

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO DE QUÍMICA



Dissertação de Mestrado

DINÂMICA MOLECULAR DA REAÇÃO DE ABSTRAÇÃO DE  
HIDROGÊNIO NO  $MH_4$  ( $M = C, Si, Ge, Sn$ ) POR ÁTOMOS DE H, F,  
Cl E I INDUZIDA POR PULSO DE LASER DE FEMTOSEGUNDOS

Aloísio de Jesus Santana

SÃO CRISTOVÃO – SE

JULHO DE 2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO DE QUÍMICA



Aloísio de Jesus Santana

DINÂMICA MOLECULAR DA REAÇÃO DE ABSTRAÇÃO DE  
HIDROGÊNIO NO  $MH_4$  ( $M = C, Si, Ge, Sn$ ) POR ÁTOMOS DE H, F,  
Cl E I INDUZIDA POR PULSO DE LASER DE FEMTOSEGUNDOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Viviane Costa Felicíssimo

SÃO CRISTOVÃO – SE

JULHO DE 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S232d Santana, Aloísio de Jesus  
Dinâmica molecular da reação de abstração de hidrogênio no  $MH_4$  ( $M = C, Si, Ge, Sn$ ) por átomos de H, F, Cl e I induzida por pulso de laser de femtosegundos / Aloísio de Jesus Santana ; orientadora Viviane Costa Felicíssimo. – São Cristóvão, 2012.  
74 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2012.

1. Físico-química. 2. Química quântica. 3. Dinâmica molecular.  
4. Processos químicos. I. Felicíssimo, Viviane Costa, orient. II. Título.

CDU 544.183.25

*Dedico esta dissertação aos meus pais,  
que sempre apoiam minhas decisões e  
contribuem para que meus objetivos  
sejam alcançados.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao bom Deus, por iluminar os meus caminhos.

À professora Viviane, pela dedicada orientação acadêmica, pela amizade, e principalmente pela paciência. Professora, muito obrigado por todos os conselhos.

À professora Djalma Andrade, pela sua contribuição na minha formação acadêmica.

Aos meus pais, Anísio e Josefa, a meus irmãos, Aline e Adriano.

À minha namorada Laís, por estar sempre presente me dando força e por ter suportado comigo todos os momentos difíceis.

*In memoriam*, ao meu mestre professor Kardec, por ter me ensinado que podemos alcançar qualquer objetivo, basta querer e lutar.

Aos amigos Zaqueu, Genivaldo, Josivaldo, Irlan, Alexandre, por todos os momentos de alegria e descontração os quais passamos no grande Rosa Elze.

Aos companheiros de laboratório, Nailton, Júlio, José Diogo pela amizade e ao Danylo pela força em todos os momentos.

Aos professores Nivan, Iara e Kátia, pela valiosa contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de mestrado e à FAPITEC pelo auxílio financeiro.

# SUMÁRIO

Índice de figuras.....	3
Índice de tabelas.....	7
Lista de abreviações.....	8
Resumo.....	9
Abstract.....	10
<i>Capítulo 1</i> – Introdução.....	11
<i>Capítulo 2</i> – Metodologia.....	17
2.1 – O método hartree-fock.....	17
2.2 – Teoria do funcional de densidade.....	22
2.3 – Dinâmica molecular quântica.....	24
<i>Capítulo 3</i> – Detalhe das simulações.....	26
3.1 – Aspectos computacionais.....	26
3.2 – O sistema molecular.....	27
3.3 – Parâmetros do pulso.....	29
<i>Capítulo 4</i> – Simulações de dinâmica molecular.....	31
4.1 – Dinâmicas dos sistemas $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{X}$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e $\text{I}$ ).....	32
4.1.1 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{H}$ .....	32
4.1.2 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}$ .....	33
4.1.3 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ .....	35
4.1.4 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{I}$ .....	36
4.1.5 – Comparação entre todas as dinâmicas do sistema $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{X}$ .....	37
4.2 – Dinâmicas dos sistemas $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{X}$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e $\text{I}$ ).....	40
4.2.1 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{H}$ .....	40
4.2.2 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$ ( $d_{\text{HF}} = 1,1 \text{ \AA}$ ) .....	40
4.2.3 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$ ( $d_{\text{HF}} = 2,0 \text{ \AA}$ ) .....	42

4.2.4	–	Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$ ( $d_{\text{HF}} = 4,0$ e $5,0 \text{ \AA}$ )	43
4.2.5	–	Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{Cl}$	45
4.2.6	–	Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{I}$	46
4.2.7	–	Comparação entre todas as dinâmicas do sistema $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{X}$	48
4.2.8	–	Comparação entre todas as dinâmicas do sistema $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$	50
4.3	–	Dinâmicas dos sistemas $\text{H}_3\text{Ge-H}\cdots\text{X}$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e $\text{I}$ )	52
4.3.1	–	Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Ge-H}\cdots\text{H}$	52
4.3.2	–	Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Ge-H}\cdots\text{F}$	53
4.3.3	–	Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Ge-H}\cdots\text{Cl}$	54
4.3.4	–	Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Ge-H}\cdots\text{I}$	55
4.3.5	–	Comparação entre todas as dinâmicas do sistema $\text{H}_3\text{Ge-H}\cdots\text{X}$	56
4.4	–	Dinâmicas dos sistemas $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{X}$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e $\text{I}$ )	58
4.4.1	–	Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{H}$	58
4.4.2	–	Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{F}$	59
4.4.3	–	Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{Cl}$	60
4.4.4	–	Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{I}$	61
4.4.5	–	Comparação entre todas as dinâmicas do sistema $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{X}$	62
<i>Capítulo 5 – Conclusões</i>			65
Referências Bibliográficas			67

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Fórmula estrutural da molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ).....	11
Figura 1.2: Esquema do funcionamento da espectroscopia em femtosegundos.....	14
Figura 3.1: Estrutura inicial das simulações de dinâmica para o sistema molecular $\text{H}_3\text{M}-\text{H}\cdots\text{X}$ , onde $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ e $\text{Sn}$ e $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e $\text{I}$ .....	28
Figura 3.2: Curvas de energia potencial ao longo da distância $d_{\text{HX}}$ para o sistema molecular $\text{H}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ e $\text{I}$ ).....	28
Figura 3.3: Dependência temporal do campo elétrico, $\mathbf{E}(t)$ , da radiação eletromagnética utilizados nas simulações para o sistema molecular contendo a molécula de silano.....	30
Figura 4.1: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $\text{H}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{H}$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	33
Figura 4.2: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $\text{H}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	35
Figura 4.3: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $\text{H}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	36
Figura 4.4: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $\text{H}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	37
Figura 4.5: Evolução no tempo das distâncias interatômicas no sistema molecular $\text{H}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ para $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ou $\text{I}$ . As respectivas distâncias iniciais $d_{\text{HX}}$ são indicadas ao lado direita da figura. Cada curva está associada à distância interatômica de cor similar do sistema molecular mostrado no painel (a). Os painéis do lado esquerdo e direito correspondem, respectivamente, às simulações de dinâmica molecular dos	

sistemas sem e com a interação com o pulso de laser de femtosegundos.....	39
Figura 4.6: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{H}$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	40
Figura 4.7: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$ com $d_{\text{HF}} = 1,1 \text{ \AA}$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	42
Figura 4.8: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$ com $d_{\text{HF}} = 2,0 \text{ \AA}$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	43
Figura 4.9: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$ com $d_{\text{HF}} = 4,0 \text{ \AA}$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada e com $d_{\text{HF}} = 5,0 \text{ \AA}$ (b) na ausência e (b') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	44
Figura 4.10: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{Cl}$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	46
Figura 4.11: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{I}$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	47
Figura 4.12: Energia total absorvida a partir do pulso de laser de femtosegundos pelo sistema $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{I}$ .....	48
Figura 4.13: Evolução no tempo das distâncias interatômicas no sistema molecular $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{X}$ para $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ou $\text{I}$ . As respectivas distâncias iniciais $d_{\text{HX}}$ são indicadas ao lado direita da figura. Cada curva está associada à distância interatômica de cor similar do sistema molecular mostrado no painel (a). Os painéis do lado esquerdo e direito correspondem, respectivamente, às simulações de dinâmica molecular dos sistemas sem e com a interação com o pulso de laser de femtosegundos.....	49

Figura 4.14: Evolução no tempo das distâncias interatômicas no sistema molecular $H_3Si-H\cdots F$ . As respectivas distâncias iniciais $d_{HF}$ são indicadas ao lado direita da figura. Cada curva está associada à distância interatômica de cor similar do sistema molecular mostrado no painel (a). Os painéis do lado esquerdo e direito correspondem, respectivamente, às simulações de dinâmica molecular dos sistemas sem e com a interação com o pulso de laser de femtosegundos.....	51
Figura 4.15: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $H_3Ge-H\cdots H$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	53
Figura 4.16: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $H_3Ge-H\cdots F$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	54
Figura 4.17: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $H_3Ge-H\cdots Cl$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	55
Figura 4.18: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $H_3Ge-H\cdots I$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	56
Figura 4.19: Evolução no tempo das distâncias interatômicas no sistema molecular $H_3Ge-H\cdots X$ para $X = H, F, Cl$ ou $I$ . As respectivas distâncias iniciais $d_{HX}$ são indicadas ao lado direita da figura. Cada curva está associada à distância interatômica de cor similar do sistema molecular mostrado no painel (a). Os painéis do lado esquerdo e direito correspondem, respectivamente, às simulações de dinâmica molecular dos sistemas sem e com a interação com o pulso de laser de femtosegundos.....	57
Figura 4.20: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $H_3Sn-H\cdots H$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	59

Figura 4.21: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $H_3Sn-H\cdots F$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	60
Figura 4.22: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $H_3Sn-H\cdots Cl$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	61
Figura 4.23: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular $H_3Sn-H\cdots I$ (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.....	62
Figura 4.24: Evolução no tempo das distâncias interatômicas no sistema molecular $H_3Sn-H\cdots X$ para $X = H, F, Cl$ ou $I$ . As respectivas distâncias iniciais $d_{HX}$ são indicadas ao lado direita da figura. Cada curva está associada à distância interatômica de cor similar do sistema molecular mostrado no painel (a). Os painéis do lado esquerdo e direito correspondem, respectivamente, às simulações de dinâmica molecular dos sistemas sem e com a interação com o pulso de laser de femtosegundos.....	63

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Comprimento das ligações $H_3M-H$ , com $M = C, Si, Ge$ e $Sn$ , e ângulos $\angle H-M-H$ .....	27
Tabela 3.2: Distâncias $d_{HX}$ utilizadas nos sistemas moleculares $H_3M-H\cdots X$ para iniciar as simulações de dinâmica molecular.....	29
Tabela 3.3: Parâmetros do pulso de laser utilizados nas simulações com o sistema $H_3M-H\cdots X$ ( $X = H, F, Cl$ ou $I$ ).....	30
Tabela 4.1: Energia das ligações $H-X$ , com $X = H, F, Cl$ e $I$ , e energia da ligação $C-H$ .....	32

## LISTA DE ABREVIACOES

DFT	Teoria do funcional de densidade
GGA	Aproximação da expansão generalizada em termos de gradientes
HF	Hartree-Fock
HWHM	Meia largura à meia altura
LCAO	Combinação linear do conjunto de orbitais atômicos
MD	Dinâmica Molecular
PBE	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
RHF	Hartree-Fock restrito
ROHF	Hartree-Fock restrito de camada aberta
SCF	Campo autoconsistente
SIESTA	<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations With Thousands of Atoms</i>
UHF	Hartree-Fock não restrito

## RESUMO

Neste trabalho foram realizadas simulações de dinâmica molecular quântica para as reações de abstração de hidrogênio nas moléculas de metano, silano, germano e estano por átomos de H, F, Cl, e I sendo realizadas simulações sem e com o uso do pulso de laser de femtosegundos com o objetivo de favorecer a quebra das ligações M-H ( $M = C, Si, Ge$  ou  $Sn$ ). Todas as simulações foram realizadas utilizando um esquema baseado em cálculos *ab initio* de dinâmica molecular, onde o movimento dos núcleos atômicos é descrito classicamente, enquanto os elétrons são tratados quanticamente pela Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Os resultados das simulações de dinâmica molecular das reações de abstração de hidrogênio no metano mostram que, por esta molécula ser bastante inerte, somente o átomo de flúor é capaz de promover a dissociação da ligação C-H. Para as simulações realizadas na presença da radiação eletromagnética, foi possível observar que o pulso de laser consegue favorecer a abstração de hidrogênio no metano quando a reação acontece com o átomo de hidrogênio ou flúor. Os resultados das simulações de dinâmica molecular para a reação de abstração de hidrogênio no silano mostram que tanto o átomo de flúor quanto o de hidrogênio são capazes de promover a captura do átomo de hidrogênio promovendo a quebra da ligação Si-H. No caso da reação de abstração de hidrogênio na molécula de silano por átomo de cloro, a quebra efetiva da ligação Si-H não acontece. Nas simulações com a radiação eletromagnética pulsada observa-se que foi possível favorecer ainda mais as reações de abstração de hidrogênio no silano por átomos de flúor e hidrogênio, além de tornar efetiva a ruptura da ligação Si-H na reação com o átomo de cloro. As ligações químicas Ge-H e Sn-H nas moléculas de  $GeH_4$  e  $SnH_4$  conseguiram ser quebradas facilmente nas reações de abstração de hidrogênio por átomos de hidrogênio, flúor e cloro. Quanto ao átomo de iodo, este não foi capaz de promover a reação de abstração de hidrogênio nas moléculas de germano e estano, mesmo na presença do pulso de laser de femtosegundos.

Palavras-chave: Dinâmica molecular, reação de abstração de hidrogênio, metano, silano, germano e pulso de laser de femtosegundos.

## ABSTRACT

In this study, it has been carried out quantum molecular dynamics simulations for the hydrogen abstraction reaction from methane, silane, germane and stannane by H, F, Cl and I atoms and being or not being induced by femtosecond laser pulses with the aim to favor the dissociation of the M-H (M = C, Si, Ge and Sn). All the simulations have been performed using a simulation scheme based on *ab initio* calculations of molecular dynamics, where the motion of the atomic nuclei is described classically while the electrons are treated quantumly by the Density Functional Theory (DFT). The results of the molecular dynamics simulations for the hydrogen abstraction reaction from methane, that is a very inert molecule, show that only the fluorine atom is able to promote the dissociation of the C-H bond. For the simulations performed in the presence of the electromagnetic radiation, it was possible to observe that the femtosecond laser pulse could induce the hydrogen abstraction from methane when the reaction occurs with the hydrogen or fluorine atom. The results of the molecular dynamics simulations for the hydrogen abstraction reaction from silane show that also the fluorine as the hydrogen atoms are able to dissociate effectively the Si-H bond in silane. In the case of the hydrogen abstraction from silane by the chlorine atom, the effective Si-H dissociation does not happen. In the simulations including the pulsed electromagnetic radiation, it is observed that it was possible to favor even more the hydrogen abstraction reaction from silane by the hydrogen and fluorine atoms, moreover, it was possible to turn effective the dissociation of the Si-H bond by the chlorine atom. The GeH<sub>4</sub> and SnH<sub>4</sub> molecules could be easily dissociated by the hydrogen, fluorine and chlorine atoms. About the iodine atom, it was not able to promote the hydrogen abstraction reaction in germane and stannane, even in the presence of the femtosecond laser pulse.

# *Capítulo 1*

## *Introdução*

O metano, de fórmula molecular  $\text{CH}_4$ , é o mais simples dos hidrocarbonetos. Ele possui em sua estrutura apenas um átomo de carbono. Na distribuição eletrônica do átomo de carbono neutro, o orbital atômico 2p está parcialmente ocupado com dois elétrons. Com a promoção de um elétron do orbital 2s para o orbital 2p, devido à pequena diferença de energia entre eles, acontece a geração dos orbitais híbridos  $\text{sp}^3$ , onde cada um destes orbitais permanece parcialmente ocupado e, desta forma, o carbono deve fazer quatro ligações químicas para se estabilizar. Os quatro orbitais híbridos  $\text{sp}^3$  estão orientados na direção dos vértices de um tetraedro onde se encontram os átomos de hidrogênio ligados ao carbono para formar a molécula de metano que apresenta uma geometria tetraédrica como apresentada na Fig. 1.1.

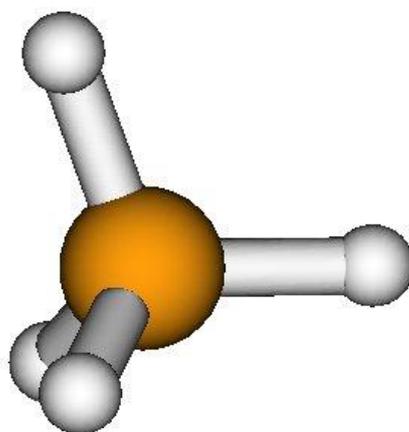


Figura 1.1: Fórmula estrutural da molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ).

O metano é o principal constituinte do gás natural que possui grandes reservas distribuídas por todo o planeta [1]. Outra fonte abundante de metano é o biogás, este é obtido a partir da digestão de matéria orgânica (biomassa) por micro-organismos [2]. Esta forma de obtenção é muito promissora do ponto de vista ambiental, pois, a imensa quantidade de lixo orgânico produzido nas grandes cidades brasileiras que têm muitas vezes seu destino final os lixões a céu aberto pode ser utilizada para gerar o biogás. Com tantas reservas de gás natural e a viabilidade de se produzir biogás a partir de fontes renováveis, o gás metano se torna um recurso energético alternativo promissor em relação à matriz energética atual baseada nos derivados do petróleo, que é uma fonte de energia não renovável. Apesar de o metano ser uma alternativa energética eficiente e promissora, por se encontrar na fase gasosa à temperatura ambiente, o seu transporte é de difícil realização [3]. No aspecto ambiental, a combustão incompleta do gás metano produz o monóxido de carbono (CO), um composto nocivo à saúde humana, enquanto que a combustão completa gera o dióxido de carbono, ou CO<sub>2</sub>, que é o principal responsável pelo agravamento do efeito estufa no nosso planeta. Com isso, a queima direta do metano não é uma boa alternativa para utilizá-lo. Assim sendo, pesquisas científicas têm concentrado esforços no sentido de explorar formas alternativas de conversão do metano em produtos químicos que tenham maior relevância econômica, como por exemplo, hidrocarbonetos líquidos que conseguem ser transportados com facilidade [4-11], e que agridam menos o meio ambiente.

O principal processo utilizado na conversão indireta do metano é o da reforma a vapor [12,13], que consiste na reação entre o metano e vapor de água que gera como produto uma mistura de gás hidrogênio e monóxido de carbono na proporção molar de 3:1 [14]. O produto desta reação (CO e H<sub>2</sub>) é conhecido como gás de síntese que é utilizado em vários processos químicos na produção de compostos com maior valor econômico agregado. Um exemplo a ser citado é o uso do gás hidrogênio produzido no gás de síntese a partir da reforma a vapor do gás natural para aplicações em célula combustível [15-18]. O metano é o mais inerte dos alcanos e, portanto, a quebra da ligação C-H é termodinamicamente difícil de ser promovida. Isto requer que o processo de reforma a vapor aconteça em condições altas de temperatura e pressão, mesmo com o emprego uma superfície metálica como catalisador. A superfície de níquel metálico Ni(100) constitui um exemplo clássico de catalisador usado em reações de ativação do metano as quais envolvem a quebra da ligação C-H [19]. As condições drásticas de temperatura e pressão tornam o processo de reforma a vapor do metano muito oneroso e, por isso, muitos estudos científicos têm sido dedicados à procura de formas alternativas que favoreçam ainda mais os processos catalíticos.

Nesta perspectiva, a excitação vibracional de moléculas inertes tem se mostrado muito eficiente para promover um aumento da reatividade de tais sistemas em suas reações de ativação frente à ação de catalisadores [20,21]. A excitação vibracional é possível submetendo o sistema de interesse sob a ação de luz na região do infravermelho. A excitação vibracional de moléculas inertes é de grande relevância, pois ela representa um novo e alternativo caminho, onde o foco de interesse não é o desenvolvimento de novos catalisadores, mas sim, o de tornar a molécula a ser ativada mais reativa frente à ação dos catalisadores já empregados. Através da excitação vibracional de modos normais específicos ou uma combinação entre eles, um novo caminho de reação é seguido em condições cinéticas mais favoráveis, amenizando dessa maneira as condições de temperatura e pressão sob as quais o processo ocorre. Desta forma, a excitação vibracional do metano representa um esforço no sentido de melhorar os processos já empregados industrialmente, pois suas ligações químicas C-H tornam-se mais lábeis ao interagir com a radiação eletromagnética na região do infravermelho.

Neste âmbito, a radiação eletromagnética pulsada constitui uma ferramenta alternativa e muito valiosa empregada em processos de excitações vibracionais para promover modificações estruturais em sistemas moleculares de forma controlada [22-26]. Os pulsos de laser ultrarrápidos da ordem de femtosegundos ( $10^{-15}$  segundos) podem ser usados para manipular o movimento dos átomos, quebrar ligações químicas e controlar reações, tornando possível explorar novos processos químicos [27]. Uma vez que a matéria é perturbada pela radiação eletromagnética, inicia-se uma dinâmica dos núcleos que é guiada pelos parâmetros característicos do pulso de luz, tais como: intensidade, frequência, duração e orientação do sistema molecular com relação ao vetor polarização da radiação eletromagnética. Os pulsos de laser de femtosegundos, com duração da ordem de um período vibracional da molécula, criam uma superposição coerente dos estados quânticos vibracionais sendo capazes de induzirem modificações estruturais localizadas em sistemas moleculares ou favorecerem reações químicas de maneira controlada, enquanto que pulsos mais longos de luz ( $> 10^{-12}$  s) resultam em alterações estruturais da molécula de forma totalmente desordenada [24,25]. Como a utilização da radiação eletromagnética pulsada permite modificar as estruturas das moléculas de forma controlada, isso possibilita que estudos possam ser desenvolvidos utilizando pulsos ultracurtos de lasers para auxiliar processos catalíticos de ativação de moléculas inertes.

Além de conseguir promover modificações estruturais em moléculas, o pulso de laser em femtosegundos também consegue acompanhar as reações químicas em tempo real, isto é possível

porque o estado de transição das reações químicas possui um tempo de vida ultracurto, na escala de femtosegundos. Assim, a utilização do pulso de laser na escala de tempo das reações químicas permite registrar o seu estado de transição [28]. A técnica utilizada para acompanhar as reações químicas é conhecida como espectroscopia em femtosegundos, esquematizada na Fig. 1.2.

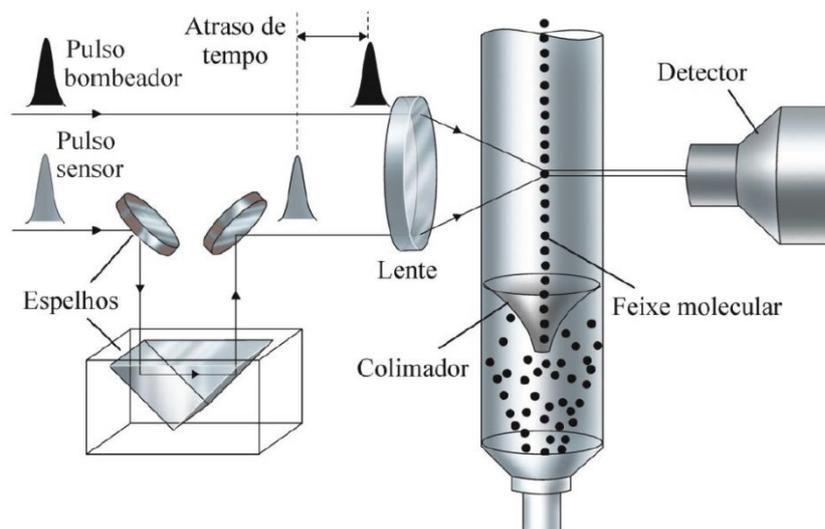


Figura 1.2: Esquema do funcionamento da espectroscopia em femtosegundos. Figura retirada da ref. [29].

