



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**Efeitos Isotópicos Quânticos na Reação $H+Li_2$ e
Análise de Funções de Partição dos Metalocenos:
Ferroceno, Rutenoceno e Osmoceno.**

THIAGO FERREIRA DA CUNHA

Brasília, 05 de maio de 2017

TESE DE DOUTORADO

**Efeitos Isotópicos Quânticos na Reação $H+Li_2$ e
Análise de Funções de Partição de Metalocenos:
Ferroceno, Rutenoceno e Osmoceno.**

THIAGO FERREIRA DA CUNHA

ORIENTADOR

PROF. DR. RICARDO GARGANO

CO-ORIENTADOR

PROF. WILIAM FERREIRA DA CUNHA

Brasília, 05 de maio de 2017

“Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas”.

Antoine de Saint-Exupéry em O Pequeno Príncipe.

Agradecimentos

Inicialmente agradeço à Deus por tudo que me foi concedido para e durante a realização desta tese de doutorado.

Agradeço aos meus pais, Antônio Carlos e Maria Divina, que sempre me inspiram em continuar buscando o caminho mais honesto e feliz possível. E ainda, agradeço aos meus irmãos, Carlos e Bruno, pela motivação fornecida para seguir em frente minha trajetória acadêmica e de vida.

Meus agradecimentos ao professor Dr. Ricardo Gargano por sua dedicação e confiança na orientação deste doutorado, no qual sua personalidade amigável e honesta foram primordial para realização deste trabalho com tamanho orgulho e empenho. Agradeço também ao professor Dr. Wiliam Ferreira da Cunha pelo apoio ao me co-orientar neste trabalho, apresentando pontos essenciais para o melhor desenvolvimento desta tese.

Agradeço ainda aos demais professores que já fizeram parte de minha vida, contribuindo em minha formação profissional, intelectual e pessoal, no qual muitos tornaram-se grandes amigos e fonte de motivação.

Meus agradecimentos também ao pessoal do grupo DreamsLab da Scuola Normale Superiore di Pisa, no qual viver um período do doutorado junto ao mesmo contribuiu bastante academicamente e pessoalmente da melhor forma possível. Especial agradecimento ao Dr. Dimitrios Skouteris e ao Dr. Danilo Calderini pela dedicação e principalmente pela paciência durante meu período na Itália.

Aos meus amigos agradeço pelos momentos de descontração, humor e companheirismo. Em especial, aos amigos da pós-graduação: Andriale, Mônica e Tatiane por se tornarem excelentes companhias e aguentarem minhas excelentes piadas diariamente; Mário e Cyntia pelas aventuras no “nosso” Chevette; Rhuigo e Gabriel pela grande amizade e conversas animadas; Marco, Ana Cláudia, Lucélia, Beto Neto, Lauriane, Alan, Valdeir e tantos demais agradeço pelos momentos de estímulo

e apoio na realização deste trabalho.

Agradeço também aos meus amigos de infância, que a cada ano desses mais de vinte anos de amizade, nos tornamos cada vez mais irmãos: Luiz Eduardo, Cristiano, Fabrício e Fabim. E ainda agradeço à Elias Jr., o melhor *roommate* que alguém poderia ter, principalmente por nossos divertidos diálogos filosóficos.

Aos funcionários do Instituto de Física da Universidade de Brasília, em especial à Sandra e Turis, obrigado pela dedicação e, finalmente, agradeço à CAPES e a FAP-DF pelo apoio financeiro.

Resumo

A reação $\text{H}+\text{Li}_2$ desempenha um papel muito importante na investigação de fenômenos de quimisorção em metais e aglomerados mistos de metais com outros elementos. Este fato tem despertado um grande interesse da comunidade científica em conhecer com detalhes a reação $\text{H}+\text{Li}_2$ e suas variantes isotópicas. Na primeira parte desta tese é apresentado um estudo detalhado sobre os efeitos quânticos e isotópicos na reação $\text{H}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH}+\text{Li}$, quando o hidrogênio é substituído por muônio, deutério e trítio. Para verificar esses efeitos, foi aplicado uma acurada aproximação de espalhamento independente do tempo para determinar as propriedades dinâmicas, tais como probabilidades de estado a estado em função da energia do átomo reagente, a distribuição energética do produto e a contribuição da excitação ro-vibracional sobre as probabilidades da reação. A partir dos resultados obtidos, foi possível observar um aumento significativo na promoção da reação $\text{H}+\text{Li}_2$ quando o hidrogênio é substituído pelo trítio. Este fato mostra a importância da substituição isotópica na formação e quebra das ligações químicas nos sistemas reativos.

A segunda parte desta tese está relacionada à análise da função de partição de três metalocenos do grupo metálico: ferroceno, rutenoceno e osmoceno. Apesar de ser pouco utilizados industrialmente, os derivados de tais metalocenos são bons catalisadores e apresentam interessantes propriedades na área farmacêutica. Utiliza-se os métodos variacional e de Chebyshev de propagação do tempo imaginário para determinar as funções de partição rotacional impedida destes complexos. A transição de um regime semi-rígido de um rotor impedido para o regime livre de um rotor livre é demonstrado. Por fim, mostra-se a contribuição do tratamento da rotação impedida no cálculo da função de partição, possibilitando aos estudos futuros determinar propriedades dinâmicas e reativas (taxa de reação e seção de choque, por exemplo), além de determinar melhor descrição da termodinâmica dos metalocenos.

Abstract

The $\text{H}+\text{Li}_2$ reaction plays a very important role in the investigation of phenomena of chemisorption in metals and mixed clusters of metals with other elements. This fact has aroused a great interest of the scientific community to know in detail the reaction $\text{H}+\text{Li}_2$ and its isotopic variants. The first part of this thesis presents a detailed study on the quantum isotope effects at the $\text{H}+\text{Li}_2\rightarrow\text{LiH}+\text{Li}$ reaction, when the hydrogen is replaced by muon, deuterium and tritium. To verify these effects, an accurate time-independent scattering approach was applied to determine the dynamic properties, such as state-to-state probabilities as a function of the reactant atom energy, the product energetic distribution, and the contribution of the ro-vibrational excitation on the reaction probabilities. From the obtained results, it was possible to observe a significant increase on the promotion of the $\text{H}+\text{Li}_2$ reaction when the hydrogen is replaced by the tritium. This fact shows the importance of the isotopic substitution to the making and breaking of the chemical bonds on the reactive systems.

The second part of this thesis is related to the analysis of the partition function of three metallocenes of the metal group: ferrocene, ruthenocene and osmocene. Despite little used industrially, the derivatives from these metallocenes are good catalysts and present interesting properties in the pharmaceutical field. Both a variational and Chebyshev imaginary time propagation methods were used to determine the hindered rotational partition functions of these complexes. The transition from a semirigid scheme through a hindered rotor to free scheme through a free rotor is demonstrated. Finally, shown the contribution of the hindered rotation treatment on the partition function calculation, making it possible to the future studies to determine dynamic and reactive properties (like reaction rate and cross section), also to determine a better description of the thermodynamics metallocenes.

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia Geral	7
2.1	A Aproximação Born-Oppenheimer	9
2.2	Método da Representação da Variável Discreta	11
3	Metodologia relacionada ao estudo dos sistemas isotópicos	16
3.1	Superfície de Energia Potencial do Sistema Li_2H	16
3.2	Procedimento usado para resolver a equação de Schrödinger nuclear .	21
3.2.1	Coordenadas de Jacobi	21
3.2.2	Coordenadas hiperesféricas	23
3.2.3	Código computacional ABC	26
4	Resultados e Discussões dos Sistemas Isotópicos	33
4.1	Constantes espectroscópicas ro-vibracionais e curvas adiabáticas	34
4.2	Contribuição da excitação ro-vibracional às probabilidades de reação .	37
4.3	Distribuição energética dos produtos	42
5	Metodologia relacionada aos estudos dos metalocenos	47
5.1	Uso das Coordenadas Generalizadas para a determinação do Caminho de reação	47

5.2	Caminho de Reação de Rotores Impedidos	50
5.3	Tratamento de rotores impedidos por expansão de Chebyshev	51
5.4	Detalhes computacionais	54
6	Resultados e Discussões dos Metalocenos	57
6.1	Potenciais torsionais	57
6.2	Considerações de simetria	60
6.3	Funções de partição e propriedades termodinâmicas	62
7	Conclusões e Perspectivas	69
7.1	Conclusões: Sistemas isotópicos	69
7.2	Perspectivas: Sistemas isotópicos	70
7.3	Conclusões: Sistemas com metalocenos	70
7.4	Perspectivas: Sistemas com metalocenos	71

Lista de Tabelas

3.1	Valores usados para os parâmetros de entrada do programa ABC. . .	29
4.1	Energias vibracionais assintóticas (eV) calculadas através do programa ABC e do método DVR.	36
4.2	Frequência vibracional harmônica fundamental (ω_e), frequências vibracionais anarmônicas ($\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$), constantes de acoplamento ro-vibracional (α_e e γ_e) das moléculas LiMu, LiD e LiT determinadas pelos métodos DVR e Dunham. Todas as constantes espectroscópicas são dadas cm^{-1}	37
6.1	Valor máximo do potencial torsional V_{max} (em cm^{-1}), distância metal-carbono $\bar{d}(\text{M,C})$ (em Å) e frequências harmônicas ω (em cm^{-1})	58
6.2	Coefficientes da expansão de Fourier do potencial torsional (cm^{-1}). . .	59
6.3	Os primeiros 15 autovalores de energia na aproximação variacional (cm^{-1}).	61

Lista de Figuras

1.1	Representação geométrica do ferroceno $(C_5H_5)_2Fe$ observada em três visões diferentes. O átomo fictício x é usado simplesmente para melhor representação da geometria da molécula.	5
2.1	Representação dos possíveis arranjos em um processo colisional reativo envolvendo três corpos.	8
2.2	Sistema de coordenadas contendo os núcleos A e B e os elétrons i e j de um sistema molecular formado por M núcleos e N elétrons. . . .	8
3.1	Representação pseudo-tridimensional da superfície de energia potencial do processo colisional reativo $H+Li_2$ para o caso colinear ($\theta=180^\circ$) [7].	19
3.2	Representação do caminho de mínima energia da reação $H+Li_2$ em função da coordenada de reação α [7].	20
3.3	Representação gráfica dos vetores posições nucleares, com origem no sistema de laboratório, de um processo colisional reativo triatômico. .	22
3.4	Representação das coordenadas de Jacobi para os três arranjos possíveis de um sistema composto por três núcleos.	22
4.1	Autovalores da função vibracional adiabática em função do hiperai dos sistemas $Mu+Li_2$ (a), $H+Li_2$ (b), $D+Li_2$ (c) e $T+Li_2$ (d) para o caso par.	34

4.2	Probabilidades de reação em função da energia de translação do reagente muônio (a), hidrogênio [8] (b), deutério (c) e trítio (d), considerando a molécula Li_2 em estado vibracional puro.	38
4.3	Probabilidades de reação em função da energia de translação do reagente muônio (a), hidrogênio [8] (b), deutério (c) e trítio (d), considerando a molécula Li_2 em estado rotacional puro.	40
4.4	Probabilidades de reação em função da energia de translação do reagente deutério (a) e trítio (b), considerando a molécula Li_2 preparada em estado excitado $v = 3$	41
4.5	Probabilidades de reação em função da energia interna do produto LiMu (para valores diferentes da energia total) e com a molécula Li_2 preparada em seu estado fundamental.	43
4.6	Probabilidades de reação em função da energia interna do produto LiX , com $\text{X} = \text{D}$ (linha preta) e T (linha vermelha), para valores diferentes da energia total e com a molécula Li_2 preparada em seu estado fundamental.	44
4.7	Probabilidades de reação em função da energia interna do produto LiMu (para valores diferentes da energia total) e com a molécula de Li_2 preparada no seu estado excitado $v = 0, j = 15$	45
4.8	Probabilidades de reação em função da energia interna do produto LiX com $\text{X} = \text{D}$ (linha preta) e T (linha vermelha), para valores diferentes da energia total e com a molécula Li_2 preparada no seu estado excitado $v = 3, j = 15$	46
6.1	Comparação dos potenciais torsionais em cm^{-1} dos metallocenos. A linha contínua vermelha refere-se ao ferroceno, a linha tracejada verde ao rutenoceno e a linha pontilhada azul ao osmoceno.	59

6.2	Funções de partição em função da temperatura para o sistema ferroceno. A linha contínua preta refere-se ao resultado obtido com o método variacional, a linha pontilhada vermelha ao resultado com o método Chebyshev, a linha azul tracejada e tracejada pontilhada verde com os resultados harmônico e de McClurg, respectivamente. .	63
6.3	Funções de partição em função da temperatura para o sistema rutenoceno. A linha contínua preta refere-se ao resultado obtido com o método variacional, a linha pontilhada vermelha ao resultado com o método Chebyshev, a linha azul tracejada e tracejada pontilhada verde com os resultados harmônico e de McClurg, respectivamente. .	64
6.4	Funções de partição em função da temperatura para o sistema osmoceno. A linha contínua preta refere-se ao resultado obtido com o método variacional, a linha pontilhada vermelha ao resultado com o método Chebyshev, a linha azul tracejada e tracejada pontilhada verde com os resultados harmônico e de McClurg, respectivamente. .	65
6.5	Comparação das entropias obtidas com os modelos harmônicos (linhas tracejadas) e do rotor impedido (linhas contínuas) para os metalocenos: (a) Ferroceno, (b) Rutenoceno, (c) Osmoceno e (d) todos os metalocenos.	66
6.6	Comparação das energias internas obtidas com os modelos harmônico (linhas tracejadas) e do rotor impedido (linhas contínuas) para os metalocenos: (a) Ferroceno, (b) Rutenoceno, (c) Osmoceno e (d) todos os metalocenos.	68

Lista de Abreviaturas

- ABO Aproximação Born Oppenheimer.
- B.O Polinômio em coordenadas Bond Order.
- CI Método de Configuração de Interação.
- CM Relacionado ao Centro de Massa.
- Cp Refere-se à um Ciclopentadienilo (C_5H_5).
- DFT Density Functional Theory.
- DVR Discrete Variable Representation.
- GC Generalized coordinates.
- LAM Large Amplitude Motion.
- MEP Minimum Energy Path.
- QCT Quasi-Classical Trajectories.
- SEP Superfície de Energia Potencial.
- VPT2 Second Order Vibrational Perturbation Theory.

Capítulo 1

Introdução

O estudo de uma reação química elementar requer informações a respeito da estrutura eletrônica através da superfície de energia potencial (SEP) e da dinâmica dos núcleos. A teoria envolvendo, por exemplo, a dinâmica de reações químicas iniciou-se em 1927, quando a aplicação das leis da mecânica quântica ao problema reativo forneceu uma descrição detalhada dos arranjos entre átomos e moléculas [1].

Com o avanço dos métodos teóricos e da capacidade computacional nas últimas décadas, tornou-se possível o estudo acurado (através do uso de uma superfície de energia potencial em um único estado eletrônico) de vários processos colisionais reativos envolvendo três e quatro corpos. Mais precisamente estes estudos iniciaram com cálculos de dinâmica quântica (em três dimensões) e das trajetórias quasi-clássica que permitiram a obtenção das seções de choque total e diferenciais estado a estado para as reações $\text{H}+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}$, $\text{F}+\text{H}_2 \rightarrow \text{HF}+\text{H}$ e $\text{H}+\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}+\text{Cl}$ [2]. As análises dessas reações têm sido utilizadas como modelos para investigações teóricas e experimentais na perspectiva de estabelecer regras mais gerais no estudo da dinâmica de reações químicas mais complexas.

Para melhor definição dos estados atômicos e moleculares, além de definir os estados internos de vibração e de rotação, define-se também as orientações e as direções relativas do movimento dos átomos e moléculas. Pode-se dizer que, para

melhor descrição de um processo colisional reativo, deve-se ir além do estudo da dinâmica e cinética “convencional” (propriedades escalares) com a consideração da estereodinâmica [3]. A estereodinâmica descreve as reações químicas em termos das propriedades vetoriais especificadas não apenas por magnitudes, mas também pelas direções no espaço.

Para entender melhor as reações químicas que envolvem moléculas diatômicas homonucleares alcalinas foram realizados estudos com a molécula de lítio. Entre estes estudos destacamos os realizados por Shukla e colaboradores [4] usando a teoria do espaço de fase. Nesse estudo, eles encontraram que a reação do sistema HLi_2 não era promovida pela excitação vibracional do reagente Li_2 , enquanto que a excitação rotacional do reagente Li_2 não afetava a formação do produto LiH . Contudo, usando o método QCT (do inglês “Quasi-Classical Trajectories”) e uma SEP construída por Siegbahn e Schaefer [5], Kim e Herschbach [6] mostraram que ambas as excitações vibracional e rotacional favoreciam a reatividade do sistema $\text{H}+\text{Li}_2$.

Com o objetivo de contribuir para a elucidação deste dilema disponível na literatura sobre a reação $\text{H}+\text{Li}_2$, Maniero e colaboradores [7] construíram uma nova e mais acurada SEP para essa reação. Para a construção dessa nova SEP foram determinadas 294 energias usando o método full CI [6] com pseudo-potencial [7] e o conjunto de funções de base 6-311G (2df,2pd). Em seguida, com o objetivo de construir uma nova representação para a SEP $\text{H}+\text{Li}_2$, estas energias foram ajustadas para uma forma analítica do tipo polinômios de grau 8 em coordenadas BO (do inglês “Bond Order”) [7].

A qualidade desta nova SEP foi testada em vários estudos [7, 8, 27]. Um trabalho a respeito que merece uma atenção especial, foi o estudo realizado por Vila e colaboradores [8]. Nesse estudo, foram determinadas as probabilidades reativas estado a estado em função da energia, além do cálculo da taxa de reação em função da temperatura, o que permitiu avaliar os efeitos das excitações vibracionais

e rotacionais na promoção e inibição da reatividade do processo colisional reativo $\text{H}+\text{Li}_2$. Ao contrário do que foi apresentado na literatura, este estudo sugeriu que a excitação rotacional do reagente Li_2 tem ação importante na inibição da promoção da reatividade da reação $\text{H}+\text{Li}_2$. No entanto, não foi observado nenhum efeito da excitação vibracional pura na promoção da reação desse sistema.

A primeira parte desta tese, daremos continuidade aos estudos realizados para a reação $\text{H}+\text{Li}_2$ com os cálculos das propriedades dinâmicas, considerando substituições isotópicas. Na substituição isotópica ocorre substituição de elementos quimicamente idênticos, mas com massas atômicas diferentes. As substituições isotópicas são muito importantes na formação e quebra de ligações químicas de processos colisionais reativos. Seus efeitos na dinâmica de reação e propriedades moleculares desempenham um papel importante na química [9–11]. As substituições isotópicas também podem modificar a natureza das ligações químicas como relatado por Fleming e colaboradores [9] usando um cálculo quântico preciso.

Os efeitos isotópicos também aparecem na fotodissociação de pequenas moléculas, o que pode ser explicado por diferentes mecanismos [10]. Um deles pode ser observado quando ocorrem deslocamentos nos níveis de energias ro-vibracionais de estados fundamentais e excitados eletronicamente. Esta característica gera mudanças nas energias de transição que conectam um estado fundamental específico e um estado excitado na substituição isotópica. Por outro lado, se a substituição isotópica produz uma perda de simetria, algumas transições proibidas na molécula normal podem tornar-se possíveis na forma isotópica. Este fato indica que a forma substituída pode ter transições adicionais que não são encontradas na molécula não substituída.

Devido à grande importância dos efeitos isotópicos na reatividade química, apresentamos a primeira parte deste trabalho um estudo detalhado sobre as variantes isotópicas da reação $\text{H}+\text{Li}_2$. Mais precisamente, investigamos as reações formadas

quando o hidrogênio é substituído pelos seguintes isótopos: muônio ($\text{Mu} = \mu^+e^-$), isótopo ultraleve de hidrogênio com massa de 0,114 u.m.a ($m_{\text{Mu}}/m_H = 1/9$) [12,13], deutério (D), que é duas vezes mais pesado que o hidrogênio [14], e trítio (T) que é três vezes mais pesado que o hidrogênio. A reação $\text{H}+\text{Li}_2$ foi escolhida devido à sua importância na investigação de fenômenos de quimisorção [15–20]. Além disso, como já citado acima, a reação $\text{H}+\text{Li}_2$ e suas variantes isotópicas têm sido de grande interesse tanto do ponto de vista teórico [4–6,21,22] como experimental [23–25].

Deste modo, neste estudo, consideramos a abordagem da mecânica quântica independente do tempo, implementada no programa ABC [26], com o momento angular total $J=0$ e SEP consolidada na literatura e aqui já mencionada [7,8,27]. Mais especificamente, determinaremos as probabilidades reativas estado a estado em função da energia e, a distribuição de energia na formação da molécula produto. Além disso, será realizada análise das curvas adiabáticas de cada reação isotópica afim de garantir maior confiabilidade na qualidade dos resultados.

