

Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica e Molecular.

Filipe Gustavo Kano

**ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA E
DOS EFEITOS CINÉTICO ISOTÓPICO DE REAÇÕES
DE ABSTRAÇÃO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado

Orientador



Prof. Dr. Orlando Roberto Neto

Coorientador



Prof. Dr. André Valdetaro Gomes Cavaliere

Pró-Reitor de Pós-Graduação

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2024

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

Kano, Filipe Gustavo

Estudo teórico da estrutura eletrônica e dos efeitos cinético isotópico de reações de abstração do átomo de hidrogênio / Filipe Gustavo Kano.

São José dos Campos, 2024.

85f.

Dissertação de Mestrado – Curso de Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2024. Orientador: Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado. Coorientador: Prof. Dr. Orlando Roberto Neto.

1. Estrutura Eletrônica. 2. Termoquímica. 3. Cinética. 4. KIEs. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

KANO, Filipe Gustavo. **Estudo teórico da estrutura eletrônica e dos efeitos cinético isotópico de reações de abstração do átomo de hidrogênio**. 2024. 85f. Dissertação de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Filipe Gustavo Kano

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo teórico da estrutura eletrônica e dos efeitos cinético isotópico de reações de abstração do átomo de hidrogênio.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2024

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a autorização do autor.

Filipe Gustavo Kano

Praça Marechal-do-Ar Eduardo Gomes, 50 - Vila das Acácias
1228-900 – São José dos Campos-SP

ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA E DOS EFEITOS CINÉTICO ISOTÓPICO DE REAÇÕES DE ABSTRAÇÃO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Filipe Gustavo Kano

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Koshun Iha	Presidente	-	ITA
Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado	Orientador	-	ITA
Prof. Dr. Orlando Roberto Neto	Coorientador	-	IEAv
Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira	Membro Interno	-	ITA
Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves	Membro Externo	-	UFBA

A minha mãe, pai, ao meu orientador Francisco Bolívar Correto Machado e co-orientador Orlando Roberto Neto dedico esta dissertação.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais, Mario Itsuo Kano e Maria Cacilda Neves Kano, pelos ensinamentos e educação que me proporcionaram, sendo crucial para a minha escolha no universo científico, pelo uso da vara da correção quando necessário, por todo o esforço e trabalho que tiveram durante a minha criação, e acima de tudo pelo amor incondicional de pais.

A minha irmã Rute Sayuri Kano, por me emprestar o seu nome para o contrato de aluguel do imóvel em que habitava durante o meu mestrado e por seu amor de irmã.

A Sabrina de Lima Mezes por sempre acreditar em mim e estar comigo nos momentos mais difíceis quando a incerteza pairava sobre mim, por compartilhar a sua companhia comigo durante um ano em São José dos Campos, tornando a trajetória mais alegre e menos dolorida, por suas palavras de conforto e por nossas profundas conversas que se estendiam durante a noite.

Aos professores Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado e Prof. Dr. Orlando Roberto Neto, pela orientação e confiança depositada na realização deste trabalho, além de conversas interessantíssimas sobre ciências e pensamento científico, pelos valiosos conselhos, pela paciência de Jô em explicar a mesma dúvida toda vez que eu o fazia e pela amizade desenvolvida durante o projeto de mestrado.

Aos professores Prof. Dr. Luiz Fernando de Araújo Ferrão e Prof. Dr. Leonardo Tsuioshi Ueno pelos conselhos e conversas nos corredores do Departamento de Química.

Aos colegas do laboratório E.T.E.R e do ITA por tornarem a trajetória mais leve e divertida.

As agências de fomento CAPES, CNPQ e FAPESP pelo suporte técnico.

E um agradecimento todo especial a mim mesmo, por sempre cuidar de mim nos momentos mais difíceis que passei, por me apoiar sempre, por acreditar em mim mesmo e por nunca desistir de correr atrás dos meus sonhos.

*“Quando a educação não é libertadora,
o sonho do oprimido é ser o opressor.”*

— PAULO FREIRE

Resumo

A presente dissertação tem como objetivo estudar as propriedades eletrônicas, cinéticas e os efeitos cinéticos isotópicos de duas reações elementares na combustão do silano (SiH_4). Para alcançar esse propósito, foram empregados métodos de cálculos de estrutura eletrônica e da teoria variacional do estado de transição. Os sistemas em análise consistem em duas reações de abstração do átomo de hidrogênio (H) do silano pelos radicais hidrogênio (H) e metil (CH_3). Na fase inicial do estudo, utilizaram-se o funcional de densidade $\omega\text{B97X-D}$ e o método couple-cluster com excitações simples, duplas e contribuições perturbativas de triplas CCSD(T) para obter as geometrias, frequências vibracionais harmônicas e energias dos reagentes, produtos e estados de transição das reações $\text{SiH}_4 + \text{H}$, CH_3 . O diagnóstico T_1 foi aplicado para analisar o caráter monoconfiguracional dos sistemas. A obtenção de propriedades termoquímicas com maior acurácia foi realizada por meio de um método de extrapolação até o limite de base completa, com cálculos pontuais sobre as geometrias otimizadas utilizando o método CCSD(T) . Em seguida, foi construída a superfície de potencial (SEP) com uma metodologia de dois níveis. O caminho de reação foi calculado com a metodologia $\omega\text{B97X-D}/\text{aug-cc-pVTZ}$, enquanto as metodologias $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVTZ}$ e $\text{CCSD(T)}/\text{CBS}_{Q-5}$ foram empregadas na obtenção das frequências e alturas das barreiras de energia respectivamente. Os resultados da SEP foram utilizados nos cálculos da Teoria Variacional do Estado de Transição (TVET), respectivamente com correções de tunelamento multidimensional para obter as constantes de velocidade dependentes da temperatura e efeitos cinéticos isotópicos. As constantes de velocidade resultantes foram utilizadas na formulação de uma equação de Arrhenius modificada, visando fornecer suporte a futuras investigações experimentais. A comparação dos parâmetros estruturais, energéticos e cinéticos da reação $\text{SiH}_4 + \text{H}$ com resultados teóricos e experimentais revelou uma excelente concordância. No caso da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$, os resultados energéticos foram comparados com um único estudo teórico encontrado na literatura exibindo grande divergência devido ao nível de cálculo utilizado, enquanto os parâmetros cinéticos foram comparados com resultados experimentais, obtendo-se boa concordância com os nossos resultados teóricos, sendo a principal contribuição desse trabalho.

Abstract

This dissertation aims to investigate the electronic, kinetic properties, and isotopic kinetic effects of two elementary reactions in the combustion of silane (SiH_4). The study employs electronic structure calculation methods and the variational transition state theory. The systems under scrutiny involve two reactions: hydrogen atom (H) abstraction from silane by hydrogen (H) and methyl (CH_3) radicals. In the initial phase, the $\omega\text{B97X-D}$ density functional and the couple-cluster method with single, double, and perturbative triple excitations (CCSD(T)) were employed to obtain geometries, harmonic vibrational frequencies, and energies of reactants, products, and transition states for the $\text{SiH}_4 + \{\text{H}, \text{CH}_3\}$ reactions. The T_1 diagnostic was applied to analyze the monoconfigurational character of the systems. Extrapolation to the complete basis set limit with point calculations on CCSD(T) -optimized geometries was used to achieve thermodynamic properties with higher accuracy. Subsequently, a potential energy surface (PES) was constructed using a two-level methodology. The reaction path was computed with the $\omega\text{B97X-D}/\text{aug-cc-pVTZ}$ methodology, and $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVTZ}$ and $\text{CCSD(T)}/\text{CBS}_{Q-5}$ methodologies were employed to compute the frequencies and energy barrier heights respectively. The obtained PES results were used in calculations of the Variational Transition State Theory (VTST), respectively with multidimensional tunneling corrections to determine temperature-dependent rate constants and isotopic kinetic effects. The resulting rate constants were used to formulate a modified Arrhenius equation, providing insights for future experimental investigations. Comparison of structural, energetic, and kinetic parameters for the $\text{SiH}_4 + \text{H}$ reaction with theoretical and experimental results demonstrated excellent agreement. For the $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$ reaction, energetic results were compared with a single theoretical study from the literature exhibiting large divergence due to the level of calculus employed, while the kinetics parameters were compared with experimental data, getting good agreement with our theoretical results, representing the primary contribution of this work.

Lista de Figuras

- FIGURA 5.1 – Sistema reacional da reação $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ com o quasi-equilíbrio entre os reagentes, moléculas à esquerda, o estado de transição (TS_1), molécula ao centro e os produtos, moléculas à direita, otimizados com o método de cálculo CCSD(T)/aug-ccpVTZ. 49
- FIGURA 5.2 – Superfície de energia potencial clássica (V_{MEP}) e potencial adiabática vibracional do estado fundamental (V_a^G) da reação $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ como função da coordenada de reação s calculada com a metodologia de dois níveis. 52
- FIGURA 5.3 – Gráfico de Arrhenius, como função de $10^3 T^{-1}$, dos valores teóricos - linha solida e linhas tracejadas - e experimentais - formatos geométricos - das constantes de velocidade da reação $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ em um intervalo de temperatura de 200 - 1600 K; ^a (Este Trabalho), ^b (CAO *et al.*, 2011), ^c (WANG *et al.*, 2007), ^d (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998), ^e (PEUKERT *et al.*, 2017), ^f (GOUMRI *et al.*, 1993), ^g (ARTHUR; MILES, 1997) 54
- FIGURA 5.4 – Efeito Cinético Isotópico da reação $\text{SiH}_4 + \text{H}$ 55
- FIGURA 5.5 – Sistema reacional da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{CH}_4$. om o quasi-equilíbrio entre os reagentes, moléculas à esquerda, o estado de transição (TS_2), molécula ao centro e os produtos, moléculas à direita, otimizados com o método de cálculo CCSD(T)/aug-ccpVTZ. 56
- FIGURA 5.6 – Superfície de energia potencial clássica (V_{MEP}) e potencial adiabática vibracional do estado fundamental (V_a^G) da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{CH}_4$ como função da coordenada de reação s com a metodologia de dois níveis. 59
- FIGURA 5.7 – Gráfico de Arrhenius, como função de $10^3 T^{-1}$, dos valores teóricos - linha solida e linhas tracejadas - e experimentais - formatos geométricos - das constantes de velocidade da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{CH}_4$ em um intervalo de temperatura de 200 - 2000 K. 61

FIGURA 5.8 – Efeito Cinético Isotópico da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$	62
---	----

Lista de Tabelas

TABELA 5.1 – Propriedades estruturais (simetria, distâncias em angstrom, ângulos em graus e frequências em cm^{-1}) dos reagentes, produtos e estado de transição calculados com método CCSD(T) e função de onda base aug-cc-pVTZ.	50
TABELA 5.2 – Propriedades energéticas (kcal/mol); x \equiv conjunto base aug-cc-pVTZ.	51
TABELA 5.3 – Propriedades estruturais (simetria, distâncias em angstrom, ângulos em graus e frequências em cm^{-1}) dos reagentes, produtos e estado de transição calculados com método CCSD(T) e função de onda base aug-cc-pVTZ.	57
TABELA 5.4 – Propriedades energéticas (kcal/mol); x \equiv conjunto base aug-cc-pVTZ.	58
TABELA 5.5 – Parâmetros ajustados da Equação de Arrhenius modificada de quatro parâmetros para as reações $SiH_4 + H$ e $SiH_4 + CH_3$	62
TABELA A.1 – Constantes de velocidade globais (em $cm^{-1}molécula^{-1}s^{-1}$) da reação $SiH_4 + CH_3$ para diversas temperaturas (potência de 10 entre parênteses).	72
TABELA A.2 – Efeito cinético isotópico da reação $SiH_4 + CH_3$ para diversas temperaturas.	73
TABELA A.3 – Constantes de velocidade globais (em $cm^{-1}molécula^{-1}s^{-1}$) da reação $SiH_4 + H$ para diversas temperaturas (potência de 10 entre parênteses); $\epsilon \equiv \mu OMT$, $\beta \equiv SCT$ e $\gamma \equiv SCSAG$	74
TABELA A.4 – Efeito cinético isotópico $k_{(R1)}/k_{(R1a)}$ da reação $SiH_4 + H$ para diversas temperaturas.	75
TABELA A.5 – Efeito cinético isotópico $k_{(R1)}/k_{(R1b)}$ da reação $SiH_4 + H$ para diversas temperaturas.	76
TABELA A.6 – Efeito cinético isotópico $k_{(R1)}/k_{(R1c)}$ da reação $SiH_4 + H$ para diversas temperaturas.	77

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	19
2.1	Equação de Schrödinger	19
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	20
2.3	Aproximação de Hartree-Fock	21
2.3.1	Equações de Hartree-Fock	21
2.3.2	Correlação Eletrônica	23
2.4	Funções de Base	24
2.5	O Método de Couple-Cluster	25
2.5.1	Diagnóstico T_1	25
2.6	Teoria do Funcional de Densidade	26
2.6.1	A Formulação de Kohn-Sham	27
2.6.2	Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação	28
2.6.3	Métodos Híbridos	30
2.6.4	ω B97X-D	30
3	SUPERFÍCIES DE ENERGIA	32
3.1	Superfície de Potencial Adiabática	32
3.2	Caminho de Energia Mínima	34
4	TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO	36
4.1	Formulação Clássica da Teoria Variacional do Estado de Transição	36
4.1.1	Teoria do Estado de Transição Generalizada	37

4.1.2	Constantes de Velocidade da Teoria do Estado de Transição Generalizada	39
4.1.3	Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica	41
4.1.4	Suposições da Teoria de Estado de Transição Clássica	44
4.2	Formulação Semi Clássica da Teoria do Estado de Transição	44
4.2.1	Função de Partição	45
4.2.2	Efeito de Tunelamento	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	Reação $\text{SiH}_4 + \text{H}$	49
5.1.1	Cálculo de Estrutura Eletrônica	49
5.1.2	Superfície de Energia Mínima	52
5.1.3	Constantes de Velocidade	53
5.1.4	Efeito Cinético Isotópico	54
5.2	Reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$	56
5.2.1	Cálculo de Estrutura Eletrônica	56
5.2.2	Superfície de Energia Mínima	58
5.2.3	Constantes de Velocidade	59
5.2.4	Efeito Cinético Isotópico	62
6	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS	65
	APÊNDICE A – DADOS DA CINÉTICA	72
A.1	$\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$	72
A.1.1	Constantes de Velocidades Globais	72
A.1.2	Efeito Cinético Isotópico	73
A.2	$\text{SiH}_4 + \text{H}$	74
A.2.1	Constantes de Velocidades Globais	74
A.2.2	Efeito Cinético Isotópico	75
	APÊNDICE B – EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	78

B.1	A Equação de Onda de Schrödinger	78
B.1.1	Equação de Onda de Schrödinger Independente do Tempo	79
B.1.2	Função de Onda	80
B.2	Unidades Atômicas	80
B.3	Equação Molecular de Schrödinger	81
B.4	Spin e Partículas Idênticas	82
B.4.1	Spin Eletrônico	82
B.4.2	Partículas Idênticas	83
B.4.3	Determinante de Slater	83
APÊNDICE C – MÉTODO VARIACIONAL		84

1 Introdução

O cenário tecnológico no qual a ciência vive hoje – instrumentos de altíssima resolução, aceleradores de partículas, supercomputadores, computadores quânticos, entre outros – possibilita investigações teóricas e experimentais mais rigorosas e complexas comparados a tempos passados. No campo da química quântica computacional, devido ao altíssimo poder de processamento, resolução, aprimoramento de software e códigos mais eficazes implementados nos computadores, está sendo possível desenvolver engenharia de estrutura eletrônica de novos materiais, estudar com mais profundidade a correlação eletrônica entre sistemas com muitos elétrons, obter as constantes térmicas de reações elementares e qualquer propriedade no qual envolva átomos e moléculas. Dentro dos sistemas investigados pela química teórica temos a reatividade de reações, na qual podemos citar o estudo teórico da estrutura eletrônica e da cinética de reações de abstração do átomo de hidrogênio da molécula de silano (SiH_4) (CAO *et al.*, 2011).

O silano é um gás incolor classificado como perigoso pela *European GHS Classification and Labelling*. Entretanto, de acordo com a *Global Market Insights* (GMI), a comercialização do silano no ano de 2020 movimentou um valor de aproximadamente 2,37 bilhões de dólares na economia global e exibirá uma taxa de crescimento anual composta (CAGR, do inglês *Compound Annual Growth Rate*) de 7,8 % entre os anos de 2021 e 2027. Ou seja, um retorno de aproximadamente 12,80 bilhões de dólares no investimento do mercado do silano. (GESTIS-STOFFDATENBANK... ; INC.,)

Constantemente utilizado como material precursor em sínteses de nanopartículas e revestimento que contenha silício (Si) (PEUKERT *et al.*, 2017), o silano possui inúmeras aplicações nos setores industriais. No setor de semicondutores ele é utilizado no revestimento de camadas dielétricas em capacitores, no setor aeroespacial o silano tem sido proposto como fonte de ignição para motores scramjets e no setor de fotônica é utilizado na fabricação de fibra óptica (ZACHARIAH; TSANG, 1995).

Devido a importância industrial, financeira e aos altos riscos associado ao seu manuseio, a elucidação dos mecanismos de oxidação do silano é de extrema importância. Investigações das reações de oxidação, principalmente as que envolvem reações elementares de abstração do átomo de hidrogênio (H) do silano por radicais, tem sido foco de

inúmeras pesquisas experimentais e teóricas de alto impacto nas últimas três décadas (CAO *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2010; ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998; GOUMRI *et al.*, 1993; ARTHUR *et al.*, 1989; ARTHUR; MILES, 1997). Nesta dissertação investigamos teoricamente as propriedades termodinâmicas, energéticas, cinéticas e os efeitos cinéticos isotópicos dos seguintes sistemas de reações elementares:



e



A elucidação da reação elementar representada pela equação (R1) é extremamente importante em processos de decomposição química de vapor. Esses processos são amplamente utilizados nas indústrias de semicondutores em crescimento a baixa temperatura de filmes finos a base de silano (WU *et al.*, 2010). Com inúmeros trabalhos teóricos envolvendo a sua cinética, a metodologia empregada na reação (R1) foi aplicada na investigações de reações de abstração do átomo de hidrogênio do silano e disilano (Si_2H_6) (WU *et al.*, 2010).

O entendimento da reação representada pela equação (R2) é essencial para melhor compreender a reatividade das ligações Si–H com radicais alquila. Entretanto, dados experimentais (STRAUSZ *et al.*, 1969; O'NEAL *et al.*, 1971; MORRIS; THYNNE, 1969; BERKLEY *et al.*, 1973; ARTHUR; MILES, 1997) envolvendo a energética e sua cinética são escassos na literatura. Teoricamente, o trabalho do Drozdova *et al.* (DROZDOVA *et al.*, 2006) foi o único trabalho teórico encontrado até o presente momento, no qual aborda unicamente as geometrias dos estados de transição de reações de abstração envolvendo radicais com ligações Si–H. Sendo assim justificada a escolha das reações representadas pelas equações (R2) - (R2c).

Investigações teóricas da cinética de uma reação elementar necessitam ter muito bem caracterizado as geometrias, energias eletrônica e frequências vibracionais de todas os estados estacionários (reagentes, produtos e estados de transição) envolvidas na reação. Essa necessidade é essencial para a construção de uma boa superfície de energia potencial (SEP), na qual representa a dinâmica química do sistema reacional. Todas as informações

necessárias da cinética da reação (coeficientes de velocidade e efeitos cinéticos isotópicos) são retirados da SEP.

Neste trabalho utilizamos uma metodologia constituída em duas fases a saber:

1. Cálculo de estrutura eletrônica;
2. Cálculo da cinética química.

Na primeira etapa, no cálculo de estrutura eletrônica, todas as geometrias de equilíbrio dos estados estacionários das reações representadas pelas equações (R1) - (R2) foram otimizadas utilizando duas metodologias diferentes:

- 1.1. Método de função de onda;
- 1.2. Teoria do Funcional de Densidade.

Dessas metodologias obtemos as frequências harmônicas de vibração e energias de ponto zero (ZPE, definida como a energia de oscilação a 0 Kelvin) de cada estado estacionário, energias termodinâmicas e eletrônicas das reações. O método de função de onda utilizado foi o de *Coupled Cluster* com excitações simples e duplas e perturbações triplas CCSD(T) (LEE; TAYLOR, 2009) e a DFT (do inglês, *Density Functional Theory*) foi o ω B97XD juntamente com conjunto de funções de onda base proposto por Dunning com inclusão de funções difusas denominadas aug-cc-pVTZ (DUNNING, 1989a; WOON; DUNNING, 1993a).

A escolha de duas metodologias diferentes no cálculo de estrutura eletrônica das espécies químicas é justificada pela construção das SEP. Devido ao elevado custo computacional necessário para computá-la com uma metodologia de excelente acurácia, neste trabalho utilizamos a estratégia de dois níveis. A estratégia de dois níveis consiste em utilizar dois níveis diferentes de cálculos de estrutura eletrônica a saber; um denominado de baixo nível, utilizado para a determinação da superfície de mínima energia potencial, e o nível mais alto, utilizado para obter, nos estados estacionários, as energias e frequências vibracionais mais acuradas.

Na segunda etapa, no cálculo da cinética química, foi utilizado a seguinte metodologia:

- 2.1. Teoria de Estado de Transição Variacional.

Na VTS (do inglês, *Variational Transition State*) emprega-se a SEP obtida anteriormente com correções de tunelamentos multidimensionais. Tunelamento quântico é um fenômeno da mecânica quântica no qual partículas podem transpor um estado de energia classicamente proibido. Isto é, uma partícula pode escapar de regiões delimitadas por barreiras potenciais mesmo se sua energia cinética for menor que a energia potencial da barreira

(GRIFFITHS; SCHROETER, 2018). As correções de tunelamento na SEP são extremamente importantes para a descrição da cinética da reação, principalmente em baixas temperaturas. Nos cálculos da cinética essas correções foram introduzidas na Teoria do Estado de Transição Variacional na forma de parâmetros multiplicativos, sendo eles: aproximação de pequena curvatura SCT (SKODJE *et al.*, 1981), grande curvatura LCT (SKODJE *et al.*, 1982) e micro canônica μ OMT (LIU *et al.*, 1993).