Os componentes básicos da espectroscopia em femtosegundos, Fig. 1.2, são constituídos de uma fonte de laser, um conjunto de espelhos, um colimador por onde passa um feixe de moléculas e um detector. A fonte de laser emite dois pulsos ao mesmo tempo, um pulso bombeador e um pulso sensor, este último sofre um desvio na sua trajetória provocada por um arranjo do conjunto de espelhos, isto acarreta um tempo de atraso de alguns femtosegundos com relação ao pulso bombeador, assim o pulso bombeador atinge a molécula dando início à reação química e alguns femtosegundos mais tarde o pulso sensor atinge o sistema e registra o que está acontecendo na reação naquele momento. Os estudos pioneiros com o uso do pulso de laser em femtosegundos para acompanhar reações químicas foram realizados por Ahmed H. Zewail que foi agraciado no ano de 1999 com o prêmio Nobel em química por esses estudos.

A possibilidade de se obter informações detalhadas sobre processos catalíticos tem atraído um crescente interesse da comunidade científica e industrial, motivados pelo alto impacto econômico, político e ambiental que a ativação de muitas moléculas inertes, como, por exemplo, o metano, tem para o cenário mundial. Vários estudos teóricos têm investigado a reação em fase gasosa da reação de abstração do hidrogênio no metano induzida por átomos de hidrogênio, flúor e cloro ( $X + CH_4 \rightarrow XH + CH_3$ ,  $X = H, F$  ou  $Cl$ ) [30-34]. Nesses estudos o primeiro passo é a

determinação das superfícies de energia potencial (do inglês, *Potential Energy Surface* – PES) para a reação  $X + \text{CH}_4 \rightarrow \text{XH} + \text{CH}_3$ . Em seguida as dinâmicas das reações são executadas com o movimento nuclear sendo governado pelas respectivas PESs [33]. O presente trabalho tem como objetivo a realização de simulações teóricas de dinâmica molecular quântica da reação de abstração de hidrogênio no metano induzida pelos átomos de H, F, Cl e I. Neste trabalho será investigada a capacidade destes átomos em promover o processo de fragmentação da ligação C-H no metano. Estas simulações serão realizadas para o sistema molecular interagindo ou não com a radiação eletromagnética pulsada. Desta forma, será avaliada a eficiência dos pulsos de laser de femtosegundos em tornar esse tipo de reação mais favorável. Neste trabalho, o estudo realizado para a molécula de  $\text{CH}_4$  é estendido para o silano ( $\text{SiH}_4$ ), germano ( $\text{GeH}_4$ ) e estanano ( $\text{SnH}_4$ ), uma vez que as reações de ativação dos respectivos análogos do metano são de igual importância para convertê-los em produtos químicos de maior interesse do ponto de vista industrial.

Estudos teóricos dedicados ao acompanhamento da dinâmica dos núcleos atômicos durante uma reação química incluindo todos os graus de liberdade do sistema molecular têm sido realizados utilizando uma ferramenta muito útil que permite descrever a dinâmica dos núcleos atômicos, através de um esquema de simulação baseado em cálculos *ab initio* de dinâmica molecular (do inglês, *Molecular Dynamics* - MD) [35]. Neste esquema, o movimento dos núcleos atômicos é descrito classicamente enquanto os elétrons são tratados quanticamente por métodos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, *Density Functional Theory* - DFT) [36]. Nas últimas décadas, a eficiência da aproximação clássica dos núcleos atômicos tem sido evidenciada através de vários trabalhos publicados em diferentes áreas da física e química [35,37]. Simulações de dinâmica molecular considerando a interação da radiação eletromagnética pulsada com a matéria têm sido relatadas nos últimos anos para diversos sistemas moleculares [22-26].

O presente texto de dissertação de mestrado está organizado em cinco capítulos. Este primeiro capítulo traz uma descrição do estudo realizado sobre a reação de abstração de hidrogênio no metano, silano, germano e estanano e a importância da utilização da radiação eletromagnética para promover a excitação vibracional no sentido de favorecer a reação química. No segundo capítulo é apresentada uma descrição do método Hartree-Fock, além dos métodos teóricos utilizados nesse trabalho que foram o DFT e a Dinâmica Molecular Quântica. No capítulo 3 estão os detalhes computacionais das simulações de dinâmica molecular. Os resultados são apresentados no capítulo 4, o qual inclui as simulações das reações de abstração de hidrogênio no

metano, silano, germano e estano com e sem a interação com a radiação eletromagnética, além de um comparativo entre estes dois resultados. No capítulo 5 dessa dissertação está a conclusão das simulações realizadas.

# *Capítulo 2*

## *Metodologia*

Os estudos teóricos se baseiam nos fundamentos da química quântica para calcular diversas propriedades dos átomos e moléculas. Os métodos da química quântica têm como objetivo resolver a equação de Schrödinger para obter a energia total de um sistema. Nesse capítulo serão apresentados os principais métodos *ab initio* utilizados na área da química computacional para calcular propriedades de átomos e moléculas e que foram utilizados nesse trabalho.

Iniciaremos este capítulo apresentando o método Hartree-Fock (HF), [38] uma vez que ele serve de ponto de partida para o desenvolvimento de outros métodos bastante utilizados atualmente. A seguir, discutiremos o método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) [36] e, então, finalizaremos este capítulo descrevendo o método da Dinâmica Molecular Quântica.

### ***2.1 – O Método Hartree-Fock***

A energia total de um sistema é obtida resolvendo a equação de Schrödinger:

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R). \quad (2.1)$$

Esta é a equação de Schrödinger independente do tempo, na qual aplicando o operador de energia  $H$ , o Hamiltoniano total, na função de onda dependente das coordenadas dos núcleos e elétrons, retorna a própria função de onda e a energia total  $E$  do sistema.

O Hamiltoniano possui todas as interações que existem nos átomos e moléculas e é dado, em unidades atômicas, por:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

onde

$$-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \text{é o termo da energia cinética dos } i \text{ elétrons;}$$

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad \text{é o termo da energia cinética dos } A \text{ núcleos;}$$

$$-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad \text{é o termo da energia potencial de atração núcleo-elétron;}$$

$$+\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{é o termo da energia potencial de repulsão núcleo-núcleo;}$$

$$+\sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{é o termo da energia potencial de repulsão elétron-elétron.}$$

Na equação (2.2),  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  são os operadores Laplaciano tomados, respectivamente, nas coordenadas do  $i$ -ésimo elétron e nas coordenadas do núcleo  $A$ ,  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$ ,  $Z_A$  e  $Z_B$  são os números atômicos de  $A$  e  $B$ , respectivamente,  $r_{iA}$  é a distância do elétron  $i$  ao núcleo  $A$ ,  $R_{AB}$  é distância entre os núcleos  $A$  e  $B$  e  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

A equação do Hamiltoniano total (2.2) pode ser simplificada escrevendo-a da seguinte forma:

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{nn} + V_{ee}, \quad (2.3)$$

onde cada termo é definido, respectivamente, como o operador da energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, atração elétron-núcleo, repulsão núcleo-núcleo e repulsão elétron-elétron.

A resolução da equação de Schrödinger, eq. (2.1), pode ser simplificada utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste na separação do movimento dos núcleos e elétrons. Essa aproximação é possível porque as cargas dos núcleos e elétrons possuem a mesma magnitude e a massa do núcleo é muito maior do que a dos elétrons (por um fator de aproximadamente 1800), assim a velocidade dos elétrons é muito maior do que a do núcleo. O que a aproximação permite é calcular a energia eletrônica considerando uma configuração fixa dos núcleos, com isso o termo da energia cinética dos núcleos no Hamiltoniano,  $T_n$ , é igual a zero, e a interação núcleo-núcleo é uma constante. Assim o Hamiltoniano total pode ser dividido em duas partes:

$$H = H_{ele} + V_{nn}, \quad (2.4)$$

onde o  $H_{ele}$  é o Hamiltoniano dado por:

$$H_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.5)$$

A equação de Schrödinger a ser resolvida passa a ser:

$$H_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele}, \quad (2.6)$$

onde  $\Psi_{ele}$  é a equação de onda eletrônica e  $E_{ele}$  é a energia eletrônica.

A energia total,  $E_{tot}$ , associada a uma conformação fixa dos núcleos atômicos é, então, dada por:

$$E_{tot} = E_{ele} + V_{nn}. \quad (2.7)$$

Em um sistema multieletrônico é necessário que a função de onda que descreve esses elétrons obedeça ao princípio de exclusão de Pauli, que afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico, dessa forma a função de onda que descreve um sistema de  $n$  elétrons deve ser antissimétrica perante uma troca das coordenadas de dois desses elétrons. Uma boa alternativa para resolver esse problema é escrever a função de onda eletrônica como um conjunto de funções determinantis, uma vez que a antissimetria é uma característica dos determinantes. Esses determinantes são conhecidos como determinantes de Slater. No método Hartree-Fock é escolhido um único determinante, assim o problema de encontrar  $N$  funções de

onda de um elétron substitui o de se encontrar uma função de onda que depende das coordenadas de  $N$  elétrons. A seguir temos um determinante de Slater para  $N$  elétrons:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.8)$$

Neste determinante as partes espacial e de spin já estão implícitas, então o que temos são os spins-orbitais moleculares de um elétron ( $\chi$ 's). Admitindo que os  $\chi$ 's são ortogonais e normalizados, então, o termo  $1/\sqrt{N!}$  é uma constante de normalização para  $\Psi_0$ . Se trocarmos duas linhas desse determinante, estaremos trocando apenas as coordenadas de dois elétrons, e pela propriedade dos determinantes da troca de duas linhas, isso resulta na inversão do sinal, assim a função de onda é antissimétrica diante a troca das coordenadas de dois elétrons. O princípio de exclusão de Pauli é assegurado porque se duas colunas forem iguais, ou seja, mesmo spin-orbital, o determinante é nulo, com isso dois elétrons não ocuparam o mesmo estado quântico.

O melhor conjunto de spin-orbitais moleculares  $\{\chi_i\}$  é escolhido de acordo com um critério variacional aplicado ao funcional  $E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ , para uma dada função de onda  $\Psi$  mantida normalizada. Pelo teorema do variacional a energia obtida do operador Hamiltoniano é sempre maior, ou igual, a energia exata do estado fundamental. Este critério implica em encontrar o conjunto de funções que fornece um valor mínimo para  $E[\Psi]$ , o qual é conseguido igualando a zero a variação  $\delta E[\Psi]$ . A solução deste problema é conseguida utilizando-se a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange [39]. Após o desenvolvimento matemático se chega à equação canônica de Hartree-Fock:

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \varepsilon_a\chi_a(1), \quad (2.9)$$

onde  $\mathcal{F}(1)$  é o operador de Fock que o aplicado aos spin-orbitais,  $\chi_a(1)$ , obtém-se a energia desses orbitais,  $\varepsilon_a$ , e os próprios spins-orbitais.

O operador de Fock é dado por

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_{b=1}^N [J_b(1) - K_b(1)], \quad (2.10)$$

onde  $J_b$  e  $K_b$  são os operadores de repulsão coulombiana e de troca, respectivamente,

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) \quad (2.11)$$

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1). \quad (2.12)$$

É fácil observar que o operador de Fock depende das suas próprias auto-funções, assim para se resolver as equações de HF é necessário fornecer inicialmente um conjunto de funções spin-orbitais. Com isso essas equações são resolvidas de forma iterativa por método autoconsistente.

$$E = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \left\langle \chi_a(1) \left| \sum_{b=1}^N [J_b(1) - K_b(1)] \right| \chi_a(1) \right\rangle. \quad (2.13)$$

Outra observação importante é que energia eletrônica total não é dada pela soma das energias orbitais, e sim por:

Fazendo apenas o somatório das energias orbitais estaríamos somando duas vezes a energia de repulsão elétron-elétron, assim faz-se necessário subtrair uma vez a energia de repulsão elétron-elétron.

A equação de HF possui uma interpretação física importante que é dada considerando os elétrons tratados independentes, onde cada elétron se move sob a influência de um campo gerado pelos núcleos mais um campo médio gerado por todos os outros elétrons. Dependendo do sistema em estudo é conveniente escolher o método HF adequado, quando o sistema possui todos os elétrons emparelhados deve-se utilizar o Hartree-Fock restrito (do inglês, *Restricted Hartree-Fock* - RHF), onde cada orbital espacial é associado a dois elétrons, diferenciando apenas os spins dos elétrons. Quando o sistema possui número ímpar de elétrons é necessário fazer com que cada elétron possua seu próprio orbital espacial, esse método é chamado de Hartree-Fock não restrito (do inglês, *Unrestricted Hartree-Fock* - UHF). Existe ainda um método que pode ser utilizado para as duas situações colocadas anteriormente. Este método é o Hartree-Fock restrito de camada aberta (do inglês, *Restricted Open-shell Hartree-Fock* - ROHF). Neste método as partes espaciais dos spin-orbitais que possuem ocupação dupla são forçadas a serem a mesma, como no RHF, já os orbitais que possuem elétrons desemparelhados são tratados como no UHF.

## 2.2 – Teoria do Funcional de Densidade

A teoria do funcional de densidade, conhecida pela sigla DFT, surgiu como sendo uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semiempíricos para calcular propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas moleculares no estado fundamental. Nos métodos anteriores ao DFT as informações necessárias para se estudar as propriedades de um sistema são retiradas da função de onda total, que depende das coordenadas de  $N$ -elétrons ( $3N$  coordenadas espaciais e  $N$  coordenadas de spin). Entretanto, no método DFT essas informações são retiradas da densidade eletrônica, que depende de somente de três coordenadas espaciais. Para realizar um cálculo utilizando o método DFT considerando que ele seja modulado com  $n$  funções de base, o custo computacional cresce na ordem de  $n^3$ , enquanto que para os métodos baseados na metodologia Hartree-Fock o custo computacional cresce na ordem de  $n^4$  chegando a  $n^5$  para técnicas de interação de configurações. Assim, existe uma vantagem em se utilizar o método DFT já que o custo computacional é menor quando comparado com outros métodos *ab initio* padrões que incluem o termo de correlação eletrônica, o que contribui para a energia total eletrônica mais próxima do valor exato.

O desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade começou com a publicação, em 1964, de um artigo de Hohenberg e Kohn [40] em que tratava de dois teoremas, e essa contribuição para desenvolvimento do método acabou dando a Walter Kohn o prêmio Nobel de Química em 1998. Esses teoremas alicerçaram a possibilidade de encontrar a energia do sistema através da densidade eletrônica.

O primeiro teorema diz que o potencial externo  $v(r)$  sentido pelos elétrons é um único funcional da densidade eletrônica  $\rho(r)$ . Assim, este teorema garante que podemos escrever a energia como um funcional único da densidade eletrônica, ou seja,

$$E = E_v[\rho], \quad (2.14)$$

onde o índice  $v$  indica explicitamente a dependência com o potencial externo  $v(r)$ .

O segundo teorema estabelece que havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica,  $\tilde{\rho}(r)$ , sendo que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$ , a energia total  $E[\tilde{\rho}]$  sempre será maior ou igual à energia exata do sistema  $E[\rho]$ , ou seja, a energia do estado fundamental de um sistema,  $E_0$ , é mínima para a densidade  $\rho(r)$  exata. Desta forma temos:

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0. \quad (2.15)$$

Assim, considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, o funcional de energia de um sistema molecular eletrônico isolado pode ser expresso na teoria do funcional de densidade por:

$$E[\rho] = \langle \Psi | T_e + V_{ee} + V_{en} | \Psi \rangle, \quad (2.16)$$

onde  $T_e$  é o operador energia cinética;  $V_{ee}$ , o operador de repulsão elétron-elétron e  $V_{en} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^N v(r_i)$  é o operador de atração núcleo-elétron que representa o potencial externo relacionado aos elétrons, normalmente devido às cargas dos núcleos  $Z_A$ .

Fazendo:

$$F[\rho] = \langle \Psi | T_e + V_{ee} | \Psi \rangle, \quad (2.17)$$

temos:

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \Psi | V_{en} | \Psi \rangle. \quad (2.18)$$

Na última equação, o  $F[\rho]$  é um funcional que é válido para qualquer sistema eletrônico, por isso ele é conhecido como funcional universal, enquanto o segundo termo da equação só é válido para determinados sistemas. De acordo com o princípio variacional, temos:

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr. \quad (2.19)$$

Com os dois teoremas de Hohenberg-Kohn foi possível mostrar que utilizando a densidade eletrônica pode-se determinar o estado fundamental de um sistema.

Kohn e Sham propuseram escrever o funcional de energia dentro do formalismo das partículas independentes:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho], \quad (2.20)$$

onde  $T_s$  é a energia cinética de um sistema não interagente de elétrons, mas com a mesma densidade  $\rho$  dos elétrons que interagem;  $E_{xc}$  é o que contém os termos não clássicos de interação elétron-elétron (troca e correlação), mas também a correção da energia cinética ( $T_e[\rho] - T_s[\rho]$ ), onde  $T_e[\rho]$  é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

Vamos omitir o processo de minimização do funcional, mas fazendo esse procedimento para o funcional em relação à densidade, encontramos as equações de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + \int \frac{\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 + v(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r), \quad (2.21)$$

onde  $\varepsilon_i$  e  $\psi_i$  são, respectivamente os autovalores e autofunções de Kohn-Sham.

A natureza aproximada do termo  $E_{xc}$  é a principal fonte de erro do método DFT, em virtude disso, várias metodologias vêm tentando desenvolver um funcional de troca e correlação que minimize ao máximo os erros advindos dessa aproximação. Atualmente o funcional que tem se destacado tornando-se um dos mais populares é o funcional B3LYP [41].

### 2.3 – Dinâmica Molecular Quântica

As simulações de dinâmica molecular (MD) têm seu início com a determinação da estrutura inicial, que é, geralmente, escolhida como sendo a estrutura de equilíbrio. Esta é uma etapa de grande importância, pois a dinâmica seguida pelos núcleos a partir daí dependerá significativamente da geometria inicial escolhida. Uma vez determinada a geometria inicial, o primeiro passo no tempo da trajetória nuclear é determinada de forma aleatória fornecendo uma velocidade inicial a cada átomo a partir da distribuição de Maxwell-Boltzmann na temperatura de interesse

$$p(v_{Ix}) = \left( \frac{m_I}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left( -\frac{m_I v_{Ix}^2}{2kT} \right). \quad (2.22)$$

A equação (2.22) fornece a probabilidade do átomo  $I$  de massa  $m_I$  ter velocidade  $v_{Ix}$  na direção  $x$  à temperatura  $T$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann.

Os ingredientes básicos da dinâmica molecular são os cálculos das posições de cada átomo a partir das forças atuando em cada átomo durante um período de tempo específico. Para isto, a trajetória de cada núcleo é descrita pela mecânica clássica de acordo com a lei de Newton

$$m_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = \mathbf{F}_I, \quad (2.23)$$

onde  $m_I$  é a massa e  $\mathbf{R}_I$  as coordenadas espaciais do  $I$ -ésimo núcleo. As forças  $\mathbf{F}_I$  que atuam em cada átomo  $I$  são, então, obtidas pelo método da teoria funcional de densidade, de acordo com

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_I \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (2.24)$$

Na equação (2.24) o operador Hamiltoniano  $H$  é igual à soma do Hamiltoniano eletrônico  $H_0$  mais o termo  $V(t)$  que contém a interação da radiação eletromagnética com a matéria

$$H = H_0 + V(t), \quad V(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot [\sum_I Z_I \mathbf{R}_I - \sum_i \mathbf{r}_i], \quad (2.25)$$

onde  $Z_I$  é a carga do  $I$ -ésimo núcleo,  $\mathbf{r}_i$  as coordenadas do  $i$ -ésimo elétron e  $\mathbf{E}(t)$  o campo elétrico da radiação eletromagnética, dada por

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{e} \sqrt{\frac{2I(t)}{c \epsilon_0}} \cos(\omega(t - t_0) + \varphi). \quad (2.26)$$

Na equação (2.26),  $c$  e  $\epsilon_0$  são, respectivamente, as constantes da velocidade da luz e elétrica no vácuo e  $\mathbf{e}$ ,  $\omega$  e  $\varphi$  são o vetor polarização, a frequência e a fase da radiação eletromagnética, respectivamente. A forma temporal do campo elétrico (2.26) é modulada por  $I(t)$  de acordo

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\ln 2 \left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^2\right], \quad (2.27)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação eletromagnética,  $\tau$  é a meia largura à meia altura (do inglês, *Half Width at Half Maximum*, HWHM) interpretada como sendo a duração do pulso de luz e  $t_0$  é a posição central do pulso.

# *Capítulo 3*

## *Detalhes das Simulações*

### *3.1 – Aspectos Computacionais*

As dinâmicas fotoinduzidas da reação de abstração de hidrogênio no metano, silano, germano e estano são estudadas utilizando um esquema baseado em cálculos *ab initio* de dinâmica molecular, o qual tem sido usado para determinar, por primeiros princípios, propriedades estruturais e dinâmicas de moléculas. Todos os cálculos de determinação das estruturas de equilíbrio e simulações de dinâmica molecular foram realizados utilizando o programa SIESTA (do inglês, *Spanish Initiative for Electronic Simulations With Thousands of Atoms*) [42] pelo método autoconsistente da teoria funcional de densidade (DFT) [36] usando o funcional de correlação e troca, tratado dentro da aproximação da expansão generalizada em termos de gradientes de Perdew-Burke-Ernzerhof (do inglês, *Generalized Gradient Approximation - Perdew-Burke-Ernzerhof* – GGA-PBE) [43] e empregando pseudopotenciais de norma conservada [44] e uma flexível combinação linear do conjunto de orbitais atômicos (do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals* – LCAO). Nestes cálculos foram empregados conjuntos de bases de funções de ondas do tipo double-zeta com a inclusão de orbitais de polarização. Durante as simulações de dinâmica molecular, a solução da equação (2.23) é obtida numericamente utilizando o algoritmo de Verlet com um passo no tempo de 0,2 fs até o tempo final de 3000 fs. A temperatura inicial das simulações de dinâmica molecular é de 300K. Tomamos o cuidado para que o número de máximo de interações do campo autoconsistente (do

inglês, *Self-Consistente Field* – SCF) fosse suficiente para a completa convergência da matriz densidade em cada passo no tempo das simulações dinâmicas moleculares.

### 3.2 – O Sistema Molecular

A trajetória dos núcleos atômicos durante as simulações de dinâmica molecular depende fortemente do ponto de partida da estrutura molecular. Devido a isto, uma etapa importante do nosso processo é a determinação da estrutura inicial do sistema molecular  $H_3M-H \cdots X$ , onde  $M = C, Si, Ge$  e  $Sn$  e  $X = H, F, Cl$  e  $I$ . Assim, primeiramente foram otimizadas as estruturas das moléculas  $CH_4, SiH_4, GeH_4$  e  $SnH_4$ , que apresentam estruturas moleculares tetraédricas, obtendo-se os parâmetros que estão listados na Tab. 3.1. Como pode ser observado na Tab. 3.1, os parâmetros obtidos dos cálculos de otimização de geometria das moléculas mostram um bom acordo com os valores experimentais, e os ângulos  $\angle H-M-H$  nas moléculas otimizadas também estão coerente com o valor teórico de  $109,5^\circ$  para moléculas tetraédricas.