A segunda parte deste trabalho é dedicada ao estudo dos metallocenos do grupo metálico. Os primeiros estudos sobre metallocenos datam por volta de 1960 com a descoberta do ferroceno [28,29]. Metallocenos são uma classe proeminente de compostos organometálicos com várias aplicações como catálise [30,31] e biosensores [32], além de interessantes propriedades ópticas e antitumorais [33].

Os metallocenos $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ são formados por um par de ânions ciclopentadienilos (Cp) (C_5H_5) e um átomo metal M de transição em estado de oxidação II, no qual o átomo de metal permanece entre as duas unidades Cp, formando uma estrutura tipo-sanduíche (veja molécula ferroceno na Figura 1.1). Uma larga classe de outros metallocenos foram analisados por várias técnicas espectroscópicas, obtendo informações acuradas sobre suas estruturas cristalográficas, geometrias moleculares e superfícies de energia potencial. Tais estudos incluem experimentos de difração de raios-X, bem como espectroscopia vibracional infravermelho e Raman [34–37].

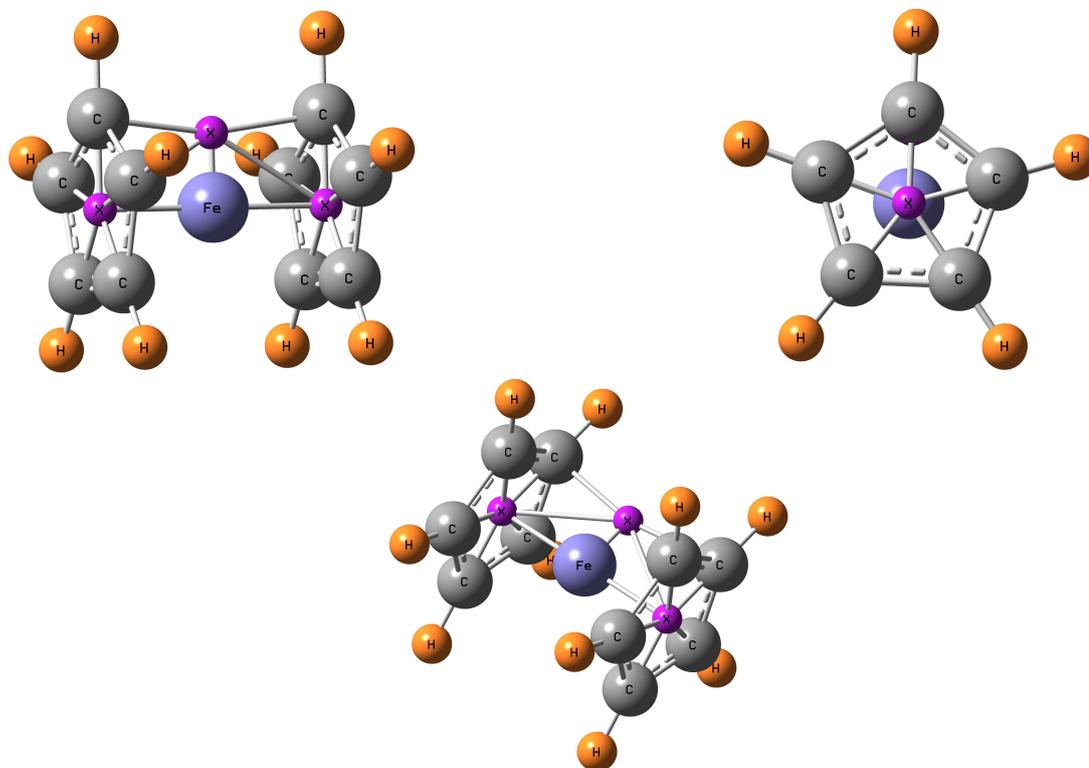


Figura 1.1: Representação geométrica do ferroceno ($(C_5H_5)_2Fe$) observada em três visões diferentes. O átomo fictício x é usado simplesmente para melhor representação da geometria da molécula.

As moléculas ferroceno, rutenoceno e osmoceno têm sido recentemente analisadas de um ponto de vista computacional [38] de modo a encontrar a melhor combinação de funcional DFT e conjunto de base que possa descrever seus espectros infravermelhos via método VPT2 (do inglês “The second order vibrational perturbation theory”) [39], incluindo as bandas do tipo *overtone*s. A proposta da segunda parte desta Tese é de continuar os estudos das moléculas ferroceno, rutenoceno e osmoceno, através da investigação dos movimentos das rotações impedidas entre os

dois ânions Cp [40]. Devido ao fato da barreira de potencial que governa esta rotação ser relativamente baixa, este movimento pode ser definido como um movimento de amplitude larga em vez de uma oscilação harmônica e anarmônica.

A obtenção de uma curva de energia potencial acurada para rotação impedida permite tratar precisamente os menores estados excitados da função de onda nuclear desses compostos, obtendo funções de partição e propriedades termodinâmicas que podem ser usadas em futuros estudos cinéticos e termodinâmicos. Para este fim, usamos coordenadas generalizadas para encontrar os níveis de energias pertencentes à rotação impedida e, conseqüentemente, empregar um método dependente do tempo baseado na expansão do operador de Boltzmann em um polinômio de Chebyshev para comparar os resultados [41].

Com base nestes resultados investigaremos o efeito do tratamento da rotação impedida (ao contrário ao tratamento harmônico) na termodinâmica dos metalocenos aqui estudados. Para este propósito, faremos a comparação das funções de partição usando o modelo completamente harmônico com o tratamento mais adequado que é o da rotação impedida. Ilustraremos também o efeito deste novo tratamento (rotação impedida) nas funções termodinâmicas tais como energia interna e entropia.

Essa Tese está organizada da seguinte maneira. No capítulo 2 são apresentadas as metodologias envolvidas nos dois estudos realizados: reações isotópicas e metalocenos. As metodologias, bem como os resultados e discussões, relacionados ao primeiro estudo (reações isotópicas) são apresentados nos capítulos 3 e 4, respectivamente. Os capítulos 5 e 6 são dedicados às metodologias e resultados e discussões do segundo estudo abordado (metallocenos), respectivamente. A conclusão geral e perspectivas futuras se encontram no capítulo 7.

Capítulo 2

Metodologia Geral

Para descrever de maneira acurada um processo colisional reativo, como por exemplo, o mostrado na figura 2.1, é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo não-relativística dada por:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema colisional, $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ é sua função de onda, $\{\mathbf{r}\}$ e $\{\mathbf{R}\}$ são, respectivamente, os conjuntos de vetores posição dos elétrons e dos núcleos e E é a energia total do sistema colisional.

O operador hamiltoniano para um sistema formado por M núcleos e N elétrons (em unidades atômicas) pode ser escrito (segundo a notação da figura 2.2) da seguinte forma:

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

no qual $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ é a distância entre os núcleos A e B , $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ é a distância entre o núcleo A e o elétron i , e $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a distância entre os elétrons i e j .

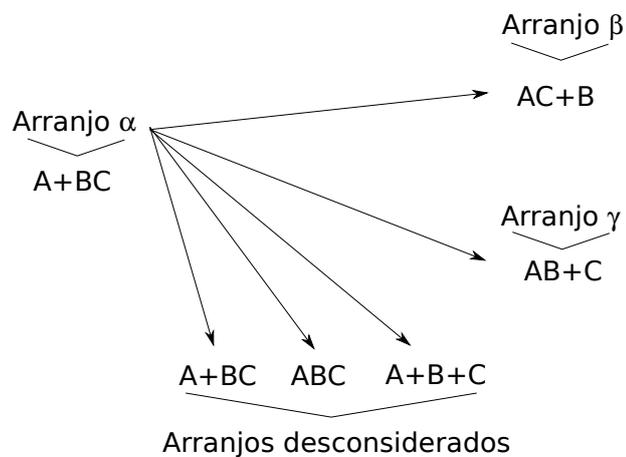


Figura 2.1: Representação dos possíveis arranjos em um processo colisional reativo envolvendo três corpos.

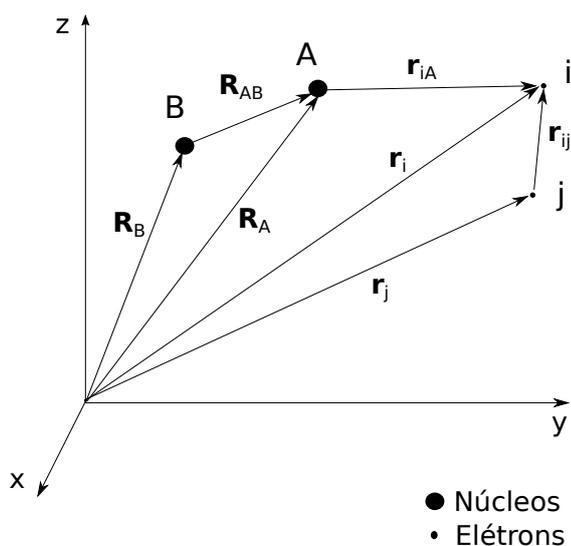


Figura 2.2: Sistema de coordenadas contendo os núcleos A e B e os elétrons i e j de um sistema molecular formado por M núcleos e N elétrons.

Os dois primeiros termos na equação (2.2) representam as energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente. Os termos restantes dizem respeito às

energias potenciais das interações núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron, respectivamente.

Devido a grande quantidade de interações entre elétrons e núcleos existentes no sistema, torna-se inviável a resolução analítica da equação (2.1). Para solucionar esse problema, faz-se o uso de aproximações. Neste caso utilizamos a aproximação Born-Oppenheimer e do método da representação da variável discreta.

2.1 A Aproximação Born-Oppenheimer

Em relação aos núcleos, os elétrons possuem massa muito menor e, devido a isso, se movem mais rapidamente que estes na estrutura molecular. A idéia fundamental da Aproximação de Born Oppenheimer (ABO) consiste em considerar os elétrons de uma molécula como em movimento sujeito a um campo médio produzido pelos núcleos fixos. Essa idéia nos permite considerar a expansão da função de onda completa do sistema da forma:

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \Phi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})\chi(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.3)$$

onde $\Phi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$ é a função de onda eletrônica, que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos e $\chi(\{\mathbf{R}\})$ é a função de onda nuclear, que depende das coordenadas dos núcleos.

A função de onda eletrônica é considerada de tal maneira que varie lentamente com a mudança das posições dos núcleos (expansão adiabática). Em razão disso, substituindo as expressões (2.2) e (2.3) na equação (2.1) obtém-se o gradiente de Φ em relação às coordenadas nucleares no qual resulta em um valor muito pequeno comparado aos demais termos e, por isso, pode ser desprezado. Com essas considerações, a equação (2.1) é reformulada, por separação de variáveis, resultando em outras duas equações: uma eletrônica e outra nuclear.

A equação de Schrödinger eletrônica pode ser escrita como:

$$\hat{H}_e \Phi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = \varepsilon(\{\mathbf{R}\}) \Phi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}), \quad (2.4)$$

onde \hat{H}_e , o operador Hamiltoniano eletrônico, é dado por:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.5)$$

A equação de Schrödinger eletrônica deve ser resolvida para cada conjunto de coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}\}$ no processo adiabático. Sua solução é a função de onda eletrônica $\Phi(\{\mathbf{R}\})$, que descreve a estrutura eletrônica do sistema.

A equação nuclear assume a forma:

$$\hat{H}_n \chi(\{\mathbf{R}\}) = E \chi(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.6)$$

onde E é a energia total do sistema, que inclui as energias rotacional, vibracional e translacional.

Por sua vez o operador Hamiltoniano nuclear, \hat{H}_n , é dado por:

$$\hat{H}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon(\{\mathbf{R}\}). \quad (2.7)$$

O primeiro termo da expressão (2.7) é a energia cinética dos núcleos e $\varepsilon(\{\mathbf{R}\})$ é a energia total eletrônica em função das coordenadas nucleares, denominada SEP e desempenha o papel de potencial para os núcleos. Assim, a SEP determinada pela resolução da equação de Schrödinger eletrônica é, em parte, responsável pela movimentação dos núcleos.

As soluções $\chi(\{\mathbf{R}\})$ da equação de Schrödinger nuclear descrevem a dinâmica nuclear do sistema, porém, a resolução da equação (2.6) é ainda muito complexa.

Esta dificuldade acontece devido ao grande número de acoplamentos entre os estados ro-vibracionais existentes nos canais assintóticos (reagentes e produtos) de um processo colisional reativo.

2.2 Método da Representação da Variável Discreta

Devido a dificuldade de obter uma forma exata para a solução da equação de Schrödinger (Eq. 2.1), no caso de sistemas moleculares com muitas partículas podemos fazer uso de aproximações numéricas. Um dos métodos mais utilizados para esse fim, é o método da representação da variável discreta ou método DVR [42] (do inglês, Discrete Variable Representation).

Diferente de muitas aproximações numéricas, as soluções aproximadas pelo método DVR não são expressas como coeficientes de funções de base, mas sim como amplitudes das soluções aproximadas em um conjunto bem definido de pontos de coordenadas. Geralmente essas aproximações facilitam a representação do Hamiltoniano, porém como desvantagem é necessário uma quantidade muito grande de pontos para se obter resultados bem acurados.

Considera-se uma expansão de uma função de onda em um conjunto de base ortonormal:

$$\Phi_j(R_k) = \delta_{jk}, \quad (2.8)$$

sendo $j, k = 1, 2, \dots, n$.

Tais funções de base são contínuas e dadas por valores discretos das variáveis. As variáveis são consideradas pelos pontos da quadratura gaussiana, isto é, através de uma grilha de pontos das coordenadas R_k no espaço de configuração. Assim, as funções de base podem ser avaliadas por estes pontos na quadratura gaussiana.

Seja $F(R)$ a solução da expansão como aproximadamente uma combinação de funções de base $\Phi_j(R)$:

$$F(R) \approx \sum_{j=1}^N c_j \Phi_j(R), \quad (2.9)$$

onde c_j são coeficientes da expansão.

As funções são obtidas pelo produto interno de um conjunto de funções primitivas que são contínuas e conhecidas e associadas à quadratura gaussiana. Portanto, tais funções são definidas por:

$$\Phi_j(R) = \langle R | \phi_j \rangle. \quad (2.10)$$

Incluindo uma relação Identidade ($\sum_{i=1}^n |f_i\rangle \langle f_i| = \mathbf{I}$) na equação (2.10) e rearranjando os termos, temos:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n f_i(R) \langle f_i | \Phi_j \rangle, \quad (2.11)$$

onde $\langle f_i | \Phi_j \rangle$ são elementos de matriz que podem ser determinado aproximadamente através das quadraturas gaussianas por:

$$\langle f_i | \Phi_j \rangle \approx \sum_{k=1}^n \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j(R_k). \quad (2.12)$$

Substituindo a Eq. (2.12) na Eq. (2.11), temos:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(R) \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j(R_k). \quad (2.13)$$

Considerando que as funções de base $\Phi_j(R_k)$ são ortogonais e escolhendo R_j para qualquer ponto na quadratura gaussiana chegamos à:

$$\Phi_j(R_j) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (2.14)$$

Se as funções de base estiverem normalizadas, os pesos ω_j relacionados aos pontos R_j da quadratura gaussiana podem ser determinados por:

$$\omega_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j)}. \quad (2.15)$$

Contudo, as funções de base $\Phi_j(R)$ que consideramos na Eq. (2.14) não são normalizadas. Para isso devemos considerar:

$$\bar{\Phi}_j(R) = \lambda_j \Phi_j(R). \quad (2.16)$$

Dessa forma, para $\bar{\Phi}_j(R)$ ser normalizada deve seguir a condição: $\langle \bar{\Phi}_j(R) | \bar{\Phi}_j(R) \rangle = 1$ e utilizando a Eq. (2.14) teremos uma expressão para a constante de normalização λ_j dada por:

$$\lambda_j = \frac{1}{\sqrt{\omega_j}}. \quad (2.17)$$

Então podemos definir a expressão para as funções de base normalizada da variável discreta $\bar{\Phi}_j(R)$ por:

$$\bar{\Phi}_j(R) = \sqrt{\omega_j} \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_j). \quad (2.18)$$

Consequentemente podemos reescrever a Eq. (2.9) como:

$$F(R) \approx \sum_{j=1}^N c_j \bar{\Phi}_j(R) \quad (2.19)$$

É interessante notar a característica que a matriz energia potencial assume ao utilizarmos a Eq. (2.19) por representação da variável discreta nos limites das quadraturas gaussianas:

$$V = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_1(R_k) \omega_k & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_n(R_k) \omega_k \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_1(R_k) \omega_k & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_n(R_k) \omega_k \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Uma vez que as funções de base seguem como propriedade: $\bar{\Phi}_j(R_k) = \delta_{jk}$, reescrevemos a Eq. (2.20) como:

$$V = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_1(R_k) \omega_k & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_n(R_k) \omega_k \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

onde os pontos R_k da quadratura gaussiana são os autovalores:

$$R_{ij} = \langle f_i | \hat{R} | f_j \rangle. \quad (2.22)$$

O fato da matriz energia potencial ser diagonal dentro do método DVR é uma das principais vantagens do uso deste método. No caso da matriz energia cinética, sua solução pode ser determinada analiticamente. Após apresentarmos as equações de Schrödinger eletrônica (Eq. 2.4) e nuclear (Eq. 2.6) através da aproximação Born-Oppenheimer e do método DVR, seguiremos para melhor detalhamento dos estudos teóricos abordados em cada uma das partes desta tese.

Capítulo 3

Metodologia relacionada ao estudo dos sistemas isotópicos

Neste capítulo abordaremos a teoria utilizada na pesquisa relacionada aos processos colisionais reativos dos sistemas isotópicos $D+Li_2$, $T+Li_2$ e $Mu+Li_2$. Inicialmente discutiremos sobre a SEP do Sistema Li_2H e, posteriormente, o processo teórico para chegar à solução da equação de Schrödinger nuclear e, consequentemente, descrever a dinâmica envolvida nos sistemas isotópicos.

3.1 Superfície de Energia Potencial do Sistema Li_2H

A construção da SEP exata exige a resolução da equação de Schrödinger eletrônica para todas as configurações nucleares ao longo do processo colisional reativo, o que é complexo e, na prática, inviável. Uma alternativa para calcular a SEP é resolver a equação (2.4) para um conjunto significativo de coordenadas nucleares e,

posteriormente, utilizar uma forma analítica para interpolar as energias eletrônicas, permitindo visualizar as características do potencial.

Apesar da possibilidade da resolução da equação de Schrödinger eletrônica e, assim, determinar as características fundamentais da SEP, ainda podem ser apresentados vários obstáculos. A dificuldade imediata é a grande quantidade de pontos no espaço das configurações, nos quais os núcleos podem ser fixos desde o estado inicial dos reagentes até o estado final na formação dos produtos e também, as diferenças físicas do sistema nas várias disposições possíveis dos átomos.

Calculadas as energias eletrônicas, é determinada uma função analítica que representa a melhor maneira possível as informações necessárias para descrever a SEP. Em geral usa-se funções com um grande número de parâmetros ajustáveis. Todavia, geralmente o elevado número desses parâmetros dificulta a otimização das funções.

No caso da SEP do sistema Li_2H [7] foi utilizado, como forma analítica, um polinômio em coordenadas Bond Order (B.O) [43] descrita pela equação:

$$V_{\text{Li}_2\text{H}}(R_{\text{LiH}}, R_{\text{LiH}}, R_{\text{Li}_2}) = \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \sum_{k=1}^6 c_{ijk} \eta_{\text{LiH}}^i \eta_{\text{LiH}}^j \eta_{\text{Li}_2}^k, \quad (3.1)$$

onde $\eta_p = e^{-\beta_p(R_p - R_{eq})}$ (com $p = \text{LiH}$ e Li_2) é a coordenada B.O com β atuando como parâmetro ajustável e com vínculo estabelecido por: $1 \leq i + j + k \leq 8$.

As energias eletrônicas ajustadas (294 no total) foram determinadas pelo

método CI (do inglês “configuration interaction”) utilizando a base 6-311G (2df,2pd). A representação pseudo-tridimensional da SEP do sistema Li_2H ajustada é apresentada na figura 3.1. As curvas isoenergéticas (projeções da SEP no plano), na figura 3.1, são separadas por uma energia de 10 kcal/mol (0,43363 eV).

