *slab* foi testado de acordo com sua energia de superfície, E_S , que é o custo de energia para formar uma superfície partindo da célula unitária, obtida através da equação:

$$E_S = (E_{slab} - NE_{bulk})/2A \quad (33)$$

onde E_{slab} é a energia do *slab*, E_{bulk} é a energia da célula unitária, N é o número de células unitárias contidas no *slab* e A , é a área da superfície, multiplicada por um fator de 2, pois os *slabs* exibem duas superfícies externas (RIMOLA; SODUPE; UGLIENGO, 2019). A α -glicina apresenta moléculas que se dispõem na forma de bicamadas ao longo do plano (010), como observado na Figura 12a. As bicamadas são estabilizadas entre elas através de interações de van der Waals (RODRÍGUEZ et al., 2019). Através dessa consideração, *slabs* contendo 4, 6 e 8 camadas foram testados, mantendo 2, 3 e 4 camadas fixas, respectivamente, através da Equação (33). Considerando 4 camadas, uma energia de superfície de $1,586 \text{ J m}^{-2}$ foi obtida. Valores de E_S de $2,245$ e $2,905 \text{ J m}^{-2}$ foram obtidos para a consideração de 6 e 8 camadas, respectivamente. Logo, foi possível observar que a energia para adicionar novas camadas se manteve constante no valor de

aproximadamente $0,659 \text{ J m}^{-2}$. Portanto, um *slab* de espessura de 4 camadas, sendo 2 delas fixas, é o suficiente para evitar artefatos estruturais e energéticos, além de reconstruções indesejadas (RIMOLA et al., 2020).

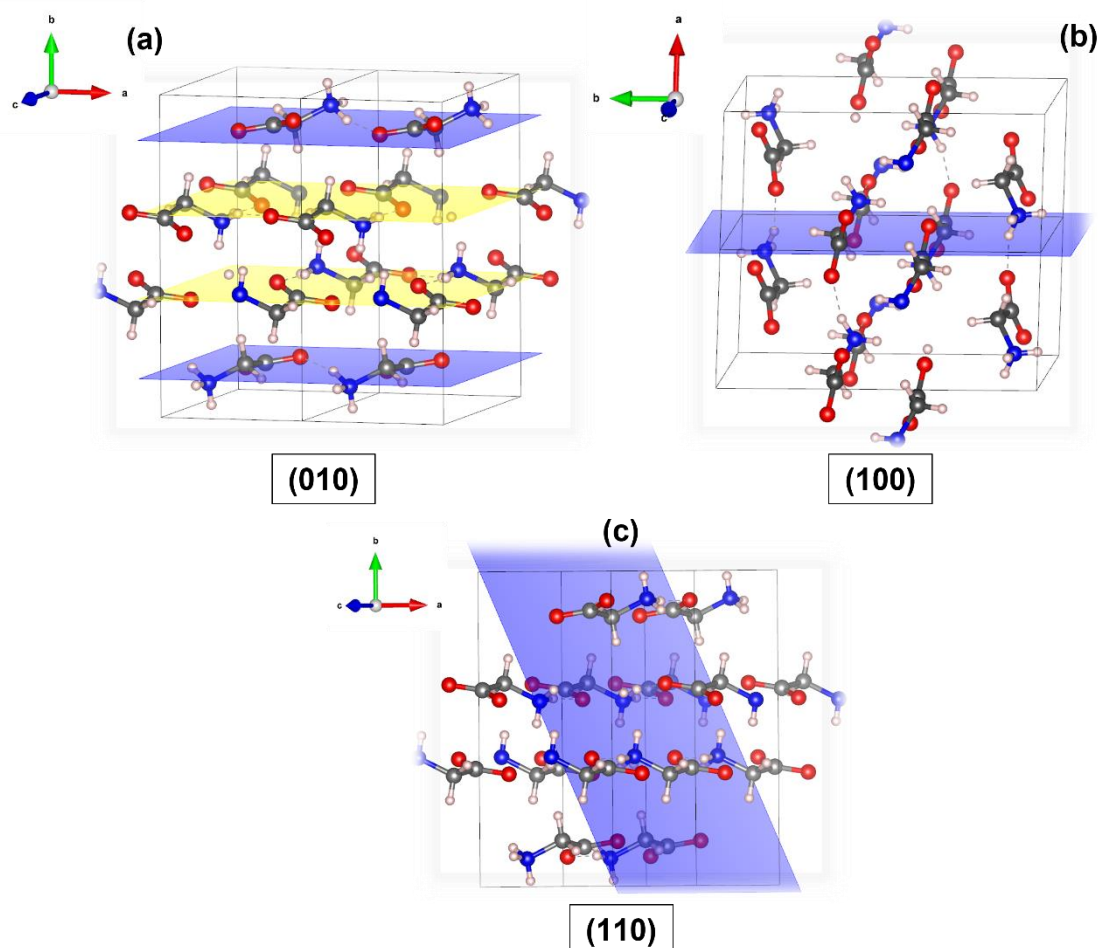


Figura 12. (a) Representação do empilhamento das bicamadas ao longo do plano (010), para a α -glicina; (b) representação de um corte ao longo do plano (100), para a α -glicina; (c) representação de um corte ao longo do plano (110), para a α -glicina.

Supercélulas foram construídas de forma que não ocorra interações laterais entre os adsorbatos, onde estes estejam em mais de 10 \AA de suas imagens periódicas. Logo, supercélulas para a superfície (3×3) (010) foram montadas para os estudos de adsorção e decomposição de glicina, com parâmetros das células periódicas iguais a $a=16,391 \text{ \AA}$ e $b=15,262 \text{ \AA}$, e com uma espessura de célula de aproximadamente $11,348 \text{ \AA}$. O parâmetro c (não-periódico) foi definido com comprimento de aproximadamente 31 \AA para evitar interações entre as superfícies periódicas. Uma visualização ao longo do eixo b e do eixo c está reportado na Figura 13a e na Figura 13b, respectivamente. Na Figura 13a é possível ver a disposição dos átomos de hidrogênio da glicina zwitteriônica, perpendiculares à superfície.

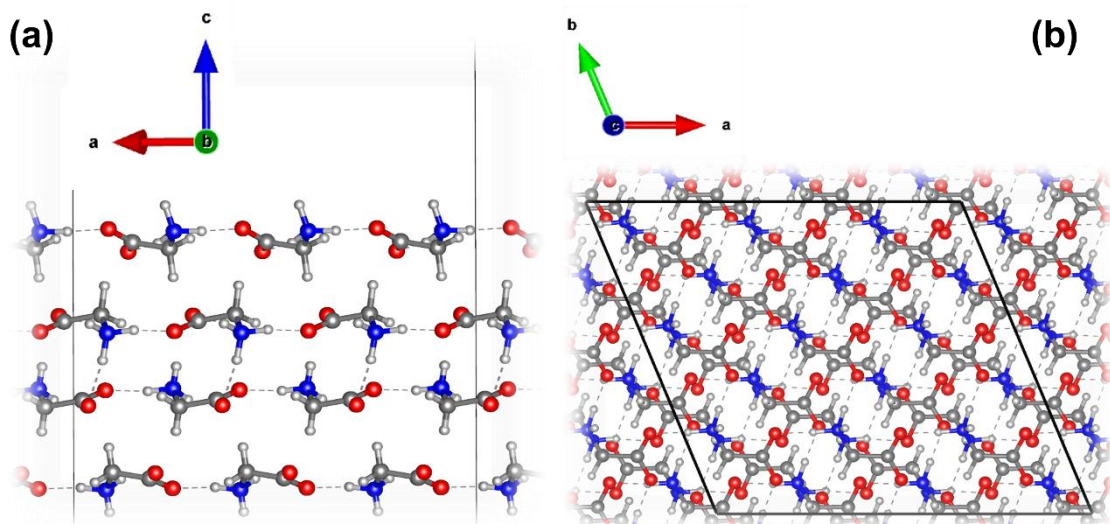


Figura 13. Representação da expansão (3x3) do *slab* de α -glicina (010) vista ao longo do (a) eixo *b* e ao longo do (b) eixo *c*.

Mantendo a metodologia computacional aplicada nas etapas anteriores, os cálculos periódicos foram realizados no programa Quantum ESPRESSO, adotando o nível PBE-D3/USPP e uma amostragem de pontos *k* de 2 x 2 x 1. Essa amostragem de pontos *k* foi obtida respeitando as dimensões do *slab* e foi maior amostragem em que o tempo computacional permaneceu viável, de acordo com os recursos computacionais disponíveis, para um sistema contendo 370 átomos (36 unidades de glicina na superfície e uma glicina como adsorbato). Diferentes modos de adsorção foram investigados, de forma a obter a estrutura preferencial de acordo com valores de energia de adsorção, E_{ads} , obtidos pela Equação (34).

$$E_{ads} = E_{gli+slab} - E_{slab} - E_{gli} \quad (34)$$

onde E_{ads} se refere à energia total da glicina adsorvida na superfície de α -glicina (010), $E_{gli+slab}$ representa a energia da glicina em fase gasosa e E_{slab} é a energia da superfície de α -glicina (010). Os caminhos de reação foram obtidos através do método CI-NEB (do inglês: *climbing image nudged elastic band*). Cálculos CI-NEB, como implementados no programa Quantum ESPRESSO, procedem de forma que um caminho de reação é interpolado, fornecendo uma estrutura como reagente e uma estrutura como produto, onde geometrias intermediárias podem ser opcionalmente fornecidas. A energia da barreira foi determinada como a diferença de energia total entre o estado de transição e os reagentes.

5 RESULTADOS

5.1 Propriedades Estruturais e Teoria de Bandas

Otimizações das células unitárias para α -, β - e γ -glicina, onde tanto os parâmetros de rede, quanto os átomos da célula unitária foram permitidos relaxar, foram realizadas em nível PBE-D3/USPP e estão sendo reportados na Tabela 3. Para comparação, desvios absolutos dos valores calculados, relativos aos dados cristalográficos de referência também estão sendo reportados. Todos os parâmetros de rede obtidos na relaxação tiveram um bom acordo com os dados experimentais, desviando em uma faixa entre -0,1672 até 0,021 Å. Os desvios entre os parâmetros calculados e experimentais foram de 0,51%, 1,42% e -0,07% para os parâmetros a , b e c , respectivamente, para α -glicina; 0,39%, -0,93% e -0,24% para os parâmetros a , b e c para a β -glicina; -0,07% e 0,28% para os parâmetros a e c ($a = b$), respectivamente, para a γ -glicina. O maior desvio foi obtido para o volume da célula unitária da α -glicina, com um erro de aproximadamente 2,53% com relação à célula unitária experimental, enquanto desvios de apenas -0,81% e 0,15% foram obtidos para a β -glicina e γ -glicina, respectivamente.

Tabela 3. Parâmetros de rede e volume para α -, β - e γ -glicina. Os desvios absolutos em relação às referências experimentais (Δ) estão sendo reportados para comparação.

	α -glicina	Δ^a	β -glicina	Δ^b	γ -glicina	Δ^c
a (Å)	5,1134	-0,0260	5,4090	0,0210	7,0337	-0,0046
b (Å)	11,9489	-0,1672	6,2177	-0,0583	7,0337	-0,0046
c (Å)	5,4595	0,0040	5,0785	-0,0120	5,4967	0,0153
α (°)	89,99	0,00	90,00	0,00	90,00	0,00
β (°)	111,11	0,93	113,16	0,04	90,00	0,00
γ (°)	89,99	0,00	90,00	0,00	120,00	0,00
V (Å³)	311,18	-7,67	157,03	-1,28	235,50	0,35

^aAree e Burgi (2012).

^bTumanov, Boldyreva e Ahsbahs (2008).

^cBoldyreva, Drebuschak e Shutova (2003).

De um modo geral, cálculos em nível PBE-D3/USPP resultaram em uma boa descrição dos parâmetros estruturais, que pode ser atribuído à qualidade do funcional adotado, que oferece um tratamento dos termos de energia de troca e correlação tipo GGA, ou seja, dependendo do gradiente, assumindo, portanto, a densidade eletrônica não uniforme, aliado com a consideração dos efeitos dispersivos. No trabalho de Rodríguez et al. (2019), resultados obtidos em PBE-TS mostraram um erro de 0,37% com relação ao volume para a fase α e um desvio de 1,4% com respeito ao volume das células unitárias de β - e γ -glicina. No entanto, a adoção do funcional PBE sem nenhuma correção dos efeitos dispersivos resultou em um maior desvio dos parâmetros entre os polimorfos de glicina, chegando em superestimações dos valores de volume de 33,29 Å³ e 48,1 Å³ com respeito aos valores experimentais de α -glicina e γ -glicina, respectivamente (RODRÍGUEZ et al., 2019).

Após a relaxação das geometrias das células unitárias, a estrutura de bandas e a densidade de estados parcial e total foi realizada. As contribuições dos orbitais em relação aos átomos de oxigênio (O), nitrogênio (N), carbono (C) e hidrogênio (H) para a densidade de estados eletrônica é mostrada na Figura 14. A densidade de estados total

para a α -, β - e γ -glicina está sendo reportada no Anexo F. Como pode ser observado, as bandas de energia próxima de -20 eV, em relação à Energia de Fermi, são dominadas por orbitais O 2s, com contribuições dos orbitais C 2s. Por volta de -17,5 eV, em relação à Energia de Fermi, as principais contribuições foram oriundas dos orbitais O 2s, N 2s e C 2p. As bandas perto de -12 eV foram originadas dos orbitais C 2s. As bandas entre -8,5 e -2,5 eV tiveram contribuições dos orbitais N 2p, C 2p, O 2p e H 1s. A banda de valência de maior energia da região entre -1 e 0 eV foram originadas por orbitais O 2p, com contribuição dos orbitais N 2p. As principais contribuições no começo das bandas de condução (por volta de 5,0 eV) foram dos orbitais C 2p e O 2p. Na região acima de 6,0 eV, as principais contribuições vieram dos orbitais H 1s e C 2p.

A estrutura de bandas foi montada em nível PBE-D3/USPP, seguindo um caminho conjunto de pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin. Foram considerados caminhos contendo todos os pontos de alta simetria de cada fase cristalina de glicina estudada. Uma análise detalhada da estrutura de bandas perto da região do *gap* de bandas está sendo mostrada na Figura 15, onde o maior valor de energia da banda de valência foi movido para o valor zero, para referência. Para uma melhor visualização da estrutura de bandas calculada para a β -glicina, uma supercélula foi construída replicando a célula unitária ao longo do eixo *b*, dobrando o volume da célula, mantendo a simetria da célula original.

Os *gaps* de bandas foram calculados nos valores de 4,80, 5,01 e 5,23 eV para α -, β - e γ -glicina, respectivamente, possuindo um bom acordo com dados experimentais de 4,82 eV para α -glicina (ANIS et al., 2018) e 5,23 eV para γ -glicina (ALI AHAMED et al., 2013), como esperado para um cristal isolante. É importante ressaltar que cálculos DFT subestimam os valores do *gap* de bandas (HYBERTSEN; LOUIE, 1985; MORALES-GARCÍA; VALERO; ILLAS, 2017; MORI-SÁNCHEZ; COHEN; YANG, 2008), onde uma alternativa, de maior custo computacional, é a adoção de funcionais híbridos ou métodos GW, resultando valores em melhor concordância com dados experimentais (ABRAHAM; SHIRTS, 2018; MORALES-GARCÍA; VALERO; ILLAS, 2017; PERDEW; RUZSINSZKY, 2018). Portanto, um provável cancelamento de erros ocorreu, ocasionando um acerto fortuito do *gap* de bandas.

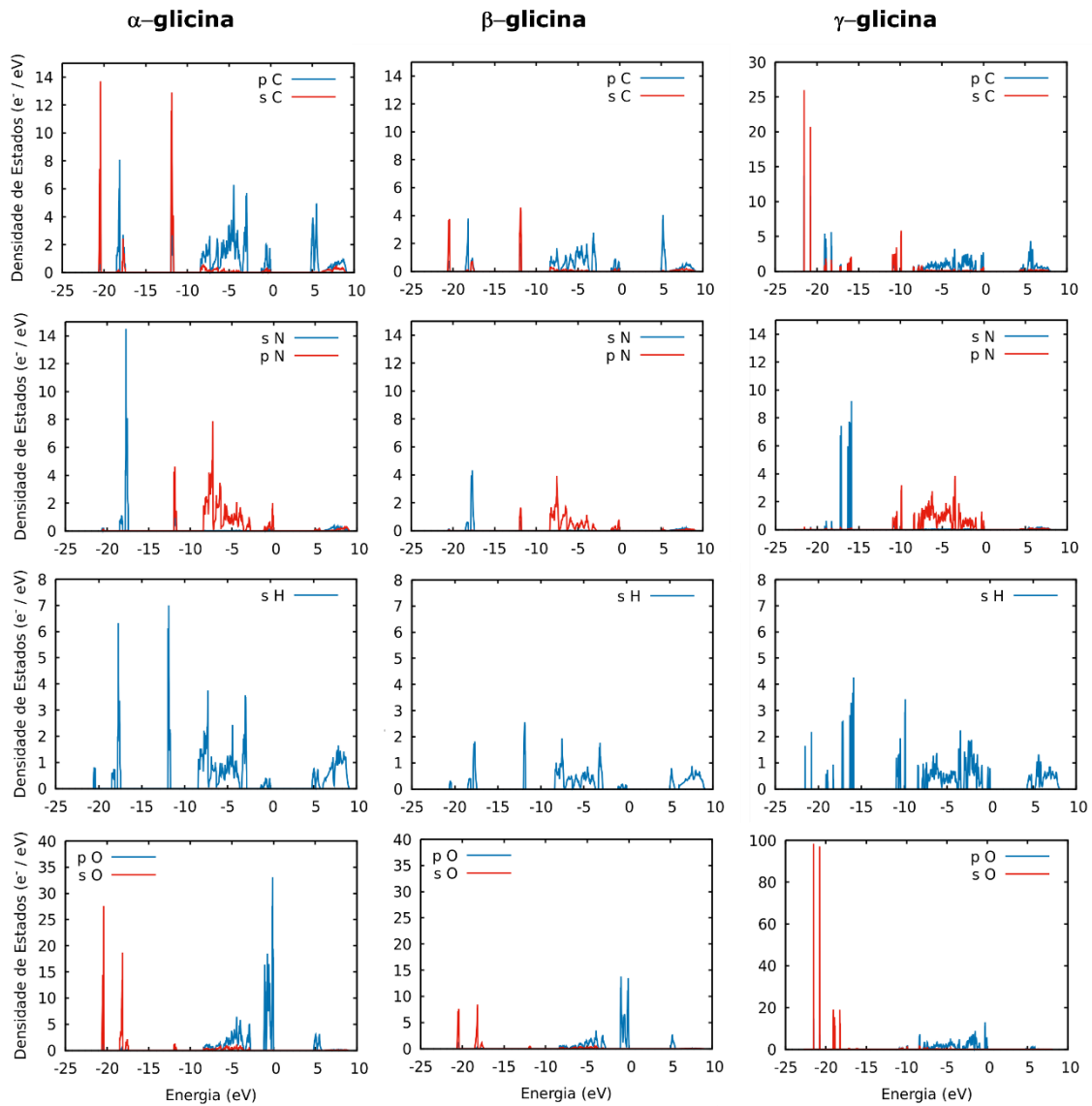


Figura 14. Contribuições atômicas e dos orbitais para a densidade de estados de α -, β - e γ -glicina, calculadas em nível PBE-D3/USPP.

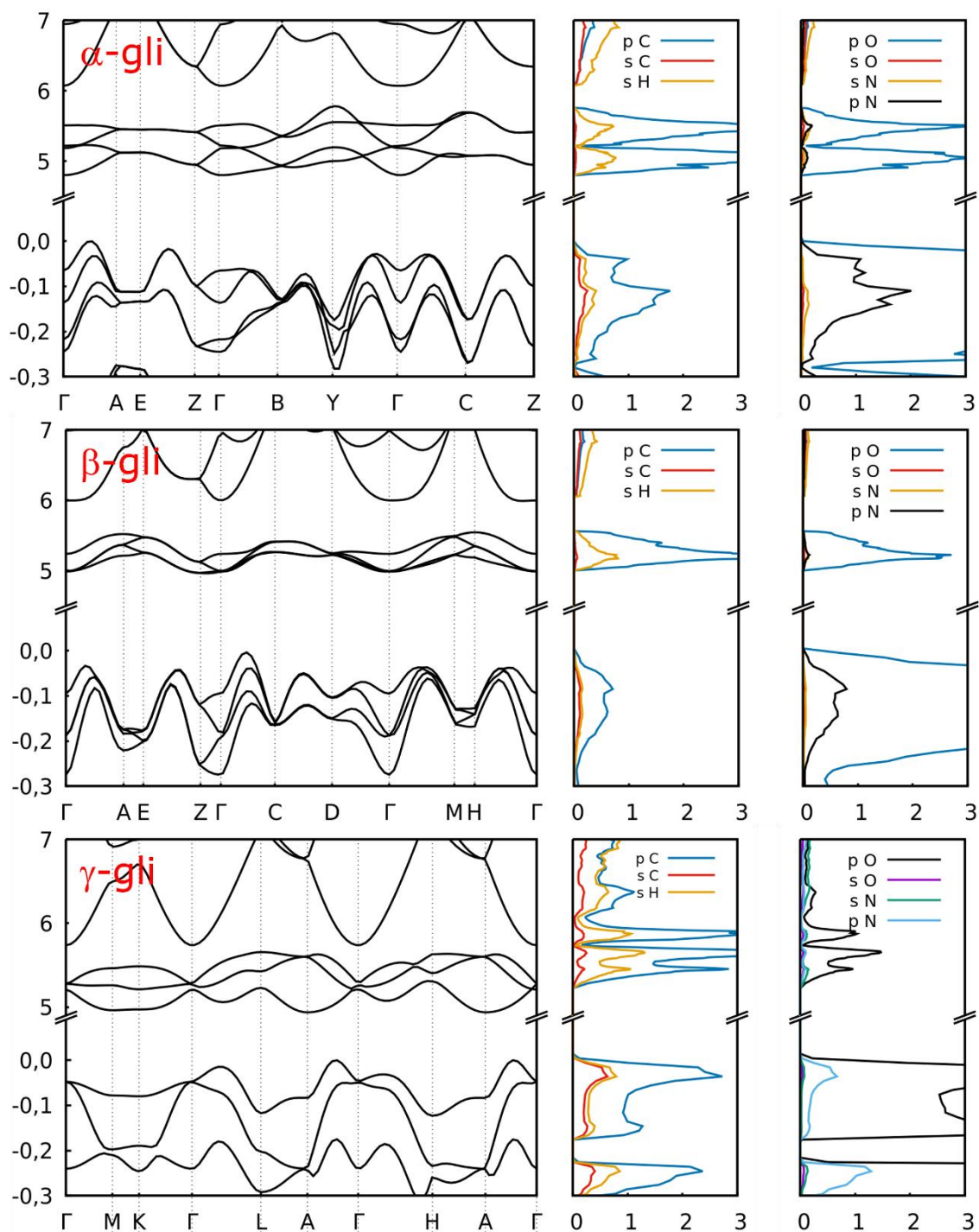


Figura 15. Estrutura de bandas para a região mais próxima do *gap* de bandas e a densidade de estados parcial atômica e de orbitais para α -, β - e γ -glicina. Resultados foram obtidos através de cálculos em nível PBE-D3/USPP.

É possível observar na Figura 15, a existência de *gaps* de banda indiretos para os três polimorfos. O cristal α -glicina possui cinco pontos de máximo de bandas em $[\Gamma, A]$, $[E, Z]$, $[Y, \Gamma]$, $[\Gamma, C]$ e $[C, Z]$ com transições para o ponto Γ variando entre 4,80 e 4,83 eV. Cinco pontos de máximo de bandas foram encontrados para a β -glicina, localizados em $[\Gamma, A]$, $[E, Z]$, $[\Gamma, C]$, $[\Gamma, M]$ e $[H, \Gamma]$ com transições entre 4,97 e 5,09 eV. Para a fase γ , duas transições foram observada em $[\Gamma, L]$ e $[A, \Gamma]$ com valores de *gaps* indiretos de 5,22 e 5,20 eV, respectivamente. Comparando com os valores de densidade de estados, as bandas de

valência localizadas entre -0,3 e 0 eV são dominadas por orbitais p dos átomos de oxigênio. A parte de menor energia das bandas de condução possuem maior contribuição de orbitais p dos átomos de carbono e oxigênio. Os resultados obtidos aqui, com respeito ao *gap* de bandas e densidade de estados parcial para os três polimorfos de glicina, concordaram rigorosamente com os dados obtidos em nível PBE-TS e pseudopotenciais de norma conservada, disponíveis na literatura (RODRÍGUEZ et al., 2019).

5.2 Propriedades Termodinâmicas dos Polimorfos α -, β - e γ -Glicina

Valores para a contribuição dos fônons para a entropia, $S(T)$, capacidade calorífica isobárica, $C_p(T)$ e energia livre de Gibbs, $G(T, P)$ foram calculadas, a 1 bar, para os polimorfos de glicina, com o objetivo de reproduzir a estabilidade das fases e comparar com dados experimentais. Valores de entropia foram calculados de acordo com a equação harmônica mostrada na Equação (11), até a temperatura de 300 K, sendo reportado na Figura 16a, para α -, β - e γ -glicina. Uma comparação com dados experimentais (HUTCHENS; COLE; STOUT, 1960; DREBUSHCHAK et al., 2003, 2005) foi realizada. No trabalho de Hutchens, Cole e Stout (1960), os autores não especificaram qual o polimorfo de glicina em que as medidas calorimétricas estavam sendo feitas. Por sua vez, Drebushchak et al. (2003) reportaram resultados para α - e γ -glicina, e Drebushchak et al. (2005) para β -glicina. Os gráficos $S \times T$ com esta comparação são mostrados nas Figura 14b-d.

Como pode ser observado na Figura 16, as funções entropia estão em bom acordo com os dados experimentais. Os valores calculados da função entropia, obtidos na temperatura de 298,15 K foram ligeiramente menores do que os valores experimentais de Drebushchak et al. (2003), subestimando-os por 5,27 e 5,42 J mol⁻¹ K⁻¹ para a α - e γ -glicina, respectivamente. Os valores obtidos para β -glicina tiveram uma melhor concordância com os dados experimentais, de acordo com o aumento de temperatura, mostrando um desvio de apenas 0,13 J mol⁻¹ K⁻¹, na temperatura de 298,15 K. De fato, o valor calculado da diferença $S_{(\alpha)} - S_{(\gamma)}$, em 298,15 K foi de 0,44 J mol⁻¹ K⁻¹, em excelente concordância com o valor experimental de $S_{(\alpha)} - S_{(\gamma)}$ (0,35 J mol⁻¹ K⁻¹). O ranqueamento dos valores de entropia reproduziu os dados experimentais, a 298,15 K: $S_{(\alpha)} > S_{(\gamma)} > S_{(\beta)}$ (DREBUSHCHAK et al., 2003, 2005).