Tabela 3.1: Comprimento das ligações  $H_3M-H$ , com  $M = C, Si, Ge$  e  $Sn$ , e ângulos  $\angle H-M-H$ .

Sistemas moleculares	Comprimento das ligações $H_3M-H$ (Å)	Comprimento experimental das ligações $H_3M-H$ (Å)	Ângulo $\angle H-M-H$
$H_3C-H$	1,14	1,09 <sup>[45]</sup>	$109,5^\circ$
$H_3Si-H$	1,51	1,48 <sup>[46]</sup>	$109,5^\circ$
$H_3Ge-H$	1,52	1,51 <sup>[47]</sup>	$109,4^\circ$
$H_3Sn-H$	1,71	1,71 <sup>[48]</sup>	$109,4^\circ$

A partir da geometria de equilíbrio da molécula  $MH_4$ , o sistema molecular  $H_3M-H \cdots X$  ( $X = H, F, Cl$  ou  $I$ ) foi construído posicionando o átomo  $X$  ao longo do eixo de uma das ligações  $M-H$  e a uma distância  $d_{HX}$  do respectivo átomo de hidrogênio, como mostra a Fig. 3.1. Mantendo todo o esqueleto molecular congelado, foram construídas as curvas de energia potencial ao longo da distância  $d_{HX}$  para os sistemas moleculares contendo as moléculas de metano, silano, germano e estanano. A Fig. 3.2 mostra as curvas de energia potencial ao longo de  $d_{HX}$  para o sistema molecular  $H_3C-H \cdots X$ . As distâncias  $d_{HX}$  de equilíbrio, ou seja, aquelas que correspondem a um mínimo de energia são listadas na Tab. 3.2 para os sistemas moleculares  $H_3M-H \cdots X$  ( $M = C, Si, Ge$  e  $Sn$ ). Nas curvas de energia potencial tanto as distâncias de equilíbrio  $d_{HX}$  (Tab. 3.2) quanto as energias de ligação dos complexos de van der Waals não apresentaram um bom acordo com

valores teóricos obtidos da literatura [49-51]. A razão para esta divergência pode ser atribuída aos conjuntos de bases de funções atômicas, bem como, aos funcionais de troca e correlação disponíveis no programa SIESTA, os quais não descrevem apropriadamente as interações de van der Waals. Entretanto, como o nosso objetivo, neste momento, é obter a condição inicial da geometria molecular para as simulações da dinâmica molecular, optamos por utilizar os valores obtidos nas curvas de energia potencial geradas pelo SIESTA.

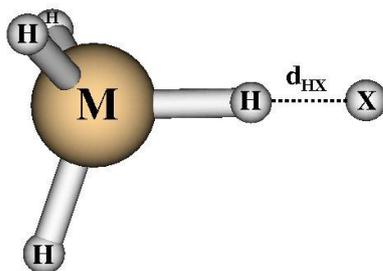


Figura 3.1: Estrutura inicial das simulações de dinâmica para o sistema molecular  $H_3M-H\cdots X$ , onde  $M = C, Si, Ge$  e  $Sn$  e  $X = H, F, Cl$  e  $I$ .

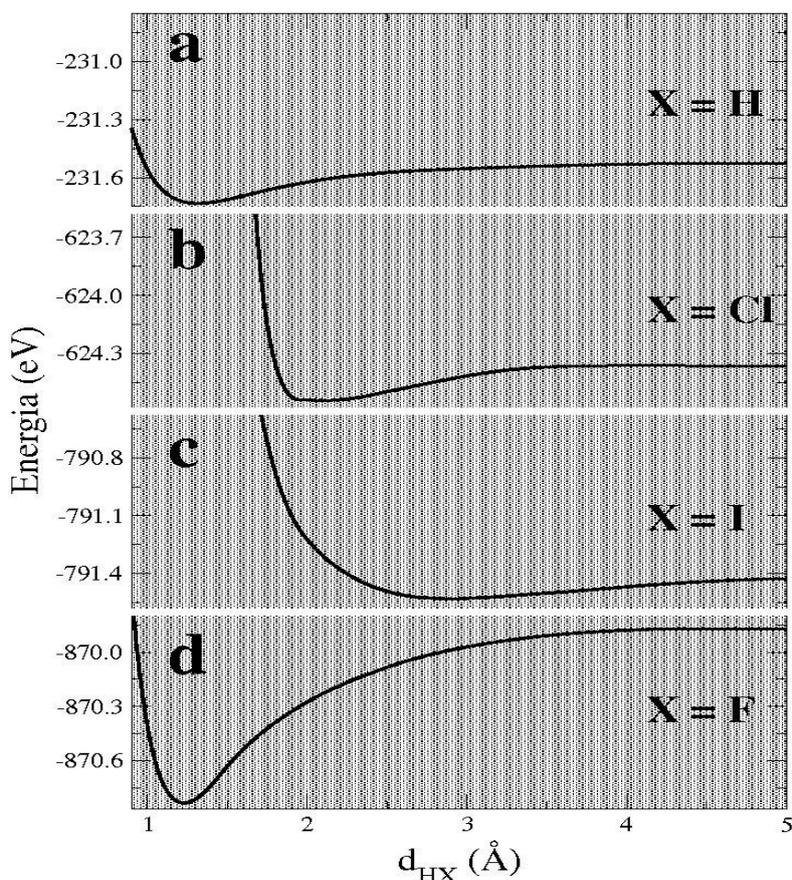


Figura 3.2: Curvas de energia potencial ao longo da distância  $d_{HX}$  para o sistema molecular  $H_3C-H\cdots X$  ( $X = H, F, Cl$  e  $I$ ).

Tabela 3.2: Distâncias  $d_{HX}$  utilizadas nos sistemas moleculares  $H_3M-H\cdots X$  para iniciar as simulações de dinâmica molecular.

Sistemas	X = H $d_{HH}$ (Å)	X = F $d_{HF}$ (Å)	X = Cl $d_{HCl}$ (Å)	X = I $d_{HI}$ (Å)
$H_3C-H\cdots X$	1,325	1,225	2,025	2,900
$H_3Si-H\cdots X$	1,050	1,100	1,600	2,100
$H_3Ge-H\cdots X$	1,025	1,100	1,625	2,100
$H_3Sn-H\cdots X$	0,951	1,047	1,543	2,018

A distância inicial  $d_{HX}$  nas simulações de dinâmica molecular é determinada como sendo a distância de energia mínima da curva de energia potencial ao longo de  $d_{HX}$ , como mostra a Fig. 3.2 para a molécula de metano. As distâncias  $d_{HX}$  de energia mínima que foram utilizadas nas simulações de dinâmica molecular para o metano, silano, germano e estanano são mostradas na Tab. 3.2.

### 3.3 – *Parâmetros do pulso de laser*

As simulações MD foram realizadas com e sem a interação de pulsos de laser de femtosegundos com o sistema molecular. Em todos os cálculos efetuados na presença da radiação eletromagnética foram empregados os parâmetros do pulso de laser como descrito a seguir. O pulso de laser utilizado com intuito de favorecer a reação química foi modulado por uma função gaussiana, equação 2,27, centrada no tempo  $t_0 = 120$  fs, com a orientação do vetor polarização da radiação eletromagnética de forma paralela ao eixo  $M-H\cdots X$ , como mostrado na Fig. 3.1. Os parâmetros do pulso de laser utilizados neste trabalho, como frequências, intensidades e duração, estão listados na Tab. 3.3 para cada sistema molecular. As frequências dos pulsos listadas na Tab. 3.3 foram escolhidas, para cada um dos sistemas moleculares, como sendo aquelas em ressonância com os respectivos modos de vibração de estiramento C-H, Si-H, Ge-H e Sn-H. Como se observa na Tab. 3.3, a intensidade do pulso para as simulações com a molécula de metano é bem mais alta em comparação com a intensidade utilizada para os outros sistemas. Isto é necessário porque o metano é uma molécula muito inerte, então, a ação de um pulso com baixa intensidade não consegue provocar perturbações estruturais significativas na molécula. A duração do pulso foi a mesma para todas as dinâmicas,  $\tau = 15$  fs. A Fig. 3.3 mostra a dependência temporal do campo elétrico da radiação eletromagnética para os parâmetros do pulso de laser usados nas simulações

com o sistema  $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{X}$ . A fase da radiação eletromagnética foi assumida ser nula, ou seja,  $\varphi = 0$ , o que implica que no tempo  $t_0$  de todas as simulações o pulso de laser tenha a intensidade máxima  $I_0$ .

Tabela 3.3: Parâmetros do pulso de laser utilizados nas simulações com o sistema  $\text{H}_3\text{M-H}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$  ou  $\text{I}$ ).

Sistema	Frequência $\omega$ (ev)	Intensidade $I_0$ ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	Duração $\tau$ (fs)
$\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{X}$	0,390	$2 \times 10^{14}$	15
$\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{X}$	0,278	$5 \times 10^{13}$	15
$\text{H}_3\text{Ge-H}\cdots\text{X}$	0,262	$5 \times 10^{13}$	15
$\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{X}$	0,235	$5 \times 10^{13}$	15

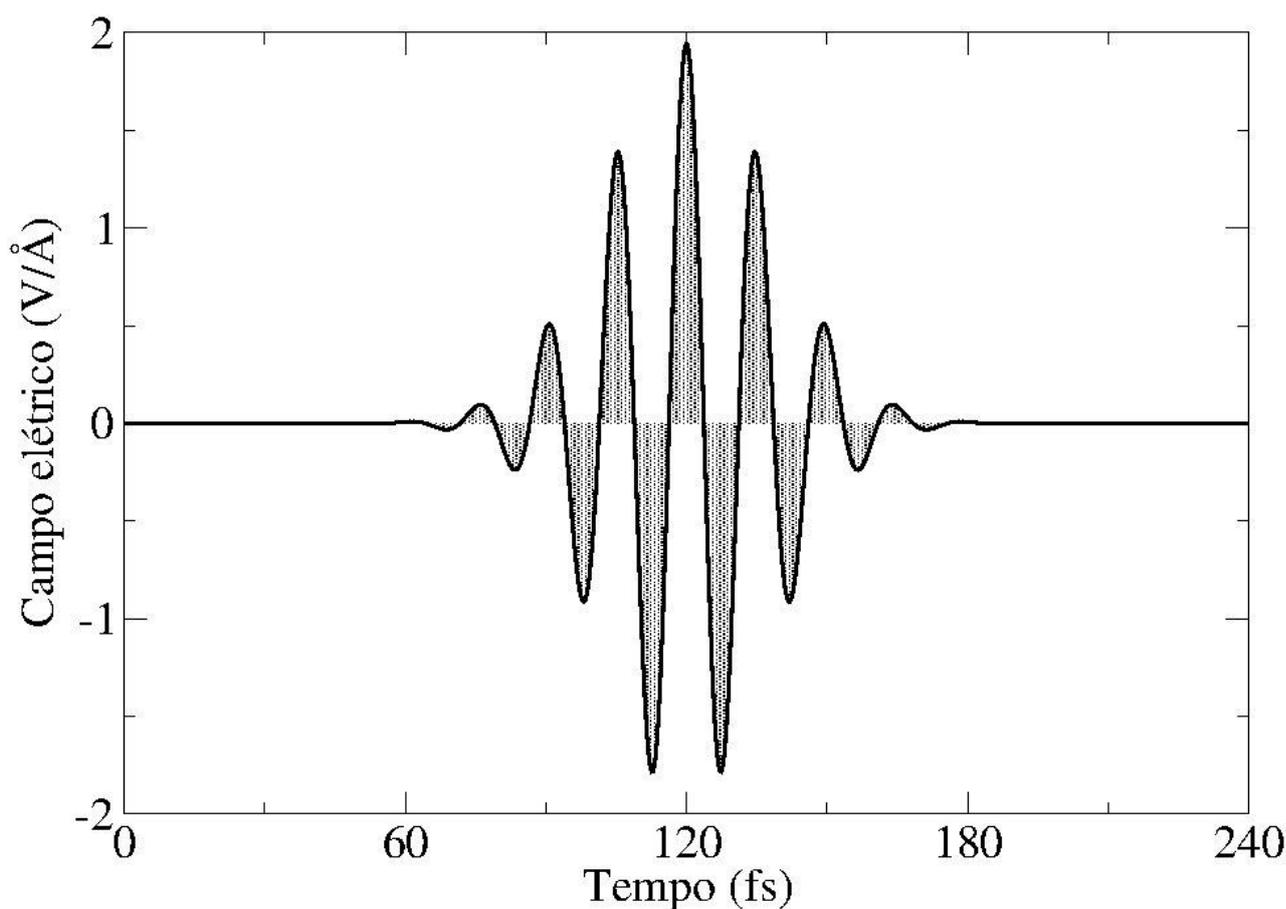


Figura 3.3: Dependência temporal do campo elétrico,  $\mathbf{E}(t)$ , da radiação eletromagnética utilizados nas simulações para o sistema molecular contendo a molécula de silano.

# *Capítulo 4*

## *Simulações de Dinâmica Molecular*

O objetivo deste trabalho é investigar, por primeiros princípios, a dinâmica molecular das reações de fragmentação da ligação M-H ( $M = C, Si, Ge$  e  $Sn$ ) nas moléculas de metano, silano, germano e estanano induzidas por átomos de hidrogênio, flúor, cloro e iodo. Neste capítulo são apresentados todos os resultados das simulações de dinâmica molecular para os quatro sistemas moleculares estudados neste trabalho. O primeiro sistema molecular a ter a sua dinâmica apresentada é o que contém a molécula de metano, seguido pelo silano, germano e estanano, nesta ordem. Cada simulação de dinâmica molecular é apresentada em duas etapas, onde, primeiramente, são analisados os resultados na ausência da radiação eletromagnética e, posteriormente, estes são comparados com os resultados devido à interação com o pulso de laser de femtosegundos. Este estudo permite avaliar o papel do pulso de laser no sentido de tornar as reações de fragmentação da ligação M-H do metano, silano, germano e estanano mais favorável.

A dinâmica nuclear da reação de abstração de hidrogênio na molécula  $MH_4$  induzida por átomos  $X = H, F, Cl$  ou  $I$  levando à formação dos produtos  $MH_3$  e  $HX$ , envolve a quebra de ligações do tipo M-H com consequente formação de ligações do tipo H-X. Desta forma, antes de iniciarmos as discussões e apresentações dos resultados das simulações de dinâmica molecular, serão apresentados na Tab. 4.1 os valores experimentais das energias de ligação das moléculas  $H_2$ ,  $HF$ ,  $HCl$ ,  $HI$ ,  $CH_4$ ,  $SiH_4$ ,  $GeH_4$  e  $SnH_4$ . A análise destes valores de energia será de grande relevância para nos auxiliar na compreensão da cada um dos caminhos de reação seguidos em cada simulação de dinâmica molecular.

Tabela 4.1: Energia das ligações H-X, com X = H, F, Cl e I, e energia da ligação C-H.

Ligações Químicas	Energia de ligação (kcal/mol)
H—H	103,2 <sup>[52]</sup>
H—F	134,6 <sup>[52]</sup>
H—Cl	102,1 <sup>[52]</sup>
H—I	70,6 <sup>[52]</sup>
C—H	104,99 <sup>[53]</sup>
Si—H	91,5 <sup>[54]</sup>
Ge—H	78,0 <sup>[55]</sup>
Sn—H	70,3 <sup>[56]</sup>

## 4.1 – Dinâmicas dos sistemas $H_3C-H\cdots X$ ( $X = H, F, Cl$ e $I$ )

### 4.1.1 – Dinâmica do sistema $H_3C-H\cdots H$

A simulação da dinâmica molecular para o sistema formado pela molécula de metano mais o átomo de hidrogênio foi realizada utilizando a distância inicial  $d_{HH} = 1,325 \text{ \AA}$ . A evolução no tempo dos núcleos atômicos durante a simulação da dinâmica molecular sem a interação com a radiação eletromagnética é mostrada na Fig. 4.1a. Analisando os resultados apresentados na Fig. 4.1a é possível perceber que o átomo de hidrogênio não é capaz promover a reação de fragmentação da ligação C-H do metano. Durante toda a dinâmica, que tem uma duração de 3000 fs, o hidrogênio permanece interagindo com a molécula de metano formando um aglomerado molecular.

Submetendo o sistema  $H_3C-H\cdots H$  sob a ação da radiação eletromagnética pulsada, Fig. 4.1a', a reação de abstração de hidrogênio no metano acontece. Logo no início da dinâmica, o átomo de hidrogênio interage com um dos átomos de hidrogênio do metano até que, em aproximadamente 350 fs após o início da reação, a molécula de  $H_2$  é efetivamente formada devido à quebra de uma das ligações C-H no metano. Este resultado mostra que o pulso de laser agiu de forma fundamental para que a reação de abstração de hidrogênio se processasse, ou seja, o pulso conseguiu induzir a reação química a acontecer. Ao interagir com o pulso de laser de femtosegundos o sistema molecular absorve da radiação eletromagnética uma quantidade de

energia igual a 0,28 eV que equivale a 6,46 kcal/mol. Este valor de energia é pequeno quando comparado com a energia necessária para quebrar a ligação C-H (veja Tab. 4.1), entretanto, é suficiente para provocar a fragmentação da ligação C-H. Isto ocorre devido ao procedimento utilizado para gerar a geometria molecular inicial nas simulações de dinâmica. Ao utilizamos a distância  $d_{HH} = 1,325 \text{ \AA}$  (distância de energia mínima ao longo da curva de energia potencial apresentada na Fig. 3.2a), a dinâmica da reação é iniciada considerando o sistema molecular em uma região já bem próxima do estado de transição, diminuindo assim a energia necessária para que a reação aconteça. Desta forma, a reação de fragmentação da ligação C-H do metano no sistema molecular  $H_3C-H \cdots H$  é promovida mesmo considerando a pequena quantidade de energia que o sistema molecular absorve da luz.

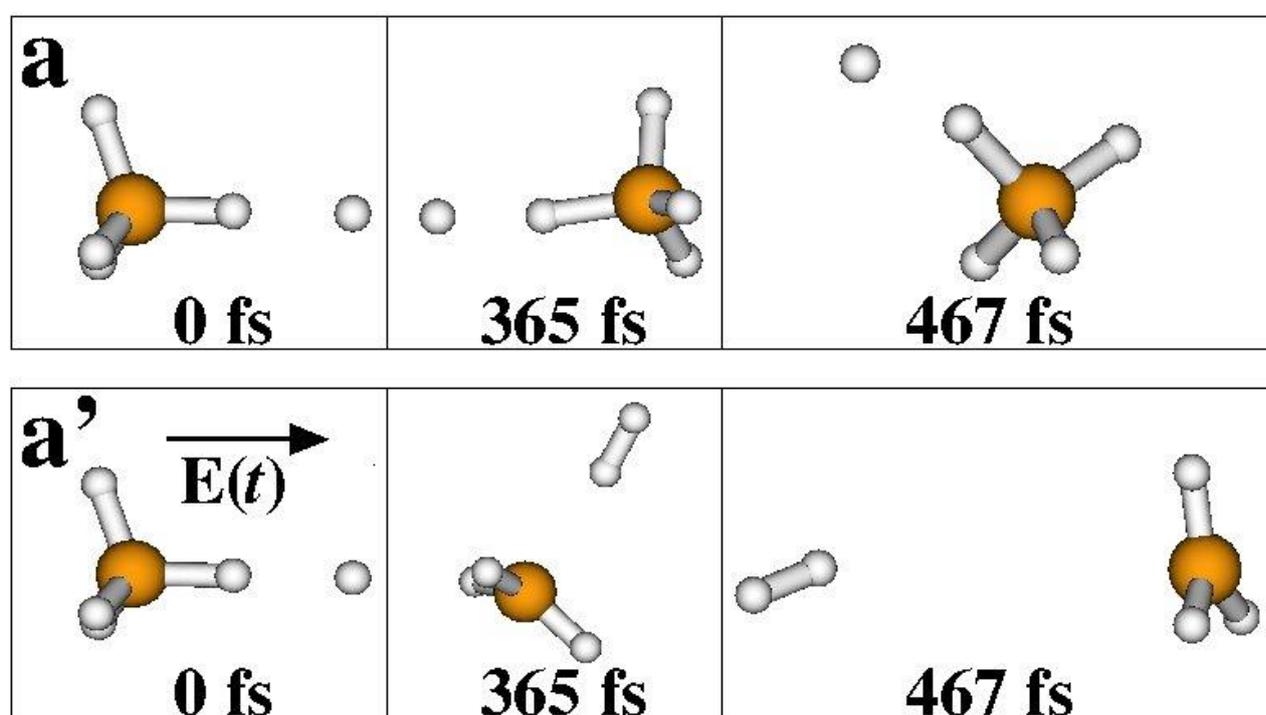


Figura 4.1: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $H_3C-H \cdots H$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.1.2 – Dinâmica do sistema $H_3C-H \cdots F$

A simulação de dinâmica molecular do sistema formado pelo metano com o átomo de flúor é realizada considerando a distância inicial  $d_{HF} = 1,225 \text{ \AA}$ . A Fig. 4.2a mostra a evolução temporal dos núcleos atômicos para a simulação realizada na ausência da radiação eletromagnética.

Observando a Fig. 4.2a, verifica-se que logo no início da dinâmica o átomo de flúor consegue capturar o átomo de hidrogênio formando a molécula de HF e, com isso, uma ligação C-H é rompida. Além disso, o átomo de hidrogênio da molécula de HF permanece interagindo com o átomo de carbono por muito tempo, mantendo uma distância média  $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{HF}$  de, aproximadamente, 2 Å até o tempo  $t = 1250$  fs, quando ocorre o afastamento definitivo entre os sistemas HF e  $\text{CH}_3$ .

Na Fig. 4.2a' é mostrada a simulação em que foi considerada a interação do pulso de laser de femtosegundos com o sistema molecular  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}$ . Neste cálculo observa-se que inicialmente a dinâmica é semelhante à da reação sem o pulso, ou seja, existe a formação do HF e o átomo de hidrogênio fica interagindo com o átomo de carbono durante os primeiros 130 fs, aproximadamente. As reações sem e com o pulso de laser permanecem idênticas até certo ponto da dinâmica porque o pulso de laser tem sua intensidade máxima no tempo de 120 fs e sua duração  $\tau$  é de 15 fs, ou seja, com esse conjunto de parâmetros o sistema molecular começa a interagir com a radiação eletromagnética pulsada em, aproximadamente,  $t = 55$  fs, e somente a partir deste tempo é que devemos observar distinções entre as dinâmicas com e sem o pulso de laser. Após o tempo em que o pulso tem sua intensidade máxima,  $t_0 = 120$  fs, a reação começa a seguir um caminho alternativo. Observa-se na Fig. 4.2a' que no tempo  $t = 390$  fs o flúor se liga ao átomo de carbono com simultâneo rompimento da ligação H-F resultando, temporariamente, na formação dos sistemas  $\text{H}_3\text{CF}$  e H. Com o decorrer da dinâmica, observa-se que o átomo de flúor se liga a um dos átomos de hidrogênio remanescentes do sistema  $\text{H}_3\text{CF}$ , formando a molécula HF que se afasta progressivamente do  $\text{CH}_2$  a partir do tempo  $t = 1500$  fs, aproximadamente. O produto final desta reação é  $\text{CH}_2 + \text{HF} + \text{H}$ . Podemos concluir, para esta simulação, que o pulso de laser atuou como um guia da reação de abstração de hidrogênio no metano ao longo de um caminho alternativo de reação, quando comparada com a simulação na ausência da radiação eletromagnética.