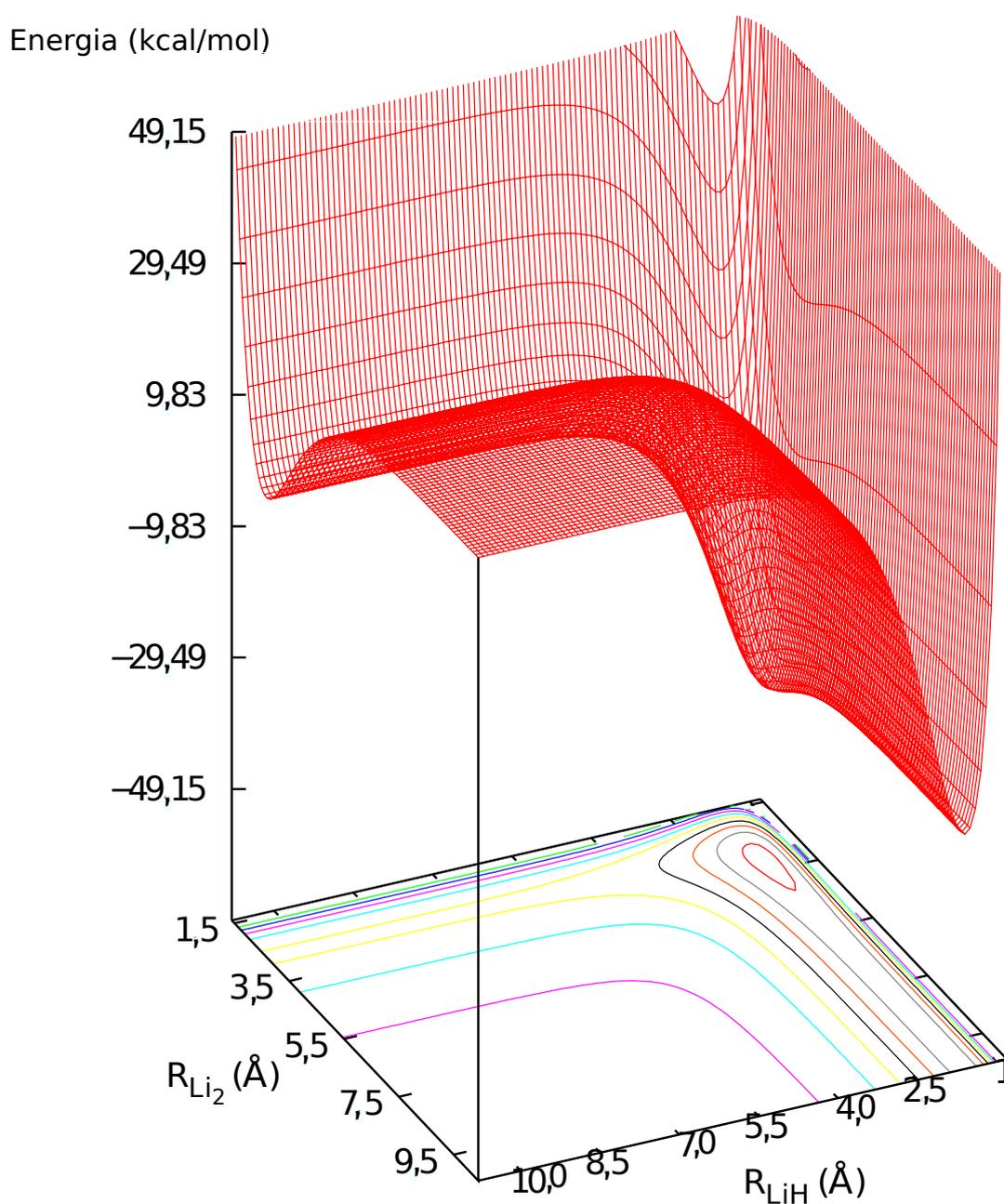


Figura 3.1: Representação pseudo-tridimensional da superfície de energia potencial do processo colisional reativo $\text{H}+\text{Li}_2$ para o caso colinear ($\theta=180^\circ$) [7].

A figura 3.2 representa a MEP (do inglês “minimum energy path”) para várias configurações nucleares da reação $H+Li_2$, em função da coordenada de reação α . θ é o ângulo formado entre as coordenadas internucleares R_{LiH} e R_{Li_2} . Esta representação é importante pois revela que o processo colisional reativo $H+Li_2$ não apresenta barreira de potencial.

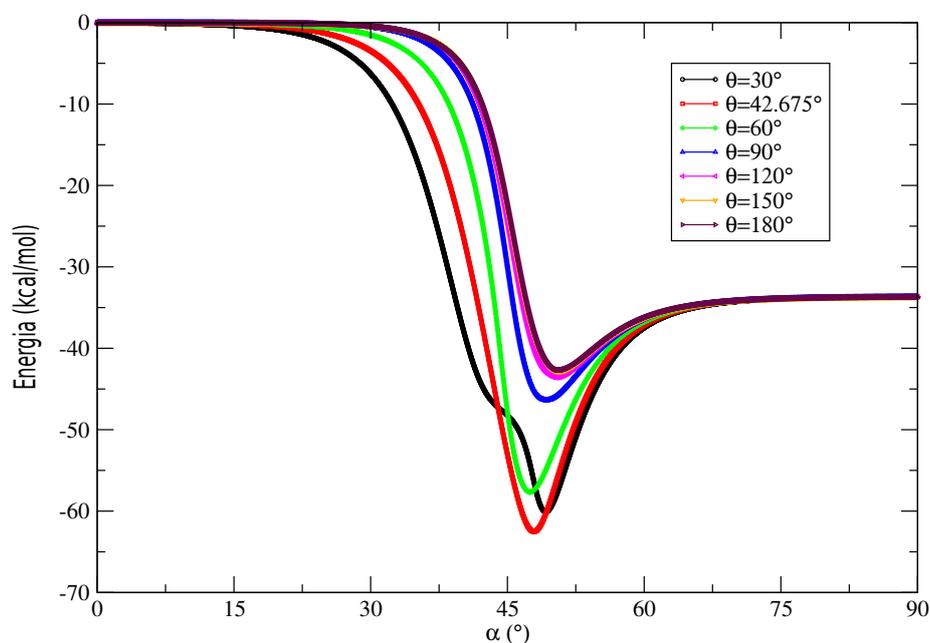


Figura 3.2: Representação do caminho de mínima energia da reação $H+Li_2$ em função da coordenada de reação α [7].

Conhecida a SEP para o sistema Li_2H , podemos seguir para os métodos utilizados nesta parte do trabalho para resolver a equação de Schrodinger nuclear.

3.2 Procedimento usado para resolver a equação de Schrödinger nuclear

Conhecendo a solução da Equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo (2.4), usamos tal solução como potencial para obtermos a solução da Equação de Schrödinger nuclear independente do tempo (2.6). Todavia, ao tentar obter a solução para a Equação de Schrödinger nuclear devemos ter cuidado com a escolha de coordenadas que melhor definem todo o processo colisional reativo. As coordenadas que definem bem os reagentes geralmente não definem tão bem os produtos e vice-versa. Desta forma, apresentamos as coordenadas de Jacobi [44], as quais são utilizadas nas coordenadas hipersféricas e em suas parametrizações angulares [45], implementadas no programa ABC [26], aplicado para resolver numericamente a equação de Schrodinger nuclear.

3.2.1 Coordenadas de Jacobi

A figura 3.3 mostra os três vetores posições \mathbf{r}_A , \mathbf{r}_B e \mathbf{r}_C (nove graus de liberdade), de um sistema colisional reativo triatômico, a partir de um sistema de coordenadas com origem no laboratório.

Com o deslocamento da origem do sistema de laboratório para o centro de massa do complexo, podemos substituir os três vetores posições \mathbf{r}_A , \mathbf{r}_B e \mathbf{r}_C por dois outros vetores posições (\mathbf{s} e \mathbf{S}), descritos na figura 3.4, além do vetor posição do centro de massa do sistema. Se no sistema não age alguma força externa e se

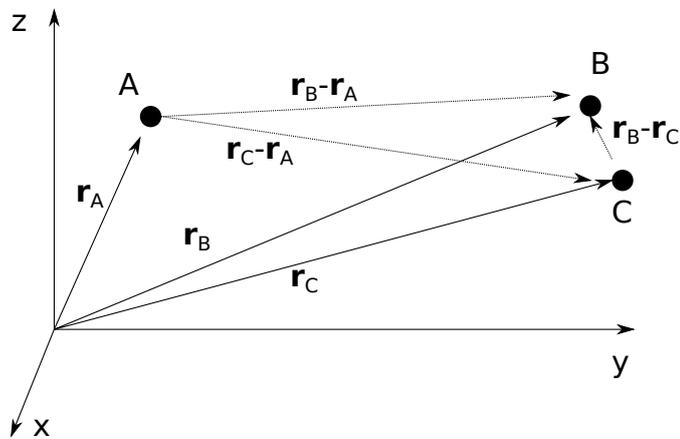


Figura 3.3: Representação gráfica dos vetores posições nucleares, com origem no sistema de laboratório, de um processo colisional reativo triatômico.

o centro de massa estiver em repouso ou em velocidade constante, então podemos descrever o nosso sistema triatômico usando somente as coordenadas s e S (seis graus de liberdade). As coordenadas s e S são conhecidas como coordenadas de Jacobi. A figura 3.4 mostra tais vetores para cada arranjo possível de um sistema triatômico. Mais especificamente, as coordenadas de Jacobi do arranjo α , por exemplo, é composto pelo vetor que liga o diátomo BC (s_α) e pelo vetor que vai do centro de massa do diátomo BC ao núcleo isolado A (S_α).

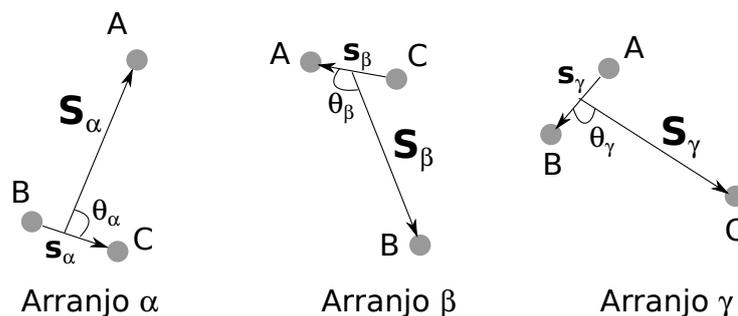


Figura 3.4: Representação das coordenadas de Jacobi para os três arranjos possíveis de um sistema composto por três núcleos.

As coordenadas de Jacobi (escaloadas pelas massas), para um arranjo λ ($\lambda = \alpha, \beta$ e γ) são dadas por:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_\lambda &= c_\lambda \left[\mathbf{r}_i - \frac{m_j \mathbf{r}_j + m_k \mathbf{r}_k}{m_j + m_k} \right] \\ \mathbf{s}_\lambda &= \frac{1}{c_\lambda} [\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j], \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde i, j e k são sub-índices para diferenciar os núcleos (i átomo livre e jk formando a molécula) para qualquer arranjo λ .

O fator de escala c_λ e a massa reduzida do sistema μ são dadas por:

$$c_\lambda = \left[\frac{m_i}{\mu} \left(1 - \frac{m_i}{m_i + m_j + m_k} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

$$\mu = \left[\frac{m_i m_j m_k}{m_i + m_j + m_k} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.4)$$

Apesar dos vetores (ou coordenadas) de Jacobi simplificarem em parte o problema envolvendo três núcleos, eles não são as coordenadas mais apropriadas. O motivo está no fato de termos que realizar uma rotação cinemática sempre que o processo colisional evoluir de um arranjo (por exemplo α) para outro arranjo (por exemplo β ou γ). Em geral, para contornar este problema, se faz uso de outro sistema de coordenadas mais apropriado, que são as coordenadas hiperesféricas ou coordenadas democráticas que descreveremos a seguir.

3.2.2 Coordenadas hiperesféricas

Como mencionado anteriormente, o problema levantado pelas coordenadas de Jacobi (rotação cinemática), pode ser contornado usando as coordenadas hiperesféricas. Para um sistema composto por n núcleos, as coordenadas hiperesféricas

são definidas por um hiperraio e $n-1$ hiperângulos. A dimensão do espaço gerado será dada por $d = 3(n-1)$. Dentro deste novo sistema de coordenadas, o hiperraio é definido por:

$$\rho^2 = \sum_{i=1}^{n-1} |x_i|^2, \quad (3.5)$$

onde x_i é um vetor posição pertencente ao conjunto de coordenadas do sistema molecular.

Por definição, o hiperraio é uma expressão geral para raio em qualquer dimensão e as coordenadas hiperesféricas são uma extensão das coordenadas polares em qualquer dimensão. Se considerarmos, por exemplo, um sistema de três corpos ($n=3$, $d=6$) o hiperraio será:

$$\rho = \sqrt{|S_\alpha|^2 + |s_\alpha|^2} = \sqrt{|S_\beta|^2 + |s_\beta|^2} = \sqrt{|S_\gamma|^2 + |s_\gamma|^2},$$

ou seja, o hiperraio pode ser reescrito como:

$$\rho = \sqrt{|S_\lambda|^2 + |s_\lambda|^2}, \quad (3.6)$$

onde λ é um arranjo qualquer.

A equação (3.6) nos mostra que o hiperraio não depende do arranjo utilizado. O hiperraio é uma grandeza de fundamental importância para descrever o processo colisional reativo em toda sua etapa. Em qualquer uma das regiões assintóticas (arranjos α , β ou γ), o hiperraio possui valor grande. A medida que os átomos se aproximam entre eles, o valor em módulo do hiperraio é reduzido até se tornar pequeno na região de forte interação.

Existem várias formas de definir os $n-1$ hiperângulos em um sistema de coordenadas hiperesférica. Cada escolha (chamada parametrização) gera um sistema

de coordenadas hiperesféricas diferente. Geralmente as parametrizações mais utilizadas em problemas moleculares são as parametrizações assimétricas de Delves e Fock e a parametrização simétrica de Smith. Neste trabalho, usaremos a parametrização assimétrica de Delves [46] com o eixo de coordenadas fixo junto ao sistema molecular.

Na parametrização de Delves, além do hiperraio, que define o tamanho do triângulo formado pelos três núcleos de um processo colisional reativo triatômico (equação 3.6), temos mais cinco hiperângulos. O primeiro hiperângulo (ξ)¹ define o arranjo no qual o sistema se encontra e é dado por:

$$\xi_\lambda = \arctg\left(\frac{S_\lambda}{s_\lambda}\right) \quad (3.7)$$

O segundo hiperângulo é definido pelo hiperângulo θ que está relacionado com a forma do triângulo formado pelos três núcleos e é definido pela seguinte expressão:

$$\theta_\lambda = \arccos\left(\frac{\mathbf{S}_\lambda \cdot \mathbf{s}_\lambda}{\|\mathbf{S}_\lambda\| \|\mathbf{s}_\lambda\|}\right) \quad (3.8)$$

Os outros três hiperângulos que completam a parametrização de Delves são os ângulos de Euler (ψ, Θ, Φ) [47]. Estes ângulos estão relacionados com a orientação do triângulo formado pelos três núcleos no espaço.

Dentro da parametrização de Delves, a equação de Schrödinger nuclear pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{1}{\rho^{(d-1)}} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^{(d-1)} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\Delta^2(\{\Omega_{(d-1)}\})}{\rho^2} + V(\rho, \xi, \theta) \right] \chi = E\chi, \quad (3.9)$$

¹Na literatura, normalmente representa-se o primeiro hiperângulo como χ .

onde $d = 3(n-1) = 6$ ($n = \text{número de núcleos} = 3$) é o espaço dimensional, Δ é o operador momento grande angular [48] e $\{\Omega_{(d-1)}\}$ é o conjunto dos $(d-1)$ hiperângulos de Delves.

O operador grande momento angular tem como autofunções os harmônicos hipersféricos $Y_{\lambda\{\kappa\}}(\{\Omega_{(d-1)}\})$ e satisfazem a seguinte equação de autovalor e auto-vetor:

$$\Delta^2 Y_{\lambda\{\kappa\}}(\{\Omega_{(d-1)}\}) = -\lambda(\lambda + d - 2)Y_{\lambda\{\kappa\}}(\{\Omega_{(d-1)}\}), \quad (3.10)$$

onde λ é o número quântico do operador grande momento angular. Nesta primeira parte da tese, utilizamos o código computacional ABC [26] para resolver numericamente a equação (3.9). Os detalhes de como o código funciona são descritos na próxima seção.

3.2.3 Código computacional ABC

Considerando os arranjos α (A+BC), β (AC+B) e γ (AB+C), o programa ABC escolhe as coordenadas adequadas expandindo, para qualquer arranjo, a função de onda nuclear em coordenadas hipersféricas de Delves (assimétrica).

No nosso caso, $A = \text{D, T ou Mu}$ e $B = C = \text{Li}$ (homonuclear), ou seja, podemos considerar apenas dois arranjos. Devemos considerar também, neste caso, a conservação da paridade, isto é, para definirmos a função de onda podemos fazer dois processos independentes um de outro, no qual teremos um dos processos com número quântico rotacional j com soluções pares e outro com soluções ímpares [49].

O programa ABC fornece boa descrição de todo processo colisional reativo, uma vez que podemos determinar simultaneamente os estados nos quais o reagente e o produto devem ser encontrados, enriquecendo as informações sobre o sistema molecular. Para resolver a equação (3.9), com a SEP do sistema Li_2H descrita na

seção 3.1, expande-se a função de onda nuclear nuclear χ em termos de funções de base hipersféricas B no qual os coeficientes g devem ser determinados:

$$\chi^{JM} = \sum_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} K_{\lambda}} g_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} K_{\lambda}}(\rho) B_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} K_{\lambda}}^{JM}(\rho, \xi_{\lambda}, \theta_{\lambda}, \psi_{\lambda}, \Theta_{\lambda}, \Phi_{\lambda}), \quad (3.11)$$

onde J é o momento angular total, M e K são projeções no sistema de coordenadas no espaço SF (do inglês “Space Frame”) e fixo BF (do inglês “Body Frame”) [50] e v e j são números quânticos vibracionais e rotacionais, respectivamente. No nosso caso, consideramos J=0 e projeções no sistemas de coordenadas BF.

As funções de base B na equação (3.11) são utilizadas para obtermos uma relação com os elementos de matriz da função de Wigner D [51], os harmônicos esféricos Y e as funções de vibração φ :

$$B_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} K_{\lambda}}^{JM} = \frac{D_{MK_{\lambda}}^J(\Phi_{\lambda}, \Theta_{\lambda}, 0) Y_{j_{\lambda} K_{\lambda}}(\theta_{\lambda}, \psi_{\lambda}) \varphi_{\lambda}(\xi_{\lambda})}{\rho^{\frac{5}{2}} \sin(\xi_{\lambda}) \cos(\xi_{\lambda})} \quad (3.12)$$

Através dos parâmetros de truncamento fornecido ao programa ABC para a energia interna (emax), em todos os canais abertos com número quântico rotacional máximo (jmax), é determinada a quantidade de funções de base utilizadas na equação (3.11). Em seguida, o programa segmenta os hiperraios até rmax em mtr setores igualmente espaçados, permitindo que as funções sejam consideradas aproximadamente adiabáticas em cada setor. Então é determinado φ em cada segmento através da diagonalização da parte do hamiltoniano nuclear responsável por descrever os movimentos dependentes de η , nos quais utiliza-se os potenciais de referência diatômicos em cada arranjo em uma superfície da hipersfera. Este processo será resolvido pelo método DVR [42].

Escolhendo uma base adequada para a representação da variável discreta, a matriz relacionada à energia potencial se torna diagonal e cada elemento da diagonal principal será uma função que deve ser avaliada em um ponto na quadratura

gaussiana. Os elementos da matriz relacionada à energia cinética, entretanto, podem ser obtidos analiticamente (isto nos fornece grande vantagem em tempo de computação). Deste modo, chegamos aos autovalores ϵ_{v_λ} das funções vibracionais adiabáticas φ em todos os segmentos e conseqüentemente, ao completo comportamento das funções de base B. Os valores dos parâmetros utilizados para a entrada do programa ABC estão descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores usados para os parâmetros de entrada do programa ABC.

Parâmetro	Definição
mass = x, 7, 7	Massa dos núcleos em unidades de massa atômica, onde x = 2 (deutério), 3 (trítio), 4 (muônio).
jtot = 0	Número quântico do momento angular total J.
ipar = 1	Autovalor da paridade triatômica, ou seja, $P = (-1)^J$.
jpar = ± 1	Autovalor da paridade diatômica, ou seja, $p = (-1)^j$.
jmax = 35	Número quântico rotacional máximo aplicado aos canais.
kmin = 0	Parâmetro mínimo de truncamento da helicidade.
kmax = 0	Parâmetro máximo de truncamento da helicidade.
rmax = 25.0	Hiperraio máximo (unidades dada em a_0).
mtr = 300	Número de setores de propagação no método de derivadas logarítmicas.
emax = 0.680	Energia interna máxima aplicado aos canais (unidades dada em eV).
enrg = 0.022	Energia total inicial do espalhamento (unidades dada em eV).
dnrg = 0.005	Incremento na energia total de espalhamento (unidades dada em eV).
nnerg = 120	Número total de energias de espalhamento calculadas.
nout = 3	Valor máximo de v aplicado aos canais.
jout = 15	Valor máximo de j aplicado aos canais.

Reescrevendo a equação de Schrödinger nuclear independente do tempo (3.9) com os termos recentes temos:

$$\frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} \chi^{JM} = 2\mu(\bar{H} - E)\chi^{JM}, \quad (3.13)$$

onde \bar{H} refere-se aos termos do hamiltoniano nuclear sem derivadas com relação à ρ .