Os cálculos de estrutura eletrônica e de dinâmica química foram efetuados com os programas GAUSSIAN versão 09 (FRISCH *et al.*, 2009) e POLYRATE versão 08, respectivamente.

2 Cálculos de Estrutura Eletrônica

O principal objetivo das aproximações em química quântica consiste na obtenção de soluções aproximadas para equação de Schrödinger. Neste capítulo serão apresentadas algumas metodologias de cálculos de estrutura eletrônica utilizadas neste trabalho, escritas a partir de diversos livros de química quântica (MORGON; COUTINHO, 2007; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

2.1 Equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger, responsável por descrever uma das representações da mecânica quântica, é descrita por:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2.1)$$

em que $\Psi = \Psi(\vec{X}, t)$ representa a função de onda e \hat{H} é o operador Hamiltoniano diferencial do sistema. Em química quântica normalmente utiliza-se a equação de Schrödinger independente do tempo não relativística

$$\hat{H} \Psi_a(\chi_j, \xi_J) = E_a \Psi_a(\chi_j, \xi_J) \quad (2.2)$$

com \hat{H} sendo o Hamiltoniano do sistema que contém M núcleos e N elétrons na presença de um campo elétrico ou magnético. Sendo a representação da energia total, o operador \hat{H} possui a seguinte expressão em unidades atômicas (ver apêndice B):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \sum_{J=1}^M \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 - \sum_{J=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_J}{r_{j,J}} + \frac{1}{2} \sum_{\{j,i\}=1}^N \frac{1}{r_{j,i}} + \frac{1}{2} \sum_{\{J,I\}=1}^M \frac{1}{R_{J,I}} \quad (2.3)$$

onde os índices $\{I, J\}$ percorrem os M núcleos, e os índices $\{i, j\}$ percorrem os N elétrons. Os primeiros dois termos da equação (2.3) descrevem a energia cinética dos núcleos e elétrons, onde ∇^2 é o operador Laplaciano diferencial dado por:

$$\nabla^2 = \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \quad (2.4)$$

com x_i sendo as coordenadas de um dado sistema de referência. M_J é a massa do J -ésimo núcleo. Os termos remanescentes da equação (2.3) descrevem as energias potenciais, sendo potencial eletrostática de atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo. $r_{p,q}$ e $R_{p,q}$ são as distâncias entre a partícula p e q .

A função de onda $\Psi_a(\chi_j, \xi_J)$ representa o a -ésimo estado do sistema, no qual depende de $3N$ coordenadas espaciais $\{\vec{r}_j\}$ e N coordenadas de spin $\{\sigma_j\}$ (ver apêndice B) dos elétrons, que são representadas pelo conjunto $\{\chi_j\}$, e de $3M$ coordenadas espaciais $\{\vec{R}_j\}$ e M coordenadas de spin $\{\sigma_J\}$ dos núcleos, que são representadas pelo conjunto $\{\xi_J\}$. Qualquer informação sobre o sistema estará contida na função Ψ_a . E E_a é o autovalor (valor numérico) da energia do estado descrito por Ψ_a .

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação (2.2) de Schrödinger pode ser simplificada ao comparar a diferença significativa entre as massas dos núcleos e a dos elétrons. Para o núcleo mais leve, o próton (H^+), a diferença de massa é de 1800 vezes maior comparada com a massa do elétron. Sendo assim, o núcleo move-se com uma velocidade relativa muito menor comparada com a velocidade do elétron. Como consequência prática, assume-se, como boa aproximação, que os elétrons movimentam-se sob a ação de um campo gerado por núcleos fixos. Esta é a base da aproximação de Born-Oppenheimer. Nessa aproximação o Hamiltoniano da equação (2.3) reduz-se a um novo Hamiltoniano conhecido como Hamiltoniano eletrônico, expresso por:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{ele} &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{J=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_J}{r_{j,J}} + \frac{1}{2} \sum_{\{j,i\}=1}^N \frac{1}{r_{j,i}} \\ &= \hat{T} + \hat{V}_{nu,e} + \hat{V}_{e,e}\end{aligned}\quad (2.5)$$

A solução da equação (2.2) com o Hamiltoniano (2.5) é a função de onda eletrônica Ψ_{ele} e o valor numérico da energia eletrônica E_{ele} . Sendo conhecido como problema eletrônico.

A função Ψ_{ele} , no qual descreve a estrutura de todas as propriedades eletrônicas, depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos, uma vez que cada nova configuração dos núcleos resulta em uma nova função de onda eletrônica. A energia total do sistema, E_{TOT} , será a soma da energia eletrônica com a energia de repulsão constante núcleo-núcleo, ou seja:

$$E_{TOT} = E_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{\{J,I\}=1}^M \frac{1}{R_{J,I}} \quad (2.6)$$

O mesmo raciocínio pode ser usado para resolver o problema nuclear, onde o Hamiltoniano nuclear na aproximação de Aproximação de Born-Oppenheimer é expresso por:

$$\hat{H}_{nuc} = -\frac{1}{2} \sum_{J=1}^M \frac{1}{M_J} \nabla_i^2 + E_{TOT} \quad (2.7)$$

onde E_{TOT} , dado pela equação (2.6), fornece o potencial efetivo para o movimento nuclear através de uma superfície de energia potencial (SEP). A SEP é obtida ao resolver o problema eletrônico. Resolvendo o problema nuclear obtemos a função de onda nuclear Ψ_{nuc} que descreverá as vibrações, rotações e translações das moléculas.

2.3 Aproximação de Hartree-Fock

A aproximação de Hartree-Fock desempenha um papel importantíssimo na elucidação de problemas envolvendo cálculos de estrutura eletrônica, sendo, frequentemente, o ponto de partida de muitos métodos aproximativos com maior poder de acurácia.

Metodologia denominada campo-auto-consistente (SCF, do inglês *self-consistent-field*), a aproximação de Hartree-Fock tem como objetivo obter um conjunto de spin-orbitais $\{\psi_i(\chi_j), i = 1, 2, \dots, N, j = 1, 2, \dots, K\}$ (ver Apêndice B, equação (B.19)) através do princípio variacional (ver Apêndice C equação (C.1)) no qual uma única função de onda representada por um determinante de Slater, equação (2.21), seja a melhor aproximação do estado fundamental de um sistema constituído de N elétrons descrito por um Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{el} .

2.3.1 Equações de Hartree-Fock

Devido a impossibilidade de resolver a equação (2.2) para um sistema de N elétrons ($N \geq 2$), define-se um subconjunto de funções que forneçam uma aproximação física satisfatória para a função de onda exata do estado fundamental, Ψ_0 , e de fácil manuseio. Na aproximação de Hartree-Fock esse subconjunto consiste em funções de onda de N -elétrons que é antissimetrizada por um produto de N funções de onda de um único elétron. Esse produto é conhecido como determinante de Slater

$$\Psi_0 \approx \Psi^{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^{\epsilon_p} \hat{P} \{\psi_1(\chi_1) \dots \psi_i(\chi_i) \dots \psi_N(\chi_N)\} \quad (2.8)$$

onde a função de um-elétron $\psi_i(\chi_i)$, conhecido como spin-orbital, é composta pelo produto entre o orbital espacial $\theta(\vec{r})$ e a função de spin eletrônico $\alpha(\sigma)$ e $\beta(\sigma)$, ou seja

$$\psi_i(\chi_i) = \theta(\vec{r})\eta(\sigma), \eta(\sigma) \in \{\alpha(\sigma), \beta(\sigma)\} \quad (2.9)$$

e $(N!)^{1/2}$ é a condição de normalização.

Tendo a função de onda em mãos, aplica-se o princípio variacional com a intenção de obter o melhor determinante de Slater que minimiza o valor da energia da equação (2.2), obtendo-se a energia de Hartree-Fock, E_{HF} , dada por:

$$E_{HF} = \min E[\Psi^{SD}] \quad (2.10)$$

O valor esperado do Hamiltoniano eletrônico com o determinante de Slater fornece a energia E_{HF} , ou seja

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Psi^{SD} | \hat{H}_{ele} | \Psi^{SD} \rangle \\ &= \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [(ii | jj) - (ij | ji)] \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde

$$(i | \hat{h} | i) = \int \varphi^*(\chi_j) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_J^M \frac{Z_J}{r_{j,J}} \right) \varphi(\chi_j) d\chi_j \quad (2.12)$$

representa a contribuição da energia cinética e atração núcle-elétron, e

$$(ii | jj) = \int \int |\varphi_i(\chi_j)|^2 \frac{1}{r_{j,i}} |\varphi_j(\chi_i)|^2 d\chi_j d\chi_i \quad (2.13)$$

$$(ij | ji) = \int \int \varphi_i^*(\chi_j) \varphi_j(\chi_j) \frac{1}{r_{j,i}} \varphi_j^*(\chi_i) \varphi_i(\chi_i) d\chi_j d\chi_i \quad (2.14)$$

são as integrais de Coulomb e de troca respectivamente nos quais representa a interação entre dois elétrons. Impondo a condição de orto-normalização no conjunto de spin-orbitais $\{\varphi_i\}$ no processo de minimização da energia E_{HF} , que é dependente da função φ_i , implica que será necessário um conjunto de N equações de Euler com multiplicadores de Lagrange ϵ_i dadas por

$$\hat{f}\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.15)$$

onde ϵ_i representa a energia do orbital e \hat{f} o operador de Fock. As equações (2.15) representam as equações de Hartree-Fock, nas quais fornecem os melhores spin-orbitais que geram o menor valor para a energia E_{HF} .

O operador de Fock \hat{f} é um operador efetivo de um único elétron, dado por

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_J^M \frac{Z_J}{r_{iJ}} + V_{HF}(i) \quad (2.16)$$

com $V_{HF}(i)$ sendo o potencial de Fock e representando o potencial repulsivo médio experimentado pelo i -ésimo elétron devido aos $N - 1$ elétrons do sistema. Logo, nas equações de Hartree-Fock, o operador de repulsão entre dois elétrons $1/r_{i,j}$ no Hamiltoniano eletrônico é substituído por um único operador simples de um elétron $V_{HF}(i)$ no qual contribui com a repulsão elétron-elétron através de uma média. Explicitamente, temos que

$$V_{HF}(i) = \sum_N^{i=1} (\hat{J}_i(\chi_j) - \hat{K}_i(\chi_j)) \quad (2.17)$$

onde o operador de Coulomb \hat{J} é definido por

$$\hat{J}_i(\chi_j) = \int |\varphi_i(\chi_k)|^2 \frac{1}{r_{j,k}} d\chi_k \quad (2.18)$$

representa o potencial experimentado por um elétron na posição r_j devido a distribuição de carga eletrônica em um spin-orbital φ_i . O segundo termo da equação (2.17) é a contribuição de troca do potencial HF não possuindo interpretação clássica e definido como

$$\hat{K}_i(\chi_j) = \int \varphi_i(\chi_j) \frac{1}{r_{j,i}} \varphi_j(\chi_i) d\chi_i \quad (2.19)$$

A ocorrência desse termo de troca é um resultado explícito da antissimetrização do determinante de Slater no método.

2.3.2 Correlação Eletrônica

Obtido o conjunto de spin-orbitais $\{\varphi_i\}$ pelo método de Hartree-Fock, a função dada pelo determinante de Slater Ψ^{SD} é a aproximação da função de onda na qual possui uma porção significativa da física do problema de muitos elétrons. Do princípio variacional (Apêndice C), a energia E_{HF} obtida será maior ou igual a energia do estado fundamental E_0 do sistema. A diferença entre essas duas energias é chamada de energia de correlação, ou seja

$$E_{HF}^c = E_{HF} - E_0 \quad (2.20)$$

a equação (2.20) é uma medida do erro cometido dentro da representação da aproximação de Hartree-Fock.

A correlação eletrônica é causada principalmente pela repulsão instantânea entre os

elétrons, no qual não é abrangido pelo potencial efetivo HF. Em outras palavras, os elétrons estão geralmente próximos entre si na representação Hartree-Fock devido a interação eletrostática ser tratada por uma média.

Entretanto, a equação (2.20) não está restrita as contribuições de interações elétron-elétron, pois, uma vez que E_{HF}^c mede uma diferença entre o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico com o determinante de Slater, $\langle \Psi^{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{nu,e} + \hat{V}_{e,e} | \Psi^{SD} \rangle$ e a energia E_0 , implica que poderá haver contribuições na correlação devido a energia cinética, ou devido interações núcleos-elétrons.

2.4 Funções de Base

Para os métodos de cálculos de estrutura eletrônica que serão apresentados nessa dissertação é essencial ter de antemão a solução aproximada do problema a ser resolvido.

Quando trabalhamos com moléculas não excitadas, geralmente, queremos obter a sua energia do estado fundamental E_0 ao resolver a equação eletrônica de Schrödinger. E, uma vez que moléculas são constituídas por prótons, nêutrons e elétrons, que são partículas elementares denominadas férmions, temos que a função de onda solução necessita ser antissimétrica (ver Apêndice , equação (B.24)). Logo, podemos utilizar o determinante de Slater

$$\Psi(\chi_1, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^{\epsilon_p} \hat{P} \{ \psi_1(\chi_1) \dots \psi_i(\chi_i) \dots \psi_N(\chi_N) \} \quad (2.21)$$

para representar o estado fundamental de uma molécula. Sendo os elementos do determinante constituídos por spin-orbitais $\{ \psi_i(\chi), i = 1, \dots, N \}$, que são um produto de duas funções $\phi(\vec{r}_j) \eta(\sigma_k)$, temos que $\phi(\vec{r}_j)$, representando a parte espacial do orbital molecular, será constituído por uma expansão de orbitais Gaussianos do tipo

$$\Omega_\mu = \Upsilon_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\mu r) \quad (2.22)$$

onde $\Upsilon_{l,m}$ são os harmônicos esféricos, e $\{n, l, m\}$ são os números quânticos que surgem naturalmente ao resolver a equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio (H). A expansão desses orbitais

$$\phi(\vec{r}_j) = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu,j} \Omega_\mu \quad (2.23)$$

são denominadas de funções base espaciais.

2.5 O Método de Couple-Cluster

Originalmente desenvolvido por Čížek et al. (ČížEK, 1966) o método *Coupled - Cluster* (CC), tem como finalidade introduzir todas as correções para a correlação eletrônica até a ordem infinita. Nessa metodologia, o sistema molecular de muitos elétrons é separado em vários aglomerados (*cluster*) com poucos elétrons. A função de onda do método *Coupled - Cluster* é expressa como sendo:

$$\psi_{CC} = \exp(\hat{T})\psi_0 \quad (2.24)$$

onde ψ_0 é a função de onda de Hartree-Fock e dado o Hamiltoniano \hat{H} do sistema, a energia *Coupled - Cluster* é dada por:

$$E_{CC} = \frac{\langle \psi_0 \exp(\hat{T}^\dagger) | \hat{H} | \exp(\hat{T})\psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 \exp(\hat{T}^\dagger) | \exp(\hat{T})\psi_0 \rangle} \quad (2.25)$$

onde \hat{T} é o operador CC, definido como:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N \quad (2.26)$$

O conjunto de operadores $\{\hat{T}_i\}$ são os responsáveis por gerar as excitações simples, duplas, triplas, e subsequente da uma função de onda de referência ψ_0 . Sendo $\exp(\hat{T})$ um operador exponencial, podemos expandí-lo em uma série de Taylor para obter:

$$\exp(\hat{T}) = \hat{I} + \frac{1}{2!} \left(\sum_{i=1}^N \hat{T}_i \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\sum_{i=1}^N \hat{T}_i \right)^3 + \dots \quad (2.27)$$

Incluindo todas os operadores da equação (2.26) na função de onda (2.24) teremos todos os possíveis estados excitados de uma molécula. Entretanto, é necessário truncar o operador CC, que em geral é truncado para incluir as contribuições dos operadores \hat{T}_1 e \hat{T}_2 , obtendo assim a função de onda denominada *Coupled-Cluster Singles and Doubles* (CCSD). Uma aproximação mais acurada que aumenta a exatidão do cálculo da energia do sistema é a inclusão das excitações triplas conectadas, que são obtidas ao desenvolver os produtos notáveis da equação (2.27), e tomando todos os termos de \hat{T}_1 e \hat{T}_2 que estão conectados a \hat{T}_3 , dando origem ao método *Coupled - Cluster* com excitações simples e duplas e perturbações triplas CCSD(T) (LEE; TAYLOR, 2009).

2.5.1 Diagnóstico T_1

O diagnóstico T_1 é uma forma de avaliar o caráter monoconfiguracional da função de onda CCSD através da norma do vetor de amplitude na mono-excitação, dividida pela

raiz quadrada do número de elétrons (LEE; TAYLOR, 2009):

$$T_1 = \frac{|\vec{t}_1|}{\sqrt{N}} \quad (2.28)$$

Sendo uma medida de importantíssima dos efeitos de correlação eletrônica não-dinâmica e um bom indicador da qualidade da função de onda *Coupled - Cluster* monoconfiguracional. De acordo com Lee et al. (LEE; TAYLOR, 2009) valores de T_1 menores ou iguais a 0,02 para sistemas de camada fechada e maiores ou iguais a 0,045 para sistemas de camada aberta indicam que a função do onda possui um caráter monoconfiguracional, caso contrário a função possui um caráter multiconfiguracional.

2.6 Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Function Theory*) é baseada no pressuposto de que toda a informação referente a função de onda está relacionada com densidade de probabilidade eletrônica, $\rho(r) = |\psi^{el}|^2$ do sistema. Sendo $\rho(r)$ uma função dependente de três coordenadas espaciais e independente do número de elétrons, pode-se definir a energia do sistema eletrônico E como um funcional da densidade eletrônica, ou seja, $E = E[\rho(r)]$.

A metodologia DFT é concentrada em dois teoremas desenvolvidos por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), sendo eles:

Teorema 1. *A densidade eletrônica $\rho(r)$ do sistema determina o potencial externo.*

Teorema 2. *A energia do estado fundamental pode ser obtida variacionalmente: a densidade que minimiza a energia total é a densidade exata do estado fundamental.*

O **Teorema 1** diz que todas as posições das cargas, além de qualquer potencial externo ao sistema está implícito na densidade eletrônica. E integrando a densidade eletrônica em todo o espaço obtemos o número total de elétrons. Já o **Teorema 2** diz que para qualquer aproximação de $\rho(r)$ a energia obtida será sempre maior que a energia exata do estado fundamental do sistema.

A principal dificuldade do DFT está na obtenção do funcional que relaciona a energia do sistema com a densidade eletrônica. Sendo em primeira instância, expresso como:

$$E[\rho] = \int dr v(r)\rho(r) + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.29)$$

onde $v(r)$ é o potencial externo aos elétrons, $T[\rho]$ é o funcional da energia cinética dos elétrons e $V_{ee}[\rho]$ é o funcional da energia de interação elétron-elétron.

2.6.1 A Formulação de Kohn-Sham

Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) estabeleceram uma forma de contornar o problema de se obter a forma exata do funcional da energia cinética. Escolhendo um sistema de referência s , um conjunto de orbitais espaciais mono-eletrônicos ortonormais $\{\phi_i(\vec{r})\}$ que definem os elétrons, e tomando a função de onda eletrônica por um determinante de Slater, equação (2.8). Resulta, dessas escolhas, que a densidade eletrônica será dada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.30)$$

e a energia cinética será dada por:

$$T_s[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\vec{r}) | \nabla^2 | \phi_i(\vec{r}) \rangle \quad (2.31)$$

Onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética do sistema referencial de elétrons não interagentes ao sistema original, no qual corresponde a uma boa aproximação da energia cinética real, $T[\rho]$. O conjunto de orbitais $\{\phi_i(\vec{r})\}$ são obtidos ao resolver equações de autovalores que possuem a seguinte estrutura:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.32)$$

com $v_s(r)$ sendo o potencial externo introduzido no sistema de referência no qual não precisa ser necessariamente igual ao do sistema real $v(r)$. Logo, da equação (2.32) é necessário encontrar uma expressão para $v_s(r)$ que permita obter, para o sistema de referência, um conjunto $\{\phi_i(\vec{r})\}$ que forneça uma densidade igual ao do sistema original.

Introduzindo a seguinte partição da energia:

$$T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.33)$$

com

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int dr_1 dr_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} \quad (2.34)$$

e

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.35)$$

onde $J[\rho]$ é a energia de interação eletrostática dos elétrons e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de "correlação-troca" no qual inclui o termo de interação elétron-elétron e a parte residual da energia cinética.

Tomando $v_s(r)$ como sendo:

$$v_s(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = v(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) \quad (2.36)$$

com

$$v_J(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad (2.37)$$

sendo um potencial externo do tipo Coulomb, e $v_{xc}(r)$ o potencial de "correlação-troca". Substituindo na equação (2.32) obtemos o seguinte conjunto de equações a saber:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.38)$$

Obtendo um conjunto de orbitais $\{\phi_i(\vec{r})\}$ no qual proporciona uma densidade eletrônica idêntica a densidade do sistema real. Na equação (2.38), tanto $v_J(r)$ como $v_{xc}(r)$ dependem de $\rho(r)$, portanto, o sistema deve ser resolvido iterativamente.

A densidade eletrônica obtida pelo método DFT é exata conforme os teoremas de Hohenberg e Khon (KOHN; SHAM, 1965). Contudo, a forma do potencial de correlação-troca, $v_{xc}(r)$, não é conhecida, sendo esse um dos principais problemas do método DFT.

Uma vez que a resolução da correlação-troca envolve todos os termos não-clássicos, como por exemplo a troca da elétrons de mesmo spin e a parte residual da energia cinética define-se a o funcional da energia de correlação-troca $E^{xc}[\rho]$ como sendo:

$$E^{xc}[\rho] = E^x[\rho] + E^c[\rho] \quad (2.39)$$

onde $E^x[\rho]$ e $E^c[\rho]$ são as energias de troca e correlação respectivamente. Esses funcionais podem ser de dois tipos a saber: funcionais locais que dependem somente da densidade eletrônica $\rho(r)$ e de gradiente corrigido que são dependentes da densidade eletrônica $\rho(r)$ e de seu gradiente $\nabla\rho(r)$. Devido a inexistência da obtenção exata desses funcionais de correlação e troca faz-se necessário o emprego de aproximações baseadas em soluções específicas para determinados sistemas. Para isso, introduz-se parâmetros no qual os valores são calculados através de ajustes de dados experimentais ou por métodos analíticos.