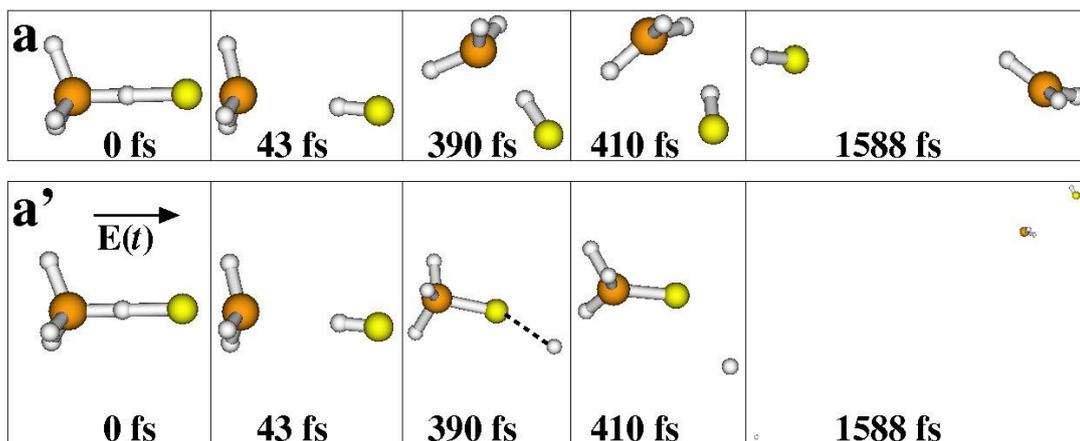


Figura 4.2: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

Devido à interação com a radiação eletromagnética, o sistema molecular  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}$  absorveu uma quantidade de energia de 3,85 eV. Esta energia absorvida foi suficiente para guiar a reação por um caminho alternativo promovendo a quebra de uma segunda ligação C-H.

#### 4.1.3 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{Cl}$

Na Fig. 4.3a são apresentados os resultados das simulações de dinâmica molecular quântica para a reação metano com o átomo de cloro no sistema  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ , onde o átomo de cloro está posicionado inicialmente a uma distância  $d_{\text{HCl}} = 2,025 \text{ \AA}$ . A Fig. 4.3a mostra que durante toda dinâmica o átomo de cloro interage com o átomo de hidrogênio do  $\text{CH}_4$ , mantendo uma distância média  $\text{CH}_4\cdots\text{Cl}$  de  $1,8 \text{ \AA}$  ao longo de toda a simulação com duração de 3 ps. Nesta simulação o cloro não consegue capturar o átomo de hidrogênio para promover a afragmentação da ligação C-H do metano. O resultado final da reação foi a formação do aglomerado molecular  $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$ .

A evolução temporal dos núcleos atômicos durante a reação do metano com o átomo de cloro no sistema molecular  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  na presença do pulso de laser é mostrada na Fig. 4.3a'. A Fig. 4.3a' mostra que no início da dinâmica o átomo de cloro interage com átomo de hidrogênio do metano, mas após o tempo de 120 fs (tempo em que se tem a intensidade máxima do pulso), o átomo de cloro se afasta gradativamente da molécula de metano. Nesta simulação o pulso de laser não conseguiu induzir a reação de fragmentação da ligação C-H do metano, semelhantemente ao resultado apresentado anteriormente para a simulação na ausência da radiação eletromagnética.

Entretanto, podemos concluir que, neste caso, o pulso de laser desempenhou um papel de favorecer o afastamento progressivo entre o átomo de cloro e o  $\text{CH}_4$ , provocando o completo rompimento da interação intermolecular previamente existente entre esses sistemas.

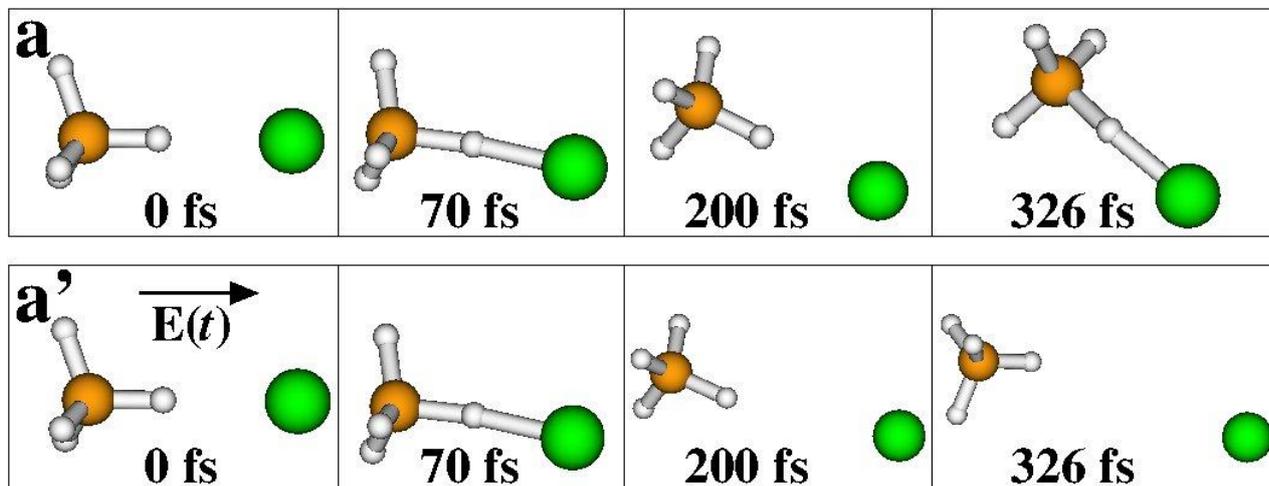


Figura 4.3: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.1.4 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{I}$

A Fig. 4.4a mostra a evolução no tempo do movimento dos núcleos atômicos durante a reação do metano com o átomo de iodo no sistema  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{I}$ . Nesta simulação foi utilizada a distância inicial  $d_{\text{HCl}} = 2,90 \text{ \AA}$ . Através da Fig. 4.4a podemos observar que o átomo de iodo não consegue promover a reação de fragmentação da ligação C-H. Entretanto, molécula de  $\text{CH}_4$  permanece próximo ao átomo de iodo durante toda simulação formando um aglomerado molecular, onde a distância média  $\text{CH}_4\cdots\text{I}$  é de  $3 \text{ \AA}$ . Este resultado assemelha-se à dinâmica do metano com o átomo de cloro apresentado na seção anterior.

A dinâmica da reação do metano com o átomo de iodo no sistema  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{I}$  incluindo a interação com a radiação eletromagnética é mostrada na Fig. 4.4a'. Podemos perceber que o uso do pulso de laser não foi capaz de favorecer a reação de abstração de hidrogênio no metano pelo átomo de iodo, mantendo estável a formação do aglomerado molecular  $\text{CH}_4\cdots\text{I}$  durante toda a simulação. Este resultado é bastante semelhante ao apresentado anteriormente para a dinâmica molecular na ausência da luz, com a diferença de que, neste caso, a distância média  $\text{CH}_4\cdots\text{I}$  no aglomerado molecular é de  $3,5 \text{ \AA}$ . A alteração mais significativa observada devido ao uso do pulso de luz está no fato de que os núcleos atômicos passam vibrar com maior amplitude após a

interação com a radiação eletromagnética. Esta vibração dos núcleos atômicos com alta amplitude é mantida por toda a dinâmica, mesmo após a interação com o pulso de luz ter cessado. Isto mostra que os núcleos atômicos são capazes de manter a memória da sua interação com a radiação eletromagnética, o que garante que o pulso de luz continue a desempenhar um papel de guia do movimento dos núcleos atômicos passo a passo no tempo durante toda a dinâmica, mesmo após finalizada sua interação.

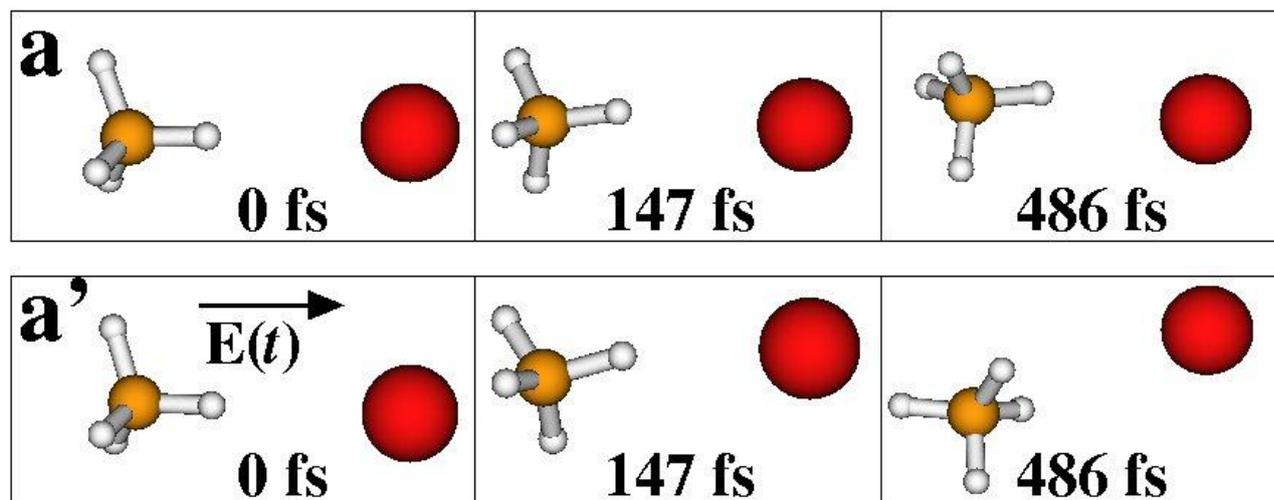


Figura 4.4: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{I}$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.1.5 – Comparação entre todas as dinâmicas do sistema $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{X}$

A Fig. 4.5 mostra a variação das distâncias interatômicas em função do tempo para o sistema  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{X}$ , onde  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$  e  $\text{I}$ . Em cada gráfico da Fig. 4.5, a linha preta representa a distância  $\text{H}\cdots\text{X}$  e as linhas vermelha, azul, amarelo e verde representam cada uma das quatro ligações C-H no metano com as respectivas cores, como indicado no sistema molecular mostrado na Fig. 4.5a. Uma característica importante a ser observada nos gráficos da Fig. 4.5 é que o aumento progressivo, ao longo do tempo, das distâncias interatômicas representadas pelas cores vermelha, amarela, azul ou verde indica a quebra da respectiva ligação C-H. Os gráficos do lado esquerdo e direito da Fig. 4.5 apresentam os resultados das dinâmicas para os sistemas  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$  e  $\text{I}$ ) na ausência e na presença da radiação eletromagnética, respectivamente. Analisando a Fig. 4.5, observa-se que o átomo de flúor é o mais indicado para promover a reação de abstração de hidrogênio no metano, pois, mesmo na reação sem o pulso de laser ele conseguiu capturar um átomo de hidrogênio promovendo a quebra da ligação C-H, que está representada pela

linha de cor vermelha no gráfico da Fig. 4.5b. Este bom desempenho do átomo de flúor em promover a reação de abstração de hidrogênio no metano, mesmo sendo esta uma molécula bastante inerte, pode ser explicado devido ao fato do HF ter uma energia de ligação ainda maior que a ligação C-H no metano. Os valores das energias de ligação podem ser observados na Tab. 4.1. Desta forma, o sistema molecular  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}$  está sujeito a uma maior estabilização de energia quando ocorre a quebra da ligação C-H com consequente formação da molécula HF. O resultado da dinâmica do sistema  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{F}$  devido à interação com o pulso de luz (Fig. 4.5b') mostra a eficácia do pulso de laser em promover a fragmentação C-H no metano por um caminho alternativo de reação e que possui um tempo de reação, aproximadamente, três vezes menor, quando comparado com a reação na ausência do pulso de luz. Além disso, o pulso de laser de femtosegundos promove a quebra de uma segunda ligação C-H, representada pela linha de cor verde na Fig. 4.5b'.

O gráfico das distâncias interatômicas para a dinâmica sem o pulso do metano com o átomo de hidrogênio mostra que este átomo não consegue promover a abstração de hidrogênio no metano, no entanto, quando se analisa o gráfico das distâncias interatômicas para a simulação do sistema  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{H}$  na presença do pulso de luz (Fig. 4.5a'), observa-se que a linha de cor vermelha aumenta progressivamente ao longo do tempo indicando que a ligação C-H foi quebrada. A energia da ligação H-H é um pouco menor do que a da ligação C-H, veja Tab. 4.1. Este pode ser um motivo pelo qual, na dinâmica considerando a ausência do pulso de luz, o átomo de hidrogênio não conseguiu quebrar a ligação C-H. Entretanto, na dinâmica com o pulso de laser, o sistema conseguiu absorver energia suficiente da radiação eletromagnética pulsada para promover a fragmentação da ligação C-H do metano.

As Figs. 4.5c e 4.5d mostram, respectivamente, que os átomos de cloro e iodo não conseguem quebrar a ligação C-H do metano, havendo a formação de um aglomerado molecular  $\text{CH}_4\cdots\text{X}$ , que permanece estável por toda a dinâmica. As Figs. 4.5c' e 4.5d' mostram que, mesmo com o uso do pulso de laser de femtosegundos, não é possível promover a reação de fragmentação da ligação C-H na presença dos átomos de cloro e iodo.

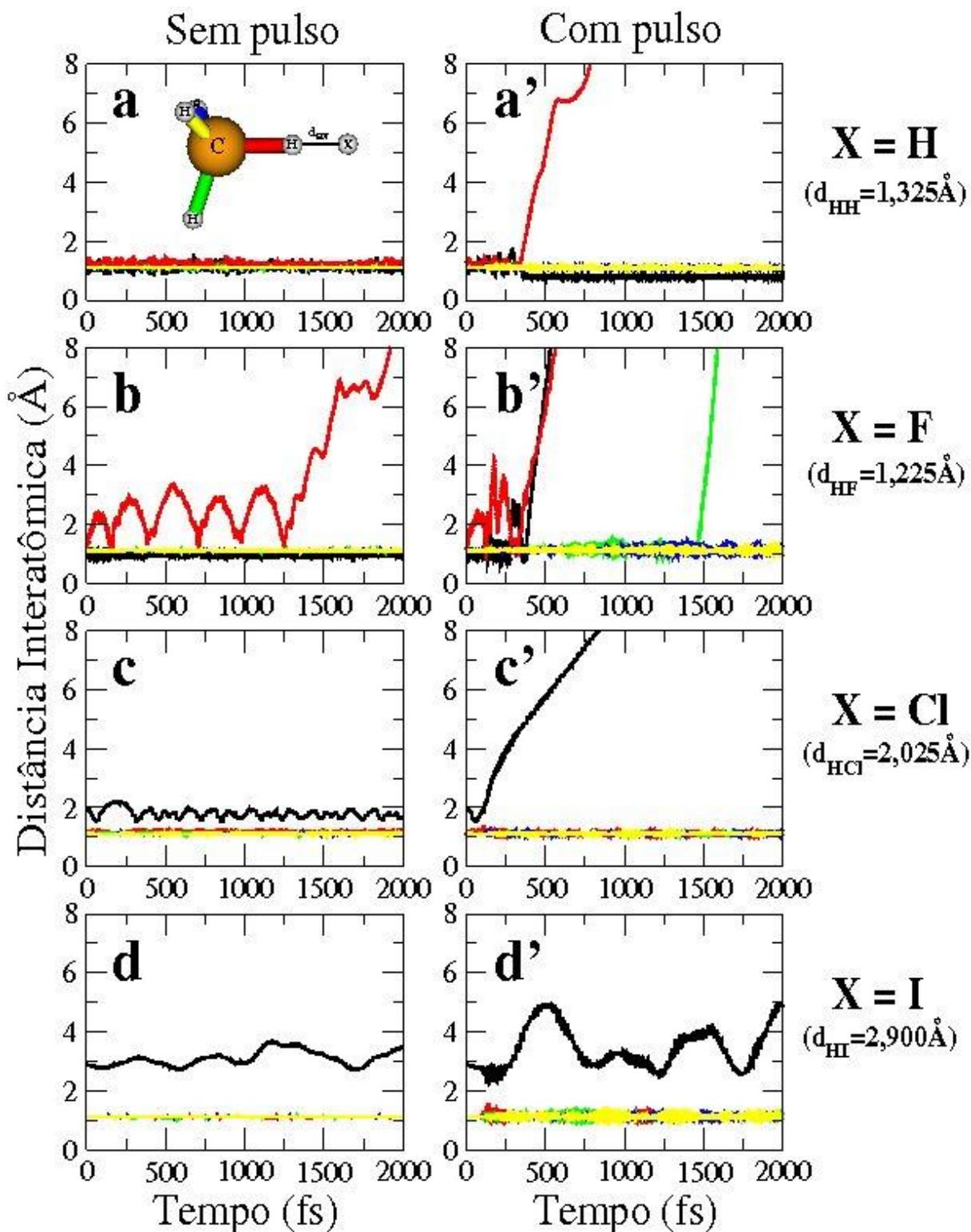


Figura 4.5: Evolução no tempo das distâncias interatômicas no sistema molecular  $\text{H}_3\text{C-H}\cdots\text{X}$  para  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$  ou  $\text{I}$ . As respectivas distâncias iniciais  $d_{\text{HX}}$  são indicadas ao lado direito da figura. Cada curva está associada à distância interatômica de cor similar do sistema molecular mostrado no painel (a). Os painéis do lado esquerdo e direito correspondem, respectivamente, às simulações de dinâmica molecular dos sistemas sem e com a interação com o pulso de laser de femtosegundos.

## 4.2 – Dinâmicas dos sistemas $H_3Si-H\cdots X$ ( $X = H, F, Cl$ e $I$ )

### 4.2.1 – Dinâmica do sistema $H_3Si-H\cdots H$

A evolução temporal dos movimentos dos núcleos atômicos durante a reação de abstração de hidrogênio no silano ( $SiH_4$ ) no sistema  $H_3Si-H\cdots H$  é apresentada na Fig. 4.6a. Nesta simulação, o átomo de hidrogênio foi inicialmente posicionado a uma distância  $d_{HH} = 1,05 \text{ \AA}$ . Logo no início da dinâmica, ou seja, no tempo  $t = 5 \text{ fs}$ , a ligação Si-H é rompida com simultânea formação da molécula  $H_2$ . A dinâmica da reação prossegue até o tempo final de  $3 \text{ ps}$  com o afastamento gradativo da molécula de  $H_2$  em relação ao  $SiH_3$ , como mostrado na Fig. 4.6a.

A reação de abstração de hidrogênio no silano por átomo de hidrogênio induzida pelo pulso de laser ultrarrápido é apresentada na Fig. 4.6a'. Neste caso, a dinâmica seguiu um caminho de reação alternativo, quando comparada com mesma reação sem a interação com a radiação eletromagnética, levando à formação de novos produtos. Nesta simulação, primeiramente, uma das ligações Si-H é dissociada com simultânea formação da molécula  $H_2$ , em  $t = 5 \text{ fs}$ . Mais tarde, em  $t = 132 \text{ fs}$ , a molécula de  $H_2$  tem sua ligação química quebrada formando dois átomos de hidrogênio. Este fato aconteceu logo após o tempo em que se tem a intensidade máxima do pulso, em  $t_0 = 120 \text{ fs}$ . No tempo  $t = 490 \text{ fs}$  aproximadamente, outra ligação Si-H é rompida. O produto final da reação é  $SiH_2 + 3H$ . Neste cálculo, o sistema molecular absorveu, do pulso de laser de femtosegundos, uma quantidade alta de energia igual a  $8,58 \text{ eV}$ , o que resultou nesta eficiente interação da luz com o sistema molecular permitiu que a dinâmica seguisse um caminho de reação onde duas das quatro ligações Si-H do silano fossem rompidas.

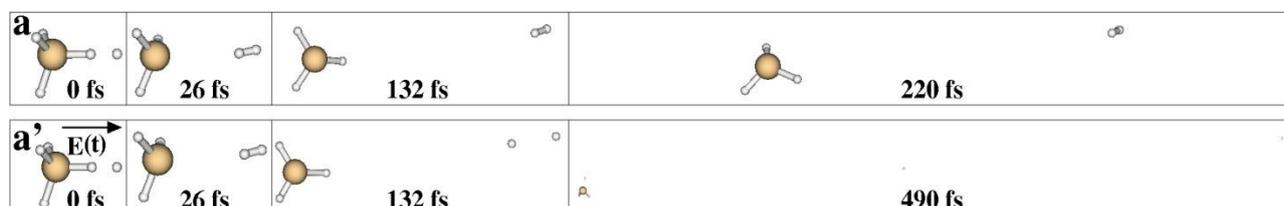


Figura 4.6: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $H_3Si-H\cdots H$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

### 4.2.2 – Dinâmica do sistema $H_3Si-H\cdots F$ ( $d_{HF} = 1,1 \text{ \AA}$ )

A próxima simulação a ser mostrada, Fig. 4.7a, demonstra a eficiência do átomo de flúor em promover a reação de abstração de hidrogênio no silano. Nesta reação, o átomo de flúor foi

posicionado inicialmente a uma distância  $d_{\text{HF}} = 1,1 \text{ \AA}$ . O resultado da dinâmica mostra que, desde o início da simulação, a ligação Si-H já começa a ser rompida com simultânea formação da molécula HF, obtendo-se os produtos da reação  $\text{SiH}_3$  e HF a partir do tempo  $t = 0,2 \text{ fs}$ . Isto ocorre porque ao posicionar inicialmente o átomo de flúor tão próximo da molécula de silano,  $d_{\text{HF}} = 1,1 \text{ \AA}$ , obtêm-se uma estrutura molecular inicial já bem próxima da estrutura do estado de transição. Desta forma, a reação se processa quase que instantaneamente, como mostrado na Fig. 4.7a.

A dinâmica da reação de abstração de hidrogênio no silano pelo átomo de flúor no sistema  $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$  incluindo a interação da radiação eletromagnética é mostrada na Fig. 4.7a'. Esta simulação foi praticamente a mesma da reação sem o pulso de laser, com a formação dos produtos  $\text{SiH}_3$  e HF. O pulso não conseguiu provocar efeitos significativos na reação química provavelmente porque com o flúor posicionado a distância inicial de  $1,1 \text{ \AA}$  a reação já é bem favorecida desde o início da dinâmica, veja Fig. 4.7a'. O HF formado já começa a se afastar do silício e o pulso de laser só vai ter sua intensidade máxima em  $120 \text{ fs}$ , ou seja, em um tempo consideravelmente longo quando comparado ao tempo da reação. Entretanto, pode-se observar uma ligeira distinção na simulação realizada na presença do pulso de luz, uma vez que esta apresenta um pequeno aumento na velocidade de afastamento entre os sistemas  $\text{SiH}_3$  e HF. Por exemplo, no tempo  $t = 800 \text{ fs}$ , a distância  $\text{H}_3\text{Si}\cdots\text{HF}$  é de, aproximadamente,  $18 \text{ \AA}$  para a simulação sem o pulso de luz e  $20 \text{ \AA}$  para a dinâmica na presença da radiação eletromagnética. Durante a reação de abstração de hidrogênio no silano pelo átomo de flúor, o sistema absorveu pouca energia da radiação eletromagnética,  $0,29 \text{ eV}$ , não sendo suficiente para promover o rompimento de outras ligações SiH.