Utilizando as equações (3.11) e (3.12) na equação (3.13), rearranjando os termos e multiplicando ambos os lados por $B_{\lambda'v'j'K'}^{JM}$, obtém-se integrais com os hiperângulos da parametrização de Delves:

$$\sum_{\lambda v j \lambda K \lambda} \left[\int d\phi_\lambda d\theta_\lambda d\psi_\lambda d\gamma_\lambda d\eta_\lambda B_{\lambda'v'j'K'}^{JM} B_{\lambda v j \lambda K \lambda}^{JM} \right] \frac{d^2}{d\rho^2} g_{\lambda v j \lambda K \lambda} = \quad (3.14)$$

$$\sum_{\lambda v j \lambda K \lambda} \int d\phi_\lambda d\theta_\lambda d\psi_\lambda d\gamma_\lambda d\eta_\lambda B_{\lambda'v'j'K'}^{JM} \left[2\mu(\bar{H} - E) + \frac{15}{4\rho^2} \right] B_{\lambda v j \lambda K \lambda}^{JM} g_{\lambda v j \lambda K \lambda},$$

Alterando para a notação de Dirac, temos:

$$\sum_{\lambda v j \lambda K \lambda} \left\langle B_{\lambda'v'j'K'}^{JM} \left| B_{\lambda v j \lambda K \lambda}^{JM} \right\rangle \frac{d^2}{d\rho^2} g_{\lambda v j \lambda K \lambda} = \quad (3.15)$$

$$\sum_{\lambda v j \lambda K \lambda} \left\langle B_{\lambda'v'j'K'}^{JM} \left| 2\mu(\bar{H} - E) + \frac{15}{4\rho^2} \right| B_{\lambda v j \lambda K \lambda}^{JM} \right\rangle g_{\lambda v j \lambda K \lambda},$$

chegando às equações matriciais CC (canais acoplados, do inglês “coupled channel ou close coupling”):

$$\frac{d^2 \mathbf{g}}{d\rho^2} = \mathbf{O}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{g}, \quad (3.16)$$

onde a matriz \mathbf{g} será formada pelos coeficientes da expansão de χ^{JM} , \mathbf{O} é uma matriz overlap:

$$O_{\lambda'v'_{\lambda}j'_{\lambda}K'_{\lambda}}^{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}K_{\lambda}} = \left\langle B_{\lambda'v'_{\lambda}j'_{\lambda}K'_{\lambda}}^{JM} | B_{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}K_{\lambda}}^{JM} \right\rangle \quad (3.17)$$

e \mathbf{U} é a matriz de acoplamento potencial e cinético:

$$U_{\lambda'v'_{\lambda}j'_{\lambda}K'_{\lambda}}^{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}K_{\lambda}} = \left\langle B_{\lambda'v'_{\lambda}j'_{\lambda}K'_{\lambda}}^{JM} | 2\mu(\overline{H} - E) + \frac{15}{4\rho^2} | B_{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}K_{\lambda}}^{JM} \right\rangle. \quad (3.18)$$

As equações matriciais CC são resolvidas no programa ABC pelo método das derivadas logarítmicas de Johnson [52]. Com as integrais de cada setor resolvidas, a função de onda nuclear χ é resolvida juntamente entre todos os setores, propagando deste o limite inferior dos hiperraios até ao valor da região assintótica. Na região assintótica podemos, então, por projeção de χ em coordenadas de Jacobi, impor as condições de contorno do espalhamento reativo adequada, conforme proposta por Pack e Parker [53]. Deste modo, obtemos a matriz de espalhamento \mathbf{S} e a mesma é utilizada para computar as probabilidades de reação estado a estado, ou seja:

$$P_{vj,v'j'}(E) = |S_{vj,v'j'}|^2. \quad (3.19)$$

Em nosso caso particular, em reações A+B₂, ou seja, sistema triatômico com molécula reagente homonuclear, as funções de base na equação (3.12) podem gerar autofunções de paridade diatômica. Dessa forma, ao conduzir cálculos de probabilidade de reação em estados (v, j) , dividimos o problema em dois modos, independente um de outro, no programa ABC. Tal independência entre as execuções é especificada como input no autovalor de paridade diatômica:

$$p = (-1)^j = \pm 1 \quad (3.20)$$

Assim, temos definidos os parâmetros no input do programa ABC. Na massa definida no input da tabela 3.1, os valores 2, 3 e 4 são apenas entradas para introduzir os valores reais do deutério, trítio e muônio.

Capítulo 4

Resultados e Discussões dos Sistemas Isotópicos

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos ao utilizarmos o programa ABC no estudo quântico dos sistemas isotópicos $X+Li_2 \rightarrow LiX+Li$ (com $X=D$, T e Mu).

Inicialmente apresentamos as constantes espectroscópicas ro-vibracionais e as curvas adiabáticas (com o objetivo de assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos) e, em seguida, as probabilidades de reação em função da energia de translação do átomo reagente (deutério, trítio e muônio) considerando o caso em que a molécula reagente Li_2 esteja somente vibrando, posteriormente com uma rotação pura e finalmente para estados ro-vibracionais excitados. Por fim, apresenta-se a probabilidade de reação em função da energia final dos produtos (para deutério, trítio e muônio) em diferentes valores da energia total tanto para o estado fundamental como para o caso dos estados excitados ro-vibracionais.

Lembramos que os resultados apresentados a seguir são obtidos considerando o momento angular total nulo ($J=0$).

4.1 Constantes espectroscópicas ro-vibracionais e curvas adiabáticas

Para verificar a confiabilidade dos resultados obtidos para as probabilidades de reação e da distribuição ro-vibracional, deve ser realizada uma análise sobre a convergência suficiente para a expansão da função de onda nuclear χ (Eq. 3.11). Em outras palavras, é preciso estabelecer um critério para o truncamento do conjunto de funções de base utilizado. O primeiro passo para fazer isso é descrever os autovalores da função vibracional adiabática (φ) como função do hiperaio (ρ), como mostrado na Figura 4.1.

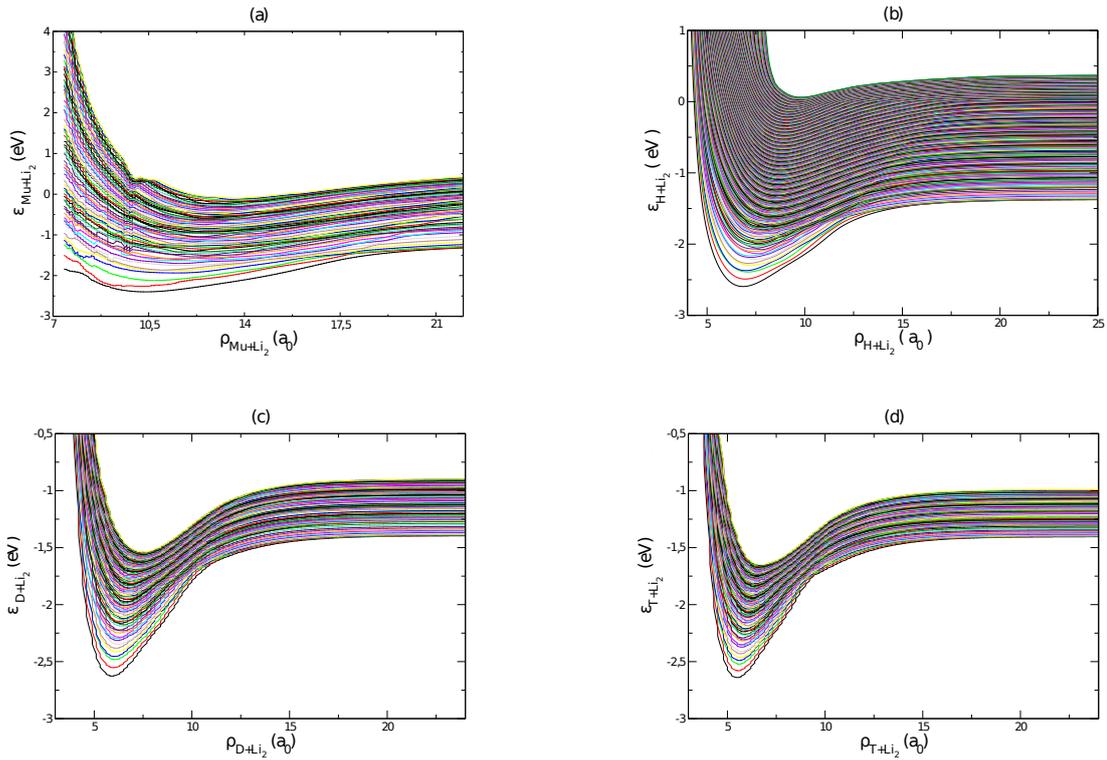


Figura 4.1: Autovalores da função vibracional adiabática em função do hiperaio dos sistemas $\text{Mu}+\text{Li}_2$ (a), $\text{H}+\text{Li}_2$ (b), $\text{D}+\text{Li}_2$ (c) e $\text{T}+\text{Li}_2$ (d) para o caso par.

É importante verificar a ausência de descontinuidades e pontos divergentes nas curvas de energia adiabática. A Figura 4.1 apresenta os autovalores da função vibracional adiabática das reações $\text{Mu}+\text{Li}_2$, $\text{H}+\text{Li}_2$, $\text{D}+\text{Li}_2$ e $\text{T}+\text{Li}_2$ para o caso par. Devido à molécula reagente ser homonuclear (Li_2), as funções angulares na Eq. (3.12) podem gerar autofunções de paridade diatômica. Assim, para estimar as probabilidades de reação ao estado inicial ro-vibracional (v, j) , o problema é dividido em duas partes independentes no programa ABC.

Tal independência é especificada na entrada ABC como par (+1) ou ímpar (-1) com o autovalor da paridade diatômica dado por $p = (-1)^j = \pm 1$ [49]. O segundo passo para garantir a confiabilidade das probabilidades de reação e da distribuição ro-vibracional é verificar a qualidade das energias ro-vibracionais ABC (Figura 4.1) na região assintótica (para $\rho = 25$ bohr) para cada canal (Li_2 , LiMu , LiD e LiT). Assim, foi utilizado o método DVR [42] para determinar apenas estas energias assintóticas usando a mesma superfície de energia potencial. Os valores obtidos foram comparados com os obtidos com o programa ABC como mostrado na tabela 4.1.

Observa-se, a partir desta tabela, um bom acordo entre as energias vibracionais obtidas com o programa ABC e o método DVR. Esta característica evidencia a qualidade das curvas adiabáticas mostradas na Figura 4.1. Além disso, foram também determinadas as constantes espectroscópicas das moléculas diatômicas para cada canal isotópico (LiMu , LiD e LiT) usando tanto os métodos DVR [54] como Dunham [55] (Ver Tabela 4.2). A partir desta Tabela, é também possível observar um bom acordo entre os dois métodos utilizados. Além disso, dados experimentais encontrados na literatura (molécula LiD) estão relativamente próximos dos métodos de Dunham e DVR, o que sugere, apesar da dificuldade experimental, razoável confiabilidade para os níveis de energia das moléculas diatômicas discutidas neste trabalho.

Tabela 4.1: Energias vibracionais assintóticas (eV) calculadas através do programa ABC e do método DVR.

Diátomo	(v, j)	programa ABC	DVR
Li ₂	$(v = 0, j = 0)$	0,02179	0,02179
	$(v = 1, j = 0)$	0,06478	0,06478
	$(v = 2, j = 0)$	0,10694	0,10695
	$(v = 3, j = 0)$	0,14827	0,14828
LiMu	$(v' = 0, j' = 0)$	0,24260	0,24262
	$(v' = 1, j' = 0)$	0,69745	0,69757
	$(v' = 2, j' = 0)$	1,10969	1,11002
	$(v' = 3, j' = 0)$	1,47540	1,47610
LiH	$(v' = 0, j' = 0)$	0,08673	0,08674
	$(v' = 1, j' = 0)$	0,25658	0,25662
	$(v' = 2, j' = 0)$	0,42165	0,42171
	$(v' = 3, j' = 0)$	0,58173	0,58180
LiD	$(v' = 0, j' = 0)$	0,06521	0,06522
	$(v' = 1, j' = 0)$	0,19361	0,19364
	$(v' = 2, j' = 0)$	0,31936	0,31942
	$(v' = 3, j' = 0)$	0,44237	0,44244
LiT	$(v' = 0, j' = 0)$	0,05619	0,05623
	$(v' = 1, j' = 0)$	0,16709	0,16720
	$(v' = 2, j' = 0)$	0,27604	0,27622
	$(v' = 3, j' = 0)$	0,38297	0,38322

Tabela 4.2: Frequência vibracional harmônica fundamental (ω_e), frequências vibracionais anarmônicas ($\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$), constantes de acoplamento ro-vibracional (α_e e γ_e) das moléculas LiMu, LiD e LiT determinadas pelos métodos DVR e Dunham. Todas as constantes espectroscópicas são dadas cm^{-1} .

Molécula	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
LiMu	DVR	3982,4521	148,0963	5,1825	3,5897	0,2685
	Dunham	3976,2831	143,9828	6,7352	3,4865	0,3609
LiD	DVR	1056,5747	10,1756	0,1193	0,0655	0,0016
	Dunham	1056,5284	10,1518	0,1263	0,0653	0,0017
	exp [56]	1055,0069	13,0548	0,0745	0,0914	0,0006
LiT	DVR	910,4231	7,5507	0,0770	0,0419	0,0009
	Dunham	910,4010	7,5376	0,0808	0,0418	0,0010

4.2 Contribuição da excitação ro-vibracional às probabilidades de reação

Uma vez demonstrada a qualidade das curvas adiabáticas, as equações matriciais CC (Eq. 3.16) podem ser resolvidas. Os elementos da matriz-S para a energia total igual à 0,680 eV (com passo de 0,005 eV) são obtidos em cada estado ro-vibracional inicial dos reagentes, e são adicionadas as probabilidades de reação correspondentes a todos os canais abertos possíveis dos produtos.

A Figura 4.2 mostra as probabilidades reativas do processo colisional $\text{H}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH}+\text{Li}$ e seu processo colisional isotópico $\text{X}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiX}+\text{Li}$ ($\text{X} = \text{Mu}, \text{D}$ ou T) em função da energia de translação dos respectivos átomos reagentes e considerando o reagente Li_2 nos estados vibracionais puro $v = 0, 1, 2$ e 3 . No caso da reação $\text{Mu}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiMu}+\text{Li}$, a molécula reagente Li_2 foi considerada apenas quando $v = 0$. Isto ocorre devido ao fato da massa reduzida do diátomo LiMu ser menor

quando comparado com as moléculas diatômicas LiD e LiT e assim, apenas um estado vibracional é apresentado para a energia considerada (0.680 eV).

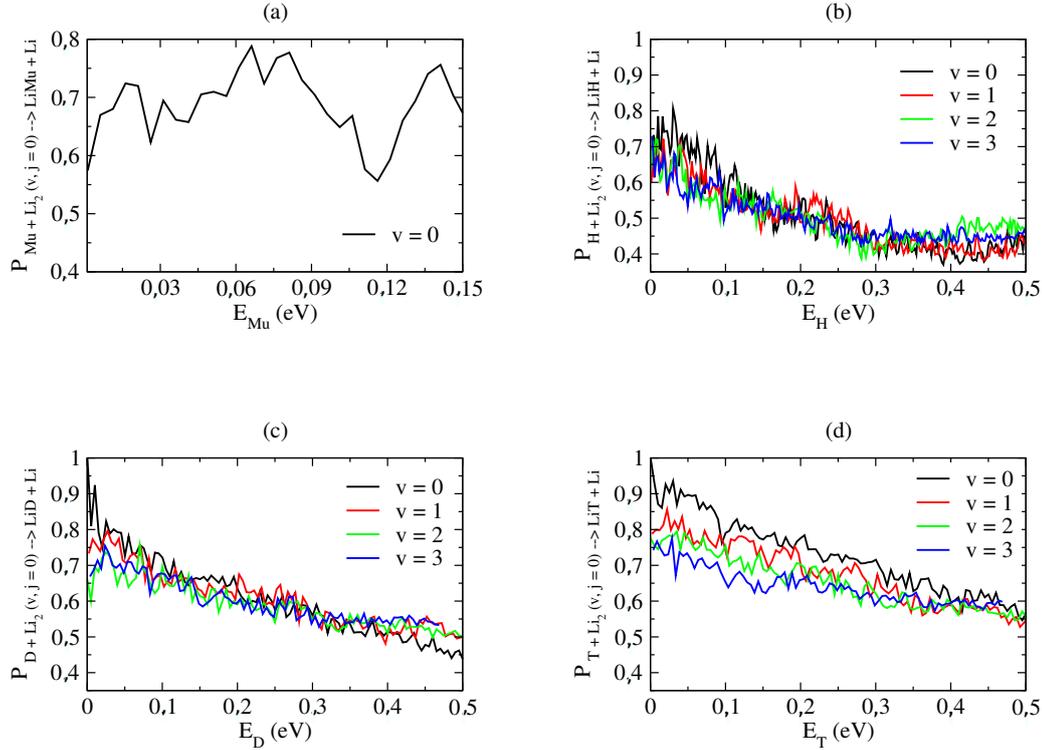


Figura 4.2: Probabilidades de reação em função da energia de translação do reagente muônio (a), hidrogênio [8] (b), deutério (c) e trítio (d), considerando a molécula Li_2 em estado vibracional puro.

A partir da Figura 4.2, pode-se ver que as probabilidades de reação obtidas para as reações isotópicas têm uma pequena dependência dos estados vibracionais iniciais do reagente Li_2 . Este fato está em total concordância com a ausência de barreira na SEP. Um resultado similar foi encontrado para o estudo quântico relativo $\text{H}+\text{Li}_2$ [8] e a para o estudo quasi-clássico da seção de choque total reativa determinada para $\text{X}+\text{Li}_2$ ($\text{X} = \text{D}$ e T) [27]. Para os processos reativos $\text{D}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiD}+\text{Li}$ (Fig.4.2(c)) e $\text{T}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiT}+\text{Li}$ (Fig.4.2(d)), observa-se que a probabilidade

da reação é maior quando o reagente Li_2 está no estado vibracional fundamental $v = 0$ e o átomo X (D, T e Mu) tem uma pequena energia de translação. Esta característica é também consistente com a ausência de uma barreira de potencial e com a elevada exoergidade destas reações. De fato, a diferença entre as energias do reagente e do produto (entalpia) destas reações é de cerca de 34 kcal/mol. Em outras palavras, a presença de uma alta entalpia combinada com a ausência de barreira pode favorecer a reatividade das reações isotópicas mais massivas (por exemplo a reação $\text{T}+\text{Li}_2$) devido ao maior acoplamento de estados ro-vibracionais entre os reagentes e produtos de um processo reativo. É também notado que, no caso em que o reagente tem apenas movimento vibracional, as maiores probabilidades de reação dos sistemas $\text{D}+\text{Li}_2$ e $\text{T}+\text{Li}_2$ ocorrem em energias translacionais baixas do deutério e trítio, respectivamente. Para a reação do isótopo $\text{Mu}+\text{Li}_2$ (Fig.4.2(a)), a probabilidade é praticamente independente da energia de translação do muônio.

As probabilidades de reação $\text{Mu}+\text{Li}_2$, $\text{D}+\text{Li}_2$ e $\text{T}+\text{Li}_2$ como funções das energias de translação e considerando o reagente no estado vibracional fundamental ($v=0$) e um estado rotacional puro ($j = 0, 5, 10$ e 15), são mostradas na Figura 4.3. Podemos ver que para a reação $\text{D}+\text{Li}_2$ (Fig.4.3(c)) (para as baixas energias de translação do deutério), as probabilidades de reação são aumentadas quando o reagente Li_2 é encontrado no estado rotacional fundamental $j = 0$. Contudo, para as energias translacionais mais elevadas consideradas para o reagente, a reatividade do sistema torna-se maior quando a molécula Li_2 está no estado rotacional excitado $j = 15$, embora com menor probabilidade. A mesma tendência é encontrada para o sistema $\text{Mu}+\text{Li}_2$ (Fig.4.3(a)), com a diferença de que a excitação rotacional mais elevada (por exemplo, $j = 15$) já não afeta a reatividade do sistema. Finalmente, observa-se que a reatividade de $\text{T}+\text{Li}_2$ (Fig.4.3(d)) é praticamente inalterada quando as maiores excitações rotacionais são levadas em consideração.

