

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

MATHEUS RIBEIRO DUARTE

**ESTUDO DA TERMOQUÍMICA, ENERGÉTICA E CINÉTICA DE REAÇÕES
ELEMENTARES DE COMBUSTÃO DO SILANO ATRAVÉS DE MÉTODOS DE
QUÍMICA QUÂNTICA**

**São Luís – MA
2023**

MATHEUS RIBEIRO DUARTE

**ESTUDO DA TERMOQUÍMICA, ENERGÉTICA E CINÉTICA DE REAÇÕES
ELEMENTARES DE COMBUSTÃO DO SILANO ATRAVÉS DE MÉTODOS DE
QUÍMICA QUÂNTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e Tecnologias da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial à obtenção do grau de Licenciando em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edson Firmino Viana de Carvalho.

São Luís – MA

2023

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Duarte, Matheus Ribeiro.

Estudo da Termoquímica, Enérgica e Cinética de reações de combustão do silano através de métodos de química quântica / Matheus Ribeiro Duarte. - 2023.

30 f.

Orientador(a): Edson Firmino Viana de Carvalho.

Monografia (Graduação) - Curso de Física, Universidade Federal do Maranhão, meet.google.com/ice-jkuy-nsw, 2023.

1. Dinâmica Química. 2. Metilsilano. 3. Reação de Combustão. I. Viana de Carvalho, Edson Firmino. II. Título.

MATHEUS RIBEIRO DUARTE

**ESTUDO DA TERMOQUÍMICA, ENERGÉTICA E CINÉTICA DE REAÇÕES
ELEMENTARES DE COMBUSTÃO DO SILANO ATRAVÉS DE MÉTODOS DE
QUÍMICA QUÂNTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e Tecnologias da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial à obtenção do grau de Licenciando em Física.

Aprovado em: 20 / 12 / 2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Edson Firmino Viana de Carvalho
Doutor em Física – DEFIS/UFMA

Prof. Eduardo Moraes Diniz
Doutor em Física – DEFIS/UFMA

Prof. Karl Marx Silva Garcez
Doutor em Física – BICT/UFMA

“Combati o bom combate, acabei a carreira, guardei a fé”.

2 Timóteo 4:7

AGRADECIMENTO

A Deus, por me manter forte mentalmente e fisicamente para continuar firme na batalha para concluir esse curso.

Aos meus pais Antônia e Esmeraldo, por estarem sempre me dando apoio em todas as situações de minha vida cotidiana desde quando criança no momento na qual me acolheram para criar-me, sempre me ajudando a moldar a pessoa que sou hoje.

A minha irmã Ana, apesar de todas as nossas confusões entre ela e eu, apesar de tudo sempre estive agindo como uma mãe me dando apoio para a conclusão da graduação.

A meu irmão Givanildo, que estive me motivando a conclusão do curso de física onde ele relatava ser as disciplinas mais difíceis de sua graduação em engenharia e sempre que possível de ajudava de alguma maneira.

Aos amigos que fiz durante a graduação na UFMA, onde pude conhecer: Wyrlyan, uma das pessoas mais energéticas e motivadas desse curso sempre puxando para estudar e terminar as provas antes de todos; Paulo Fernando responsável por esta sempre me dando os melhores conselhos onde eu sempre fazia totalmente ao contrário e depois me lamentava para o mesmo; Gabriel; Desde o primeiro período me ensinando sobre a vida e responsável por me ajudar a conhecer parte das melhores amizades que possuo; Jocileia por ser um das melhores amigas que possuo sempre seu humor totalmente instável; André uma das pessoas mais dedicadas que conheço; Deyvison; por ser o amigo com as ideias mais tortas que alguém possa imaginar; George por ter as melhores ideias para facilitar trabalhos principalmente em didática; Laise e Lizandra as pessoas mais mansas que já pisou neste curso; Claiver com sua frase “nós somos físicos”; Micaelle uma das pessoas mais batalhadoras que pude conhecer; Yanna; por ser uma amiga presente e ausente ao mesmo tempo; Felipe; por ser um dos amigos mais legais que conheci; Hévila a pessoa mais meiga que já conheci, sempre com as conversas mais tranquilas e divertidas; Claudivon; por sempre está presente e também me ajudando a consertar os computadores do laboratório.

Ao Professor Edson, por ser quase como um pai durante o tempo em que estive sob sua orientação tanto na iniciação científica quanto neste trabalho de conclusão de curso.

RESUMO

Neste trabalho, foram examinadas e analisadas duas reações elementares de abstração do átomo de hidrogênio durante a combustão do metilsilano (CH_3SiH_3) por meio de métodos teóricos de química quântica. O metilsilano é uma molécula de grande relevância na indústria organometálica, e o silício desperta considerável interesse tanto de pesquisadores experimentais quanto teóricos, devido ao seu papel fundamental na fabricação de dispositivos eletrônicos. As reações estudadas foram $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \{\text{CH}_3\text{SiH}_2 + \text{H}_2; \text{SiH}_3\text{CH}_2 + \text{H}_2\}$. Para ambas as reações, foram calculadas propriedades eletrônicas e estruturais, caracterizando os caminhos de energia mínima por meio de estados estacionários, energias eletrônicas e frequências vibracionais harmônicas, utilizando o método da teoria do funcional de densidade (DFT). A confiabilidade dos resultados foi aprimorada através do emprego do método da teoria de perturbação de segunda ordem e de ab initio altamente correlacionado, utilizando funções de base maiores e consistentes. Os dados obtidos foram comparados com informações disponíveis na literatura. No caso da reação do metilsilano com o átomo de hidrogênio, identificamos trabalhos anteriores, sendo que apenas um forneceu dados cinéticos abrangendo ambos os caminhos elementares da reação. Os cálculos de dinâmica química revelaram que apenas o caminho R2 apresentou boa concordância, deixando os cálculos referentes à reação R1 para futuras etapas da pesquisa.

Palavras – chave: Reação de combustão; Metilsilano; Dinâmica química.