Sabendo que a estabilidade entre as fases cristalinas será determinada pela função de Gibbs e sendo a relação fundamental $G = H - TS$, é possível observar que, embora um excelente acordo tenha sido obtido entre os dados calculados e experimentais da função entropia, somente as contribuições entrópicas não são a principal contribuição da função de Gibbs para a estimativa da estabilidade entre as fases cristalinas. Isso é observado através da diferença de entropia da transição $\alpha \rightarrow \gamma$, que possui um valor negativo, logo a temperatura terá um efeito importante na estabilidade das fases, visto que em altas temperaturas, o módulo da entalpia terá que ser muito maior do que o módulo de $T\Delta S$ para que somente uma fase ocorra em toda a faixa de temperatura estudada neste trabalho. De fato, os dados experimentais sugerem o ranqueamento $\gamma > \alpha > \beta$ entre as fases cristalinas da glicina e uma transição entre as fases α e γ está sendo sugerido no decorrer da discussão nessa seção.

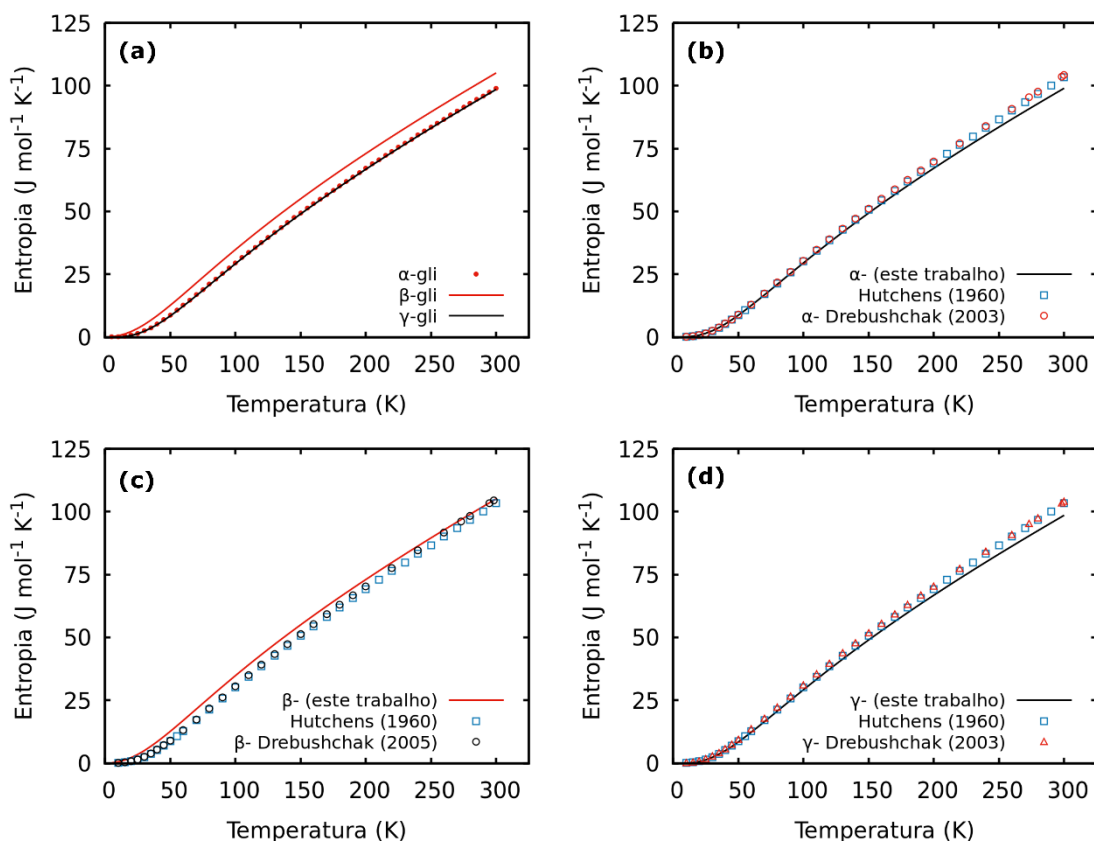


Figura 16. (a) Valores de entropia calculados para os polimorfos α -, β - e γ -glicina e (b-d) comparações realizadas com valores experimentais de α -, β - e γ -glicina, respectivamente.

Valores de energia livre de Gibbs foram calculados, em função da temperatura e na pressão de 1 bar, de acordo com a Equação (26). É importante ressaltar que, nesta pressão, a contribuição do termo PV para a energia livre de Gibbs é desprezível para a fase sólida e, nessas condições, os valores obtidos para a energia livre de Gibbs são aproximadamente iguais aos valores da energia livre de Helmholtz. Cálculos considerando a aproximação harmônica sugerem que a fase mais estável é a γ -glicina, como mostrado na Figura 17a, em bom acordo com evidências experimentais. Porém, a fase β foi estimada como a segunda mais estável, diferente do ordenamento de estabilidade esperado, $\alpha > \beta$ (DREBUSHCHAK et al., 2005; PERLOVICH; HANSEN; BAUER-BRANDL, 2001).

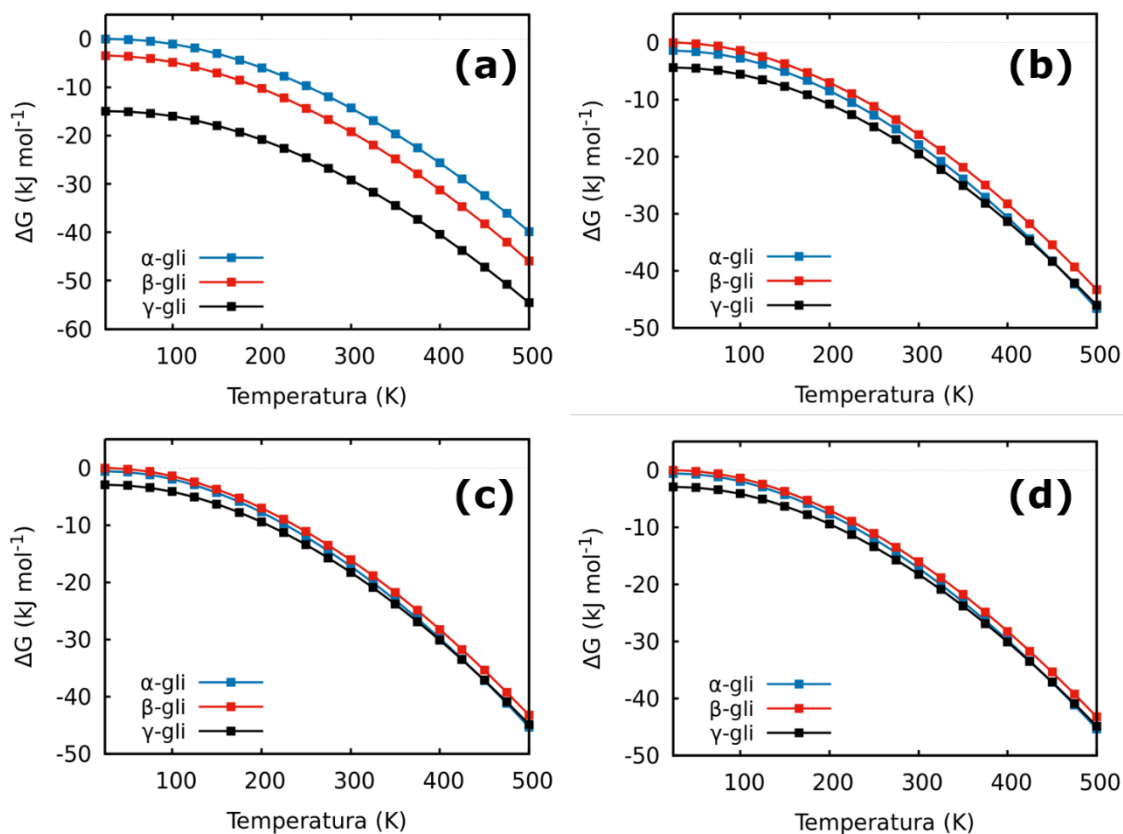


Figura 17. Energia livre de Gibbs em função da temperatura, na pressão de 1 bar, para os três polimorfos de glicina estudados aqui. Valores de energia estão reportados em referência ao maior valor de energia livre da fase menos estável obtida. Valores de ΔG foram obtidos através da (a) aproximação harmônica; aproximação quase-harmônica através de minimizações feitas na equação de (b) Murnaghan, (c) Birch-Murnaghan e (d) Vinet.

Para introduzir a aplicação da metodologia quase-harmônica, valores de energia eletrônica foram calculados para os diferentes volumes das células unitárias dos polimorfos α , β e γ -glicina e resultados foram minimizados nas equações de estado de Murnaghan, Birch-Murnaghan e Vinet. Resultados para o comportamento em alta pressão para a α -glicina, obtidos em diferentes EOS são reportados em comparação com os dados experimentais de Shinozaki et al. (2018), na Figura 18 (SHINOZAKI et al., 2018). Neste trabalho, o efeito da pressão foi avaliado até 500 kbar, pois nenhuma transição de fase induzida pela pressão foi observada nesta faixa, para a α -glicina (HINTON et al., 2019). Pode ser observado na Figura 18a que os resultados obtidos através da EOS de Murnaghan não tiveram um bom acordo com respeito aos dados do volume em função da pressão obtidos experimentalmente. Por outro lado, o comportamento do volume, obtido experimentalmente, é bem reproduzido adotando as EOS de Birch-Murnaghan e de Vinet. Uma análise detalhada do volume de α -glicina até a pressão de 100 kbar é mostrada na Figura 18b, onde é possível observar que os dados obtidos através da equação de Vinet são os que melhores reproduzem o comportamento experimental. Comportamento semelhante foi observado para os polimorfos β - e γ -glicina, onde resultados estão sendo mostrados na Figura 19.

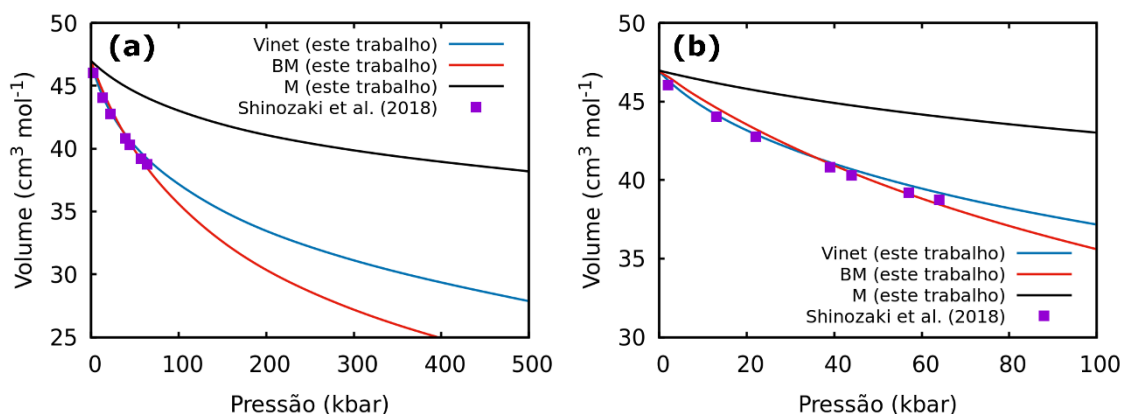


Figura 18. Resultados de pressão x volume para a α -glicina, obtidos através da EOS de Murnaghan (M), Birch-Murnaghan (BM) e Vinet. Os pontos quadrados roxos são os valores experimentais obtidos de Shinzaki et al. (2018).

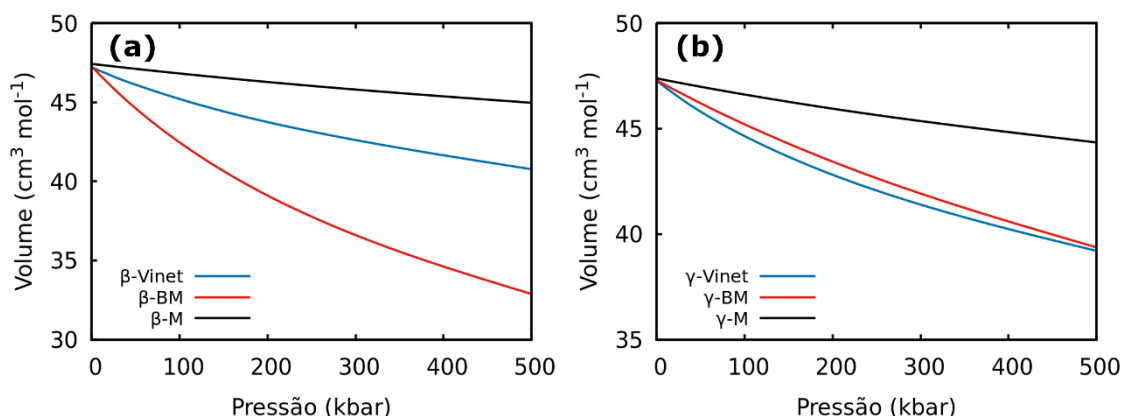


Figura 19. Resultados de pressão x volume para a (a) β -glicina e (b) γ -glicina, obtidos através da EOS de Murnaghan (M), Birch-Murnaghan (BM) e Vinet.

A análise dos resultados obtidos entre as EOS deve ser considerada com cautela, visto que as equações de estado foram desenvolvidas para o limite de alta pressão. De fato, as equações de estado truncadas em uma ordem maior, como a equação de terceira-ordem de Birch-Murnaghan pode mitigar o desvio obtido em baixas pressões. Em contrapartida, os termos de ordem elevada podem apresentar valores elevados em condições de alta pressão (ANDERSON, 2000; JACKSON; RIGDEN, 1996; KHOLIYA; CHANDRA; VERMA, 2014; SHIM; DUFFY, 2000).

Embora o melhor acordo obtido com os dados de pressão vs. volume experimentais foi observado adotando a equação de Vinet, as outras EOS foram também usadas para a construção da função energia livre de Gibbs, a partir da aproximação quase-harmônica. Com isso as três EOS foram consideradas para a avaliação de dependência de G com a temperatura, a pressão constante, para os três polimorfos. Porém, a investigação da influência da pressão na estabilidade entre as fases cristalinas somente será realizada adotando a equação de estado de Vinet. Portanto, como mencionado anteriormente, os efeitos térmicos foram incluídos, através da determinação dos parâmetros (B_0 e B'_0) das equações de estado de Murnaghan, Birch-Murnaghan e Vinet, permitindo a determinação da função energia livre de Helmholtz, do volume de equilíbrio por minimização desta função e da função energia livre de Gibbs.

A energia livre de Gibbs foi obtida, a 1 bar, e resultados considerando todas as equações de estado estão sendo mostradas na Figura 17b-d para α -, β - e γ -glicina, respectivamente. Resultados oriundos de cálculos quase-harmônico corroboram o ordenamento da estabilidade entre as fases cristalinas obtidas experimentalmente, com a fase γ obtida como a mais estável, seguida pelas fases α e β .

A diferença de energia livre de Gibbs entre as fases α e γ ($G_\alpha - G_\gamma$) diminuem de acordo com o aumento de temperatura, sugerindo que a fase α vai gradativamente se tornando mais estável com respeito à fase γ . A inversão da estabilidade relativa entre as fases α e γ ($\Delta G_\alpha - \Delta G_\gamma$) foi observada em 458,02 K, 442,55 K e 446,85 K, considerando as EOS de Murnaghan, Birch-Murnaghan e Vinet, respectivamente. Esses valores de temperatura de transição de fases $\gamma \rightarrow \alpha$ foram obtidos em excelente acordo com a temperatura de transição de fases experimental, 440 K (DREBUSHCHAK et al., 2005; LIU et al., 2008). Perlovich, Hansen e Bauer-Brandl (2001) reportaram que a temperatura de transição de fases é diretamente dependente das condições de preparo do cristal e sugeriram valores na faixa de 438,15 e 453,15 K. Os valores experimentais de $\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha}$ foram de 1,2 e 1,8 kJ mol⁻¹ na temperatura de transição de fases de 438,15 e 453,15 K, respectivamente (PERLOVICH; HANSEN; BAUER-BRANDL, 2001). Os valores de $\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha}$ calculados de acordo com a aproximação quase-harmônica foram de 0,195, 0,192 e 0,199 kJ mol⁻¹, obtidos considerando as equações de Murnaghan, Birch-Murnaghan e Vinet, respectivamente. Embora a diferença entre o valor observado e calculado seja de uma ordem de magnitude (e.g. 0,192 kJ mol⁻¹ calculado em comparação com 1,8 kJ mol⁻¹ observado), este encontra-se dentro do erro da metodologia de cálculo adotada (4,2 kJ mol⁻¹), tornando-se, portanto, aceitável.

Os valores do módulo volumétrico (B_0) obtidos como parâmetros das equações de Vinet e Birch-Murnaghan (4,8 e 1,3 GPa, respectivamente, a 300 K), não tiveram boa concordância com o dado experimental de 19,5 GPa, a 300 K (SHINOZAKI et al., 2018). Porém, é importante notar que valores de 15,5 e 15,9 GPa foram obtidos para B_0 ao incluir os valores de energia eletrônica (U_0 , a 0 K) partindo das equações de Vinet e Birch-Murnaghan, respectivamente, em melhor acordo com os dados experimentais. Essas diferenças são justificadas através das relações entre os potenciais termodinâmicos, onde, assumindo $U = U(S, V)$, temos que B_0 é definido por $-V_0(\partial P/\partial V)_S$, enquanto assumindo $F = F(T, V)$, a definição $B_0^* = -V_0(T)(\partial P/\partial V)_T$ necessariamente deve ser verdade. O asterisco foi adicionado na equação com o propósito de marcar as diferentes derivadas parciais, o que é a fonte do grande desvio do valor experimental. Portanto, é possível concluir que a inclusão da dependência da temperatura no módulo volumétrico altera o significado físico daquele que obtido a 0 K, que melhor descreve a influência da pressão com relação ao volume do cristal. Como esperado, o módulo volumétrico (B_0) diminui de acordo com o aumento da temperatura, como mostrada através dos dados obtidos pelas equações de estado de Vinet (Anexos G1, G2 e G3, para α -, β - e γ -glicina, respectivamente) Birch-Murnaghan (Anexos G4, G5 e G6, para α -, β - e γ -glicina, respectivamente) e Murnaghan (Anexos G7, G8 e G9, para α -, β - e γ -glicina, respectivamente). Outros parâmetros obtidos, como volume de equilíbrio (V_0), dV/dT , coeficiente de expansão térmica (α), e a primeira derivada do módulo volumétrico (B'), em cada temperatura e para as respectivas EOS, estão sendo reportadas nos mesmos anexos.

Valores de capacidade calorífica isobárica (C_p) foram calculados em diferentes temperaturas, após a obtenção do coeficiente de expansão térmica, de acordo com a Equação (20). Valores de C_p para α , β e γ -glicina e uma comparação com os dados experimentais estão sendo mostrados na Figura 20. Os valores calculados, a 298,15 K, são de 89,85, 90,46 e 89,78 J mol⁻¹ K⁻¹, para as fases α , β e γ , respectivamente, em bom acordo com os valores experimentais (DREBUSHCHAK et al., 2005), na mesma temperatura, de 99,23, 98,69 e 95,99 J mol⁻¹ K⁻¹, para os mesmos polimorfos, respectivamente.

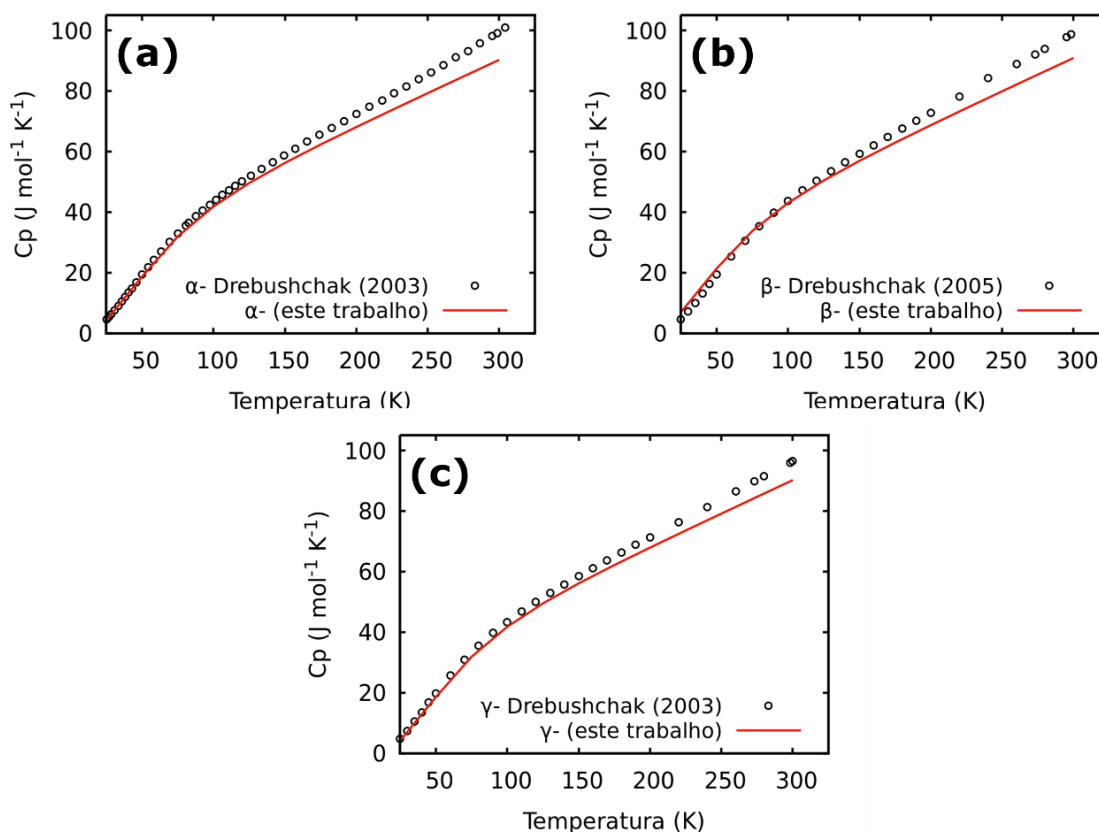


Figura 20. Valores calculados da capacidade calorífica isobárica de acordo com a aproximação quase-harmônica. Dados experimentais estão sendo reportados para comparação para (a) α -, (b) β - e (c) γ -glicina.

É importante ressaltar que os dados disponíveis na literatura, relacionados com a estabilidade entre os polimorfos de glicina são reportados em temperatura e pressão ambientes (DREBUSHCHAK et al., 2005; PERLOVICH; HANSEN; BAUER-BRANDL, 2001). Porém, é sugerido que o cenário de síntese prebiótica na Terra Primitiva envolvia condições de alta pressão (acima de 10 GPa) (GOLDMAN et al., 2010; HINTON et al., 2019; SUGAHARA; MIMURA, 2014). Almejando avaliar a influência da pressão na estabilidade dos polimorfos estudados aqui, uma análise das fases α e γ foi feita nas temperaturas de 25, 100, 200, 300, 400 e 500 K, em um intervalo de pressão entre 0,1 e 1 GPa, foi realizada. Esse intervalo de pressão foi escolhido com o objetivo de evitar considerações da transição de fase em alta pressão, ϵ -glicina. Valores da diferença da energia livre de Gibbs entre α - e γ -glicina estão reportados na Figura 21. É possível sugerir que α -glicina é a fase mais estável em valores de pressão maiores que 0,98 GPa, a 300 K e 0,55 GPa, a 400 K. O polimorfo α é sugerido como a fase cristalina mais estável em todos os valores de pressão estudados, em temperaturas próximas de

500 K. Uma publicação na revista científica *Crystal Growth & Design* foi feita com a discussão reportada nesta seção, como mostrada no Anexo B2.

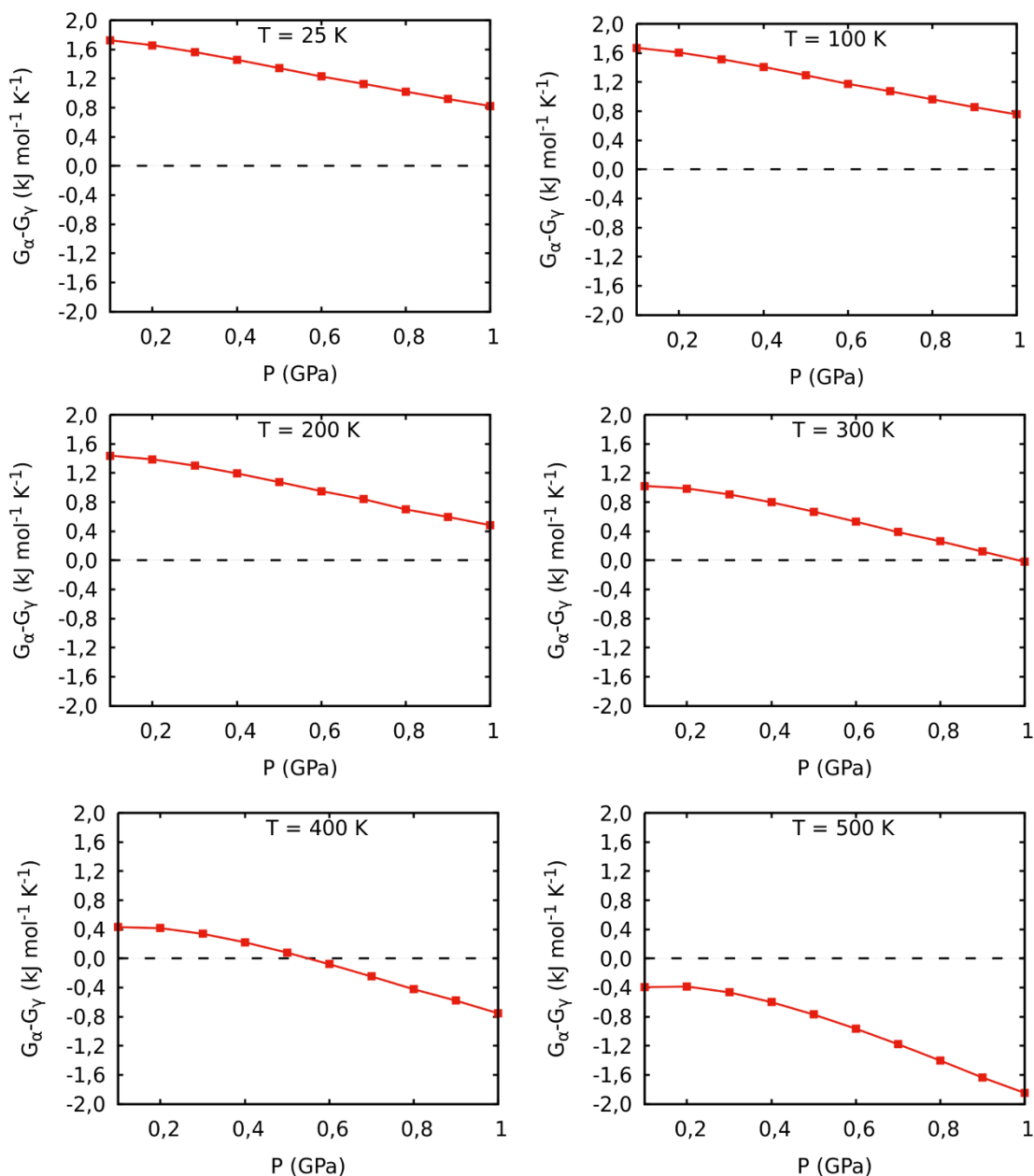


Figura 21. Valores calculados de $G_{\alpha} - G_{\gamma}$ na faixa de pressão entre 0,1 e 1 GPa em uma temperatura fixa de 25, 100, 200, 300, 400 e 500 K.