Como a reação de abstração de hidrogênio no silano com átomo de flúor posicionado a  $1,1 \text{ \AA}$  já é bem favorecida e o pulso não apresentou praticamente efeito algum sobre a reação, então foram realizadas novas simulações com o átomo de flúor posicionado a distâncias  $d_{\text{HF}} = 2,0, 4,0$  e  $5,0 \text{ \AA}$ . Isto foi feito com o intuito de analisar o efeito do pulso sobre a reação desse sistema.

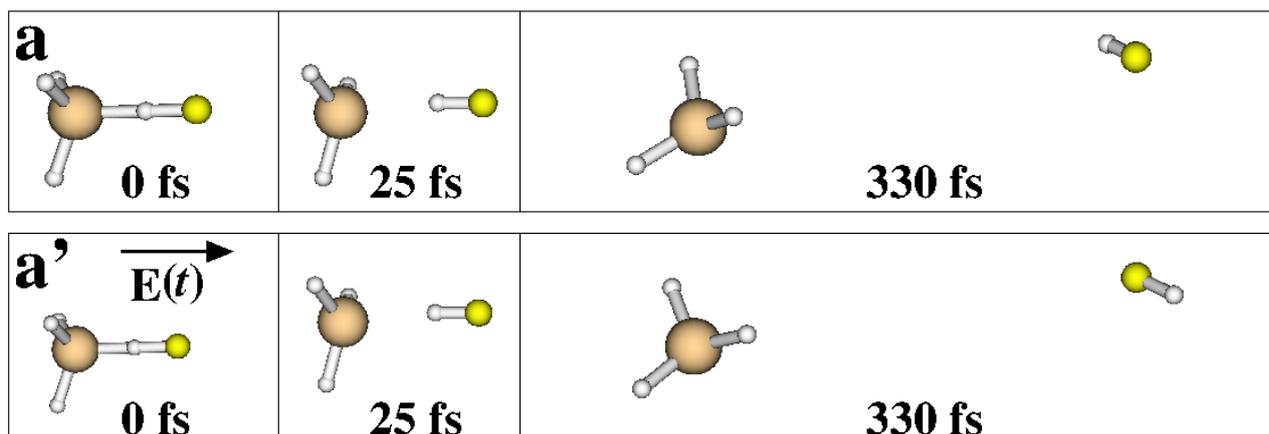


Figura 4.7: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $H_3Si-H\cdots F$  com  $d_{HF} = 1,1 \text{ \AA}$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.2.3 – Dinâmica do sistema $H_3Si-H\cdots F$ ( $d_{HF} = 2,0 \text{ \AA}$ )

A dinâmica da reação de abstração de hidrogênio no silano com o flúor posicionado inicialmente a uma distância  $d_{HF} = 2,0 \text{ \AA}$  é apresentada na Fig. 4.8a. Esta dinâmica se processa de forma semelhante à dinâmica apresentada na seção 4.2.2. Porém, na simulação aqui apresentada, observa-se que o tempo de reação é mais longo. Como pode ser observado na dinâmica da reação, Fig. 4.8a, a ligação Si-H se rompe com simultânea formação do HF, obtendo-se os produtos da reação no tempo  $t = 140 \text{ fs}$ . Para a simulação, onde  $d_{HF} = 1,1 \text{ \AA}$ , no tempo  $t = 10 \text{ fs}$  toda a reação já havia se processado. Isto pode ser devido ao fato de que, neste caso, o flúor está posicionado inicialmente a uma distância maior da molécula de silano, correspondendo a uma estrutura molecular mais afastada da estrutura do estado de transição. Na simulação da seção 4.2.2, o átomo de flúor está posicionado a uma distância que corresponde praticamente ao comprimento da ligação HF, por isso, a reação acontece quase que instantaneamente.

A reação de abstração de hidrogênio no silano com o flúor posicionado à distância  $d_{HF} = 2,0 \text{ \AA}$  e induzida pelo pulso de laser de femtosegundos pode ser observada na Fig. 4.8a'. Esta reação aconteceu em três etapas, onde inicialmente o flúor se aproxima de um átomo de hidrogênio da molécula de silano, ligando-se a ele e, simultaneamente, a ligação Si-H é quebrada. Isso acontece, aproximadamente, no tempo  $t = 80 \text{ fs}$ . Logo após a formação do HF, o átomo de flúor começa a se aproximar do átomo de silício e forma a ligação Si-F. Enquanto a ligação Si-F é formada, observa-se que a ligação H-F é quebrada. Em  $t = 540 \text{ fs}$ , uma segunda ligação Si-H se

rompe e a reação se processa com a formação do produto  $\text{H}_2\text{SiF}$  e  $2\text{H}$ , como pode ser visto na Fig. 4.8a'.

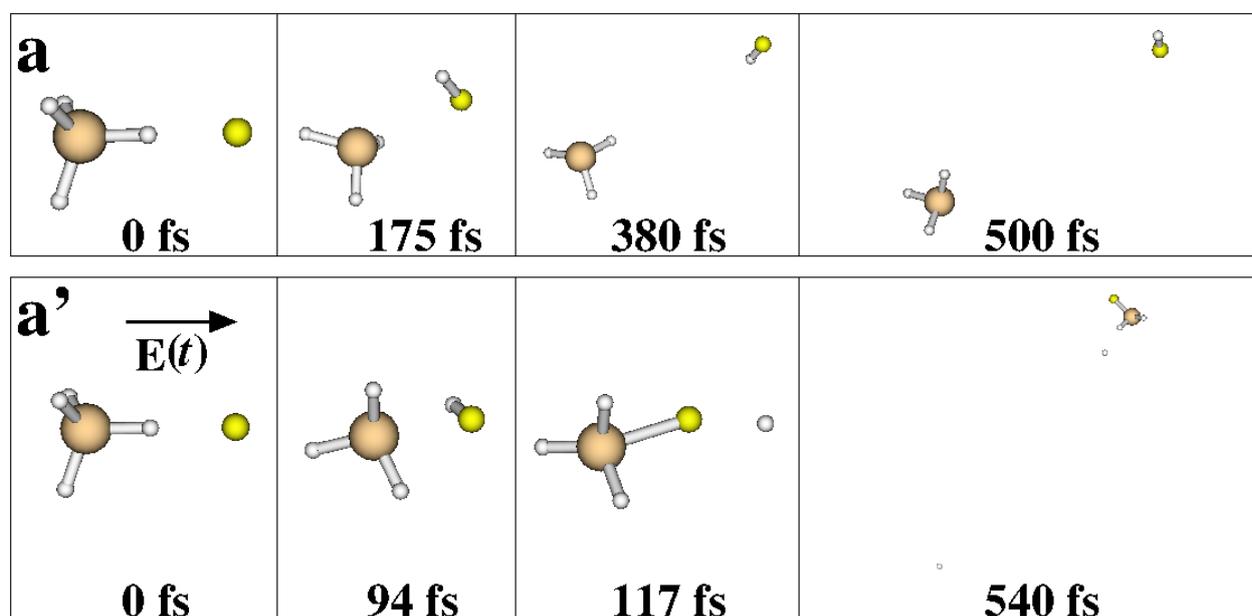


Figura 4.8: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$  com  $d_{\text{HF}} = 2,0 \text{ \AA}$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

Comparando as simulações com e sem o pulso, observamos que o pulso de laser de femtosegundos desempenha um papel de guia do movimento dos núcleos atômicos, fazendo com que a reação se processe ao longo de um caminho alternativo de reação, levando à formação de outros produtos de reação. Além do mais, o pulso de laser de femtosegundos faz com que a reação se processe em um tempo mais curto. A fragmentação da ligação Si-H nesse cálculo acontece por volta de 80 fs e, na reação sem o pulso, ela só acontece próximo a 140 fs, ou seja, com o pulso, a abstração de hidrogênio no silano aconteceu em um tempo de reação quase duas vezes menor. Nesse cálculo o sistema absorveu 1,73 eV de energia da radiação eletromagnética.

#### 4.2.4 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$ ( $d_{\text{HF}} = 4,0$ e a $5,0 \text{ \AA}$ )

Diferentemente das simulações com o flúor posicionado inicialmente a menores distâncias,  $d_{\text{HF}} = 1,1$  e  $2,0 \text{ \AA}$ , nas situações em que o flúor é posicionado a distâncias mais longas da molécula de silano, por exemplo,  $d_{\text{HF}} = 4,0$  e a  $5,0 \text{ \AA}$ , a reação de abstração de hidrogênio não se processa, como pode ser observado nas Figs. 4.9a e 4.9b. Devido às longas distâncias  $d_{\text{HF}}$ , a interação entre

o átomo de flúor e o de hidrogênio não é suficiente para que o flúor consiga se aproximar do átomo de hidrogênio do silano para capturá-lo e quebrar a ligação Si-H formando a molécula HF.

As Figs. 4.9a' e 4.9b' mostram a evolução no tempo da dinâmica dos núcleos atômicos para o sistema molecular  $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$  com o átomo de flúor posicionado inicialmente a distâncias  $d_{\text{HF}} = 4,0$  e a  $5,0 \text{ \AA}$ , respectivamente, e incluindo a interação com a radiação eletromagnética. Através da análise destas figuras é possível observar que o pulso de laser de femtosegundos não apresenta algum benefício no sentido de promover a reação de abstração de hidrogênio no silano. Uma ligeira distinção é observada para as duas simulações realizadas com  $d_{\text{HF}} = 4,0$  e a  $5,0 \text{ \AA}$  na presença do pulso de luz, as quais apresentam uma maior velocidade de afastamento entre a molécula de silano e o átomo de flúor quando comparadas com as respectivas dinâmicas sem a interação com a radiação eletromagnética.

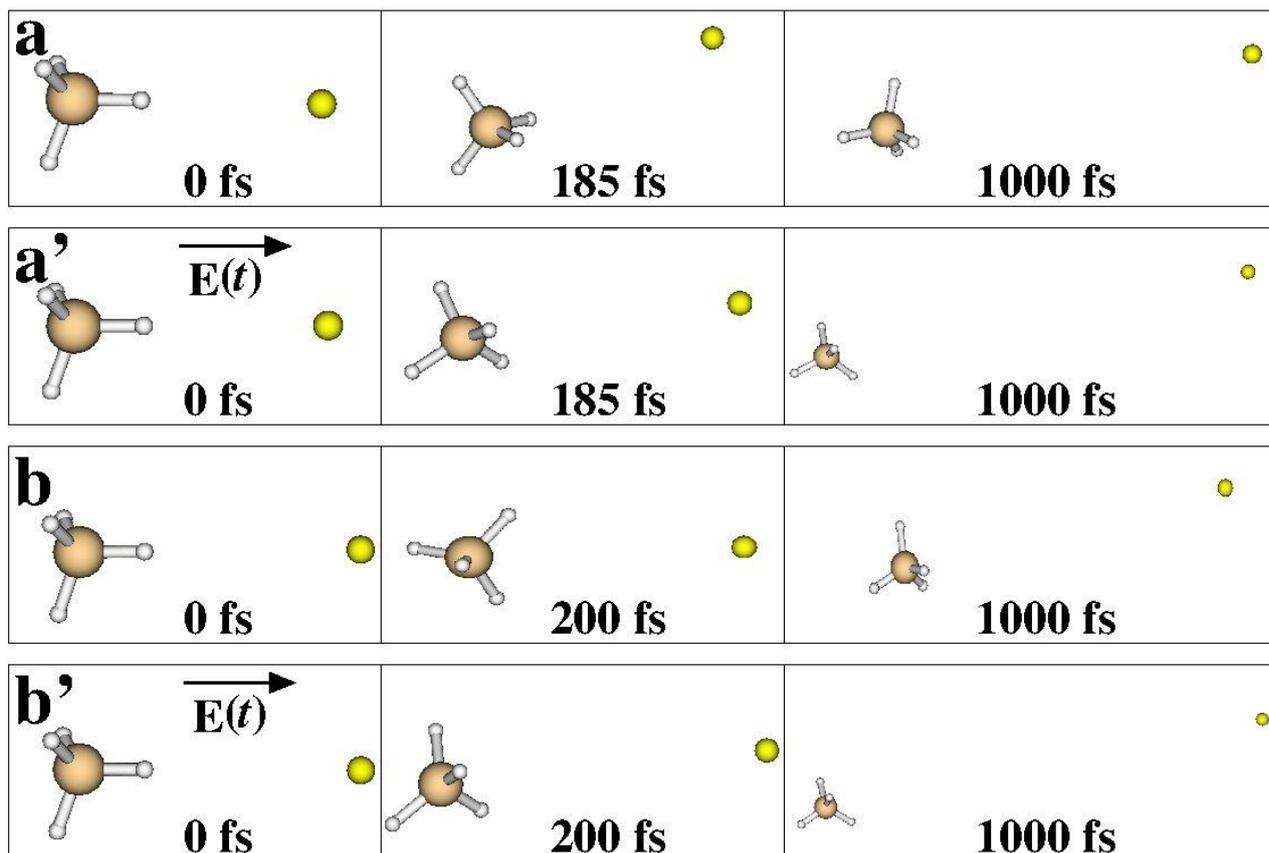


Figura 4.9: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$  com  $d_{\text{HF}} = 4,0 \text{ \AA}$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada e com  $d_{\text{HF}} = 5,0 \text{ \AA}$  (b) na ausência e (b') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.2.5 – Dinâmica do sistema $H_3Si-H\cdots Cl$

A evolução no tempo para a dinâmica de abstração de hidrogênio no silano com a átomo de cloro posicionado inicialmente a uma distância  $d_{HCl} = 1,6 \text{ \AA}$  é mostrada na Fig. 4.10 a. Nesta simulação, o átomo de cloro é usado para tentar induzir a fragmentação da ligação Si-H. Após o início da dinâmica observamos que, no tempo  $t = 12 \text{ fs}$ , existe a formação do HCl com um ligeiro afastamento entre os grupos  $H_3Si$  e HCl. No entanto, como este afastamento não é efetivo, verifica-se a formação do pequeno aglomerado molecular  $H_3Si\cdots HCl$  que mantém-se estável por todo o tempo da dinâmica, até 3000 fs, como pode ser verificado na Fig. 4.10a. A partir da formação do aglomerado molecular, a distância média de  $2 \text{ \AA}$  entre os grupos  $H_3Si$  e HCl é mantida constante por toda a dinâmica.

Na Fig. 4.10a' é mostrada a simulação onde o pulso de laser de femtosegundos é usado na tentativa de favorecermos a reação de abstração de hidrogênio silano pelo átomo de cloro posicionado a uma distância  $d_{HCl} = 1,6 \text{ \AA}$ . Uma vez iniciada a dinâmica, a ligação Si-H é alongada, dissociando-se no tempo  $t = 12 \text{ fs}$  e levando à formação do HCl. Durante o intervalo de tempo de 12 a 158 fs, há a formação do aglomerado molecular  $H_3Si\cdots HCl$ . A partir do tempo  $t = 170 \text{ fs}$ , aproximadamente, momento este em que a radiação eletromagnética tem sua interação com o sistema molecular cessada, o HCl devolve o átomo de hidrogênio ao  $SiH_3$  e, logo em seguida, o átomo de cloro captura novamente um outro átomo de hidrogênio que se encontrava ligado ao silício se afastando progressivamente do  $SiH_3$  remanescente, levando à formação dos produtos de reação  $SiH_3$  e HCl, como podemos ver na Fig. 4.10a'. Este resultado mostra a eficiência do pulso de laser em promover efetivamente a reação de abstração de hidrogênio no silano. A energia absorvida para promover essa reação foi de 2,33 eV.

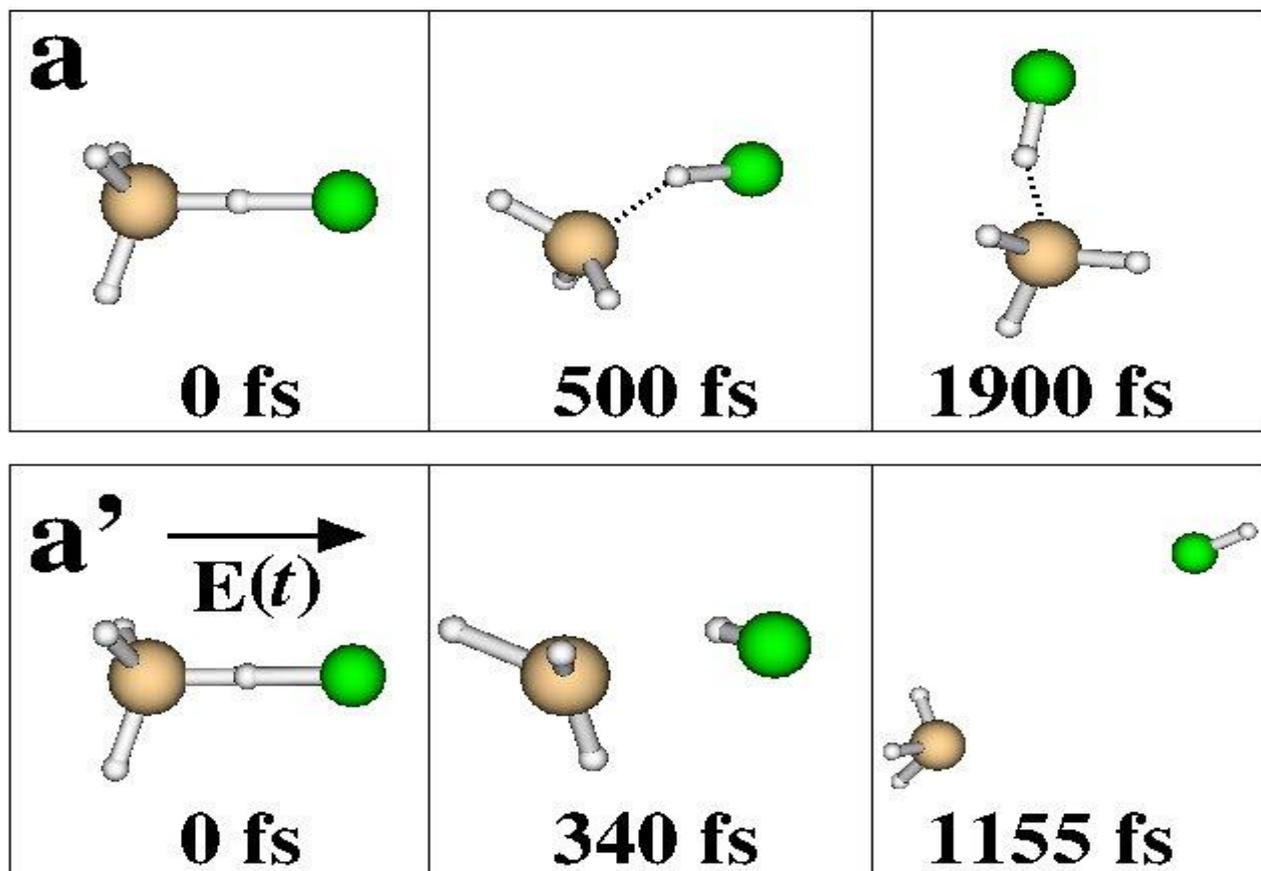


Figura 4.10: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $H_3Si-H\cdots Cl$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.2.6 – Dinâmica do sistema $H_3Si-H\cdots I$

Nesta simulação é investigada a eficiência do átomo de iodo em promover a reação de abstração de hidrogênio no silano. A Fig. 4.11a mostra a evolução temporal do movimento dos núcleos atômicos durante a reação do silano com o átomo de iodo no sistema  $H_3Si-H\cdots I$ . A distância inicial  $d_{HI} = 2,1 \text{ \AA}$  foi utilizada nesta simulação. Ao acompanhar a dinâmica dos núcleos atômicos durante a reação, como mostrado na Fig. 4.11a, observa-se que o iodo não captura o átomo de hidrogênio do silano. O átomo de hidrogênio que está posicionado ao longo do eixo Si-H-I mantém uma interação fraca com o átomo de iodo formando o aglomerado molecular  $SiH_4\cdots I$ , onde a distância média  $SiH_4\cdots I$  é de  $2,1 \text{ \AA}$  durante toda a dinâmica. O caso aqui apresentado é diferente da reação com o cloro, em que existe a formação de HCl e essa molécula fica interagindo com o silício, aqui não existe a formação do HI, o silano fica interagindo com o iodo que se mantém praticamente estático durante toda a dinâmica, veja Fig. 4.11a. Dentre as simulações com

o silano apresentadas até o momento, esta é a única situação em que o átomo X, ou seja, o iodo, permanece estático durante toda a dinâmica enquanto o silano se movimento ao redor dele. Isto pode ser explicado pelo fato do iodo ser muito mais pesado que silano.

O resultado da dinâmica nuclear induzida por luz para o sistema molecular  $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{I}$ , onde  $d_{\text{HI}} = 2,1 \text{ \AA}$ , é mostrado na Fig. 4.11a'. Para este sistema, mesmo com a presença do pulso de laser de femtosegundos, não foi possível promover a abstração de hidrogênio no silano. A dinâmica da reação apresentada na Fig. 4.11a' é parecida com a da reação sem o pulso, mas neste caso os modos de vibração de estiramento Si-H vibravam com uma amplitude ligeiramente maior. A energia absorvida pelo sistema molecular a partir da radiação eletromagnética é de 0,15 eV. Esta é a menor energia absorvida entre todos os sistemas estudados com o silano. A Fig. 4.12 mostra a dependência temporal da energia total do sistema molecular ao interagir com a radiação eletromagnética. Talvez a baixa absorção de energia explique o fato do pulso juntamente com o átomo de iodo não serem capazes de promover a fragmentação da ligação Si-H do silano.