ABSTRACT

In this work, two elementary hydrogen atom abstraction reactions during the combustion of methylsilane (CH_3SiH_3) were examined and analyzed using theoretical methods of quantum chemistry. Methylsilane is a molecule of significant importance in organometallic industry, and silicon has garnered considerable interest from both experimental and theoretical researchers due to its fundamental role in the manufacture of electronic devices. The studied reactions were $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \{\text{CH}_3\text{SiH}_2 + \text{H}_2; \text{SiH}_3\text{CH}_2 + \text{H}_2\}$. For both reactions, electronic and structural properties were calculated, characterizing the minimum energy paths through stationary states, electronic energies, and harmonic vibrational frequencies using the density functional theory (DFT) method. The reliability of the results was enhanced by employing second-order perturbation theory and highly correlated ab initio methods with larger and consistent basis functions. The obtained data were compared with information available in the literature. In the case of the reaction of methylsilane with hydrogen atom, previous works were identified, with only one providing kinetic data covering both elementary paths of the reaction. Chemical dynamics calculations revealed that only path R2 showed good agreement, deferring the calculations related to reaction R1 for future stages of the research.

Keywords: Combustion reaction; Methylsilane; Chemical dynamics.

LISTA DE FIGURAS

Tabela 1 – Parâmetros de geometria molecular dos fragmentos (comprimentos de ligação em (Å) e ângulos em graus (°)) envolvidos em <i>R1</i> e <i>R2</i> no nível M06-2X/Aug-cc-pVTZ. <i>Ha</i> é o átomo abstraído, enquanto <i>Hb</i> é o átomo aproximado na ligação química.	21
Tabela 2 – Frequências vibracionais calculadas (em cm^{-1}) para os reagentes, estado de transição e produtos das reações <i>R1</i> e <i>R2</i> à nível M06-2X/aug-cc-pVTZ.	23
Tabela 3 – Parâmetros energéticos (em kcal/mol) da reação $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiH}_2 + \text{H}_2$	25
Tabela 4 – Constantes de velocidade do caminho <i>R2</i> calculado com diversos métodos.	27

SUMÁRIO

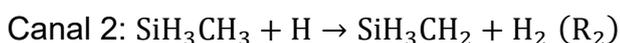
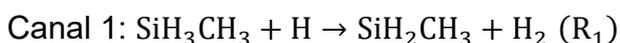
1 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 Objetivos.....	11
1.2 Objetivos específicos.....	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 Teoria do funcional densidade.....	13
2.1.1 Performance geral dos funcionais densidade.....	13
2.2 Teoria Variacional do Estado de Transição (TVET).....	17
3 RESULTADOS.....	19
3.1 Optimização das geometrias	19
3.2 Análise Vibracional	23
3.3 Energias das reações	24
3.4 Caminho de Mínima Energia	25
3.5 Constantes de velocidade.....	26
4 CONCLUSÕES.....	28
REFERÊNCIAS.....	29

1 INTRODUÇÃO

Um dos objetos astronômicos mais estudados é a estrela evoluída rica em carbono IRC+10216, também conhecida como CW Leonis [4]. Isso se deve à composição química abundante em sua camada circustelar (CSE) [1-10]. Nesse ambiente, caracterizado por altas temperaturas que podem alcançar alguns milhares de Kelvins, foram detectadas diversas moléculas. Algumas delas incluem SiO [2], SiS [11], SiN e SiH₂ [4], além de várias moléculas contendo silício, como SiC [3], SiC₂ [12], SiC₄ [13] e SiC₃ [14]. O último grupo mencionado, juntamente com suas formas hidrogenadas equivalentes (SiCH_x, x = 1–6, SiC₂H_y, y = 1–3), tem recebido atenção especial [7,10],

pois são consideradas blocos moleculares fundamentais na evolução química do meio interestelar. De fato, eles desempenham um papel crucial na formação de grãos de poeira de carvão de silício [5] nos envoltórios circunstelares em torno de estrelas decarbono.

No entanto, os processos moleculares fundamentais que conectam as químicas circunstelares de silício e carbono à formação de grãos ainda precisam elucidados [7,8,10,15]. Nesta pesquisa, assumimos que o crescimento de pequenas moléculas de silício para um grande aglomerado de silício ocorre por meio do mecanismo de abstração de hidrogênio que é um processo que descreve a remoção de um átomo de hidrogênio de uma molécula, resultando em formação de radicais livres que são espécies químicas altamente reativas. Portanto, escolhemos estudar as reações de abstração de átomos de hidrogênio de um organossilício visto que ainda não há estudos que mostrem uma abrangência de informações sobre a reação que é obtida pelo metilsilano (SiH₃CH₃), na faixa de temperatura de 250 a 1500K:



A cinética das reações em fase gasosa de átomos e radicais livres com silanos e seu homólogo metil-substituído foi extensivamente estudada por este trabalho, uma vez que são empregados na decomposição química a vapor de silício e compostos de silício na fabricação de dispositivos semicondutores, como circuitos integrados e painéis de exibição, onde os filmes finos depositados são essenciais para a criação de camadas isolantes ou condutoras em escala micro ou nanométrica. A espécie de radical livre mais simples, o átomo de hidrogênio, reagindo com uma ligação de Si – H

, foi estudada experimentalmente [16-24] usando um sistema de fotólise pulsada e absorção por ressonância.

Nesta pesquisa realizamos cálculos rigorosos de estrutura eletrônica para estimar valores precisos da barreira de potencial e da energia de reação. Para tanto empregamos o funcional densidade adaptado a cinética termoquímica M06-2X [18] para caracterizar os estados estacionários (reagente, produto e estado de transição) para as reações descritas por R_1 e R_2 . Após a obtenção das geometrias dos estados estacionários, determinamos valores mais precisos das alturas das barreiras e das energias da reação utilizando métodos mais rigorosos. Os cálculos de otimização obtidos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09 [19].

1.1 Objetivos

O propósito central desta pesquisa reside na obtenção de valores precisos e uniformes relativos à energia envolvida e às constantes de velocidade direta da reação química $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2$, que é o primeiro caminho R_1 e depois os valores para o caminho de reação $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3\text{CH}_2 + \text{H}_2$ o segundo caminho R_2 , isso requer a determinação de parâmetros termoquímicos essenciais da reação, tais como a barreira de energia potencial, a energia da reação e o caminho de energia mínimo (CEM).