5.3 Energia de Coesão

Como explicitado anteriormente, a energia de rede, E_{latt} , se refere à energia necessária para formar a rede cristalina a partir das espécies infinitamente separadas. No caso da glicina, o zwitterion não é um ponto estacionário em fase gasosa (XAVIER; BAPTISTA; BAUERFELDT, 2019). Portanto, cálculos de energia eletrônica para o zwitterion isolado extraído da rede cristalina de cada polimorfo foram realizados no mesmo nível adotado nos cálculos da rede cristalina (PBE-D3/USPP), mantendo a consistência da teoria de base. Valores obtidos de E_{latt} são mostrados na Tabela 4.

Embora os resultados reportados sejam maiores em magnitude do que as energias de rede para outros cristais moleculares, eles são esperados para a glicina (ČERVINKA; BERAN, 2018b; YANG et al., 2014), já que a natureza zwitteriônica de seus constituintes está sendo levada em consideração. Portanto, valores individuais de energia de rede, obtidos através de cálculos em nível PBE-D3/USPP, não podem ser usados para sugerir a correta estabilidade relativa dos polimorfos. Por exemplo, $E_{latt} \alpha < E_{latt} \beta < E_{latt} \gamma$, embora γ -glicina é experimentalmente reconhecida como a fase mais estável (PERLOVICH; HANSEN; BAUER-BRANDL, 2001).

Tabela 4. Valores de energia de rede calculados (E_{latt}), obtidos através de cálculos periódicos em nível PBE-D3/USPP e propriedades de coesão: energia de transferência de próton (ΔE_{pt}) e energia conformacional (ΔE_{conf}), obtidas através de cálculos *single-point* em nível CCSD(T)/CBS, em geometria obtidas através de cálculos periódicos em nível PBE-D3/USPP.

	E_{latt}	ΔE_{pt}	ΔE_{conf}	E_{coh}
α -glicina	-281,20	145,73	3,48 ^b	-131,99
β -glicina	-278,56	145,70	3,48 ^b	-129,39
γ -glicina	-276,80	141,40	3,48 ^b	-131,93
Dunitz e Gavezzotti (2012) (α -glicina) ^c	-257,00	-	-	-
Červinka e Fulem (2019) (γ -glicina)	-276,04 ^d	144,98 ^e	1,96 ^e	-129,10 ^e
No et al. (1994) (α -glicina) ^f	-	143,59	-	-

^a Os polimorfos de glicina adotados na literatura especificada estão sendo indicados entre parêntesis após a citação. Todos os resultados estão sendo reportados em kJ mol^{-1} . ^b O termo ΔE_{conf} é sempre relativo aos conformêros 102 e 011, possuindo os mesmos valores, independente da fase cristalina. ^c Se refere à cálculos adotando a metodologia semi-empírica PIXEL. ^d Valores obtidos através de cálculos periódicos em nível PBE-D3(BJ)/PAW. ^e Valores obtidos em nível CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ//PBE-D3(BJ)/PAW. ^f Valores obtidos através da aplicação de metodologias *ab initio* com a base 6-31G(d,p).

Dunitz e Gavezzotti (2012) obtiveram o valor da energia de rede da α -glicina igual a -257 kJ mol^{-1} através de cálculos semiempíricos adotando a metodologia PIXEL. Červinka e Fulem reportaram valores de E_{latt} para γ -glicina, de $-276,04 \text{ kJ mol}^{-1}$, obtido através de cálculos periódicos em nível PBE-D3(BJ)/PAW, sendo apenas $0,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ menor do que o valor de E_{latt} obtido, neste trabalho, para γ -glicina, em nível PBE-D3/USPP. Um bom acordo foi obtido para a entalpia de sublimação da γ -glicina em ambos os trabalhos, resultando em valores de energia de coesão comparáveis, como será detalhado na próxima seção. Em respeito aos valores de E_{latt} para α -glicina, o resultado obtido neste trabalho foram $24,20 \text{ kJ mol}^{-1}$ menor do que os resultados obtidos através do método semiempírico PIXEL, reportado por Dunitz e Gavezzotti (2012) (ČERVINKA; FULEM, 2019a; DUNITZ; GAVEZZOTTI, 2012).

Como elucidado em capítulo anterior, glicina passa por um processo de transferência de próton partindo da sua forma zwitteriônica, formando o conformêro **102** em fase gasosa, no processo de sublimação (ČERVINKA; FULEM, 2019a; NO et al., 1994; RAABE, 1999; VOOGD; DERISSEN; VAN DUIJNEVELDT, 1981). Uma avaliação particular do termo energético relativo à transferência de próton (ΔE_{pt}), em nível PBE-D3/USPP resultou em valores de $130,83$, $129,99$ e $127,24 \text{ kJ mol}^{-1}$ para α -, β - e γ -glicina, respectivamente. As energias eletrônicas foram obtidas em nível

CCSD(T)/CBS, através de cálculos *single-points* em geometrias obtidas em nível PBE-D3/USPP, resultando em valores de 145,73, 145,70 e 141,40 kJ mol⁻¹ para a α -, β - e γ -glicina, respectivamente.

Com respeito ao termo energético relativo à mudança conformacional em fase gasosa, os cálculos em nível PBE-D3/USPP sugeriram um valor de ΔE_{conf} de -2,42 kJ mol⁻¹, indicando o confômero **102** como mais estável. Evidências experimentais (BROWN et al., 1978; LOVAS, et al., 1995) e estudos teóricos (CSÁSZÁR; PERCZEL, 1999; SELVARENGAN; KOLANDAIVEL, 2004; XAVIER; BAPTISTA; BAUERFELDT, 2019) sugerem o confômero **011** como o mínimo global. Sendo assim, essa avaliação incorreta, desse nível de cálculo compromete a descrição físico-química da análise conformacional da glicina em fase gasosa e a determinação da energia de coesão. Para motivo de comparação, cálculos de otimização de geometria foram realizados em nível PBE/6-311++G(2d,2p) para os confômeros **011** e **012**, resultando em rigorosamente no mesmo valor de ΔE_{conf} de -2,42 kJ mol⁻¹, indicando que o resultado não é impactado pela metodologia de base adotada. Como consequência, devido à incorreta determinação do mínimo global em fase gasosa, os valores de energia eletrônica obtidos em nível PBE-D3/USPP não foram considerados nas investigações seguintes. Em vez disso, resultados obtidos em nível CCSD(T)/CBS foram assumidos, sugerindo valores de ΔE_{conf} de 3,48 kJ mol⁻¹. Resultados de ΔE_{pt} e ΔE_{conf} , calculados em nível CCSD(T)/CBS, estão sendo sumarizados na Tabela 4.

Como ressaltado anteriormente, os valores de energia eletrônica obtidos em nível CCSD(T)/CBS descreveram de forma mais precisa os processos relacionados com a formação da rede cristalina. Portanto, os resultados na literatura de ΔE_{pt} e ΔE_{conf} foram comparados com esse nível de cálculo. No et al. (1994) adotaram metodologias *ab initio* com a base 6-31G(d,p), para a avaliação do ΔE_{pt} , obtendo o valor de 143,59 kJ mol⁻¹ para a α -glicina, que é 2,14 kJ mol⁻¹ menor do que as previsões feitas neste trabalho, em nível CCSD(T)/CBS (NO et al., 1994). Červinka e Fulem (2019) estimaram as energias de transferência de próton e de mudança conformacional em nível CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ, através de cálculos *single-points* em geometrias obtidas através de cálculos periódicos em nível PBE-D3(BJ)/PAW, obtendo valores de 144,98 kJ mol⁻¹ para ΔE_{pt} da γ -glicina, sendo 3,58 kJ mol⁻¹ maior do que o valor obtido neste trabalho. Um bom acordo foi obtido com respeito aos valores de energia de mudança conformacional, reportadas aqui, em comparação com a obtida no trabalho de Červinka e Fulem (2019), com diferença de apenas 1,52 kJ mol⁻¹ (ČERVINKA; FULEM, 2019a).

A energia de coesão não é uma propriedade obtida experimentalmente, sendo geralmente estimada a partir de valores de entalpia de sublimação, ΔH_{sub} , experimentais, assumindo a diferença de energia vibracional de ponto zero e as correções térmicas entre a temperatura de 0 K e a temperatura de referência (ČERVINKA; FULEM, 2017; CUTINI et al., 2016):

$$\Delta H_{sub}(T) = -E_{coh} + \int_0^T \Delta C_p dT \quad (35)$$

onde $\Delta C_p = C_p^g - C_p^s$ é a diferença entre as capacidades caloríficas da fase gás e do cristal. Assumindo que as vibrações intramoleculares não mudem entre a molécula na fase cristalina e em fase gasosa, as contribuições vibracionais de ambas as fases são

canceladas ($C_{p,vib}^g = C_{p,vib}^s$) e somente as contribuições translacionais e rotacionais são consideradas. Dessa forma, é implícito que as energias vibracionais de ponto zero se cancelam entre as fases. A capacidade calorífica do cristal pode ser dada pela Lei de Dulong-Petit, onde cada átomo de um sólido é tratado como um oscilador com 6 graus de liberdade, contribuindo para cada um dos termos cinéticos e potenciais: $U^{therm,s} = 2 \times 6 \times (1/2)RT = 6RT$ (MCDONAGH et al., 2016). Logo, pode-se aproximar $C_p^s = 6R$, para a fase sólida e $C_{p,trans}^g = 5/2 R$ e $C_{p,rot}^g = 3/2 R$, para a fase gasosa. A validade dessas aproximações frente a uma comparação entre valores calculados e experimentais de energia de coesão foi feita para o conjunto X23 de cristais moleculares, apresentado no trabalho de *benchmark* de Buchholz e Stein (2018), sendo possível obter resultados satisfatórios (BUCHHOLZ; STEIN, 2018). A expressão simplificada para a entalpia de sublimação é:

$$\Delta H_{sub}(T) = -E_{coh} - 2RT \quad (36)$$

Essa aproximação, mostrada na Equação (36), foi adotada somente para a possibilidade de comparação dos valores de E_{coh} obtidos aqui, com dados experimentais. Uma discussão mais detalhada, considerando todas as contribuições presentes na entalpia de sublimação será apresentada na próxima seção. O valor de E_{coh} , obtidos aqui, para a α -glicina foi de $-131,99 \text{ kJ mol}^{-1}$, que se compara de forma razoável com outros valores disponíveis na literatura, estimados a partir da entalpia de sublimação experimental: $-142,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ (DE KRUIF; VOOGD; OFFRINGA, 1979), $-143,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ (SVEC; CLYDE, 1965), $-144,96 \text{ kJ mol}^{-1}$ (NGUON NGAUV; SABBAH; LAFFITIE, 1977), sendo o melhor acordo obtido com relação aos resultados de Takagi et al. ($-137,26 \text{ kJ mol}^{-1}$) (TAKAGI; CHIHARA; SEKI, 1959).

As predições, através de metodologias computacionais, da relação direta entre a energia do cristal ($E_{crystal}$) e o confôrmero de menor energia em fase gasosa (geralmente aplicada para a estimativa de valores de energia de coesão de cristais não-zwiteriônicos) pode gerar erros sistemáticos quando o funcional PBE é adotado para cálculos em fase gasosa, devido à determinação incorreta do mínimo global em fase gasosa. A avaliação das propriedades de coesão reportadas aqui permitiram a estimativa dos termos relacionadas à energia eletrônica, mantendo a consistência dos métodos computacionais adotados (BRANDENBURG et al., 2013; ČERVINKA; FULEM, 2019a; FOWLES et al., 2021; TOSONI et al., 2007). De fato, melhores acordos das propriedades de sublimação, em respeito aos dados experimentais, é geralmente impactado pelo nível de cálculos adotado nas determinações de propriedades de coesão (ČERVINKA; BERAN, 2019; ČERVINKA; FULEM, 2019a, 2019b), como será mostrado a seguir.

5.4 Propriedades de sublimação

Frequências harmônicas obtidas por metodologias computacionais podem superestimar os dados espectroscópicos vibracionais observados, onde um fator de escala empírico é frequentemente adotado para correção (AREE; BÜRGI, 2012; ČERVINKA; BERAN, 2017; MERRICK; MORAN; RADOM, 2007; SCOTT; RADOM, 1996). Com respeito a outros cristais moleculares, Červinka e Beran (2017) adotaram fatores de escala na faixa entre 0,9302 e 0,9682 para o tratamento dos modos vibracionais intramoleculares, obtidos em níveis MP2/aug-cc-pVTZ e MP2/aug-cc-pVDZ, para o α -metanol, mitigando o erro entre as frequências vibracionais calculadas e experimentais

em 0,1% (ČERVINKA; BERAN, 2017). Aree e Bürgi adotaram um fator de escala de 0,982 para os modos vibracionais intramoleculares da α -glicina, sendo este obtido através de uma média das razões entre as frequências vibracionais observadas e calculadas, obtidas em nível ONIOM[B3LYP/6-311+G(2d,p):PM3] (AREE; BÜRGI, 2012).

Um cuidado especial foi necessário para a correta adoção de um fator de escala para as frequências vibracionais de fônons, pois um impacto significativo nos valores de $F_{\text{vib}}(T, V)$ é gerado, afetando as propriedades calculadas relacionadas ao equilíbrio sólido-vapor. Por esta razão, investigações dos desvios entre os modos vibracionais intramoleculares calculados (cálculos de fônons em ponto Γ) e experimentais (ANDREWS; TORRIE; POWELL, 1983; SHI; WANG, 2005; STENBACK, 1976) foi realizado para a α -glicina e reportados na Figura 22. Pela figura indicada, pode ser observado que o maior desvio ocorreu na região de baixa frequência vibracional intramolecular, especialmente associada com as rotações dos grupos -NH_3^+ (25,03%) e -COO^- (15,97%). Essa superestimação das frequências vibracionais, obtidas através da metodologia DFT, em comparação com trabalhos experimentais foi reportada em outros trabalhos disponíveis na literatura (ČERVINKA; BERAN, 2017, 2018a).

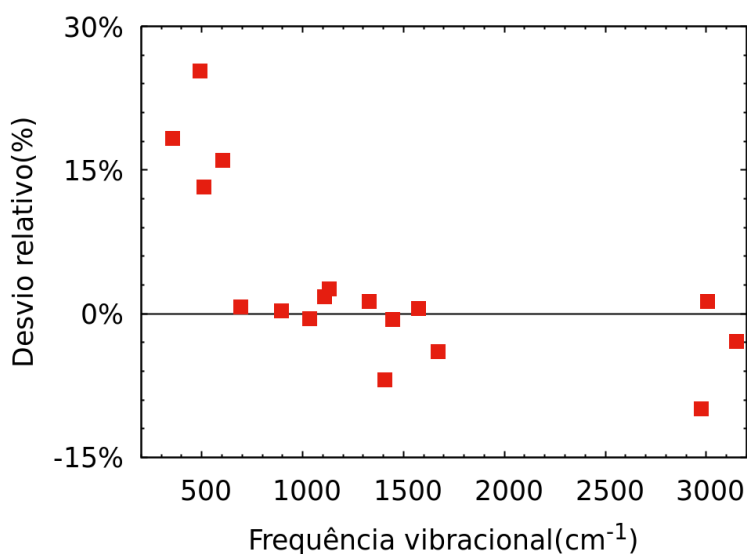


Figura 22. Erro relativo entre as frequências vibracionais experimentais (SHI; WANG, 2005) e calculadas em nível PBE-D3/USPP para a α -glicina.

A porcentagem média de erro, considerando todos os modos internos, foi de 3,32%. Um fator de escala de 0,974808 foi obtido pela média da razão entre as frequências vibracionais observadas e calculadas, que é um valor de fator de escala comumente adotado na literatura (MERRICK; MORAN; RADOM, 2007; SCOTT; RADOM, 1996) e em outros trabalhos computacionais na literatura sobre a α -glicina (AREE; BÜRGI, 2012). Esse fator de escala foi aplicado em toda a faixa de frequências intramoleculares, porém, espera-se que tenha impacto equivalente ao adotar somente na região de baixas frequências vibracionais (região de maior taxa de), visto que estas possuem maior impacto nas contribuições. De fato, a literatura aponta que valores mais precisos de pressão de sublimação são obtidos quando o erro entre as frequências vibracionais calculadas e experimentais é mitigado (ČERVINKA; BERAN, 2019). Portanto, almejando a obtenção do melhor acordo com os dados experimentais, o fator de escala, proposto aqui, foi adotado, reduzindo a porcentagem média de erro para 0,79%.

No trabalho experimental de de Kruif, Voogd e Offringa (1979), valores de temperatura de sublimação foram medidos para a α -glicina, através de técnica de efusão em célula de Knudsen, em uma faixa entre 404,62 e 428,96 K, obtidos entre 0,1 e 1 Pa (DE KRUIF; VOOGD; OFFRINGA, 1979). Adotando a mesma metodologia experimental, Svec e Clyde (1969) reportaram valores de pressão de sublimação para uma fase cristalina da glicina não especificada (SVEC; CLYDE, 1965). Através de uma equação análoga à equação de Antoine, reportada pelos autores, os resultados experimentais foram trazidos aqui na mesma faixa de pressão adotada por de Kruif et al. (1979). Portanto, para melhor representar as condições experimentais e devido aos baixos valores de pressão de sublimação reportados, o valor adotado aqui para a pressão de referência, P^0 , foi de 1 Pa. Esse valor de referência foi adotado para a minimização dos valores de energia livre de Gibbs para as fases cristalinas, através da equação de estado de Vinet, seguindo a aproximação quase-harmônica, detalhada anteriormente. Posteriormente, os valores de entalpia para a fase sólida, a 1 Pa, foram obtidos adotando a relação fundamental $H^{crystal} = G^{crystal} + TS^{crystal}$. A energia livre de Gibbs foi obtida, assumindo uma transformação isotérmica, $G^{gás} = G^{gás,*} + RT \ln(P/P^*)$, o qual a pressão foi integrada de P^* até a pressão final (P) de 1 Pa.

Valores de temperatura de sublimação, T^{sub} , foram determinados através da localização do cruzamento entre as curvas de energia livre de Gibbs do mínimo em fase gasosa (011) e as fases cristalina, ou seja, $\Delta G_{sub} = 0$. As curvas de energia livre de Gibbs, mostrando os pontos em que $\Delta G_{sub} = 0$, para os polimorfos α -, β - e γ -glicina, na pressão de referência de 1 Pa, estão sendo reportadas na Figura 23. Neste valor de pressão, as temperaturas de transição sólido-vapor foram de 425,00 K, 401,53 K e 426,91 K, para a α -, β - e γ -glicina, respectivamente.

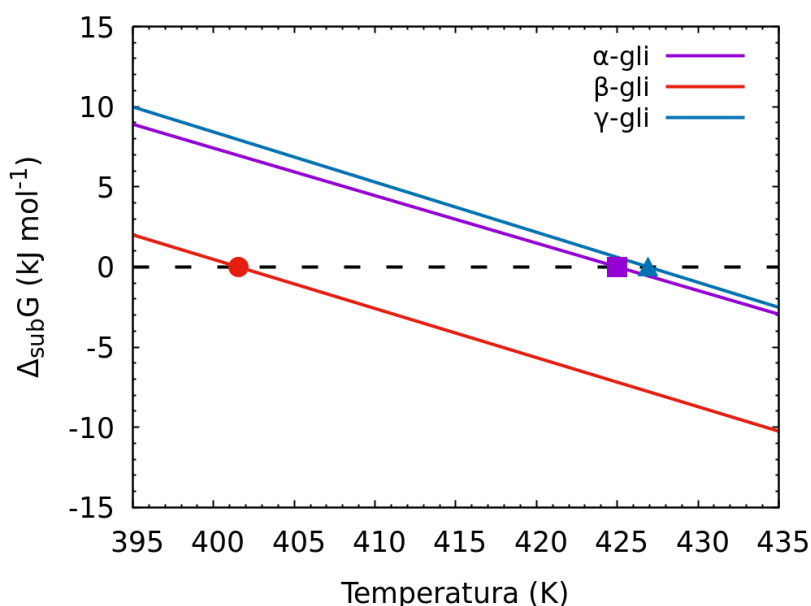


Figura 23. Curvas de energia livre de sublimação para os polimorfos de glicina, a 1 Pa. Pontos representando o cruzamento das curvas de energia livre de Gibbs ($\Delta G_{sub} = 0$) estão sendo representados por um quadrado, círculo e triângulo para a α -, β - e γ -glicina, respectivamente.

Dentre as fases cristalinas, β -glicina permaneceu com os menores valores de temperatura de sublimação em toda a faixa de pressão estudada, como mostrada na Figura

24a. Considerando a sublimação da α -glicina e γ -glicina, seguido por um resfriamento espontâneo, a glicina em fase gasosa não irá recristalizar para a fase β , em vez da α - e γ -glicina. Essa constatação corrobora evidências experimentais que a cristalização da glicina em fase sólido para a fase metaestável β é cineticamente controlada e não termodinamicamente controlada (LIU et al., 2008). Um excelente acordo para as temperaturas de sublimação da α -glicina, em comparação com os dados experimentais de Svec e Clyde (1965) e de Kruif, Voogd e Offringa (1979), foi alcançado, como mostrado na Figura 24b. Desvios absolutos das temperaturas de sublimação calculadas em respeito aos dados experimentais de de Kruif, Voogd e Offringa (1979) foram de -5,31 K, a 0,1 Pa e -3,80 K a 1 Pa (DE KRUIF; VOOGD; OFFRINGA, 1979; SVEC; CLYDE, 1965). É importante ressaltar que uma melhoria da energia de coesão, a partir da extrapolação para o limite de base infinita, CBS, nos termos energéticos das transformações em fase gasosa, promoveram um aumento de pelo menos 8 K para a temperatura de sublimação, com respeito aos resultados obtidos aqui, em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p).

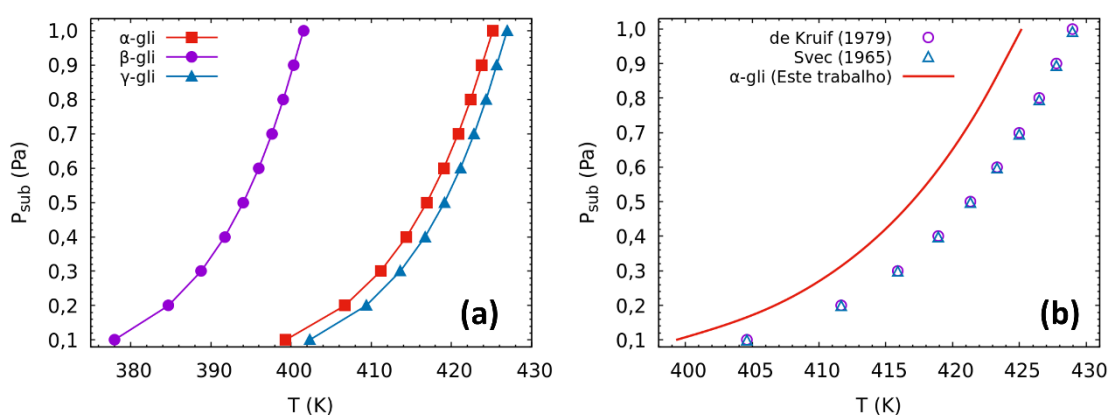


Figura 24. (a) Valores de temperatura de sublimação, calculados para α -, β - e γ -glicina, na faixa de pressão entre 0,1 e 1 Pa. (b) Valores calculados e experimentais de P_{sub} para a α -glicina.

O valor calculado de ΔH_{sub} para a α -glicina foi de 125,72 kJ mol⁻¹, nas condições de referência (1 Pa e 434,53 K), sendo menor do que os valores experimentais: 135,9 kJ mol⁻¹, em 418,9 K (DE KRUIF; VOOGD; OFFRINGA, 1979) e 130,3 kJ mol⁻¹, em 419 K (TAKAGI; CHIHARA; SEKI, 1959). Para a β - e γ -glicina, os valores de ΔH_{sub} foram estimados em 123,08 e 133,45 kJ mol⁻¹, respectivamente. Os outros valores experimentais de ΔH_{sub} , foram reportados para um polimorfo de glicina não especificado e foram de 136,3 kJ mol⁻¹, em 455 K (SVEC; CLYDE, 1965) e 138,1 kJ mol⁻¹, em 413 K (NGUON NGAUV; SABBAAH; LAFFITIE, 1977).

A predição para a entalpia de sublimação para a γ -glicina, obtida neste trabalho, foi comparada com os resultados computacionais reportados por Červinka e Fulem (2019), de 134,90 kJ mol⁻¹ (ČERVINKA; FULEM, 2019a). Uma pequena diferença de 1,45 kJ mol⁻¹ foi sugerida, entre o valor de ΔH_{sub} da γ -glicina, obtida aqui, em nível CCSD(T)/CBS//PBE/USPP e os valores em nível CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ//PBE-D3(BJ)/PAW reportados por Červinka e Fulem (2019), refletindo o pequeno desvio observado entre os valores de energia de coesão e considerando a adoção de um fator de escala para as frequências vibracionais. Essa constatação sugere o forte impacto que as propriedades de coesão possuem nos resultados finais de ΔH_{sub} . Essas correções afetaram tanto os valores de entalpia quanto a entropia de sublimação.

5.5 Análise dos Erros e Incertezas da Metodologia Computacional Aplicada ao Equilíbrio Sólido-Vapor da Glicina

Um excelente acordo foi obtido em relação aos valores de temperatura de sublimação calculados, em comparação com os dados disponíveis na literatura, como foi detalhado na seção anterior. Porém, um desvio de aproximadamente 5 – 10 kJ mol⁻¹ foi obtido em relação à entalpia de sublimação. Além disso, as diferenças energéticas obtidas entre os polimorfos foram menores do que o erro computacional de 4,2 kJ mol⁻¹ (1 kcal mol⁻¹), demandando uma investigação acerca dos possíveis erros e incertezas da metodologia computacional. As investigações a respeito das possíveis fontes de erro para a estimativa de diferentes propriedades termodinâmicas, foram feitas separadamente para a fase cristalina e para a fase gasosa, sendo posteriormente inferida nas propriedades de sublimação. Dessa forma, será possível ter um melhor entendimento da influência da adoção de fatores de escala das frequências vibracionais em cada fase.

Considerando as propriedades termodinâmicas para a α -glicina, valores de entropia, contribuições térmicas para a entalpia, $H(T)-H(0)$, capacidade calorífica isobárica, C_p , e uma comparação dessas grandezas com dados experimentais de Drebuschak et al. (2003) (DREBUSCHAK et al., 2003), estão sendo reportados na Figura 25. Valores de entropia para a α -glicina, obtidos através das frequências vibracionais não escalonadas, foram maiores do que os dados experimentais de 2,61 até 4,94 J mol⁻¹ K⁻¹, na faixa entre 50 e 300 K, respectivamente. Valores de entropia, obtidos de frequências vibracionais escalonadas por um fator de 0,974808, foram 8,87 kJ mol⁻¹ maiores do que os dados experimentais, a 300 K. Portanto, a adoção de um fator de escala aumentou o desvio entre os valores calculados de entropia e os dados experimentais.