Um fato em comum encontrado para esses resultados foi que, para excitações

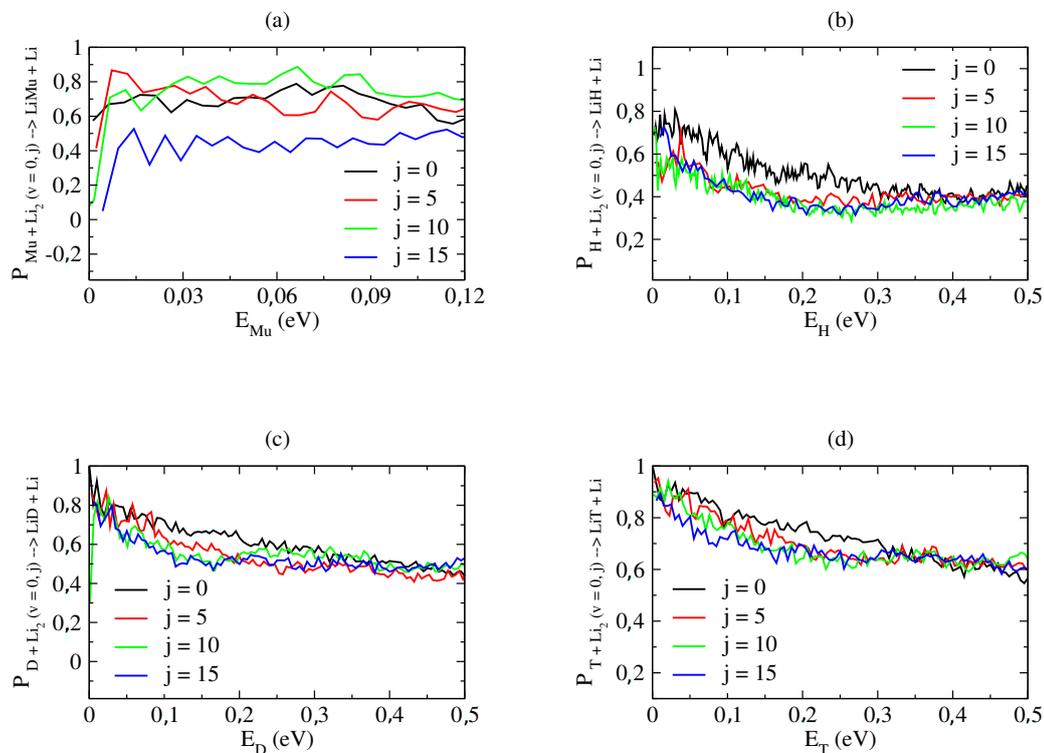


Figura 4.3: Probabilidades de reação em função da energia de translação do reagente muônio (a), hidrogênio [8] (b), deutério (c) e trítio (d), considerando a molécula Li_2 em estado rotacional puro.

puramente vibracionais e rotacionais, a reatividade dessa reação é maior quando a energia de translação do átomo reagente é menor.

A análise dos estados excitados foi realizada para as reações envolvendo o deutério e o trítio. A Figura 4.4 apresenta um caso particular quando o reagente Li_2 é encontrado em seu estado vibracional $v = 3$ (alcançando os maiores níveis ro-vibracionais calculados). A partir desta figura, observa-se que o canal mais provável tende a ser aquele em número quântico rotacional $j = 0$. Esta característica aparece em ambas as reações $\text{D} + \text{Li}_2$ (Fig.4.4(a)) e $\text{T} + \text{Li}_2$ (Fig.4.4(b)). Nota-se também que as maiores probabilidades de reação ocorrem para energias translacionais menores,

como em casos anteriores. A reação $\text{Mu}+\text{Li}_2$ apresenta apenas os canais para $v = 0$ (os outros canais são energeticamente fechados). Novamente, esses resultados mostram que as reações isotópicas seguem a mesma tendência dos estudos de Vila *et al.* [8] para o átomo de hidrogênio obtido por estudo quântico acurado e também pelos estudos conduzidos por da Cunha *et al.* [27] sobre a reação $\text{H}+\text{Li}_2$ e suas variantes isotópicas utilizando o método quasi-clássico das trajetórias.

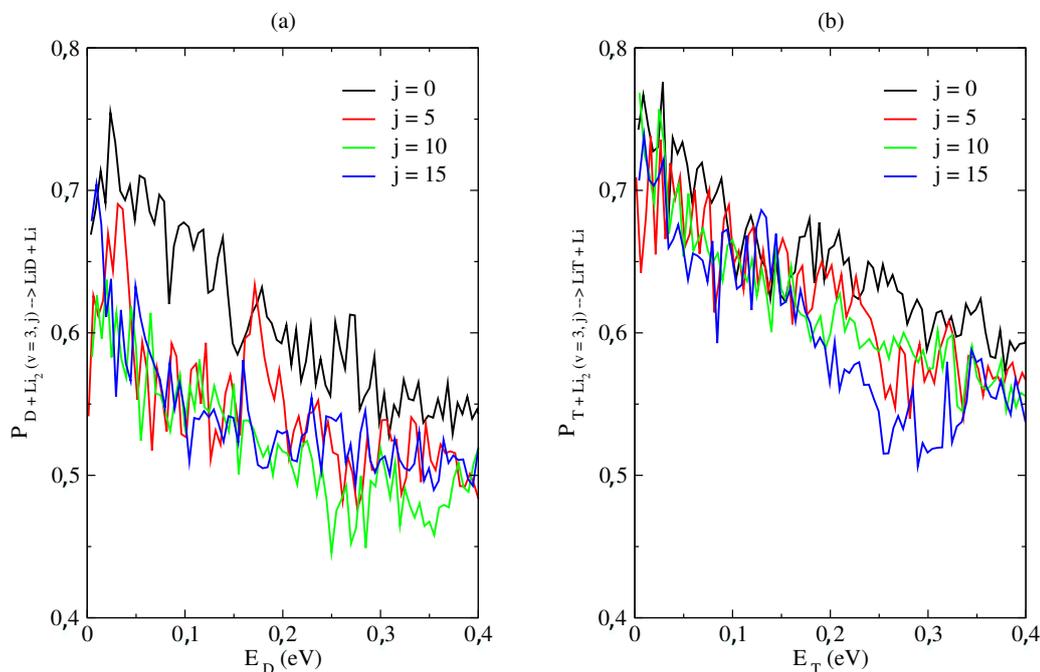


Figura 4.4: Probabilidades de reação em função da energia de translação do reagente deutério (a) e trítio (b), considerando a molécula Li_2 preparada em estado excitado $v = 3$.

A partir deste estudo, observou-se também que a reação com o trítio é a mais reativa, seguida de reação isotópica com deutério, após a reação com hidrogênio e finalmente a reação contendo o muônio. Por razões já mencionadas acima, estes

fatos sugerem que quanto mais massivo é o arranjo de um processo reativo, mais níveis ro-vibacionais entre reagente e produto podem ser entrelaçados.

4.3 Distribuição energética dos produtos

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram as probabilidades reativas como funções das energias das moléculas produto LiMu, LiD e LiT, respectivamente, para valores diferentes da energia total. Nestas figuras, considerou-se como referência de energia a energia do estado fundamental vibracional do reagente Li_2 ($v = 0, j = 0$), cujo valor é $E = 0,022$ eV. Com base nessa escolha, o maior nível ro-vibacional dos produtos LiMu, LiD e LiT deve revelar a menor energia de translação do átomo produto do lítio livre.

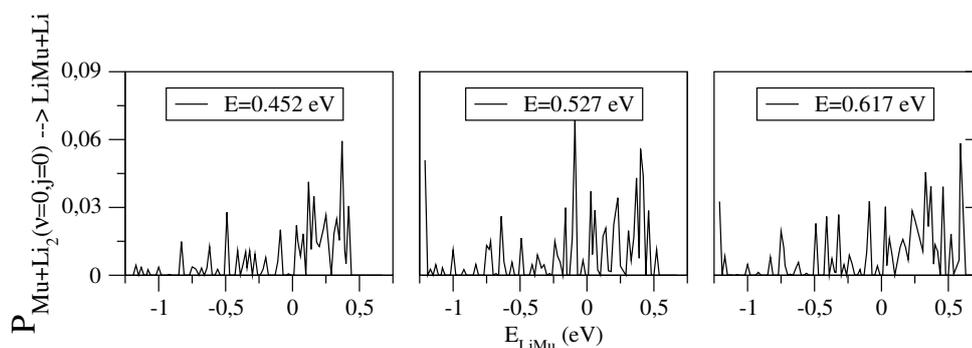


Figura 4.5: Probabilidades de reação em função da energia interna do produto LiMu (para valores diferentes da energia total) e com a molécula Li₂ preparada em seu estado fundamental.

A informação experimental de que os átomos de hidrogênio são emitidos para temperaturas inferiores a 3000 K [57] sugere que a reação pode favorecer a formação de moléculas excitadas (por uma quantidade equivalente à entalpia do processo) se as energias translacionais são fixadas no mesmo valor.

A Figura 4.5 apresenta apenas três valores de energia total. Isso ocorre devido aos poucos canais abertos para os arranjos na reação Mu+Li₂. Pode-se também observar que na Figura 4.6 à medida que a energia total é aumentada, são revelados mais valores de energia interna dos produtos LiD e LiT (a maior parte da energia adicionada é convertida para as moléculas produto). A partir da Figura 4.6,

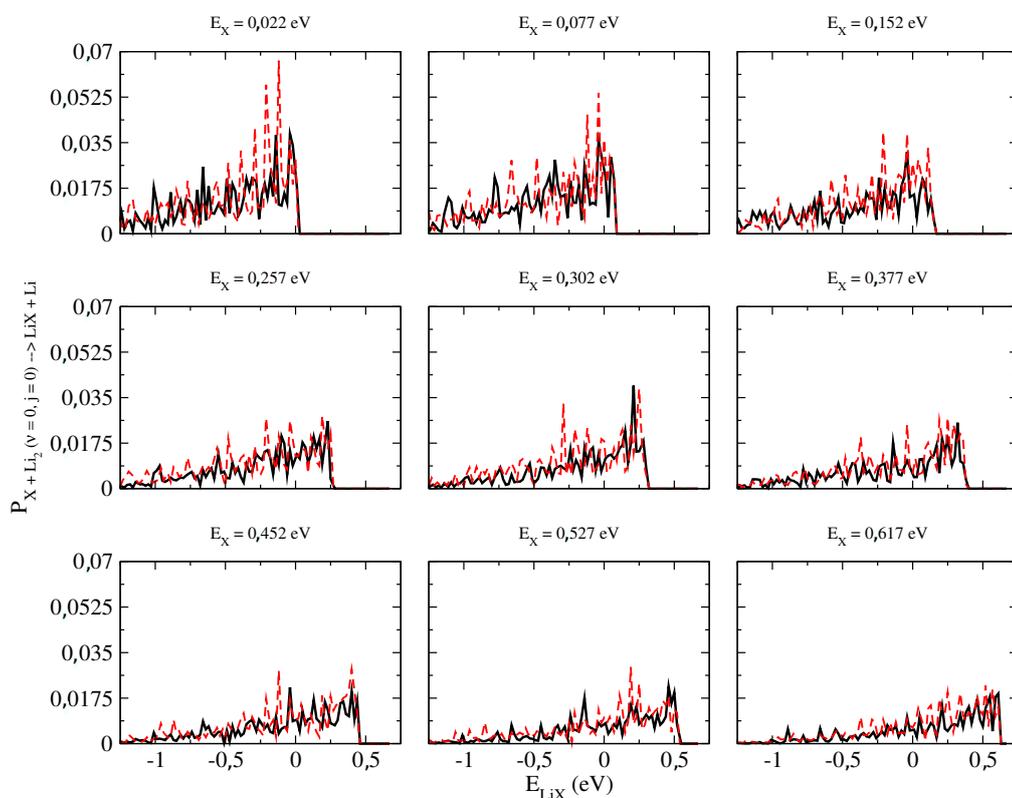


Figura 4.6: Probabilidades de reação em função da energia interna do produto LiX, com X = D (linha preta) e T (linha vermelha), para valores diferentes da energia total e com a molécula Li₂ preparada em seu estado fundamental.

é possível notar que, em geral, para mesma energia total adicionada, a probabilidade de reação relacionada à energia do produto LiT é maior do que à do produto LiD.

As Figuras 4.7 e 4.8 descrevem as probabilidades de reação como uma função da energia interna dos produtos LiMu, LiD e LiT, considerando o reagente Li₂ em estados ro-vibracionais excitados. Neste caso, mais valores da energia interna do produto são revelados para aumentar a energia total (a eficiência energética é maior no sistema T+Li₂). No entanto, à medida que os níveis ro-vibracionais de Li₂ são aumentados, as probabilidades de reação tendem a se tornar zero para a energia total mais baixa.

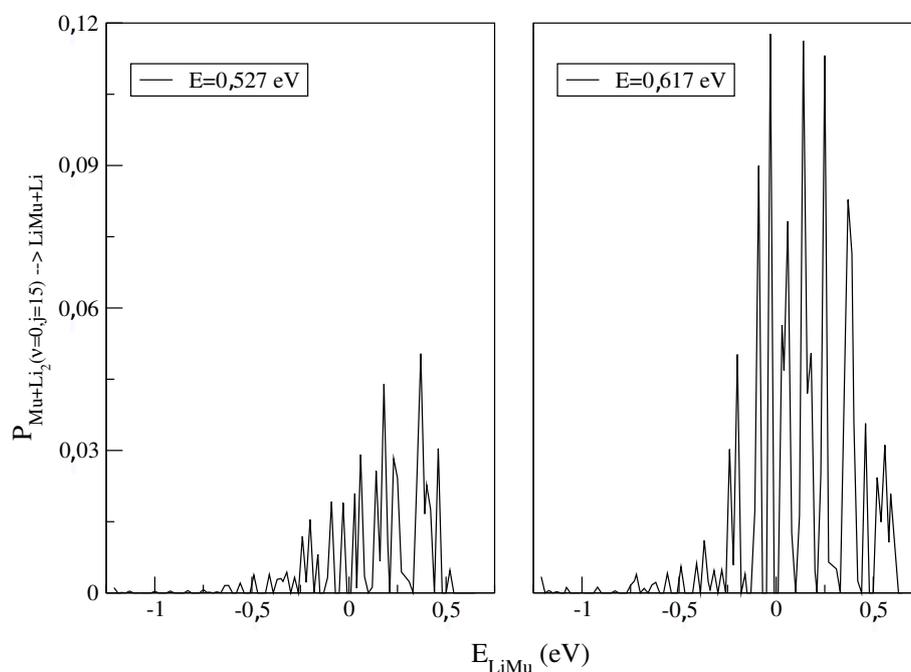


Figura 4.7: Probabilidades de reação em função da energia interna do produto LiMu (para valores diferentes da energia total) e com a molécula de Li_2 preparada no seu estado excitado $v = 0, j = 15$.

Finalmente, observa-se também que quando Li_2 é encontrado tanto no estado fundamental como no estado excitado, os valores mais altos da energia total (temperaturas mais altas) mostram picos que tendem a ser mais baixos e mais dispersos. Este fato indica que mais estados ro-vibracionais do produto são disponíveis, porém com menor probabilidade na reação.

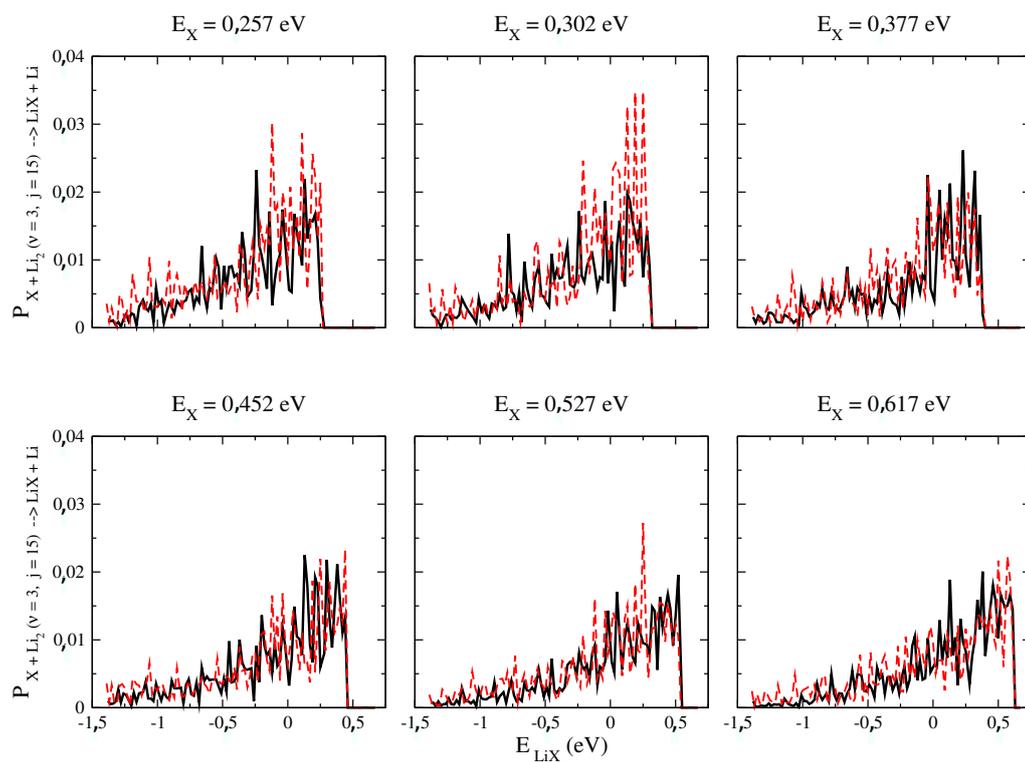


Figura 4.8: Probabilidades de reação em função da energia interna do produto LiX com $X = D$ (linha preta) e T (linha vermelha), para valores diferentes da energia total e com a molécula Li_2 preparada no seu estado excitado $v = 3, j = 15$.

Capítulo 5

Metodologia relacionada aos estudos dos metalocenos

Neste capítulo são apresentados os principais pontos do modelo envolvido nos estudos dos metalocenos (ferroceno, rutenoceno e osmoceno) sob o ponto de vista da rotação impedida, em oposição ao tratamento harmônico usual. Também é apresentado uma comparação entre as funções de partições do modelo harmônico e as funções de partições atuais obtidas a partir do modelo de rotações impedidas. Por fim, serão abordados os efeitos nas funções termodinâmicas (energia interna e entropia) quando o tratamento de rotores impedidos são levados em consideração.

5.1 Uso das Coordenadas Generalizadas para a determinação do Caminho de reação

Para calcular o caminho de reação de uma SEP de um sistema molecular composto por N átomos faz-se necessário determinar uma sequência de posições nucleares. Esta sequência pode ser determinada através das coordenadas escalonadas pelas massas definidas da seguinte forma:

$$x_{i\gamma} = \sqrt{m_i} \gamma_{i\gamma}, \quad (5.1)$$

onde m_i são as massas atômicas e $\gamma_{i\gamma}$ são as coordenadas cartesianas para cada átomo i .

Para descrevermos o caminho de reação, é necessário antes definirmos a coordenada de reação s :

$$ds^2 = \sum_{i,\gamma} (dx_{i\gamma})^2, \quad (5.2)$$

que define o deslocamento ao longo do caminho de reação.

Assim, podemos considerar que $\{\mathbf{X}_i\}$ e $\{\mathbf{x}_i\}$, $i = 1, \dots, N$, são conjuntos de vetores em coordenadas cartesianas escalonadas pelas massas dos N -átomos nos sistemas de coordenadas OXYZ, fixado no laboratório, e oxyx, fixado no plano da molécula, respectivamente. Para relacionar as duas coordenadas escalonadas pelas massas X_i e x_i , escrevemos a Equação (5.1) como:

$$\mathbf{X}_i = \sqrt{m_i} \mathbf{R}_{cm} + \mathbf{S}^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \mathbf{x}_i, \quad (5.3)$$

onde \mathbf{R}_{cm} é a coordenada do centro de massa, $\mathbf{S}^{-1}(\chi, \theta, \phi)$ é uma matriz com os cossenos diretores entre os dois sistemas de referências (OXYZ e oxyx) no qual usa-se os ângulos de Euler [47] χ, θ, ϕ , e \mathbf{x}_i são coordenadas no sistema fixo na molécula dadas por:

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{a}_i(s) + \xi_i, \quad (5.4)$$

onde $\{\mathbf{a}_i(s)\}$ são vetores escalonados pelas massas do caminho de reação e $\{\xi_i\}$ é o conjunto de deslocamentos escalonados pelas massas ao longo do caminho de reação.

Com a substituição da Equação (5.4) na Equação (5.3) aparecerão $3N$ variáveis no lado esquerdo de \mathbf{X}_i e $3N+7$ variáveis do lado direito $\mathbf{R}_{cm}, \chi, \phi, \theta, \{\xi_i\}$ e s . Desta forma, sete relações devem ser especificadas entre as $3N+7$ variáveis do lado direito da equação para remover esta inconsistência. Uma escolha mais apropriada computacionalmente é a que se segue:

$$\sum_{i=1}^N \sqrt{m_i} \xi_i = 0, \quad (5.5)$$

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i(s) \times \xi_i = 0, \quad (5.6)$$

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{a}'_i(s) \cdot \xi_i = 0. \quad (5.7)$$

A Eq.(5.5) está relacionada ao centro de massa; a Eq.(5.6), conhecida pelas condições de Eckart [58], que minimiza os deslocamentos rotacional e translacional entre os sistemas cartesianos e assegura que os deslocamentos infinitesimais não contribuem para o momento angular, portanto, para a rotação do sistema molecular. Uma vez que $\{\mathbf{a}'_i(s)\} \equiv \{a'_{i\gamma}(s)\}$ é um vetor unitário tridimensional nos pontos ao longo do caminho de reação, a Eq.(5.7) mostra que os deslocamentos $\{\xi_i\}$ são ortogonais ao caminho de reação. As equações [(5.3)-(5.7)] asseguram que um conjunto de $\{\mathbf{X}_i\}$ corresponderá exclusivamente para um conjunto de $\mathbf{R}_{cm}, \chi, \phi, \theta, \{\xi_i\}$ e s e vice-versa.