2.6.2 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação

Dentre as aproximações para o funcional de troca e correlação, podemos citar:

1. LDA, do inglês *Local Density Approximation*;
2. GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*;

3. M-GGA, do inglês *Meta Generalized Gradient Approximation*.

Na aproximação LDA (BARTH; HEDIN, 1972), o termo $E^{xc}[\rho]$ é separado em duas contribuições, sendo elas o termo de energia de troca $E^x[\rho]$ e o da energia de correlção $E^c[\rho]$, ou seja

$$E_{LDA}^{xc}[\rho] = E^x[\rho] + E^c[\rho] \quad (2.40)$$

sendo uma boa aproximação para sistemas no qual há homogeneidade da densidade eletrônica. Quando a densidade de spin α e β não coincidem, tradando-se de um sistema de camada aberta, utiliza-se a aproximação LSDA (do inglês, *Local Spin Density Approximation*) no qual as energias dos orbitais α e β são tratados separadamente pelo funcional $E^{xc}[\rho]$ por:

$$E_{LSDA}^{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E^x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E^c[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.41)$$

Para o tratamento de sistemas físicos mais realísticos, com densidades eletrônicas não homogêneas, utiliza-se a aproximação GGA (GUTLE *et al.*, 2001; TAO *et al.*, 2003; VOORHIS; SCUSERIA, 1998), na qual a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e a norma do seu gradiente $|\nabla\rho(\vec{r})|$ são incluídas no funcional da energia de troca e correlação. Nessa aproximação, temos que:

$$E_{GGA}^{xc}[\rho] = \int \varepsilon^{xc}(\rho, |\nabla\rho|) d\vec{r} \quad (2.42)$$

onde ε^{xc} é a energia de troca por partícula. Sendo ε dependente da densidade eletrônica na posição \vec{r} e da norma do gradiente em torno dessas vizinhanças, implica que o funcional representado pela equação (2.42) é conhecido como funcional semi-local da densidade.

Partindo do funcional LLA, os métodos GGA possibilitam obter, com maior nível de precisão, as geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais, e a densidade de carga quando comparado com os métodos LLA.

Baseado na metodologia GGA, o método M-GGA foi desenvolvido para incluir novas informações semi-locais da densidade, como por exemplo, o Laplaciano da densidade $\nabla^2\rho(\vec{r})$ e a densidade de energia cinética τ dos orbitais ocupados. A o funcional da energia pode ser expressa como:

$$E_{M-GGA}^{xc}[\rho] = \int \varepsilon^{xc}(\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho, \tau) d\vec{r} \quad (2.43)$$

onde a densidade da energia cinética, dada por

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_j^{occ} |\nabla\psi_j|^2 \quad (2.44)$$

é referente a todos os orbitais ocupados.

2.6.3 Métodos Híbridos

Esses métodos consistem na inclusão parcial da energia de troca exata HF (SOUSA *et al.*, 2007) expresso por:

$$E_{HF}^x = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0^{HF} h_{HF}^x(r_i, r_j)}{r_{i,j}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.45)$$

onde ρ_0^{HF} representa a densidade eletrônica na aproximação de Hartree - Fock e h_{HF}^x é o valor esperado do operador dado pela equação (2.12). A inclusão parcial dessa energia nos métodos DFT é justificada através da conexão adiabática na qual conecta adiabaticamente o sistema de N elétrons que interagem ($\lambda = 1$) ao sistema de N elétrons que não interagem ($\lambda = 0$) por um potencial Coulombiano, tal que a densidade eletrônica permaneça igual a densidade exata para qualquer que seja o valor intermediário de $\lambda \in [0, 1]$.

A equação que representa a conexão adiabática para a energia de troca e correlação é dada por:

$$E^{xc}[\rho] = \int_0^1 E_p^\lambda[\rho] d\lambda \quad (2.46)$$

onde E_p corresponde a contribuição da energia potencial, dependente de λ . A contribuição da energia cinética é introduzida ao integrar a equação (2.46) sobre λ .

2.6.4 ω B97X-D

Funcional de densidade híbrido, com correções de longo alcance LC (do inglês, *long-range correct*), o ω B97X-D inclui correções de dispersão empírica entre os átomos (CHAI; HEAD-GORDON, 2008).

A energia total obtida com esse funcional é

$$E_{\omega B97X-D} = E_{\omega B97X} + E_{disp} \quad (2.47)$$

onde é calculada como sendo a soma da energia obtida pelo funcional ω B97X e uma correção de dispersão empírica entre pares atômicos. A correção é dada por:

$$E_{disp} = - \sum_{N-1}^{i=1} \sum_N^{j=i+1} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_a(R_{ij}) \quad (2.48)$$

onde C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para o par atômico i, j , R_{ij} é a distância interatômica, N é o número de átomos, e f_a é a função de amortecimento expressa por:

$$f_a = \frac{1}{1 + a(R_{ij}/R_r)^{-12}} \quad (2.49)$$

com a sendo um parâmetro não linear, responsável por controlar a força das correções de dispersão e R_r é a soma dos raios das dispersões interatômicas (GRIMME, 2006). O funcional ω B97X-D apresenta acurácia termoquímica e cinética razoável (CHAI; HEAD-GORDON, 2008).

3 Superfícies de Energia

No contexto da química a superfície de energia potencial (SEP) é definida de acordo com Donald G. Truhlar (TRUHLAR, 2003) como sendo uma função de potencial efetiva para o movimento vibracional molecular ou colisões atômicas e moleculares em função das coordenadas internucleares do sistema. Representando um conceito central em aplicações de métodos de estrutura eletrônica para estudos de estruturas, propriedades eletrônicas e reatividades de moléculas.

Sendo o resultado das soluções da equação eletrônica de Schrödinger dentro da aproximação de Born-Oppenheimer para diversas configurações do sistema a SEP, constantemente referenciada como superfície de potencial adiabática, é uma hipersuperfície de alta dimensionalidade dependente do número de átomos do sistema. Trabalhando em coordenadas cartesianas, a dimensão da superfície de uma molécula de N átomos é $3N$. Entretanto, utilizando coordenadas internas conseguimos abrir mão do movimento de translação e rotações em torno de seu eixo principal, resultando superfícies de $3N - 6$ dimensões para moléculas não lineares e $3N - 5$ dimensões para moléculas lineares. Todavia, a alta dimensionalidade da SEP implica a necessidade de inúmeros cálculos de estrutura eletrônica do sistema, sendo necessário utilizar estratégias que permitam diminuir o número de cálculos e conseqüentemente limitando a região da superfície, para regiões de maior interesse químico.

3.1 Superfície de Potencial Adiabática

A equação de Schrödinger molecular independente do tempo com n elétrons e N núcleos com spins desacoplados é dada por

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{q}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.1)$$

onde \hat{H} é dado pela equação (2.3), ou, simplificando, podemos escrever como sendo:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{2M}\nabla_{\vec{R}}^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.2)$$

Definindo as coordenadas generalizadas como sendo as coordenadas cartesianas isoinercial normalizada pela massa representada por:

$$q_j = \left(\frac{M_i}{\mu} \right)^{1/2} (x_i, y_i, z_i) \quad \{i = 1, \dots, N \quad j = 1, \dots, 3N\} \quad (3.3)$$

onde M_i, x_i, y_i e z_i são as massas e as coordenadas cartesianas do núcleo i e μ é a massa reduzida nuclear do sistema, e $\vec{r} = (r_1, \dots, r_{3n}) = (x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_n, z_1, \dots, z_n) \in \mathfrak{R}^{3n}$ é o vetor posição dos n elétrons. Aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer no hamiltoniano, obtemos a seguinte equação de Schrödinger eletrônica:

$$\left[-\frac{1}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}, \vec{q}) - V_i(\vec{q}) \right] \psi_i^{el}(\vec{r}; \vec{q}) = 0 \quad (3.4)$$

onde $V_i(\vec{q})$ e $\psi_i^{el}(\vec{r}; \vec{q})$ são os autovalores e autofunções do problema eletrônico que dependem parametricamente da coordenada de reação nuclear \vec{q} . Resolvendo a equação (3.4) para cada configuração de \vec{q} obtemos um conjunto completo de autofunções eletrônicas $\{\psi_i^{el}(\vec{r}; \vec{q})\}$. Pelo princípio de superposição da função de onda, podemos escrever a solução da equação (3.1) como a seguinte combinação linear:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{q}) = \sum_{i=0}^n \psi_i^{el}(\vec{r}; \vec{q}) \psi_i^{nu}(\vec{q}) \quad (3.5)$$

Substituindo a equação (3.5) na equação (3.1) e utilizando o truque de Fourier obtemos a seguinte equação

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r} (\psi_j^{el}(\vec{r}; \vec{q}))^* \left[(\hat{H} - E) \sum_{i=0}^n \psi_i^{el}(\vec{r}; \vec{q}) \psi_i^{nu}(\vec{q}) \right] = \\ & \int d\vec{r} (\psi_j^{el}(\vec{r}; \vec{q}))^* \left[\hat{H} \sum_{i=0}^n \psi_i^{el}(\vec{r}; \vec{q}) \psi_i^{nu}(\vec{q}) - E \sum_{i=0}^n \psi_i^{el}(\vec{r}; \vec{q}) \psi_i^{nu}(\vec{q}) \right] = \\ & \sum_{i=0}^n \int d\vec{r} (\psi_j^{el}(\vec{r}; \vec{q}))^* \hat{H} \psi_i^{el}(\vec{r}; \vec{q}) \psi_i^{nu}(\vec{q}) - E \sum_{i=0}^n \int d\vec{r} (\psi_j^{el}(\vec{r}; \vec{q}))^* \psi_i^{el}(\vec{r}; \vec{q}) \psi_i^{nu}(\vec{q}) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^n \int d\vec{r} (\psi_j^{el}(\vec{r}; \vec{q}))^* \left(-\frac{1}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{2M} \nabla_{\vec{q}}^2 + V(\vec{r}, \vec{q}) \right) \psi_i^{el}(\vec{r}; \vec{q}) \psi_i^{nu}(\vec{q}) - E \sum_{i=0}^n \delta_{i,j} \psi_i^{nu}(\vec{q}) = \\
\sum_{i=0}^n \delta_{i,j} \left(-\frac{1}{2M} \nabla_{\vec{q}}^2 \psi_i^{nu}(\vec{q}) \right) + \sum_{i=0}^n \int d\vec{r} (\psi_j^{el}(\vec{r}; \vec{q}))^* \left(-\frac{1}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}, \vec{q}) \right) \psi_i^{el}(\vec{r}; \vec{q}) \psi_i^{nu}(\vec{q}) + \\
-E \psi_j^{nu}(\vec{q}) = \\
\left[-\frac{1}{2M} \nabla_{\vec{q}}^2 + V_j(\vec{q}) - E \right] \psi_j^{nu}(\vec{q}) = 0
\end{aligned}$$

ou seja

$$\left[-\frac{1}{2M} \nabla_{\vec{q}}^2 + V_j(\vec{q}) - E \right] \psi_j^{nu}(\vec{q}) = 0 \quad (3.6)$$

Onde, temos que $V_j(\vec{q})$ é interpretada como a energia potencial efetiva para o movimento do núcleo no qual fornece a SEP do sistema ao resolver a equação (3.4). Devido a grande diferença entre as massas dos elétrons e dos núcleos, podemos aproximar o movimento nuclear utilizando mecânica clássica (no qual é muito razoável, especialmente para átomos mais pesados que os hidrogênios). Da aproximação clássica e tendo $V_j(\vec{q})$, podemos utilizar o formalismo Newtoniano, para escrever as equações de movimento nuclear através segunda lei de Newton como sendo:

$$M \ddot{\vec{q}} = -\nabla V_j(\vec{q}) \quad (3.7)$$

onde $-\nabla V_j(\vec{q})$ é o campo de forças sentido pelos núcleos.

3.2 Caminho de Energia Mínima

O caminho de energia mínima (CEM), segundo Melissas et al. (MELISSAS *et al.*, 1992), é definido como a trajetória do sistema que se estende dos reagentes, passa pelo ponto de sela e chega nos produtos através da SEP. O CEM é escolhido como sendo o caminho de descida mais íngreme começando em um ponto de sela, em coordenadas isoinerciais, por exemplo, coordenadas cartesianas em escala de massa reduzida como as definidas na secção anterior.

A CEM é determinada resolvendo-se o seguinte conjunto de equações diferenciais:

$$\frac{d\vec{q}}{d|s|} = -\frac{\nabla V(\vec{q})}{|\nabla V(\vec{q})|} \quad (3.8)$$

onde $|\nabla V(\vec{q})|$ é dado por

$$|\nabla V(\vec{q})| = \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Onde, s é a coordenada de reação do caminho de mínima energia. A coordenada inicial $\vec{q}(s=0)$ é definida para ser o ponto de sela. Para obter a CEM, integra-se a equação (3.8) na direção dos reagentes ($s \leq 0$) e então na direção dos produtos ($s \geq 0$) sempre partindo do ponto de sela. O intervalo de s deve ser amplo o suficiente para determinar a convergência de todos os cálculos dinâmicos que serão realizados.

4 Teoria do Estado de Transição

A Teoria do Estado de Transição (TET) é um método aproximativo utilizado para determinar as constantes de velocidade em função da temperatura de reações químicas.

4.1 Formulação Clássica da Teoria Variacional do Estado de Transição

Seja uma reação biomolecular representada por:



com $\{A, B\}$ representando os reagentes, AB^\ddagger o estado de transição e P os produtos. Tomando as coordenadas generalizadas definidas na equação (3.3), como as responsáveis por descrever as $3N$ coordenadas dos N átomos envolvidos na equação (4.1) podemos representar a energia cinética do sistema por:

$$T = \frac{1}{2}\mu \sum_{j=1}^{3N} (\dot{q}_j)^2 \quad (4.2)$$

A equação (4.2) diz que o movimento de um sistema de N -átomos governado por um potencial, $V = V(\vec{R})$, é equivalente ao movimento de uma única partícula de massa μ em uma superfície de potencial, $V = V(\vec{q})$, de $3N$ dimensões. Logo, construindo uma superfície de potencial de $3N$ dimensões, $V = V(\vec{q})$, e permitindo que um ponto de massa μ deslize sem atrito sobre a mesma, teremos que as posições e o momentos generalizado $\{q_j(t), p_j(t)\}$ do ponto em qualquer instante t descreverá a configuração e velocidade do sistema de N -átomos.

Tomando o ensemble clássico (\vec{p}, \vec{q}) e o espaço de fase $\vec{p} \times \vec{q}$ de dimensão $6N$ temos que o Hamiltoniano do sistema será dado por:

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = T(\vec{p}) + V(\vec{q}) \quad (4.3)$$

4.1.1 Teoria do Estado de Transição Generalizada

As constantes de velocidade da Formulação Clássica da Teoria Variacional do Estado de Transição são derivadas do Hamiltoniano representado pela equação (4.3).

Tomando o ensemble clássico (\vec{p}, \vec{q}) definimos a densidade dos pontos do espaço de fase clássico como sendo $\rho = \rho(\vec{p}, \vec{q})$ e $\partial\rho/\partial t$ a taxa de mudança temporal da densidade. Sendo o número de pontos no espaço de fase conservados temos que é uma condição necessária a satisfação da seguinte equação de continuidade:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{v}) = 0 \quad (4.4)$$

onde \vec{v} é a velocidade de um ponto (\vec{p}, \vec{q}) no espaço de fase.

Diferentes regiões do espaço de fase podem representar diferentes espécies químicas. Logo, seguindo o fluxo de pontos entre regiões específicas do espaço, pode-se estudar o curso da reação química em questão. Definindo Λ o hypervolume de dimensão $6N$ que contém todos os reagentes com

$$d^{6N}\tau = \prod_{j=1}^{3N} dq_j dp_j \quad (4.5)$$

sendo o elemento de volume. Rearranjando a equação (4.4) e integrando sobre todo o volume V obtemos:

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Lambda} d^{6N}\tau \rho = \int_{\Lambda} d^{6N}\tau \nabla \cdot (\rho\vec{v}) \quad (4.6)$$

onde a integral do lado esquerdo representa o número N^V de pontos contidos no volume V , ou seja:

$$N^{\Lambda} = \int_{\Lambda} d^{6N}\tau \rho \quad (4.7)$$

Definindo uma superfície S de $6N - 1$ dimensões e aplicando o teorema de Gauss no lado direito da equação (4.6) obtemos a seguinte equação:

$$-\frac{dN^{\Lambda}}{dt} = \int_S d^{6N-1}a \rho(\vec{v} \cdot \hat{n}) \quad (4.8)$$

com $d^{6N-1}a$ sendo o elemento de área da superfície S e \hat{n} o seu versor apontando para fora do volume V .

Tomando S como sendo a hypersuperfície que divide as regiões dos reagentes e produtos e calcularmos o fluxo local unidirecional F^+ através da mesma, obtemos a taxa de conversão de reagentes para produtos da reação química em questão.

Definindo F^+ , o fluxo local líquido, como sendo:

$$F^+ = \int_{S^+} da^{6N-1} \rho(\vec{v} \cdot \hat{n}) \quad (4.9)$$

onde S^+ é a porção da hypersuperfície S condicionada a

$$\vec{v} \cdot \hat{n} \geq 0 \quad (4.10)$$

Escolhendo as coordenadas generalizadas da equação (3.3) de tal forma que sejam coordenadas cartesianas normais a S e tomando uma coordenada especial denominada coordenada de reação local z implica que S é construída tomando um ponto fixo $z = z^*$. Da coordenada de reação local, a velocidade ortogonal a S na direção reagentes – produtos será

$$\vec{v} \cdot \hat{n} = \frac{dz}{dt} = \frac{p_z}{\mu} \quad (4.11)$$

e o elemento de superfície poderá ser expresso como

$$da = d^{6N-2} \tau dp_z \quad (4.12)$$

substituindo as equações (4.12) e (4.11) na equação (4.9) obtemos:

$$F^+ = \int_{S^+} d^{6N-2} \tau \int_0^{+\infty} dp_z \rho \frac{p_z}{\mu} \quad (4.13)$$

Tomando um sistema a uma temperatura fixa T a densidade de estados ρ pode ser expressa através da distribuição de Boltzmann dado por:

$$\rho = \rho_0 \exp(-H/k_B T) \quad (4.14)$$

Substituindo na equação (4.7) obtemos:

$$N^\Lambda(T) = \rho_0 \int_\Lambda d^{6N} \tau \exp(-H/k_B T) \quad (4.15)$$

Com H sendo o Hamiltoniano e k_B a constante de Boltzmann. Em ordem de realizar a integral na equação (4.13) sobre dp_z escrevemos H como sendo:

$$H = \frac{p_z^2}{2\mu} + H^{GT}(\vec{u}, \vec{p}_u; z) \quad (4.16)$$

Com $(p_z^2/2\mu)$ associado a energia cinética ao longo da coordenada z , $H^{GT}(\vec{u}, \vec{p}_u; z)$ sendo o restante do Hamiltoniano e GT denotando o fato do hyperplano fixo em $z = z^*$ ser o estado de transição generalizado.

Substituindo a equação (4.16) na equação (4.14) e o resultado na equação (4.13) obtemos

$$\begin{aligned} F^+(T) &= \rho_0 \int_0^{+\infty} dp_z \rho \frac{p_z}{\mu} \exp(-p_z^2/2\mu k_B T) \int_{S^+} d^{6N-2}\tau \exp[-H^{GT}(\vec{u}, \vec{p}_u; z = z^*/k_B T)] \\ &= \rho_0 k_B T \int_{S^+} d^{6N-2}\tau \exp[-H^{GT}(\vec{u}, \vec{p}_u; z = z^*)/k_B T] \end{aligned}$$

ou seja, escrevendo $F^+(T)$ como $F^{GT}(T, z^*)$, temos:

$$F^{GT}(T, z^*) = \rho_0 k_B T \int_{S^+} d^{6N-2}\tau \exp[-H^{GT}(\vec{u}, \vec{p}_u; z = z^*)/k_B T] \quad (4.17)$$

A equação (4.17) representa o fluxo unidimensional local, dependente de temperatura, através do estado de transição generalizado.

4.1.2 Constantes de Velocidade da Teoria do Estado de Transição Generalizada

A taxa de uma reação depende da concentração dos reagentes, logo, é conveniente trabalhar com a constante de velocidade, $k = k(T)$, ao invés de utilizar a equação (4.9). A constante $k(T)$ é definida como sendo a taxa de reação por unidade de volume dividida pelo produto das concentrações dos reagentes. Por sua vez, a taxa de reação significa o fluxo de conversão dos reagentes aos produtos.

Trabalhando com a reação representada pela equação (4.1), a constante de velocidade exata é dada por:

$$k(T) = \frac{F(T)}{V[A][B]} \quad (4.18)$$

Onde $F(T)$ é o fluxo global através da hypersuperfície conectando as regiões no espaço de fase em moléculas por unidade de tempo; V o volume; e $[A_i]$ a concentração do i -ésimo reagente em moléculas por unidade de volume.