Com respeito às contribuições térmicas para a entalpia, a adoção de frequências vibracionais escalonadas resultou em valores 1,17 kJ mol⁻¹ menores do que os valores experimentais de $H(T)-H(0)$, a 300 K, enquanto resultados não escalonados foram aproximadamente 1 kJ mol⁻¹ menor do que os dados experimentais a 300 K. Os valores de entalpia da fase cristalina, obtido através das frequências escalonadas foram 9,78 kJ mol⁻¹ menores do que os valores estimados por frequências vibracionais não escalonadas (valor médio, obtido na faixa de temperatura entre 25 e 500 K). Portanto, essa divergência por ser atribuída à diferença da energia vibracional de ponto zero entre as frequências escalonadas e não escalonadas. De fato, a diferença entre a média dos valores de contribuições térmicas, na faixa de temperatura entre 25 e 500 K, é de apenas 0,21 kJ mol⁻¹, enquanto a energia de ponto zero desviou em aproximadamente 10 kJ mol⁻¹.

Valores calculados de capacidade térmica isobárica, para a α -glicina, obtida das frequências vibracionais não escalonadas, foram menores do que os resultados experimentais em toda a faixa de temperatura até 300 K. O efeito da consideração de um fator de escala de 0,974808 nas frequências vibracionais resultou em um melhor acordo em respeito aos valores experimentais, com um desvio máximo de 4,54 J mol⁻¹ K⁻¹ a 300 K.

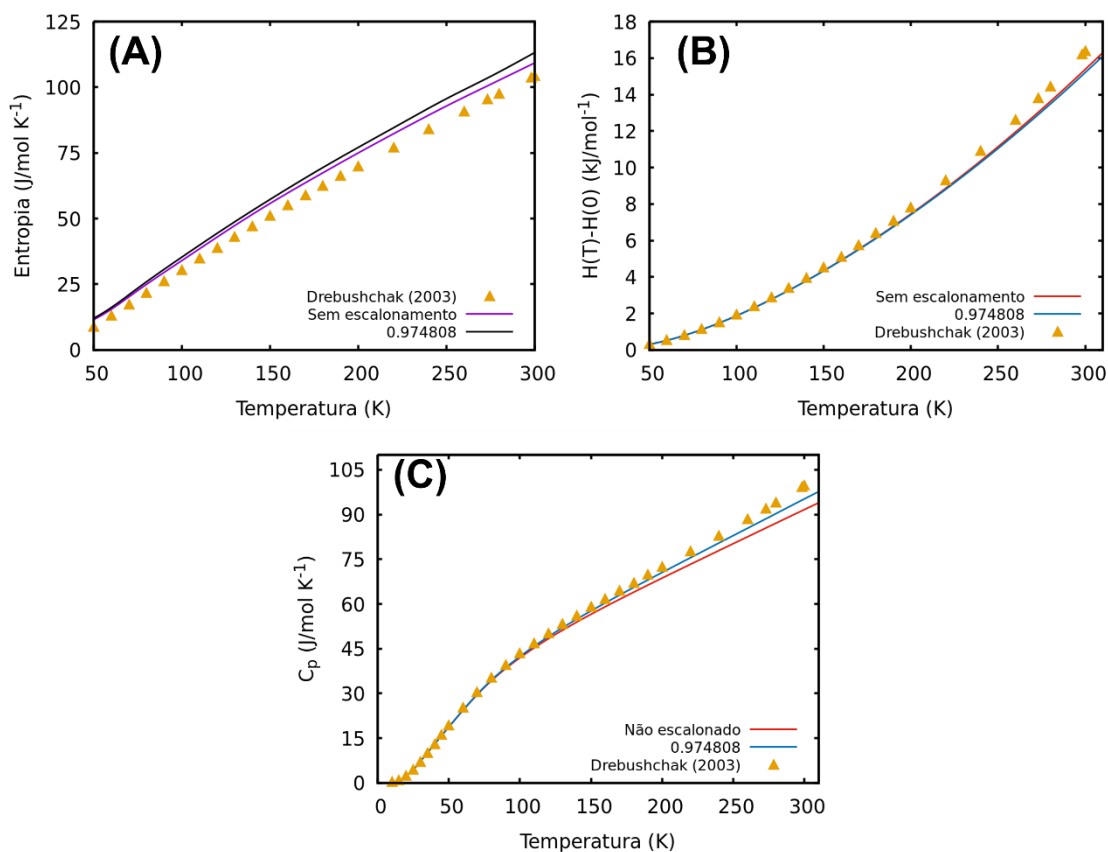


Figura 25. (a) Valores calculados de entropia para a α -glicina. (b) Contribui\u00e7\u00f5es t\u00e9rmicas para a entalpia para a α -glicina. (c) Capacidade calor\u00edfica isob\u00e1rica para α -glicina. A legenda “0,974808” indica que o fator de escala de mesma magnitude foi aplicado nas frequ\u00eancias vibracionais intramoleculares. Os dados experimentais foram extra\u00eddos do trabalho de Drebushchak et al. (2003).

Investiga\u00e7\u00f5es sobre o impacto do escalonamento das frequ\u00eancias vibracionais da glicina em fase gasosa foram realizadas, onde foi feita uma compara\u00e7\u00e3o entre as propriedades termodin\u00e2micas obtidas das frequ\u00eancias escalonadas e n\u00e3o escalonadas e seu impacto nas propriedades de sublima\u00e7\u00e3o calculadas. Como explicitado na Se\u00e7\u00e3o 4.3, foi adotada a teoria de bases localizadas, em que um fator de escala \u00e9 conhecido, para o c\u00e1lculo das propriedades vibracionais. Portanto, frequ\u00eancias vibracionais foram calculadas em n\u00edvel PBE/6-311+G(3df,2p), adotando o fator de escala igual a 0,9920 (JOHNSON III et al., 2020). Valores de entropia e contribui\u00e7\u00f5es t\u00e9rmicas para a entalpia est\u00e3o sendo reportadas na Figura 26a e Figura 26b, respectivamente. Uma compara\u00e7\u00e3o entre as temperaturas de sublima\u00e7\u00e3o obtidas atrav\u00e9s das frequ\u00eancias vibracionais, escalonadas e n\u00e3o escalonadas, para o conf\u00f4rmero m\u00ednimo global em fase gasosa, 011, est\u00e1 sendo mostrada na Figura 26c. Para compara\u00e7\u00e3o, as frequ\u00eancias vibracionais do polimorfo α -glicina foram mantidas escalonadas nas duas considera\u00e7\u00f5es feitas na Figura 26c.

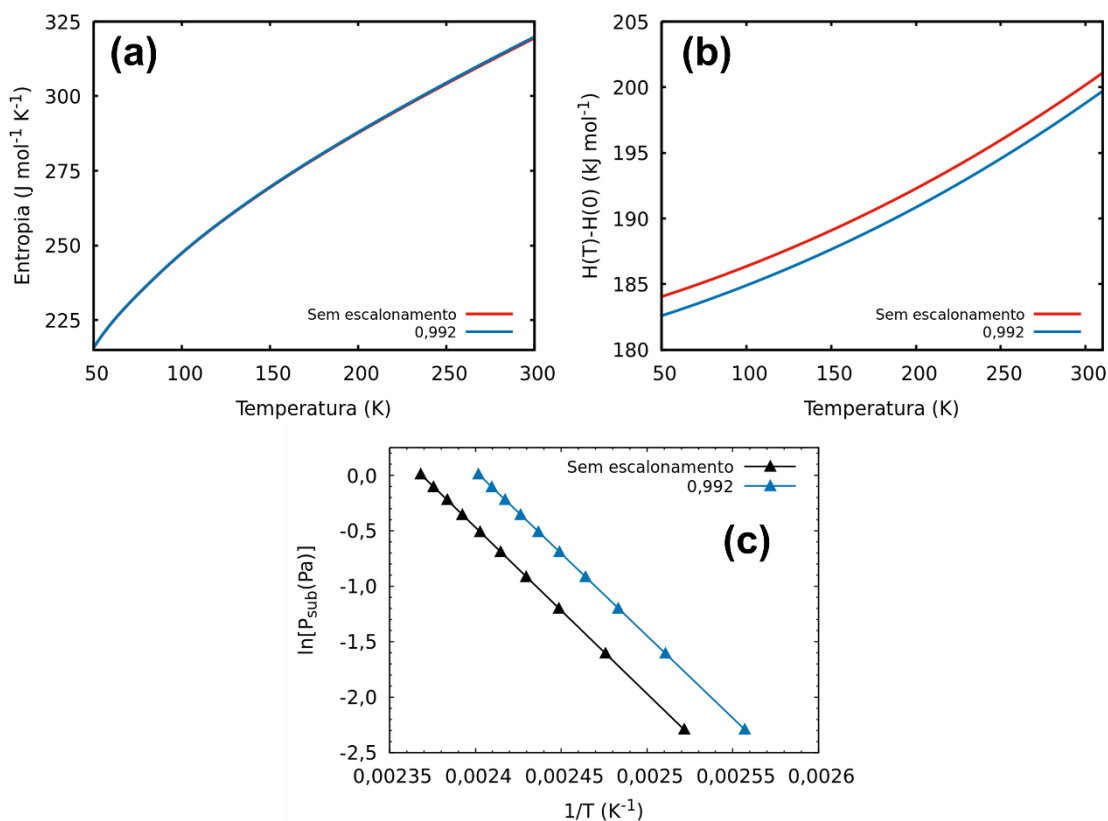


Figura 26. (a) Valores calculados de entropia para o confômero **011** da glicina em fase gasosa. (b) Valores calculados das contribuições térmicas para a entalpia para o confômero **011** da glicina em fase gasosa. (c) Valores calculados pressão e temperatura de sublimação em um gráfico $\ln(P_{\text{sub}}) \times 1/T$. A legenda 0,992 indica que um fator de escala de mesma magnitude foi aplicado nas frequências vibracionais em fase gasosa.

A entropia para a glicina em fase gasosa se mostrou menos sensível a mudanças de magnitude das frequências vibracionais, em comparação com sua fase cristalina, com um aumento máximo de $0,45 \text{ kJ mol}^{-1}$, a 300 K. Os valores de $H(T)-H(0)$ diminuíram em um valor máximo de $1,39 \text{ kJ mol}^{-1}$. O coeficiente angular do gráfico $\ln(P_{\text{sub}}) \times 1/T$, mostrado na Figura 26c, teve uma pequena mudança, resultando em uma diminuição do valor de entalpia de sublimação de $124,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $123,32 \text{ kJ mol}^{-1}$, para as frequências não escalonadas e escalonadas, respectivamente. Os valores de temperatura de sublimação foram fortemente impactados pela aplicação do fator de escala nas frequências vibracionais em fase gasosa, diminuindo entre 5,49 até 5,93 K, em uma faixa de pressão entre 0,1 e 1 Pa, respectivamente.

O impacto da adoção da extrapolação para o limite de base infinita está sendo mostrado na Figura 27. A predição dos termos energéticos em fase gasosa, ΔE_{pt} e ΔE_{conf} , em nível CCSD(T)/CBS resultaram em valores menores de temperaturas de sublimação, em comparação com valores experimentais, desviando em um máximo de 5,31 K, em 0,1 Pa. Em comparação, valores de temperatura de sublimação calculados em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p), resultaram em valores até 13,53 K menores do que o valor experimental, ocorrendo no valor de pressão de 0,1 Pa.

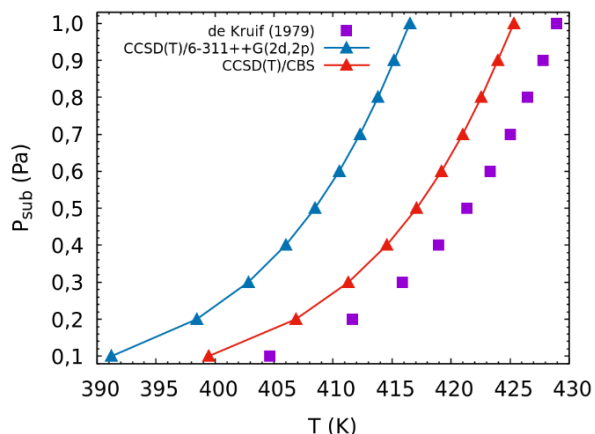


Figura 27. Valores calculados de pressão e temperatura de sublimação para a α -glicina. Os termos energéticos relacionados a transferência de próton e mudança conformacional foram calculados em níveis CCSD(T)/6-311++G(2d,2p) (triângulo azul) e CCSD(T)/CBS (triângulo vermelho). Dados experimentais foram obtidos do trabalho de de Kruif, Voogd e Offringa (1979).

Finalmente, uma comparação entre os valores de temperatura de sublimação, para a α -glicina, foi realizada, considerando (I) as frequências vibracionais das fases cristalina e vapor escalonadas por fatores de 0,974808 e 0,992, respectivamente, e considerando (II) a adoção de frequências vibracionais sem a aplicação de um fator de escala é mostrado na Figura 28. Parâmetros termodinâmicos obtido de (I) resultaram em um melhor acordo com os valores experimentais, como detalhado na seção anterior e reportado novamente aqui, para comparação: desvio absoluto máximo de -5,31 K e entalpia de sublimação de $125,71 \text{ J mol}^{-1}$. Adotando o modelo (II), os erros absolutos máximos foram de -36,52 K, em respeito aos dados experimentais de de Kruif, Voogd e Offringa (1979).

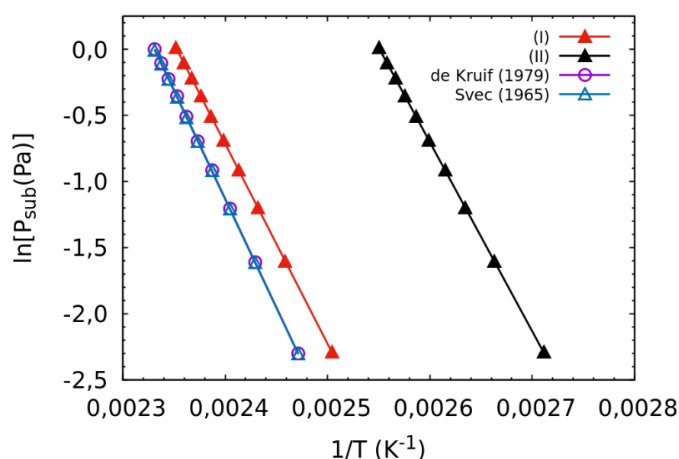


Figura 28. Valores calculados de pressão e temperatura de sublimação para a α -glicina, apresentados em um gráfico $\ln(P_{\text{sub}}) \times 1/T$. Dados experimentais de de Kruif, Voogd e Offringa (1979) e Svec e Clyde (1965) estão sendo apresentados para motivo de comparação. A legenda (I) indica que um fator de escala está sendo considerado nas fases cristalina e vapor. A legenda (II) indica que nenhum fator de escala está sendo considerado.

Uma análise de sensibilidade foi realizada, de forma a estimar as incertezas do modelo computacional do equilíbrio de fases adotado. Começando pela análise do erro da temperatura de referência (δT^0), foi considerado que este seja uma função dos desvios da entalpia de sublimação ($\delta \Delta H_{sub}^0$), entropia da fase gasosa ($\delta S^{gás}$) e entropia da fase cristalina ($\delta S^{cristal}$). De fato, foi observado que ΔH_{sub}^0 variou quase linearmente com a energia de rede, E_{latt} , com um coeficiente de sensibilidade de -0,95. Portanto, foi considerado que E_{latt} é a maior contribuição da ΔH_{sub}^0 e assumido a igualdade entre os termos $\delta \Delta H_{sub}^0$ e δE_{latt} . Predições das incertezas das temperaturas de sublimação de referência no modelo teórico foram realizadas como mostrado na Equação (37).

$$\delta T^0 = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial T^0}{\partial E_{latt}} \right) \delta E_{latt} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial T^0}{\partial S^{gás}} \right) \delta S^{gás} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial T^0}{\partial S^{cristal}} \right) \delta S^{cristal} \right]^2} \quad (37)$$

onde δE_{latt} , $\delta S^{gás}$ e $\delta S^{cristal}$ se referem aos desvio padrão da energia de rede e entropia do mínimo global em fase gasosa e do polimorfo α -glicina, respectivamente, dos quais os coeficientes de sensibilidade foram estimados em -3,22 K mol kJ⁻¹, -1,23 K² mol kJ⁻¹ e 1,23 K² mol kJ⁻¹, na mesma ordem. O termo δE_{latt} foi adotado como 10,50 kJ mol⁻¹, obtido das diferenças entre os valores calculados e experimentais da entalpia de sublimação. Da mesma forma, o termo $\delta S^{cristal}$ foi estimado pela diferença obtida entre os valores calculados e dados experimentais de Drebuschak et al (2003), a 300 K (8,87 J mol⁻¹ K⁻¹) e aproximado como 11 J mol⁻¹ K⁻¹, na temperatura de referência de 425,15 K. O desvio padrão da entropia em fase gasosa, $\delta S^{gás}$, foi estimado, pela análise da população de Boltzmann dos conformeros de glicina em fase gasosa, onde o mínimo global foi calculado com uma predominância de 56% em 425 K (XAVIER; BAPTISTA; BAUERFELDT, 2019). Negligenciar o impacto dos restante do espectro conformacional da glicina, resultou em um erro de -10,06 J mol⁻¹ K⁻¹, que foi o valor adotado para o termo $\delta S^{gás}$. Portanto, o desvio padrão da temperatura de referência foi de 7,76 K.

Neste cenário, o erro no termo $T \Delta S_{sub}$ foi de aproximadamente 9 kJ mol⁻¹ e pode ser assumido que este termo compensa o desvio obtido para a entalpia de sublimação (ΔH_{sub}^0), de -10,50 kJ mol⁻¹, resultando em um bom acordo nos valores estimados de temperatura de sublimação. A incerteza no cálculo das temperaturas de sublimação, δT^0 , foi estimada de acordo com a Equação (37), como $\pm 38,51$ K, enquanto $\delta \Delta H_{sub}^0$ foi estimado como $\pm 10,50$ kJ mol⁻¹.

As temperaturas de referência e entalpia de sublimação foram usadas na estimativa de outros valores de temperatura, assumindo diferentes condições de pressão. Portanto, pode ser assumido que as incertezas da temperatura de referência e entalpia de sublimação será propagado nos valores estimados de temperatura, como uma função da pressão. Em respeito à essa incerteza (δT), novos coeficientes de sensibilidade foram obtidos como uma função da temperatura de sublimação de referência, T^0 , e entalpia de sublimação nas condições de referência (ΔH_{sub}^0), como mostrado a seguir:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T^0} \right) = \frac{(\Delta H_{sub}^0)^2}{[\Delta H_{sub}^0 - T^0 R \ln(P_{sub}/P^0)]^2} \quad (38)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \Delta H_{sub}^0}\right) = \frac{-(T^0)^2 R \ln(P_{sub}/P^0)}{[\Delta H_{sub}^0 - T^0 R \ln(P_{sub}/P^0)]^2} \quad (39)$$

onde T^0 e ΔH_{sub}^0 são os valores de referência estimados para o modelo computacional, na pressão de referência, P^0 , de 1 Pa. Os coeficientes de sensibilidade, $(\partial T/\partial T^0)$ e $(\partial T/\partial \Delta H_{sub}^0)$, foram de 1,05 e 0,08 K mol kJ^{-1} , respectivamente. O erro ∂T resultando foi de somente $\pm 0,01$ K e pode ser assumido que a maior contribuição para a incerteza do cálculo de temperatura, ∂T , deve ser atribuído à incerteza da temperatura de referência (∂T^0). Portanto, os melhores valores da temperatura de sublimação são atingidos a partir da determinação precisa de T^0 . A propagação das incertezas dos valores de temperatura de sublimação, para a α -glicina, representadas no gráfico $\ln(P_{sub}) \times 1/T$ e comparada com dados experimentais está sendo mostrada na Figura 29. Com a discussão reportada na três últimas seções (Seções 5.3, 5.4 e 5.5), duas publicações foram feitas em revistas científicas. Uma foi realizada na revista *Journal of Molecular Modelling*, mostrada no Anexo B1 e outra foi feita na revista *Crystal Growth & Design*, mostrada no Anexo B3.

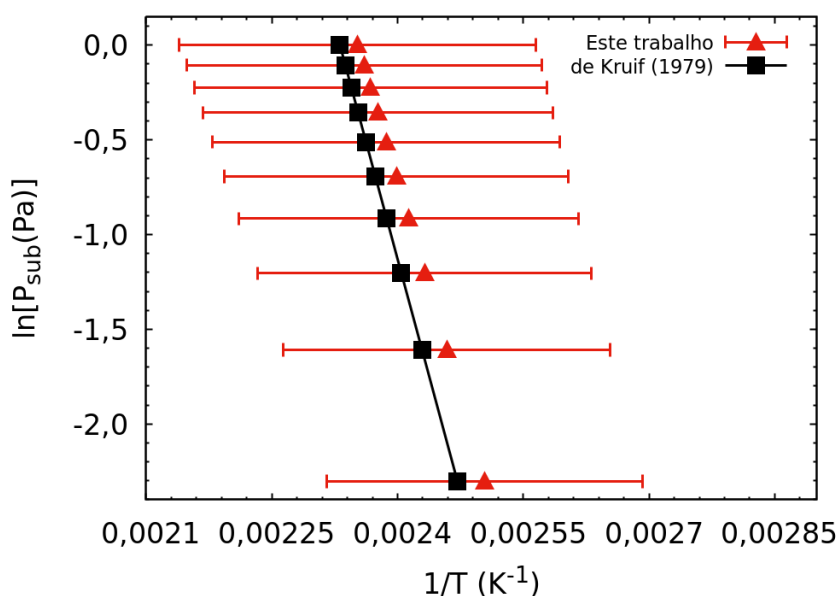


Figura 29. Valores de pressão de sublimação calculados e experimentais para a α -glicina, apresentadas no gráfico $\ln(P_{sub}) \times 1/T$. Incertezas obtidas no modelo computacional, propostas aqui, estão apresentadas nas barras de erros.

5.6 Reação de descarboxilação em superfície de α -glicina

Diferentes modos de adsorção, partindo da estrutura de mínimo global em fase gasosa, **011**, em uma superfície de α -glicina (010) foram investigados em nível PBE-D3/USPP. Dessa forma, as estruturas iniciais para obter os modos de adsorção foram construídas de forma a manter o adsorbato com a geometria semelhante ao confômero **011**, em relação a posição dos grupos OH e NH₂. É importante ressaltar que tentativas de obter o zwitterion de glicina adsorvida na superfície foram realizadas e não foi possível obter um ponto estacionário, onde, por sua vez, os cálculos sugeriram a formação da glicina neutra. A supercélula (3x3) de um *slab* de α -glicina (010), consistindo em 36 moléculas de glicina foi otimizada e o resultado da relaxação foi usado na análise da

adsorção da molécula de glicina em fase gasosa na superfície. Uma molécula de glicina por célula unitária foi aproximada da superfície de α -glicina (010), almejando o estabelecimento da estabilização do adsorbato através de suas interações intermoleculares com a superfície. Para a discussão apresentada aqui, foram tomadas como referências as ligações de hidrogênio formadas durante a adsorção. Foram testados 8 configurações de adsorção, onde 5 foram estáveis e as outras 3 se mostraram estruturalmente semelhantes às outras encontradas. No caso de modos de adsorção que convergiram para configurações parecidas, onde as mesmas interações intermoleculares foram privilegiadas, foi adotada a configuração com a energia de adsorção mais favorável. As geometrias otimizadas da glicina em superfície de α -glicina (010) está sendo mostrada na Figura 30.

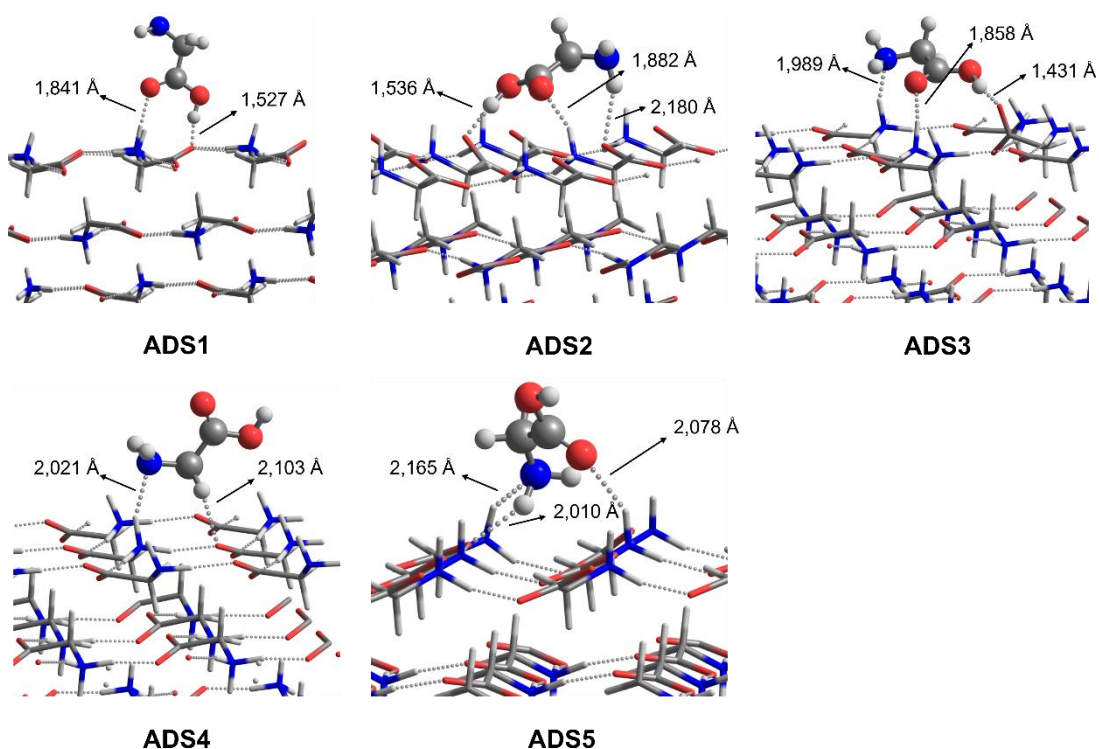


Figura 30. Estruturas otimizadas da adsorção de glicina em uma superfície de α -glicina (010).

Para a descrição das ligações de hidrogênio relevantes para a estabilização do adsorbato na superfície, serão usadas linhas pontilhadas “...” e os átomos começarão a ser citados pelos que estão presentes na superfície. A estrutura otimizada representada como ADS1, foi estabilizada de forma perpendicular à superfície, onde duas ligações de hidrogênio foram formadas: N-H...O de tamanho 1,841 Å e O...H-O de 1,527 Å. A energia de adsorção resultante desse modo de adsorção foi de $-76,56 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na configuração ADS2, três ligações de hidrogênio foram formadas na adsorção do conformero **011**, sendo O...H-O de tamanho 1,536 Å, N-H...O, de 1,882 Å e O...H-N de 2,180 Å tendo uma energia de adsorção de $-85,13 \text{ kJ mol}^{-1}$. Em ADS3, as ligações N-H...N, N-H...O e O...H-O, tiveram tamanho de 1,989, 1,858 e 1,431 Å e foram formadas, com uma energia de adsorção de $-98,52 \text{ kJ mol}^{-1}$. As ligações N-H...N e O...C-H, formadas em ADS4, possuíram tamanho de 2,021 Å e 2,103 Å, respectivamente, possuindo um valor de E_{ads} de $-43,84 \text{ kJ mol}^{-1}$. Finalmente, uma energia de adsorção de $-67,73 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi obtida na

estabilização do adsorbato através das ligações de hidrogênio O··H-N, N-H··N e N-H··O, de tamanhos 2,010, 2,165 e 2,078 Å, respectivamente.