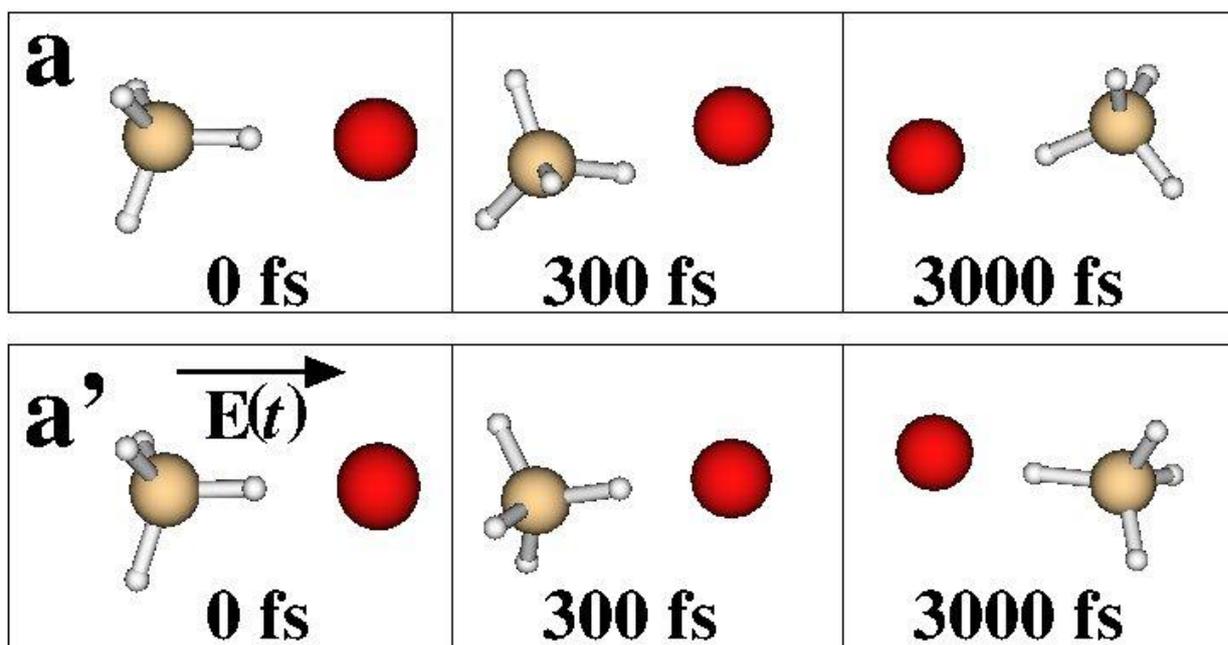


Figura 4.11: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{I}$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

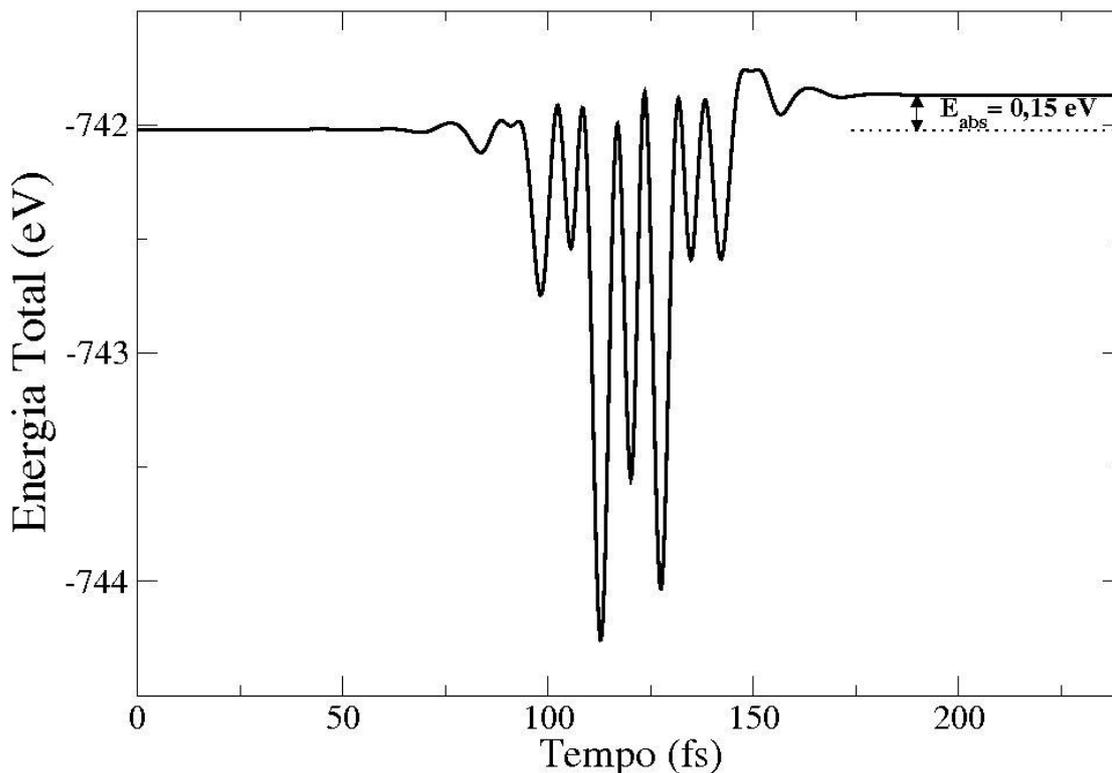


Figura 4.12: Energia total absorvida a partir do pulso de laser de femtosegundos pelo sistema  $\text{H}_3\text{Si}-\text{H}\cdots\text{I}$ .

#### 4.2.7 – Comparação entre todas as dinâmicas do sistema $\text{H}_3\text{Si}-\text{H}\cdots\text{X}$

A Fig. 4.13 apresenta a dependência temporal das distâncias interatômicas para o sistema  $\text{H}_3\text{Si}-\text{H}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$  e  $\text{I}$ ). Em cada um dos gráficos que compõem esta figura, a linha preta representa a distância  $\text{H}\cdots\text{X}$ , enquanto que as linhas vermelha, azul, amarela e verde correspondem às quatro ligações  $\text{Si}-\text{H}$  no silano com as respectivas cores, como mostrado no sistema molecular da Fig. 4.13a. Como as ligações  $\text{Si}-\text{H}$  estão representadas pelas cores vermelha, amarela, azul ou verde, então, o aumento progressivo, ao longo do tempo, das distâncias interatômicas com as respectivas cores indica a quebra de ligação  $\text{Si}-\text{H}$ . Os gráficos do lado esquerdo e direito da Fig. 4.13 apresentam os resultados das dinâmicas de abstração de hidrogênio no silano pelos átomos  $\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$  e  $\text{I}$  na ausência e na presença da radiação eletromagnética, respectivamente. A análise da Fig. 4.13 mostra que, na ausência do pulso de laser, a fragmentação da ligação  $\text{Si}-\text{H}$  só foi possível com os átomos de hidrogênio e flúor. No caso da reação com o átomo de cloro, o hidrogênio do  $\text{HCl}$  formado ficou interagindo com o silício obtendo-se o

aglomerado molecular  $\text{H}_3\text{Si}\cdots\text{H}-\text{Cl}$  e, dessa forma, a reação de abstração de hidrogênio no silano pelo átomo de cloro não ocorreu efetivamente.

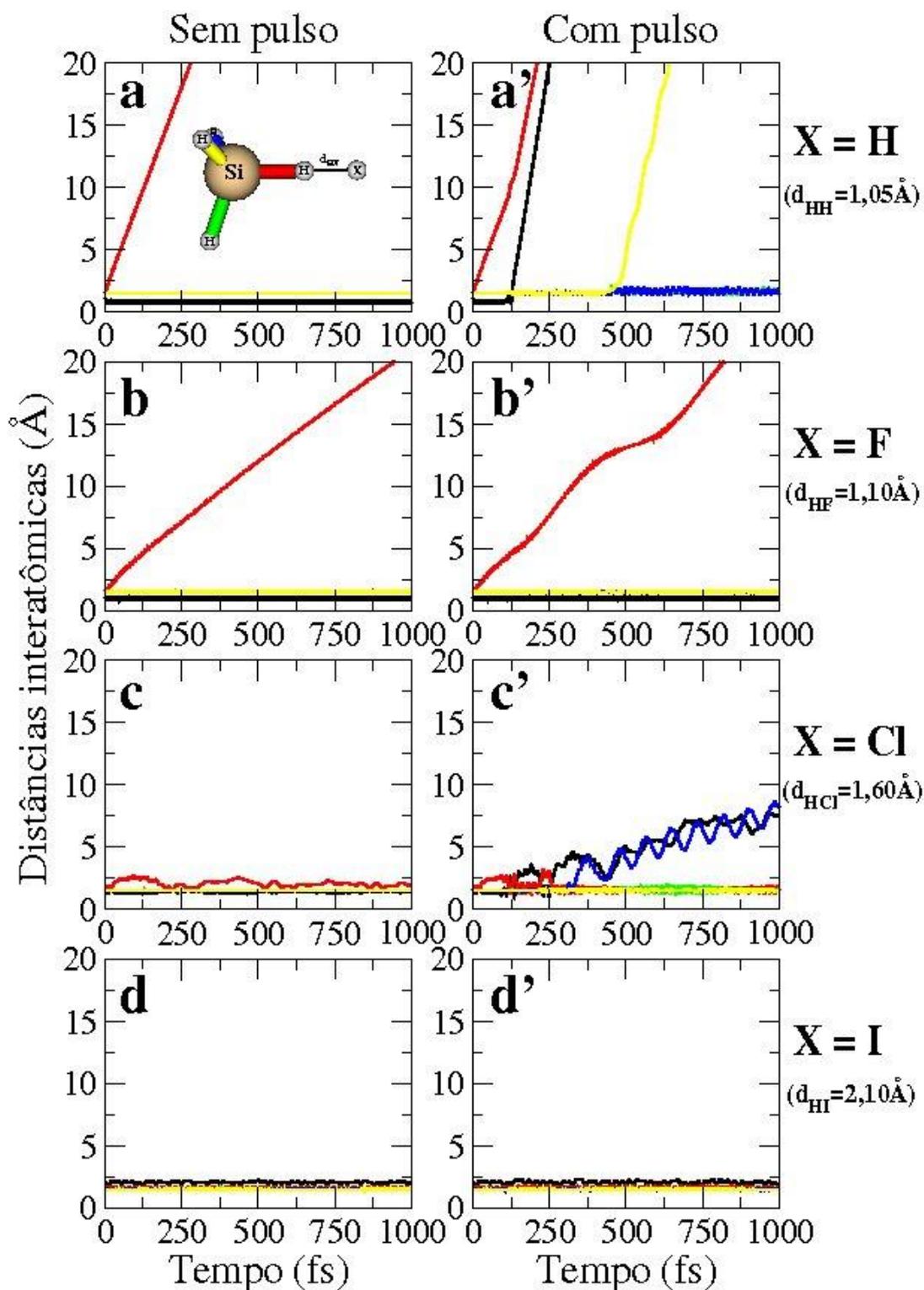


Figura 4.13: Evolução no tempo das distâncias interatômicas no sistema molecular  $\text{H}_3\text{Si}-\text{H}\cdots\text{X}$  para  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$  ou  $\text{I}$ . As respectivas distâncias iniciais  $d_{\text{HX}}$  são indicadas ao lado direita da figura. Cada curva está associada à distância interatômica de cor similar do sistema molecular mostrado no painel (a). Os painéis

do lado esquerdo e direito correspondem, respectivamente, às simulações de dinâmica molecular dos sistemas sem e com a interação com o pulso de laser de femtosegundos.

Quando utilizamos o pulso de laser com o objetivo de favorecer as reações de abstração de hidrogênio no silano, conseguimos promover a quebra efetiva da ligação Si-H do silano com o cloro. Este resultado pode ser observado na Fig. 4.13c' onde a distância interatômica representada pela cor azul aumenta progressivamente ao longo do tempo. A Fig. 4.13a mostra que o átomo de hidrogênio é capaz de promover a reação de fragmentação da ligação Si-H, mesmo na ausência da radiação eletromagnética. No caso do sistema molecular  $H_3Si-H\cdots H$  interagindo com o pulso de luz (Fig. 4.13a'), a reação foi conduzida por um caminho diferente da reação sem o pulso, e observa-se um aumento considerável ao longo do tempo para as distâncias representadas pelas cores vermelha e amarela, o que caracteriza a quebra de duas ligações Si-H. A reação de abstração de hidrogênio no silano por átomos de iodo não acontece, mesmo utilizando do pulso de laser com os parâmetros previamente escolhidos não foi possível promover a reação de fragmentação da ligação Si-H.

Comparando a eficiência dos diferentes átomos utilizados para promover a fragmentação da ligação Si-H do silano sem o pulso de laser percebe-se pelos gráficos do lado esquerdo da Fig. 4.13, que o hidrogênio e flúor conseguem promover a fragmentação da ligação Si-H facilmente, enquanto o cloro tem certa dificuldade e o iodo não consegue. Para compreender esse comportamento, são analisadas as energias de ligações interatômicas experimentais extraídas da literatura, que foram apresentadas previamente na Tab. 4.1. Analisando a Tab. 4.1 é possível entender porque que o hidrogênio e o flúor são capazes de quebrar a ligação Si-H. As energias das ligações H-H, H-F e H-Cl são mais fortes que a energia da ligação Si-H, favorecendo assim a quebra da ligação Si-H. O iodo não conseguiu capturar o hidrogênio porque a energia da ligação H-I é bem menor que a da ligação Si-H, o que torna o iodo incapaz de quebrar a ligação Si-H do silano.

#### ***4.2.8 – Comparação entre todas as dinâmicas do sistema $H_3Si-H\cdots F$***

Na reação com o flúor posicionado à distância  $d_{HF} = 1,0 \text{ \AA}$  a reação de abstração de hidrogênio no silano já está tão favorecida que quando incluímos a interação com o pulso de laser de femtosegundos, a dinâmica da reação não sofreu alteração. Diante dessa situação resolvemos estudar o efeito do pulso sobre sistemas moleculares onde o átomo de flúor está posicionado a

distâncias maiores em que a reação seja menos favorecida. Desta forma, realizamos cálculos com o átomo de flúor posicionado inicialmente nas distâncias  $d_{\text{HF}} = 2,0, 4,0$  e  $5,0 \text{ \AA}$ .

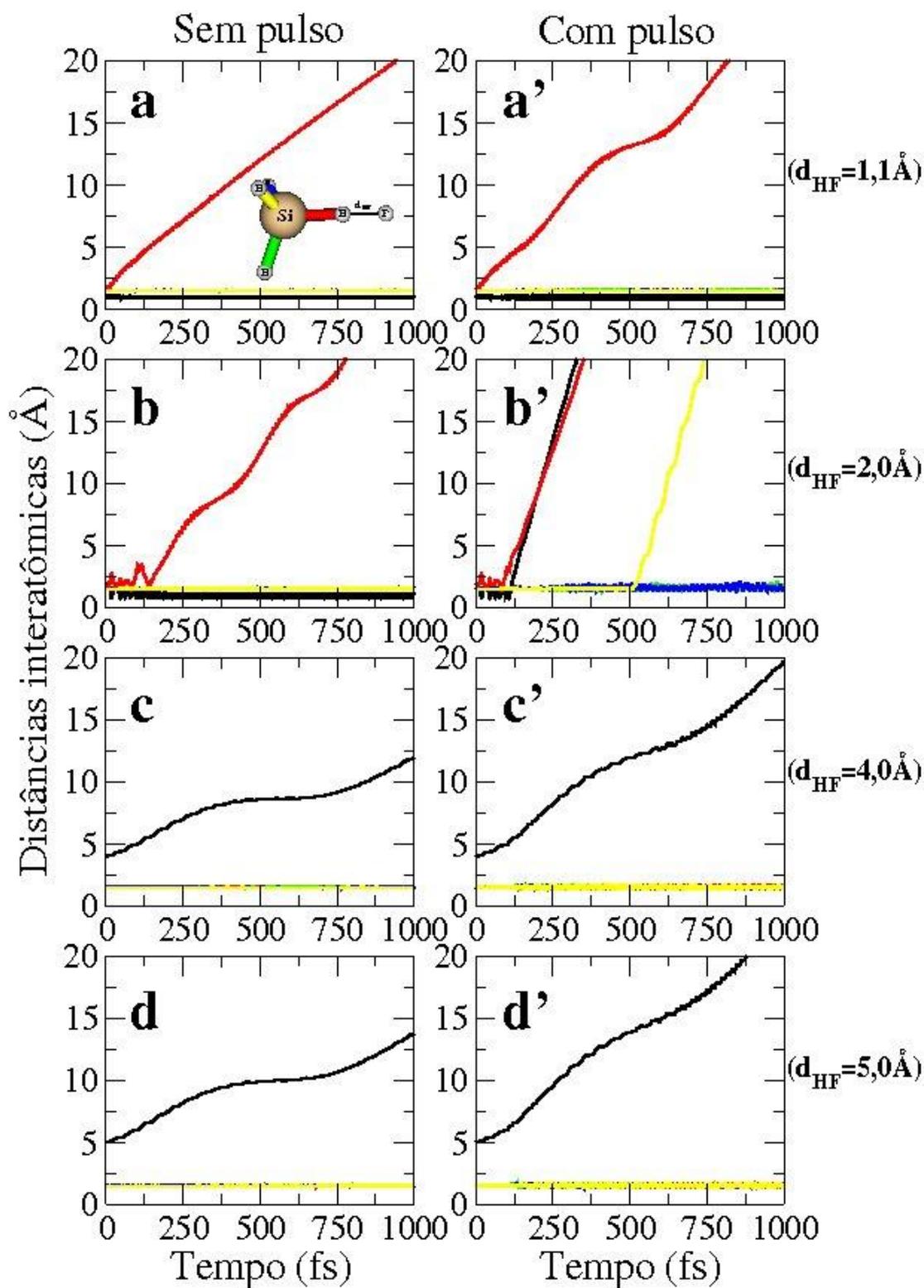


Figura 4.14: Evolução no tempo das distâncias interatômicas no sistema molecular  $\text{H}_3\text{Si-H}\cdots\text{F}$ . As respectivas distâncias iniciais  $d_{\text{HF}}$  são indicadas ao lado direita da figura. Cada curva está associada à

distância interatômica de cor similar do sistema molecular mostrado no painel (a). Os painéis do lado esquerdo e direito correspondem, respectivamente, às simulações de dinâmica molecular dos sistemas sem e com a interação com o pulso de laser de femtosegundos.

A Fig. 4.14 mostra a dependência temporal das distâncias interatômicas no sistema  $H_3Si-H\cdots F$ , onde o átomo de flúor é posicionado inicialmente em diferentes distâncias  $d_{HF} = 1,0, 2,0, 4,0$  e  $5,0 \text{ \AA}$ . Os gráficos do lado esquerdo e direito da Fig. 4.14 correspondem, respectivamente, às simulações de dinâmica molecular na ausência e na presença da radiação eletromagnética. Analisando a Fig. 4.14b', percebemos que com o auxílio do pulso de laser a reação de abstração de hidrogênio no silano com o flúor posicionado inicialmente na distância  $d_{HF} = 2,0 \text{ \AA}$  é bem favorecida, onde observamos que o aumento progressivo da distância interatômica representada pela linha de cor vermelha começou em um tempo menor que na reação sem o pulso de laser. Além disso, outra ligação Si-H, representada pela linha de cor amarela, foi quebrada. Nos casos em que a reação de abstração de hidrogênio não acontece ( $d_{HF} = 4,0$  e  $5,0 \text{ \AA}$ ), o pulso age apenas no sentido de aumentar a velocidade de afastamento entre o átomo de flúor e o silano, já que as linhas de cor preta nos gráficos c e d da Fig. 4.14 possuem uma inclinação maior do que nos respectivos gráficos sem a interação com a radiação eletromagnética (Fig. 4.14c' e d').

### **4.3 – Dinâmicas dos sistemas $H_3Ge-H\cdots X$ ( $X = H, F, Cl$ e $I$ )**

#### **4.3.1 – Dinâmica do sistema $H_3Ge-H\cdots H$**

A dinâmica molecular da reação de abstração de hidrogênio no germano ( $GeH_4$ ) induzida por um átomo de hidrogênio na ausência da radiação eletromagnética é apresentada na A Fig. 4.15a. Nesta simulação, a distância inicial entre a molécula de germano e átomo de hidrogênio é de  $1,025 \text{ \AA}$ . Analisando a evolução temporal do movimento dos núcleos atômicos no sistema  $H_3Ge-H\cdots H$ , Fig. 4.15a, observamos que desde o início da reação, a ligação H-H já é efetivamente formada decorrente da ruptura da ligação Ge-H. Em seguida, observa-se um progressivo afastamento entre os sistemas  $GeH_3$  e  $H_2$  durante todo o tempo de simulação, até 3 ps. Este resultado mostra que o átomo de hidrogênio é capaz de promover rapidamente a quebra da ligação Ge-H do germano.

A evolução no tempo da dinâmica da reação de abstração de hidrogênio no sistema  $H_3Ge-H\cdots H$  incluindo a interação com a radiação eletromagnética é apresentada na Fig. 4.15a'.

Comparando os painéis a e a' da Fig. 4.15, podemos observar que nos primeiros 100 fs as duas dinâmicas são bastante semelhantes ocorrendo a formação da molécula de H<sub>2</sub> com consequente quebra da ligação Ge-H. A principal alteração observada, devido ao uso do pulso de laser, ocorre a partir do tempo  $t = 129$  fs quando a molécula de H<sub>2</sub>, previamente formada, tem sua ligação química rompida, o que resulta na formação do seguinte produto de reação GeH<sub>3</sub> + 2H.

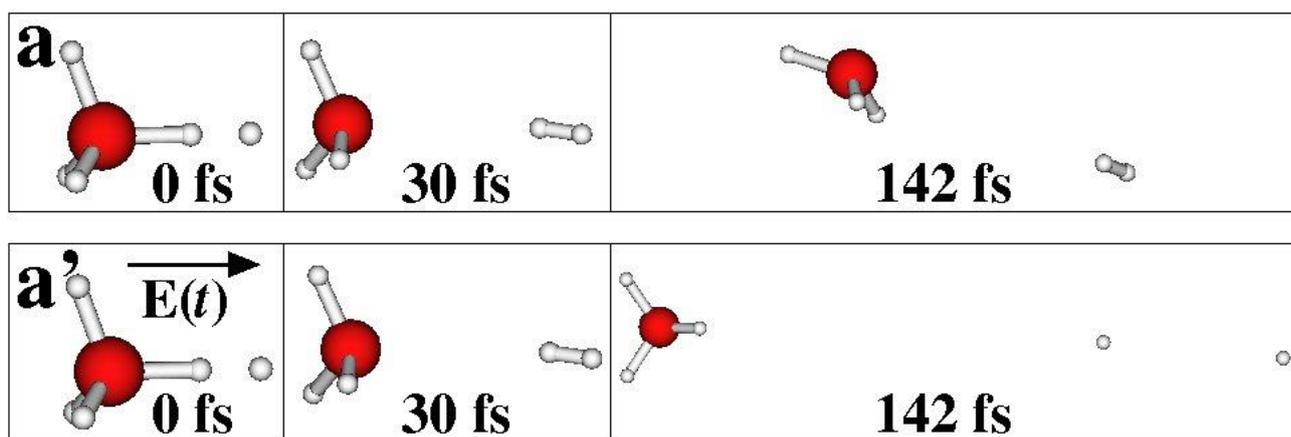


Figura 4.15: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular H<sub>3</sub>Ge-H...H (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

### 4.3.2 – Dinâmica do sistema H<sub>3</sub>Ge-H...F

Os resultados das dinâmicas da molécula de germano com o átomo de flúor posicionado inicialmente na distância  $d_{HF} = 1,10$  Å são apresentados nesta seção. A Fig. 4.16a mostra a evolução temporal da dinâmica molecular para o sistema H<sub>3</sub>Ge-H...F. Analisando a Fig. 4.16a podemos perceber que logo no início da reação ocorre a formação efetiva da ligação H-F promovendo a quebra de uma ligação Ge-H. O afastamento progressivo entre os grupos GeH<sub>3</sub> e HF é observado durante todo o tempo da simulação.

A evolução no tempo induzida por luz do movimento dos núcleos atômicos durante a reação de abstração de hidrogênio que ocorre no sistema H<sub>3</sub>Ge-H...F é mostrada na Fig. 4.16a'. Na simulação em que o sistema H<sub>3</sub>Ge-H...F interage com a radiação eletromagnética, observa-se que o produto final da reação é mesmo que o da dinâmica sem o pulso. Neste caso, o pulso não apresentou efeito algum de favorecimento da reação de abstração de hidrogênio no sistema H<sub>3</sub>Ge-H...F.