A suposição na teoria do estado de transição clássica é que podemos encontrar uma hypersuperfície $S = S(z)$ unívoca, no sentido de haver apenas a possibilidade de reagentes se transformarem em produtos, e o fluxo local unidirecional $F^{GT}(T; z^*)$ é maior ou igual ao fluxo local $F(T)$, ou seja

$$F^{GT}(T; z^*) \geq F(T) \quad (4.19)$$

Por definição

$$[A_i] = \frac{N_{A_i}}{V} \quad (4.20)$$

logo, podemos escrever para a reação (4.1)

$$[A][B] = \frac{N_A N_B}{V^2} \quad (4.21)$$

Uma vez que na região dos reagentes, cada reagente é independente um do outro, isso permite escrever o Hamiltoniano como sendo:

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = H_A(\vec{p}_A, \vec{q}_A) + H_B(\vec{p}_B, \vec{q}_B) \quad (4.22)$$

e, substituindo a equação (4.22) na equação (4.17) obtemos:

$$N_A N_B = \rho_0 \int_{\Lambda} \prod_{j=1}^{3N} dq_i^A dp_i^A \exp(-H_A/k_B T) \times \int_{\Lambda} \prod_{j=1}^{3N} dq_i^B dp_i^B \exp(-H_B/k_B T) \quad (4.23)$$

Considerando a função de partição clássica para um sistema de N partículas distinguíveis dada por (MCQUARRIE, 1976):

$$Q_C(T) = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{6N} \tau \exp(-H(\vec{p}, \vec{q})/k_B T) \quad (4.24)$$

onde h é a constante de Planck e tomando a função de partição clássica por unidade de volume, $\Phi_c(T)$, como sendo:

$$\Phi_C(T) = \frac{Q_C(T)}{V} \quad (4.25)$$

Podemos escrever, após algumas manipulações algébricas, a seguinte expressão:

$$N_A N_B = \rho_0 h^{3N_A} V \Phi_C^A(T) h^{3N_B} V \Phi_C^B(T) \quad (4.26)$$

Substituindo as equações (4.17), (4.21) e (4.26) na equação (4.18) obtemos:

$$k(T) = \frac{k_B T \int_{S^+} d^{6N-2} \tau \exp[-H^{GT}(\vec{u}, \vec{p}_u; z = z^*)/k_B T]}{\rho_0 h^{3(N_A+N_B)} V \Phi_C^A(T) \Phi_C^B(T)} \quad (4.27)$$

No qual assume-se que a integral no numerador é uma função de partição clássica, $\tilde{\Phi}_C^{GT}(T, z^*)$, por unidade de volume, com valor fixo em $z = z^*$, sendo expressa como:

$$\tilde{\Phi}_C^{GT}(T, z^*) = h^{3(N_A+N_B)-1} \Phi_C^{GT}(T, z^*) \exp(-V_{RP}(z^*)/k_B T) \quad (4.28)$$

onde $\Phi_C^{GT}(T, z^*)$ é definido como quasi-função de partição do estado de transição generalizado, possuindo um zero de energia, $V = V_{RP}(z^*)$, no caminho de reação no ponto onde o mesmo intercepta a superfície do estado de transição generalizado. Substituindo

a equação (4.28) na equação (4.27) obtemos:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{\Phi_C^{GT}(T, z^*)}{\Phi_C^A(T) \Phi_C^B(T)} \exp(-V_{RP}(z^*)/k_B T) \quad (4.29)$$

Para simplificar a (4.29), podemos separar as funções de partição por unidade de volume como sendo:

$$\Phi_C^X = \Phi_{trans}^X Q_C^X \quad (4.30)$$

onde Q_C^X é a função de partição interna incluindo todos as possíveis rotações, e Φ_{trans}^X a função de partição de translação por unidade de volume, dada por:

$$\Phi_{trans}^X = \left(\frac{2\pi m_X k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (4.31)$$

E, podemos simplificar a equação (4.29) tomando:

$$\frac{\Phi_{trans}^{GT}}{\Phi_{trans}^A \Phi_{trans}^B} = \frac{1}{\Phi_{trans}^{rel}} = \frac{2\pi \mu k_b T^{1/2}}{h^3} \quad (4.32)$$

onde Φ_{trans}^{rel} é a função de partição de translação por unidade de volume relativo aos reagentes. Definindo a função de partição dos reagentes por unidade de volume

$$\Phi_C^R(T) = \Phi_{trans}^{rel}(T) Q_C^A(T) Q_C^B(T) \quad (4.33)$$

vem que

$$k_C^{GT}(T, z^*) = \frac{k_b T}{h} \frac{Q_C^{GT}(T, z^*)}{\Phi_C^R(T)} \exp(-V_{RP}(z^*)/k_B T) \quad (4.34)$$

representa a constante de velocidade da reação (4.1) clássica tendo um único caminho de reação. Para sistemas com mais de um único caminho de reação, faz-se necessário acrescentar um fator de simetria σ na equação (4.34) obtendo

$$k_C^{GT}(T, z^*) = \sigma \frac{k_b T}{h} \frac{Q_c^{GT}(T, z^*)}{\Phi_c^R(T)} \exp(-V_{RP}(z^*)/k_B T) \quad (4.35)$$

como sendo a constante de velocidade da reação clássica dependente da temperatura T .

A implementação do fator de simetria σ na equação (4.35) é importante para eliminar estruturas repetidas na equação (4.34).

4.1.3 Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica

Utilizando o caminho de energia mínima (CEM) como sendo o hiperplano ortogonal no qual conecta o caminho entre os reagentes e os produtos, temos que a constante de

velocidade clássica TST dada pela equação (4.35) torna-se uma função da coordenada de reação s , ou seja:

$$k_C^{GT}(T, s) = \sigma \frac{k_b T}{h} \frac{Q_C^{GT}(T, s)}{\Phi_C^R(T)} \exp(-V_{CEM}(s)/k_B T) \quad (4.36)$$

onde $V_{CEM}(s)$ é o valor da energia na superfície CEM na coordenada s . A constante de velocidade convencional clássica da teoria do estado de transição ($k_C^\ddagger(T)$) é obtida tomando $s = 0$. Onde $V_{CEM}(s = 0)$ é a altura da barreira da reação e $Q_C^{GT}(T, s = 0)$ é a quasi-função de partição das espécies do ponto de sela de primeira ordem.

Uma vez que na formulação da TST clássica obtem-se um limite superior equação (4.19) da constante de velocidade exata, implica que a melhor aproximação para obter $k_C^\ddagger(T)$ é através do cálculo de variação dado pela minimização de $k_C^{GT}(T, s)$ em relação a coordenada s . Esse método é denominado teoria do estado de transição variacional canônica (CVTST, do inglês *Canonical Variational Transition State Theory*), ou teoria variacional canônica (CVT, do inglês *Canonical Variational Theory*). A coordenada s_*^{CVT} que minimiza a equação (4.36) é obtida implicitamente pela equação

$$k_C^{CVT}(T) = k_C^{GT}(T, s_*^{CVT}) = \min_s k_C^{GT}(T, s) \quad (4.37)$$

ou pelo critério

$$\left. \frac{\partial}{\partial s} k_C^{GT}(T, s) \right|_{s=s_*^{CVT}} = 0 \quad (4.38)$$

e a constante de velocidade CVT é dado por:

$$k_C^{CVT}(T, s) = \sigma \frac{k_b T}{h} \frac{Q_C^{CVT}(T)}{\Phi_C^R(T)} \exp(-V_{CEM}^{CVT}/k_B T) \quad (4.39)$$

onde $V_{CEM}^{CVT} = V_{CEM}(s = s_*^{CVT})$ e $Q_C^{CVT}(T) = Q_C^{GT}(T, s = s_*^{CVT})$. De acordo com (TUCKER; TRUHLAR, 1989; TRUONG *et al.*, 1993), reescrevendo a equação (4.39) em uma formulação quasi-termodinâmica e aplicando o critério dado pela equação (4.38) conseguimos esclarecer o significado físico do processo de minimização.

Uma vez que toadas as considerações foram considerações dinâmicas, para a formulação quasi-termodinâmica podemos utilizar a seguinte expressão estatística para o equilíbrio químico.:

$$K = \sigma \frac{Q_P(T)}{Q_R(T)} \exp(-\Delta E/k_b T) \quad (4.40)$$

onde, $\{Q_P(T), Q_R(T)\}$ são as funções de partição para os sistemas P e R , ΔE a diferença de energia entre os zeros de energias para os dois sistemas e K a constante de equilíbrio

químico. Da equação (4.40) implica que:

$$K^{GT}(T) = \sigma \frac{Q_C^{GT}(T)}{Q_C^R(T)} \exp(-V_{CEM}(s)/k_bT) \quad (4.41)$$

Onde $K^{GT}(T)$ é referida como a quasi-constante de equilíbrio. A termodinâmica permite escrever a constante de equilíbrio como sendo:

$$K^{GT}(T) = K_0 \exp(-\Delta G_T^{GT,0}(s)/RT) \quad (4.42)$$

onde K_0 é o quociente da reação no estado inicial, definido como sendo $[AB^\ddagger]_0/[A]_0[B]_0$, R a constante dos gases ideal e $\Delta G_T^{GT,0}(s)$ é a energia livre molar do estado inicial entre os reagentes e o estado de transição, denominada de energia livre de ativação generalizada. Em termos de grandezas termodinâmicas, podemos escrever:

$$\Delta G_T^{GT,0}(s) = \Delta H_T^{GT,0}(s) - T\Delta S_T^{GT,0}(s) \quad (4.43)$$

Da equação (4.41) e (4.42) podemos escrever

$$\begin{aligned} \sigma \frac{Q_C^{GT}(T)}{Q_C^R(T)} \exp(-V_{CEM}(s)/k_bT) &= K_0 \exp(-\Delta G_T^{GT,0}(s)/RT) \\ \frac{k_bT}{h} \sigma \frac{Q_C^{GT}(T)}{Q_C^R(T)} \exp(-V_{CEM}(s)/k_bT) &= \frac{k_bT}{h} K_0 \exp(-\Delta G_T^{GT,0}(s)/RT) \\ k_C^{GT}(T) &= \frac{k_bT}{h} K_0 \exp(-\Delta G_T^{GT,0}(s)/RT) \end{aligned}$$

ou seja

$$k_C^{GT}(T) = \frac{k_bT}{h} K_0 \exp(-\Delta G_T^{GT,0}(s)/RT) \quad (4.44)$$

e aplicando o critério CVT dado pela equação (4.38)

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\partial}{\partial s} k_C^{GT}(T, s) \right|_{s=s_*^{CVT}} \\ &= \frac{k_bT}{h} K_0 \left. \frac{\partial}{\partial s} \left[\exp(-\Delta G_T^{GT,0}(s)/RT) \right] \right|_{s=s_*^{CVT}} \end{aligned}$$

obtemos

$$\frac{k_bT}{h} K_0 \left. \frac{\partial}{\partial s} \left[\exp(-\Delta G_T^{GT,0}(s)/RT) \right] \right|_{s=s_*^{CVT}} = 0 \quad (4.45)$$

Ficando claro que a única grandeza dependente da coordenada de reação s é a variação de energia livre $\Delta G_T^{GT,0}(s)$. A coordenada $s = s_*^{CVT}$ que minimiza k_C^{CVT} ocorre na posição da superfície no qual a energia livre de ativação $G_T^{GT,0}(s)$ é máxima.

A principal diferença entre TST e CVT está no fato que a CVT existe uma combi-

nação de efeitos entrópicos e energéticos (4.43) que são considerados ao tomar a CEM.

4.1.4 Suposições da Teoria de Estado de Transição Clássica

Na teoria do estado de transição clássica, as constantes de velocidade são calculadas utilizando as funções de partições clássicas. Entretanto, devido ao grau de complexidade que essas funções podem assumir, é necessário fazer as seguintes suposições ao calcular as constantes de velocidades.

1. A função de partição é separável em função de partição eletrônica, vibracional, rotacional e translacional;
2. Para a função eletrônica e vibracional aplica-se a aproximação de Born-Oppenheimer;
3. Para a função rotacional aplica-se a aproximação do rotor rígido;
4. A função translacional é exata, não precisando de aproximação.

Tomando a quasi-função de partição para o estado de transição generalizado podemos escrever:

$$Q_C^{GT}(T, z^*) = Q_{el}^{GT}(T, z^*) Q_{vib}^{GT}(T, z^*) Q_{rot}^{GT}(T, z^*) Q_{trans}^{GT}(T, z^*) \quad (4.46)$$

4.2 Formulação Semi Clássica da Teoria do Estado de Transição

Efeitos quânticos como o efeito vibracional do ponto-zero e o efeito de tunelamento são extremamente importantes em muitos sistemas químicos. A formulação quântica da teoria do estado de transição requer a quantização de todos os resultados e suposições da formulação clássica. Entretanto, (a) devido a exigência do conhecimento simultâneo da posição da coordenada de reação $z(s)$ e de seu respectivo valor do momento $p_z(s)$ na formulação clássica, e (b) do princípio da incerteza da mecânica quântica não existe uma única maneira para quantizar os resultados e suposições da TST de forma rigorosa (TUCKER; TRUHLAR, 1989). Por conseguinte, é comum o uso do tratamento semi clássico, no qual inclui a quantização adiabática de todos os modos, exceto das coordenadas da reação (FONTIJN, 1992). Onde adiabático nesse contexto significa que a cada valor da coordenada s os níveis de energia são calculados para os graus de liberdade ortogonais a coordenada de reação, eliminando-se a energia cinética em s e fixando a energia potencial. Logo, introduzindo a constante de velocidade quantizada da teoria do estado de transição

generalizada $k^{GT/G}$ assumindo-se a separabilidade em dois fatores a saber:

$$k^{GT/G}(T, s) = \kappa^{GT/G}(T, s)k^{GT}(T, s) \quad (4.47)$$

onde $k^{GT}(T, s)$ é a constante de velocidade semi-clássica no qual inclui a quantização de todos os modos exceto na coordenada de reação, e $\kappa^{GT/G}(T, s)$ é o fator de correção usado para incorporar efeitos quânticos relacionados a coordenada de reação. O supraescrito $/G$ na equação (4.47) denota que métodos utilizando coeficientes de transmissão do estado fundamental são utilizados na evolução do fator de correção.

4.2.1 Função de Partição

Utilizando o ensemble canônico resulta que a função de partição quântica é definida como sendo o somatório sobre o conjunto de estados energéticos quânticos de um sistema macroscópico, ou seja

$$Q = \sum_j \exp(-E_j/k_bT) \quad (4.48)$$

Das suposições da teoria do estado de transição implica que as funções de partição do lado direito da equação (4.46) serão

1. Função de partição eletrônica

$$Q_{el}^{GT}(T, s) = \sum_{\gamma} d_{\gamma}^{GT}(s) \exp[-(V_{\gamma}(s) - V_{CEM}(s))/k_bT] \quad (4.49)$$

onde $d_{\gamma}^{GT}(s)$ representa a degenerescência do estado eletrônico γ , e $V_{\gamma}(s)$ é a energia do estado γ .

2. Função de partição vibracional A função de partição vibracional total é o produto das funções de partição de cada modo normal i , ou seja

$$Q_{el}^{GT}(T, s) = \prod_{i=1}^{n_{vib}} Q_{vib,i} \quad (4.50)$$

Tomando a aproximação do oscilador harmônico podemos escrever

$$Q_{vib,i} = \frac{\exp(-\hbar\omega_i/2k_bT)}{1 - \exp(-\hbar\omega_i/k_bT)} \quad (4.51)$$

onde ω_i é frequência do i -ésimo modo e \hbar a constante de Planck modificada.

3. Função de partição rotacional Para um estado de transição linear generalizado, a

função de partição é:

$$Q_{rot}^{GT}(T, s) = \frac{2I(s)k_bT}{\hbar^2\sigma_{rot}} \quad (4.52)$$

onde $I(s)$ é o momento de inércia e σ_{rot} é o número de simetria rotacioanl. Para um estado de transição generalizado não-linear, a função de partição é dada por:

$$Q_{rot}^{GT}(T, s) = \frac{\left[\left(\frac{2k_bT}{\hbar^2} \right)^3 \pi I_A(s) I_B(s) I_C(s) \right]^{1/2}}{\sigma_{rot}} \quad (4.53)$$

onde $\{I_A(s), I_B(s), I_C(s)\}$ são os três momentos de inércia principais.

4. Função de partição translacional A função de partição translacional é exatamente a função da equação (4.32)

4.2.2 Efeito de Tunelamento

Seja um sistema com energia E sujeito a um potencial V , classicamente, o sistema possui probabilidade zero de passar pelo potencial se $E < V$. Quanticamente, o sistema possui probabilidade não nula de passar pelo potencial mesmo que $E < V$. Esse fenômeno é chamado tunelamento e, para muitas reações químicas, esse fenômeno é observado pela probabilidade dos reagentes reagirem entre si transformando-se em produtos mesmo não havendo energia suficiente para superar a barreira de potencial.

O tunelamento é um efeito que possui maior significância a baixas temperaturas. De acordo com Tucker e Truhlar (TUCKER; TRUHLAR, 1989), para baixas temperaturas, o sistema de reação será, quase, que inteiramente encontrado no estado fundamental, ou em um estado energético similar podendo assumir que será verdade ao longo de todo o caminho de reação. De acordo com a equação (4.47) a correção do efeito de tunelamento nas constantes de velocidade são introduzidas através do fator $\kappa(T, s)$, denominado coeficiente de transmissão. Para a inclusão do efeito, podemos escrever a equação (4.47) genericamente como sendo:

$$k^{X/G}(T, s) = \kappa^{X/G}(T, s) k^{GT}(T, s) \quad (4.54)$$

Onde X representa o método utilizado, podendo ser o método variacional CVT ou o do estado de transição generalizado GT.

Seja $P^G(E)$ a probabilidade de transmissão quântica e $P_C^X(E)$ a probabilidade de transmissão clássica a uma dada energia E , podemos escrever:

$$\kappa^{X/G} = \frac{\int_0^\infty P^G(E) \exp(-E/k_bT) dE}{\int_0^\infty P_C^X(E) \exp(-E/k_bT) dE} \quad (4.55)$$

Onde, a probabilidade de transmissão clássica pode ser escrita como sendo:

$$P_C^X(E) = \theta[E - V_G^a] \quad (4.56)$$

com θ sendo a função degrau de Heaviside definida por

$$\theta = \begin{cases} 0, & s < 0 \\ 1, & s \geq 0 \end{cases} \quad (4.57)$$

Dois métodos mais simples de se introduzir o efeito de tunelamento numa superfície de energia de potencial são os métodos de Wingner (THEORETICAL..., 2001; ADVANCES..., 2013) e Eckart (ECKART, 1930). Esses métodos são fortemente dependentes da única frequência imaginária (ν^\dagger) do estado de transição. Logo, para computar o efeito de tunelamento no cálculo das constantes de velocidade, é necessário efetuar algumas aproximações na superfície de energia potencial. A mais simples, de acordo com Wingner (ADVANCES..., 2013), é tratar o tunelamento ao longo da reação pelo cálculo da probabilidade de um potencial unidimensional efetivo de massa reduzida. Nessa aproximação não é considerado a curvatura da superfície (ângulo entre os vetores do gradiente da região dos reagentes e produtos), e assume-se que os graus de liberdade vinculados sigam as coordenadas adiabaticamente. Dessa forma, o potencial ao longo da coordenada de reação será dado por:

$$V(s) = V_{MEP}(s) + \varepsilon_{int}^G(s) \quad (4.58)$$

onde $\varepsilon_{int}^G(s)$ é a soma das energias de ponto zero para as coordenadas ortogonais na coordenada s , ou seja:

$$\varepsilon_{int}^G(s) = \sum_{j=1}^{nvib} \varepsilon_{int,j}^0(s) \quad (4.59)$$

sendo $\varepsilon_{int,j}^0(s)$ a energia do estado fundamental vibracional do j -ésimo modo de vibração.

Para o caso do método variacional CVT, a probabilidade clássica deve ser obtida utilizando-se a altura da barreira $V_a^G(s_*^{CVT})$, ou seja:

$$P_C^{CVT}(E) = \theta[E - V_a^G(s_*^{CVT})] \quad (4.60)$$

E o melhor custo benefício de acordo com Tucker e Truhlar (TUCKER; TRUHLAR, 1989) é usar a aproximação WKB para a transaminação de probabilidade do estado fundamental, $P^G(E)$. Para uma barreira de potencial no qual varia suavemente, com $E < V$, temos:

$$P^G(E) = \frac{1}{1 + \exp(2\phi)} \quad (4.61)$$

onde ϕ , no qual governa o grau em que a probabilidade de transmissão é diminuída pela

presença da barreira, é dada pela seguinte integral de ação imaginária:

$$\phi = \frac{1}{\hbar} \int_{s_>}^{s_<} \sqrt{2\mu[E - V(s)]} ds \quad (4.62)$$

onde a integral percorre entre os pontos de retorno $s_>$ e $s_<$. Dependendo do formato da superfície de potencial considerada, podemos ter três níveis de cálculo para o coeficiente de transmissão a saber; tunelamento de curvatura zero (ZCT, do inglês *Zero-Curvature Tunneling*), tunelamento de pequena curvatura (SCT, do inglês *Small-Curvature Tunneling*) e tunelamento de larga curvatura (LCT, do inglês *Large-Curvature Tunneling*).

5 Resultados e Discussões

Todos os resultados desse capítulo são referentes a duas reações elementares da combustão do silano (SiH_4).

5.1 Reação $\text{SiH}_4 + \text{H}$

A reação de abstração (R1) está ilustrada pela figura FIGURA.(5.1) e representa um caminho reacional importante em diversos processos industriais. No setor aeroespacial, o silano (SiH_4) está sendo utilizado como fonte de ignição de foguetes scramjets (SIMONE *et al.*, 2006), e a reação elementar (R1) constitui uma etapa fundamental na reação de combustão $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$.

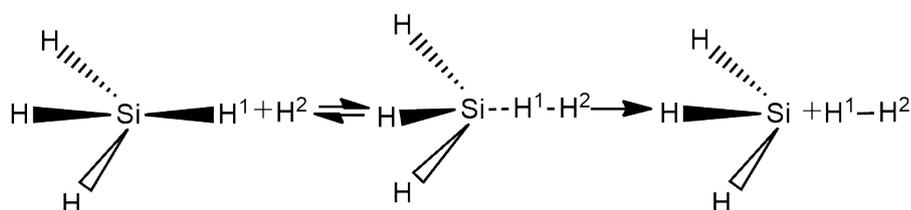


FIGURA 5.1 – Sistema reacional da reação $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ com o quasi - equilíbrio entre os reagentes, moléculas à esquerda, o estado de transição (TS_1), molécula ao centro e os produtos, moléculas à direita, otimizados com o método de cálculo CCSD(T)/aug-ccpVTZ.