Pode ser observado que ADS3 foi o modo de adsorção mais favorável, devido ao seu valor de E_{ads} mais negativo, calculado através da Equação (34). É importante ressaltar que, em tentativas de investigar o impacto de ligações de hidrogênio formadas em relação ao grupo NH₂, ocorreu uma torção com relação ao diedro C-C-N-H no adsorbato, variando de 58,19° em fase gasosa para 139,98° em superfície. De fato, o valor mais negativo desse modo de adsorção pode ser atribuído à formação de mais ligações de hidrogênio, sendo 3 formadas em ADS2, ADS3 e ADS5, que tiveram valores mais negativos de E_{ads} em comparação a ADS1 e ADS4. A configuração ADS3 foi 13,39 kJ mol⁻¹ mais estável do que o segundo modo de adsorção mais favorável, ADS2. Isso pode ser explicado pelos tamanhos de ligação menores entre ADS3 e a superfície, que também foi resultante da possibilidade de interação entre o nitrogênio do grupo NH₂ e os hidrogênios presentes na superfície, devido à torção deste grupo, previamente citada. É importante notar também que as configurações em que a glicina foi adsorvida verticalmente em superfície possuíram valores de E_{ads} menos favoráveis. Em contrapartida, os modos em que a glicina foi adsorvida paralelamente tiveram uma maior superfície de contato com o *slab*, conseqüentemente priorizando as interações intermolecular entre o adsorbato e a superfície e possuindo valores de energia de adsorção mais negativos.

Partindo do modo de adsorção mais favorável, ADS3, a reação de descarboxilação, formando CO₂* e CH₃NH₂* (o asterisco indica que as espécies estão adsorvidas na superfície) foi investigada através de cálculos CI-NEB, em nível PBE-D3/USPP. Foram adotadas 8 imagens para os caminhos de reação relacionados à rotação do grupo OH e 10 imagens para os cálculos CI-NEB que incluíam migrações de hidrogênio entre a superfície e o adsorbato e quebra de ligações C-C. As geometrias dos reagentes e produtos foram previamente otimizadas, antes de serem adotadas no cálculo CI-NEB, de forma evitar aparecimento de artefatos no cálculo, como pontos de mínimo e máximo não desejados e pontos de sela de segunda ordem, em investigações futuras. Ao fornecer a estrutura ADS3 e a estrutura contendo às espécies CO₂* e CH₃NH₂*, os cálculos sugeriram a existência de mais de um ponto de sela. Portanto, novos caminhos de reação foram investigadas, resultando em um mecanismo de reação de 4 etapas para a descarboxilação da glicina em superfície, como mostrado na Figura 31. Cada etapa elementar sugerida foi simulada através de cálculos CI-NEB independentes e os caminhos de reação obtidos estão sendo mostrados no Anexo H.

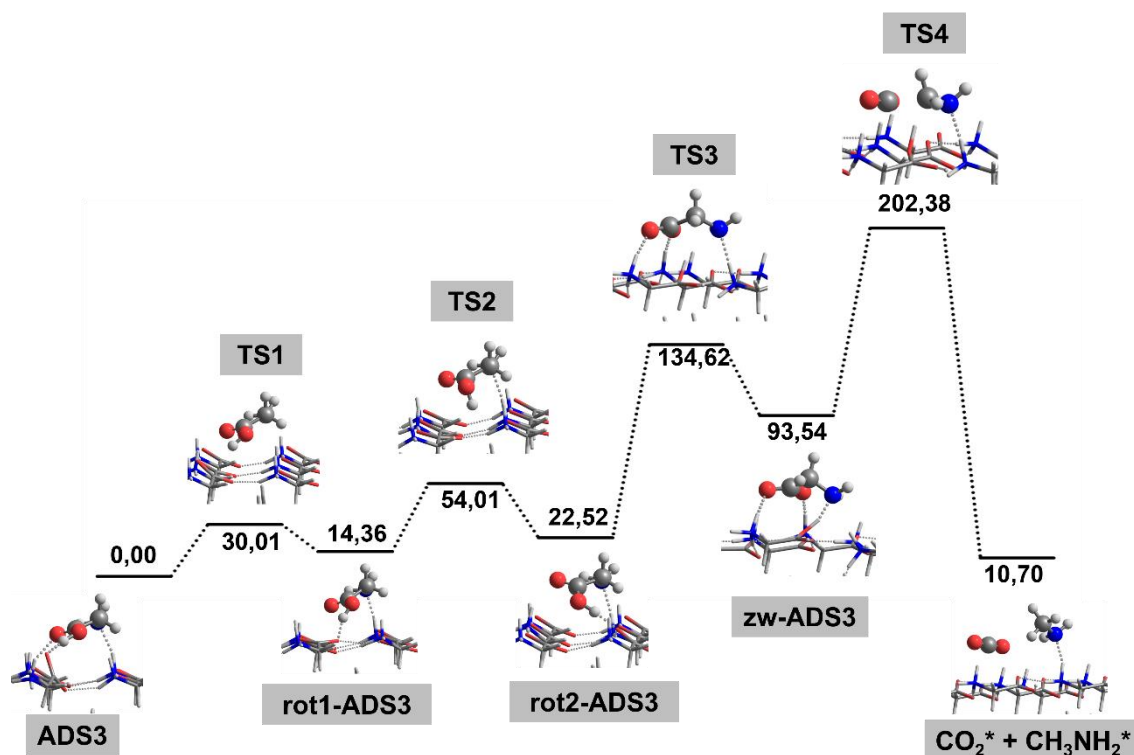


Figura 31. Caminho de reação global de decomposição unimolecular da glicina, em uma superfície de α -glicina (010). Todos os valores de energia dos pontos estacionários estão sendo reportadas em kJ mol^{-1} .

Foi sugerido que a estrutura ADS3 prossiga por duas barreiras de rotação do grupo OH em superfície, passando pelo TS1, com uma barreira de $30,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ e formando o intermediário rot1-ADS3. Nessa primeira etapa da reação, a ligação de hidrogênio $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ foi desfeita e houve de forma concomitante uma rotação do grupo COO^- do zwitterion presente na superfície e do grupo OH do adsorbato, de forma que outra ligação $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$, dessa vez com tamanho $1,555 \text{ \AA}$ fosse formada, gerando ponto estacionário rot1-ADS3, possuindo uma energia $14,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ maior do que o ADS3. Posteriormente, uma segunda rotação do grupo OH ocorreu, visando que o ângulo diedro C-C-O-H do adsorbato esteja o mais próximo possível de 0° . É importante ressaltar que uma interconversão entre os confôrmeros possíveis em fase gasosa também foi sugerida em trabalhos anteriores, para que a reação de descarboxilação e desaminação acontecessem através de um mecanismo concertado (DE JESUS et al., 2020; XAVIER; BAPTISTA; BAUERFELDT, 2019). Sendo assim, a reação de rotação do grupo OH prosseguiu, priorizando as interações em superfície, onde a ligação $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ do intermediário rot1-ADS3 foi desfeita e uma nova ligação $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ foi formada em um novo zwitterion na superfície, passando pelo estado de transição TS2, com uma barreira de $39,63 \text{ kJ mol}^{-1}$ e formando o intermediário rot2-ADS3.

O intermediário rot2-ADS3, formado na segunda etapa do mecanismo de reação, possui um ângulo diedro de $-27,11^\circ$, onde uma migração do hidrogênio do grupo OH até o grupo CH_2 foi investigada. Dessa forma, os cálculos sugeriram que essa migração ocorresse em duas etapas, sendo a primeira, ocorrendo através de uma migração de hidrogênio para o mesmo zwitterion que o adsorbato possui uma ligação de hidrogênio formada na superfície. Dessa forma, a ligação $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ foi desfeita e foi formada uma ligação $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, passando por TS3, com uma barreira de $112,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ e formando o

intermediário zw-ADS3. Esse intermediário recebeu esse nome devido a ser o intermediário mais semelhante com o zwitterion em superfície, possuindo a forma $\text{OOCHCH}_2\text{NH}_2\cdots\text{H}$. Partindo de zw-ADS3, a migração do hidrogênio presente na superfície, na ligação $\text{O-H}\cdots\text{O}$ previamente mencionada, ocorreu de forma a completar o mecanismo concertado formando CO_2^* e CH_3NH_2^* . Dessa forma, a reação prosseguiu passando por uma barreira de $108,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ onde a quebra da ligação C-C do adsorbato ocorreu de forma concomitante à migração do hidrogênio da superfície para o grupo CH_2 . Na configuração final, metilamina estabilizou na superfície através de uma ligação $\text{NH}\cdots\text{N}$ de $1,858 \text{ \AA}$, enquanto CO_2 foi estabilizado por interações de longa distância, com leve desvio do ângulo de 180° ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$, 176°), não centrada em nenhum átomo, como mostra a Figura 32.

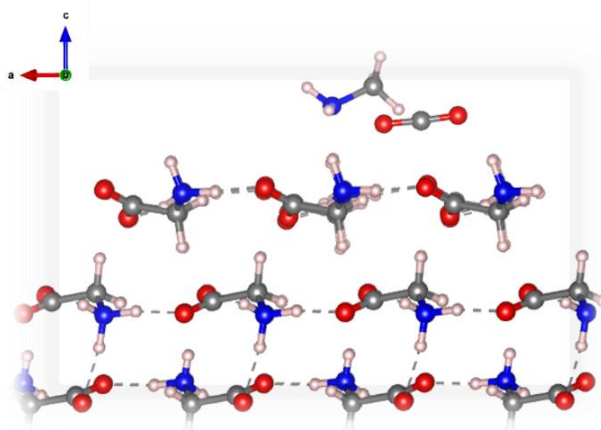


Figura 32. Estrutura otimizada de CO_2 e CH_3NH_2 , adsorvidos em superfície de α -glicina (010), vista ao longo do eixo b.

Uma comparação das barreiras de descarboxilação da glicina em superfície de α -glicina (010), obtida aqui, com a reação ocorrida em fase gasosa proposta em trabalhos anteriores, se faz necessário. O perfil de reação esquematizando as etapas da decomposição da glicina em superfície e em fase gasosa está sendo mostrada na Figura 33.

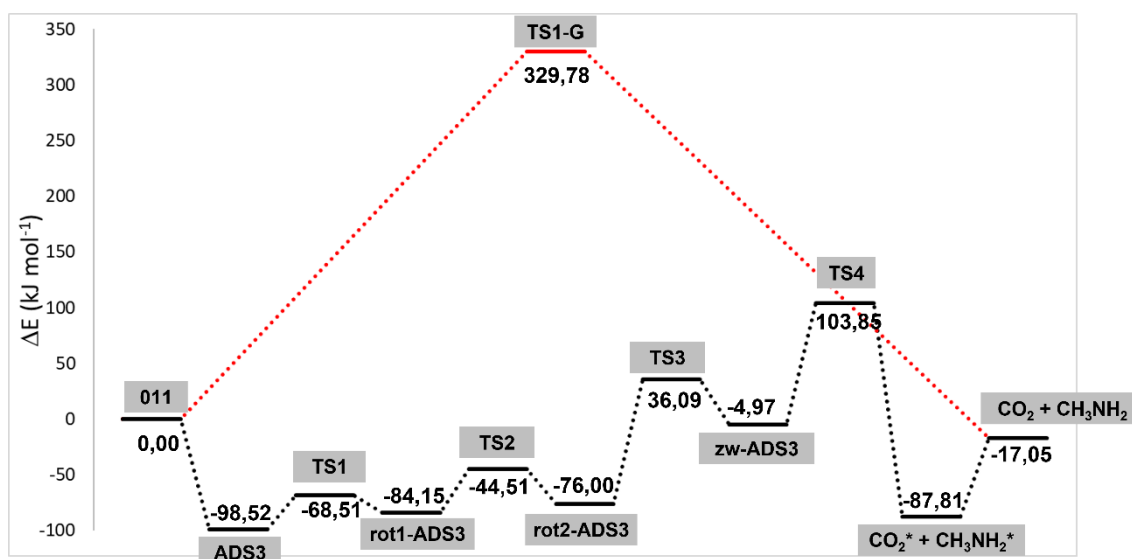


Figura 33. Perfil de reação mostrando as etapas da reação de descarboxilação da glicina em superfície (linha preta sólida) e em fase gasosa (linha vermelha tracejada).

Com isso, será possível sugerir o caminho preferencial de decomposição de glicina, frente a fenômenos de alta energia, e também sua formação partindo de compostos já indentificados no ISM (CO_2 e CH_3NH_2) e de possível existência em gelos interestelares (IOPPOLO et al., 2021). Com relação ao conformero mais estável em fase gasosa, a menor barreira de descarboxilação de glicina foi de $329,78 \text{ kJ mol}^{-1}$, obtida em nível CCSD(T)//B3LYP/6-311++G(2d,2p) (Figura 33) e, considerando a dissociação para HOCO e CH_2NH_2 para posterior formação de CO_2 , o limite de dissociação obtido foi de $344,38 \text{ kJ mol}^{-1}$, obtida em mesmo nível de teoria. É importante citar que as correções de ponto zero não estão inclusas na comparação entre as energias relativas das duas fases. No trabalho de Ioppolo et al. (2021), uma rota de formação não-energética da glicina foi dada em análogos de gelo de glicina, através do mecanismo detalhado na Seção 3.1 e resumido aqui: OH reage com CO formando o complexo HOCO ($\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{HOCO}$) e com CH_3NH_2 formando CH_2NH_2 , através da abstração de hidrogênio ($\text{OH} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$). A seguir, a recombinação de HOCO com CH_2NH_2 forma glicina ($\text{HOCO} + \text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$). Dessa forma, é possível assumir uma camada de glicina sendo formada no gelo astroquímico, através de reações sem barreiras. Sendo assim, a hipótese de que as reações de destruição de glicina ocorrem após choques de alta energia, em sua própria superfície é relevante para a análise da sobrevivência deste aminoácido. Baseado nos caminhos de reação mostrados na Figura 33, após a formação do intermediário rot2-ADS3 em superfície, uma barreira de $112,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o caminho de descarboxilação (zw-ADS3) é sugerida, sendo essa maior do que o caminho reverso (rot2-ADS3 \rightarrow rot1-ADS3), que possui uma barreira de $31,49 \text{ kJ mol}^{-1}$. Portanto, é possível sugerir que o caminho reverso ao sentido de destruição é mais favorável e ela contribuiria assim, para o crescimento do gelo astroquímico.

Com respeito à reação de formação de glicina, partindo de CO_2 e CH_3NH_2 , uma barreira de $346,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ é esperada em fase gasosa. Com isso, é possível sugerir que a superfície de glicina é capaz de catalisar a reação, promovendo uma redução da barreiras de formação de glicina, partindo de CO_2^* e CH_3NH_2^* em aproximadamente 100 kJ mol^{-1} . Em superfície de α -glicina (010), o caminho de formação de glicina, partindo de CO_2^* e CH_3NH_2^* passará por uma barreira de $191,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a formação do intermediário zw-ADS3 (Figura 33), sendo esta a etapa determinante da velocidade de reação, seguida de barreiras de tamanho $41,06$, $31,49$ e $15,64 \text{ kJ mol}^{-1}$, formando os intermediários rot2-ADS3, rot1-ADS3 até chegar no modo de adsorção mais favorável em superfície, ADS3. Frente à comparação desses resultados, é possível sugerir que a formação de glicina se dá preferencialmente em superfície, porém já considerando que um manto de glicina esteja presente no gelo astroquímico.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, um estudo estrutural, eletrônico e termodinâmico foi feito para os polimorfos α -, β - e γ -glicina, tendo os equilíbrios de fases sólido-sólido e sólido-gás investigados em condições relevantes para estudos astroquímicos. Além disso, investigações computacionais da reação de descarboxilação de glicina em superfície de α -glicina (010) foram realizadas.

Com respeito à estrutura eletrônica, densidade de estados parciais e totais foram calculadas mostrando a dominância dos orbitais p na banda de condução e orbitais $2p$ do oxigênio na banda de valência. Valores do *gap* de bandas foram de 4,80, 5,01 e 5,23 eV para α -, β - e γ -glicina, respectivamente, em bom acordo com dados experimentais de 4,82 e 5,23 eV para as fases α e γ . Vale ressaltar que a possibilidade de uma compensação de erros oriunda da adoção da metodologia DFT foi discutida e alternativas foram sugeridas.

Propriedades termodinâmicas foram sugeridas, mostrando desvios de apenas 0,44 J mol⁻¹ K⁻¹ do valor $S_{(\alpha)}-S_{(\beta)}$ experimental, a 298,15 K. Adotando a aproximação quase-harmônica, foi possível sugerir a estabilidade termodinâmica dos polimorfos de glicina, a 1 bar, através da avaliação dos valores de energia livre de Gibbs: $\gamma > \alpha > \beta$, em acordo com dados experimentais. Um excelente acordo com respeito a temperatura de transição de fases (440 K) foi alcançado, sendo o melhor valor encontrado de 442,55 K, obtido através da equação de estado de Birch-Murnaghan. Outros trabalhos da literatura reportaram resultados corretos da estabilidade entre as fases cristalina da glicina dada pela energia eletrônica a 0 K. Embora a avaliação da estabilidade pela energia eletrônica seja uma aplicação mais prática, a desconsideração dos efeitos térmicos e entrópicos podem gerar erros na estimativa da estabilidade dos polimorfos. Neste trabalho, foi visto que a correta predição do equilíbrio sólido-sólido e sólido-gás foi obtida com sucesso somente após uma avaliação da energia livre do sistema, ou seja, em termos das coordenadas T e P (Gibbs) ou T e V (Helmholtz), aliado a uma minuciosa investigação dos termos relacionados a energia eletrônica e frequências vibracionais.

Considerando os dados experimentais de sublimação para a α -glicina, uma pressão de referência de 1 Pa foi adotada para os cálculos dos valores de energia livre de Gibbs da fase cristalina e vapor. Fatores de escala foram adotados visando corrigir os efeitos anarmônicos da fase cristalina de glicina, comparando as frequências vibracionais calculadas com dados espectroscópicos. O desvio máximo dos valores calculados de temperatura de sublimação foi de 5,31 K (menor do que o valor experimental), obtido na faixa de pressão entre 0,1 e 1 Pa. Limitações da metodologia computacional foram apontadas e erros e incertezas foram estimados.

Investigações das reações de decomposição de glicina, em uma superfície de α -glicina (010), através de uma expansão (3x3) foi realizada. A superfície foi montada considerando 4 camadas de glicina, sendo 2 mantidas fixas durante os cálculos. Os modos de adsorção mais favoráveis se mostraram dependentes da quantidade de ligações de hidrogênio formadas, assim como o tamanho das ligações. A partir da configuração de adsorção do confôrmero de glicina mais estável em fase gasosa (ADS3), foi sugerido um caminho de reação global contendo 4 etapas de reação, passando por barreiras de 30,01 kJ mol⁻¹, 39,63 kJ mol⁻¹, 112,09 kJ mol⁻¹ e 108 kJ mol⁻¹, respectivamente, até a formação dos produtos CO₂* e CH₃NH₂* em superfície. Uma comparação com dados da

descarboxilação em um sistema isolado mostraram que a superfície de α -glicina promoveu uma diminuição de aproximadamente 100 kJ mol^{-1} das barreiras de descarboxilação.

Um caminho de investigação natural após esse trabalho seria a consideração do mecanismo de decomposição/formação de glicina em gelos contendo H_2O , CO_2 e NH_3 . Ainda não é bem estabelecido na literatura sobre a forma com que os gelos de H_2O são encontrados no ISM: se em forma amorfa ou cristalina. O estudo da reatividade da glicina em gelos de H_2O moleculares seria um passo essencial para completar o mecanismo proposto neste trabalho, que teve como foco a sobrevivência da glicina no meio interestelar. Vale a pena ressaltar, que existem na literatura modelos computacionais para o estudo da reatividade em gelos de H_2O amorfos, portanto, um estudo das reações de glicina, considerando alguns dos modelos disponíveis ou propondo novos modelos computacionais pode corroborar discussões já existentes. Um entendimento sobre reatividade da glicina em outras superfícies moleculares poderia sugerir uma nova percepção sobre os estágios iniciais de formação de aminoácidos, partindo de compostos simples. Finalmente, os coeficientes de velocidade calculados para as reações apresentadas aqui e propostas para as etapas futuras podem ser usados para contribuir com banco de dados de reações astroquímicas, podendo ser usadas para prever abundâncias relativas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABPLANALP, M. J.; KAISER, R. I. On the formation of complex organic molecules in the interstellar medium: untangling the chemical complexity of carbon monoxide–hydrocarbon containing ice analogues exposed to ionizing radiation via a combined infrared and reflectron time-of-flight analys. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 31, p. 16949–16980, 2019.

ABRAHAM, N. S.; SHIRTS, M. R. Thermal Gradient Approach for the Quasi-harmonic Approximation and Its Application to Improved Treatment of Anisotropic Expansion. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 14, n. 11, p. 5904–5919, 2018.

ALBRECHT, G.; COREY, R. B. The Crystal Structure of Glycine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 61, n. 5, p. 1087–1103, maio 1939.

ALI AHAMED, S. Z. et al. Spectroscopic and thermal studies of γ -glycine crystal grown from potassium bromide for optoelectronic applications. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 429–433, 2013.

ALTWEGG, K. et al. Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. **Science Advances**, v. 2, n. 5, p. e1600285, 27 maio 2016.

ANDERSON, O. L. The Gruneisen ratio for the last 30 years. **Geophysical Journal International**, v. 143, n. 2, p. 279–294, 1 nov. 2000.

ANDREWS, B.; TORRIE, B. H.; POWELL, B. M. Intermolecular potentials for alpha-glycine from Raman and infrared scattering measurements. **Biophysical Journal**, v. 41, n. 3, p. 293–298, mar. 1983.

ANIS, M. et al. Monocrystal growth and characterization study of α - and γ -polymorph of glycine to explore superior performance of γ -glycine crystal. **Materials Research Innovations**, v. 22, n. 7, p. 409–414, 2018.

AREE, T.; BÜRGI, H.-B. Dynamics and Thermodynamics of Crystalline Polymorphs: α -Glycine, Analysis of Variable-Temperature Atomic Displacement Parameters. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 30, p. 8092–8099, 2 ago. 2012.

BADELIN, V. G. et al. Relationship between the molecular structure of amino acids and dipeptides and thermal sublimation effects. **Journal of Structural Chemistry**, v. 48, n. 4, p. 647–653, jul. 2007.

BARONI, S. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n. 2, p. 515–562, 6 jul. 2001.

BARONI, S.; GIANNOZZI, P.; TESTA, A. Green's-function approach to linear response in solids. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 18, p. 1861–1864, 4 maio 1987.

BERAN, G. J. O. et al. Accurate and Robust Molecular Crystal Modeling Using Fragment-Based Electronic Structure Methods. In: [s.l: s.n.]. p. 59–93.

BERNSTEIN, M. P. et al. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. **Nature**, v. 416, n. 6879, p. 401–403, 2002a.

BERNSTEIN, M. P. et al. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. **Nature**, v. 416, n. 6879, p. 401–403, 2002b.

BIRCH, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. **Physical Review**, v. 71, n. 11, p. 809–824, 1 jun. 1947.

BOLDYREVA, E. V.; DREBUSHCHAK, T. N.; SHUTOVA, E. S. Structural distortion of the α , β , and γ polymorphs of glycine on cooling. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 218, n. 5, 1 jan. 2003.

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v. 19, n. 4, p. 553–566, 1970.

BRANDENBURG, J. G. et al. Geometrical correction for the inter- and intramolecular basis set superposition error in periodic density functional theory calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 38, p. 9282–9292, 2013.

BROWN, R. D. et al. Microwave spectrum and conformation of glycine. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 13, p. 547, 1978.

BUCHHOLZ, H. K.; STEIN, M. Accurate lattice energies of organic molecular crystals from periodic turbomole calculations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 39, n. 19, p. 1335–1343, 2018.

CASASSA, S.; UGLIENGO, P.; PISANI, C. Proton-ordered models of ordinary ice for quantum-mechanical studies. **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 19, p. 8030–8040, 15 maio 1997.

ČERVINKA, C.; BERAN, G. J. O. Ab initio thermodynamic properties and their uncertainties for crystalline α -methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 44, p. 29940–29953, 2017.

ČERVINKA, C.; BERAN, G. J. O. Ab initio prediction of the polymorph phase diagram for crystalline methanol. **Chemical Science**, v. 9, n. 20, p. 4622–4629, 2018a.

ČERVINKA, C.; BERAN, G. J. O. Ab initio prediction of the polymorph phase diagram for crystalline methanol. **Chemical Science**, v. 9, n. 20, p. 4622–4629, 2018b.

ČERVINKA, C.; BERAN, G. J. O. Towards reliable ab initio sublimation pressures for organic molecular crystals – are we there yet? **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 27, p. 14799–14810, 2019.

ČERVINKA, C.; FULEM, M. State-of-The-Art Calculations of Sublimation Enthalpies for Selected Molecular Crystals and Their Computational Uncertainty. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, n. 6, p. 2840–2850, 2017.

ČERVINKA, C.; FULEM, M. Cohesive properties of the crystalline phases of twenty proteinogenic α -aminoacids from first-principles calculations. **Physical Chemistry**

Chemical Physics, v. 21, n. 34, p. 18501–18515, 2019a.

ČERVINKA, C.; FULEM, M. Probing the Accuracy of First-Principles Modeling of Molecular Crystals: Calculation of Sublimation Pressures. **Crystal Growth & Design**, v. 19, n. 2, p. 808–820, 6 fev. 2019b.

CHISHOLM, J. A. et al. An ab Initio Study of Observed and Hypothetical Polymorphs of Glycine. **Crystal Growth & Design**, v. 5, n. 4, p. 1437–1442, 1 jul. 2005.

CHYBA, C.; SAGAN, C. Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. **Nature**, v. 355, n. 6356, p. 125–132, jan. 1992.

ČÍŽEK, J. **Advances in Chemical Physics**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1969. v. 14

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry Theories and Models**. Second ed. Chichester, UK: Wiley, 2004.

CSÁSZÁR, A. G.; PERCZEL, A. Ab initio characterization of building units in peptides and proteins. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 71, n. 2, p. 243–309, 1999.

CUPPEN, H. M.; HERBST, E. Simulation of the Formation and Morphology of Ice Mantles on Interstellar Grains. **The Astrophysical Journal**, v. 668, n. 1, p. 294–309, 10 out. 2007.

CUTINI, M. et al. Assessment of Different Quantum Mechanical Methods for the Prediction of Structure and Cohesive Energy of Molecular Crystals. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 12, n. 7, p. 3340–3352, 12 jul. 2016.

DANGER, G. et al. Experimental investigation of aminoacetonitrile formation through the Strecker synthesis in astrophysical-like conditions: reactivity of methanimine (CH₂NH), ammonia (NH₃), and hydrogen cyanide (HCN). **Astronomy & Astrophysics**, v. 535, p. A47, 3 nov. 2011.