1.2 Objetivos específicos

- Examinar variadas abordagens para a estrutura eletrônica, com potencial para adequadamente descrever as energias eletrônicas, as vibrações frequentes e as configurações dos reagentes, o estado de transição e os produtos participantes no processo reacional;
- Utilizar a teoria variacional do estado de transição (TVET) para efetuar cálculos avançados de dinâmica química, visando à determinação das constantes de velocidade. Para realizar esses cálculos utilizamos o programa POLYRATE 10.1 [20]

No desenvolvimento deste trabalho, uma atenção rigorosa foi dedicada à fundamentação teórica, em que se explorou alguns fundamentos da química quântica e os métodos teóricos empregados na análise das reações de abstração do átomo de hidrogênio durante a combustão do metilsilano. A compreensão profunda desses conceitos fundamentais foi essencial para a condução precisa das análises e interpretação dos resultados obtidos. Ao empregar métodos avançados, como a teoria do funcional de densidade (DFT), teoria de perturbação de segunda ordem e ab initio

altamente correlacionado, buscamos aprimorar a confiabilidade dos resultados. Os principais resultados alcançados revelaram insights valiosos sobre as propriedades eletrônicas e estruturais das reações estudadas, destacando a importância do caminho R2 na reação de combustão do metilsilano com o átomo de hidrogênio. Esses resultados não apenas contribuem para o entendimento mais profundo dessas reações específicas, mas também têm implicações mais amplas no contexto da indústria organometálica e na pesquisa teórica em química. Este TCC representa, assim, uma significativa contribuição para o avanço do conhecimento na área, proporcionando uma base sólida para investigações futuras [1,14].

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Teoria do funcional densidade

Esse método fundamenta-se em aproximações da função eletrônica de onda, ψ_e , a qual é definida em termos de $3N$ coordenadas espaciais (em que N é o número de elétrons), acrescido de uma coordenada por elétron se considerarmos o spin. Isso implica que a complexidade da função de onda aumenta proporcionalmente ao número de elétrons no sistema em análise. Porém, toda a informação contida na função de onda também pode ser representada pela densidade eletrônica $\rho(r)$ a qual depende apenas de 3 coordenadas espaciais, independentemente do número de elétrons no sistema [17]. Então na química quântica ao fazer uma abordagem na qual é calculada as propriedades eletrônicas e moleculares dos sistemas químicos, aproveitando-se do teorema que a densidade eletrônica contém informações suficientes para descrever completamente o sistema então isto nos permite calcular propriedades como por exemplo energia de moléculas e materiais. Esta é a base da teoria do funcional da densidade (DFT, sigla em inglês para *Density Functional Theory*). Usada para resolver a equação de schrödinger na qual descreve o comportamento para sistemas químicos de nível quântico [23].

2.1.1 Performance geral dos funcionais densidade

Os métodos de DFT na química quântica tem se desenvolvido como uma “escada” que nos leva a compreensão mais robusta do mundo molecular e material. No início, os métodos de DFT eram simples e limitados em suas capacidades, semelhante aos primeiros degraus de uma escada, com o tempo os pesquisadores foram subindo os degraus da DFT onde buscava-se compreender estruturas eletrônica e propriedades dos sistemas químicos [23].

Com o passar do tempo os métodos de DFT foram aprimorados e refinados, teorias e algoritmos foram desenvolvidos tornando simulações mais precisas e complexas para compreender o mundo atômico e molecular. A evolução do método é parecida com uma história bíblica no livro do Gênesis [23] onde:

Jacó partiu de Bersabéia e dirigiu-se a Harã. Chegando a um local, decidiu pernoitar ali, pois o sol já havia se posto. Pegou uma das pedras do lugar, ajeitou-a como travesseiro e adormeceu. Naquele momento, teve um sonho: Viu uma escada apoiada no solo e com o topo tocando o céu. Anjos de Deus subiam e desciam por essa escada” (Gênesis 28.10-12).

Quadro 1: Performance dos funcionais DFT em analogia com a Escada de Jacob.

Paraíso-Exatidão		
Degrau	Método	Exemplo
5° degrau	Totalmente não-local	-
4° degrau	Híbrido Meta GGA	B1B95
4° degrau	Híbrido GGA	B3LYP
3° degrau	Meta GGA	BB95
2° degrau	GGA	BLYP
1° degrau	LDA	SPWL
Terra-Método de Hartree-Fock		

O ponto de partida para uma formulação computacional da DFT são as equações de Kohn-Sham [23], isto é,

$$[-\nabla^2 + v_{ind}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}), \quad (1)$$

sendo

$$v_{ind}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}_0|} d^3r' + \mu_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (2)$$

Então, a densidade torna-se

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3)$$

J. Harriman [21] demonstrou pela construção explícita que qualquer densidade normalizada e não sendo negativa, ou seja, com significado físico, pode ser descrita como a soma dos quadrados de um número arbitrário de orbitais ortonormais.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (4)$$

Quando fazemos a comparação com Hartree-Fock podemos observar que as equações são funcionalmente idênticas.

Equação de Hartree-fock:

$$f^{HF}(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_1) = \epsilon_i\psi_j(\vec{r}_1) \quad (5)$$

Equação de Kohn-Sham:

$$f^{KS}(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}). \quad (6)$$

Isso facilita a implementação da DFT em códigos que já existiam, pois assim como as equações de Hartree-Fock as equações de Kohn-Sham são equações para um elétron que precisam ser resolvidas iterativamente.

Na DFT os funcionais exatos para a troca e correlação não são conhecidos com exceção para o gás de elétrons livres, no entanto há aproximações que permite-nos construir cálculos com propriedades físicas de formas apuradas, onde os resultados possuem as mesmas características dos resultados obtidos experimentalmente devido sua confiabilidade. Os métodos assim como Hatree-Fock e seus sucessores são baseados em aproximações, porém o DFT é a princípio uma teoria exata mesmo não conseguindo escrever o funcional de troca e correlação [23], porém uma vez definido a teoria é de fato consistente. Como esses cálculos de troca-correlação devem ser apresentados de forma numérica podemos usar a quadratura de Lebedev numa integral de superfície, então podemos usar uma função sobre uma esfera unitária,

$$I[f] = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} d\Omega f(\Omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi f(\theta, \varphi), \quad (7)$$

que é aproximada da seguinte forma no método de Lebedev

$$\tilde{I}[f] = \sum_{i=1}^N \omega_i f(\theta_i, \varphi_i). \quad (8)$$

Nesta forma os pontos da rede devem ser determinados, pois desta forma o processo será auto consistente, onde quando a energia diminuir transforma-se numa rede fina de pontos melhorando os resultados que serão obtidos.