Nesse trabalho para a investigação energética, cinética e efeitos cinéticos isotópicos de (R1) foi aplicado Cálculos de Estrutura Eletrônicas e Teoria do Estado de Transição Variacional.

5.1.1 Cálculo de Estrutura Eletrônica

Os cálculos de estrutura eletrônica foram efetuados por duas metodologias: método perturbativo *Couple-Cluster Simple e Duplas* com Triplas conectadas CCSD(T) (RAGHAVACHARI *et al.*, 1989) e o método DFT ωB97XD (CHAI; HEAD-GORDON, 2008). Para a otimização das geometrias e frequências vibracionais harmônicas de todas os estados estacionários do sistema (R1), foi utilizado o conjunto de função de correlação de base de

Dunning com funções difusas denominadas aug-cc-pVTZ (DUNNING, 1989b; KENDALL *et al.*, 1992; WOON; DUNNING, 1993b). Para verificar o caráter multiconfiguracional das espécies químicas, o T_1 diagnóstico, desenvolvido por Lee e Taylor (LEE; TAYLOR, 2009), foi empregado em cálculos pontuais *coupled - cluster*. Os resultados estão apresentados na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 – Propriedades estruturais (simetria, distâncias em angstrom, ângulos em graus e frequências em cm^{-1}) dos reagentes, produtos e estado de transição calculados com método CCSD(T) e função de onda base aug-cc-pVTZ.

Espécies	T_1	Parâmetros	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	Experimental
SiH ₄	0,011	r(Si–H)	1,483	1,481 ^a
		A(H–Si–H)	109,5	109,5 ^a
SiH ₃	0,015	r(Si–H)	1,484	1,468 ^b
		A(H–Si–H)	111,3	110,5 ^b
H ₂	0,005	r(H–H)	0,743	0,741 ^c
TS ₁	0,016	r(Si–H)	1,483	
		r(Si–H ₁)	1,593	
		r(H ¹ –H ²)	1,116	
		A(H–Si–H)	180,0	
		A(Si–H ¹ –H ²)	180,0	
Espécies	Simetria	Frequências		
SiH ₄	T _d	925, 980, 2249, 2255		
SiH ₃	C _{3v}	764, 934, 2212, 2248		
H ₂	D _{*H}	4401		
TS ₁	C _{3v}	i1292, 12, 185, 185, 439, 519, 519, 865, 945, 945, 1060, 1070, 1070, 1435, 1435, 2219, 2236, 2236, 3076, 3231, 3231		

^a (BOYD, 1955)

^b (YAMADA; HIROTA, 1986)

^c (HUBER; HERZBERG, 1979)

Todos os valores do diagnóstico T_1 são menores do que 0,017 sugerindo caráter monconfiguracional de todo o sistema de acordo com (LEE; TAYLOR, 2009). As propriedades geométricas de todas os estados estacionários estão em bom acordo com o valor experimental, diferindo menos que 0,02Åe o estado de transição apresenta apenas uma única frequência imaginária, como era esperado.

Obter valores acurados das barreiras de energia e entalpia de formação são essenciais para a construção da superfície de energia potencial que descreve a dinâmica da reação SiH₄ + H. Cálculos pontuais CCSD(T)/aug-cc-pVQZ e CCSD(T)/aug-cc-pV5Z foram realizados sobre as geometrias das espécies que não possuem o átomo de silício e

CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z e CCSD(T)/aug-cc-pV(5+d)Z com as espécies que possuem átomos de silício sobre as geometrias otimizadas com o cálculo CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Os resultados foram extrapolados pelo método do limite de base completa CBS (do inglês, *complete basis set*) proposta por Halkier et al. (HALKIER *et al.*, 1998) representada pela equação eq.(5.1):

$$CBS = \left[\frac{E(n) \times n^3 - E(n-1) \times (n-1)^3}{n^3 - (n-1)^3} \right] \quad (5.1)$$

Em que $E(n)$ é a energia ou outra propriedade calculada com a base nZT . As propriedades energéticas do sistemas como a barreira clássica de energia potencial, V^\ddagger , a barreira de potencial vibracional adiabática, $\Delta V_a^{G\neq}$ (V^\ddagger + correção de energia do ponto zero), a energia eletrônica ΔE e a entalpia de ligação a 0 K, ΔH_0^0 , estão listadas na tabela TABELA 5.2 nas quais foram obtidas com diferentes metodologias e diferentes conjuntos de funções de bases juntamente além dos resultados experimental e teórico.

TABELA 5.2 – Propriedades energéticas (kcal/mol); x \equiv conjunto base aug-cc-pVTZ.

Métodos	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G\neq}$	ΔE	ΔH_0^0
ω B97XD/x	5,0	4,7	-12,0	-11,8
CCSD(T)/x	5,0	4,2	-13,6	-13,6
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//CCSD(T)/x	5,2	4,4	-13,0	-13,0
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z//CCSD(T)/x	5,2	4,4	-13,0	-13,0
CBS_{Q-5}	5,2	4,4	-13,0	-13,0
Espinosa - Garcia et al. ^a	5,1	4,4	-13,1	-13,0
Exeperimental. ^b		4,1 \pm 0,7		-12,9 \pm 0,6
Lei de Hess. ^c				-12,94

^a (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998), resulatots obtidos de uma superfície analítica.

^b (GOURMI *et al.*, 1993)

^c (GURVICH *et al.*, 1994; SEETULA *et al.*, 1991; GRAMPP *et al.*, 1990)

Os valores de $\Delta V_a^{G\neq}$ e ΔH_0^0 desse trabalho obtidos com as metodologias de cálculos diferem menos de 1,0 kcal/mol do valor experimental obtido por Goumri et al. (GOURMI *et al.*, 1993). Teoricamente, os resultados de V^\ddagger , $\Delta V_a^{G\neq}$ de todos nossos cálculos diferem de menos de 1,0 kcal/mol dos cálculos obtidos de uma superfície analítica por Espinosa-García et al. (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998). Por sua vez os valores de ΔE e ΔH_0^0 obtidos pelos cálculos de single point CCSD(T) e pelo cálculo CBS_{Q-5} estão em excelente acordo com os valores de Espinosa-García et al. (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998).

5.1.2 Superfície de Energia Mínima

A superfície de energia potencial mínima (MEP, do inglês "Minimal Energy Path") foi construída utilizando a metodologia de dois - níveis (*dual-level*). Nessa metodologia, utiliza-se dois níveis de cálculo de estrutura eletrônica: o nível mais baixo (*low-level*), é utilizado no cálculo da MEP, e o nível mais alto (*high-level*) é utilizado na correção da MEP através da interpolação das energias, geometrias e frequências vibracionais.

A MEP é definida como o caminho de descida mais íngreme através das coordenadas de reação (s) partindo do ponto de sela ($s=0$) e conectando os mínimos, representados pelos reagentes ($s<0$) e produtos ($s>0$).

Nesse trabalho utilizamos o DFT ω B97XD com cálculo ω B97XD/aug-cc-pVTZ no nível mais baixo, e a justificativa dessa escolha baseia-se por apresentar bons valores nos cálculos de estrutura eletrônica e baixo custo computacional em relação ao método mais rigoroso CCSD(T). O nível mais alto de energia eletrônica foi calculado com a metodologia CCSD(T)/ Q_{-5} . As correções das geometrias e frequências vibracionais foram realizadas com os cálculos CCSD(T)/aug-cc-pVTZ e as correções das energias com os cálculos CCSD(T)/CBS $_{Q_{-5}}$ representados na TABELA 5.2. A superfície de energia potencial obtida com a metodologia de dois níveis está representado na FIGURA.5.2.

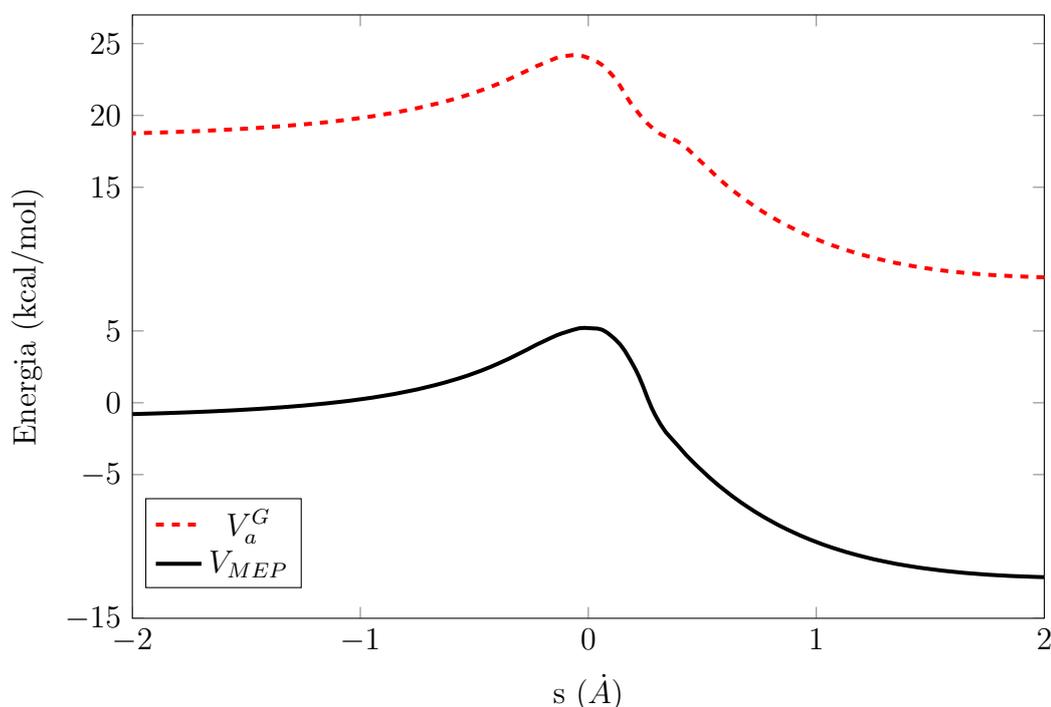


FIGURA 5.2 – Superfície de energia potencial clássica (V_{MEP}) e potencial adiabática vibracional do estado fundamental (V_a^G) da reação $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ como função da coordenada de reação s calculada com a metodologia de dois níveis.

O valor máximo da energia potencial clássica V_{MEP} é equivalente a 5,2 kcal/mol, e

está localizado em $s = 0 \text{ \AA}$. Esse resultado diferencia de 0,1 kcal/mol do valor obtido por Cao et al. (CAO *et al.*, 2011) equivalente a 5,3 kcal/mol computado com o cálculo UCCSD(T)/cc-pVQZ e do valor obtido por Espinosa-García et al. (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998) de uma superfície analítica na qual foi empregado o método Quantum Instanton por Wang et al. (WANG *et al.*, 2007) obtendo o valor de 5,1 kcal/mol.

5.1.3 Constantes de Velocidade

As constantes de velocidade em função da temperatura ($k = k(T)$) foram calculadas utilizando a Teoria do Estado de Transição Variacional (VTST, do inglês "Variational Transition State Theory").

Experimentalmente, Goumuri et al. (GOURURI *et al.*, 1993) utilizaram a técnica de fluorescência por ressonância-fotólise (traduzido do inglês, *flash photolysis resonance fluorescence technique*) para a investigação da cinética da reação $\text{SiH}_4 + \text{H}$ no intervalo de temperaturas de 290 a 660 K. Os resultados obtidos foram ajustados por uma equação de Arrhenius $k = (1,78 \pm 0,11) \times 10^{-10} \exp[-(16,0 \pm 0,2)/RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, onde R é a constantes dos gases ideal. Arthur et al. (ARTHUR; MILES, 1997), através de experimentos de fotólise pulsada (traduzido do inglês, *pulsed photolysis experiments*) estudou a reação dentro do intervalo de temperatura de 298 a 636 K. E os resultados das constantes de velocidade foram obtidos foram ajustados pela equação $k = (1,37 \pm 0,03) \times 10^{-9} \exp[-(1820 \pm 10)/T] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Peukert et al. (PEUKERT *et al.*, 2017), utilizando a técnica de tubos de choque, investigaram as constantes de velocidade em altas temperaturas dentro do intervalo de 1170 a 1251 K, com os resultados ajustados segundo a equação $k = 2,75 \times 10^{-9} \exp(-37,78/RT) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Teoricamente, Espinosa-García et al. (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998) utilizou a Teoria Variacional do Estado de Transição (VTST) e correção de tunelamento de pequena curvatura (CD-SCSAG) na determinação das constantes de velocidade e dos efeitos cinéticos isotópicos (KIEs, do inglês *kinetic isotope effects*) dentro do intervalo de temperaturas de 200 a 1000 K.

As constantes de velocidade foram calculadas em um intervalo de temperaturas de 200 a 1600 K, tabeladas na TABELA A.3 (ver APÊNDICE A) e plotadas em um gráfico de Arrhenius com escala logarítmica como ilustra a FIGURA 5.3. Esses resultados podem ser comparados com valores teóricos e experimentais prévios. Teoricamente, a 300 K, Cao et al. (CAO *et al.*, 2011), Wang et al. (WANG *et al.*, 2007) e Espinosa et al. (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998) obtiveram as constantes de velocidades iguais a $1,72 \times 10^{-13}$, $2,74 \times 10^{-13}$ e $2,09 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Experimentalmente, Goumuri et al. (GOURURI *et al.*, 1993) e Arthur et al. (ARTHUR; MILES, 1997) mediram as constantes como sendo iguais $2,81 \times 10^{-13}$ e $3,46 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Na mesma temperatura, a constante de velocidade calculada com CVT/ μ OMT, nesse traba-

lho, foi de $2,13 \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$, no qual está em concordância com os resultados teóricos e experimentais.

Da literatura, sabe-se que o efeito de tunelamento sobre uma superfície de energia potencial contribui significativamente no cálculo das constantes de velocidade de vários caminhos de reações químicas em faixas de temperaturas menores ou iguais a 600 K. Essa contribuição é predominante em reações de transferências do átomo de hidrogênio (FERNANDEZ-RAMOS; TRUHLAR, 2001). Para a correção do efeito de tunelamento da superfície obtida da reação $\text{SiH}_4 + \text{H}$ foi empregado o método aproximativo denominado método de tunelamento multidimensional otimizadas micro canônicas (μOMT) (LIU *et al.*, 1993).

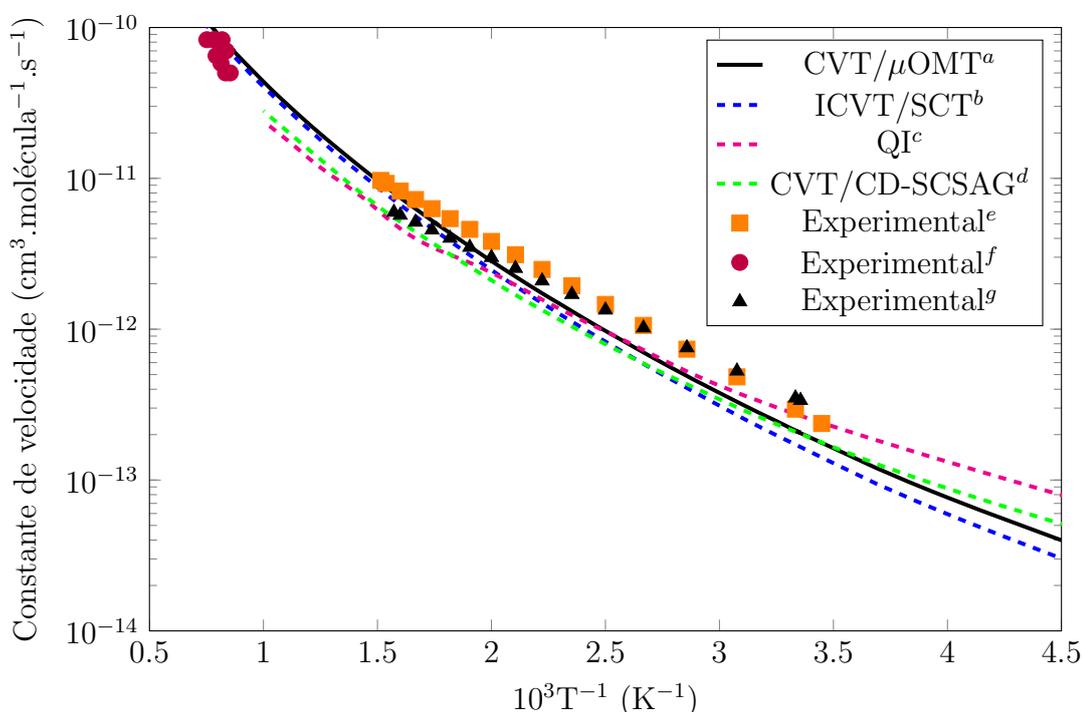


FIGURA 5.3 – Gráfico de Arrhenius, como função de $10^3 T^{-1}$, dos valores teóricos - linha sólida e linhas tracejadas - e experimentais - formatos geométricos - das constantes de velocidade da reação $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ em um intervalo de temperatura de 200 - 1600 K; ^a (Este Trabalho), ^b (CAO *et al.*, 2011), ^c (WANG *et al.*, 2007), ^d (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998), ^e (PEUKERT *et al.*, 2017), ^f (GOURRI *et al.*, 1993), ^g (ARTHUR; MILES, 1997)

Os resultados obtidos com o método CVT e a correção de tunelamento μOMT ($\text{CVT}/\mu\text{OMT}$) fornecem resultados que estão em concordância com os valores experimentais e teóricos listados na TABELA A.3 no apêndice A.

5.1.4 Efeito Cinético Isotópico

O Efeito Cinético Isotópico (KIEs, do inglês *Kinetic Isotope Effects*) é definido como sendo a razão entre as constantes de velocidade (k_H/k_D) da reação química em questão

pela substituição de alguns, ou todos os seus respectivos isótopos providenciando um teste sensível do formato da SEP. Para um dado sistema, dizemos que o KIEs é normal quando a razão k_H/k_D é maior que um a baixas temperaturas e converge para um a altas temperaturas, indicando uma boa qualidade no formato da SEP.

Para a reação de abstração (R1) foram calculados o KIEs das reações representadas pelas equações (R1a) - (R1c). As constantes de velocidades da reação (R1) fornecem um KIEs normal, convergindo para a unidade em altas temperaturas como ilustra a FIGURA 5.4. As razões $k_{(R1)}/k_{(R1a)}$, $k_{(R1)}/k_{(R1b)}$ e $k_{(R1)}/k_{(R1c)}$ apresentadas nas TABELAS A.4 - A.6 localizadas no apêndice APÊNDICE A mostram resultados que são similares aos obtidos anteriormente por (CAO *et al.*, 2011) com o método ICVT/SCT. A 300 K $k_{(R1)}/k_{(R1a)}$ e $k_{(R1)}/k_{(R1b)}$ estão de bom acordo com os valores experimentais (MIHELICIC *et al.*, 1977; ARTHUR *et al.*, 1989) de $1,3 \pm 0,3$ e $2,4 \pm 0,2$, respectivamente.

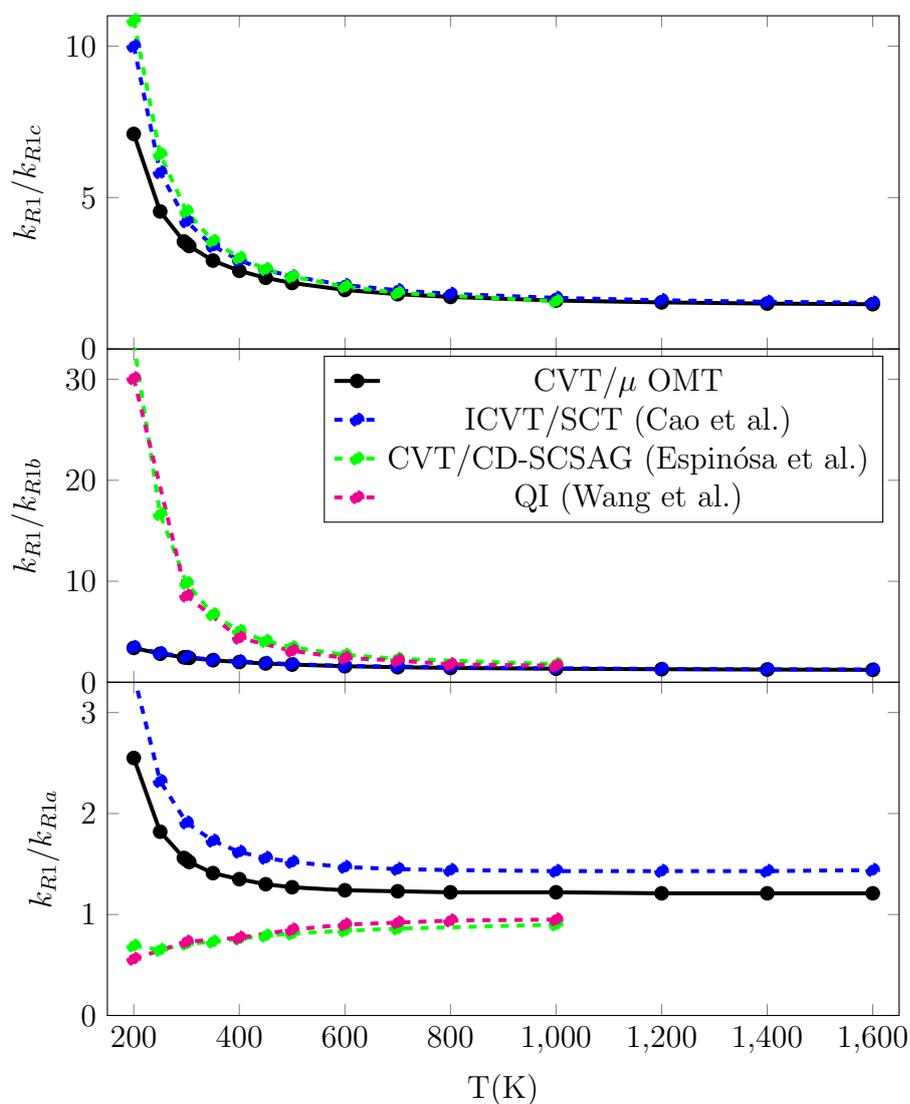


FIGURA 5.4 – Efeito Cinético Isotópico da reação $\text{SiH}_4 + \text{H}$.