DAS, T.; GHULE, S.; VANKA, K. Insights Into the Origin of Life: Did It Begin from HCN and H₂O? **ACS Central Science**, v. 5, n. 9, p. 1532–1540, 25 set. 2019.

DAWSON, A. et al. Effect of High Pressure on the Crystal Structures of Polymorphs of Glycine. **Crystal Growth & Design**, v. 5, n. 4, p. 1415–1427, jul. 2005.

DE JESUS, D. N. et al. Chemical mechanism for the decomposition of CH₃NH₂ and implications to interstellar glycine. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 501, n. 1, p. 1202–1214, 30 dez. 2020.

DE KRUIF, C. G.; VOOGD, J.; OFFRINGA, J. C. A. Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 14 amino acids and peptides. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 11, n. 7, p. 651–656, 1979.

DREBUSHCHAK, V. A. et al. Synthesis and calorimetric investigation of unstable β-glycine. **Journal of Crystal Growth**, v. 241, n. 1–2, p. 266–268, maio 2002.

DREBUSHCHAK, V. A. et al. Low-temperature heat capacity of α and γ polymorphs of glycine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 74, n. 1, p. 109–120, 2003.

DREBUSHCHAK, V. A. et al. Low-temperature heat capacity of β -glycine and a phase transition at 252 K. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, n. 1, p. 65–70, 2005.

DUNITZ, J. D.; GAVEZZOTTI, A. How molecules stick together in organic crystals: Weak intermolecular interactions. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2622–2633, 2009.

DUNITZ, J. D.; GAVEZZOTTI, A. Proteogenic Amino Acids: Chiral and Racemic Crystal Packings and Stabilities. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 23, p. 6740–6750, 14 jun. 2012.

EHRENFREUND, P. et al. The Photostability of Amino Acids in Space. **The Astrophysical Journal**, v. 550, n. 1, p. L95–L99, 2001.

EHRENFREUND, P. et al. Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. **Reports on Progress in Physics**, v. 65, n. 10, p. 1427–1487, 1 out. 2002.

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**, v. 38, n. 1, p. 427–483, set. 2000.

ELSILA, J. E. et al. Mechanisms of Amino Acid Formation in Interstellar Ice Analogs. **The Astrophysical Journal**, v. 660, n. 1, p. 911–918, 2007.

ELSILA, J. E.; GLAVIN, D. P.; DWORKIN, J. P. Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. **Meteoritics and Planetary Science**, v. 44, n. 9, p. 1323–1330, 2009.

ENDRES, C. P. et al. The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS, in the Virtual Atomic and Molecular Data Centre, VAMDC. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 327, p. 95–104, set. 2016.

ERBA, A. et al. On how differently the quasi-harmonic approximation works for two isostructural crystals: Thermal properties of periclase and lime. **Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 4, p. 0–9, 2015.

FOWLES, D. J. et al. Toward Physics-Based Solubility Computation for Pharmaceuticals to Rival Informatics. **Journal of Chemical Theory and Computation**, p. acs.jctc.1c00130, 14 maio 2021.

FREEMAN, C. M. et al. The structure and energetics of glycine polymorphs based on first principles simulation using density functional theory. **Chemical Communications**, n. 22, p. 2455–2456, 1998.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09, Revision D.01** Wallingford, CT, USA Gaussian, Inc., , 2016.

GARROD, R. T. A THREE-PHASE CHEMICAL MODEL OF HOT CORES: THE

- FORMATION OF GLYCINE. **The Astrophysical Journal**, v. 765, n. 1, p. 60, 15 fev. 2013.
- GERAKINES, P. A. et al. In situ measurements of the radiation stability of amino acids at 15–140K. **Icarus**, v. 220, n. 2, p. 647–659, ago. 2012.
- GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 30 set. 2009.
- GIBB, E. L. et al. An Inventory of Interstellar Ices toward the Embedded Protostar W33A. **The Astrophysical Journal**, v. 536, n. 1, p. 347–356, 10 jun. 2000.
- GLASSER, L.; SHEPPARD, D. A. Cohesive Energies and Enthalpies: Complexities, Confusions, and Corrections. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 14, p. 7103–7110, 18 jul. 2016.
- GLAVIN, D. P.; DWORKIN, J. P. Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 14, p. 5487–5492, 2009.
- GODFREY, P. D. et al. Millimeter-wave spectroscopy of biomolecules: alanine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 21, p. 9687–9691, 1 out. 1993.
- GOLDMAN, N. et al. Synthesis of glycine-containing complexes in impacts of comets on early Earth. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 11, p. 949–954, 12 nov. 2010.
- GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 30 nov. 2006.
- GROOM, C. R. et al. The Cambridge Structural Database. **Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 72, n. 2, p. 171–179, 1 abr. 2016.
- HALKIER, A. et al. Basis-set convergence of the energy in molecular Hartree–Fock calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 302, n. 5–6, p. 437–446, mar. 1999.
- HEIT, Y. N.; BERAN, G. J. O. How important is thermal expansion for predicting molecular crystal structures and thermochemistry at finite temperatures? **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 72, n. 4, p. 514–529, 2016.
- HERBST, E. The synthesis of large interstellar molecules. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 287–331, 3 abr. 2017.
- HERBST, E.; VAN DISHOECK, E. F. Complex Organic Interstellar Molecules. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 47, n. 1, p. 427–480, set. 2009.
- HINTON, J. K. et al. Effects of pressure on the structure and lattice dynamics of α -glycine: a combined experimental and theoretical study. **CrystEngComm**, v. 21, n. 30, p. 4457–4464, 2019.

- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov. 1964.
- HORNEKÆR, L. et al. Influence of surface morphology on D2 desorption kinetics from amorphous solid water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 12, p. 124701, 22 mar. 2005.
- HYBERTSEN, M. S.; LOUIE, S. G. First-Principles Theory of Quasiparticles: Calculation of Band Gaps in Semiconductors and Insulators. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 13, p. 1418–1421, 23 set. 1985.
- IITAKA, Y. The crystal structure of β -glycine. **Acta Crystallographica**, v. 13, n. 1, p. 35–45, 1 jan. 1960.
- IITAKA, Y. The crystal structure of γ -glycine. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 1, p. 1–10, 10 jan. 1961.
- IOPPOLO, S. et al. A non-energetic mechanism for glycine formation in the interstellar medium. **Nature Astronomy**, v. 5, n. 2, p. 197–205, 16 fev. 2021.
- IVANOV, A. Y.; SHEINA, G.; BLAGOI, Y. . FTIR spectroscopic study of the UV-induced rotamerization of glycine in the low temperature matrices (Kr, Ar, Ne). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 55, n. 1, p. 219–228, dez. 1998.
- JACKSON, I.; RIGDEN, S. M. Analysis of P-V-T data: constraints on the thermoelastic properties of high-pressure minerals. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v. 96, n. 2–3, p. 85–112, ago. 1996.
- JOHNSON III, R. D. et al. **NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database**.
- KAIFU, N. et al. Detection of Interstellar Methylamine. **The Astrophysical Journal**, v. 191, p. L135, ago. 1974.
- KAISER, R. I.; MAITY, S.; JONES, B. M. Synthesis of Prebiotic Glycerol in Interstellar Ices. **Angewandte Chemie**, v. 127, n. 1, p. 197–202, 2015.
- KAISER, R. I.; ROESSLER, K. Theoretical and Laboratory Studies on the Interaction of Cosmic-Ray Particles with Interstellar Ices. III. Suprathermal Chemistry–Induced Formation of Hydrocarbon Molecules in Solid Methane (CH₄), Ethylene (C₂H₄), and Acetylene (C₂H₂). **The Astrophysical Journal**, v. 503, n. 2, p. 959–975, 20 ago. 1998.
- KAYANUMA, M. et al. A theoretical study of the formation of glycine via hydantoin intermediate in outer space environment. **Chemical Physics Letters**, v. 687, p. 178–183, nov. 2017.
- KHOLIYA, K.; CHANDRA, J.; VERMA, S. Analysis of Equation of States for the Suitability at High Pressure: MgO as an Example. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1–5, 2014.
- KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. [s.l: s.n.].

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965.

KRASNOKUTSKI, S. A. et al. A pathway to peptides in space through the condensation of atomic carbon. **Nature Astronomy**, v. 6, n. 3, p. 381–386, 10 mar. 2022.

KRASNOKUTSKI, S. A.; JÄGER, C.; HENNING, T. Condensation of Atomic Carbon: Possible Routes toward Glycine. **The Astrophysical Journal**, v. 889, n. 1, p. 67, 27 jan. 2020.

KUAN, Y. et al. Interstellar Glycine. **The Astrophysical Journal**, v. 593, n. 2, p. 848–867, 2003.

KVENVOLDEN, K. et al. Evidence for Extraterrestrial Amino-acids and Hydrocarbons in the Murchison Meteorite. **Nature**, v. 228, n. 5275, p. 923–926, dez. 1970.

LARGO, L. et al. The reaction between NH^+ and CH_3COOH : a possible process for the formation of glycine precursors in the interstellar medium. **Astronomy & Astrophysics**, v. 516, p. A79, 2010.

LAURENDEAU, N. M. **Statistical Thermodynamics: Fundamentals and Applications**. 1st. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.

LEE, C.-W. et al. FORMATION OF GLYCINE ON ULTRAVIOLET-IRRADIATED INTERSTELLAR ICE-ANALOG FILMS AND IMPLICATIONS FOR INTERSTELLAR AMINO ACIDS. **The Astrophysical Journal**, v. 697, n. 1, p. 428–435, 20 maio 2009.

LEE, H. M.; CHOE, J. C. Formation of glycine from HCN and H₂O: A computational mechanistic study. **Chemical Physics Letters**, v. 675, p. 6–10, maio 2017.

LIU, Z. et al. Crystallization of metastable β glycine from gas phase via the sublimation of α or γ form in vacuum. **Biophysical Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 18–22, 2008.

LOVAS, F. J. et al. Microwave Spectra, Hyperfine Structure, and Electric Dipole Moments for Conformers I and II of Glycine. **The Astrophysical Journal**, v. 455, n. 2, 20 dez. 1995.

LUND, A. M. et al. Crystal structure prediction from first principles: The crystal structures of glycine. **Chemical Physics Letters**, v. 626, p. 20–24, 2015.

MAROM, N. et al. Many-body dispersion interactions in molecular crystal polymorphism. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 26, p. 6629–6632, 2013.

MATÉ, B. et al. STABILITY OF EXTRATERRESTRIAL GLYCINE UNDER ENERGETIC PARTICLE RADIATION ESTIMATED FROM 2 keV ELECTRON BOMBARDMENT EXPERIMENTS. **The Astrophysical Journal**, v. 806, n. 2, p. 151, 15 jun. 2015.

MATERESE, C. K.; GERAKINES, P. A.; HUDSON, R. L. Laboratory Studies of Astronomical Ices: Reaction Chemistry and Spectroscopy. **Accounts of Chemical**

Research, v. 54, n. 2, p. 280–290, 19 jan. 2021.

MCDONAGH, J. L. et al. Are the Sublimation Thermodynamics of Organic Molecules Predictable? **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 56, n. 11, p. 2162–2179, nov. 2016.

MCGUIRE, B. A. 2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 239, n. 2, p. 17, 26 nov. 2018.

MEHRINGER, D. M. et al. Detection and Confirmation of Interstellar Acetic Acid. **The Astrophysical Journal**, v. 480, n. 1, p. L71–L74, 1 maio 1997.

MEINERT, C. et al. Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. **Science**, v. 352, n. 6282, p. 208–212, 8 abr. 2016.

MERRICK, J. P.; MORAN, D.; RADOM, L. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 45, p. 11683–11700, nov. 2007.

MOGGACH, S. A. et al. How focussing on hydrogen bonding interactions in amino acids can miss the bigger picture: A high-pressure neutron powder diffraction study of ϵ -glycine. **CrystEngComm**, v. 17, n. 28, p. 5315–5328, 2015.

MOLPECERES, G.; GARCÍA DE LA CONCEPCIÓN, J.; JIMÉNEZ-SERRA, I. Diastereoselective Formation of Trans-HC(O)SH through Hydrogenation of OCS on Interstellar Dust Grains. **The Astrophysical Journal**, v. 923, n. 2, p. 159, 1 dez. 2021.

MOLPECERES, G.; KÄSTNER, J. Adsorption of H₂ on amorphous solid water studied with molecular dynamics simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 14, p. 7552–7563, 2020.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 15 jun. 1976.

MORALES-GARCÍA, Á.; VALERO, R.; ILLAS, F. An Empirical, yet Practical Way To Predict the Band Gap in Solids by Using Density Functional Band Structure Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 34, p. 18862–18866, 31 ago. 2017.

MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A. J.; YANG, W. Localization and Delocalization Errors in Density Functional Theory and Implications for Band-Gap Prediction. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 14, p. 146401, 7 abr. 2008.

MUÑOZ CARO, G. M. et al. Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. **Nature**, v. 416, n. 6879, p. 403–406, mar. 2002.

MURLI, C. et al. α -Glycine under high pressures: a Raman scattering study. **Physica B: Condensed Matter**, v. 339, n. 1, p. 23–30, nov. 2003.

MURNAGHAN, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 30, n. 9, p. 244–247, 1944.

NGUON NGAUV, S.; SABBAAH, R.; LAFFITIE, M. Thermodynamique de composés azotés III. Etude Thermochimique de la glycine et de la l- α -alanine. **Thermochemica Acta**, v. 20, n. 3, p. 371–380, 1977.

NHLABATSI, Z. P.; BHASI, P.; SITHA, S. Possible interstellar formation of glycine from the reaction of $\text{CH}_2 = \text{NH}$, CO and H_2O : catalysis by extra water molecules through the hydrogen relay transport. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 1, p. 375–381, 2016.

NO, K. T. et al. Determination of proton transfer energies and lattice energies of several amino acid zwitterions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 42, p. 10742–10749, 1994.

NUEVO, M.; COOPER, G.; SANDFORD, S. A. Deoxyribose and deoxysugar derivatives from photoprocessed astrophysical ice analogues and comparison to meteorites. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2018.

OBA, Y. et al. Nucleobase synthesis in interstellar ices. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 4413, 27 dez. 2019.

OHISHI, M. et al. Detection of a new methylamine (CH_3NH_2) source: Candidate for future glycine surveys. **Publications of the Astronomical Society of Japan**, v. 71, n. 4, p. 1–11, 2019.

OTERO-DE-LA-ROZA, A.; JOHNSON, E. R. A benchmark for non-covalent interactions in solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 5, 2012.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 8 dez. 1996.

PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A. Density-functional energy gaps of solids demystified. **The European Physical Journal B**, v. 91, n. 6, p. 108, 11 jun. 2018.

PERLOVICH, G. L.; HANSEN, L. K.; BAUER-BRANDL, A. The polymorphism of glycine: Thermochemical and structural aspects. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 66, n. 3, p. 699–715, 2001.

PERNET, A. et al. Possible survival of simple amino acids to X-ray irradiation in ice: The case of glycine. **Astronomy and Astrophysics**, v. 552, p. 1–8, 2013.

PFROMMER, B. G. et al. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. **Journal of Computational Physics**, v. 131, n. 1, p. 233–240, fev. 1997.

PILLING, S. et al. The Influence of Crystallinity Degree on the Glycine Decomposition Induced by 1 MeV Proton Bombardment in Space Analog Conditions. **Astrobiology**, v. 13, n. 1, p. 79–91, 2013.

PILLING, S. et al. The temperature effect on the glycine decomposition induced by 2 keV electron bombardment in space analog conditions. **European Physical Journal D**, v. 68, n. 3, 2014.

PISANI, C.; CASASSA, S.; UGLIENGO, P. Proton-ordered ice structures at zero

pressure. A quantum-mechanical investigation. **Chemical Physics Letters**, v. 253, n. 3–4, p. 201–208, maio 1996.

POTAPOV, A.; MCCOUSTRA, M. Physics and chemistry on the surface of cosmic dust grains: a laboratory view. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 299–364, 3 abr. 2021.

PROVOST, B. **Density Functional Theory Study of Aromatic Adsorption on Iron Surfaces**. [s.l.] University of Cambridge, 2019.

PURVIS, G. D.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. **The Journal of Chemical Physics**, v. 76, n. 4, p. 1910–1918, 15 fev. 1982.

QASIM, D. et al. An experimental study of the surface formation of methane in interstellar molecular clouds. **Nature Astronomy**, v. 4, n. 8, p. 781–785, 13 ago. 2020.

RAABE, G. Estimation of Lattice Energies of Organic Molecular Crystals by Combination of Experimentally Determined and Quantum-Chemically Calculated Quantities: A New Value for the Lattice Energy of α -Glycine. **Zeitschrift fuer Naturforschung, A: Physical Sciences**, v. 54, n. 10–11, p. 611–616, 1999.

RIMOLA, A. et al. Computational Surface Modelling of Ices and Minerals of Interstellar Interest—Insights and Perspectives. **Minerals**, v. 11, n. 1, p. 26, 28 dez. 2020.

RIMOLA, A.; SODUPE, M.; UGLIENGO, P. Deep-space glycine formation via Strecker-type reactions activated by ice water dust mantles. A computational approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 20, p. 5285, 2010.

RIMOLA, A.; SODUPE, M.; UGLIENGO, P. Computational study of interstellar glycine formation occurring at radical surfaces of water-ice dust particles. **Astrophysical Journal**, v. 754, n. 1, 2012.

RIMOLA, A.; SODUPE, M.; UGLIENGO, P. Role of Mineral Surfaces in Prebiotic Chemical Evolution. In *Silico Quantum Mechanical Studies*. **Life**, v. 9, n. 1, p. 10, 17 jan. 2019.

RODRÍGUEZ, J. S. et al. Structural and Optoelectronic Properties of the α -, β -, and γ -Glycine Polymorphs and the Glycine Dihydrate Crystal: A DFT Study. **Crystal Growth and Design**, v. 19, n. 9, p. 5204–5217, 2019.

ROSE, J. H.; SMITH, J. R.; FERRANTE, J. Universal features of bonding in metals. **Physical Review B**, v. 28, n. 4, p. 1835–1845, 15 ago. 1983.

SCOTT, A. P.; RADOM, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 41, p. 16502–16513, jan. 1996.

SCUSERIA, G. E.; JANSSEN, C. L.; SCHAEFER, H. F. An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 12, p. 7382–7387, 15 dez. 1988.

- SCUSERIA, G. E.; SCHAEFER, H. F. Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)? **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3700–3703, abr. 1989.
- SELVARENGAN, P.; KOLANDAIVEL, P. Potential energy surface study on glycine, alanine and their zwitterionic forms. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 671, n. 1–3, p. 77–86, 2004.
- SHI, Y.; WANG, L. Collective vibrational spectra of α - and γ -glycine studied by terahertz and Raman spectroscopy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 19, p. 3741–3745, 7 out. 2005.
- SHIM, S.-H.; DUFFY, T. S. Constraints on the P-V-T equation of state of MgSiO₃ perovskite. **American Mineralogist**, v. 85, n. 2, p. 354–363, fev. 2000.
- SHINOZAKI, A. et al. Behavior of intermolecular interactions in α -glycine under high pressure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 148, n. 4, p. 044507, 28 jan. 2018.
- SINGH, M. K. Predicting lattice energy and structure of molecular crystals by first-principles method: Role of dispersive interactions. **Journal of Crystal Growth**, v. 396, p. 14–23, 2014.
- SINGH, S. K. et al. Experimental identification of aminomethanol (NH₂CH₂OH)—the key intermediate in the Strecker Synthesis. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 375, 19 dez. 2022.
- SNYDER, L. E. et al. A Rigorous Attempt to Verify Interstellar Glycine. **The Astrophysical Journal**, v. 619, n. 2, p. 914–930, 2005.
- STENBACK, H. On the Raman spectra of solid natural α -glycine and solid 15N-substituted α -glycine. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 5, n. 1, p. 49–55, jun. 1976.
- STIEVANO, L. et al. Density Functional Theory Modeling and Calculation of NMR Parameters: An ab Initio Study of the Polymorphs of Bulk Glycine. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 8, p. 3657–3667, 4 ago. 2010.
- SUGAHARA, H.; MIMURA, K. Glycine oligomerization up to triglycine by shock experiments simulating comet impacts. **Geochemical Journal**, v. 48, n. 1, p. 51–62, 2014.
- SUZUKI, T. et al. An Expanded Gas-grain Model for Interstellar Glycine. **The Astrophysical Journal**, v. 863, n. 1, p. 51, 9 ago. 2018.
- SVEC, H. J.; CLYDE, D. D. Vapor Pressures of Some α -Amino Acids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 10, n. 2, p. 151–152, abr. 1965.
- TAKAGI, S.; CHIHARA, H.; SEKI, S. Vapor Pressure of Molecular Crystals. XIII. Vapor Pressure of α -Glycine Crystal. The Energy of Proton Transfer. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 32, n. 1, p. 84–88, jan. 1959.
- THEULE, P. et al. Hydrogenation of solid hydrogen cyanide HCN and methanimine CH₂NH at low temperature. **Astronomy & Astrophysics**, v. 534, p. A64, 3 out. 2011.

- TIELENS, A. G. G. M. The molecular universe. **Reviews of Modern Physics**, v. 85, n. 3, p. 1021–1081, 12 jul. 2013.
- TKATCHENKO, A. et al. Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 23, p. 1–5, 2012.
- TOSONI, S. et al. A comparison between plane wave and Gaussian-type orbital basis sets for hydrogen bonded systems: Formic acid as a test case. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 15, p. 154102, 21 out. 2007.
- TUMANOV, N. A.; BOLDYREVA, E. V.; AHSBAHS, H. Structure solution and refinement from powder or single-crystal diffraction data? Pros and cons: An example of the high-pressure β' -polymorph of glycine. **Powder Diffraction**, v. 23, n. 4, p. 307–316, 29 dez. 2008.
- VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, 15 abr. 1990.
- VOOGD, J.; DERISSEN, J. L.; VAN DUIJNEVELDT, F. B. Calculation of Proton-Transfer Energies and Electrostatic Lattice Energies of Various Amino Acids and Peptides Using CNDO/2 and ab Initio SCF Methods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 26, p. 7701–7706, 1981.
- WATANABE, N.; KOUCHI, A. Efficient Formation of Formaldehyde and Methanol by the Addition of Hydrogen Atoms to CO in H[TINF]₂[/TINF]O-CO Ice at 10 K. **The Astrophysical Journal**, v. 571, n. 2, p. L173–L176, 2002.
- WEISSBUCH, I. et al. Solvent Effect on Crystal Polymorphism: Why Addition of Methanol or Ethanol to Aqueous Solutions Induces the Precipitation of the Least Stable β Form of Glycine. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 21, p. 3226–3229, 20 maio 2005.
- WOON, D. E. Pathways to Glycine and Other Amino Acids in Ultraviolet-irradiated Astrophysical Ices Determined via Quantum Chemical Modeling. **The Astrophysical Journal**, v. 571, n. Woon 1999, p. L177–L180, 2002.
- XAVIER, N. F.; BAPTISTA, L.; BAUERFELDT, G. F. Thermodynamic and kinetic aspects of glycine and its radical cation under interstellar medium conditions. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 486, n. 2, p. 2153–2164, 21 jun. 2019.
- XU, W.; ZHU, Q.; HU, C. T. The Structure of Glycine Dihydrate: Implications for the Crystallization of Glycine from Solution and Its Structure in Outer Space. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 8, p. 2030–2034, 2017.
- YANG, J. et al. Ab initio determination of the crystalline benzene lattice energy to sub-kilojoule/mole accuracy. **Science**, v. 345, n. 6197, p. 640–643, 8 ago. 2014.
- 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**, v. 3, n. 8, p. 1499–1523, 15 ago. 2019.

ANEXOS

Anexo A. Artigos científicos publicados relacionados ao estudo das reações de glicina em fase gasosa.

- **Anexo A1.** XAVIER, N. F.; BAPTISTA, L.; BAUERFELDT, G. F. Thermodynamic and kinetic aspects of glycine and its radical cation under interstellar medium conditions. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 486, n. 2, p. 2153–2164, 21 jun. 2019.
- **Anexo A2.** DE JESUS, D. N. et al. Chemical mechanism for the decomposition of CH₃NH₂ and implications to interstellar glycine. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 501, n. 1, p. 1202–1214, 30 dez. 2020.

Anexo B. Artigos científicos publicados relacionados ao estudo do polimorfismo e equilíbrio sólido-gás da glicina.

- **Anexo B1.** XAVIER, N. F.; DA SILVA, A. M.; BAUERFELDT, G. F. Supercell calculations of the geometry and lattice energy of α -glycine crystal. **Journal of Molecular Modeling**, v. 25, n. 8, p. 244, 24 ago. 2019.
- **Anexo B2.** XAVIER, N. F.; DA SILVA, A. M.; BAUERFELDT, G. F. What Rules the Relative Stability of α -, β -, and γ -Glycine Polymorphs? **Crystal Growth & Design**, v. 20, n. 7, p. 4695–4706, 1 jul. 2020.
- **Anexo B2.** XAVIER, N. F.; BAUERFELDT, G. F. Determination of the Cohesive Properties and Sublimation Temperatures of Glycine Polymorphs. **Crystal Growth & Design**, v. 21, n. 11, p. 6266–6275, 3 nov. 2021.

Anexo C. Outros artigos científicos publicados durante o período do doutorado.

- **Anexo C1.** CARLOS, M.; XAVIER, N.; DA SILVA, A.; NEVES, M.; ECHEVARRIA, A.; BAUERFELDT, G. Synergy between Experimental and Theoretical Investigations Reveals the Anti-Corrosion Efficiency of Imine-Chalcones. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2021a.
- **Anexo C2.** CARLOS, M. F. L. P.; VALBON, A.; XAVIER, N. F.; BAUERFELDT, G. F.; LIMA, A. E. A. N. Avaliação teórica e experimental da atividade anticorrosiva de enaminoésteres frente ao aço-carbono em meio ácido/ Theoretical and experimental evaluation of the anticorrosive activity of enaminoesters against carbon steel in acid medium. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 17518–17533, 2021b.

Anexo D. Testes de convergência da energia de corte para a (a) α -glicina, (b) β -glicina e (c) γ -glicina.

Anexo E. Testes de convergência da amostragem de pontos k para a α -glicina, β -glicina e γ -glicina.

Anexo F. Densidade de estados total e estrutura de bandas total para a α -, β - e γ -glicina.

Anexo G. Parâmetros obtidos através das EOS de Vinet, Birch-Murnaghan e Murnaghan para a α -glicina, β -glicina e γ -glicina.

- **Anexo G1.** Volume de equilíbrio (V_0), dV/dT , expansão térmica (α), módulo volumétrico (B_0) e sua primeira derivada (B') obtidos para α -glicina, através da EOS de Vinet.
- **Anexo G2.** Volume de equilíbrio (V_0), dV/dT , expansão térmica (α), módulo

volumétrico (B_0) e sua primeira derivada (B') obtidos para β -glicina, através da EOS de Vinet.