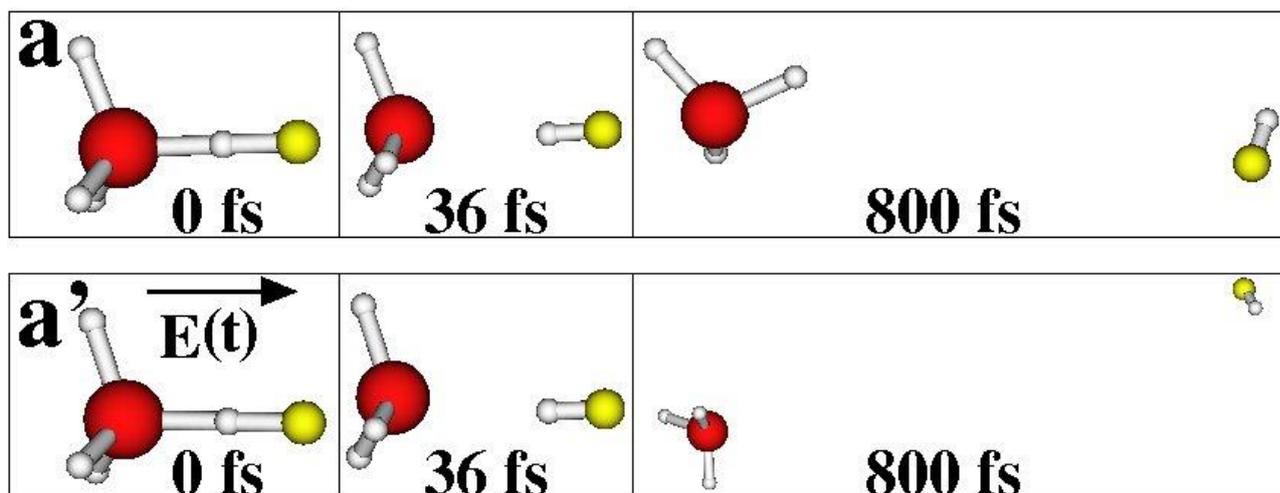


Figura 4.16: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $H_3Ge-H\cdots F$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

### 4.3.3 – Dinâmica do sistema $H_3Ge-H\cdots Cl$

A próxima dinâmica a ser apresentada é a do sistema  $H_3Ge-H\cdots Cl$  com o átomo de cloro posicionado inicialmente na distância  $d_{HCl} = 1,625 \text{ \AA}$ . A evolução temporal dos núcleos atômicos para esta dinâmica é mostrada na Fig. 4.17a. Através da análise da Fig. 4.17a observa-se que a reação de abstração de hidrogênio no germano acontece, no entanto, diferentemente do acontece nas dinâmicas das reações dos sistemas  $H_3Ge-H\cdots H$  e  $H_3Ge-H\cdots F$ , em que as moléculas de  $H_2$  e HF são formadas e, respectivamente, se afastam do  $H_3Ge$ , na simulação apresentada nesta seção a molécula de HCl não consegue se afastar do  $H_3Ge$  formado, e a distância entre essas duas espécies químicas fica oscilando em torno de  $4 \text{ \AA}$  durante todo o tempo da dinâmica. Nesta simulação há a formação do aglomerado molecular  $GeH_3\cdots HCl$ .

A Fig. 4.17a' mostra a evolução no tempo dos núcleos atômicos durante a reação de abstração de hidrogênio no sistema  $H_3Ge-H\cdots Cl$  incluindo a interação com a luz. A reação do sistema  $H_3Ge-H\cdots Cl$  na presença da radiação eletromagnética, também leva à formação da molécula de HCl devido à quebra de uma ligação Ge-H. A Fig. 4.17a' mostra que a molécula de HCl interage com o  $GeH_3$  até o tempo de 2300 fs. Entretanto, a partir desse tempo ocorre um afastamento gradativo entre o HCl e o  $GeH_3$ . Este resultado mostra que nesta simulação o pulso de laser conseguiu quebrar efetivamente a ligação Ge-H da molécula de germano.

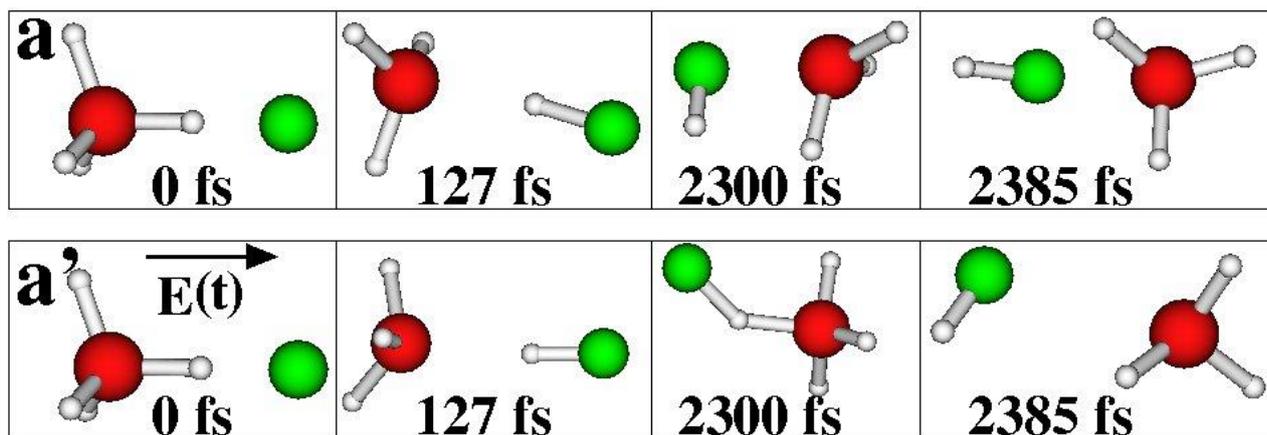


Figura 4.17: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $H_3Ge-H\cdots Cl$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.3.4 – Dinâmica do sistema $H_3Ge-H\cdots I$

A dinâmica da reação de abstração de hidrogênio no germano pelo o átomo de iodo posicionado na distância inicial  $d_{HI} = 2,10 \text{ \AA}$  está ilustrada na Fig. 4.18a. Nesta simulação a reação de abstração de hidrogênio não se processa, onde o produto final da reação é a formação do aglomerado molecular  $GeH_4\cdots I$ , onde a distância média entre o germano e o iodo é de  $2,0 \text{ \AA}$  ao longo de toda a dinâmica. Durante o decorrer da dinâmica observa-se que em alguns momentos o átomo de iodo parece capturar um átomo de hidrogênio formando a molécula HI, o que não acontece nas reações do átomo de iodo com as moléculas de metano e silano apresentadas anteriormente. Isto deve ter ocorrido com o germano porque a ligação Ge-H é mais fraca que as ligações Si-H e C-H, sendo mais favorável energeticamente para o átomo de iodo capturar o átomo de hidrogênio do  $GeH_4$ . A partir do resultado apresentado na Fig. 4.18a é possível concluir que, durante a dinâmica molecular do sistema  $H_3GeH\cdots I$ , o aglomerado formado mostra uma interação mais efetiva entre o átomo de iodo e a molécula de germano do que quando comparado com o metano ou silano.

A dinâmica molecular do sistema  $H_3GeH\cdots I$  incluindo a interação com a radiação eletromagnética é apresentada na Fig. 4.18a'. Nesta reação observa-se também a formação do aglomerado molecular  $GeH_4\cdots I$ , até o tempo de 1500 fs. A partir daí, o átomo de iodo se afasta gradativamente do germano, como pode ser observado na Fig. 4.18a'. Com base nestes resultados, podemos concluir que o pulso de laser desempenhou o papel de induzir a quebra efetiva da interação intermolecular presente no aglomerado molecular  $GeH_4\cdots I$ .

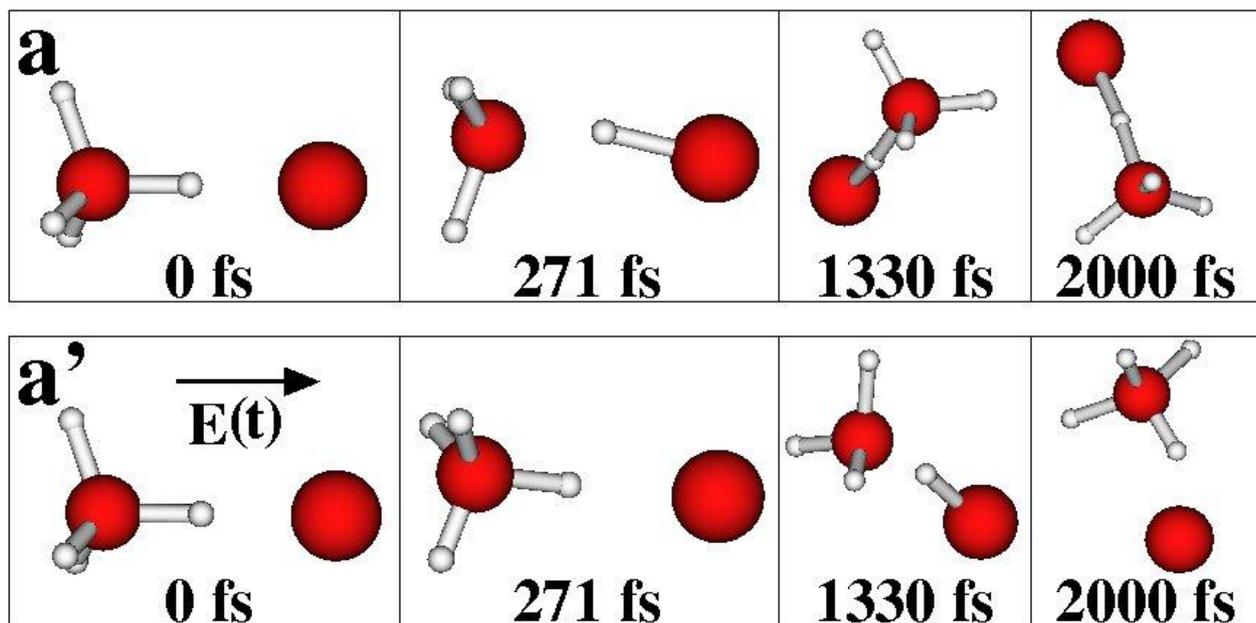


Figura 4.18: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $H_3Ge-H \cdots I$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.3.5 – Comparação entre todas as dinâmicas do sistema $H_3Ge-H \cdots X$

A Fig. 4.19 mostra a variação das distâncias interatômicas em função do tempo para o sistema  $H_3Ge-H \cdots X$ , onde  $X = H, F, Cl$  e  $I$ . Em cada gráfico da Fig. 4.19, a linha preta representa a distância  $H \cdots X$  e as linhas vermelha, azul, amarelo e verde representam cada uma das quatro ligações  $Ge-H$  no germano com as respectivas cores, como indicado no sistema molecular mostrado na Fig. 4.19a. O aumento progressivo, ao longo do tempo, das distâncias interatômicas representadas pelas cores vermelha, amarela, azul ou verde, observada nos gráficos da Fig. 4.19, indica a quebra da respectiva ligação  $Ge-H$  no germano. Os gráficos do lado esquerdo e direito da Fig. 4.19 apresentam os resultados das dinâmicas das reações de abstração de hidrogênio no germano pelos átomos de  $H, F, Cl$  e  $I$  na ausência e na presença da radiação eletromagnética, respectivamente.

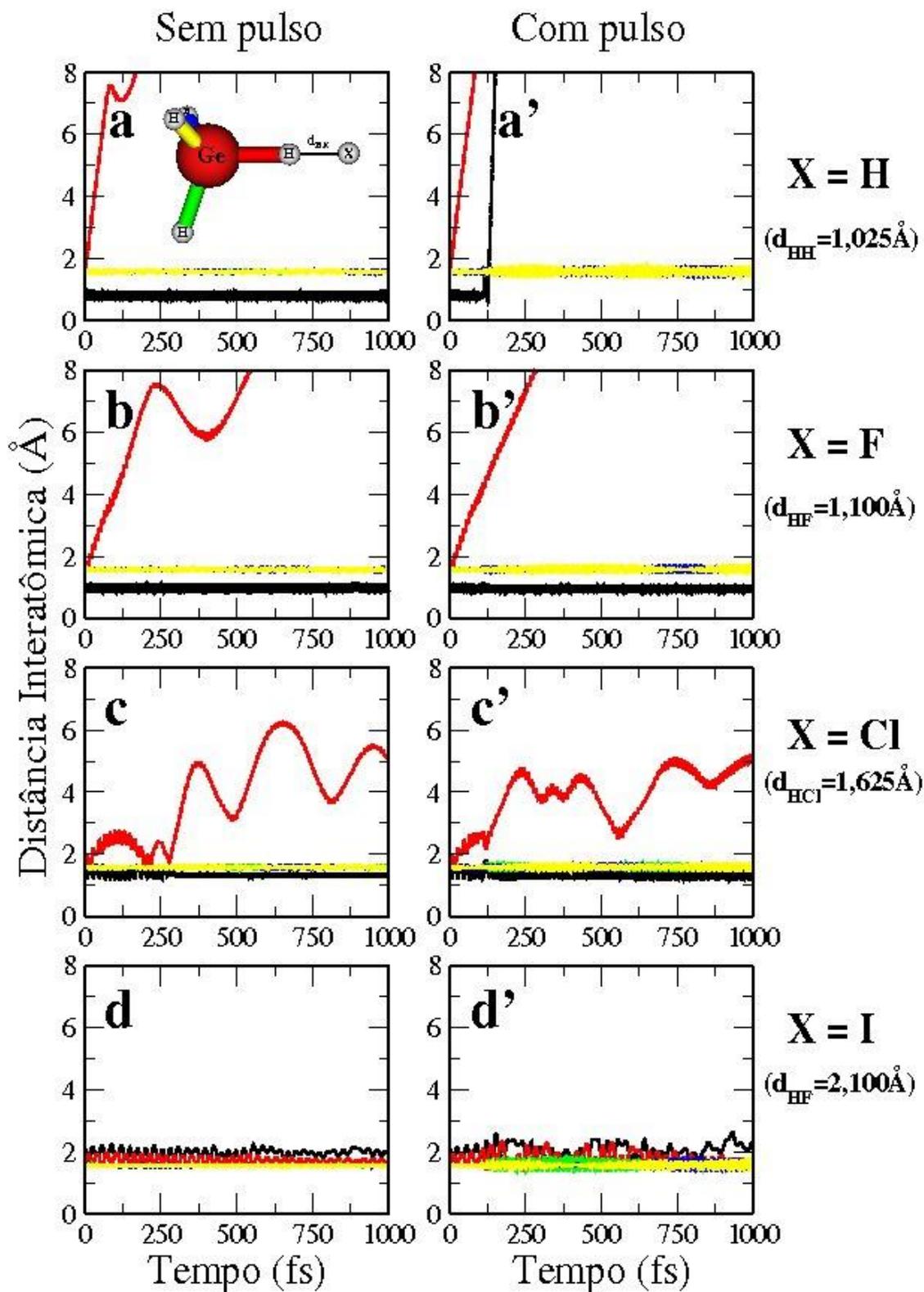


Figura 4.19: Evolução no tempo das distâncias interatômicas no sistema molecular  $\text{H}_3\text{Ge-H}\cdots\text{X}$  para  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$  ou  $\text{I}$ . As respectivas distâncias iniciais  $d_{\text{HX}}$  são indicadas ao lado direito da figura. Cada curva está associada à distância interatômica de cor similar do sistema molecular mostrado no painel (a). Os painéis do lado esquerdo e direito correspondem, respectivamente, às simulações de dinâmica molecular dos sistemas sem e com a interação com o pulso de laser de femtosegundos.

Analisando os gráficos da Fig. 4.19, observa-se que a ligação Ge-H no germano, representada pelas linhas de cor vermelha, sofre um aumento gradativo nos gráficos do sistema  $H_3Ge-H\cdots X$ , quando  $X = H, F$  ou  $Cl$ . Isto mostra que os átomos de flúor, hidrogênio ou cloro conseguem promover a fragmentação da ligação Ge-H do germano. Comparando as energias das ligações Ge-H, cujo valor é de 78,0 Kcal/mol, com as energias das ligações H-H (103,2 Kcal/mol), H-F (134,6 Kcal/mol) e H-Cl (102,1 Kcal/mol), percebe-se que a ligação Ge-H é mais fraca as demais, assim, os átomos de H, F e Cl conseguem capturar facilmente o hidrogênio promovendo a quebra da ligação Ge-H. No caso do átomo de iodo, que possui a energia de ligação H-I inferior à ligação Ge-H no germano, ele não é capaz de promover a fragmentação da ligação Ge-H, levando apenas à formação do aglomerado molecular  $GeH_4\cdots I$ .

O pulso de laser, como pode ser observado nos gráficos do lado direito da Fig. 4.19, não foi capaz de promover modificações estruturais significativas nas dinâmicas. Isto pode ser explicado considerando que as geometrias moleculares de partida nas simulações de dinâmica para os sistemas  $H_3Ge-H\cdots X$ , com  $X = H, F$  e  $Cl$ , já são energeticamente muito favoráveis a quebrar a ligação Ge-H para formar as moléculas  $H_2$ ,  $HF$  e  $HCl$ . No caso da reação do germano com o átomo de iodo na presença do pulso de laser, observa-se apenas um aumento gradativo da distância interatômica entre o átomo de iodo e a molécula  $GeH_4$ , com o efetivo rompimento da interação intermolecular existente no aglomerado  $GeH_4\cdots I$ , quando comparado com a mesma simulação na ausência do pulso de laser.

## ***4.4 – Dinâmicas dos sistemas $H_3Sn-H\cdots X$ ( $X = H, F, Cl$ e $I$ )***

### ***4.4.1 – Dinâmica do sistema $H_3Sn-H\cdots H$***

A dinâmica molecular da reação de abstração de hidrogênio no estanano ( $SnH_4$ ) com o átomo de hidrogênio, inicialmente posicionado à distância  $d_{HH} = 0,951 \text{ \AA}$ , é apresentada na A Fig. 4.20a. A evolução temporal do movimento dos núcleos atômicos no sistema  $H_3Sn-H\cdots H$  (Fig. 4.20a) mostra que, desde o início da reação, o átomo de hidrogênio é capaz de quebrar rapidamente a ligação Sn-H da molécula de estanano, levando ao rompimento da ligação Sn-H com a simultânea formação da molécula de  $H_2$ . A partir daí, um afastamento progressivo entre os sistemas  $SnH_3$  e  $H_2$  ocorre até fim da simulação, em  $t = 3 \text{ ps}$ .

A evolução no tempo da dinâmica de abstração de hidrogênio no sistema  $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{H}$  incluindo a interação com a radiação eletromagnética é apresentada na Fig. 4.20a'. Nos primeiros 100 fs as duas dinâmicas, na presença e na ausência da luz, são bastante semelhantes ocorrendo a formação da molécula de  $\text{H}_2$  com conseqüente quebra da ligação Sn-H. A principal alteração observada, devido ao uso do pulso de laser, ocorre a partir do tempo  $t = 112$  fs quando a molécula de  $\text{H}_2$ , previamente formada, tem sua ligação química rompida, o que resulta na formação do seguinte produto de reação  $\text{SnH}_3 + 2\text{H}$ . Esta dinâmica é similar ao resultado apresentado previamente para o sistema molecular  $\text{H}_3\text{GeH}\cdots\text{H}$  sob a interação com a radiação eletromagnética.

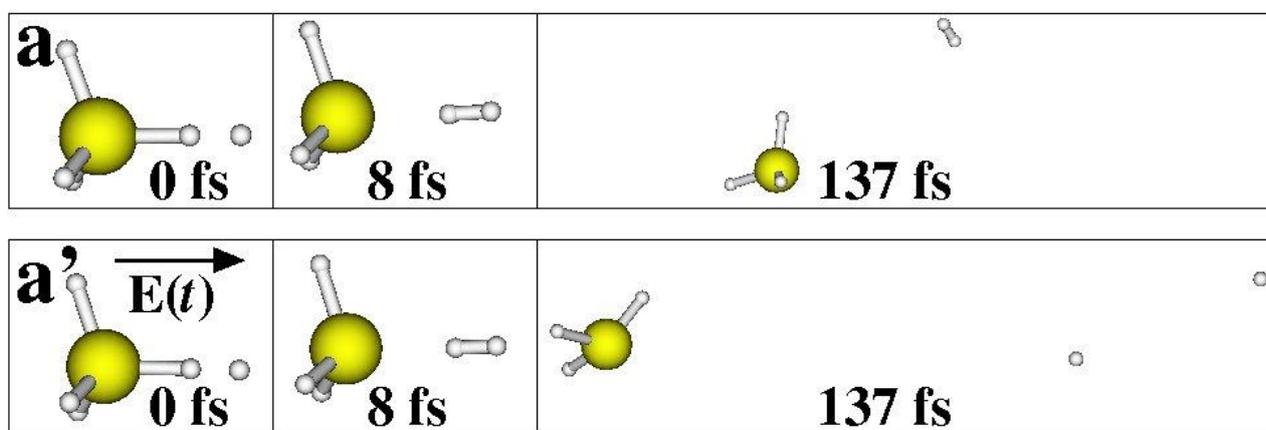


Figura 4.20: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{H}$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.4.2 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{F}$

A dinâmica da reação da abstração de hidrogênio no estano para o sistema  $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{F}$ , com o átomo de flúor posicionado inicialmente na distância  $d_{\text{HF}} = 1,047 \text{ \AA}$ , é mostrada na Fig. 4.21a. Observando a evolução temporal dos núcleos atômicos mostrada na Fig. 4.21a é possível observar que o átomo de flúor consegue induzir a quebra da ligação Sn-H para formar a molécula de HF.

A reação de abstração de hidrogênio pelo átomo de flúor na presença da radiação eletromagnética é mostrada na Fig. 4.21a'. Nesta reação, a dinâmica seguiu pelo mesmo caminho da reação que a simulação sem o pulso levando à formação dos produtos HF e  $\text{SnH}_3$ , como pode ser observado na Fig. 4.21a'. Provavelmente o pulso de laser não conseguiu provocar mudanças

significativas nesta reação pelo fato da própria geometria molecular inicial nas simulações de dinâmica já favorecer bastante a reação de abstração de hidrogênio.

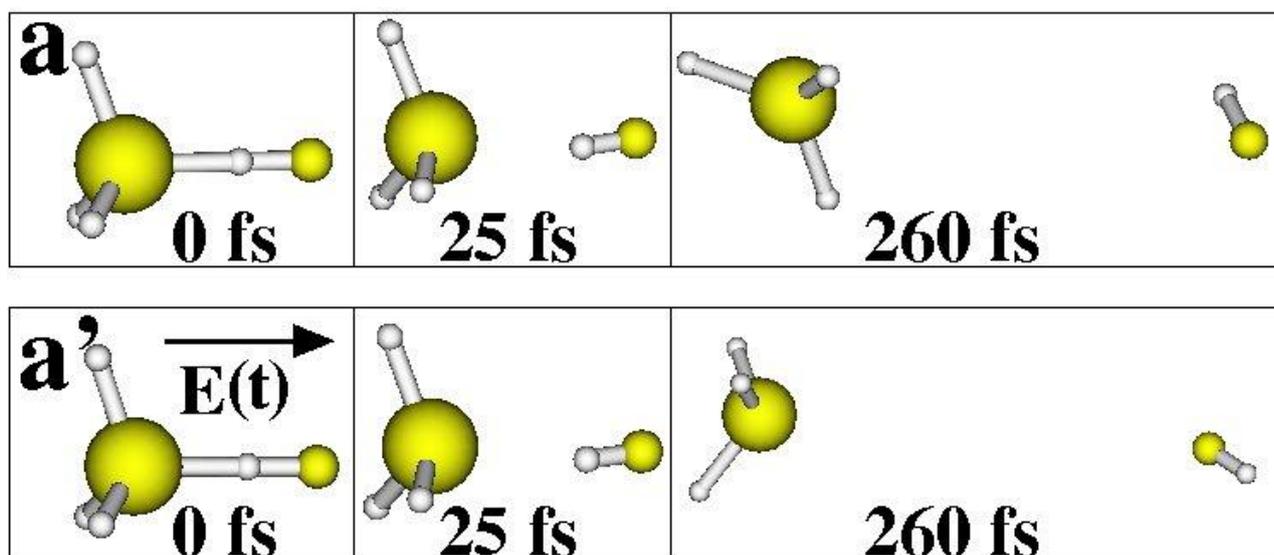


Figura 4.21: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $H_3Sn-H\cdots F$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.4.3 – Dinâmica do sistema $H_3Sn-H\cdots Cl$

A Fig. 4.22a mostra a evolução temporal do movimento dos núcleos atômicos para a dinâmica de abstração de hidrogênio no estanano por um átomo de cloro a uma distância inicial  $d_{HCl} = 1,543 \text{ \AA}$ . Nesta simulação, o átomo de cloro mostrou ser um bom agente para promover a fragmentação da ligação Sn-H. Na Fig. 4.22a observa-se que a ligação Sn-H é quebrada devido a formação da molécula de HCl, que com o decorrer da reação, se afasta lentamente do  $SnH_3$ .