Uma vez que $\{\mathbf{a}'_i(s)\}$ é o vetor unitário tridimensional dos pontos ao longo do caminho de reação, podemos defini-lo como o caminho mais íngreme que vai do ponto de sela para os reagentes e produtos. Em coordenadas escalonadas pelas massas, podemos expressar o caminho de reação por:

$$\mathbf{a}'_i(s) = -c \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i} \Bigg|_{\mathbf{x}=\mathbf{a}}, \quad (5.8)$$

onde c é uma constante e V é a energia potencial em função somente das distâncias internucleares $x_{ij} \equiv |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$.

Por definição, qualquer coordenada interna permanece inalterada enquanto o sistema molecular rotaciona como um todo. Isto é interessante uma vez que as outras coordenadas internas, com exceção de s , desaparecem seguindo a definição do caminho de reação. Deste modo, $\{\mathbf{a}'_i(s)\}$ se torna como um conjunto completo de coordenadas internas.

5.2 Caminho de Reação de Rotores Impedidos

Nos pontos de sela e mínimos das SEPs é comum diagonalizar a matriz $3N \times 3N$ da derivada segunda \mathbf{K} cujos elementos são dados por:

$$K_{i\gamma, i'\gamma'} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_{i\gamma} \partial x_{i'\gamma'}}, \quad (5.9)$$

onde existem $3N-6$ autovalores não-nulos da matriz, $\{\omega_k^2\}$, $k = 1, \dots, 3N-6$ e 6 autovalores nulos correspondentes à translação e rotação globais.

Se em um vetor tridimensional temos $\mathbf{a} \equiv \{a_{i\gamma}\}$ como pontos sobre o caminho de reação e x como pontos vizinhos à \mathbf{a} , então podemos expressar a energia potencial com a seguinte aproximação:

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{a}) + \frac{\partial V(\mathbf{a})}{\partial \mathbf{a}} \xi + \frac{1}{2} \xi \mathbf{K} \xi, \quad (5.10)$$

onde \mathbf{K} é uma matriz de força constante (Eq. 5.9) e ξ é um vetor deslocamento ($\xi = \mathbf{x} - \mathbf{a}$).

De acordo com Miller e colaboradores [59], é conveniente expressar a SEP (Equação (5.10)) em termos das propriedades obtidas a partir do cálculo de estrutura eletrônica, tais como coordenadas cartesianas escalonadas pelas massas $a(s)$, energia

potencial no caminho de reação V_o , conjunto de frequências vibracionais ortogonais do caminho de reação $\{\omega_k(s)\}$, do conjunto de autovalores da projeção da matriz da constante de força e das coordenadas dos modos normais de vibração Q_k . Desta forma, Miller e colaboradores propuseram a seguinte aproximação para SEP:

$$V(s, Q_1, \dots, Q_{3N-7}) = V_0(s) + \sum_{k=1}^{3N-7} \frac{1}{2} \omega_k^2(s) Q_k^2, \quad (5.11)$$

em termos das $3N-6$ coordenadas internas s , das coordenadas dos modos normais de vibração $\{Q_k$, com $k=1, 2, \dots, 3N-7\}$ e tendo a forma de poço harmônico sobre o caminho de reação.

Do ponto de vista estereoquímico, a rotação em torno de um sistema molecular é chamada “livre” quando a barreira rotacional é tão baixa que diferentes conformações presentes no sistema não são perceptíveis. A inibição da rotação de grupos (atômicos ou moleculares) em torno de uma ligação ou reação, devido à presença de uma barreira rotacional suficientemente grande, torna-se um fenômeno observável na devida escala de tempo. Tal inibição rotacional é denominada por rotação impedida ou rotação restrita.

5.3 Tratamento de rotores impedidos por expansão de Chebyshev

Para um sistema termodinâmico discreto, a função de partição $Q(T)$ é escrita como o traço do operador de Boltzmann $e^{-\beta H}$ [60]:

$$Q(T) \equiv \sum_n e^{-\beta E_n} = Tr(e^{-\beta H}), \quad (5.12)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, E_n as energias dos n estados e H o hamiltoniano do sistema. Se usarmos uma expressão

similar do propagador de tempo e^{-iHt} em termos dos polinômios de Jacobi simétrico e utilizando parâmetros adequados, podemos escrever o operador de Boltzmann $e^{-\beta H}$ em termos de uma expansão de Chebyshev [61]:

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta E_0} \sum_{n=0}^{\infty} (2 - \delta_{n0}) e^{-\beta \Delta E} I_n(-\beta \Delta E) T_n(H_s), \quad (5.13)$$

onde δ_{n0} é a delta de Kronecker, I_n denota uma função de Bessel modificada de primeira ordem (em oposição à função de Bessel J_n encontrada no caso do propagador de tempo) e T_n é um polinômio de Chebyshev de primeira ordem com a seguinte propriedade:

$$T_n(\cos\theta) = \cos(n\theta) \quad (5.14)$$

O argumento do polinômio de Chebyshev $T_n(H_s)$ é um operador Hamiltoniano escalonado H_s :

$$H_s \equiv \frac{H - E_0}{\Delta E} \quad (5.15)$$

onde os parâmetros E_0 e ΔE são determinados por autovalores aproximados dos extremos das energias cinética e potencial dados por:

$$E_0 = \frac{E_{max} + E_{min}}{2} \quad (5.16)$$

$$\Delta E = \frac{E_{max} - E_{min}}{2}$$

e são escolhidos de forma que o espectro de H_s esteja no intervalo $[-1, 1]$.

Podemos encontrar E_{min} e E_{max} considerando o caso de um rotor impedido unidimensional como um rotor livre, descrito por um conjunto de base DVR de

$2N+1$ pontos nos quais correspondem aos valores angulares θ_k , onde $1 \leq k \leq N$. Deste modo podemos determinar os extremos do espectro utilizando:

$$E_{min} = \min_k V(\theta_k) \tag{5.17}$$

$$E_{max} = AN^2 + \max_k V(\theta_k),$$

onde E_{min} é o valor mínimo da energia potencial e E_{max} é a soma da energia potencial máxima e da energia cinética máxima representável na grilha dada por $A = \frac{\hbar\pi^2}{2mL^2}$ e N é o número de pontos de amostragem na grilha centrada em zero.

Além disso, os polinômios de Chebyshev do Hamiltoniano escalonado são calculados por relação de recorrência tal como apresentado por H. Tal-Ezer and R. Kosloff [61], então:

$$\begin{aligned} T_0(H_s) &= 1, \\ T_1(H_s) &= H_s, \\ T_{n+1}(H_s) &= 2H_s T_n(H_s) - T_{n-1}(H_s). \end{aligned} \tag{5.18}$$

Quanto maior é o valor de n , mais funções de Bessel são convertidas exponencialmente, além disso, quanto menor é o valor de $\beta\Delta E$, mais rapidamente é atingida a convergência. Assim, no caso de altas temperaturas e espectros de larguras curtas, esperamos que a expansão atinja a convergência com relativamente poucos termos. Além disso, omitindo o fator exponencial $e^{-\beta E_0}$ da expansão (Eq.5.13) e usando exponencialmente as funções de Bessel escalonadas $e^{-x}I_n(x)$ ao invés de simplesmente as quantidades $I_n(x)$, é possível automaticamente trocar o potencial mínimo para zero; e isto é o que se considera fazer uma vez que simplifica os cálculos do ponto de vista numérico.

Se queremos calcular o valor exato do traço do operador de Boltzmann, devemos diagonalizar o operador Hamiltoniano e isto seria necessário para calcular os valores esperados para $2N+1$ funções linearmente independentes. Contudo, podemos escolher aleatoriamente as funções de onda iniciais ψ_i e usar a expansão de Chebyshev e, então, calcular os valores esperados $\langle \psi_i | e^{-\beta H} | \psi_i \rangle$ e, conseqüentemente, a função de partição aproximada. Deste modo, se as funções de onda são usadas adequadamente no modelo do espaço de fase, então temos uma excelente aproximação da verdadeira função de partição usando apenas uma fração dos pacotes de onda iniciais. Seguindo a receita de Manthe e colaboradores [62], propagamos as funções de onda iniciais reais que coincidem com as funções de ondas obtidas com o método DVR em cada ponto do espaço de configuração do rotor impedido unidimensional que varia entre 1 e -1 (escolhida de forma aleatória). Assim, a norma dos pacotes de onda é igual à N e o traço do operador Hamiltoniano (conseqüentemente, a função de partição). O traço do operador de Boltzmann permitirá que o hamiltoniano seja invariante pela permutação cíclica dos operadores. Assim, podemos definir a função de partição por expansão de Chebyshev por:

$$Q(T) = Tr(e^{-\beta H}) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \langle \psi_i | e^{-\beta H} | \psi_i \rangle \quad (5.19)$$

onde o número m de pacotes de onda iniciais é adotado.

5.4 Detalhes computacionais

Seguindo a sugestão de Latouche e colaboradores [38], realizamos os nossos cálculos de estrutura eletrônica via DFT (do inglês Density Functional Theory) [63] usando o funcional B3PW91 [73–75] e o conjunto de base LANL2DZ [76–78], incluindo funções de polarização (H (p; 0.800), C (d; 0.587), Fe (p; 0.135), Ru(f; 1.235), Os (f;0.886)). De acordo com Latouche e colaboradores, os resultados obtidos com

estes parâmetros concordaram satisfatoriamente com o espectro experimental de todos os três metallocenos considerados. Todos os cálculos foram realizados via pacote computacional Gaussian [64] que realiza a análise GC (por coordenada do caminho de reação). Esta análise consiste em um varredura relaxada ao longo do ângulo diedro descrevendo a rotação impedida e uma subsequente representação da matriz do Hamiltoniano relacionado a um conjunto de base DVR. A ideia principal desta aproximação é uma solução numérica do Hamiltoniano do caminho de reação [59] baseado no trabalho de Fukui [65]. Esta aproximação é um tratamento numérico mecânico-quântico baseado na separação da LAM (do inglês “Large Amplitude Motion”) do conjunto de outros modos vibracionais e rotacionais e tem sido aplicado em rotações impedidas unidimensionais: de outro modo, muitos autores [66–71] preferem tratar este acoplamento usando fatores de correção torsionais para funções de partição clássicas.

Em todos os três casos estudados aqui, a geometria inicial de varredura está em conformação eclipsada (grupo puntual D_{5h}), na qual corresponde à energia mínima global do estado gasoso, de acordo com os resultados teóricos e experimentais [72].

Em todos os casos, uma unidade Cp foi mantida fixa e a outra foi rotacionada durante a varredura. O ângulo diedro é torsionado 72 vezes, com um passo de 5,0 graus, em um intervalo de 0 a 360 graus. Posteriormente construímos um Hamiltoniano via método DVR e encontramos assim o espectro de energia por diagonalização. Nesta aproximação variacional, depois da varredura, ajustamos o potencial por Transformada Rápida de Fourier de terceira ordem, assim o número de funções DVR pode ser aumentado para alcançar a convergência desejada no cálculo. Especificamente nesta aproximação, a massa reduzida formal é sempre igual à um, contudo, a informação sobre a massa reduzida efetiva é fornecida na discrepância entre a curva gerada pela coordenada generalizada e a curva do ângulo diedro [41].

Esta aproximação reproduz precisamente ambos os cinco primeiros estados quase-degenerados e as degenerências duplas no limite do rotor livre.

Para sistemas moleculares com rotação impedida, o único caminho para obter funções de partições exatas é a partir do espectro de energia hamiltoniana, isto é, através da diagonalização de uma apropriada matriz. Esta aproximação é simples para rotações internas unidimensionais. No entanto, este método tem sido também aplicado com a Transformada Rápida de Fourier para uma série de rotores bidimensionais acoplados [40]. Em paralelo, usamos uma SEP unidimensional obtida a partir de uma varredura relaxada e da expansão desta varredura em uma série de Fourier. A série de Fourier é calculada até uma ordem suficiente para representar fielmente o potencial, ou seja:

$$V(\phi) = V_0 + \sum_i a_i \sin(i\phi) + \sum_i b_i \cos(i\phi) \quad (5.20)$$

Posteriormente calculamos a propagação do tempo imaginário de uma amostragem de Monte Carlo de fase aleatória dos pacotes de onda. O efeito da propagação do tempo complexo é para “termalizar” a função de onda para uma temperatura específica. Deste modo obtemos a função de partição de uma maneira alternativa como uma média do traço do operador de Boltzmann (Eq. 5.19).

Uma vez obtidas as funções de partições relevantes para as nossas análises, determinamos a energia interna e a entropia dos nossos sistemas usando as seguintes fórmulas termodinâmicas conhecidas:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (5.21)$$

$$S = k_B \left(T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right). \quad (5.22)$$

Desta forma, o efeito termodinâmico da rotação impedida sobre cada um dos sistemas metallocenos foi descrito.

Capítulo 6

Resultados e Discussões dos Metalocenos

6.1 Potenciais torsionais

O custo computacional dos cálculos para a varredura dos ângulos de torção via DFT parece ser oneroso para um tratamento de movimento com longa amplitude. Mas a precisão necessária em cálculos cinemáticos ou dinâmicos nos obriga a conduzir cuidadosamente a contribuição eletrônica e a deformação da estrutura molecular ao longo da rotação.

Curiosamente, como mostrado na Tabela 6.1, as energias potenciais máximas V_{max} (Fig.6.1) (tomando 0 como o potencial mínimo) não se correlacionam obviamente com a distância entre o metal e o carbono $\bar{d}(M, C)$ na geometria máxima; também as frequências harmônicas ω , que são sensíveis à curvatura do potencial, não estão diretamente relacionadas com o comportamento global da SEP. Isso confirma a necessidade de cálculos de química quântica para obter uma SEP mais acurada para rotação interna.

Em todos os casos, usamos um conjunto de base de 512 funções de DVR, que abrangem um espectro de energia que atinge aproximadamente 5000 cm^{-1} , correspondendo a uma temperatura equivalente de 7000 K. Isso nos permite calcular com segurança funções de partição até 1000 K. O espectro dos autovalores de energia

mostra uma transição relativamente rápida entre um oscilador harmônico devido aos cinco estados quasi-degenerados e o limite do rotor livre quando a SEP máxima é ultrapassada. O único efeito puramente quântico significativo do potencial para o espectro do rotor impedido é uma diminuição lenta do intervalo de energia entre os quántuplos estados quasi-degenerados, como esperado.

Tabela 6.1: Valor máximo do potencial torsional V_{\max} (em cm^{-1}), distância metal-carbono $\bar{d}(M,C)$ (em Å) e frequências harmônicas ω (em cm^{-1})

METALOCENOS			
	Ferroceno	Rutenoceno	Osmoceno
V_{\max}	293	245	361
$\bar{d}(M,C)$	2,04	2,18	2,18
ω	30,5061	44,3077	52,3460

A partir da topologia da SEP fica claro que os únicos termos relevantes na expansão de Fourier do potencial são aqueles cuja ordem é um múltiplo de 5, como o potencial mostra uma periodicidade quántupla. Isto ocorre devido à sobreposição entre os átomos de carbono das unidades Cp. Além disso, a simetria de reflexão vertical do potencial permite descartar todos os termos de função seno na expansão, mantendo apenas os termos cosseno como mostrado na Tabela 6.2. Optou-se por um truncamento de ordem 15 para a expansão de Fourier, pois o coeficiente B_{20} ($1,0 \times 10^{-2}$) possui um valor bem pequeno em comparação com os demais coeficientes.

Neste caso, utilizamos a massa reduzida calculada seguindo a abordagem de Kilpatrick e Pitzer [80]. Após este procedimento de ajuste, podemos usar qualquer número de pacotes de onda para realizar uma amostragem estatística do espaço de fase. Descobrimos que um pequeno conjunto de sete pacotes de ondas iniciais são suficientes para atingir a convergência necessária para reproduzir bem as funções de partição.

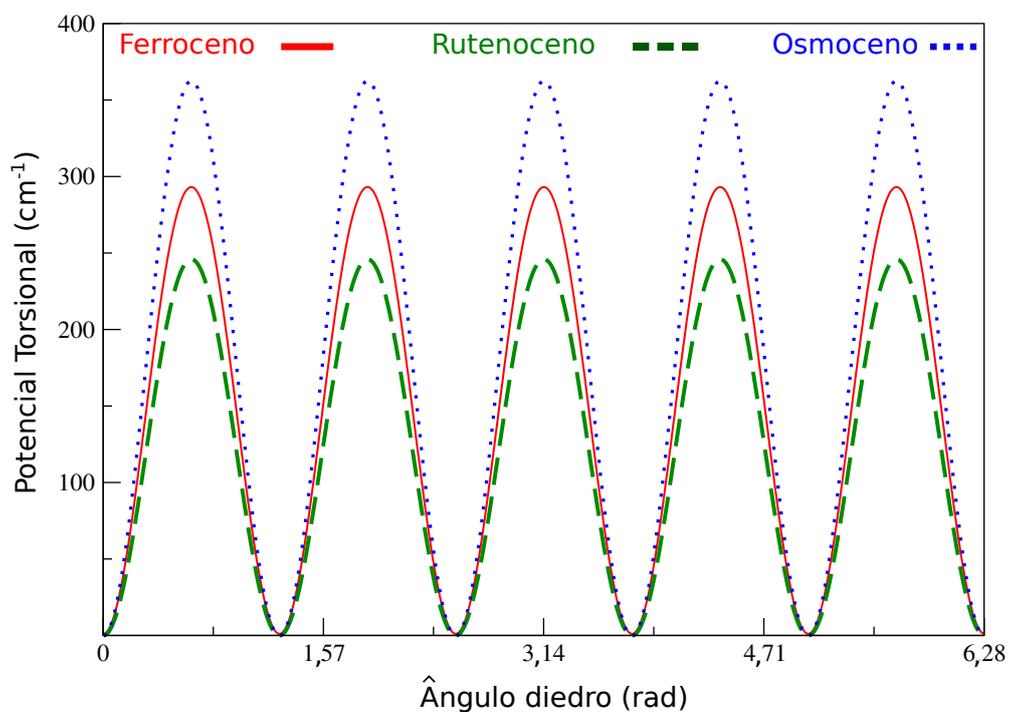


Figura 6.1: Comparação dos potenciais torsionais em cm^{-1} dos metallocenos. A linha contínua vermelha refere-se ao ferroceno, a linha tracejada verde ao rutenoceno e a linha pontilhada azul ao osmoceno.

Tabela 6.2: Coeficientes da expansão de Fourier do potencial torsional (cm^{-1}).

METALOCENOS			
	Ferroceno	Rutenoceno	Osmoceno
V_0	149,72	124,06	182,48
b_5	145,86	123,01	181,10
b_{10}	2,62	1,11	1,32
b_{15}	0,20	$4,66 \times 10^{-2}$	0,24

6.2 Considerações de simetria

À medida que a energia aumenta, espera-se que as autofunções do Hamiltoniano mudem de uma natureza localizada entre os cinco potenciais mínimos para a natureza deslocalizada dos níveis do rotor livre. No entanto, em todas as energias (e para todos os tipos de potenciais simétricos quántuplos) uma permutação de 5 ciclos dos átomos de carbono e hidrogênio em uma unidade C_p aparece como uma operação de simetria. Resumidamente, isto implica, em todos os casos, os níveis de energia poderem ser classificados em três categorias:

- Funções de onda não degeneradas totalmente simétricas.
- Funções de onda duplamente degeneradas, cuja característica em um quántuplo ciclo é $2 \cos(2\pi/5)$, E_1 .
- Funções de onda duplamente degeneradas, cuja característica em um quántuplo ciclo é $2 \cos(4\pi/5)$, E_2 .

No caso do rotor livre, estes correspondem respectivamente a K sendo um múltiplo de 5, congruente a ± 1 módulo 5 e congruente a ± 2 módulo 5 (neste caso há também a degeneração adicional para K ser um múltiplo não nulo de 5). Por outro lado, para um potencial infinitamente alto, os três casos se misturam em uma degenerescência quántupla.

Na Tabela 6.3 são mostrados os primeiros 15 autovalores para os três casos e a transição de regimes pode ser vista. Os 5 autovalores mais baixos têm aproximadamente a mesma energia (embora os totalmente simétricos entre eles já sejam vistos como sendo separados). Este é o caso também para os autovalores mais elevados mostrados para além do caso do rutenoceno, onde o padrão de divisão 1-2-2 começa a ser visível.

Tabela 6.3: Os primeiros 15 autovalores de energia na aproximação variacional (cm^{-1}).