- **Anexo G3.** Volume de equilíbrio (V_0), dV/dT , expansão térmica (α), módulo volumétrico (B_0) e sua primeira derivada (B') obtidos para γ -glicina, através da EOS de Vinet.
- **Anexo G4.** Volume de equilíbrio (V_0), dV/dT , expansão térmica (α), módulo volumétrico (B_0) e sua primeira derivada (B') obtidos para α -glicina, através da EOS de Birch-Murnaghan.
- **Anexo G5.** Volume de equilíbrio (V_0), dV/dT , expansão térmica (α), módulo volumétrico (B_0) e sua primeira derivada (B') obtidos para β -glicina, através da EOS de Birch-Murnaghan.
- **Anexo G6.** Volume de equilíbrio (V_0), dV/dT , expansão térmica (α), módulo volumétrico (B_0) e sua primeira derivada (B') obtidos para γ -glicina, através da EOS de Birch-Murnaghan.
- **Anexo G7.** Volume de equilíbrio (V_0), dV/dT , expansão térmica (α), módulo volumétrico (B_0) e sua primeira derivada (B') obtidos para α -glicina, através da EOS de Murnaghan.
- **Anexo G8.** Volume de equilíbrio (V_0), dV/dT , expansão térmica (α), módulo volumétrico (B_0) e sua primeira derivada (B') obtidos para β -glicina, através da EOS de Murnaghan.
- **Anexo G9.** Volume de equilíbrio (V_0), dV/dT , expansão térmica (α), módulo volumétrico (B_0) e sua primeira derivada (B') obtidos para γ -glicina, através da EOS de Murnaghan.

Anexo H. Caminhos de reação obtidos pelo método CI-NEB para as etapas elementares (Etapas 1 – 4) para a descarboxilação da glicina.

ANEXO A1

Monthly Notices

of the
ROYAL ASTRONOMICAL SOCIETY

MNRAS **486**, 2153–2164 (2019)
Advance Access publication 2019 April 04

doi:10.1093/mnras/stz936



Thermodynamic and kinetic aspects of glycine and its radical cation under interstellar medium conditions

N. F. Xavier, Jr.,¹★ L. Baptista² and G. F. Bauerfeldt¹★

¹Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, CEP 23890-000 Seropédica, RJ, Brazil

²Departamento de Química e Ambiental, Faculdade de Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, CEP 27537-000 Resende, RJ, Brazil

Accepted 2019 March 29. Received 2019 March 19; in original form 2018 December 20

ABSTRACT

Glycine is the smallest amino acid, frequently found in meteorites samples and interstellar ices. Studies about its formation and survival on the hostile interstellar medium (ISM) have been reported. In this work, the hypothesis that high-energy collision phenomena promote desorption of a fraction of the icy glycine to the gas phase, possibly assisted by molecular ionization, is assumed. In order to simulate the chemical behaviour of glycine and its radical cation under interstellar environments, a decomposition kinetics scheme is proposed. Calculations have been performed at the CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p) level. Rate coefficients have been calculated at different temperatures (50–300 K), adopting the canonical variational transition state theory. In order to mitigate the ISM non-thermalized conditions, microcanonical variational rate coefficients have also been predicted. Eight stationary points, characterized as minimum energy points, have been located for neutral glycine, while four have been found for the glycine radical cation. The lowest energy conformer of neutral form accounts for 75 per cent of the population, whereas the radical cation global minimum accounts for approximately 100 per cent, at 300 K. The most favourable decomposition channel for neutral glycine is the deamination, with a barrier height of 44.76 kcal mol⁻¹. The most favourable reaction channel for glycine radical cation is the dissociation forming H, CO₂, and CH₂NH₂⁺ with the dissociation limit of 18.03 kcal mol⁻¹, with respect to the lowest energy conformer.

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

1 INTRODUCTION

Nhlabatsi, Bhasi & Sitha (2016) started their paper about the origin of glycine (NH₂CH₂COOH) in the interstellar medium (ISM) with the following question: ‘How the essential life elements, i.e. the amino acids are formed?’. Such question shows how intriguing is the ISM chemistry that offers, among several different chemical reactions, those leading to the synthesis of life building blocks. However, the presence of glycine, the simplest amino acid, in the ISM is still controversial (Hollis et al. 2003; Kuan et al. 2003; Snyder et al. 2005).

It has been shown that amino acids present low photostability and should be destroyed by ultraviolet (UV) radiation and cosmic rays in a small time-scale (Ehrenfreund et al. 2001; Boduch et al. 2015). However, evidences showing that these biomolecules can survive in the ISM if covered by an icy mantle or protected inside a meteorite explain the fact that more than 70 amino acids have been identified

in meteorites and cometary samples (Kvenvolden et al. 1970; Elsila, Glavin & Dworkin 2009).





The findings of amino acids in the ISM motivated researches to propose different routes for the glycine formation in interstellar conditions (Maeda & Ohno 2006; Largo et al. 2010; Nhlabatsi et al. 2016). Moreover, much effort has been devoted to comprehend the role of its precursors (Baptista et al. 2010) and evaluate the photostability of amino acids under typical ISM conditions (Ferreira-Rodrigues et al. 2011; Öberg 2016).

The effects of bombardment of solids containing glycine and others organic species by high-energy photons and particles have been evaluated in order to describe the changes in the solid structure, desorption yields, phase transitions, and reactions (Maeda & Ohno 2006; Liu et al. 2008; Ferreira-Rodrigues et al. 2011; Pilling et al. 2013). In fact, the irradiation of solids containing amino acids promotes changes on degree of crystallinity and induces chemical reactions, such as dissociation and formation of peptide bonds (Bernstein et al. 2002; Liu et al. 2008; Öberg 2016). In such experiments, CO₂, CO, HCN, CH₂NH₂, NH₃, and CO₂H are commonly detected (Pernet et al. 2013; Lee & Kang 2015; Chiarinelli et al. 2018).

* E-mail: bauerfeldt@ufrj.br (GFB); neubi@ufrj.br (NFX)

ANEXO A2

Chemical mechanism for the decomposition of CH₃NH₂ and implications to interstellar glycine

Diego N. de Jesus, Jean M. B. A da Silva, Tatiane N. Tejero, Gladson de Souza Machado, Neubi F. Xavier, Jr   and Glauco F. Bauerfeldt  

Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, CEP 23890-000 Seropédica, RJ, Brazil

Accepted 2020 November 6. Received 2020 October 26; in original form 2020 September 2

ABSTRACT

Complex organic molecules from extraterrestrial source are expected to have contributed to the Early Earth chemistry. Methylamine (CH₃NH₂) has already been observed in the interstellar medium (ISM) and is generally related to the formation of glycine, although the latter has not been identified in the ISM yet. In this work, a chemical model for CH₃NH₂ was investigated, comprising twenty-eight reactions and including reactions involving NH₃ and HOOC, aiming to understand the main routes for formation and decomposition of methylamine and also to infer about the chemical behaviour of glycine in the ISM. Calculations were performed at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ level and rate coefficients were calculated adopting the canonical variational transition state theory (CVTST), in the temperature range 100 to 4000 K, including tunnelling effects. Starting from HCN, the preferred pathway for methylamine formation is through consecutive hydrogenation steps, forming CH₂N, CH₂NH, and CH₂NH₂ intermediates. Considering the decomposition, dissociation into CH₃ and NH₂ is the most favourable step. NH₃ and HCN are common compounds in interstellar ice analogues and react producing NH₂ and CH₂N through NH₂NCH₂ and H₂NCH₂N intermediates. The latter is proposed here and spectroscopic data for any future experimental investigation are given. Finally, an extension to the ISM glycine chemistry is explored and routes to its formation, from the simplest compounds found in interstellar ices, are proposed.

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

1 INTRODUCTION

The understanding of the chemistry of prebiotic molecules has been stimulating the discussion about the diversity of complex organic molecules (COMs) that could be originated from extraterrestrial source (McGuire 2018). In fact, exogenous delivered COMs are expected to play a key role in early Earth, with the possibility to surpass the amount of complex molecules that have been formed in the planetary surface by three orders of magnitude (Chyba & Sagan 1992; Ehrenfreund et al. 2002; Suzuki et al. 2018).

Efforts have been made to detect complex chemical species of prebiotic interest in star-forming regions, revealing precursors of amino acids and nucleobases (Herbst & van Dishoeck 2009; Endres et al. 2016). Glycine (NH₂CH₂COOH), the simplest amino acid, has already been detected in meteoritic (Kvenvolden et al. 1970) and cometary samples (Elsila, Glavin & Dworkin 2009) and in the coma of the comet 67P/Churyumov-Gerasimenko by measurements of the Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis (ROSINA), (Altwegg et al. 2016) even though detection in the gas phase, in ISM, has never been reported (Kuan et al. 2003; Snyder et al. 2005).

Methylamine (CH₃NH₂) has been pointed out as the main primary product of glycine decomposition and as a promising precursor for

this amino acid (Pernet et al. 2013; Aponte et al. 2017). Also, it has already been detected in gas phase in the ISM (Kaifu et al. 1974). Star-forming cores with high abundance of the structurally close compound, methanimine (CH₂NH), have been suggested as preferential glycine forming regions (Suzuki et al. 2016). Recently, a very abundant source of CH₃NH₂ has been found towards G10.47+0.03, as well as CH₂NH, suggesting that detection of glycine in the same source should be possible (Ohishi et al. 2019). It is noteworthy that glycine and methylamine have already been observed as laboratory synthesis products in gas phase reactions (Gardner & McNesby 1980) and UV irradiated ice analogues, from simple interstellar compounds (Bernstein et al. 2002). However, chemical mechanisms for methylamine and glycine formation and a chemical model including both species are not completely understood yet (Aponte et al. 2017).

In a previous theoretical work, Woon (2002) reported that glycine could be a product of the reaction between COOH and CH₂NH₂ radicals. COOH radicals are formed through the CO + OH reaction. The consecutive HCN hydrogenation mechanism, in which methanimine CH₂NH is an intermediate, is the preferential route for the formation of methylamine, as observed from measurements of UV irradiated interstellar ice analogues (Theule et al. 2011). Sato et al. (2018) reported, from B3LYP/6-311++G** calculations, that the preferential route for glycine formation is from HCN, the primary source of carbon and nitrogen. In fact, hydrogen cyanide (HCN) is pointed as an important starting compound in interstellar ice

* E-mail: neubi@ufrj.br (NFXJr); bauerfeldt@ufrj.br (GFB)



Supercell calculations of the geometry and lattice energy of α -glycine crystal

Neubi F. Xavier Jr¹ · Antônio M. Da Silva Jr¹ · Glauco Favilla Bauerfeldt¹Received: 15 January 2019 / Accepted: 7 July 2019 / Published online: 24 July 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Evidence about the presence of glycine in the interstellar medium (ISM) has been motivating studies aiming the understanding of the chemical behavior of this amino acid in such environment. Since glycine is expected to be predominantly found in the ISM in solid phase, this work focuses on the search for a theoretical methodology for obtaining a molecular cluster for α -glycine that provides a good description of the geometry of the unit cell and lattice energy. Calculations have been performed using the B3LYP-D3, PBE0-D3, and WB97X-D3 functionals, with def2-SVP, def2-TZVP, def2-TZVPP, and def2-QZVPP basis sets for two models: (a) the unit cell, containing 4 glycine units, and (b) the $2 \times 1 \times 2$ expanded cell, with 16 glycine units. Corrections for the basis set superposition error have also been applied. No significant changes in geometries and lattice energy predictions from the different functionals and basis sets have been observed for each model. Nevertheless, results obtained for the larger molecular cluster are in better agreement with the experimental data. The best lattice energy prediction, obtained for the $2 \times 1 \times 2$ supercell at the B3LYP-gCP-D3/def2-TZVPP level, is $-15.35 \text{ kcal mol}^{-1}$, with a root mean square deviation of the predicted Cartesian coordinates of the inner molecules (with respect to the experimental α -glycine unit cell geometry) of 0.966 \AA . This methodology is finally recommended for future studies of similar molecular cluster, and the predicted geometry is proposed for further studies aiming to describe glycine surface reactions in the ISM.

Keywords α -Glycine · Interstellar medium · Molecular crystal · Lattice energy

Introduction

Glycine is an essential amino acid of particular interest on prebiotic chemistry, which has already been detected in meteorites and cometary samples [1, 2]. Despite its importance, some questions related to its formation and decomposition routes in the interstellar medium (ISM) are not clearly understood yet. With respect to the first issue, different formation routes have been proposed based on the simplest compounds and fragments [3, 4], being the reaction between HOCO and

NH_2CH_2 on grain surface pointed out as the main path [5, 6]. With respect to the decomposition, in a general way, amino acids show low photostability in gas phase. But, when surrounded by an ice structure, their stability can be significantly improved [7], due to three possible main contributions: (a) radiation scattering effects by the solid, (b) specific interactions between glycine and neighbor molecules [8], and (c) competitive mechanisms of formation and decomposition [9, 10].

According to the literature [11], solid structures can play a crucial role in glycine chemistry on ISM, being α -, β -, and γ -glycine the most important polymorphs [12–14]. γ -Glycine is the most stable phase, followed by α - and β -glycine (in fact, γ - and α -glycine show almost the same ΔH values) [15]. For the interstellar ice mimetic, both γ - and α -glycine are important models since these polymorphs can be formed onto interstellar ices in the presence of H_2O [7, 16].

Periodic calculations are usually employed for the description of molecular crystals [17–21], and different properties are chosen to validate the theoretical results against experimental data. Szeleszczuk and coworkers [22] used different

This paper belongs to Topical Collection QUITEL 2018 (44th Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression)

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00894-019-4124-2>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Glauco Favilla Bauerfeldt
bauerfeldt@ufrj.br

¹ Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ 23890-000, Brazil

What Rules the Relative Stability of α -, β -, and γ -Glycine Polymorphs?

Neubi Francisco Xavier, Jr., Antônio Marques da Silva, Jr., and Glauco F. Bauerfeldt*

Cite This: *Cryst. Growth Des.* 2020, 20, 4695–4706

Read Online

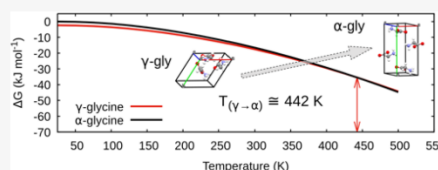
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Theoretical calculations based on the density functional theory, using the PBE functional with the D3 dispersion correction under periodic boundary conditions, have been employed aiming to investigate the properties of α -, β -, and γ -glycine. Structural parameters have been predicted with a maximum error of 1.42% for lattice parameters and 2.53% for the unit-cell volume, for the α phase. Band structure calculations suggest the band gap values of 4.80, 5.01, and 5.23 eV for the α , β , and γ phases, respectively. Quasi-harmonic calculations have been performed and the Gibbs free energy function has been calculated in a wide range of temperature and pressures, suggesting the stability ordering $\gamma > \alpha > \beta$, at room temperature, and the γ to α -glycine phase transition temperature of 442.55 K, at 1 bar, in agreement with the experimental findings. Moreover, a deviation from the experimental value of only 0.44 J mol⁻¹ K⁻¹ is observed for the predicted $S_{(\alpha \rightarrow \gamma)}$ at 298.15 K. Finally, calculated sublimation enthalpies of 140.58, 138.09, and 141.70 kJ mol⁻¹ (α , β , and γ -glycine, respectively), at 298.15 K and 1 bar, have also shown good agreement with the experimental values.



INTRODUCTION

Glycine ($^-\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$), the simplest amino acid and biological constructing block, has already been detected on carbonaceous meteorites and cometary samples.^{1,2} Thus, much effort has been devoted to understand its chemical behavior in the hostile interstellar medium (ISM). In this aspect, formation routes have been proposed and the $\text{HOCO} + \text{CH}_2\text{NH}_2$ reaction in cold grain surface has been suggested as the most favorable path.^{3,4} On the other hand, amino acids show limited photostability,⁵ and their decomposition routes have high relevance on the discussion about the presence of these chemical species in the ISM.^{6–9}

Solid structures are expected to play a major role in amino acids chemistry in the ISM.¹⁰ Glycine is a molecular solid packed with several kinds of interactions: van der Waals, electrostatic, and hydrogen bonding,¹¹ showing several polymorphs: α ,¹² β ,¹³ and γ -glycine,¹⁴ which are the most important at room temperature and atmospheric pressure, and δ and ϵ -glycine. At the hydrostatic pressure of 0.8 GPa, the β -phase is converted into the δ -phase,¹⁵ and at 1.9 GPa, γ -glycine undergoes phase transition into the ϵ -phase.¹⁵ Recently, the glycine dihydrate (GDH) has also been reported and suggested to be stable enough with respect to the photodecomposition, so that extraterrestrial GDH could reach Earth.¹⁰ However, DFT calculations predict that the GDH phase is metastable in relation to the α , β , and γ polymorphs.¹⁶

Studies about structural, optical, and electronic properties of glycine polymorphs can also be found due its relevance in biology¹⁶ and nanotechnology areas.¹⁷ The electronic band structure of α -glycine has been investigated by both

experimental and theoretical methods,¹⁸ and the presence of an indirect gap of 4.9 eV has been revealed. In the work of Rodriguez et al.,¹⁹ results at the PBE²⁰ level with the dispersion correction scheme of Tkatchenko-Scheffler,²¹ suggest that α , β , and γ -glycine crystals have indirect band gaps of 4.88, 4.98, and 4.99 eV, respectively. It has also been reported that the nature of the GDH band gap was inconclusive with a main indirect gap of 4.94 eV.

Solution enthalpy measurements have been reported for the α , β , and γ polymorphs as 14523 ± 76 , 14198 ± 73 , and 14791 ± 84 J mol⁻¹, respectively,²² suggesting that the γ -phase is the most stable, followed by the α - and β -phase. α -Glycine can undergo phase transition into γ -phase by heating up to 170 °C, whereas the reverse transformation was not observed. Moreover, crystallization from gas-phase leads only to the β -phase, indicating that these processes are not thermodynamically driven.¹¹ Heat capacities and entropies, over a temperature range from ca. 5 to 305 K, have been reported by Drebushchak et al.²³ for the α and γ phases, with the latter being reported as the most stable form in that temperature range. Also, similar data for β -glycine is available.²⁴ Some other previous works

Received: April 9, 2020

Revised: May 13, 2020

Published: May 13, 2020



Determination of the Cohesive Properties and Sublimation Temperatures of Glycine Polymorphs

Neubi F. Xavier, Jr.* and Glauco F. Bauerfeldt

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00724>

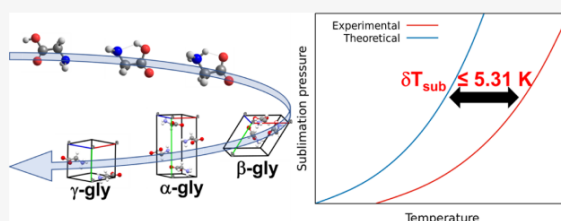
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



ABSTRACT: The experimental data of sublimation properties is limited to important materials, encouraging the development and assessment of theoretical models. Here, such properties were evaluated from periodic density functional theory calculations for three glycine polymorphs (α , β , and γ -glycine) along with the quasi-harmonic approximation for the determination of thermodynamic properties. Careful treatment of cohesive properties was performed, which are shown to be fundamental in the glycine dynamic sublimation process due to its zwitterionic nature in the crystalline environment in contrast with the molecular form in the gas phase. Computational limitations are addressed, and a detailed treatment of vibrational modes of crystalline and vapor phases is discussed. Also, the agreement with the fundamental physical–chemical background on the glycine sublimation process, obtained from different computational methodologies, is discussed. The uncertainties of sublimation properties were evaluated. The maximum absolute deviation of the sublimation temperature, from the experimental data for α -glycine, within the pressure range from 0.1 to 1 Pa, was -5.31 K. Our findings corroborate the experimental evidence for the preferential recrystallization of gas-phase glycine into the metastable β phase.

1. INTRODUCTION

Glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) is an essential amino acid of biological, industrial,¹ pharmaceutical,^{2,3} and astrochemical^{4–7} interest. It is also a subject of several polymorphism studies,^{8–10} showing at least five polymorphs: α ,¹¹ β ,¹² and γ -glycine in the crystalline phase,¹³ which are stable at room temperature and atmospheric pressure, and β ¹⁴ and δ -glycine¹⁵ as high-pressure phases (observed above 0.8 and 1.9 GPa, respectively).

Thermodynamic studies of many amino acids' crystalline phases have been limited by the absence of their crystalline structures.¹⁶ However, a different picture is found for glycine, which is the most studied amino acid. Plenty of experimental data are available for glycine, and fundamental thermodynamic results can be found for the polymorphic phases.^{17,18} The relative stability of the α , β , and γ polymorphs has been investigated from solution enthalpy measurements, suggesting $\gamma > \alpha > \beta$,¹⁹ being further confirmed by experimental heat capacity reports.^{17,18} Drebushchak et al.¹⁸ reported the difference of the Gibbs free energies of α and γ -glycine as 0.157 kJ mol⁻¹ at 298.15 K and ambient pressure.

Attempts to reproduce the relative stability of the glycine polymorphs by means of computational methodologies can be found, and correct prediction, in respect to stability ranking, has been achieved from PBEh calculations with many-body dispersion and zero-point energy corrections.²⁰ In our previous work,²¹ an excellent agreement was achieved for the stability ordering of the polymorphs ($\gamma > \alpha > \beta$), in terms of the Gibbs free-energy values, at 1 bar. Moreover, the γ to α -glycine phase transition temperature has been determined, overestimating the experimental value, 440 K,^{17,22} by only 2.15 K.

Sublimation data is frequently obtained from integrating the Clausius–Clapeyron equation, adopting the coordinates of the triple-point equilibrium, from which the sublimation enthalpy is obtained from vaporization and fusion enthalpy measure-

Received: June 22, 2021

Revised: October 12, 2021



Synergy between Experimental and Theoretical Investigations Reveals the Anti-Corrosion Efficiency of Imine-Chalcones

Mariana P. Carlos,^a Neubi F. Xavier Jr.,^a Antônio M. da Silva Jr.,^a Marcelo A. Neves,^b Aurea Echevarria^{✉*} and Glauco F. Bauerfeldt^{✉*}

^aInstituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 23890-000 Seropédica-RJ, Brazil

^bInstituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 23890-000 Seropédica-RJ, Brazil

The inhibitory action of three imine-chalcones on carbon steel corrosion in HCl was investigated by theoretical and experimental methods. Quantum descriptors were calculated at the conductor-like polarizable continuum model (CPCM)-Becke-3 Parameter-Lee-Yang-Parr (B3LYP)-D3/def2-TZVPP level allowing the prediction of efficiency inhibition ranking. Electrochemical techniques and mass loss experiments were employed to determine inhibition efficiencies and related experimental parameters. Scanning electron microscopy was employed for metal surface analysis. The *N*-[(1*Z*,2*E*)-1,3-diphenylprop-2-in-1-ylidene]-1-phenethylamine (IM-F) was pointed out as the most efficient inhibitor in this group, with 96% of corrosion inhibition. Moreover, theoretical results obtained from periodic calculations for the adsorption on the Fe(110) surface corroborated the highest efficacy of IM-F.

Keywords: corrosion inhibitor, chalcone, acid corrosion, iron surface, electrochemical methods, theoretical calculations

Introduction

Corrosion of bland steel is a topic of great concern in many industries and motivates intense technical and scientific research.¹ Attributable to cost-efficiency and considerable mechanical force, mild steel is one of the most commonly used steel, being applied in the manufacture of cans, metal structures, tubes and bridges.² Also, HCl solution is very employed in many industrial operations: steel pickling, washing of boilers, removing by acid, among others.³ Thus, metal deterioration by corrosion is unavoidable and scientific and technological efforts aiming at decreasing the rate of corrosion are required.