A reação submetendo o sistema  $H_3Sn-H\cdots Cl$  sob a ação do pulso de laser é apresentada na Fig. 22a'. O resultado final desta reação também foi a formação da molécula de HCl e da espécie química  $SnH_3$ , entretanto, a dinâmica seguiu um caminho alternativo de reação ao descrito anteriormente para a simulação sem o pulso de laser. No início desta dinâmica, a ligação Sn-H foi quebrada com a formação da molécula de HCl, no entanto, esta molécula começou a se afastar do  $SnH_3$ , mas no tempo  $t = 470 \text{ fs}$ , o HCl parou de se afastar e começou a se aproximar novamente do  $SnH_3$ . No tempo de 490 fs, o átomo de cloro do HCl se liga ao estanho formando o aglomerado molecular  $H_3Sn\cdots ClH$ . A partir daí, a reação continua se processando e a molécula de HCl começa a interagir com o  $H_3Sn$  através do átomo de hidrogênio, formando o aglomerado

$\text{H}_3\text{Sn}\cdots\text{HCl}$  em, aproximadamente,  $t = 510$  fs. A partir de 530 fs a molécula de HCl começa a se afastar constantemente do  $\text{SnH}_3$  levando à formação do produto final da reação  $\text{SnH}_3 + \text{HCl}$ .

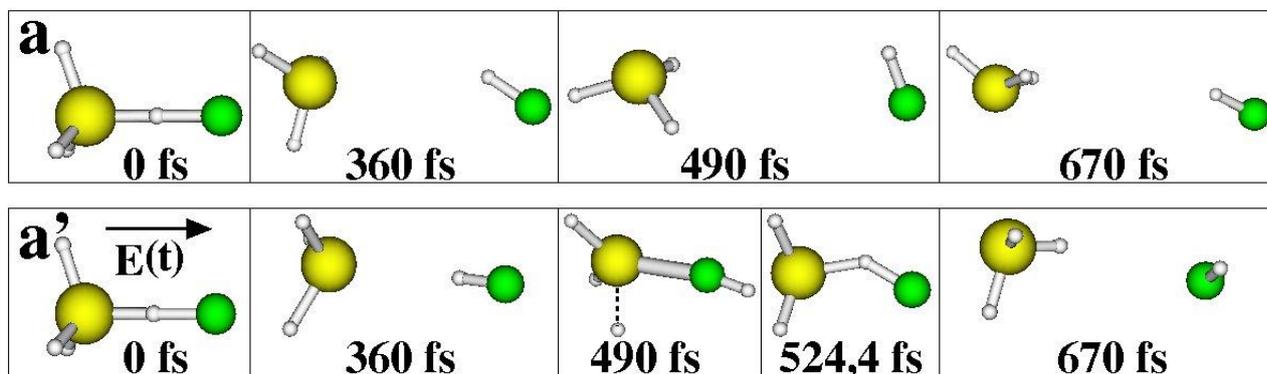


Figura 4.22: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular  $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{Cl}$  (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.4.4 – Dinâmica do sistema $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{I}$

A Fig. 4.23a mostra dinâmica da reação do estanano com o átomo de iodo posicionado inicialmente à distância  $d_{\text{HI}} = 2,018$  Å. A partir do início desta simulação, observa-se um ligeiro aumento no comprimento de ligação Sn-H, com simultânea diminuição da distância H-I, levando à formação aglomerado molecular  $\text{H}_3\text{Sn}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$ , onde as distâncias médias Sn $\cdots$ H e H $\cdots$ I são 1,85 Å e 1,90 Å, respectivamente. Este aglomerado molecular se mantém estável durante todo o tempo da simulação. Este resultado por der explicado comparando as energias das ligações H-I (70,6 Kcal/mol) e Sn-H (70,3 Kcal/mol), onde os valores dessas energias são muito próximos, com isso, as forças das ligações Sn-H e H-I não conseguem se sobressair uma sobre a outra, promovendo a formação do aglomerado  $\text{H}_3\text{Sn}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$  por toda a dinâmica de 3000 fs.

A dinâmica molecular do sistema  $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{I}$  na presença da radiação eletromagnética é apresentada na Fig. 4.23a'. Esta dinâmica seguiu um caminho de reação diferente quando comparado com a simulação na ausência do pulso de luz. Neste cálculo, houve a formação do aglomerado  $\text{H}_3\text{Sn}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$ , mas a partir do tempo de 1490 fs, aproximadamente, o iodo conseguiu capturar o átomo de hidrogênio formando a molécula de HI. Próximo do tempo de 1720 fs o hidrogênio da molécula de HI voltou a se ligar ao estanho no  $\text{SnH}_3$  e o átomo de iodo começou a se afastar da molécula de estanano ( $\text{SnH}_4$ ). A partir daí, o átomo de iodo se afasta progressivamente do estanano levando à formação do produto da reação  $\text{SnH}_4 + \text{I}$ . Uma explicação para este resultado se deve ao fato do sistema  $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{I}$  ter absorvido uma quantidade

de energia do pulso necessária para promover o rompimento da ligação Sn-H. No entanto, a energia absorvida pelo sistema (0,46 eV) não foi suficiente para que a molécula de HI conseguisse se afastar do SnH<sub>3</sub>, o que deu sequência a uma segunda etapa da reação reestabelecendo a ligação Sn-H no estanano. A partir destes resultados, podemos concluir que o pulso de laser desempenhou um papel na dinâmica do sistema H<sub>3</sub>Sn-H···I promovendo um rompimento da interação inicialmente existente entre o átomo de iodo e o estanano.

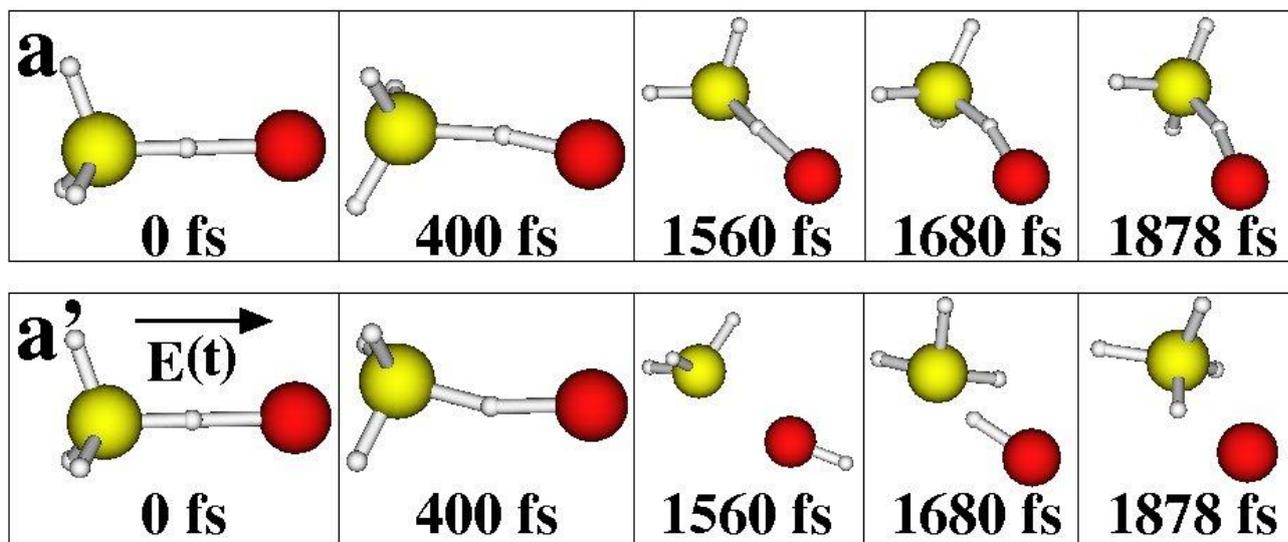


Figura 4.23: Evolução temporal da dinâmica nuclear do sistema molecular H<sub>3</sub>Sn-H···I (a) na ausência e (a') na presença da radiação eletromagnética pulsada.

#### 4.4.5 – Comparação entre todas as dinâmicas do sistema H<sub>3</sub>Sn-H···X

A evolução temporal das distâncias interatômicas para as simulações do sistema H<sub>3</sub>Sn-H···X, está ilustrada na Fig. 4.24. Analisando os gráficos a, b e c da Fig. 4.24, observa-se que as linhas vermelhas, que representam o comprimento de ligação Si-H sofrem um drástico aumento ao longo do tempo. Isto implica que os átomos de H, F e Cl constituem as espécies indicadas para promover a quebra da ligação Sn-H da molécula de estanano, uma vez que estes átomos foram capazes de capturar o átomo de hidrogênio do SnH<sub>4</sub> promovendo a quebra da ligação Sn-H com muita facilidade. Como a energia da ligação Sn-H (70,3 Kcal/mol) é bem menor que as energias das ligações H-H, H-F e H-Cl, o sistema H<sub>3</sub>Sn-H···X é favorecido a quebrar a ligação Sn-H. Desta forma, o pulso de laser não conseguiu favorecer ainda mais as reações com esses sistemas.

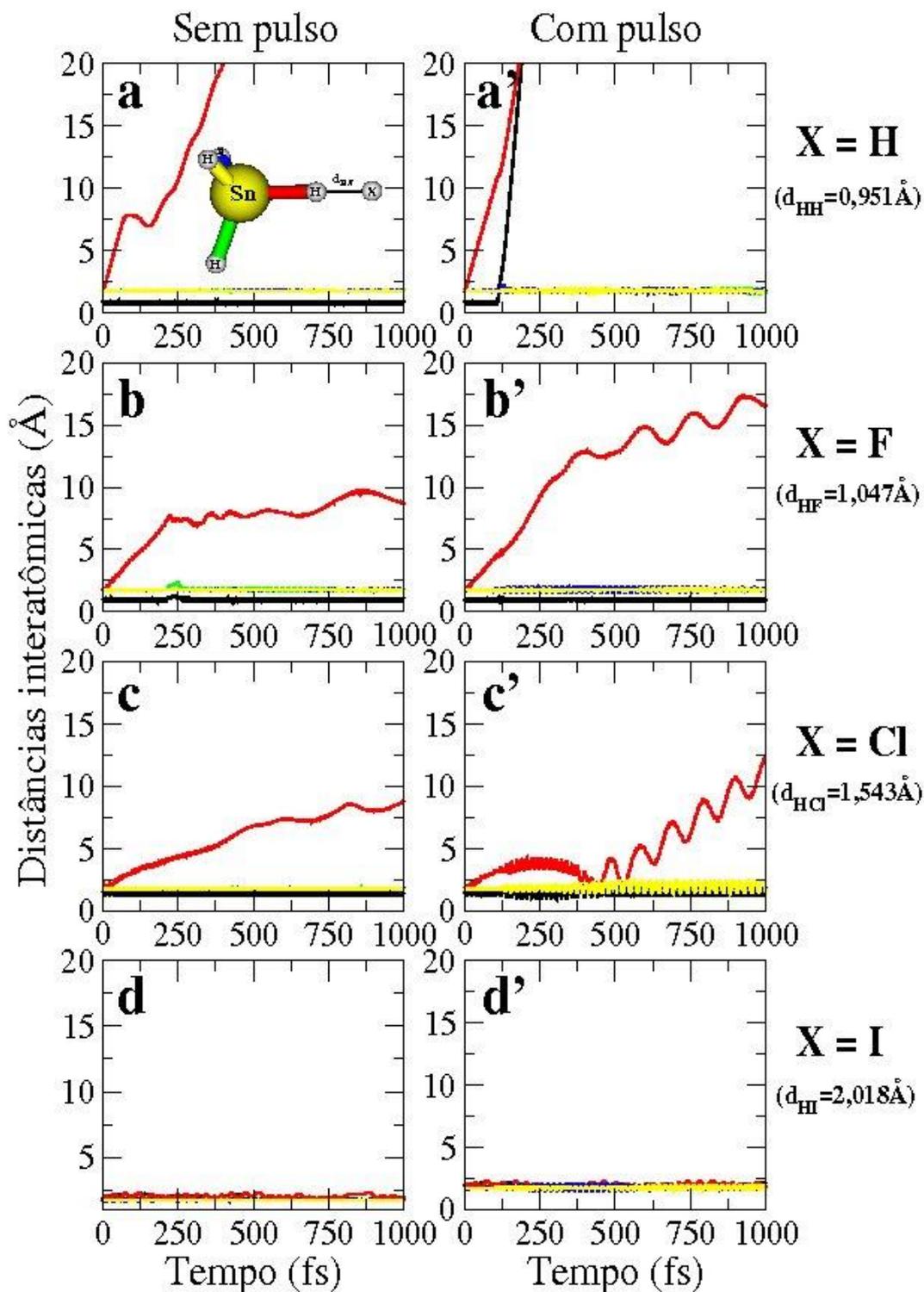


Figura 4.24: Evolução no tempo das distâncias interatômicas no sistema molecular  $\text{H}_3\text{Sn-H}\cdots\text{X}$  para  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$  ou  $\text{I}$ . As respectivas distâncias iniciais  $d_{\text{HX}}$  são indicadas ao lado direito da figura. Cada curva está associada à distância interatômica de cor similar do sistema molecular mostrado no painel (a). Os painéis do lado esquerdo e direito correspondem, respectivamente, às simulações de dinâmica molecular dos sistemas sem e com a interação com o pulso de laser de femtosegundos.

No caso particular da reação do estanano com o cloro, o pulso induziu a reação por um caminho alternativo, mas o produto final foi mesmo da reação sem o pulso. O átomo de iodo mostrou não conseguir promover a quebra da ligação Sn-H do SnH<sub>4</sub>, mas na reação com o auxílio da radiação eletromagnética pulsada, o átomo de iodo conseguiu quebrar temporariamente a ligação Sn-H na molécula de estanano. Na dinâmica da reação de abstração de hidrogênio no estanano pelo átomo de iodo na presença do pulso de luz (Fig. 4.24d'), a molécula de HI formada na primeira etapa da reação chega a apresentar uma distância de, aproximadamente, 5 Å do átomo de estanho, durante o intervalo de tempo de 1490 a 1720 fs. Entretanto, com o decorrer da dinâmica, o átomo de hidrogênio do HI voltou a formar a ligação Sn-H e a ligação H-I foi quebrada. Após isso, o átomo de iodo começou a se afastar lentamente da molécula de estanano.

# *Capítulo 5*

## *Conclusões*

O estudo aqui apresentado mostra a grande eficiência do átomo de F para promover a reação de abstração de hidrogênio no metano, silano, germano e estano. Esta eficiência é ainda mais favorecida na reação do metano com uso dos pulsos de laser ultrarrápidos, da ordem de femtosegundos, que mostrou-se capaz de induzir reação química ao longo de caminho alternativo, de acordo com os parâmetros escolhidos da luz, promovendo a quebra de duas ligações C-H. Na simulação para a reação da molécula de silano com átomo de flúor posicionado inicialmente a uma distância  $d_{\text{HF}} = 2 \text{ \AA}$ , o pulso consegue favorecer a aceleração da reação de abstração de hidrogênio no silano induzindo a quebra de duas ligações Si-H. Nas outras reações onde foram utilizados conjuntamente o átomo de flúor e pulso de laser, o sistema inicial já era tão favorecido que, o pulso não conseguiu agir favorecendo ainda mais estas reações.

O átomo de hidrogênio não consegue promover a reação de abstração de hidrogênio na molécula de metano, no entanto, consegue quebrar facilmente as ligações Si-H, Ge-H e Sn-H das moléculas de silano, germano e estano, respectivamente. Com o auxílio do pulso de laser de femtosegundos, a reação de abstração de hidrogênio no metano pelo átomo de hidrogênio é favorecida, sendo observado, neste caso, o rompimento de uma das ligações C-H no metano. A reação de abstração de hidrogênio no silano pelo átomo de hidrogênio interagindo com a radiação eletromagnética também é bastante favorecida, onde a dinâmica da reação é induzida a seguir um caminho alternativo de reação que leva à quebra de duas de suas quatro ligações Si-H.

A reação de abstração de hidrogênio na molécula de estanano acontece de forma bastante efetiva para a simulação utilizando o átomo de cloro como catalisador. Nas reações de abstração de hidrogênio nas moléculas de silano e germano, o átomo de cloro promove a quebra da ligação M-H (M = Si e Ge) formando o HCl, mas o HCl permanece interagindo com os grupos  $\text{MH}_3$  por toda a dinâmica de 3 ps. Para a molécula de metano, o átomo de cloro não é capaz de promover a fragmentação da ligação C-H. Ele simplesmente permanece interagindo com a molécula de metano formando o aglomerado molecular  $\text{CH}_4 \cdots \text{Cl}$  durante toda a simulação. As simulações de dinâmica molecular das reações de abstração de hidrogênio em que o átomo de cloro foi utilizado como catalisador, o pulso de luz de femtosegundos agiu de forma fundamental para induzir a reação química a acontecer nos sistemas moleculares  $\text{H}_3\text{Si-H} \cdots \text{Cl}$  e  $\text{H}_3\text{Ge-H} \cdots \text{Cl}$ , nestes casos o pulso favoreceu a formação dos produtos  $\text{H}_3\text{Si} + \text{HCl}$  e  $\text{H}_3\text{Ge} + \text{HCl}$ , respectivamente.

Diante dos resultados das simulações de dinâmica molecular da reação de abstração de hidrogênio nas moléculas de metano, silano, germano e estanano, utilizado como catalisador o átomo de iodo, podemos concluir que este elemento não é indicado para promover a fragmentação das ligações das moléculas estudadas. O átomo de iodo não consegue promover a quebra de nenhuma destas ligações mesmo nos casos em que o sistema  $\text{H}_3\text{M-H} \cdots \text{I}$  (M = C, Si, Ge e Sn) é submetido à ação da radiação eletromagnética pulsada.

## *Referências Bibliográficas*

- [1] S. Romanow, *Hydrocarbon Process*, 80 (2001) 11.
- [2] V. N. Gunaseelan, *Biom. and Bioen.* 13 (1997) 83.
- [3] J. M. Gonzales, J. Oxgaard, R. A. Periana, e W. A. Goddard III, *Organometallics* 26 (2007) 1505.
- [4] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 163 (2000) 9.
- [5] J.R. Anderson, *Appl. Catal.* 47 (1989) 177.
- [6] J.H. Lunsford, *Catal. Today* 6 (1990) 235.
- [7] V.R. Choudhary, S.T. Chaudhari, V.H. Rane, A.M. Rajput, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 555.
- [8] N.D. Parkyns, C.I. Warburton, J.D. Wilson, *Catal. Today* 18 (1993) 385.
- [9] P. Qiu, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *Catal. Lett.* 48 (1997) 11.
- [10] Y.D. Xu, L.W. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.* 188 (1999) 53.
- [11] V.R. Choudhary, A.M. Rajput, B. Prabhakar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2104.

- [12] J.R. Rostrup-Nielsen, in: Catalytic steam reforming (Anderson, J.R.; Boudart, M., eds.), Catal. Sci. Eng., Vol 5, Springer, Berlin, 1984.
- [13] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* 18 (1993) 305.
- [14] J.R. Rostrup-Nielsen, in: Catalysis, Science and Technology (Anderson, J.R.; Boudart, M., eds.). Springer, Berlin Heidelberg, New York, .vol.5, p. 1-117, 1984.
- [15] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catal. Today* 139 (2009) 244.
- [16] B.T. Schadel, M. Duisberg, O. Deutschmann, *Catal. Today* 142 (2009) 42.
- [17] I. Kang, J. Bae, G. Bae, *J. Power Sources* 163 (2006) 538.
- [18] D.R. Palo, R.A. Dagle, J.D. Holladay, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3992.
- [19] R. A. Campbell, J. Szanyi, P. Lenz, D. W. Goodman, *Catal. Lett.* 17 (1993) 39.
- [20] R. D. Beck, P. Maroni, D. C. Papageorgopoulos, T. T. Dang, M. P. Schmid, T. R. Rizzo, *Science* 302 (2003) 98.
- [21] J. P. Camden, H. A., Bechtel, D. J. A. Brown, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 134301.
- [22] V. C. Felicíssimo, J. da Rocha Martins, I. S. Boldt, H. Chacham, *Phys. Rev. A* 80 (2009) 063410.
- [23] Y. Tu, V. C. Felicíssimo, F. F. Guimarães, H. Ågren, F. Gel'mukhanov, *Phys. Scr.* 80 (2009) 055801.
- [24] T. Dumitrică, M. E. Garcia, H. O. Jeschke, e B. I. Yakobson, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 117401.
- [25] T. Dumitrică, M. E. Garcia, H. O. Jeschke, e B. I. Yakobson, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 193406.
- [26] A. H. Romero, M. E. Garcia, F. Valencia, H. Turrone, M. Torrone, e H. O. Jeschke, *Nano Lett.* 5 (2005) 1361.
- [27] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 5660.
- [28] M. Dantus, M. J. Rosker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 6128.
- [29] R. C. Rocha-Filho, *Quím. Nov. na Esc.* 10 (1999) 14.

- [30] J. Espinosa-García, G. Nyman, e J. C. Corchado, *J. Chem. Phys* 130 (2009) 184315.
- [31] Y. Zhou, B. Fu, C. Wang, M. A. Collins, e D. H. Zhang, *J. Chem. Phys* 134 (2011) 064323.
- [32] G. Czako, B. C. Shepler, B. J. Braams, e J. M. Bowmanb, *J. Chem. Phys* 130 (2009) 084301.
- [33] G. Czako e J. M. Bowman, *Science* 334 (2011) 343.
- [34] C. Rangel, M. Navarrete, J. C. Corchado, e J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys* 124 (2006) 124306.
- [35] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [36] R. G. Parr e W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York: Oxford University Press, 1989.
- [37] R. J. C. Batista, P. Ordejón, H. Chacham, e E. Artacho, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 041402.
- [38] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, New York: McGraw-Hill, 1989.
- [39] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, London: Addison-Wesley, 1950.
- [40] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [41] (a) A. D. Becker, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648, (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [42] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2745.
- [43] J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [44] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.
- [45] Gray, D. L.; Robiette, A. G. *Mol. Phys.* 37 (1979) 1901.
- [46] (a) D. R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 922, (b) R. S. Polo, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1159.

- [47] K. Ohno, H. Matsumura, Y. Endo, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* 118 (1986) 1.
- [48] J. P. Desclaux, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 534.
- [49] Y. Kurosaki, T. Takayanagi *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 10830.
- [50] M. Cheng, Y. Feng, Y. Du, Q. Zhu, W. Zheng, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 191102.
- [51] M. Wang, X. Sun, W. Bian, Z. Cai, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 234311.
- [52] H. S. Johnston, C. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2544.
- [53] B. Ruscic, M. Litorja, R. L. Asher, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 8625.
- [54] L. Ding, P. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5754.
- [55] B. S. Agrawalla and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 5421.
- [56] F. E. Saadfeld, H. J. Svec, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18 (1961) 98.