METALOCENOS			
	Ferroceno	Rutenoceno	Osmoceno
0	22,579	19,864	23,982
1	24,615	21,005	25,523
2	24,615	21,006	25,525
3	24,616	21,007	25,525
4	24,616	21,008	25,525
5	67,229	59,540	72,252
6	70,258	61,795	75,339
7	70,260	61,796	75,343
8	70,266	61,811	75,343
9	70,267	61,812	75,343
10	110,087	97,944	119,498
11	113,400	100,637	123,168
12	113,401	100,639	123,174
13	113,402	100,666	123,174
14	113,403	100,668	123,174

6.3 Funções de partição e propriedades termodinâmicas

Nesta seção, apresentamos as funções de partição calculadas com a inclusão da rotação impedida para os metallocenos em estudo. Para comparar nossos resultados com outros métodos como a inclusão de anarmocidades, calculamos a função de partição usando a equação proposta por McClurg e colaboradores [66]:

$$Q(T) = Q_c(T) \frac{Q_q^h(T)}{Q_c^h(T)} e^{(\hbar\omega)^2/k_B T(2\hbar\omega+16V_0)}, \quad (6.1)$$

onde V_0 é a meia altura do potencial máximo e $Q_c(T)$ é a função de partição do rotor impedido clássico dada por:

$$Q_c(T) = \frac{2\pi I k_B T}{h} \int_0^{2\pi} e^{V(\phi)} d\phi, \quad (6.2)$$

onde I é o momento de inércia do sistema, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura e h a constante de Planck e $V(\phi)$ o potencial torsional. Q_c^h e Q_q^h são as funções de partição clássica e quântica do oscilador harmônico, respetivamente:

$$Q_c^h = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (6.3)$$

$$Q_q^h = \sum_{n=0}^{\infty} e^{((n+1/2)\hbar\omega/k_B T)}. \quad (6.4)$$

O potencial máximo de ferroceno (Tabela 6.1) é equivalente a uma temperatura de cerca de 420 K. Por outro lado, a função de partição (Fig. 6.2) não mostra uma alteração significativa em torno desse valor, começando a diminuir após 500 K. A energia do GAP entre os quintetos estados quasi-degenerados decrescem de 40 cm^{-1} a 20 cm^{-1} , enquanto os dupletos E1 e E2 são separados um do outro no início da região do rotor livre (próximo de 300 cm^{-1}), por uma diferença de 10 cm^{-1} . Por esta razão que a função de partição começa a decrescer significativamente quando o espectro torna semelhante ao espectro do rotor livre.

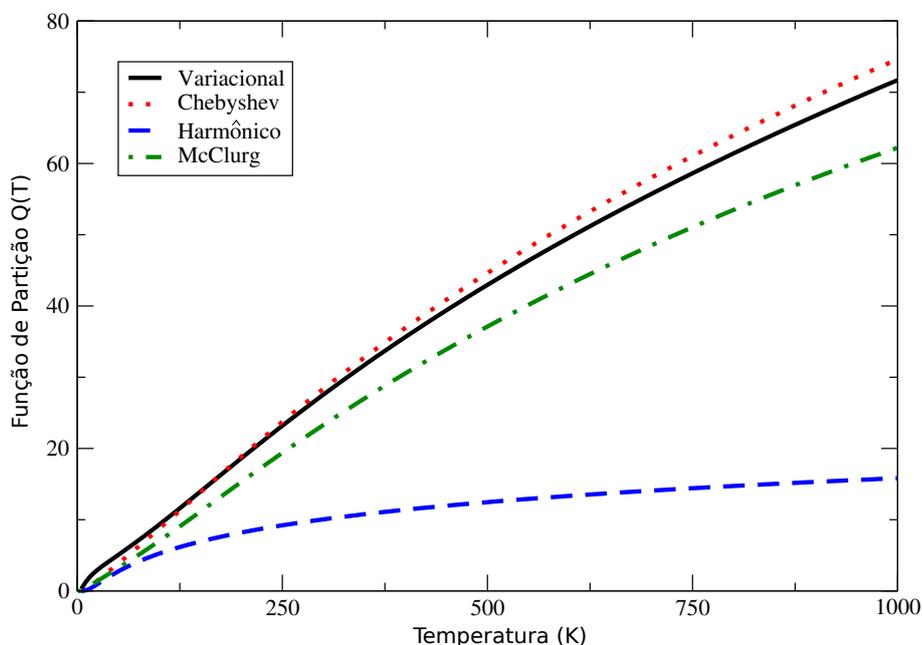


Figura 6.2: Funções de partição em função da temperatura para o sistema ferroceno. A linha contínua preta refere-se ao resultado obtido com o método variacional, a linha pontilhada vermelha ao resultado com o método Chebyshev, a linha azul tracejada e tracejada pontilhada verde com os resultados harmônico e de McClurg, respectivamente.

O rutenoceno (Fig. 6.3) mostra uma transição para o limite do rotor livre a uma temperatura equivalente de 352 K, o que a torna uma molécula interessante porque exhibe esta transição a uma temperatura próxima a do ambiente. Como pode ser observado, esta molécula tem a função de partição mais elevada (ver também a Tabela 6.3), embora em temperaturas elevadas esta diferença se torne menos significativa.

O osmoceno, que tem a maior variação de potencial torsional, tem a me-

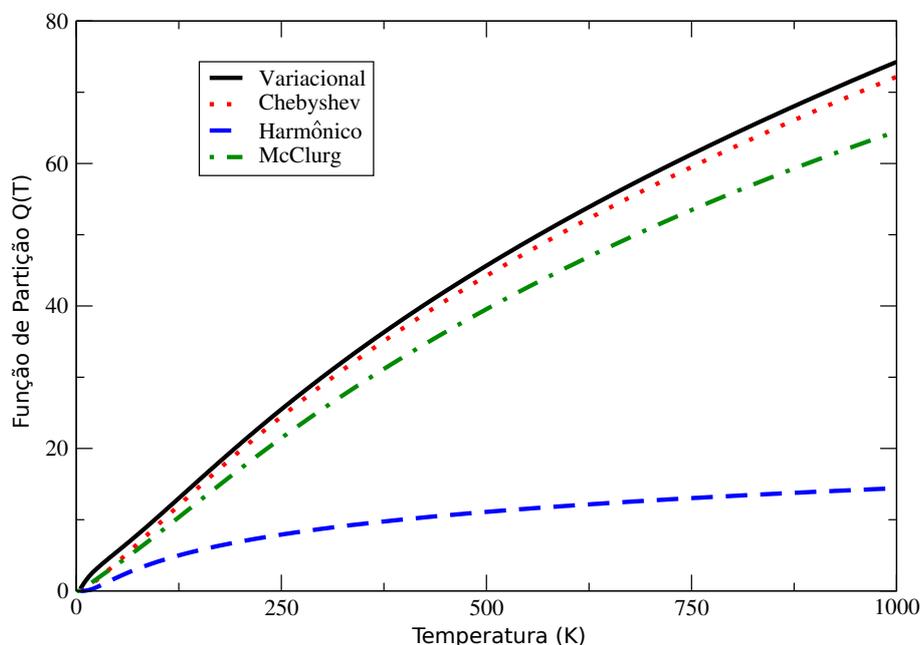


Figura 6.3: Funções de partição em função da temperatura para o sistema ruteno-ceno. A linha contínua preta refere-se ao resultado obtido com o método variacional, a linha pontilhada vermelha ao resultado com o método Chebyshev, a linha azul tracejada e tracejada pontilhada verde com os resultados harmônico e de McClurg, respectivamente.

nor função de partição, como mostrado na Figura 6.4. Esta tendência deve ser confirmada por novas investigações no campo das moléculas organometálicas.

Na Figura 6.5 são mostrados os resultados obtidos para as entropias termodinâmicas em função da temperatura para os três metallocenos metálicos. Estes resultados foram calculados usando o modelo harmônico para todos os graus de liberdade (ou usando o modelo harmônico para todas as vibrações) e tratando a rotação impedida dentro do modelo descrito neste trabalho. Existem vários efeitos

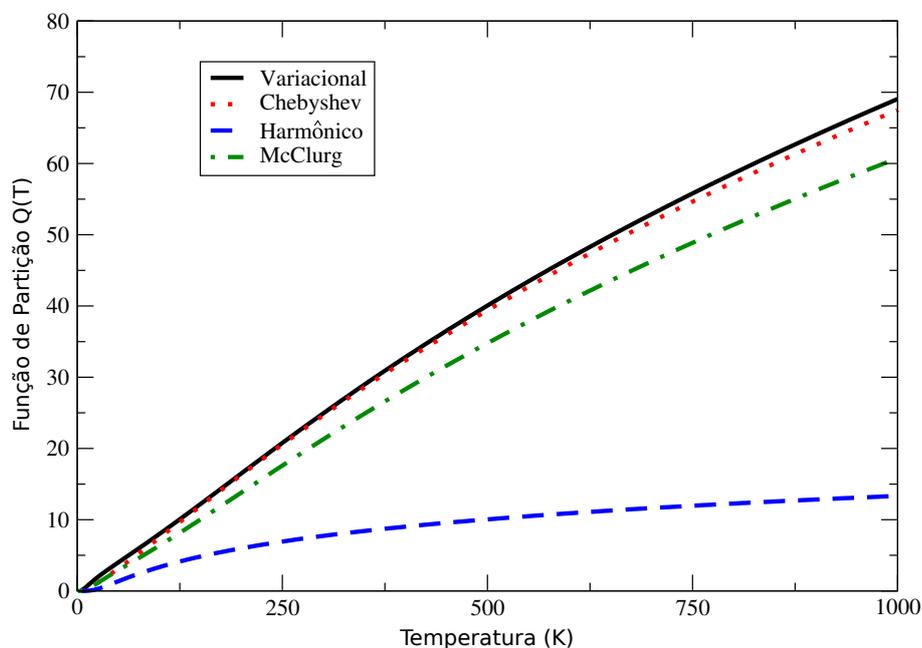


Figura 6.4: Funções de partição em função da temperatura para o sistema osmótico. A linha contínua preta refere-se ao resultado obtido com o método variacional, a linha pontilhada vermelha ao resultado com o método Chebyshev, a linha azul tracejada e tracejada pontilhada verde com os resultados harmônico e de McClurg, respectivamente.

que merecem ser aqui discutidos. Em particular destacamos:

- No modelo harmônico, a entropia residual em 0 K é positiva com a quintupla degenerescência sendo exata (o potencial é assumido infinito). Por outro lado, no caso do rotor impedido, a degenerescência é elevada (apenas ligeiramente) e a entropia residual é nula.
- À medida que a energia é aumentada, os quintuplos estados quasi-degenerados

aproximam-se uns dos outros à medida que o pico de potencial é atingido e, conseqüentemente, a entropia tende a ser maior no caso do rotor impedido.

- No limite do rotor livre, a densidade de estados diminui com o aumento da energia, enquanto que a densidade de estados do oscilador harmônico permanece constante. Isto tenderia novamente ao aumento da entropia do oscilador harmônico quando em energias suficientemente elevadas.

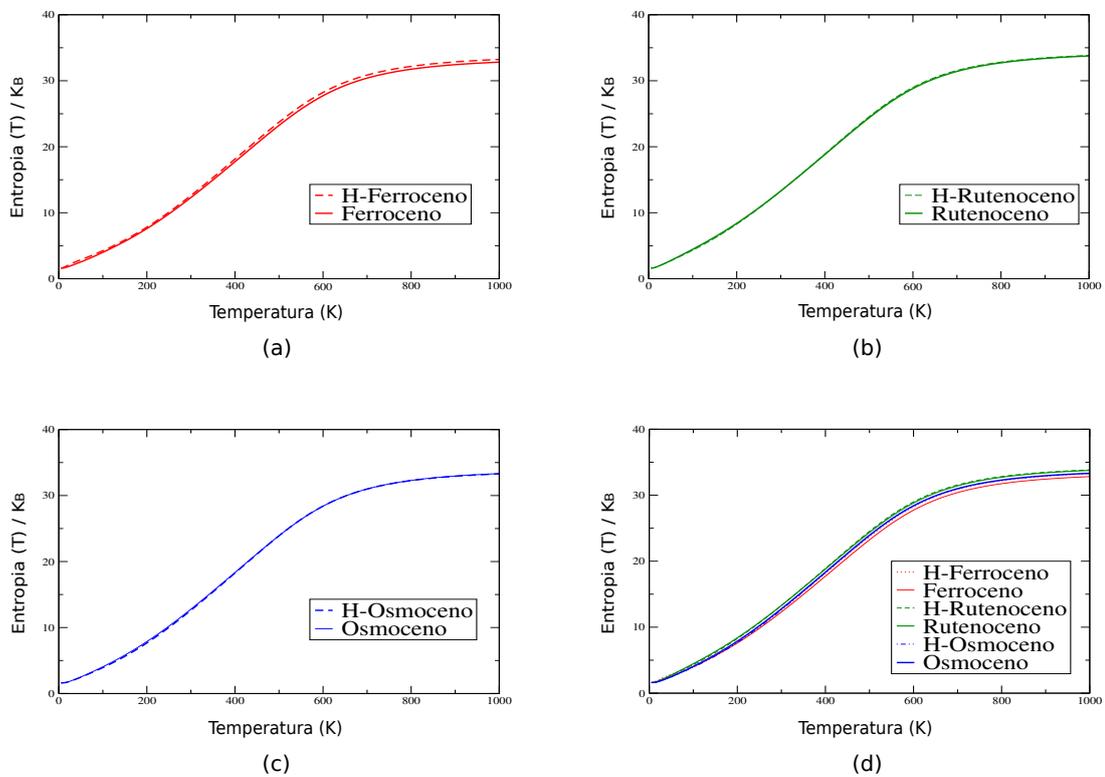


Figura 6.5: Comparação das entropias obtidas com os modelos harmônicos (linhas tracejadas) e do rotor impedido (linhas contínuas) para os metalocenos: (a) Ferroceno, (b) Rutenoceno, (c) Osmoceno e (d) todos os metalocenos.

No caso do ferroceno, a entropia do modelo do rotor impedido permanece constantemente abaixo do modelo harmônico, enquanto que para o ruthenoceno observa-se uma transição pela qual a entropia harmônica é menor para até 350 K,

após isso a temperatura se torna mais alta. Isto relaciona-se com a nossa observação anterior em que o rutenoceno alcança rapidamente o regime de rotor livre. No caso do osmoceno, as duas curvas permanecem próximas. O efeito mais elevado observado foi para o caso do ferroceno, onde a diferença entre as duas curvas pode ser da ordem de 2%, isto é, tem resultados notáveis.

Na Fig. 6.6 pode-se ver a energia interna dos três metallocenos escaladas pela temperatura, calculadas usando os modelos harmônicos e o do rotor impedido para o movimento de torção. Em temperaturas mais elevadas, a região de equipartição é atingida, onde a razão entre energia interna e temperatura torna-se constante. Observamos transição em torno de 220 K para o ferroceno e o rutenoceno, onde o modelo harmônico começa a ter energia interna mais alta do que o modelo do rotor livre. A mesma transição é vista para o osmoceno em torno de 320 K. Os mesmos fatores mencionados anteriormente, que influenciam a entropia, afetam também a energia interna e não é fácil prever qual prevalecerá em determinadas condições. Similarmente para o caso de energia interna, a comparação rotor impedido vs. modelo harmônico pode causar variação da ordem de 2%, indicando a necessidade de levar em conta esses graus de liberdade adequadamente (mesmo que tais erros provavelmente se anulem no caso de reações químicas onde os reagentes e produtos têm características semelhantes).

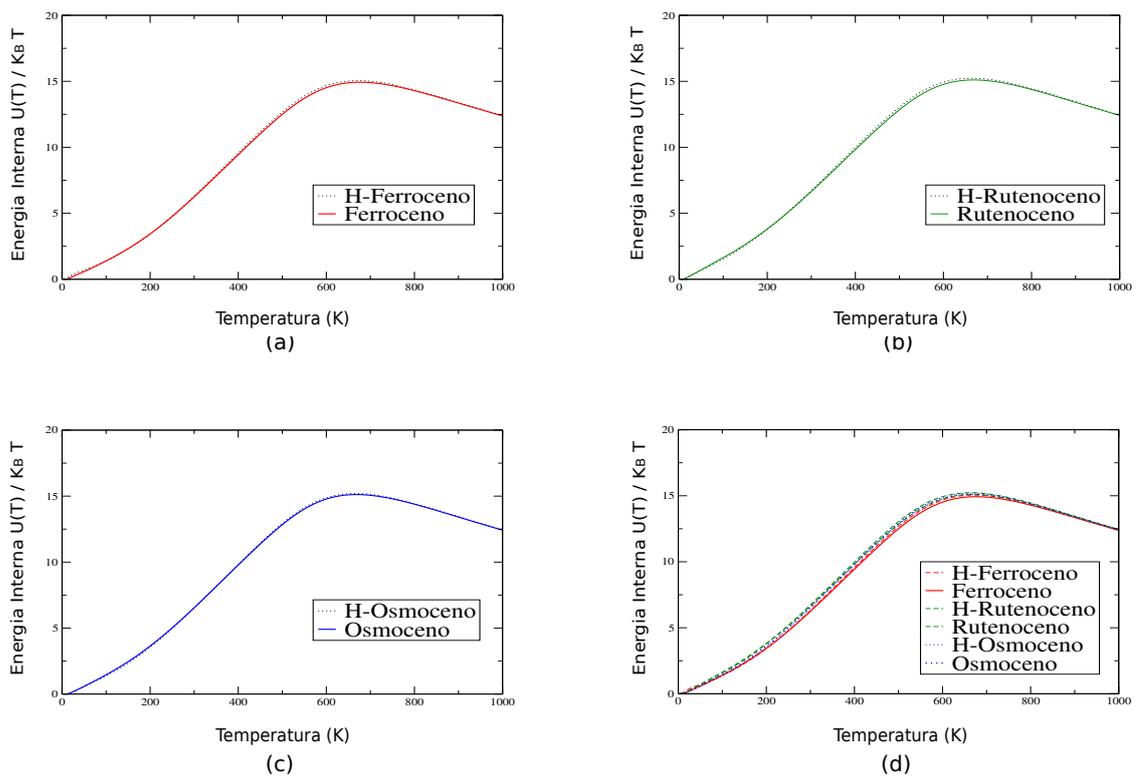


Figura 6.6: Comparação das energias internas obtidas com os modelos harmônico (linhas tracejadas) e do rotor impedido (linhas contínuas) para os metalocenos: (a) Ferroceno, (b) Rutenoceno, (c) Osmoceno e (d) todos os metalocenos.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

7.1 Conclusões: Sistemas isotópicos

Na primeira parte desta Tese foi apresentado um estudo quântico isotópico da reação $\text{H}+\text{Li}_2$. Mais precisamente, investigou-se como a excitação ro-vibracional do reagente Li_2 contribui para a probabilidade de reação e a distribuição energética do produto das reações isotópicas $\text{Mu}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{Li}+\text{LiMu}$, $\text{D}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{Li}+\text{LiD}$, e $\text{T}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{Li}+\text{LiT}$.

A partir deste estudo teórico, foi possível observar que as probabilidades reativas obtidas para as reações isotópicas apresenta pequena dependência dos estados vibracionais iniciais do reagente Li_2 (a mesma característica foi encontrada para a reação $\text{H}+\text{Li}_2$) e as maiores probabilidades de reação acontecem em baixas energias translacionais do deutério e trítio. Além disso, verificou-se que a reatividade da reação $\text{H}+\text{Li}_2$ é maior quando o hidrogênio é substituído por seu isótopo mais pesado (trítio). Este fato indica que quanto maior for a massa das moléculas de um dado canal, maior será o acoplamento dos estados ro-vibracionais entre os reagentes e produtos envolvidos num processo colisional reativo elementar.

Verificou-se que à medida que os níveis ro-vibracionais (v, j) são mais elevados, maiores são os valores das probabilidades de reação para as maiores energias.

Ainda, que mais estados ro-vibracionais tornam-se disponíveis à distribuição de energia das moléculas produto à medida que o valor da energia total seja aumenta.

7.2 Perpectivas: Sistemas isotópicos

Futuramente, pretende-se investigar as probabilidades de reação estado a estado e a distribuição de energia considerando maiores valores dos níveis ro-vibracionais (v, j) dos canais acoplados e da energia total.

Além disto, pretende-se calcular a taxa de reação com e sem correções de tunelamento destas reações isotópicas. Por fim, pretende-se também determinar as seções de choque total e diferencial para todas as reações isotópicas discutidas nesta Tese.

7.3 Conclusões: Sistemas com metallocenos

Com relação à segunda parte deste estudo, verificou-se que a combinação de uma constante rotacional pequena e picos de potenciais torsionais baixos em metallocenos produz espectro de energia denso. A média de Boltzmann deste espectro torna estas energias individualmente menos importante.

No entanto, o estudo de sistema altamente degenerado (que tem que obedecer a específicas restrições de simetria) é fundamental para verificar a acurácia do método das coordenadas generalizadas, que podem inclusive ser usadas para descrever as taxas de reações dentro da aproximação da teoria do estado de transição.

Os resultados obtidos mostraram a importância de tratar detalhadamente os movimentos com grandes amplitudes, tais como as rotações impedidas. Esse fato refletiu diretamente na qualidade do cálculo da entropia e energia interna dos sistemas metallocenos estudados.

7.4 Perspectivas: Sistemas com metallocenos

Como uma primeira perspectiva futura, pode-se a generalizar a presente aproximação para encontrar funções de partição de moléculas com formas irregulares e rotações internas não simétricas, aumentando o campo de aplicabilidade do algoritmo computacional para prever a cinética e dinâmica de moléculas de tamanho médio. Neste sentido, as propriedades catalíticas dos metallocenos podem ser descritas com alto nível de acurácia.