A aproximação mais usada para descrição de sistemas cristalinos ou grandes aglomerados moleculares é a de densidade local LDA (*Local-density approximation*), em que o funcional depende da densidade na coordenada onde o funcional é calculado:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n] dr. \quad (9)$$

Se precisarmos incluir o spin de um elétron podemos fazer uso do LSDA (do inglês, *Local-spin-density approximation*).

$$E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) n(\vec{r}) d^3r. \quad (10)$$

Por fim podemos usar uma aproximação de gradientes, ainda locais, mas com resultados muito bons para geometrias moleculares e energias do estado fundamental, levando em conta o gradiente da densidade em uma mesma coordenada temos o GGA (Generalised *Gradient Approximation*),

$$E_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{XC}(n, \nabla n) n(r) d^3r. \quad (11)$$

Os resultados para esse método conforme já dito, tem-se mostrados muito bons para geometrias e energias. Porém, a porcentagem de troca Hatree-Fork, tem-se ainda a inclusão dos orbitais virtuais na energia de troca e correlação. Então podemos apurar ainda mais os métodos para incluir mais termos na expansão, no qual dependem apenas da densidade, gradiente e ainda o laplaciano da densidade. Devido a dificuldades em se expressar as trocas de energias podemos contornar a situação incluímos uma componente exata através dos cálculos do método de Hartree-Fock. Esses funcionais são chamados de híbridos meta-GGA e HM-GGA [23].

A eficácia de cada funcional não é uniforme, uma vez que depende das propriedades em análise e do sistema molecular ou reacional em questão [23,25]. Dentre as propriedades avaliadas, destacam-se o cálculo de geometrias e frequências moleculares, a determinação de barreiras de energia, a avaliação de afinidade eletrônica, potenciais de ionização e energia de formação, bem como energias de ligação de hidrogênio e energias conformacionais. Para este estudo, utilizou-se o funcional HM-GGA M06-2X na avaliação dos parâmetros termoquímicos das reações $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2$ e $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3\text{CH}_2 + \text{H}_2$.

O funcional M06-2X foi escolhido para execução deste trabalho pois apresenta desempenho melhor que outros quando se trata de estruturas e energias, o funcional demonstra maior precisão com a identidade do conformador mínimo de cada sistema e prediz corretamente as ordens de energia mais baixa [25], quando comparamos ao B3LYP, observa-se que ele tem algumas limitações quando faz as previsões para energias relativas. Mas ressaltando que ambos os funcionais têm grandes contribuições para os cálculos de geometria de sistemas pois ambos foram utilizados diversas vezes em vários processos experimentais até os dias de hoje [25]. Desta forma é importante enfatizar que se faz necessário conhecer os funcionais para que seja utilizado o melhor cada situação, ou seja, ter conhecimento prévio do que busca obter com os cálculos computacionais desta maneira pode-se encaixar o melhor método para os resultados desejados, o M06-2X se mostra muito forte quando se trata

de das estruturas de energia mínima, onde pode ser perturbada a estrutura de energia mais baixa e um equilíbrio de velocidade e precisão computacionais [25].

2.2 Teoria Variacional do Estado de Transição (TVET)

A teoria variacional do estado de transição (TVET) representa um método aproximativo na dinâmica química molecular, desenvolvido com base na teoria do estado de transição (TET), mas aprimorado para englobar mais pontos da superfície de energia potencial, além dos estados estacionários tradicionais (como reagentes, produtos e estado de transição). A TVET também incorpora um avanço significativo ao introduzir correções de tunelamento semiclássico multidimensional, que são especialmente relevantes em reações envolvendo a transferência de átomos leves, como o hidrogênio.

Na abordagem da TVET, é estabelecida uma coordenada de reação "s" que indica a distância ao longo da trajetória de mínima energia. A origem da coordenada $s = 0$ é posicionada no ponto de sela, com a convenção de que a evolução positiva ocorre no percurso dos reagentes aos produtos. Em outras palavras, os reagentes estão localizados em $s = -\infty$ e os produtos em $s = +\infty$. A seguir, são calculados em cada ponto s os estados de transição variacionais ($s \neq 0$) em espaçamentos previamente definidos. A TVET pode ser formulada usando um ensemble canônico ou micro canônico. O uso do último é limitado devido ao custo computacional elevado e à suficiência da abordagem canônica para descrever a maioria das reações bi moleculares. Dentro da formulação canônica da TVET, as constantes de velocidade são derivadas da seguinte equação,

$$k^{TVET}(T, s) = \sigma_{min} \left(\frac{kT}{h} \right) K^0 \exp \left[- \frac{\Delta G^{TVET}(T, s)}{RT} \right]. \quad (12)$$

Na Equação (12), o termo TVET se refere à teoria variacional canônica do estado de transição. A constante de velocidade, $k^{TVET}(T, s)$, exibe uma dependência em relação à coordenada reacional s ; o símbolo σ representa o fator de simetria da reação. Na estrutura da TVET, a busca pela minimização das constantes de velocidade é análoga à maximização do valor da energia livre, $\Delta G^{TVET,0}(T, s)$ (devido à implicação de uma expressão exponencial), o que justifica a possibilidade de denominar a TVET como uma teoria das superfícies de energia livre.

É assumido que os estados de transição variacionais, ao longo da coordenada intrínseca de reação (IRC), seguem um potencial de energia designado como

potencial vibracional adiabático do estado fundamental. Esse potencial é representado por,

$$V^{aF}(s) = V^{IRC}(s) + \varepsilon^{iF}(s), \quad (13)$$

em que o termo $V^{IRC}(s)$ representa o percurso de energia mínimo (considerando a aproximação Born-Oppenheimer), enquanto $\varepsilon^{iF}(s)$ é a soma das energias vibracionais ortogonais no ponto zero, calculadas ao longo da trajetória reacional.

Os impactos quânticos de penetração através da barreira de potencial (fenômeno de tunelamento) são ajustados semiclassica e corretivamente por meio de um fator multiplicativo,

$$k^{TVET/F}(T) = \kappa^{TVC/F}(T)k^{TVC}(T), \quad (14)$$

em que $\kappa^{TVC/F}$ denota o coeficiente de correção, também referido como fator de transmissão, empregado para incorporar os efeitos quânticos na coordenada de reação. O expoente F indica que a reação se desenvolve no estado eletrônico fundamental.

3 RESULTADOS

3.1 Otimização das geometrias

As geometrias dos reagentes, produtos e do estado de transição (veja figura 1) para as reações elementares de abstração de hidrogênio estão listadas na Tabela 1, na qual se observa que as distâncias interatômicas e ângulos estão em boa concordância com os resultados experimentais [22, 23] e teóricos anteriores [6,24] onde poderemos observar que as distâncias obtidas por exemplo para a ligação entre Si-C para este trabalho estão em 1,874 e podemos comparar ao obtido experimentalmente 1,869.

Denominando por H_b o átomo de hidrogênio entrante e por H_a o átomo de hidrogênio abstraído (ver Figura 2), podemos observar que durante a reação de abstração de hidrogênio, as ligações Si- H_a e C- H_a em TS_1 e TS_2 são alongadas em 10% e 27%, respectivamente. A ligação formada H_b - H_a é mais longa que o valor de equilíbrio em cerca de 45% e 20% em TS_1 e TS_2 , respectivamente.

Figura 1: Geometrias dos reagentes, estado de transição e produtos otimizados da reação $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H}$ para os dois caminhos R1 e R2.

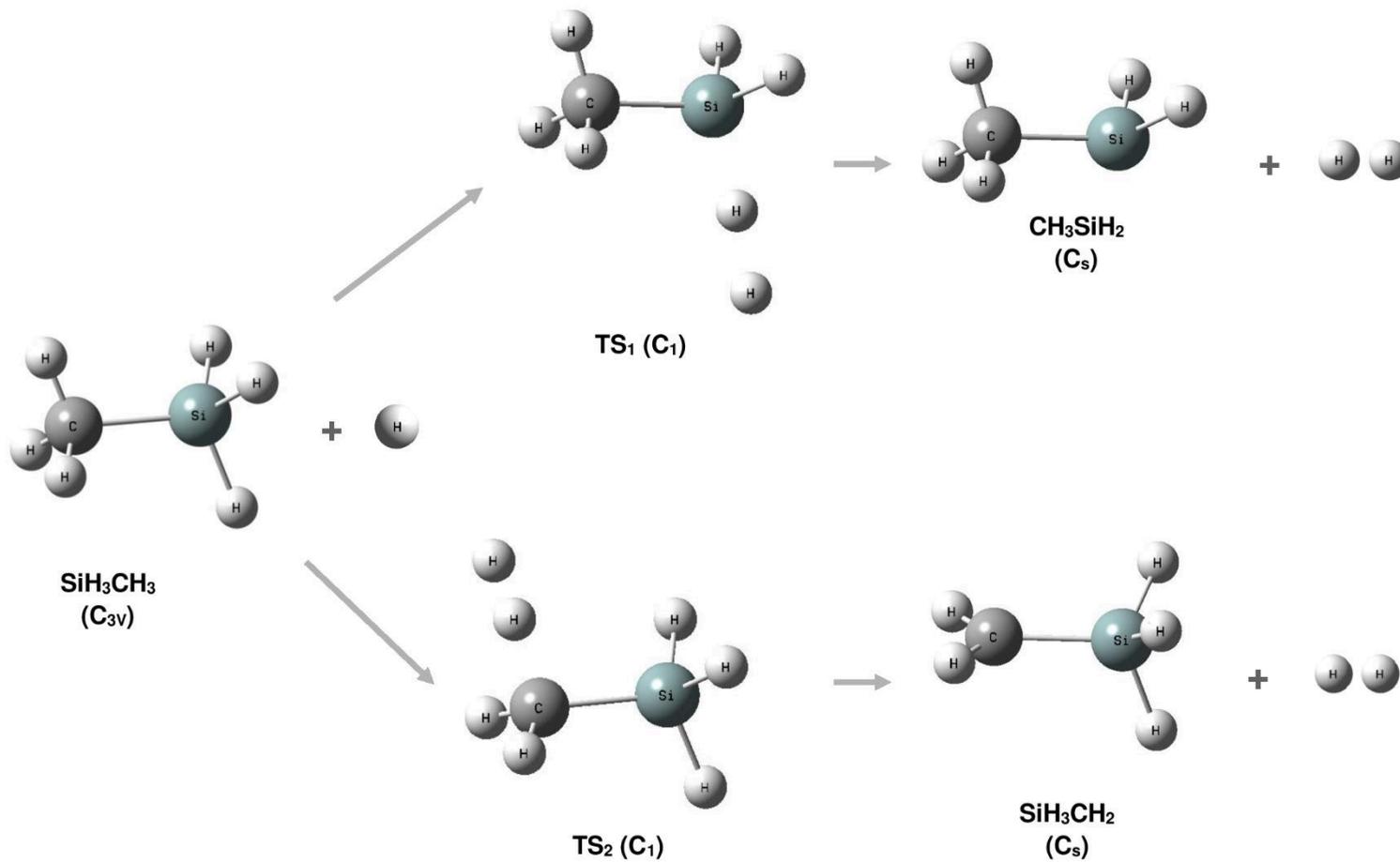


Tabela 1 – Parâmetros de geometria molecular dos fragmentos (comprimentos de ligação em (Å) e ângulos em graus (°)) envolvidos em R_1 e R_2 no nível M06-2X/Aug-cc-pVTZ. H_a é o átomo abstraído, enquanto H_b é o átomo aproximado na ligação química.

Moléculas	Métodos/Bases	$r_{(Si-C)}$	$r_{(Si-H)}$	$r_{(Si-H_a)}$	$r_{(C-H)}$	$r_{(C-H_a)}$	$r_{(H_a-H_b)}$	$\angle_{(H_a, Si, C)}$	$\angle_{(H, Si, C)}$	$\angle_{(H_a, C, Si)}$	$\angle_{(H_a, Si, H_b)}$	$\angle_{(H_a, C, H_b)}$
SiH ₃ CH ₃	Este trabalho	1,874	1,480	1,480	1,089	1,089	–	–	111	–	–	–
	MP2* [1]	1,878	1,481	1,481	1,089	1,089	–	–	111	–	–	–
	B3LYP** [24]	1,873			–	–	–	–	111	–	–	–
	CCSD(T)*** [6]	1,885			1,093	–	–	–	111	–	–	–
	Expt. (1998) [25]	1,869			1,096	–	–	–	111	–	–	–
	Erro relativo	1,874 (0,24%)										
SiH ₂ CH ₃	Este trabalho	1,878	1,482	–	1,090	–	–	–	112	–	–	–
	MP2 [1]	1,883	1,483	–	1,090	–	–	–	117	–	–	–
	B3LYP [24]	1,878	1,480	–	–	–	–	–	112	–	–	–
	CCSD(T) [6]	1,890	1,491	–	1,095	–	–	–	112	–	–	–
SiH ₃ CH ₂	Este trabalho	1,845	1,484	–	1,082	–	–	–	123	–	–	–
	MP2 [1]	1,852	1,480	–	1,080	–	–	–	123	–	–	–

	CCSD(T) [6]	1,850	1,487	–	1,086	–	–	–	123	–	–	–
TS ₁	Este trabalho	1,873	1,479	1,574	1,089	–	1,212	109	112	–	176	–
	MP2 [1]	1,878	1,481	1,628	1,089	–	1,072	109	111	–	177	–
	B3LYP [24]	1,872	1,478	1,587		–	1,165	–	111	–	177	–
TS ₂	Este trabalho	1,862	1,479	–	1,086	1,356	0,920	–	111	105	–	177
	MP2 [1]	1,866	1,482	–	1,085	1,382	0,887	–	118	104	–	176
H ₂	Este trabalho	–	–	–	–	–	0,739	–	–	–	–	–
	MP2 [1]	–	–	–	–	–	0,737	–	–	–	–	–
	Expt. (1979) [23]	–	–	–	–	–	0,741	–	–	–	–	–

* MP2/cc-pVTZ, ** B3LYP/6-311+G**, *** CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

Denominando por H_b o átomo de hidrogênio entrante e por H_a o átomo de hidrogênio abstraído (ver Figura 1), podemos observar que durante a reação de abstração de hidrogênio, as ligações Si-H_a e C-H_a em TS₁ e TS₂ são alongadas em 10% e 27%, respectivamente. A ligação formada H_b-H_a é mais longa que o valor de equilíbrio em cerca de 45% e 20% em TS₁ e TS₂, respectivamente.

3.2 Análise Vibracional

As frequências dos estados de transição TS₁ e TS₂ que pode nos indicar a quantidade de energia envolvidas na mudança de um estado para o outro e assim compreender as propriedades e comportamentos das moléculas reagentes e produtos envolvidos nas reações (R₁ e R₂, estão listadas na Tabela 2). As frequências relevantes, isto é, que possuem comparação, apresentam excelente concordância com os valores experimentais e teóricos disponíveis. A análise dos modos normais feitas através da verificação de convergência e correções de geometria confirma a existência de um único estado de transição que possui uma única frequência imaginária ($i879\text{ cm}^{-1}$ para a reação R₁ e $i1517\text{ cm}^{-1}$ para a reação R₂) correspondendo ao movimento de um átomo de H transferindo-se entre átomos de Si(C) e H, respectivamente.

Tabela 2 – Frequências vibracionais calculadas (em cm^{-1}) para os reagentes, estado de transição e produtos das reações R₁ e R₂ à nível M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Espécies	Frequências
SiH ₃ CH ₃	3137, 3137, 3056, 2231, 2229, 2229, 1464, 1464, 1281, 968, 968, 936, 936, 876, 709, 487, 487, 184
Expt. [26]	2982, 2898, 2169, 2166, 1403, 1260, 980, 940, 868, 700, 540, 187
CH ₃ SiH ₂	3142, 3126, 3050, 2215, 2194, 1459, 1453, 1274, 943, 878, 839, 703, 564, 515, 187
Teor. [1]	3184, 3167, 3075, 2272, 2252, 1473, 1471, 1284, 961, 894, 860, 709, 583, 529, 195
SiH ₃ CH ₂	3253, 3163, 2234, 2231, 2202, 1406, 959, 957, 947, 840, 764, 658, 513, 513, 109
Teor. [1]	3294, 3192, 2287, 2284, 2261, 1431, 990, 979, 857, 769, 679, 530, 529, 50
TS ₁	$i879$, 3141, 3136, 3057, 2238, 2229, 1463, 1458, 1289, 1274, 960, 956, 939, 880, 873, 709, 564, 513, 286, 149, 127

	Teor. [1]	1998, 3181, 3187, 3113, 2286, 2280, 1512, 1511, 1349, 1202, 1020, 1011, 985, 923, 913, 715, 603, 549, 314, 183, 156
TS ₂		11517, 3192, 3111, 2221, 2218, 2207, 1578, 1395, 1154, 1142, 972, 960, 943, 874, 861, 726, 605, 597, 462, 263, 50
	Teor. [1]	11691, 3237, 3146, 2290, 2286, 2271, 1808, 1414, 1155, 1135, 987, 983, 964, 889, 867, 739, 619, 616, 483, 263, 124
H ₂		4465
	Expt. [23]	4401

3.3 Energias das reações

As energias calculadas (Tabela 3) são a altura da barreira clássica (V^\ddagger), a altura da barreira adiabática vibracional ($\Delta V_a^{G^\ddagger}$), incluindo a diferença de energia vibracional de ponto zero entre o estado de transição e os reagentes. A variação de energia ΔE para a reação exclui as energias vibracionais de ponto zero, que são incluídas no cálculo da entalpia ΔH_0^0 da reação. Para a reação R₁, ΔH_0^0 e $\Delta V_a^{G^\ddagger}$ são encontrados em concordância com valores teóricos [1, 24] estimados à nível CCSD(T)-F12a/VTZ-F12//MP2/cc-pVTZ e PMP4//BHLYP, respectivamente. Além disso, a altura da barreira adiabática vibracional calculada é maior do que os valores experimentais (3,14 [17] e 2,10 [27] kcal/mol). Essa diferença poderia ser explicada pelo fato de que no experimento, a barreira de ativação é obtida a partir de um ajuste dos dados cinéticos dependentes da temperatura para uma forma funcional de Arrhenius assim podemos observar as energias mínimas que os reagentes devem ter para atingir o estado de transição a partir disso a reação prossegue até os produtos, então o funcional utilizado nos entrega resultados em termos de energia.

Tabela 3 – Parâmetros energéticos (em kcal/mol) da reação $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiH}_2 + \text{H}_2$.

Métodos	$\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiH}_2 + \text{H}_2$			
	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G^\ddagger}$	ΔE	ΔH_0^0
M06-2X/aug-cc-pVTZ	4,94	4,25	-14,17	-13,76
CCSD(T)/ aug-cc-pVTZ//M062X/aug-cc-pVTZ	4,69	4,00	-12,78	-12,37
Teor. [1]	5,02	4,10	-11,96	-11,65
Teor. [24]		4,84		-11,88
Expt. (1998) [17]		3,14		
Expt. (1977) [27]		2,10		
	$\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3\text{CH}_2 + \text{H}_2$			
	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G^\ddagger}$	ΔE	ΔH_0^0
M06-2X/ aug-cc-pVTZ	13,09	11,39	-0,31	-2,46
CCSD(T)/ aug-cc-pVTZ//M062X/ aug-cc-pVTZ	12,22	10,52	-0,70	-2,85
Teor. [1]	12,21	10,85	-1,01	-3,28

3.4 Caminho de Mínima Energia

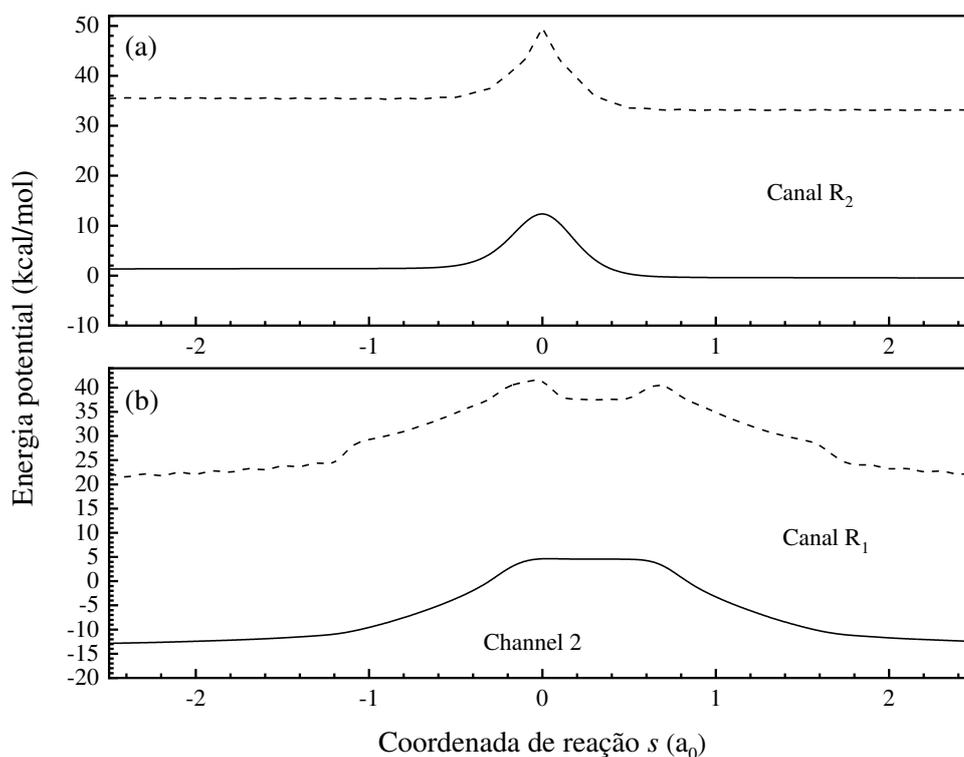
A Figura 2 mostra a energia potencial clássica (V_{CEM}), a energia potencial adiabática vibracional do estado fundamental (V_a^G) e as energias de ponto zero (ZPEs) como funções de s ($\text{amu}^{1/2} \text{ Bohr}$) que é a massa atômica ao longo da faixa de coordenadas de $s = -2,5$ a $s = +2,5$.

Para a reação R_1 na Figura 2(a), observamos que a ZPE tem um efeito significativo na forma da curva de energia potencial adiabática vibracional, que se refere ao sistema mudando lentamente de modo que não ocorra transições significativas nos estados eletrônicos ou vibracionais. Na verdade, V_a^G possui duas barreiras: a primeira no lado dos reagentes em aproximadamente $s = -0,15 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ e a segunda, com energia mais alta, no estado de transição original em $s = 0$. Esse comportamento é semelhante à reação de abstração de hidrogênio de CHClF_2 [43]. Como as formas das curvas V_G e V_{MEP} para a reação R_1 são diferentes, espera-se que o efeito variacional seja importante na

avaliação das constantes de velocidade pois assim podemos obter uma boa otimização das constantes de velocidade [18].

Na Figura 3(a), a curva de ZPE apresenta uma pequena queda perto do ponto de sela. A energia potencial clássica e a energia potencial adiabática vibracional (V_{CEM} e V_a^G) têm a mesma forma longe do ponto de sela. Isso implica que o efeito variacional para a reação R_2 será pequeno ou praticamente negligível. Já na Figura 3(b) observa-se que o caminho da reação R_1 da energia potencial e adiabática não estão bem convergidos, pois sua apresentação irregular indica a formação de estados intermediários, o que não está previsto por Oueslati *et al.* [1].

Figura 2 - Curva de energia potencial mínima (V_{CEM}) e de energia adiabática do estado fundamental (V_a^G).



3.5 Constantes de velocidade

O método CVT com correção CVT/ μ OMT foi utilizado para levar em consideração os efeitos de tunelamento e variação no cálculo das constantes de taxa ao longo da faixa de temperatura [250–1500 K]. Todas as reações foram

estudadas com o nível de química de modelo CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Como a reação $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2$ é mais rápida do que $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3\text{CH}_2 + \text{H}_2$ devido à sua pequena barreira adiabática vibracional, na qual se apresenta mau convergida, torna-se inadequada para o cálculo da reação global. Na Tabela 4 temos as constantes de velocidade para a reação elementar $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3\text{CH}_2 + \text{H}_2$. Que nos diz a velocidade na qual a reação química ocorre, e essa é uma informação relevante para compreender a cinética da reação.

Tabela 4 – Constantes de velocidade do caminho R_2 calculado com diversos métodos.

T(K)	TST	CVT	CVT/ZCT	CVT/SCT	CVT/ μ OMT
200	$3,7 \times 10^{-23}$	$3,7 \times 10^{-23}$	$2,1 \times 10^{-14}$	$1,3 \times 10^{-13}$	$2,8 \times 10^{-13}$
250	$1,2 \times 10^{-20}$	$1,2 \times 10^{-20}$	$3,1 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-13}$	$3,1 \times 10^{-13}$
298	$4,9 \times 10^{-19}$	$4,9 \times 10^{-19}$	$4,7 \times 10^{-14}$	$2,2 \times 10^{-13}$	$3,6 \times 10^{-13}$
300	$5,5 \times 10^{-19}$	$5,5 \times 10^{-19}$	$4,8 \times 10^{-14}$	$2,3 \times 10^{-13}$	$3,6 \times 10^{-13}$
350	$9,0 \times 10^{-18}$	$9,0 \times 10^{-18}$	$7,3 \times 10^{-14}$	$3,0 \times 10^{-13}$	$4,4 \times 10^{-13}$
400	$7,3 \times 10^{-17}$	$7,4 \times 10^{-17}$	$1,1 \times 10^{-13}$	$4,0 \times 10^{-13}$	$5,4 \times 10^{-13}$
500	$1,5 \times 10^{-15}$	$1,5 \times 10^{-15}$	$2,4 \times 10^{-13}$	$7,1 \times 10^{-13}$	$8,5 \times 10^{-13}$
600	$1,2 \times 10^{-14}$	$1,2 \times 10^{-14}$	$4,9 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-12}$	$1,8 \times 10^{-12}$
700	$5,4 \times 10^{-14}$	$5,4 \times 10^{-14}$	$9,2 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$2,2 \times 10^{-12}$
800	$1,7 \times 10^{-13}$	$1,7 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-12}$	$3,1 \times 10^{-12}$	$3,3 \times 10^{-12}$
900	$4,5 \times 10^{-13}$	$4,5 \times 10^{-13}$	$2,7 \times 10^{-12}$	$4,7 \times 10^{-12}$	$4,9 \times 10^{-12}$
1000	$9,7 \times 10^{-13}$	$9,7 \times 10^{-13}$	$4,2 \times 10^{-12}$	$6,9 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-12}$
1200	$3,3 \times 10^{-12}$	$3,3 \times 10^{-12}$	$9,2 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-11}$
1500	$1,2 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-11}$	$2,3 \times 10^{-11}$	$3,0 \times 10^{-11}$	$3,1 \times 10^{-11}$

4 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, estudamos as reações de abstração de hidrogênio do metilsilano usando métodos *ab initio* para obter o caminho mínimo de energia (CEM), a fim de prever as constantes de taxa CVT/ μ OMT. Todas as coordenadas foram completamente relaxadas nas etapas de otimização, e as energias de ponto zero (ZPEs) ortogonais ao caminho da reação foram calculadas. As propriedades eletrônicas foram obtidas no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ. Dois canais de reação de abstração de H foram identificados, e a abstração de H do grupo SiH₃ é encontrada como o canal que contribui mais para a constante de taxa total. As alturas de barreira adiabáticas do canal (1) (SiH₃CH₃+H → SiH₂CH₃ + H₂) e do canal (2) (SiH₃CH₃+H→SiH₃CH₂ +H₂) são 4,00 e 12,78 kcal/mol, respectivamente, enquanto a exotermicidade dessas reações é de -12,37 e -2,85 kcal/mol.

As constantes de taxa são relatadas ao longo de uma ampla faixa de temperatura (200–1500 K). O mecanismo da reação é identificado como uma abstração direta de hidrogênio. As constantes de velocidade de R₂ estão de acordo com os calculados previamente, porém as de R₁ apresentam erro de convergência. Como R₁ é dominante a baixas temperaturas, isto é, no intervalo que o efeito túnel é significativo, torna-se inviável o cálculo da reação global e por fim compará-la aos resultados previamente encontrados na literatura.

Como próxima etapa desta pesquisa, pretende-se realizar uma investigação detalhada da reação R₁ para que se entenda a razão de sua não convergência e realizar novos cálculos do metilsilano reagindo com outros radicais como, por exemplo, OH e CH₃.

REFERÊNCIAS

- [1] Oueslati, I., Hechmi, M., Jebari, E., Baccari, K., Kerkeni, B. *Molecular Physics*, 114, 3396 (2016).
- [2] Wilson, R.W., Penzias, A.A., Jeefferts, K.B., Kutner, M., and Thaddeus, P., *Astrophys. J. Lett.* **167**, L97 (1971).
- [3] Cernicharo, J., Gottlieb, C.A., Guelin, M., Thaddeus, P., and Virtilek, J.M., *Astrophys. J.* **341**, L25 (1989).
- [4] Turner, B.E., *Astrophys. J.* **388**, L35 (1992).
- [5] Jones, A.P., *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A359**, 1961 (2001).
- [6] Kaiser, R. and Osamura Y., *Astrophys. J.* **630**, 1217 (2005).
- [7] Cherchneff, I., *Astronom. Astrophys.* **545**, A12 (2012).
- [8] Yasuda, Y. and Kozasa, T., *Astrophys. J.* **745**(2), 159 (2012).
- [9] Parker, D.S.N., Wilson, A.V., Kaiser, R.I., Mayhall, N.J., Head-Gordon, M., and Tielens, A.G.G.M., *Astrophys. J.* **33**, 770 (2013).
- [10] Jones, A.P., *Astronom. Astrophys.* **555**, A39 (2013).
- [11] Morris, M., Gilmore, W., Palmer, P., Turner, B.E., and Zuckerman, B., *Astrophys. J. Lett.* **199**, L47 (1975).
- [12] Thaddeus, P., Cummins, S.E., and Linke R.A., *Astrophys. J. Lett.* **283**, L45 (1984).
- [13] Ohishi, M., Kaifu, N., Kawaguchi, K., Murakami, A., S.
- [14] Bell, A.N.L., *T.N. Res Chem Intermed* 2, 37–74 (1978)
- [15] Carvalho, E.F.V., *Tese. I.T.A.*, (2010).
- [16] Drozdova, T.I., Denisov, E.T., Shestakov, A.F. *Kinet Catal* 47, 106–120 (2006).
- [17] Morgon, N.H.; Kaline, C., (Eds.) *Liv. da Fís.*, (2007).
- [18] *J. Chem. Phys.* 51, 552–560 (1969)
- [19] Frisch et al. *Gaussian 09, Revision A.1*, M. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [20] Zheng, J., et al. *POLYRATE - version 10* (2017)
- [21] Harriman, J. *Phys. Rev. A* **24**, 680 (1981).
- [19] S. Y. Wu, P. Raghunath, J. S. Wu, and M. C. Lin *The Journal of Physical Chemistry A* 633-639 (2010)
- [20] Hui Zhang, Ze-sheng Li, Jia-yan Wu, Jing-yao Liu, Li Sheng, Chia-chung Sun, *Chemical Physics Letters*. 409, (2005)
- [21] Zhang H, Zhang GL, Liu JY, Sun M, Liu B, Li ZS. *J Comput Chem.* (2010)
- [22] Rasmussen, C. L., Wassard, K. H., Dam-Johansen, K., & Glarborg, *Int. J. Chem. Kinet.*, 423-441 (2008).

- [23] Freitas, T.C., Imp. DFT. Cód. Qui. Quân. Ppg.fís.UFPR (2023).
- [24] Schreiner, P.R, Reisenauer, H.P., Sattelmeye, K.W., Allen, W.D.J, Am Chem Soc. (2005)
- [25] Walker, M., Harvey, A.J., Sen A, Dessent, C.E., J. Phys. Chem. A., (2013).