5.2 Reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$

A reação de abstração (R2) ilustrada pela FIGURA.(5.5) representa um caminho reacional importante na reação de combustão $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$. Com escassos resultados teóricos, Drozdova et al. (DROZDOVA *et al.*, 2006) conduziu um estudo teórico das geometrias do Estado de Transição e propriedades energéticas de reações de abstração envolvendo ligações Si–H. Medições experimentais (MORRIS; THYNNE, 1969; BERKLEY *et al.*, 1973; O'NEAL *et al.*, 1971; STRAUZ *et al.*, 1969) envolvendo a cinética da reação foram realizadas indiretamente. A proposta desse trabalho é realizar cálculos teóricos com excelente acurácia e confiabilidade da reação de abstração de hidrogênio $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$ visando contribuir para trabalhos futuros.

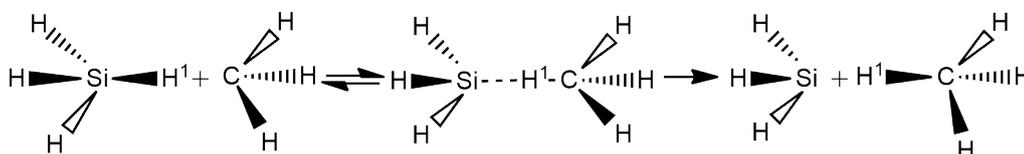


FIGURA 5.5 – Sistema reacional da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{CH}_4$, com o quase - equilíbrio entre os reagentes, moléculas à esquerda, o estado de transição (TS_2), molécula ao centro e os produtos, moléculas à direita, otimizados com o método de cálculo CCSD(T)/aug-ccpVTZ.

Para a investigação energética, cinética e efeitos cinéticos isotópicos de (R2) optou-se por utilizar uma metodologia que foi primeiramente consolidada no estudo reação (R1). A justificativa por essa opção deve-se ao fato da semelhança entre as duas reações (mesmo reagente SiH_4 e mesmo produto SiH_3) e aos inúmeros trabalhos teóricos e experimentais que foram conduzidos com a reação (R1) possibilitando a utilização da mesma metodologia na reação (R2).

5.2.1 Cálculo de Estrutura Eletrônica

Os cálculos de estrutura eletrônica foram efetuados por duas metodologias: método perturbativo *Couple-Cluster Simple e Duplas* com inclusão de substituições triplas CCSD(T) (RAGHAVACHARI *et al.*, 1989) e o método DFT ωB97XD (CHAI; HEAD-GORDON, 2008). Para a otimização das geometrias e frequências vibracionais harmônicas de todas os estados estacionários do sistema (R2), foi utilizado o conjunto de função de correlação de base de Dunning com funções difusas denominadas aug-cc-pVTZ (DUNNING, 1989b; KENDALL *et al.*, 1992; WOON; DUNNING, 1993b). Para verificar o caráter multiconfiguracional das espécies químicas, o T_1 diagnóstico, desenvolvido por Lee e Taylor (LEE; TAYLOR, 2009), foi empregado em cálculos pontuais *coupled - cluster*. Os resultados estão apresentados na TABELA 5.3.

TABELA 5.3 – Propriedades estruturais (simetria, distâncias em angstrom, ângulos em graus e frequências em cm^{-1}) dos reagentes, produtos e estado de transição calculados com método CCSD(T) e função de onda base aug-cc-pVTZ.

Species	T_1	Parameters	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	Expt.
CH ₄	0,0075	R(C–H)	1,090	1,087 ^a
		A(H–C–H)	109,5	109,5 ^a
CH ₃	0,008	R(C–H)	1,080	1,079 ^b
		A(H–C–H)	120,0	120,0 ^b
TS ₂	0,016	R(Si–H)	1,486	
		A(H–Si–H)	109,4	
		R(C–H)	1,085	
		A(H–C–H)	116,0	
		R(Si–H ¹)	1,625	
		R(C–H ¹)	1,560	
		A(Si–H ¹ –C)	180,0	
Species	Symmetry	Frequencies		
CH ₄	T _d	1350, 1350, 1351, 1573, 1574, 3028, 3146, 3147		
CH ₃	D _{3H}	496, 1418, 1417, 3115, 3295, 3295		
TS ₂	C _{3V}	i1292, 12, 185, 185, 439, 519, 519, 865, 945, 945, 1060, 1070, 1070, 1435, 1435, 2219, 2236, 2236, 3076, 3231, 3231		

^a (HIROTA, 1979)^b (YAMADA *et al.*, 1981)

Como obtido para a reação (2.1), todos os valores do diagnóstico T_1 são menores do que 0,017 sugerindo o caráter monoconfiguracional de todo o sistema, de acordo com Lee et al. (LEE; TAYLOR, 2009). As propriedades geométricas de todas os estados estacionários estão em bom acordo com o valor experimental, diferindo menos que 0,02 Å e o estado de transição apresenta apenas uma única frequência imaginária como era esperado.

Os valores das propriedades energéticas calculadas com diferentes metodologias $\{V^\ddagger, \Delta V_a^{G\neq}, \Delta E, \Delta H_0^0\}$ estão listadas na TABELA 5.4. Para obter valores energéticos mais apurados, com funções de bases maiores, realizamos cálculos pontuais CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+d)Z e CCSD(T)/aug-cc-pV(5+d)Z sobre as geometrias otimizadas CCSD(T)/aug-cc-pVTZ das moléculas que contém silano e CCSD(T)/aug-cc-pVQZ e CCSD(T)/aug-cc-pV5Z sobre as geometrias otimizadas CCSD(T)/aug-cc-pVTZ sobre as moléculas que não contém silano. Os resultados foram extrapolados pelo método do limite de base completa CBS (do inglês, *complete basis set*) proposta por Halkier et al. (HALKIER *et al.*, 1998) representada pela equação eq.(5.1).

TABELA 5.4 – Propriedades energéticas (kcal/mol); x \equiv conjunto base aug-cc-pVTZ.

Métodos	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G\neq}$	ΔE	ΔH_0^0
ω B97XD/x	6,0	6,7	-16,7	-13,2
CCSD(T)/x	8,5	8,7	-16,4	-13,2
CCSD(T)/aug-cc-pV(Q+D)Z//CCSD(T)/x	9,0	9,1	-15,7	-12,6
CCSD(T)/aug-cc-pV(5+D)Z//CCSD(T)/x	9,0	9,2	-15,8	-12,6
CBS $_{Q-5}$	9,0	9,2	-15,8	-12,6
B3LYP/6-31++G **a	6,7	7,2	-16,2	-12,8
Lei de Hess. b				-13,0

^a (DROZDOVA *et al.*, 2006)

^b (SEETULA *et al.*, 1991; RUSCIC *et al.*, 2005)

O valor de ΔH_0^0 obtido pelo método CCSD(T)/CBS $_{Q-5}$ //CCSD(T)/aug-cc-pVTZ difere de 0,4 kcal/mol do valor obtido pela Lei de Hess. A diferença entre os valores de obtidos V^\ddagger e $\Delta V_a^{G\neq}$ pelo método ω B97XD/aug-cc-pVTZ está de bom acordo com os resultados obtidos por Drozdova et al. (DROZDOVA *et al.*, 2006) diferindo de menos de 1,0 kcal/mol. Entretanto, a mesma diferença comparada com os resultados obtidos pelo método CCSD(T) diverge de mais de 2,0 kcal/mol aproximadamente, podendo ser justificada pelo diferença entre os níveis de cálculo na otimização do estado de transição.

5.2.2 Superfície de Energia Mínima

Para a reação (R2) utilizou-se o cálculo ω B97XD/aug-cc-pVTZ, CCSD(T)/aug-cc-pVTZ e CCSD(T)/CBS $_{Q-5}$ para obter a MEP, as geometrias e frequências vibracionais dos estados estacionários além das correções das propriedades energéticas respectivamente. As geometrias e as frequências vibracionais estão apresentadas na TABELA 5.4, as propriedades energéticas estão distribuídas na TABELA 5.3 e a MEP representada na FIGURA 5.6.

O valor máximo da energia potencial clássica V_{Mep} é equivalente a 9,0 kcal/mol. Esse resultado diferencia de 2,3 kcal/mol do valor obtido teoricamente por Drozdova et al. (DROZDOVA *et al.*, 2006) equivalente a 5,3 kcal/mol computado com o cálculo B3LYP/6-31++G ** . Essa grande diferença entre os valores encontrados nas propriedades energéticas é consequência do nível de cálculo utilizado. O funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1992a; BECKE, 1992b; BECKE, 1988; LEE *et al.*, 1988; VOSKO *et al.*, 1980; BECKE, 1993), capaz de descrever somente interações de curto alcance, é usualmente expresso da seguinte forma:

$$F_{XC}^{B3LYP} = (1 - 0,20)F_X^{Slater} + 0,20F_X^{HF} + 0,72F_X^{B88} + 0,81F_C^{LYP} + (1 - 0,81)F_C^{VWN} \quad (5.2)$$

onde, F_X^{Slater} é referente a troca de Slater, F_X^{HF} a troca de Hartree-Fock, F_X^{B88} a função de troca de Beckes's (BECKE, 1992a; BECKE, 1992b; BECKE, 1988), F_C^{LYP} função de correlação de Lee et al. (LEE *et al.*, 1988) e F_C^{VWN} a função de correlação de Vosko et al. (VOSKO *et al.*, 1980). E de acordo com Tirado-Rives et al. (TIRADO-RIVES; JORGENSEN, 2008), os erros absolutos nos cálculos de energia de formação com as funções bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e 6-31+G(d,p) de moléculas contendo os elementos C, H, N e O em kcal/mol estão contidos no intervalo de 1,9 - 2,9 kcal/mol.

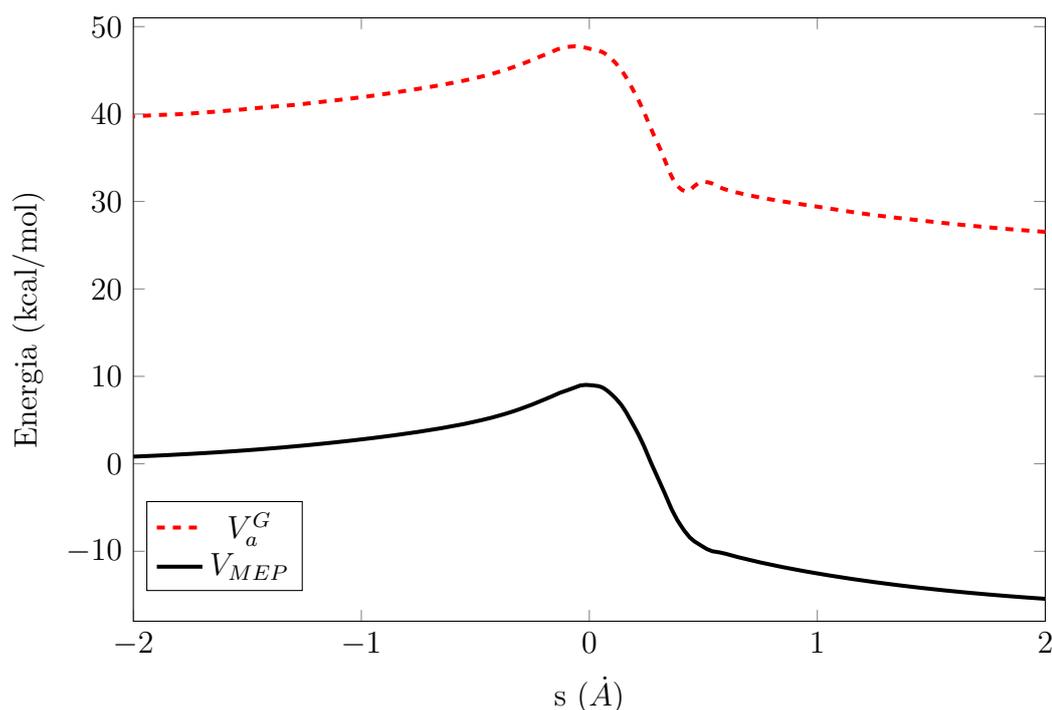


FIGURA 5.6 – Superfície de energia potencial clássica (V_{MEP}) e potencial adiabático vibracional do estado fundamental (V_a^G) da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{CH}_4$ como função da coordenada de reação s com a metodologia de dois níveis.

A existência de um pequeno vale na superfície de potencial adiabático corresponde a uma maior variação das frequências normais dos modos reativos (correspondendo à quebra de ligação e à formação de ligação) perto do ponto de sela (CARVALHO; ROBERTO-NETO, 2018; CORCHADO *et al.*, 2000).

5.2.3 Constantes de Velocidade

Todos os resultados cinéticos experimentais da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$ foram obtidos relativamente a sua reação de recombinação do radical metil (ARTHUR *et al.*, 1989):



na qual o tratamento, em estado estacionário de (R2a) e (R3) leva a seguinte expressão entre as constantes de velocidade

$$\frac{k_{R2}}{k_{R3}^{1/2}} = \frac{R_{R2}}{R_{R3}^{1/2}[\text{SiH}_4]} \quad (5.3)$$

onde R_{R2} e R_{R3} são as constantes de reação de (R2) e (R3) e $[\text{SiH}_4]$ a concentração inicial do reagente SiH_4 . Teoricamente, não há estudos acurados da cinética da reação (R2). As constantes de velocidade em função da temperatura ($k = k(T)$) foram calculadas utilizando o VTST. Experimentalmente, Berkley et al. (BERKLEY *et al.*, 1973) obteve as constantes de velocidade dentro de um intervalo de temperaturas de 335 - 386 K mediante a seguinte equação de Arrhenius $\log(k_{R2}/k_{R3}^{1/2}) = 5,59 \pm 0,17 - [(7470 \pm 290)/2303RT]$ e a energia de ativação foi obtida através de cálculos utilizando a metodologia BEBO. Morris et al. (MORRIS; THYNNE, 1969), obteve as constantes de velocidade dentro de um intervalo de temperaturas de 322 - 476 K mediante a seguinte equação de Arrhenius $\log(k_{R2}/k_{R3}^{1/2}) = 11,82 \pm 0,09 - [(6890 \pm 160)/2303RT]$. Morris et al. (STRAUSZ *et al.*, 1969), obteve as constantes de velocidade dentro de um intervalo de temperaturas de 306 - 475 K e a energia de ativação foi obtida mediante ao método *bond-energy-bond-order* utilizando um modelo simples de *three-mass-point*

As constantes de velocidade foram calculadas em um intervalo de temperaturas de 200 a 2000 K, fornecidas na TABELA A.1 (ver apêndice APÊNDICE A) e plotadas em um gráfico de Arrhenius com escala logarítmica como ilustra a FIGURA 5.7. Para a correção do efeito de tunelamento da superfície obtida da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$ foi empregado o método aproximativo de tunelamento multidimensional otimizadas micro canônicas (μOMT) (LIU *et al.*, 1993).

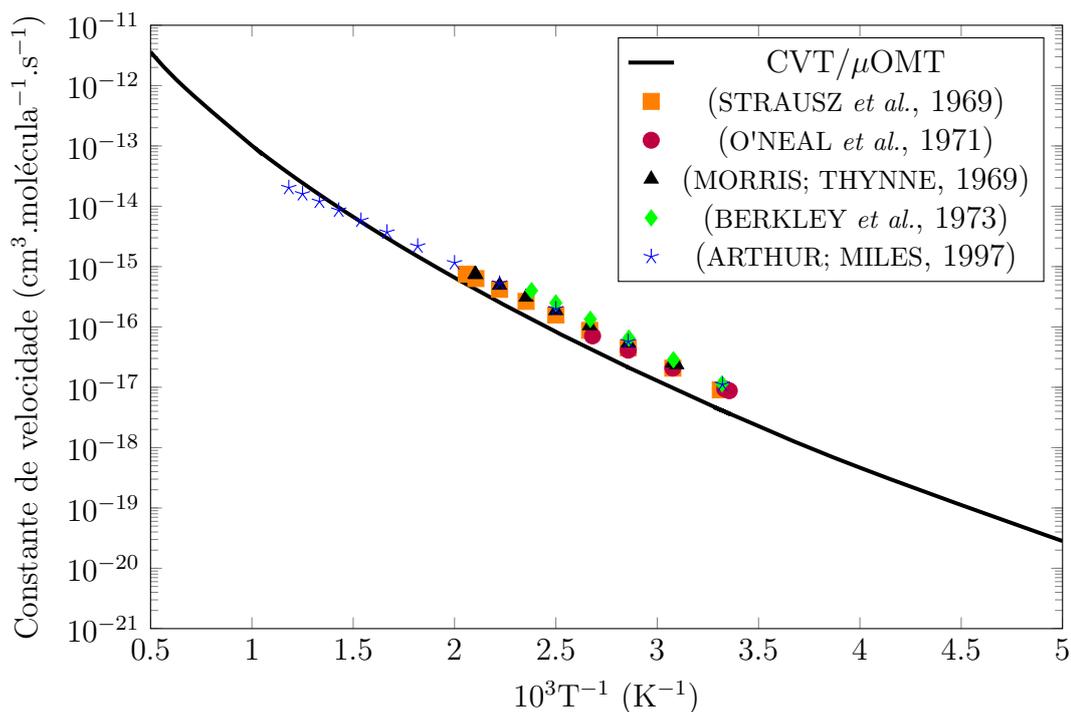


FIGURA 5.7 – Gráfico de Arrhenius, como função de $10^3 T^{-1}$, dos valores teóricos - linha sólida e linhas tracejadas - e experimentais - formatos geométricos - das constantes de velocidade da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{CH}_4$ em um intervalo de temperatura de 200 - 2000 K.

Uma possível justificativa para as diferenças obtidas entre as constantes de velocidade obtidas com o método CVT/ μ OMT e os valores experimentais se deve, ou ao fato das constantes de velocidades experimentais serem obtidas mediante medições relativas e não diretas.

Uma equação de Arrhenius modificada de quatro parâmetros proposta por Truhlar (ZHENG; TRUHLAR, 2010) foi ajustada, dentro de um intervalo de temperatura que varia de 200 - 1600 K, com os resultados dos cálculos teóricos CVT/ μ OMT desse trabalho. A equação ajustada é dada por:

$$k(T) = A \left(\frac{T}{300} \right)^n \exp \left[-\frac{E(T + T_0)}{R(T^2 + T_0^2)} \right] \quad (5.4)$$

onde A é o fator pré exponencial, E (kcal/mol) é a energia, T_0 (K) é a temperatura em Kelvin e R é a constante dos gases reais, sendo $1.987 \times 10^{-3} \text{kcal.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, e $\{A, n, E, T_0\}$ são parâmetros ajustados. Os resultados dos parâmetros estão na TABELA 5.5

Parâmetros	Reação	
	(R1)	(R2)
A(s ⁻¹)	1,623 × 10 ⁻¹⁶	1,957 × 10 ⁻²¹
n	1,999	2,985
E(kcal.mol ⁻¹)	2,203	4,758
T ₀ (K)	243,940	282,176
Erro relativo	0,0028	0,0012

TABELA 5.5 – Parêmtros ajustados da Equação de Arrhenius modificada de quatro parâmetros para as reações SiH₄ + H e SiH₄ + CH₃.

5.2.4 Efeito Cinético Isotópico

Para a reação de abstração (R2) foram calculados o KIEs das reações representadas pelas equações (R2a) - (R2c). As constantes de velocidades da reação (R2) fornecem um KIEs normal, convergindo para a unidade em altas temperaturas como ilustra a FIGURA 5.8 e os resultados da TABELA A.2, apêndice APÊNDICE A.

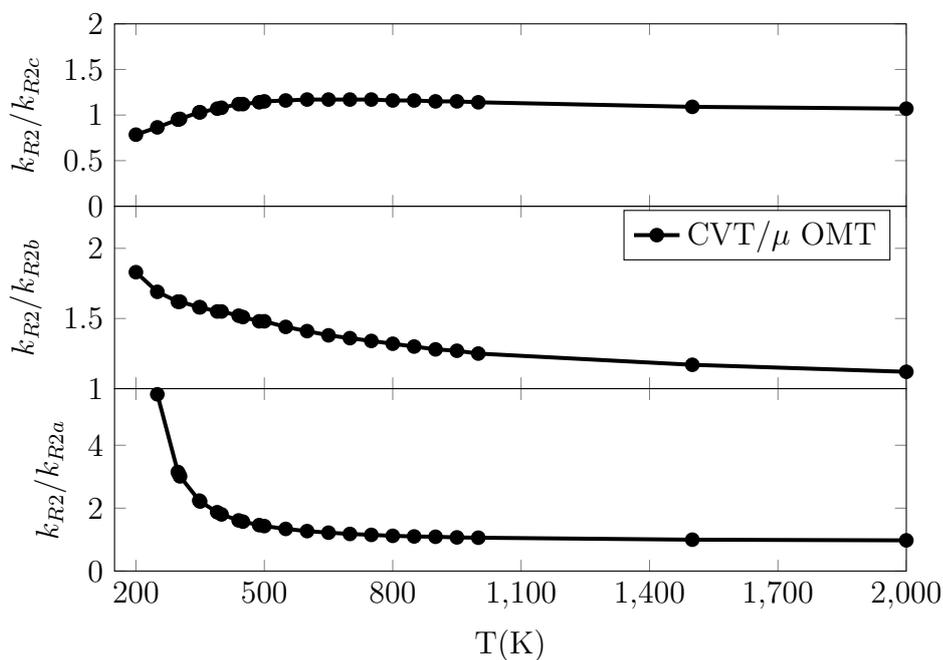


FIGURA 5.8 – Efeito Cinético Isotópico da reação SiH₄ + CH₃.

6 Conclusão

Neste trabalho foram empregados métodos DFT e CCSD(T) com vários conjuntos de base com a finalidade de calcular as energias eletrônicas, geometrias de equilíbrio e frequências vibracionais dos estados estacionários das seguintes reações $\text{SiH}_4 + \text{H}$ e $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$. Cálculos de extrapolação $\text{CCS(T)}/\text{CBS}_{Q-5}$ foram utilizados para refinar os valores das barreiras de energia e energia de reação dos sistemas.