A partir das funções de partição dos metallocenos obtidas por rotação impedida, podemos determinar como mais uma perspectiva futura as taxas de reação, em função da temperatura e com correções de tunelamento, dos metallocenos através da teoria das estruturas de transição.

Referências Bibliográficas

- [1] (a) LONDON, H. F. Quantenmechanische Deutung des Vorgangs der Aktivierung. *Zeitschrift für Elektrochemie*, v. 35, n. 9, p. 552-555, 1929;
- (b) BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, v. 84, n. 20, p. 457-484, 1927;
- (c) BORN, M.; OPPENHEIMER, R. On the Quantum Theory of Molecules. *Annalen der Physik*, v. 84, n. 20, p. 457-484, 1927. Traduzido para o inglês por: BLINDER, S. M. Setembro 1998.
- [2] LAUNAY, J. M.; PADKJÆR, S. B. Quantum-Dynamical Study of the $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{ClH} + \text{H}$ Reaction. *Chemical Physics Letters*, v. 181, n. 2,3, p. 95-99, 1991.
- [3] (a) ALDEGUNDE, J.; AOIZ, F. J.; SÁEZ-RÁBANOS, V.; KENDRICK, B. K.; DE MIRANDA, M. P. The Canonical and Other Mechanisms of Elementary Chemical Reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, p. 5794-5808, 2007;
- (b) DE MIRANDA, M. P.; KENDRICK, B. K. Single-Parameter Quantification of the Sensitivity of a Molecular Collision to Molecular Polarization. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, p. 14943-14951, 2009;
- (c) DE MIRANDA, M. P.; AOIZ, F. J. Interpretation of Quantum and Classical Angular Momentum Polarization Moments. *Physical Review Letters*, v. 93, n. 8, p. 083201, 2004;

- (d) DE MIRANDA, M. P.; AOIZ, F. J.; Sáez-Rábanos, V.; Brouard, M. Spatial Distributions of Angular Momenta in Quantum and Quasiclassical Stereodynamics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 121, p. 9830-9843, 2004.
- [4] SHUKLA, C. P.; SATHYAMURTHY, N.; KHULLER, I. P. On the Possibility of Vibrational Inhibition in a Bimolecular Exchange Reaction. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, p. 3251, 1987.
- [5] SIEGBAHN, P.; SCHAEFER, H. F. Potential Energy Surfaces for $\text{H}+\text{Li}_2\rightarrow\text{LiH}+\text{Li}$ Ground State Surface from Large Scale Configuration Interaction. *The Journal of Chemical Physics*, v. 62, p. 3488-3495, 1975.
- [6] (a) KIM, S. K.; HERSCHBACH, D. R. Angular Momentum Disposal in Atom Exchange Reactions. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, v. 84, p. 159-169, 1987.
- (b) KIM, S. K.; JEOUNG, S. C.; TAN, A. L.; HERSCHBACH, D. R. Vibrational and Rotational Inhibition of the $\text{H}+\text{Li}_2$ Bimolecular Exchange Reaction. *The Journal of Chemical Physics*, v. 95, p. 3854-3856, 1991.
- [7] (a) MANIERO, A. M.; ACIOLI, P. H.; E SILVA, G. M.; GARGANO, R. Theoretical Calculations of a New Potential Energy Surface for the $\text{H}+\text{Li}_2$ Reaction. *Chemical Physics Letters*, v. 490, p. 123-126, 2010.
- (b) MANIERO, A. M.; ACIOLI, P. H. Full Configuration Interaction Pseudopotential Determination of the Ground-State Potential Energy Curves of Li_2 and LiH . *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 103, p. 711-717, 2005.
- [8] VILA, H. V. R.; LEAL, L. A.; MARTINS, J. B. L.; SKOUTERIS, D.; E SILVA, G. M.; GARGANO, R. The $\text{H}+\text{Li}_2$ Bimolecular Exchange Reaction: Dynamical and Kinetic Properties at $J=0$. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, p. 134319, 2012.

- [9] FLEMING, D. G.; MANZ, J.; SATO, K.; TAKAYANAGI, T. Fundamental Change in the Nature of Chemical Bonding by Isotopic Substitution. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, p. 1-5, 2014.
- [10] KAYE, J. A. Isotope Effects in Gas-Phase Chemical Reactions and Photodissociation Processes. *ACS Symposium Series: American Chemical Society*, Washington DC, v. 502, p. 1-15, 1992.
- [11] KOHEN, A.; LIMBACH, H. H. *Isotope Effects in Chemistry and Biology*. Boca Raton FL, (CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006) ISBN 0-8247-2449-6.
- [12] UREY, H. C.; BRICKWEDDE, F. G.; MURPHY, G. M. A Hydrogen Isotope of Mass 2. *Physical Review*, v. 39, p. 164-165, 1932.
- [13] BAER, S.; FLEMING, D.; ARSENEAU, D.; SENBA, M.; GONZALEZ, A. Kinetic Isotope Effects in Gas-Phase Muonium Reactions. *ACS Symposium Series: American Chemical Society*, Washington D.C, v. 502, p. 111-137, 1992.
- [14] FLEMING, D. G.; SENBA, M. Perspectives of mesons science (1992) North Holland, Amsterdam, 219-260.
- [15] CARDELINO, B. H.; EBERHARDT, W. H.; BORKMAN, R. F. Ab initio SCF Calculation on Li_nH_m Molecules and Cations with Four or Less Atoms. *The Journal of Chemical Physics*, v. 84, p. 3230-3242, 1986.
- [16] ENGLAND, W. B.; SABELLI, N. H.; WAHL, A. C. A Theoretical Study of Li_2H . I. Basis Set and Computational Survey of Excited States and Possible Reaction Paths. *The Journal of Chemical Physics*, v. 63, p. 4596-4605, 1975.
- [17] TALBI, D.; SAXON, R. P. Low-Lying States of Li_3H : Is There an Ion-Pair Minimum? *Chemical Physics Letters*, v. 157, n. 5, p. 419-425, 1989.

- [18] SONG, Y-Z; LI, Y-Q; GAO, S-B; MENG, Q-T. Accurate Ab Initio-Based DMBE Potential Energy Surface for $\text{HLi}_2(\text{X}^2\text{A}')$ Via Scaling of the External Correlation. *The European Physical Journal D*, v. 68, n. 3, p. 1-8, 2014.
- [19] GAO, S.; ZHANG, J.; SONG, Y.; MENG, Q-T. Cross Sections for the Vibrational Inhibition at Low Collision Energies for the Reaction $\text{H}+\text{Li}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)\rightarrow\text{Li}+\text{LiH}(\text{X}^1\Sigma^+)$. *The European Physical Journal D*, v. 69, n. 111, p. 1-6, 2015.
- [20] GAO, S.; ZHANG, L.; SONG, Y.; MENG, Q. Coriolis Coupling Effects in the $\text{H}+\text{Li}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)\rightarrow\text{LiH}(\text{X}^1\Sigma^+)+\text{Li}$ Reaction: A Time-Dependent Wave Packet Investigation. *Chemical Physics Letters*, v. 651, p. 233-237, 2016.
- [21] GUOSEN, Y.; HUI, X.; DAIQIAN, X. *Ab initio* Potential Energy Surface and Excited Vibrational States for the Electronic Ground State of Li_2H . *Science in China*, v. 40, n. 4, p. 342-347, 1997.
- [22] HE, X.; ZHANG, P.; DUAN, Z-X. Isotopic Effect on the Dynamics of the $\text{H}/\text{D}+\text{LiH}/\text{LiD}$ Reactions Isotopic Effect in the $\text{H}+\text{LiH}$ System. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1084, p. 188-195, 2016.
- [23] VERZIN, B.; DUGOURD, Ph.; RAYANE, D.; LABASTIE, P.; BROYER, M. First Observation of an Excited State of Li_2H . *Chemical Physics Letters*, v. 202, n. 3,4, p. 209-215, 1993.
- [24] ANTOINE, R.; DUGOURD, Ph.; RAYANE, D.; ALLOUCHE, A. -R.; AUBERT-FRECON, M.; BROYER, M. On the Optical Absorption Spectrum of Li_2H . *Chemical Physics Letters* v. 261, p. 670-676, 1996.
- [25] WU, C. H.; IHLE, H. R. Binding Energies of Li_2H and Li_2H^+ and the Ionization Potential of Li_2H . *The Journal of Chemical Physics*, v. 66, p. 4356-4359, 1977.

- [26] SKOUTERIS, D.; CASTILLO, J. F.; MANOLOPOULOS, D. E. ABC: a Quantum Reactive Scattering Program. *Computer Physics Communications*, v. 133, p. 128-135, 2000.
- [27] DA CUNHA, W. F.; LEAL, L. A.; DA CUNHA, T. F.; E SILVA, G. M.; MARTINS, J. B. L.; GARGANO, R. A Detailed Reactive Cross Section Study of $X+Li_2 \rightarrow Li+LiX$, with $X=H, D, T$, and Mu . *Journal of Molecular Modeling*, v. 20, p. 2315, 2014.
- [28] LONG, N. J. *Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes*, 1st Edition; Wiley-Blackwell: New York, 1998.
- [29] ASTRUC, D. *Organometallic Chemistry and Catalysis*. Berlin Heidelberg Alemanha, (Springer, 2007) ISBN 978-3-540-46128-9.
- [30] KISSIN, Y. V. *Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts*. 1^a ed., Amsterdã Holanda, (Elsevier, 2008) ISBN 978-0-444-53215-2.
- [31] YAMAGUCHI, Y.; PALMER, B. J.; KUTAL, C.; WAKAMATSU, T.; YANG, D. B. Ferrocenes as Anionic Photoinitiators. *Macromolecules*, v. 31, p. 5155-5157, 1998.
- [32] TOPÇU SULAK, M.; GÖKDOĞAN, O.; GÜLCE, A.; GÜLCE, H. Amperometric Glucose Biosensor Based on Gold-Deposited Polyvinylferrocene Film on Pt Electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 21, p. 1719-1726. 2006.
- [33] HARTINGER, C. G.; METZLER-NOLTE, N.; DYSON, P. J. Challenges and Opportunities in the Development of Organometallic Anticancer Drugs. *Organometallics*, v. 31, p. 5677-5685. 2012.

- [34] BOBYENS, J. C. A.; LEVENDIS, D. C.; BRUCE, M. I.; WILLIAMS, M. L. Crystal Structure of Osmocene $\text{Os}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$. *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, v. 16, n. 4, p. 519-524, 1986.
- [35] BODENHEIMER, J.; LOEWENTHAL, E.; LOW, W. The Raman Spectra of Ferrocene. *Chemical Physics Letters*, v. 3, n. 9, p. 715-716, 1969.
- [36] BODENHEIMER, J. The Raman Spectra of Ruthenocene. *Chemical Physics Letters*, v. 6, n. 5, p. 519-520, 1970.
- [37] LOKSHIN, B. V.; ALEKSANIAN, V. T.; RUSACH, E. B. On the Vibrational Assignments of Ferrocene, Ruthenocene and Osmocene. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 86, p. 253-256, 1975.
- [38] LATOUCHE, C.; PALAZZETTI, F.; SKOUTERIS, D.; BARONE, V. High-Accuracy Vibrational Computations for Transition-Metal Complexes Including Anharmonic Corrections: Ferrocene, Ruthenocene, and Osmocene as Test Cases. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 10, p. 4565-4573, 2014.
- [39] (a) NIELSEN, H. H. The Vibration-Rotation Energies of Molecules. *Reviews of Modern Physics*, v. 23, n. 2, p. 90-136, 1951.
- (b) BLOINO, J.; BARONE, V. A Second-Order Perturbation Theory Route to Vibrational Averages and Transition Properties of Molecules: General Formulation and Application to Infrared and Vibrational Circular Dichroism Spectroscopies. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, p. 124108, 2012.
- (c) YU, Q.; BOWMAN, J. M. Vibrational Second-Order Perturbation Theory (VPT2) Using Local Monomer Normal Modes. *Molecular Physics*, v. 113, p. 3964-3971, 2015.

- [40] FERNÁNDEZ-RAMOS, A. Accurate Treatment of Two-Dimensional Non-Separable Hindered Internal Rotors. *The Journal of Chemical Physics*, v. 138, p. 134112, 2013.
- [41] SKOUTERIS, D.; CALDERINI, D.; BARONE, V. Methods for Calculating Partition Functions of Molecules Involving Large Amplitude and/or Anharmonic Motions. *Journal of Chemical Theory Computation*, v. 12, n. 3, p. 1011-1018, 2016.
- [42] LIGHT, J. C.; HAMILTON, I. P.; LILL, J. V. Generalized Discrete Variable Approximation in Quantum Mechanics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 82, p. 1400, 1985.
- [43] GARCIA, E.; LAGANÀ, A. A New Bond-Order Functional Form for Triatomic Molecules: A Fit of the BeFH Potential Energy. *Molecular Physics*, v. 56, n. 3, p. 629-639, 1985.
- [44] ZHANG, J. Z. H. *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*. Farrer Road Singapura, (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999) ISBN: 978-981-02-3388-4, p. 104.
- [45] SALVIANO, L. R. *Validação de Novas Ferramentas Utilizadas em Ajustes de Superfícies de Energia Potencial*. 2009. 96f. Tese de Doutorado - Universidade de Brasília, Brasília, 2009. p. 40.
- [46] DELVES, L. M. Tertiary and General-Order Collisions. *Nuclear Physics*, v. 9, p. 391-399, 1959.
- [47] GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. *Classical Mechanics*, 3^a ed.; (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2000) ISBN: 978-0201657029, p. 150.

- [48] SMITH, F. T. Generalized Angular Momentum in Many-Body Collisions. *Physical Review*, v. 120, n. 3, p. 1058-1069, 1960.
- [49] (a) SCHATZ, G. C. Quantum Reactive Scattering Using Hyperspherical Coordinates: Results for H+H₂ and Cl+HCl. *Chemical Physics Letters*, v. 150, n. 1,2, p. 92-98, 1988;
(b) SCHATZ, G. C.; HUBBARD, L. M.; DARDI, P. S.; MILLER, W. H. Coupled Channel Distorted Wave Calculations for the Threedimensional H+H₂ Reaction. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, p. 231-240, 1984.
- [50] ZHANG, J. Z. H. *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*. Farrer Road Singapura, (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999) ISBN: 978-981-02-3388-4, p. 333.
- [51] SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. *Modern Quantum Mechanics*, 2^a ed., San Francisco USA, (Person Education Publishing, 2011). ISBN 978-0-8053-8291-4, p. 196.
- [52] (a) MANOLOPOULOS, D. E. An Improved Log Derivative Method for Inelastic Scattering. *The Journal of Chemical Physics*, v. 85, p. 6425-6429, 1986;
(b) JOHNSON, B. R. The Renormalized Numerov Method Applied to Calculating Bound States of the Coupled Channel Schrödinger Equation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 69, p. 4678-4688, 1978.
- [53] PACK, R. T.; PARKER, G. A. Quantum Reactive Scattering in Three Dimensions Using Hyperspherical (APH) Coordinates. Theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, p. 3888-3921, 1987.
- [54] VILA, H. V. R.; LEAL, L. A.; RIBEIRO, L. A.; MARTINS, J. B. L.; SILVA, G. M.; GARGARNO, R. Spectroscopic Properties of the H₂⁺ Molecular Ion in

- the $8k\pi$, $9k\sigma$, $9l\pi$, $9l\sigma$ and $10o\sigma$ Electronic States. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 273, p. 26-29, 2012.
- [55] DUNHAM, J. L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator. *Physical Review*, v. 41, p. 721-731, 1932.
- [56] ALCOCK, C. B.; CHASE, M. W.; ITKIN, V. P. Thermodynamic Properties of the Group IIA Elements. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 22, n. 1, p. 1-85, 1993.
- [57] LEE, Y. T.; GORDON, R. J.; HERSCHBACH, D. R. Molecular Beam Kinetics: Reactions of H and D Atoms With Diatomic Alkali Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 54, n. 6, p. 2410-2423, 1971.
- [58] ECKART, C. Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules. *Physical Review*, v. 47, p. 552-558, 1935.
- [59] MILLER, W. H.; HANDY, N. C.; ADAMS, J. E. Reaction Path Hamiltonian for Polyatomic Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 72, p. 99-112, 1980.
- [60] HUANG, K. *Statistical Mechanics*, 2^a ed., USA, (Braun-Brumfield, Inc., 1987,) ISBN: 0-471-81518-7, p. 177.
- [61] (a) TAL-EZER, H.; KOSLOFF, R. An Accurate and Efficient Scheme for Propagating the Time Dependent Schrödinger Equation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, p. 3967-3971, 1984;
(b) VIJAY, A.; METIU, H. A Polynomial Expansion of the Quantum Propagator, the Green's Function, and the Spectral Density Operator. *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, p. 60-68, 2002.

- [62] MATZKIES, F.; MANTHE, U. Accurate Reaction Rate Calculations Including Internal and Rotational Motion: A Statistical Multi-Configurational Time-Dependent Hartree Approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 110, p. 88-96, 1999.
- [63] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [64] Gaussian 09, Revision E.01, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E. KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [65] FUKUI, K. The Path of Chemical Reactions - The IRC Approach. *Accounts of Chemical Research*, v. 14, n. 12, p. 363-368, 1981.

- [66] MCCLURG, R. B.; FLAGAN, R. C.; GODDARD III, W. A. The Hindered Rotor Density-of-States Interpolation Function. *The Journal of Chemical Physics*, v. 106, p. 6675-6680, 1997.
- [67] KATZER, G.; SAX, A. F. Identification and Thermodynamic Treatment of Several Types of Large-Amplitude Motions. *Journal of Computational Chemistry*, v. 26, n. 14, p. 1438-1451, 2005.
- [68] VANSTEENKISTE, P.; VAN NECK, D.; VAN SPEYBROECK, V.; WAROQUIER, M. An Extended Hindered-Rotor Model With Incorporation of Coriolis and Vibrational-Rotational Coupling for Calculating Partition Functions and Derived Quantities. *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, p. 044314, 2006.
- [69] ELLINGSON, B. A.; LYNCH, V. A.; MIELKE, S. L.; TRUHLAR, D. G. Statistical Thermodynamics of Bond Torsional Modes: Tests of Separable, Almost-Separable, and Improved Pitzer-Gwinn Approximations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, p. 084305, 2006.
- [70] REINISCH, G.; LEYSSALE, J-M.; VIGNOLES, G. L. Hindered rotor Models With Variable Kinetic Functions for Accurate Thermodynamic and Kinetic Predictions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, p. 154112, 2010.
- [71] ZHENG, J.; YU, T.; PAPAIAK, E.; ALECU, I. M.; MIELKE, S. L.; TRUHLAR, D. G. Practical Methods for Including Torsional Anharmonicity in Thermochemical Calculations on Complex Molecules: The Internal-Coordinate Multi-Structural Approximation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 10885-10907, 2011.
- [72] BOHN, R. K.; HAALAND, A. On the Molecular Structure of Ferrocene, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 5, p. 470-476, 1966.

- [73] PERDEW, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8822-8824, 1986.
- [74] BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- [75] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. Generalized Gradient Approximation for the Exchange-Correlation Hole of a Many-Electron System. *Physical Review B*, v. 54, n. 23, p. 16533-16539, 1996.
- [76] HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, v. 82, p. 270-283, 1985.
- [77] WADT, W. R.; HAY, P. J. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi. *The Journal of Chemical Physics*, v. 82, p. 284-298, 1985.
- [78] HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 82, p. 299-310, 1985.
- [79] COLBERT, D. T.; MILLER, W. H. A Novel Discrete Variable Representation for Quantum Mechanical Reactive Scattering Via the S-Matrix Kohn Method. *The Journal of Chemical Physics*, v. 96, p. 1982-1991, 1992.
- [80] KILPATRICK, J. E.; PITZER, K. S. Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation. III. Compound Rotation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 17, p. 1064-1075, 1949.

- [81] TRUHLAR, D. G.; ISAACSON, A. D. Simple Perturbation Theory Estimates of Equilibrium Constants from Force Fields. *The Journal of Chemical Physics*, v. 94, p. 357-359, 1991.

Apêndice A

Artigos publicados durante a realização desta Tese:

- DA CUNHA, T. F.; VILA, H. V. R.; DA CUNHA, W. F.; MACEDO, L. G. M; GARGANO, R. Quantum isotope effects on the H+Li₂ reaction. *Journal of Molecular Modeling*, v. 23, p. 116, 2017. DOI: 10.1007/s00894-017-3289-9.
- DA CUNHA, T. F.; CALDERINI, D.; SKOUTERIS D. Analysis of partition functions for metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene and Osmocene. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 27, p. 120, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b01280.
- DA CUNHA, W. F.; LEAL, L. A.; DA CUNHA, T. F.; E SILVA, G. M.; MARTINS, J. B. L.; GARGANO, R. A Detailed Reactive Cross Section Study of X+Li₂ → Li+LiX, with X = H, D, T, and Mu. *Journal of Molecular Modeling*, v. 20, p. 2315, 2014. DOI: 10.1007/s00894-014-2315-4.