Inhibitor agents are frequently used for corrosion prevention because of their low price and simplicity of use.⁴ In special, organic compounds have been shown effective for the prevention of corrosion; consequently, an expressive quantity of investigations is found aiming at inhibiting the corrosion of the carbon steel exposed to a corrosive environment.⁵ The efficacy of organic compounds has been associated to their molecular structure, polar groups,

aromaticity, interaction ability of the chain extent and affinity between the inhibitor agents and metals.⁶ The organic inhibitors can interact and adsorb on the metal surface. Hence, the structural feature of an inhibitor is connected to its physical and/or chemical adsorption properties.⁷

Heteroatoms like nitrogen, oxygen, sulfur, phosphorus, besides aromatic groups in the organic compounds allow the formation of a strongly bonded thin layer which acts as a physical limitation among metallic surface and damaging solution.⁸ Organic substances having hetero atoms, extended π -bonds and aromatic rings show considerable efficiency to diminish the corrosion effects.^{9,10} These characteristics can be incorporated in the same molecule, which may then give rise to particularly potent inhibitors.¹¹ In this sense, Schiff bases, amines and chalcones are particularly effective for the inhibition of corrosion in acidic medium.^{12,13}

Chalcones are natural and synthetic compounds and their anti-corrosion activity is well reported in the literature. Ramagathan *et al.*¹⁴ studied the anti-corrosive effects of chalcone derivatives on carbon steel, observing 95.9% of inhibition efficiency for pentyl, 93.3% for hexyl and 94.6% for decyl derivative, all in 15 ppm of concentration, through the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

*e-mail: echevarr@ufrj.br; bauerfeldt@ufrj.br



Avaliação teórica e experimental da atividade anticorrosiva de enaminóésteres frente ao aço-carbono em meio ácido

Theoretical and experimental evaluation of the anticorrosive activity of enaminoesters against carbon steel in acid medium

DOI:10.34117/bjdv7n2-409

Recebimento dos originais: 22/01/2021
Aceitação para publicação: 20/02/2021

Mariana Falcão Lopes Princisval Carlos

Doutoranda em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: marianafalcao1@hotmail.com

Arthur Valbon

Doutor em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: arthurvalbon@gmail.com

Neubi Francisco Xavier Junior

Doutorando em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: neubijr@gmail.com

Margareth Rose L. Santos

Doutora em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: megrose.rosa@gmail.com

Glauco Favilla Bauerfeldt

Doutor em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: bauerfeldt@ufrj.br

Aurea Echevarria

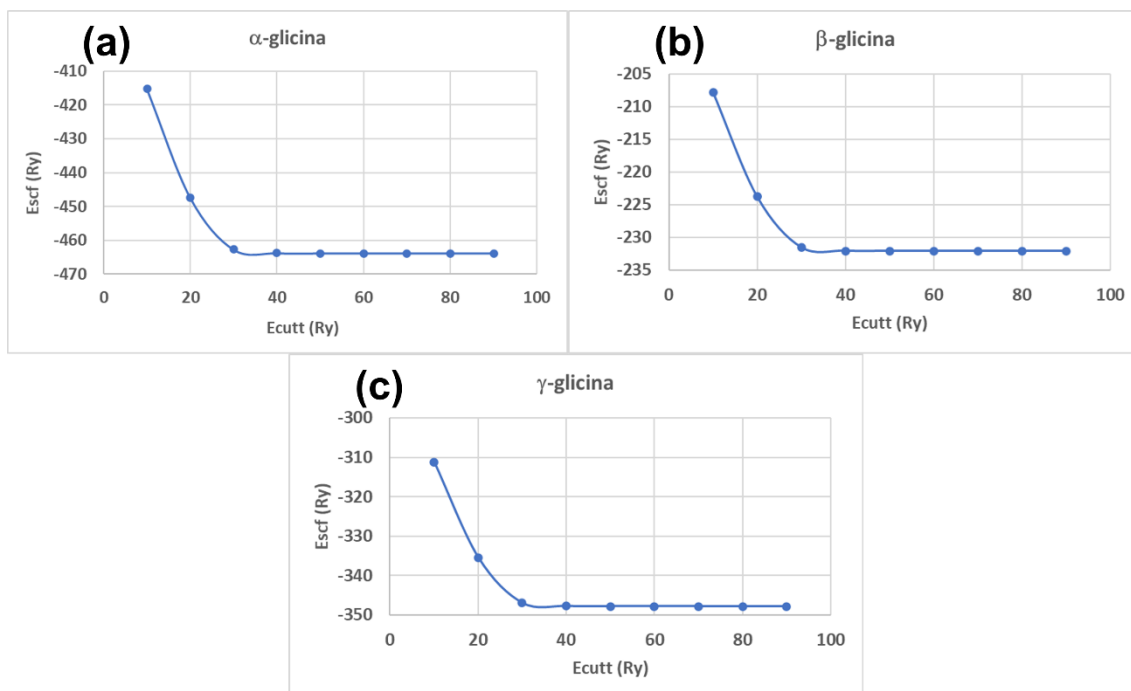
Doutora em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: echevarr@ufrj.br

ANEXO D



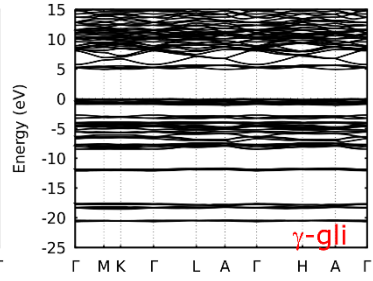
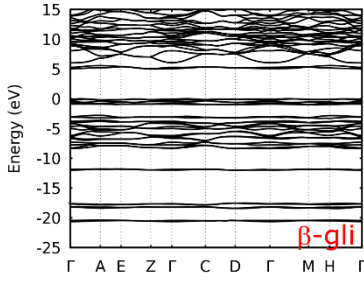
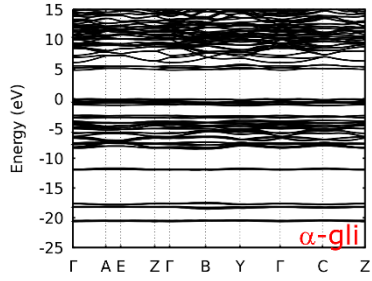
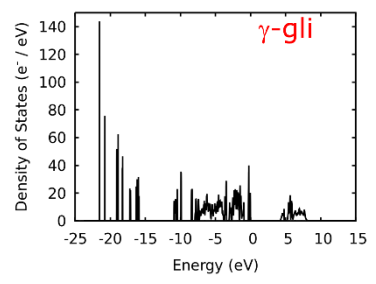
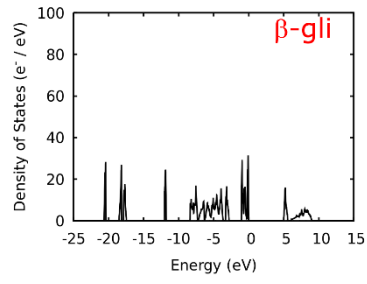
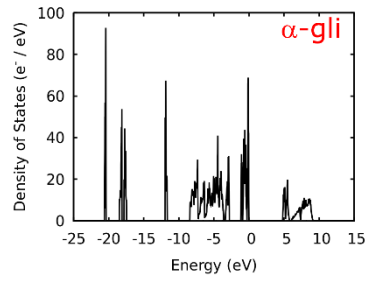
ANEXO E

α-glicina		
Amostragem de pontos k	E (Ry)	ΔE (kcal mol ⁻¹)
111	-463.9074773	-
212	-463.8405584	6.691894E-02
313	-463.842199	-1.640610E-03
323	-463.842149	4.998000E-05

β-glicina		
Amostragem de pontos k	E (Ry)	ΔE (kcal mol ⁻¹)
111	-232.1234253	-
212	-232.0805228	4.290249E-02
313	-232.0811498	-6.270100E-04
323	-232.0765254	4.624460E-03
333	-232.0764988	2.654000E-05

γ-glicina		
Amostragem de pontos k	E (Ry)	ΔE (kcal mol ⁻¹)
111	-232.1234253	-
221	-347.8446527	2.81839E-03
331	-347.8446404	1.22700E-05
332	-347.7875248	5.71156E-02
333	-347.788333	-8.08170E-04

ANEXO F



ANEXO G1

T(K)	V₀ (au³/cell)	dV/dT	α (K⁻¹)	B₀ (kbar)	B'
25	2189,186339	7,95x10 ⁻⁰²	3,63x10 ⁻⁰⁵	71,3561	15,81722
50	2190,386201	1,01x10 ⁻⁰¹	4,60x10 ⁻⁰⁵	70,65169	15,85229
75	2192,757645	1,22x10 ⁻⁰¹	5,56x10 ⁻⁰⁵	69,36881	15,91086
100	2195,993469	1,43x10 ⁻⁰¹	6,51x10 ⁻⁰⁵	67,7637	15,9754
125	2199,849898	1,64x10 ⁻⁰¹	7,46x10 ⁻⁰⁵	65,95835	16,0425
150	2204,346151	1,85x10 ⁻⁰¹	8,40x10 ⁻⁰⁵	63,95355	16,11715
175	2209,445265	2,06x10 ⁻⁰¹	9,34x10 ⁻⁰⁵	61,72618	16,20436
200	2215,136547	2,27x10 ⁻⁰¹	1,03x10 ⁻⁰⁴	59,31527	16,30364
225	2221,359374	2,48x10 ⁻⁰¹	1,12x10 ⁻⁰⁴	56,78386	16,41182
250	2228,030781	2,69x10 ⁻⁰¹	1,21x10 ⁻⁰⁴	54,2284	16,51956
275	2235,408335	2,90x10 ⁻⁰¹	1,30x10 ⁻⁰⁴	51,467	16,65125
300	2242,808358	3,11x10 ⁻⁰¹	1,39x10 ⁻⁰⁴	48,92956	16,76504
325	2250,555449	3,32x10 ⁻⁰¹	1,48x10 ⁻⁰⁴	46,46772	16,87238
350	2258,023385	3,53x10 ⁻⁰¹	1,56x10 ⁻⁰⁴	44,27329	16,96546
375	2267,911816	3,74x10 ⁻⁰¹	1,65x10 ⁻⁰⁴	41,31913	17,12716
400	2276,951133	3,95x10 ⁻⁰¹	1,73x10 ⁻⁰⁴	38,9412	17,2431
425	2286,082004	4,16x10 ⁻⁰¹	1,82x10 ⁻⁰⁴	36,75154	17,34311
450	2296,81164	4,36x10 ⁻⁰¹	1,90x10 ⁻⁰⁴	34,22519	17,48701
475	2309,889463	4,57x10 ⁻⁰¹	1,98x10 ⁻⁰⁴	31,32293	17,67258
500	2321,936792	4,78x10 ⁻⁰¹	2,06x10 ⁻⁰⁴	28,96774	17,81827

ANEXO G2

T(K)	V₀ (au³/cell)	dV/dT	α (K⁻¹)	B₀ (kbar)	B'
25	1083,809312	2,10x10 ⁻⁰²	1,94x10 ⁻⁰⁵	65,85584	5,134622
50	1084,157556	2,68x10 ⁻⁰²	2,47x10 ⁻⁰⁵	65,73851	5,137609
75	1084,795407	3,22x10 ⁻⁰²	2,97x10 ⁻⁰⁵	65,55642	5,141592
100	1085,664515	3,71x10 ⁻⁰²	3,42x10 ⁻⁰⁵	65,32557	5,146254
125	1086,70094	4,17x10 ⁻⁰²	3,84x10 ⁻⁰⁵	65,06249	5,151288
150	1087,859699	4,58x10 ⁻⁰²	4,21x10 ⁻⁰⁵	64,77843	5,156499
175	1089,110615	4,95x10 ⁻⁰²	4,55x10 ⁻⁰⁵	64,48079	5,16176
200	1090,433088	5,28x10 ⁻⁰²	4,85x10 ⁻⁰⁵	64,17467	5,166985
225	1091,812693	5,57x10 ⁻⁰²	5,10x10 ⁻⁰⁵	63,86369	5,172107
250	1093,23892	5,82x10 ⁻⁰²	5,32x10 ⁻⁰⁵	63,55051	5,17708
275	1094,704361	6,03x10 ⁻⁰²	5,50x10 ⁻⁰⁵	63,23702	5,181829
300	1096,201623	6,19x10 ⁻⁰²	5,65x10 ⁻⁰⁵	62,92499	5,186442
325	1097,727115	6,31x10 ⁻⁰²	5,75x10 ⁻⁰⁵	62,61524	5,190788
350	1099,276387	6,39x10 ⁻⁰²	5,82x10 ⁻⁰⁵	62,30867	5,194894
375	1100,846085	6,43x10 ⁻⁰²	5,84x10 ⁻⁰⁵	62,00592	5,198753
400	1102,433342	6,43x10 ⁻⁰²	5,83x10 ⁻⁰⁵	61,70743	5,202359
425	1104,034804	6,39x10 ⁻⁰²	5,79x10 ⁻⁰⁵	61,41356	5,205701
450	1105,650707	6,30x10 ⁻⁰²	5,70x10 ⁻⁰⁵	61,1246	5,208754
475	1107,278331	6,18x10 ⁻⁰²	5,58x10 ⁻⁰⁵	60,84074	5,211464
500	1108,916111	6,01x10 ⁻⁰²	5,42x10 ⁻⁰⁵	60,56192	5,213798

ANEXO G3

T(K)	V₀ (au³/cell)	dV/dT	α (K⁻¹)	B₀ (kbar)	B'
25	1639,599468	1,65x10 ⁻⁰²	1,00x10 ⁻⁰⁵	153,8662	2,346788
50	1639,814556	2,13x10 ⁻⁰²	1,30x10 ⁻⁰⁵	153,6996	2,34715
75	1640,355025	2,59x10 ⁻⁰²	1,58x10 ⁻⁰⁵	153,3046	2,348914
100	1640,992427	3,01x10 ⁻⁰²	1,84x10 ⁻⁰⁵	152,8685	2,356198
125	1641,876261	3,41x10 ⁻⁰²	2,07x10 ⁻⁰⁵	152,3523	2,358675
150	1642,865931	3,77x10 ⁻⁰²	2,30x10 ⁻⁰⁵	151,7632	2,362358
175	1643,867623	4,10x10 ⁻⁰²	2,50x10 ⁻⁰⁵	151,1813	2,370686
200	1644,989572	4,41x10 ⁻⁰²	2,68x10 ⁻⁰⁵	150,5692	2,375531
225	1646,135387	4,68x10 ⁻⁰²	2,84x10 ⁻⁰⁵	149,9376	2,382499
250	1647,340358	4,93x10 ⁻⁰²	2,99x10 ⁻⁰⁵	149,2939	2,38888
275	1648,567918	5,14x10 ⁻⁰²	3,12x10 ⁻⁰⁵	148,6361	2,397285
300	1649,867069	5,32x10 ⁻⁰²	3,23x10 ⁻⁰⁵	147,9875	2,402333
325	1651,175944	5,47x10 ⁻⁰²	3,31x10 ⁻⁰⁵	147,3091	2,409987
350	1652,514579	5,60x10 ⁻⁰²	3,39x10 ⁻⁰⁵	146,6151	2,418319
375	1653,903582	5,69x10 ⁻⁰²	3,44x10 ⁻⁰⁵	145,9229	2,424812
400	1655,316059	5,75x10 ⁻⁰²	3,47x10 ⁻⁰⁵	145,2189	2,432873
425	1656,752163	5,78x10 ⁻⁰²	3,49x10 ⁻⁰⁵	144,5182	2,440139
450	1658,22838	5,78x10 ⁻⁰²	3,49x10 ⁻⁰⁵	143,7925	2,448292
475	1659,733907	5,75x10 ⁻⁰²	3,47x10 ⁻⁰⁵	143,0741	2,455489
500	1661,259796	5,69x10 ⁻⁰²	3,43x10 ⁻⁰⁵	142,326	2,465185

ANEXO G4

T(K)	V₀ (au³/cell)	dV/dT	α (K⁻¹)	B₀ (kbar)	B'
25	2199,252792	4,32x10 ⁻⁰¹	1,96x10 ⁻⁰⁴	161,2173	48,21195
50	2202,511094	4,03x10 ⁻⁰¹	1,83x10 ⁻⁰⁴	148,2172	51,94724
75	2209,498319	3,76x10 ⁻⁰¹	1,70x10 ⁻⁰⁴	121,9326	61,86254
100	2221,496179	3,51x10 ⁻⁰¹	1,58x10 ⁻⁰⁴	80,37815	90,4748
125	2233,486205	3,30x10 ⁻⁰¹	1,48x10 ⁻⁰⁴	47,8851	145,6268
150	2242,869769	3,10x10 ⁻⁰¹	1,38x10 ⁻⁰⁴	29,88104	224,8633
175	2250,37313	2,93x10 ⁻⁰¹	1,30x10 ⁻⁰⁴	20,73344	313,6066
200	2255,873683	2,78x10 ⁻⁰¹	1,23x10 ⁻⁰⁴	18,94084	334,09
225	2262,151003	2,66x10 ⁻⁰¹	1,18x10 ⁻⁰⁴	16,01747	383,3426
250	2268,109983	2,56x10 ⁻⁰¹	1,13x10 ⁻⁰⁴	14,50298	411,2832
275	2274,014685	2,49x10 ⁻⁰¹	1,09x10 ⁻⁰⁴	13,64096	424,8718
300	2280,041604	2,44x10 ⁻⁰¹	1,07x10 ⁻⁰⁴	13,17704	427,0664
325	2285,887127	2,41x10 ⁻⁰¹	1,05x10 ⁻⁰⁴	13,26476	412,3565
350	2292,179497	2,41x10 ⁻⁰¹	1,05x10 ⁻⁰⁴	12,65389	419,6069
375	2298,668508	2,43x10 ⁻⁰¹	1,06x10 ⁻⁰⁴	12,11576	425,0998
400	2305,003011	2,48x10 ⁻⁰¹	1,07x10 ⁻⁰⁴	11,97291	417,718
425	2311,514931	2,55x10 ⁻⁰¹	1,10x10 ⁻⁰⁴	11,79053	411,7043
450	2318,073602	2,64x10 ⁻⁰¹	1,14x10 ⁻⁰⁴	11,61551	405,7329
475	2324,734771	2,76x10 ⁻⁰¹	1,19x10 ⁻⁰⁴	11,43769	400,0196
500	2331,406794	2,90x10 ⁻⁰¹	1,25x10 ⁻⁰⁴	11,28411	393,8169

ANEXO G5

T(K)	V₀ (au³/cell)	dV/dT	α (K⁻¹)	B₀ (kbar)	B'
25	1084,090399	2,17x10 ⁻⁰²	2,00x10 ⁻⁰⁵	292,203	5,101892
50	1084,442742	2,88x10 ⁻⁰²	2,66x10 ⁻⁰⁵	291,6827	5,104209
75	1085,088422	3,64x10 ⁻⁰²	3,35x10 ⁻⁰⁵	290,875	5,106928
100	1085,968374	4,44x10 ⁻⁰²	4,08x10 ⁻⁰⁵	289,8512	5,10985
125	1087,017858	5,28x10 ⁻⁰²	4,85x10 ⁻⁰⁵	288,6849	5,112796
150	1088,191347	6,16x10 ⁻⁰²	5,66x10 ⁻⁰⁵	287,4263	5,115656
175	1089,458246	7,08x10 ⁻⁰²	6,50x10 ⁻⁰⁵	286,1084	5,118364
200	1090,79773	8,05x10 ⁻⁰²	7,38x10 ⁻⁰⁵	284,7542	5,120852
225	1092,194192	9,06x10 ⁻⁰²	8,30x10 ⁻⁰⁵	283,3788	5,123155
250	1093,637343	1,01x10 ⁻⁰¹	9,25x10 ⁻⁰⁵	281,9883	5,125485
275	1095,122489	1,12x10 ⁻⁰¹	1,02x10 ⁻⁰⁴	280,6039	5,127187
300	1096,639874	1,23x10 ⁻⁰¹	1,13x10 ⁻⁰⁴	279,2275	5,128599
325	1098,185316	1,35x10 ⁻⁰¹	1,23x10 ⁻⁰⁴	277,8621	5,129744
350	1099,754904	1,47x10 ⁻⁰¹	1,34x10 ⁻⁰⁴	276,5119	5,130592
375	1101,345194	1,60x10 ⁻⁰¹	1,45x10 ⁻⁰⁴	275,1798	5,131143
400	1102,953293	1,73x10 ⁻⁰¹	1,57x10 ⁻⁰⁴	273,8677	5,131397
425	1104,576674	1,87x10 ⁻⁰¹	1,69x10 ⁻⁰⁴	272,5773	5,131355
450	1106,212481	2,00x10 ⁻⁰¹	1,81x10 ⁻⁰⁴	271,3092	5,131082
475	1107,858386	2,15x10 ⁻⁰¹	1,94x10 ⁻⁰⁴	270,0636	5,130636
500	1109,513335	2,29x10 ⁻⁰¹	2,07x10 ⁻⁰⁴	268,8414	5,129966

ANEXO G6

T(K)	V₀ (au³/cell)	dV/dT	α (K⁻¹)	B₀ (kbar)	B'
25	1641,579642	1,54x10 ⁻⁰²	9,38x10 ⁻⁰⁶	711,9975	2,178073
50	1641,801841	2,02x10 ⁻⁰²	1,23x10 ⁻⁰⁵	710,9632	2,180917
75	1642,273086	2,47x10 ⁻⁰²	1,51x10 ⁻⁰⁵	709,2374	2,185709
100	1642,948536	2,90x10 ⁻⁰²	1,76x10 ⁻⁰⁵	707,0741	2,191799
125	1643,76751	3,29x10 ⁻⁰²	2,00x10 ⁻⁰⁵	704,6481	2,1986
150	1644,690477	3,65x10 ⁻⁰²	2,22x10 ⁻⁰⁵	702,0382	2,20596
175	1645,698357	3,98x10 ⁻⁰²	2,42x10 ⁻⁰⁵	699,3018	2,213689
200	1646,768754	4,28x10 ⁻⁰²	2,60x10 ⁻⁰⁵	696,4673	2,221694
225	1647,892376	4,55x10 ⁻⁰²	2,76x10 ⁻⁰⁵	693,5571	2,229961
250	1649,06188	4,79x10 ⁻⁰²	2,91x10 ⁻⁰⁵	690,5844	2,23839
275	1650,272158	5,00x10 ⁻⁰²	3,03x10 ⁻⁰⁵	687,5572	2,246978
300	1651,517549	5,18x10 ⁻⁰²	3,14x10 ⁻⁰⁵	684,4826	2,255712
325	1652,799392	5,33x10 ⁻⁰²	3,23x10 ⁻⁰⁵	681,3648	2,264568
350	1654,113921	5,45x10 ⁻⁰²	3,30x10 ⁻⁰⁵	678,2073	2,273541
375	1655,459696	5,54x10 ⁻⁰²	3,35x10 ⁻⁰⁵	675,013	2,282621
400	1656,835731	5,60x10 ⁻⁰²	3,38x10 ⁻⁰⁵	671,7839	2,291804
425	1658,241206	5,63x10 ⁻⁰²	3,40x10 ⁻⁰⁵	668,5216	2,301083
450	1659,675496	5,63x10 ⁻⁰²	3,39x10 ⁻⁰⁵	665,2274	2,310454
475	1661,138142	5,60x10 ⁻⁰²	3,37x10 ⁻⁰⁵	661,9019	2,319915
500	1662,628826	5,54x10 ⁻⁰²	3,33x10 ⁻⁰⁵	658,5455	2,329466

ANEXO G7

T(K)	V₀ (au³/cell)	dV/dT	α (K⁻¹)	B₀ (kbar)	B'
25	2196,473831	1,04x10 ⁻⁰¹	4,76x10 ⁻⁰⁵	349,3522	11,80823
50	2197,810594	1,22x10 ⁻⁰¹	5,57x10 ⁻⁰⁵	346,0158	11,82244
75	2200,493248	1,41x10 ⁻⁰¹	6,40x10 ⁻⁰⁵	339,8435	11,8433
100	2204,222943	1,60x10 ⁻⁰¹	7,27x10 ⁻⁰⁵	331,791	11,86604
125	2208,723269	1,80x10 ⁻⁰¹	8,16x10 ⁻⁰⁵	322,5769	11,88872
150	2213,835304	2,01x10 ⁻⁰¹	9,08x10 ⁻⁰⁵	312,6025	11,91092
175	2219,51393	2,22x10 ⁻⁰¹	1,00x10 ⁻⁰⁴	301,9853	11,93353
200	2225,623208	2,45x10 ⁻⁰¹	1,10x10 ⁻⁰⁴	291,1357	11,95437
225	2232,249091	2,68x10 ⁻⁰¹	1,20x10 ⁻⁰⁴	279,857	11,97608
250	2239,271818	2,91x10 ⁻⁰¹	1,30x10 ⁻⁰⁴	268,56	11,99505
275	2246,767876	3,16x10 ⁻⁰¹	1,40x10 ⁻⁰⁴	257,1036	12,01323
300	2254,80185	3,41x10 ⁻⁰¹	1,51x10 ⁻⁰⁴	245,4301	12,03152
325	2263,400598	3,67x10 ⁻⁰¹	1,62x10 ⁻⁰⁴	233,602	12,04953
350	2272,630817	3,93x10 ⁻⁰¹	1,73x10 ⁻⁰⁴	221,6106	12,06751
375	2282,383429	4,20x10 ⁻⁰¹	1,84x10 ⁻⁰⁴	209,7913	12,08225
400	2293,055558	4,48x10 ⁻⁰¹	1,96x10 ⁻⁰⁴	197,5212	12,101
425	2304,750022	4,77x10 ⁻⁰¹	2,07x10 ⁻⁰⁴	184,9482	12,12077
450	2317,240094	5,06x10 ⁻⁰¹	2,19x10 ⁻⁰⁴	172,5915	12,13721
475	2330,759117	5,37x10 ⁻⁰¹	2,30x10 ⁻⁰⁴	160,28	12,15201
500	2345,248277	5,68x10 ⁻⁰¹	2,42x10 ⁻⁰⁴	148,2639	12,16262

ANEXO G8

T(K)	V₀ (au³/cell)	dV/dT	α (K⁻¹)	B₀ (kbar)	B'
25	1085,715126	2,20x10 ⁻⁰²	2,03x10 ⁻⁰⁵	282,4517	4,904083
50	1086,079781	2,81x10 ⁻⁰²	2,58x10 ⁻⁰⁵	281,9562	4,904395
75	1086,747675	3,37x10 ⁻⁰²	3,10x10 ⁻⁰⁵	281,1973	4,90349
100	1087,657563	3,89x10 ⁻⁰²	3,57x10 ⁻⁰⁵	280,2422	4,901509
125	1088,742326	4,36x10 ⁻⁰²	4,01x10 ⁻⁰⁵	279,16	4,898648
150	1089,954744	4,79x10 ⁻⁰²	4,40x10 ⁻⁰⁵	277,9974	4,895062
175	1091,263067	5,18x10 ⁻⁰²	4,75x10 ⁻⁰⁵	276,7855	4,890868
200	1092,645681	5,52x10 ⁻⁰²	5,06x10 ⁻⁰⁵	275,5455	4,886138
225	1094,086501	5,82x10 ⁻⁰²	5,32x10 ⁻⁰⁵	274,2926	4,880915
250	1095,576699	6,08x10 ⁻⁰²	5,55x10 ⁻⁰⁵	273,0382	4,875223
275	1097,107115	6,29x10 ⁻⁰²	5,73x10 ⁻⁰⁵	271,7909	4,869055
300	1098,671541	6,46x10 ⁻⁰²	5,88x10 ⁻⁰⁵	270,5565	4,862393
325	1100,263466	6,58x10 ⁻⁰²	5,98x10 ⁻⁰⁵	269,3366	4,8554
350	1101,877738	6,66x10 ⁻⁰²	6,05x10 ⁻⁰⁵	268,132	4,848475
375	1103,509585	6,70x10 ⁻⁰²	6,07x10 ⁻⁰⁵	266,9528	4,841335
400	1105,160909	6,69x10 ⁻⁰²	6,05x10 ⁻⁰⁵	265,8023	4,833559
425	1106,829962	6,64x10 ⁻⁰²	6,00x10 ⁻⁰⁵	264,6695	4,825431
450	1108,507635	6,54x10 ⁻⁰²	5,90x10 ⁻⁰⁵	263,5774	4,817039
475	1110,196303	6,40x10 ⁻⁰²	5,77x10 ⁻⁰⁵	262,503	4,808514
500	1111,892707	6,22x10 ⁻⁰²	5,59x10 ⁻⁰⁵	261,4549	4,799844

ANEXO G9

T(K)	V₀ (au³/cell)	dV/dT	α (K⁻¹)	B₀ (kbar)	B'
25	1633,201913	1,63x10 ⁻⁰²	9,95x10 ⁻⁰⁶	685,1933	3,348023
50	1633,437561	2,13x10 ⁻⁰²	1,30x10 ⁻⁰⁵	684,1101	3,349069
75	1633,938975	2,61x10 ⁻⁰²	1,59x10 ⁻⁰⁵	682,2448	3,350683
100	1634,650132	3,05x10 ⁻⁰²	1,86x10 ⁻⁰⁵	679,8693	3,352598
125	1635,513287	3,46x10 ⁻⁰²	2,12x10 ⁻⁰⁵	677,1641	3,354682
150	1636,485798	3,84x10 ⁻⁰²	2,35x10 ⁻⁰⁵	674,2297	3,357211
175	1637,540102	4,19x10 ⁻⁰²	2,56x10 ⁻⁰⁵	671,1359	3,36018
200	1638,664713	4,51x10 ⁻⁰²	2,75x10 ⁻⁰⁵	667,9477	3,362611
225	1639,847929	4,79x10 ⁻⁰²	2,92x10 ⁻⁰⁵	664,6548	3,364904
250	1641,078451	5,05x10 ⁻⁰²	3,08x10 ⁻⁰⁵	661,2904	3,367478
275	1642,351404	5,27x10 ⁻⁰²	3,21x10 ⁻⁰⁵	657,8577	3,370343
300	1643,664684	5,46x10 ⁻⁰²	3,32x10 ⁻⁰⁵	654,3747	3,373229
325	1645,020688	5,62x10 ⁻⁰²	3,42x10 ⁻⁰⁵	650,8881	3,374558
350	1646,406419	5,75x10 ⁻⁰²	3,49x10 ⁻⁰⁵	647,3115	3,377336
375	1647,826371	5,85x10 ⁻⁰²	3,55x10 ⁻⁰⁵	643,6975	3,380095
400	1649,280255	5,92x10 ⁻⁰²	3,59x10 ⁻⁰⁵	640,0515	3,382861
425	1650,763989	5,95x10 ⁻⁰²	3,61x10 ⁻⁰⁵	636,3589	3,385741
450	1652,277813	5,96x10 ⁻⁰²	3,60x10 ⁻⁰⁵	632,6328	3,388755
475	1653,821014	5,93x10 ⁻⁰²	3,58x10 ⁻⁰⁵	628,8494	3,392436
500	1655,400284	5,87x10 ⁻⁰²	3,55x10 ⁻⁰⁵	625,0602	3,395355

ANEXO H