Para a reação (R1) obtemos os melhores valores das barreiras de energia e energia de reação com o cálculo de extrapolação $\text{CCS(T)}/\text{CBS}_{Q-5}$. Os valores são iguais a 4,4 e $-13,1$ kcal/mol, que comparado com os valores experimentais obtidos por Goumri et al. (Goumri *et al.*, 1993) equivalentes a $4,1 \pm 0,7$ e $-12,9 \pm 0,6$ kcal/mol e teóricos obtidos por Espinosa et al. (Espinosa-García *et al.*, 1998) equivalentes a 4,4 kcal/mol e $-13,0$ kcal/mol encontram-se em excelente concordância.

A superfície de energia mínima calculada pelo método de dois níveis utilizou o cálculo de DFT $\omega\text{B97X-D}/\text{aug-cc-pVTZ}$ no nível-baixo e cálculos de $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVTZ}$ e $\text{CCS(T)}/\text{CBS}_{Q-5}$ no nível-alto obtendo uma superfície de energia suave e semelhante ao obtida por Espinosa-García et al. (Espinosa-García *et al.*, 1998) e por Wang et al. (Wang *et al.*, 2007) empregando o método Quantum Instanton.

As constantes de velocidade foram calculadas utilizando a Teoria do Estado de Transição Variacional (CVT) com as correções de tunelamento μOMT . Os resultados obtidos com o cálculo $\text{CVT}/\mu\text{OMT}$ convergiram com os valores teóricos e experimentais (CAO *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2007; Espinosa-García *et al.*, 1998; Peukert *et al.*, 2017; Goumri *et al.*, 1993; Arthur; Miles, 1997) dentro do intervalo de temperatura de 200 - 1600 K.

Os efeitos cinéticos isotópicos são maiores que 1 em baixas temperaturas e convergem a 1 em altas temperaturas. Os resultados obtidos do KIEs concordam com os valores experimentais e é muito semelhante ao obtido por (CAO *et al.*, 2011). Devido a inúmeros trabalhos teóricos e experimentais prévios da reação (R1) a reação foi utilizada para a validação da metodologia empregada nesse trabalho.

Para a reação (R2) foi utilizada a mesma metodologia validada na reação (R1) para obter os cálculos de estrutura eletrônica, constantes de velocidade e os efeitos cinéticos isotópicos. Os valores das barreiras de energia e energia de reação com o cálculo de extra-

polação CCS(T)/CBS_{Q-5} são iguais a 9,2 e -15,8 kcal/mol respectivamente diferindo de 2,0 kcal/mol da barreira e 0.4 kcal/mol da energia de ativação obtido teoricamente por (DROZDOVA *et al.*, 2006) com o cálculo B3LYP/6-31++G**. A diferença de 2,0 kcal/mol na barreira de energia é justificada pelo nível de cálculo utilizado ao otimizar o estado de transição.

Não existem valores prévios de cálculos teóricos das constantes de velocidade para a reação (R2), sendo os cálculos CVT/ μ OMT, desse trabalho, pioneiro. Em relação aos valores experimentais, a pequena diferença encontrada está na maneira que os dados foram obtidos, por uma medição indireta. Os efeitos cinéticos isotópicos são maiores que 1 em baixas temperaturas e convergem a 1 em altas.

Acreditamos que os resultados obtidos, tanto da termoquímica como das constantes de velocidades, calculados com métodos de estrutura eletrônica altamente correlacionados, e com o método da teoria de transição variacional com efeitos de tunelamento, formam um conjunto de novos dados importantes para contribuir com os processos de decomposição química de vapor, onde as reações (R1), assim como para o entendimento da reatividade das ligações Si-H com radicais alquilas, onde a reação (R2) é essencial. Assim, todos os novos conjuntos de dados aqui apresentados devam auxiliar futuros trabalhos experimentais de ambas as reações.

Referências

ADVANCES in Quantum Methods and Applications in Chemistry, Physics, and Biology. *In: .* Springer International Publishing, 2013. ISBN 9783319015293. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-01529-3>.

ARTHUR, N. L.; MILES, L. A. Arrhenius parameters for the reaction of H atoms with SiH₄. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 93, n. 24, p. 4259–4264, 1997. Available at: <https://doi.org/10.1039/a705066f>.

ARTHUR, N. L.; POTZINGER, P.; REIMANN, B.; STEENBERGEN, H. P. Reaction of h atoms with some silanes and disilanes. rate constants and arrhenius parameters. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 85, n. 9, p. 1447, 1989. ISSN 0300-9238. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/F29898501447>.

BARTH, U. von; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. **Journal of Physics C Solid State Physics**, v. 5, p. 1629, 01 1972.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, American Physical Society (APS), v. 38, n. 6, p. 3098–3100, set. 1988. ISSN 0556-2791. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. i. the effect of the exchange-only gradient correction. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 96, n. 3, p. 2155–2160, fev. 1992. ISSN 1089-7690. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.462066>.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. ii. the effect of the perdew–wang generalized-gradient correlation correction. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 97, n. 12, p. 9173–9177, dez. 1992. ISSN 1089-7690. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.463343>.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, abr. 1993. ISSN 1089-7690. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>.

BERKLEY, R. E.; SAFARIK, I.; STRAUSZ, O. P.; GUNNING, H. E. Arrhenius parameters for the reactions of higher alkyl radical with silanes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 14, p. 1741–1747, 1973.

- BOYD, D. R. J. Infrared spectrum of trideuterosilane and the structure of the silane molecule. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 23, n. 5, p. 922–926, maio 1955. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.1742148>.
- CAO, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, C.; BIAN, W.; GUO, Y. Kinetic study on the H + SiH₄ abstraction reaction using an *ab initio* potential energy surface. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 134, n. 2, jan. 2011. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.3521477>.
- CARVALHO, E. F. V. de; ROBERTO-NETO, O. Effects of multidimensional tunneling in the kinetics of hydrogen abstraction reactions of O(3p) with CH₃OCHO. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley, v. 39, n. 20, p. 1424–1432, abr. 2018. ISSN 1096-987X. Available at: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.25211>.
- CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 10, n. 44, p. 6615, 2008. ISSN 1463-9084. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/b810189b>.
- CORCHADO, J. C.; TRUHLAR, D. G.; ESPINOSA-GARCÍA, J. Potential energy surface, thermal, and state-selected rate coefficients, and kinetic isotope effects for Cl + CH₄ → HCl + CH₃. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 112, n. 21, p. 9375–9389, jun. 2000. ISSN 1089-7690. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.481602>.
- DROZDOVA, T. I.; DENISOV, E. T.; SHESTAKOV, A. F.; EMELS'YANOVA, N. S. Geometry of the transition state of radical abstraction reactions involving Si–H, Ge–H, and Sn–H bonds. **Kinetics and Catalysis**, v. 47, n. 1, p. 106–120, 2006.
- DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.
- DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. **J. Chem. Phys.**, v. 90, p. 1007–1023, 1989.
- ECKART, C. The penetration of a potential barrier by electrons. **Physical Review**, American Physical Society (APS), v. 35, n. 11, p. 1303–1309, jun. 1930. ISSN 0031-899X. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.35.1303>.
- ESPINOSA-GARCÍA, J.; SANSÓN, J.; CORCHADO, J. C. The SiH₄ + H → SiH₃ + H₂ reaction: Potential energy surface, rate constants, and kinetic isotope effects. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 109, n. 2, p. 466–473, jul. 1998. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.476581>.
- FERNANDEZ-RAMOS, A.; TRUHLAR, D. G. Improved algorithm for corner-cutting tunneling calculations. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 114, n. 4, p. 1491–1496, jan. 2001. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.1329893>.
- FONTIJN, A. Introduction and overview. *In*: _____. **Gas Phase Metal Reactions**. Elsevier, 1992. p. 1–13. ISBN 9780444890702. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-89070-2.50004-9>.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09 Revision A.2**. 2009.

GESTIS-STOFFDATENBANK — gestis.dguv.de.

<https://gestis.dguv.de/data?name=500073&lang=en>. [Accessed 26-Apr-2023].

GOUMRI, A.; YUAN, W.-J.; DING, L.; SHI, Y.; MARSHALL, P. Experimental and theoretical studies of the reaction of atomic hydrogen with silane. **Chemical Physics**, Elsevier BV, v. 177, n. 1, p. 233–241, nov. 1993. Available at: [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(93\)80192-c](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)80192-c).

GRAMPP, G.; WICZ, A. K.; JAENICKE, W. Homogeneous and heterogeneous electron transfer rates of the tetrathiafulvalene-system. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, Wiley, v. 94, n. 1, p. 93–93, jan. 1990. Available at: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19900940121>.

GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. **Introduction to quantum mechanics**. Third edition. Cambridge ; New York, NY: Cambridge University Press, 2018. ISBN 978-1-107-18963-8.

GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, set. 2006. ISSN 1096-987X. Available at: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20495>.

GURVICH, L. V.; VEYTS, I. V.; ALCOCK, C. B. **Thermodynamic Properties of Individual Substances**. Begell House Inc., 1994. Available at: <https://doi.org/10.1615/0-8493-9926-2.0>.

GUTLE, C.; SAVIN, A.; KRIEGER, J. B. Correlation energy contributions from low-lying states to density functionals in the kli approximation. *In*: _____. **Progress in Theoretical Chemistry and Physics**. Springer Netherlands, 2001. p. 25–44. ISBN 9780306469510. Available at: http://dx.doi.org/10.1007/0-306-46951-0_3.

HALKIER, A.; HELGAKER, T.; JØRGENSEN, P.; KLOPPER, W.; KOCH, H.; OLSEN, J.; WILSON, A. K. Basis-set convergence in correlated calculations on ne, n2, and h2o. **Chemical Physics Letters**, Elsevier BV, v. 286, n. 3-4, p. 243–252, abr. 1998. Available at: [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(98\)00111-0](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00111-0).

- HIROTA, E. Anharmonic potential function and equilibrium structure of methane. **Journal of Molecular Spectroscopy**, Elsevier BV, v. 77, n. 2, p. 213–221, ago. 1979. ISSN 0022-2852. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(79\)90103-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(79)90103-6).
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, American Physical Society (APS), v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964. ISSN 0031-899X. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- HUBER, K. P.; HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure**. Springer US, 1979. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2>.
- INC., M. I. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/silanes-market>.
- KENDALL, R. A.; DUNNING, T. H.; HARRISON, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. **J. Chem. Phys.**, v. 96, p. 6796–6806, 1992.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Wiley, 2001. ISBN 9783527600045. Available at: <http://dx.doi.org/10.1002/3527600043>.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, American Physical Society (APS), v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965. ISSN 0031-899X. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 37, n. 2, p. 785–789, jan. 1988. ISSN 0163-1829. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.37.785>.
- LEE, T. J.; TAYLOR, P. R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley, v. 36, n. S23, p. 199–207, jun. 2009. Available at: <https://doi.org/10.1002/qua.560360824>.
- LIU, Y. P.; LYNCH, G. C.; TRUONG, T. N.; LU, D. H.; TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Molecular modeling of the kinetic isotope effect for the [1, 5]-sigmatropic rearrangement of cis-1, 3-pentadiene. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 115, n. 6, p. 2408–2415, mar. 1993. Available at: <https://doi.org/10.1021/ja00059a041>.
- MCQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics**. New York: Harper Collins, 1976. (Harper's chemistry series).
- MELISSAS, V. S.; TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Optimized calculations of reaction paths and reaction-path functions for chemical reactions. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 96, n. 8, p. 5758–5772, abr. 1992. ISSN 1089-7690. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.462674>.
- MIHELICIC, D.; SCHUBERT, V.; SCHINDLER, R. N.; POTZINGER, P. Rate constants for the reaction of hydrogen and deuterium atoms with silane. **The Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 81, n. 16, p. 1543–1545, ago. 1977. ISSN 1541-5740. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/j100531a003>.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2007.

MORRIS, E. R.; THYNNE, J. C. J. Hydrogen atom abstraction from silane, trimethylsilane, and tetramethylsilane by methyl radicals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 73, n. 10, p. 3294–3298, 1969.

O'NEAL, H. E.; PAVLOU, S.; LUBIN, T.; RING, M. A.; BATT, L. Primary and secondary rate processes in the acetone-silane photochemical system. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 75, n. 26, p. 3945–3949, 1971.

PEUKERT, S.; HERZLER, J.; FIKRI, M.; SCHULZ, C. High-temperature rate constants for H + tetramethylsilane and H + silane and implications about structure-activity relationships for silanes. **International Journal of Chemical Kinetics**, Wiley, v. 50, n. 1, p. 57–72, nov. 2017. Available at: <https://doi.org/10.1002/kin.21140>.

RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. **Chemical Physics Letters**, Elsevier BV, v. 157, n. 6, p. 479–483, maio 1989. ISSN 0009-2614. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(89\)87395-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(89)87395-6).

RUSCIC, B.; BOGGS, J. E.; BURCAT, A.; CSÁSZÁR, A. G.; DEMAISON, J.; JANOSCHEK, R.; MARTIN, J. M. L.; MORTON, M. L.; ROSSI, M. J.; STANTON, J. F.; SZALAY, P. G.; WESTMORELAND, P. R.; ZABEL, F.; BÉRCES, T. Iupac critical evaluation of thermochemical properties of selected radicals. part i. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, AIP Publishing, v. 34, n. 2, p. 573–656, maio 2005. ISSN 1529-7845. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1724828>.

SEETULA, J. A.; FENG, Y.; GUTMAN, D.; SEAKINS, P. W.; PILLING, M. J. Kinetic and thermochemical study of the $\text{SiH}_3 + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{SiH}_4 + \text{Br}$ and $\text{SiH}_3 + \text{HI} \rightleftharpoons \text{SiH}_4 + \text{I}$ equilibria. **The Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 95, n. 4, p. 1658–1664, fev. 1991. Available at: <https://doi.org/10.1021/j100157a030>.

SIMONE, D.; BRUNO, C.; HIDDING, B. Silanes as fuels for scramjets and their applications. **Journal of Propulsion and Power**, v. 22, n. 5, p. 1006–1012, 2006.

SKODJE, R. T.; TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. A general small-curvature approximation for transition-state-theory transmission coefficients. **The Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 85, n. 21, p. 3019–3023, out. 1981. Available at: <https://doi.org/10.1021/j150621a001>.

SKODJE, R. T.; TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Vibrationally adiabatic models for reactive tunneling. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 77, n. 12, p. 5955–5976, dez. 1982. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.443866>.

SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General performance of density functionals. **The Journal of Physical Chemistry A**, American Chemical Society (ACS), v. 111, n. 42, p. 10439–10452, ago. 2007. ISSN 1520-5215. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0734474>.

STRAUSZ, O. P.; JAKUBOWSKI, E.; SANDHU, H. S.; GUNNING, H. E. Arrhenius parameters for the abstraction reactions of methyl radicals with silanes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 51, n. 2, p. 552–560, 1969.

TAO, J.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. **Physical Review Letters**, American Physical Society (APS), v. 91, n. 14, set. 2003. ISSN 1079-7114. Available at: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>.

THEORETICAL Chemistry Accounts. *In*: . Springer Berlin Heidelberg, 2001. ISBN 9783662104217. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-10421-7>.

TIRADO-RIVES, J.; JORGENSEN, W. L. Performance of b3lyp density functional methods for a large set of organic molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 2, p. 297–306, jan. 2008. ISSN 1549-9626. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/ct700248k>.

TRUHLAR, D. G. **Potential Energy Surfaces**. Elsevier, 2003. 9–17 p. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00606-2>.

TRUONG, T. N.; LU, D.-h.; LYNCH, G. C.; LIU, Y.-P.; MELISSAS, V. S.; STEWART, J. J.; STECKLER, R.; GARRETT, B. C.; ISAACSON, A. D.; GONZALEZ-LAFONT, A.; RAI, S. N.; HANCOCK, G. C.; JOSEPH, T.; TRUHLAR, D. G. Morate: a program for direct dynamics calculations of chemical reaction rates by semiempirical molecular orbital theory. **Computer Physics Communications**, Elsevier BV, v. 75, n. 1–2, p. 143–159, abr. 1993. ISSN 0010-4655. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/0010-4655\(93\)90172-9](http://dx.doi.org/10.1016/0010-4655(93)90172-9).

TUCKER, S. C.; TRUHLAR, D. G. **Dynamical Formulation of Transition State Theory: Variational Transition States and Semiclassical Tunneling**. Springer Netherlands, 1989. 291–346 p. ISBN 9789400923133. Available at: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-2313-3_11.

VOORHIS, T. V.; SCUSERIA, G. E. A novel form for the exchange-correlation energy functional. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 109, n. 2, p. 400–410, jul. 1998. ISSN 1089-7690. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.476577>.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, Canadian Science Publishing, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, ago. 1980. ISSN 1208-6045. Available at: <http://dx.doi.org/10.1139/p80-159>.

WANG, W.; FENG, S.; ZHAO, Y. Quantum instanton evaluation of the thermal rate constants and kinetic isotope effects for $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ reaction in full cartesian space. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 126, n. 11, mar. 2007. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.2714510>.

WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. the atoms aluminum through argon. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1358–1371, 1993.

WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iii. the atoms aluminum through argon. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 1358–1371, 1993.

WU, S. Y.; RAGHUNATH, P.; WU, J. S.; LIN, M. C. Ab initio chemical kinetic study for reactions of h atom with SiH₄ and Si₂H₆: Comparison of theory and experiment. **The Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 114, n. 1, p. 633–639, nov. 2010. Available at: <https://doi.org/10.1021/jp908222g>.

YAMADA, C.; HIROTA, E. Detection of the silyl radical SiH₃ by infrared diode-laser spectroscopy. **Physical Review Letters**, American Physical Society (APS), v. 56, n. 9, p. 923–925, mar. 1986. Available at: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.56.923>.

YAMADA, C.; HIROTA, E.; KAWAGUCHI, K. Diode laser study of the ν_2 band of the methyl radical. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 75, n. 11, p. 5256–5264, dez. 1981. ISSN 1089-7690. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.441991>.

ZACHARIAH, M. R.; TSANG, W. Theoretical calculation of thermochemistry, energetics, and kinetics of high-temperature SixHyOz reactions. **The Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 99, n. 15, p. 5308–5318, abr. 1995. Available at: <https://doi.org/10.1021/j100015a012>.

ZHENG, J.; TRUHLAR, D. G. Kinetics of hydrogen-transfer isomerizations of butoxyl radicals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 12, n. 28, p. 7782, 2010. Available at: <https://doi.org/10.1039/b927504e>.

ČížEK, J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 45, n. 11, p. 4256–4266, dez. 1966. ISSN 1089-7690. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1727484>.

Apêndice A - Dados da Cinética

A.1 SiH₄ + CH₃

A.1.1 Constantes de Velocidades Globais

TABELA A.1 – Constantes de velocidade globais (em cm⁻¹molécula⁻¹s⁻¹) da reação SiH₄ + CH₃ para diversas temperaturas (potência de 10 entre parênteses).

T(K)	CVT/ μ OMT	Exp. ^a	Exp. ^b	Exp. ^c	Exp. ^d	Exp. ^e
200	2,83(-20)
250	4,65(-19)
300	3,96(-18)	9,04(-18)
350	2,14(-17)	5,43(-17)	4,49(-17)	4,11(-17)	6,53(-17)	5,69(-17)
400	8,32(-17)	1,87(-16)	1,58(-16)	...	2,05(-16)	1,99(-16)
450	2,56(-16)	4,92(-16)	4,19(-16)	5,28(-16)
500	6,58(-16)	1,15(-15)
600	2,98(-15)	3,71(-15)
700	9,56(-15)	8,56(-15)
800	2,44(-14)	1,60(-14)
900	5,27(-14)
1000	1,01(-13)
1500	9,40(-13)
2000	3,64(-12)

^a (MORRIS; THYNNE, 1969)

^b (STRAUSZ *et al.*, 1969)

^c (O'NEAL *et al.*, 1971)

^d (BERKLEY *et al.*, 1973)

^e (ARTHUR; MILES, 1997)

A.1.2 Efeito Cinético IsotópicoTABELA A.2 – Efeito cinético isotópico da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$ para diversas temperaturas.

T(K)	$k_{(R2)}/k_{(R2a)}$	$k_{(R2)}/k_{(R2b)}$	$k_{(R2)}/k_{(R2c)}$
200	18,4	1,83	0,78
250	5,62	1,69	0,86
300	3,09	1,62	0,95
350	2,21	1,58	1,03
400	1,80	1,55	1,08
450	1,57	1,51	1,12
500	1,43	1,48	1,15
600	1,27	1,41	1,17
700	1,18	1,36	1,17
800	1,12	1,32	1,16
900	1,09	1,28	1,15
1000	1,06	1,25	1,14
1500	0,997	1,17	1,09
2000	0,976	1,12	1,07

A.2 SiH₄ + H

A.2.1 Constantes de Velocidades Globais

TABELA A.3 – Constantes de velocidade globais (em cm⁻¹molécula⁻¹s⁻¹) da reação SiH₄ + H para diversas temperaturas (potência de 10 entre parênteses); $\epsilon \equiv \mu\text{OMT}$, $\beta \equiv \text{SCT}$ e $\gamma \equiv \text{SCSAG}$.

T(K)	CVT/ ϵ	ICVT/ β^a	QI ^b	CVT/ γ^c	Exp. ^d	Exp. ^e	Exp. ^f
200	2,1(-14)	1,59(-14)	4,82(-14)	3,07 (-14)
250	7,7(-14)	5,95(-14)	...	8,80 (-14)
298	2,0(-13)	3,38(-13)
300	2,1(-13)	1,72(-13)	2,74(-13)	2,09 (-13)	...	2,8(-13)	3,46(-13)
350	4,9(-13)	4,08(-13)	...	4,32 (-13)	...	7,2(-13)	...
369	6,4(-13)	8,20(-13)
400	9,7(-13)	8,27(-13)	9,67(-13)	7,96 (-13)	...	1,4(-12)	...
415	1,2(-12)	1,51(-12)
434	1,5(-12)	1,58(-12)
450	1,7(-12)	1,49(-12)	...	1,34 (-12)	...	2,41(-12)	...
478	2,3(-12)	2,56(-12)
500	2,8(-12)	2,47(-12)	2,37(-12)	2,11 (-12)	...	3,78(-12)	...
700	1,2(-11)	1,07(-11)	7,60(-12)	8,00 (-12)
800	2,0(-11)	1,80(-11)	1,18(-11)	2,80 (-11)
900	3,0(-11)	...	1,76(-11)
1000	4,4(-11)	4,05(-11)	2,39(-11)
1196	7,9(-11)	7,0(-11)
1200	8,0(-11)	7,44(-11)
1222	8,4(-11)	8,3(-11)
1229	8,6(-11)	5,8(-11)
1262	9,3(-11)	6,5(-11)
1400	1,3(-10)	1,20(-10)
1600	1,9(-10)	1,78(-10)

^a (CAO *et al.*, 2011)

^b (WANG *et al.*, 2007)

^c (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998)

^d (PEUKERT *et al.*, 2017)

^e (GOUMRI *et al.*, 1993)

^f (ARTHUR; MILES, 1997)

A.2.2 Efeito Cinético Isotópico

TABELA A.4 – Efeito cinético isotópico $k_{(R1)}/k_{(R1a)}$ da reação $\text{SiH}_4 + \text{H}$ para diversas temperaturas.

T(K)	CVT/ μOMT	ICVT/SCT ^a	CVT/SCT ^b	QI ^c	Exp. ^d
200	2,55	3,37	0,69	0,56	...
250	1,82	2,32	0,65
295	1,56
300	1,54	1,91	0,71	0,71	1,3 \pm 0,3
305	1,52
350	1,41	1,73	0,73
400	1,35	1,62	0,76	0,77	...
450	1,30	1,56	0,79
500	1,27	1,52	0,81	0,85	...
600	1,24	1,47	0,84	0,90	...
700	1,23	1,45	0,86	0,92	...
800	1,22	1,44	...	0,94	...
1000	0,84	1,43	0,90	0,95	...
1200	1,21	1,43
1400	1,21	1,43
1600	1,21	1,44

^a (CAO *et al.*, 2011)

^b (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998)

^c (WANG *et al.*, 2007)

^d (MIHELICIC *et al.*, 1977)

TABELA A.5 – Efeito cinético isotópico $k_{(R1)}/k_{(R1b)}$ da reação $\text{SiH}_4 + \text{H}$ para diversas temperaturas.

T(K)	CVT/ μ OMT	ICVT/SCT ^a	CVT/SCT ^b	QI ^c	Exp. ^d
200	3,40	3,48	33,60	30,10	...
250	2,82	2,89	16,63
295	2,47
300	2,44	2,51	9,81	8,57	2,4 \pm 0,2
305	2,41
350	2,18	2,25	6,72
400	2,00	2,07	5,07	4,39	...
450	1,86	1,92	4,08
500	1,75	1,80	3,46	3,11	...
600	1,59	1,65	2,72	2,41	...
700	1,49	1,55	2,32	2,15	...
800	1,42	1,48	...	1,78	...
1000	0,925	1,38	1,80	1,64	...
1200	1,29	1,32
1400	1,26	1,29
1600	1,23	1,26

^a (CAO *et al.*, 2011)^b (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998)^c (WANG *et al.*, 2007)^d (ARTHUR *et al.*, 1989)

TABELA A.6 – Efeito cinético isotópico $k_{(R1)}/k_{(R1c)}$ da reação $\text{SiH}_4 + \text{H}$ para diversas temperaturas.

T(K)	CVT/ μOMT	ICVT/SCT ^a	CVT/SCT ^b
200	7,10	10,00	10,85
250	4,54	5,83	6,42
295	3,55
300	3,48	4,21	4,54
305	3,40
350	2,92	3,40	3,57
400	2,58	2,93	2,64
450	2,35	2,61	2,39
500	2,18	2,40	2,06
600	1,95	2,11	1,85
700	1,81	1,94	...
800	1,72	1,82	1,58
1000	1,11	1,69	...
1200	1,54	1,61	...
1400	1,50	1,56	...
1600	1,48	1,53	...

^a (CAO *et al.*, 2011)^b (ESPINOSA-GARCÍA *et al.*, 1998)

Apêndice B - Equação de Schrödinger

As leis que descrevem sistemas em escala microscópica são governadas pela mecânica quântica. Uma das representações da mecânica quântica é a representação de Schrödinger descrita pela equação:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\alpha, t\rangle = \hat{H}|\alpha, t\rangle. \quad (\text{B.1})$$

Onde \hat{H} é um operador Hamiltoniano e está relacionado com a energia do sistema e $|\alpha, t\rangle$ é um ket de estado e está relacionado com as propriedades do sistema. Diferente da mecânica clássica, descrita pelas três leis de Newton, a mecânica quântica é uma teoria linear, na qual, dadas as condições de contorno apropriadas, conseguimos resolvê-la e obter qualquer informação do estado $|\alpha, t\rangle$.

B.1 A Equação de Onda de Schrödinger

A equação de onda de Schrödinger, muito utilizada em química quântica, é obtida escrevendo a eq.(B.1) na representação de posição \vec{X} com o Hamiltoniano \hat{H} dado por:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \hat{V}(\vec{X}), \quad (\text{B.2})$$

onde \hat{P} o operador de momento linear e $\hat{V}(\vec{X})$ o operador de energia potencial são dados respectivamente por:

$$\hat{P} = -i\hbar\nabla^2, \quad (\text{B.3})$$

$$\hat{V}(\vec{X}) = V(\vec{X}), \quad (\text{B.4})$$

substituindo as equações eq.(B.2) - eq.(B.4) e aplicando o bra $\langle \vec{X}' |$ na eq.(B.1) obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \vec{X}' | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \alpha, t \rangle &= \langle \vec{X}' | \frac{\hat{P}^2}{2m} | \alpha, t \rangle + \langle \vec{X}' | \hat{V}(\vec{X}) | \alpha, t \rangle \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{X}' | \alpha, t \rangle &= - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \langle \vec{X}' | \alpha, t \rangle + V(\vec{X}) \langle \vec{X}' | \alpha, t \rangle \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{X}' | \alpha, t \rangle &= \hat{H} \langle \vec{X}' | \alpha, t \rangle. \end{aligned}$$

Sendo $\Psi(\vec{X}, t) \equiv \langle \vec{X}' | \alpha, t \rangle$ a autofunção ou função de onda, obtem-se a equação de onda de Schrödinger dependente do tempo dada por:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{X}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{X}, t). \quad (\text{B.5})$$

B.1.1 Equação de Onda de Schrödinger Independente do Tempo

A equação de onda de Schrödinger independente do tempo, ou muitas vezes chamada de equação Schrödinger, é uma equação de autovalores que descreve estados estacionários de um sistema quântico. Dado um conjunto de autofunções de onda $\{\Psi_j(\vec{X}, t), j = 1, \dots, n\}$, tem-se que:

$$\Psi_j(\vec{X}, t) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar) \Psi_j(\vec{X}). \quad (\text{B.6})$$

Se $\Psi_j(\vec{X}, t = 0) = \Psi_j(\vec{X})$ for autofunção do operador Hamiltoniano \hat{H} com autovalor E_j , então podemos escrever

$$\exp(-i\hat{H}t/\hbar) \Psi_j(\vec{X}) = \exp(-iE_jt/\hbar) \Psi_j(\vec{X}). \quad (\text{B.7})$$

Tomando o conjunto de autofunções $\{\Psi_j(\vec{X}, t), j = 1, \dots, n\}$ com $\{\Psi_j(\vec{X}), j = 1, \dots, n\}$ sendo autofunções do operador Hamiltoniano \hat{H} dada pela equação eq.(B.2), com autovalores $\{E_j, j = 1, \dots, n\}$ e substituindo na equação eq.(B.5) obtemos:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_j(\vec{X}, t) &= - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_j(\vec{X}, t) + V(\vec{X}) \Psi_j(\vec{X}, t) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \exp(-i\hat{H}t/\hbar) \Psi_j(\vec{X}) &= - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \exp(-i\hat{H}t/\hbar) \Psi_j(\vec{X}) + V(\vec{X}) \exp(-i\hat{H}t/\hbar) \Psi_j(\vec{X}) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \exp(-iE_jt/\hbar) \Psi_j(\vec{X}) &= - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \exp(-iE_jt/\hbar) \Psi_j(\vec{X}) + V(\vec{X}) \exp(-iE_jt/\hbar) \Psi_j(\vec{X}) \\ E_j \Psi_j(\vec{X}) &= - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_j(\vec{X}) + V(\vec{X}) \Psi_j(\vec{X}) \\ E_j \Psi_j(\vec{X}) &= \left[- \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{X}) \right] \Psi_j(\vec{X}) \\ E_j \Psi_j(\vec{X}) &= \hat{H} \Psi_j(\vec{X}) \\ \hat{H} \Psi_j(\vec{X}) &= E_j \Psi_j(\vec{X}). \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

A eq.(B.8) é conhecida como Equação de onda de Schrödinger independente do tempo.

B.1.2 Função de Onda

A função de onda $\Psi_j(\vec{X})$ obtida ao resolver a equação eq.(B.8) descreve qualquer propriedade estacionária do sistema, entretanto, não é um observável físico. Entretanto, podemos associar uma interpretação física para o módulo ao quadrado da função de onda, ou seja

$$|\Psi_j(\vec{X})|^2 d^3\vec{X} \quad (\text{B.9})$$

representando a probabilidade de encontrar a partícula em um elemento de volume $d^3\vec{X}$. Na mecânica quântica, corriqueiramente trabalhamos com bases de operadores. Seja um conjunto base de autofunções $\{\Psi_j(\vec{X}), j = 1, \dots, n\}$ do operador Hamiltoniano, então, dados duas autofunções $\Psi_j(\vec{X})$ e $\Psi_i(\vec{X})$ implica que:

$$\int \Psi_j^*(\vec{X})\Psi_i(\vec{X})d\vec{X} = \delta_{i,j}. \quad (\text{B.10})$$

Conhecida como relação de completeza. Dado um conjunto completo $\{\int \Psi_j^*(\vec{X})\}$ de um determinado operador, é sempre possível expandir qualquer função como sendo uma combinação linear desse conjunto:

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i(\vec{X}) \quad (\text{B.11})$$

Conhecido como princípio da superposição.

B.2 Unidades Atômicas

Um dos campos de interesse da química quântica e física atômica e molecular é a investigação de propriedades de sistemas constituído por N elétrons e M núcleos interagindo entre si

As unidades atômicas, frequentemente utilizadas na solução de átomos e moléculas, surgem naturalmente ao resolver a equação de onda independente do tempo de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Considerando o átomo de hidrogênio constituído por um elétron e um nêutron temos que o Hamiltoniano do sistema será dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (\text{B.12})$$

e a equação independente do tempo será:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (\text{B.13})$$

realizando a seguinte mudança de variável na equação eq.(B.13),

$$r = \lambda r', \quad (\text{B.14})$$

obtemos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda r'} \right] \Psi(\vec{r}') = E\Psi(\vec{r}'). \quad (\text{B.15})$$

Fatorando as constantes do operador ∇'^2 e de $1/r'$ escolhendo λ de tal modo que:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda} = E_a, \quad (\text{B.16})$$

onde E_a é a unidade de energia atômica denominada Hartree, obtemos:

$$E_a \left[-\nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \Psi(\vec{r}') = E\Psi(\vec{r}').$$

Fazendo $E' = E/E_a$, obtemos a equação de Schrödinger em unidades atômicas dada por:

$$\left[-\nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \Psi(\vec{r}') = E'\Psi(\vec{r}'). \quad (\text{B.17})$$

B.3 Equação Molecular de Schrödinger

Seja uma molécula constituída por N elétrons e M núcleos, a equação que descreve o comportamento deste sistema é a equação de Schrödinger dada por:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\chi_i, \xi_I; t) = \hat{H} \Psi(\chi_i, \xi_I; t), \quad (\text{B.18})$$

com $\{ \chi_i, i = 1, 2, \dots, N \}$ e $\{ \xi_I, I = 1, 2, \dots, M \}$ sendo todas as variáveis necessárias para descrever os elétrons e os núcleos respectivamente.

Um vez obtida a função de onda Ψ ao resolver a equação eq.(B.18) obtemos dela todas as propriedades físicas e químicas da molécula. Entretanto, a obtenção de Ψ estará sujeita as limitações do operador Hamiltoniano e das aproximações realizadas para resolver a equação eq.(B.18)

B.4 Spin e Partículas Idênticas

Partículas elementares de mesma espécie, por exemplo elétrons, são indistinguíveis e possuem um momento angular intrínseco de spin.

B.4.1 Spin Eletrônico

O elétron é uma partícula pontual sem estrutura que possui momento angular de spin. Para caracterizá-lo, além da função de onda espacial $\phi(\vec{r})$, denominada orbital, que descreve todas as suas propriedades eletrônicas, é necessário acrescentar uma função que descreva o seu momento de spin.

Seja σ uma variável de spin e $\eta(\sigma)$ a função que descreve o estado de spin, temos que a função de onda que descreverá um único elétron será dada por:

$$\psi(\chi) = \phi(\vec{r})\eta(\sigma), \quad (\text{B.19})$$

com $\Psi(\chi)$ denominado de spin - orbital e $\eta(\sigma)$ é a solução da seguinte equação de autovalor:

$$\hat{s}_z\eta(\sigma) = \zeta\eta(\sigma), \quad (\text{B.20})$$

com \hat{s}_z sendo o operador associado a uma das três componentes \hat{s}_x , \hat{s}_y e \hat{s}_z do momento angular de spin.

Para o caso do elétron, a equação eq.(B.20) possui apenas duas soluções, em unidades atômicas, a saber:

$$\hat{s}_z\alpha = \frac{1}{2}\alpha, \quad \hat{s}_z\beta = -\frac{1}{2}\beta, \quad (\text{B.21})$$

onde α e β são denominados "*spin-up*" e "*spin-down*" respectivamente. O conjunto $\{\alpha, \beta\}$ constitui um conjunto base na representação de spin, e as condições de normalização e ortogonalização são dadas por:

$$\int \alpha^* \alpha d\sigma = \int \beta^* \beta d\sigma = 1 \quad (\text{B.22})$$

e

$$\int \alpha^* \beta d\sigma = \int \beta^* \alpha d\sigma = 0 \quad (\text{B.23})$$

Para um único elétron temos duas possibilidades de spin - orbital a saber $\phi\alpha$ e $\phi\beta$ respectivamente.

B.4.2 Partículas Idênticas

No tratamento de sistemas com N elétrons é necessário fornecer uma descrição matemática que forneça explicitamente a indistinguibilidade das N partículas idênticas. A violação desse fornecimento pode gerar resultados incoerentes nas medidas quânticas. A indistinguibilidade dos elétrons é fornecida pela anti - simetrização da função de onda, muitas vezes conhecida como princípio de antissimetridade. Se $\Psi = \Psi(\chi_i)$ é a função de onda que descreve um sistema de N elétrons, então a anti - simetrização diz que a permutação de duas variáveis χ_i gera o seguinte resultado:

$$\Psi(\chi_1, \dots, \chi_i, \dots, \chi_j, \dots, \chi_N) = -\Psi(\chi_1, \dots, \chi_j, \dots, \chi_i, \dots, \chi_N). \quad (\text{B.24})$$

A eq.(B.24) é um princípio mais forte do Princípio de Exclusão de Pauli - no qual diz que dois elétrons não podem ocupar a mesma região com as mesmas características - garante que dois ou mais elétrons não ocuparão o mesmo estado quântico.

B.4.3 Determinante de Slater

O determinante de Slater é uma função de onda que satisfaz o princípio da antissimetridade fornecida por:

$$\Psi(\chi_1, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\chi_1) & \psi_2(\chi_1) & \dots & \psi_N(\chi_1) \\ \psi_1(\chi_2) & \psi_2(\chi_2) & \dots & \psi_N(\chi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\chi_N) & \psi_2(\chi_N) & \dots & \psi_N(\chi_N) \end{vmatrix}, \quad (\text{B.25})$$

onde $(1/\sqrt{N!})$ é a constante de normalização e $\psi_N(\chi_N)$ é o N - ésimo spin - orbital referente ao N - ésimo elétron. Muitas vezes representada de forma mais compacta por:

$$\Psi(\chi_1, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^{\epsilon_p} \hat{P} \{ \psi_1(\chi_1) \dots \psi_i(\chi_i) \dots \psi_N(\chi_N) \} \quad (\text{B.26})$$

em que o somatório é feito sobre todas as permutações possíveis de $\{1, \dots, N\}$, ϵ_p é o número de permutações necessárias para voltar a configuração inicial e \hat{P} é o operador de comutação que atua somente nas coordenadas $\{\chi_i\}$.

Apêndice C - Método Variacional

O método variacional, baseado em um teorema, permite obter um limite superior da energia do estado fundamental E_0 do sistema.

Teorema 3. *Seja \hat{H} operador Hamiltoniano, e Ψ qualquer função bem comportada que satisfaça as condições de contorno do sistema, então é verdade que*

$$\langle \hat{H} \rangle \geq E_0, \quad (\text{C.1})$$

onde

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{X},$$

é o valor esperado de \hat{H} .

Demonstração. Seja $\{\psi_l, l = 0, \dots, n\}$ um conjunto base do operador \hat{H} com autovalores $\{E_l, l = 0, \dots, n\}$, então, da completeza do conjunto, podemos escrever Ψ como uma combinação linear das respectivas autofunções ψ_l , ou seja:

$$\Psi = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \psi_j. \quad (\text{C.2})$$

Calculando o valor esperado do Hamiltoniano implica

$$\begin{aligned}
\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{X} &= \int \left(\sum_{k=0}^{\infty} a_k \psi_k \right)^* \hat{H} \sum_{j=0}^{\infty} a_j \psi_j d\vec{X} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_k^* a_j \int \psi_k^* \hat{H} \psi_j d\vec{X} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_k^* a_j \int \psi_k^* E_j \psi_j d\vec{X} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_k^* a_j E_j \int \psi_k^* \psi_j d\vec{X} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_k^* a_j E_j \delta_{k,j} \\
&= \sum_{j=0}^{\infty} |a_j|^2 E_j
\end{aligned}$$

tomando a seguinte subtração

$$\begin{aligned}
\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{X} - E_0 &= \sum_{j=0}^{\infty} |a_j|^2 E_j - E_0 \\
&= \sum_{j=0}^{\infty} |a_j|^2 (E_j - E_0)
\end{aligned} \tag{C.3}$$

onde $1 \geq |a_0|^2 \geq 0$ e E_0 é o menor dos autovalores, logo:

$$\begin{aligned}
\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{X} - E_0 &\geq 0 \\
\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{X} &\geq E_0 \\
\langle \hat{H} \rangle &\geq E_0
\end{aligned}$$

□

Onde $\langle \hat{H} \rangle$ pode ser uma função de parâmetros, denominados parâmetros variacionais, do sistema em questão.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 11 de março de 2024	3. DOCUMENTO Nº DCTA/ITA/DM-015/2024	4. Nº DE PÁGINAS 85
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Estudo teórico da estrutura eletrônica e dos efeitos cinético isotópico de reações de abstração do átomo de hidrogênio			
6. AUTOR(ES): Filipe Gustavo Kano			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Estrutura Eletrônica; Termoquímica; DFT; Cinética; KIEs; TST			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Estrutura Eletrônica; Cinética das reações; Átomos de hidrogênio; Termoquímica; Projeto para testabilidade; Físico-Química; Química			
10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional <input type="checkbox"/> Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado. Coorientador: Prof. Dr. Orlando Roberto Neto. Defesa em 15/02/2024. Publicada em 2024.			
11. RESUMO: A presente dissertação tem como objetivo estudar as propriedades eletrônicas, cinéticas e os efeitos cinéticos isotópicos de duas reações elementares na combustão do silano (SiH_4). Para alcançar esse propósito, foram empregados métodos de cálculos de estrutura eletrônica e da teoria variacional do estado de transição. Os sistemas em análise consistem em duas reações de abstração do átomo de hidrogênio (H) do silano pelos radicais hidrogênio (H) e metil (CH_3). Na fase inicial do estudo, utilizaram-se o funcional de densidade $\omega\text{B97X-D}$ e o método couple-cluster com excitações simples, duplas e contribuições perturbativas de triplas CCSD(T) para obter as geometrias, frequências vibracionais harmônicas e energias dos reagentes, produtos e estados de transição das reações $\text{SiH}_4 + \text{H}$, CH_3 . O diagnóstico T_1 foi aplicado para analisar o caráter monoconfiguracional dos sistemas. A obtenção de propriedades termoquímicas com maior acurácia foi realizada por meio de um método de extrapolação até o limite de base completa, com cálculos pontuais sobre as geometrias otimizadas utilizando o método CCSD(T) . Em seguida, foi construída a superfície de potencial (SEP) com uma metodologia de dois níveis. O caminho de reação foi calculado com a metodologia $\omega\text{B97X-D}/\text{aug-cc-pVTZ}$, enquanto as metodologias $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVTZ}$ e $\text{CCSD(T)}/\text{CBS}_{Q-5}$ foram empregadas na obtenção das frequências e alturas das barreiras de energia respectivamente. Os resultados da SEP foram utilizados nos cálculos da Teoria Variacional do Estado de Transição (TVET), respectivamente com correções de tunelamento multidimensional para obter as constantes de velocidade dependentes da temperatura e efeitos cinéticos isotópicos. As constantes de velocidade resultantes foram utilizadas na formulação de uma equação de Arrhenius modificada, visando fornecer suporte a futuras investigações experimentais. A comparação dos parâmetros estruturais, energéticos e cinéticos da reação $\text{SiH}_4 + \text{H}$ com resultados teóricos e experimentais revelou uma excelente concordância. No caso da reação $\text{SiH}_4 + \text{CH}_3$, os resultados energéticos foram comparados com um único estudo teórico encontrado na literatura exibindo grande divergência devido ao nível de cálculo utilizado, enquanto os parâmetros cinéticos foram comparados com resultados experimentais, obtendo-se boa concordância com os nossos resultados teóricos, sendo a principal contribuição desse trabalho.			
12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO			