

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DOS EFEITOS ISOTÓPICOS NO
PROCESSO COLISIONAL REATIVO $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow$
 $\text{LiH} + \text{Li}$**

THIAGO FERREIRA DA CUNHA

Brasília, 07 de março de 2013

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DOS EFEITOS ISOTÓPICOS NO
PROCESSO COLISIONAL REATIVO $H+Li_2 \rightarrow$
 $LiH+Li$**

THIAGO FERREIRA DA CUNHA

ORIENTADOR:

PROF. RICARDO GARGANO

CO-ORIENTADOR

PROF. WILIAM FERREIRA DA CUNHA

Brasília, 07 de março de 2013

“A ciência se compõe de erros que, por sua vez, são os passos até a verdade”.

Julio Verne

Agradecimentos

Agradeço inicialmente a Deus por cada dia fornecido para a realização deste trabalho. Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Antônio Carlos e Maria Divina, que sempre me inspiram em continuar buscando um caminho honesto e com dedicação. E ainda, agradeço aos meus irmãos, Carlos e Bruno, pela motivação fornecida para que eu siga minha trajetória adquirindo conhecimentos sem desistir ou desmotivar.

Meus agradecimentos ao professor Ricardo Gargano por sua dedicação, paciência e confiança para com minha pessoa na orientação deste trabalho, no qual sua ampla sabedoria e sua personalidade amigável e honesta foram primordial para realização deste trabalho com tamanho orgulho.

Agradeço também ao professor Wiliam Ferreira da Cunha pelo apoio e competência ao me co-orientar neste trabalho, apresentando questões essenciais para o melhor desenvolvimento desta dissertação bem como para aprimorar meus conhecimentos.

Aos demais professores que já fizeram parte de minha vida, contribuindo na minha formação profissional, intelectual e pessoal, no qual estes tornaram-se grandes amigos e fonte de motivação.

Aos meus amigos agradeço pelos momentos de descontração, humor e companheirismo. Em especial, aos amigos da pós-graduação agradeço pelos momentos de estímulo e apoio na realização deste trabalho.

Aos funcionários do Instituto de Física da Universidade de Brasília pela dedicação e, finalmente, à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho, determinamos as propriedades dinâmicas das reações $D+Li_2 \rightarrow LiD+Li$ e $T+Li_2 \rightarrow LiT+Li$ com o objetivo de verificar os efeitos isotópicos na promoção da reatividade da reação $H+Li_2 \rightarrow LiH+Li$. Para tanto, calculamos as seções de choque reativas, distribuições vibracionais, rotacionais, translacionais e angulares do produto. Todo este estudo foi realizado via método quase clássico das trajetórias a partir de uma nova e acurada superfície de energia potencial construída para o sistema $H+Li_2 \rightarrow LiH+Li$. Através deste estudo, verificamos um aumento significativo nos valores das seções de choque reativas da reação $H+Li_2$ quando o núcleo de Hidrogênio é substituído pelos seus isótopos Deutério e Trítio.

Abstract

In this work, we determined the dynamical properties of $\text{D}+\text{Li}_2\rightarrow\text{LiD}+\text{Li}$ and $\text{T}+\text{Li}_2\rightarrow\text{LiT}+\text{Li}$ reactions with the objective to verify the isotopic effects in the reactive promotion of the $\text{H}+\text{Li}_2\rightarrow\text{LiH}+\text{Li}$ reaction. In order to do so, we calculated the reactive cross sections, vibrational, rotational, translational and angular distributions of the product. All this study was performed using the quasi classical trajectory method based on a new accurate potential energy surface built to the $\text{H}+\text{Li}_2\rightarrow\text{LiH}+\text{Li}$ reaction. From this study, we noted a significant increase of the $\text{H}+\text{Li}_2$ reactive cross section when the hydrogen nucleus is replaced by its isotopes deuterium and tritium.

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia Teórica	5
2.1	Descrição Quântica do Sistema Molecular	7
2.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer	8
2.3	Superfície de Energia Potencial do Sistema Li_2H	10
3	Cálculo Quase-Clássico de Trajetórias	14
3.1	O Método Quase-Clássico	15
3.2	Seções de Choque e Distribuições	26
4	Resultados	28
4.1	Distribuição Angular do Produto (Ângulo de Espalhamento)	30
4.2	Distribuição Rotacional do Produto	34
4.3	Distribuição Vibracional do Produto	39
4.4	Distribuição Translacional do Produto	44
4.5	Seção de Choque Reativa	49
5	Conclusões e Perspectivas	55

Lista de Figuras

2.1	Representação do processo colisional $A + BC$ com a formação dos produtos $AB + C$ e $AC + B$	6
2.2	Sistema de coordenadas para os núcleos A e B e para os elétrons i e j de uma molécula diatômica qualquer.	8
2.3	Representação pseudo-tridimensional da Superfície de Energia Potencial do sistema colisional $H+Li_2 \rightarrow LiH+Li$ para θ (ângulo entre as coordenadas R_{LiH} e R_{Li_2}) igual 180°	12
2.4	Representação do caminho de mínima energia da reação $H+Li_2$ em função da coordenada de reação α	13
3.1	Representação das Coordenadas Cartesianas do Sistema $A+BC$	16
3.2	Representação do centro de massa do sistema reativo	17
3.3	Parâmetros que caracterizam a geometria inicial do processo colisional $A + BC$	20
3.4	Representação esquemática do angulo de espalhamento χ do produto AB em relação ao centro de massa em uma reação do tipo $A+BC \rightarrow AB + C$	27
4.1	Representação das energias vibracionais dos diátomos Li_2 , LiH , LiD e LiT	29

4.2	Distribuição angular normalizada considerando os reagentes Deutério com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4, j = 0; 5; 10$	31
4.3	Distribuição angular normalizada considerando os reagentes Deutério com energias de translação 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 e 10.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4, j = 0; 5; 10$	32
4.4	Distribuição angular normalizada considerando os reagentes Trítio com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3, j = 0; 5; 10$	33
4.5	Distribuição angular normalizada considerando os reagentes Trítio com energias de translação 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 e 10.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3, j = 0; 5; 10$	34
4.6	Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes Deutério com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4, j = 0; 5; 10$	36
4.7	Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes Deutério com energias de translação 5.0 a 10.0 kcal/mol com passo 1, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4, j = 0; 5; 10$	37
4.8	Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes Trítio com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3, j = 0; 5; 10$	38
4.9	Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes Trítio com energias de translação 5.0 a 10.0 kcal/mol com passo 1, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3, j = 0; 5; 10$	39
4.10	Distribuição vibracional do produto LiD considerando os reagentes Deutério com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4, j = 0; 5; 10$	41

4.11	Distribuição vibracional do produto LiD considerando os reagentes Deutério com energias de translação 5.0 a 10.0 kcal/mol ao passo 1, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4, j = 0; 5; 10$	42
4.12	Distribuição vibracional do produto LiT considerando os reagentes Trítio com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3, j = 0; 5; 10$	43
4.13	Distribuição vibracional do produto LiD considerando os reagentes Trítio com energias de translação 5.0 a 10.0 kcal/mol ao passo 1, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3, j = 0; 5; 10$	44
4.14	Distribuição translacional do produto LiD considerando os reagentes Deutério com energias de translação 0,2; 0,5; 1; 2; 3 e 4 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4, j = 0; 5; 10$	46
4.15	Distribuição translacional do produto LiD considerando os reagentes Deutério com energias de translação 5 a 10 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4, j = 0; 5; 10$	47
4.16	Distribuição translacional do produto LiD considerando os reagentes Trítio com energias de translação 0,2; 0,5; 1; 2; 3 e 4 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3, j = 0; 5; 10$	48
4.17	Distribuição translacional do produto LiD considerando os reagentes Trítio com energias de translação 5 a 10 kcal/mol ao passo 1, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3, j = 0; 5; 10$	49
4.18	Seção de Choque reativa da reação $\text{D} + \text{Li}_2$ em função da energia de translação do reagente deutério em relação ao diátomo Li_2 (v fixo). . .	51
4.19	Seção de Choque reativa da reação $\text{T} + \text{Li}_2$ em função da energia de translação do reagente trítio em relação ao diátomo Li_2 (v fixo). . . .	52
4.20	Seção de Choque reativa da reação $\text{D} + \text{Li}_2$ em função da energia de translação do reagente deutério em relação ao diátomo Li_2 (j fixo). . .	53

4.21	Seção de Choque reativa da reação $T+Li_2$ em função da energia de translação do reagente trítio em relação ao diátomo Li_2 (j fixo). . . .	54
------	---	----

Capítulo 1

Introdução

A caracterização de um processo químico elementar requer informações a respeito da Superfície de Energia Potencial (SEP) e da dinâmica dos núcleos. O estudo teórico no campo da dinâmica de reações químicas se iniciou em 1928, quando a aplicação das leis da mecânica quântica ao problema reativo permitiu uma detalhada descrição do rearranjo entre átomos e moléculas [1]. A partir desses estudos iniciais, a idéia fundamental em dinâmica de reações químicas nos mostra que o processo colisional reativo pode ser tratado como uma interpretação de que o movimento dos átomos e moléculas se dá em sua SEP. Em relação aos aspectos dinâmicos, a mecânica clássica, por sua simplicidade, proporciona um bom ponto de partida para compreender as reações químicas. Já em 1936, foram realizados por Hirschfelder, Eyring e Topley os primeiros cálculos quase-clássicos de trajetórias para a reação $\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{H}$ onde foi utilizada a SEP calculada por London [2].

Através do progresso dos métodos teóricos e da capacidade computacional desenvolvidos nas últimas décadas, utilizando cálculos de dinâmica quântica em três dimensões e quase-clássicos, foram obtidas as seções de choque diferencial de 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 $\text{H}+\text{Cl}_2\rightarrow\text{HCl}+\text{Cl}$ [3]. Os conhecimentos adquiridos com a análise dessas reações têm sido utilizados como modelos para investigações teóricas e experimentais estabelecendo regras gerais para

o estudo da dinâmica de reações mais complexas, como em reações triatômicas e tetratômicas.

Para investigar fenômenos de quimissorção (absorção química) em metais destaca-se a importância de estudos sobre aglomerados mistos de metais mais outros elementos. Adicionando outros átomos a esses aglomerados podemos modificar as propriedades metálicas da molécula. Em relação à estrutura eletrônica, os aglomerados do tipo Li_nH_m estão entre os mais simples aglomerados e, assim, podemos utilizá-los como ponto de partida para compreender a química dos aglomerados mistos mais complexos. Reações envolvendo o átomo de hidrogênio, assim como seus isótopos, com a molécula de lítio ($\text{H}+\text{Li}_2$, $\text{D}+\text{Li}_2$, $\text{T}+\text{Li}_2$) é de interesse tanto de teóricos [4–6] como experimentalistas [7–9].

Também de grande interesse teórico [10] e experimentalista [11] tem sido as reações químicas envolvendo átomos de hidrogênio e diátomos moleculares alcalinos homonucleares, tais como $\text{H}+\text{K}_2$, $\text{H}+\text{Rb}_2$ e $\text{H}+\text{Cs}_2$. Experimentalmente, verificou-se que a maior probabilidade de formarem os produtos (por exemplo, HK , HRb e HCs) são em estados ro-vibracionais excitados, com energias da ordem da entalpia do sistema. Tais observações concordam com o fato de essas reações não possuírem barreiras de potencial.

Pela visão teórica, Shukla e colaboradores [5], usando a teoria de espaço de fase, declaram que a excitação vibracional do reagente (Li_2) impede a promoção da reação $\text{H}+\text{Li}_2$. Quanto à excitação rotacional, verificaram que esta não afetava a formação da molécula produto (LiH). Usando o método Quase-Clássico de Trajetórias QCT (“Quasi-Classical Trajectories”, em inglês) e uma Superfície de Energia Potencial (SEP) obtida por Siegbahn e Schaefer [11], Kim e Herschbach [10] verificaram que a reação $\text{H}+\text{Li}_2$ é favorecida tanto por excitação vibracional como por rotacional.

Uma nova e acurada SEP foi construída recentemente para a reação $\text{H}+\text{Li}_2$

[12]. A SEP foi ajustada usando determinadas energias eletrônicas através do método “full CI” [10] e de um pseudo-potencial [12] para representação do caroço do Lítio. O método “CI” foi empregado juntamente com um conjunto de base do tipo 6-311G(2df,2pd). Os cálculos foram realizados considerando as espécies HLi_2 , Li_2 e LiH nos estados eletrônicos fundamentais, utilizando o pacote computacional GAMESS [7–9], determinando um total de 394 energias. Foi utilizado um polinômio de grau 8 em coordenadas Bond-Order [13] para ajustar essas energias. Estudos topológicos [7–9] mostraram que as geometrias (configuração de equilíbrio) e as energias (entalpia, energias de dissociação) concordam com os resultados experimentais [14, 15] e que essa reação não possui barreira de potencial.

Com o objetivo de complementar o estudo da reação $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$, utilizando a nova SEP, apresentamos neste trabalho os efeitos isotópicos na dinâmica desta reação. Mais precisamente apresentamos um estudo da dinâmica da reação $\text{H} + \text{Li}_2$, porém considerando o deutério (D) e o trítio (T) no lugar do núcleo de hidrogênio (H).

Foram determinadas as distribuições angulares, rotacionais, vibracionais e translacionais dos produtos LiD e LiT , além da seção de choque reativa, considerando os reagentes Li_2 em vários estados ro-vibracionais e tanto o Deutério como o Trítio com várias energias de translação. Os resultados indicam que as excitações ro-vibracionais do reagente Li_2 não contribuem para a promoção da reatividade do sistema. Esse resultado está de acordo com as evidências experimentais e com fato da reação não possuir barreira de potencial. Todos os cálculos foram realizados através do método QCT (do inglês “Quasi-Classical Trajectories”).

O capítulo dois deste trabalho traz a metodologia teórica aplicada ao problema molecular. Nesse contexto serão discutidas a descrição do processo colisional, a aproximação de Born-Oppenheimer e a SEP do sistema $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$. O capítulo 3 descreve o método QCT. A apresentação e a análise dos resultados estão

apresentados no capítulo 4. O capítulo 5 contém as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

Metodologia Teórica

Para o estudo teórico de um processo colisional reativo, é necessário, pela aproximação de Born-Oppenheimer [1], conhecer qual a Superfície de Energia Potencial (SEP) atua sobre o processo no qual os núcleos estão envolvidos. Neste processo, a dinâmica é descrita resolvendo a equação de Schrödinger nuclear. Todavia, devido as numerosas possibilidades de acoplamentos dos estados vibracionais e rotacionais existentes, a resolução desta equação pode se tornar muito complexa. Para facilitar e minimizar tais cálculos, utilizamos o método Quase Clássico de Trajetórias [1]. Esse cálculo é baseado no processo colisional em que um átomo “A” colide com uma molécula “BC”, composta por dois átomos (átomo “B” e um átomo “C”), e tem como resultados possíveis “AC+B”, “AB+C”, “ABC” ou ainda não reagir ou ser completamente dissociativa, “A+BC” ou “A+B+C” respectivamente.

A energia de translação do átomo reagente A será denotada pelo termo em subscrito tr e os possíveis estados quânticos ro-vibracionais da molécula reagente BC por (v, j) , onde v esta se referindo ao estado vibracional e j ao estado rotacional. O estado quântico ro-vibracional da molécula produto AB será representado por (v', j') . A energia de translação do átomo produto C , será indicada, por tr' . Esse processo colisional para os produtos “ $A + BC$ ” e “ $AC + B$ ” esta representado na

figura 2.1.

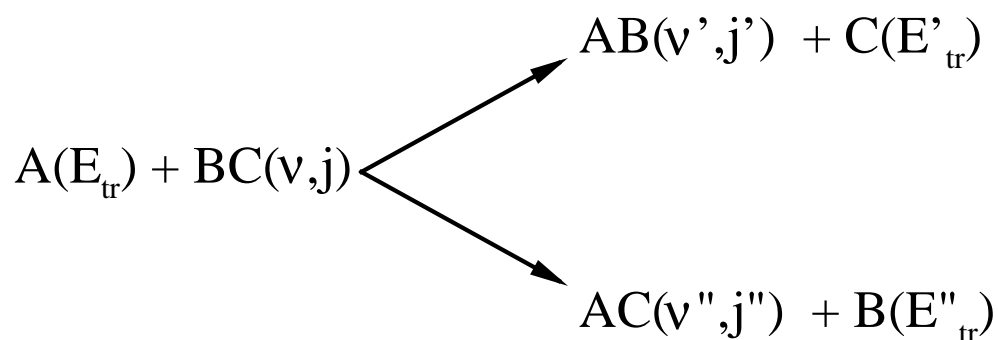


Figura 2.1: Representação do processo colisional $A + BC$ com a formação dos produtos $AB + C$ e $AC + B$.

Este trabalho, utilizará o método QCT para descrever a dinâmica das reações isotópicas $D + \text{Li}_2$ e $T + \text{Li}_2$, onde o deutério (um próton e um nêutron em seu núcleo) e o trítio (um próton e dois nêutron em seu núcleo) são isotópos do hidrogênio. Para tanto, será utilizada a mesma SEP da reação $H + \text{Li}_2$, pois no estudo isotópico somente as massas dos núcleos são alteradas, mantendo o mesmo número de elétrons, ou seja, a mesma energia eletrônica do sistema.

Na próxima seção, será discutido o problema molecular do ponto de vista quântico e como podemos separar a parte eletrônica da nuclear de um sistema molecular ligado e não-ligado. Será discutido também, a partir da aproximação de Born-Oppenheimer, como se determinar uma SEP de um processo colisional reativo do tipo $A + BC$.

2.1 Descrição Quântica do Sistema Molecular

A descrição quântica de um processo colisional é dada pela Equação de Schrödinger independente do tempo não-relativística.

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

na qual \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 de elétrons e núcleos e E é a energia total do sistema colisional.

O operador Hamiltoniano para um sistema de M núcleos e N elétrons, em unidades atômicas, pode ser escrito da seguinte forma, segundo a notação da figura 2.2, que ilustra o sistema de coordenadas para dois núcleos e dois elétrons.

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

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 .

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. M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron.

A grande quantidade de interações entre elétrons e núcleos existentes no sistema tornam inviável a resolução analítica da equação 2.1. Para solucionar esse problema, faz-se o uso de aproximações. Neste caso utilizamos a aproximação de Born-Oppenheimer.

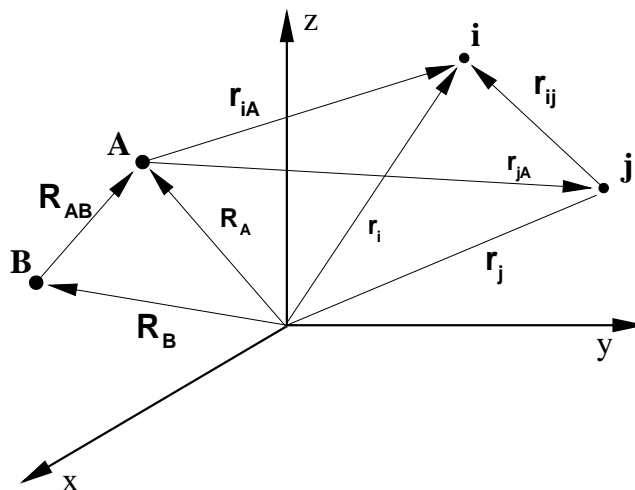


Figura 2.2: Sistema de coordenadas para os núcleos A e B e para os elétrons i e j de uma molécula diatômica qualquer.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Em relação aos núcleos, os elétrons possuem massa muito menor e, devido a isso, se movem muito 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 por núcleos fixos. Essa idéia permite 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 somente das coordenadas dos núcleos.

A função de onda eletrônica é considerada de tal maneira que varie lentamente com a mudança das posições dos núcleos, ou seja, esta variação lenta é uma expansão adiabática. Em razão disso, substituindo as expressões 2.2 e 2.3 na equação 2.1 temos que o gradiente de ϕ em relação às coordenadas nucleares é muito pequeno e, por isso, pode ser desprezado. Com essas considerações, a equação 2.1 se desdobra, por separação de variáveis, em outras duas equações: uma eletrônica e outra nuclear.

A equação de Schrödinger eletrônica pode 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:

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

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, 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 da molécula, que inclui as energias eletrônica, 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, na qual é normalmente chamada de Superfície de Energia Potencial (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 e não pode ser feita trivialmente [16,17]. Deste modo, será descrito no próximo capítulo o método QCT, utilizado no estudo da dinâmica nuclear dos isótopos na reação $\text{H}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{H}+\text{Li}_2$ para contornar essa dificuldade.

2.3 Superfície de Energia Potencial do Sistema Li_2H

Como apresentado na seção anterior, o conceito de SEP surge diretamente da ABO. A SEP é uma função que estabelece a energia potencial para cada conjunto de coordenadas nucleares. Sua determinação é essencial para o estudo das propriedades dinâmicas de um processo colisional reativo, pois a SEP é responsável pelo movimento dos núcleos neste processo. A construção da SEP exata exige a resolução da equação de Schrödinger eletrônica 2.4 para todas as configurações nucleares ao longo da reação, o que é complexo e, na prática, inviável. Uma forma alternativa para calcular a SEP é resolver a equação 2.4 para um conjunto significativo de coordenadas nucleares por pontos *ab initio* e, posteriormente, utilizar uma forma analítica para interpolar esses pontos, que permite visualizar as características do potencial.

Apesar da possibilidade da resolução da equação de Schrödinger eletrônica e assim determinar as características fundamentais da SEP, ainda é apresentada uma série de obstáculos. A dificuldade imediata é a grande quantidade de pontos

no espaço de configurações nos quais os núcleos podem ser fixos desde o estado inicial de reagentes até o estado final, na formação dos produtos. Outra dificuldade se apresenta nas diferenças físicas do sistema nas várias disposições possíveis dos átomos [18].

Calculados os pontos *ab initio*, prossegue-se com a determinação de uma função analítica que representa da melhor maneira possível essas informações. Em geral usa-se funções com um grande número de parâmetros ajustáveis. Porém, o elevado número desses parâmetros dificulta a otimização das funções.

No caso da SEP da reação $\text{H}+\text{Li}_2$ [12] foi utilizada, como forma analítica, um polinômio em coordenadas Bond Order [19] descrita pela equação:

$$V_{\text{Li}_2\text{H}}(R_{\text{LiH}}, R_{\text{LiH}}, R_{\text{Li}_2}) = \sum_{i=1}^8 \sum_{j=1}^8 \sum_{k=1}^8 c_{ijk} \eta_{\text{LiH}}^i \eta_{\text{LiH}}^j \eta_{\text{Li}_2}^k, \quad (2.8)$$

onde $\eta_p = e^{-\beta_p(R_p - R_{eq})}$ (com $p = \text{LiH}$ e Li_2) é a coordenada BO com β um parâmetro ajustável.

As energias eletrônicas ajustadas (394 ao total) foram determinadas do método CI (do inglês “configuration interaction”) e a base 6-311G (2df,2pd). A representação pseudo-tridimensional da SEP do sistema $\text{H}+\text{Li}_2$ ajustada é representada na figura 2.3. As curvas isoenergéticas (projeções da SEP no plano) são separadas por uma energia de 10 kcal/mol.

A figura 2.4 representa a MEP (do inglês “minimum energy path”) para várias configurações nucleares da reação $\text{H}+\text{Li}_2$, em função da coordenada de reação α . θ é o ângulo formado entre as coordenadas R_{LiH} e R_{Li_2} . Esta representação é importante pois revela que o processo colisional reativo $\text{H}+\text{Li}_2$ não apresenta barreira de potencial.

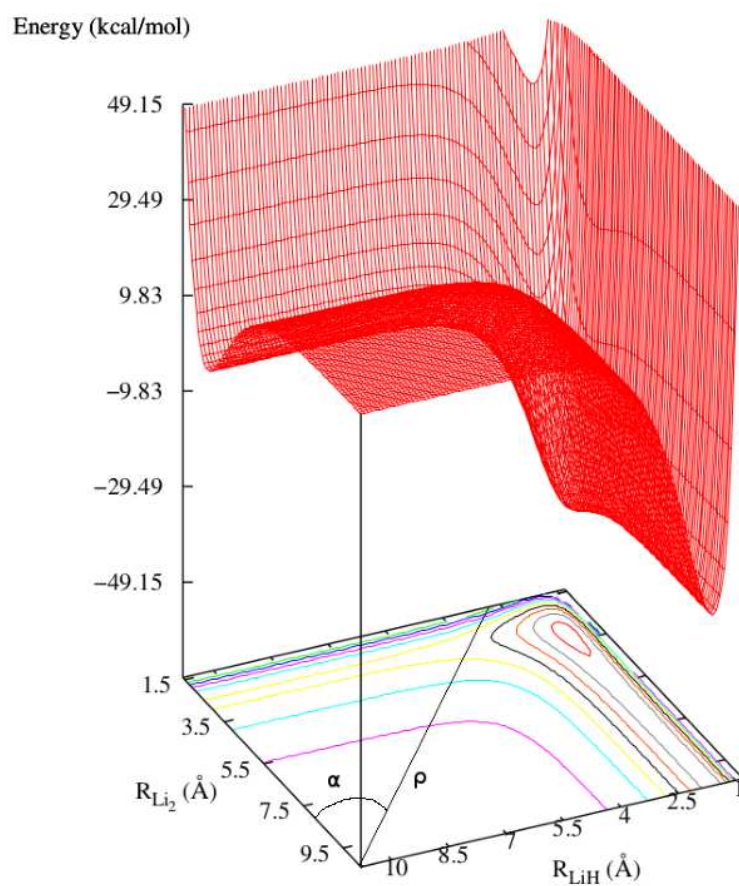


Figura 2.3: Representação pseudo-tridimensional da Superfície de Energia Potencial do sistema colisional $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ para θ (ângulo entre as coordenadas R_{LiH} e R_{Li_2}) igual 180° .

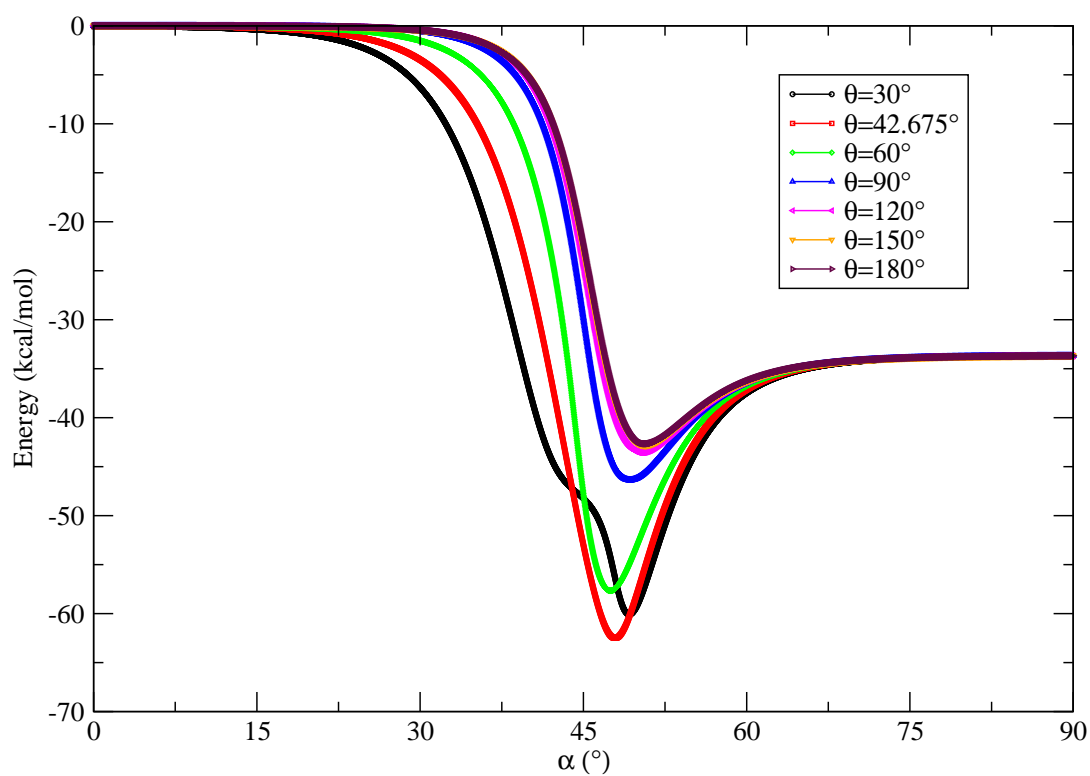


Figura 2.4: Representação do caminho de mínima energia da reação $H+Li_2$ em função da coordenada de reação α .

Capítulo 3

Cálculo Quase-Clássico de Trajetórias

O processo que ocorre no sistema colisional entre átomos e moléculas é essencialmente de natureza quântica. No entanto, a resolução da Equação de Schrödinger nuclear para sistemas com entalpia grande torna-se inviável devido ao grande número de acoplamentos dos estados ro-vibracionais existentes. Para contornar esse problema, podemos assumir que os núcleos do sistema colisional movimentam-se de acordo com as leis da mecânica clássica, sob influência de um campo de força determinado pela SEP.

No método QCT, a evolução do processo colisional reativo dos reagentes aos produtos, pode ser determinada pela resolução das equações clássicas de Hamilton para o movimento dos núcleos do sistema. Essa resolução é calculada através da integração das equações de movimento ao longo do tempo, partindo das coordenadas e momentos dos átomos reagentes resultando nas coordenadas e momentos desses átomos na configuração dos produtos. Desta forma, é possível visualizar o trajetória dos núcleos ao longo do tempo dentro da SEP.

Os resultados obtidos via método QCT são tão mais precisos quanto maiores forem as massas dos núcleos envolvidos na reação e as energias em cada grau de liberdade do sistema. Assim, quando há uma diminuição do comprimento de onda

de De Broglie ($p = \frac{h}{\lambda}$) como consequência do aumento do momento linear, tal método pode ser adequadamente adotado.

Neste estudo, as propriedades dinâmicas tais como: seção de choque reativa, distribuições vibracionais, rotacionais, translacionais e angulares foram obtidas para as reações isotópicas D+LiH e T+LiH usando programa desenvolvido por Bunker [20].

3.1 O Método Quase-Clássico

Seja a reação A+BC tendo como produtos AB+C e AC+B como mostrado na figura 3.1. O Hamiltoniano do sistema, em coordenadas cartesianas, é dado por:

$$H(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{p}_A^2}{m_A} + \frac{\mathbf{p}_B^2}{m_B} + \frac{\mathbf{p}_C^2}{m_C} \right) + V(|\mathbf{q}_A - \mathbf{q}_B|, |\mathbf{q}_B - \mathbf{q}_C|, |\mathbf{q}_C - \mathbf{q}_A|), \quad (3.1)$$

onde q_i (com $i = A, B$ e C) representa o vetor posição da partícula i (em coordenadas cartesianas) e p_i o momento correspondente. V representa a SEP do sistema e depende somente das distâncias internucleares.

As posições e os momentos dos núcleos podem ser obtidos através das equações de Hamilton:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Para simplificar a Hamiltoniana 3.1 podemos utilizar um sistema de coordenadas definido no centro de massa do sistema A+BC. Este novo sistema, descrito em coordenadas de Jacobi [21], é definido em termos das coordenadas cartesianas pelas seguintes equações:

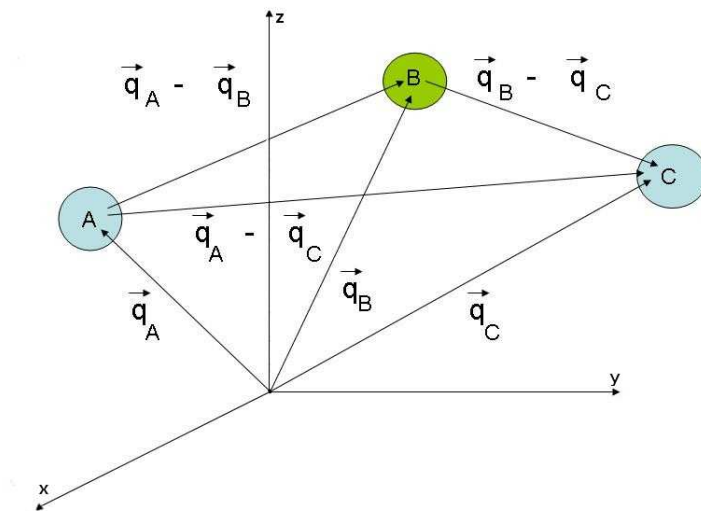


Figura 3.1: Representação das Coordenadas Cartesianas do Sistema A+BC.

$$\begin{aligned}
 Q_i &= q_{i+6} - q_{i+3} & (3.3) \\
 Q_{i+3} &= q_i - \frac{m_B q_{i+3} + m_C q_{i+6}}{m_B + m_C} \\
 Q_{i+6} &= \frac{m_A q_i + m_B q_{i+3} + m_C q_{i+6}}{m_A + m_B + m_C},
 \end{aligned}$$

onde i pode assumir 1, 2 e 3. As coordenadas cartesianas do sistema são q_{1+j} , q_{2+j} e q_{3+j} . Quando $j = 0$, $j = 3$ e $j = 6$ tem-se as coordenadas dos núcleos $A(q_1, q_2, q_3)$, $B(q_4, q_5, q_6)$ e $C(q_7, q_8, q_9)$, respectivamente. No novo sistema de coordenadas, Q_1 , Q_2 e Q_3 são as coordenadas do átomo C em relação ao átomo B , Q_4 , Q_5 e Q_6 são as coordenadas do átomo A em relação ao centro de massa de BC e Q_7 , Q_8 e Q_9 são as coordenadas do centro de massa de todo o sistema (veja figura 3.2).

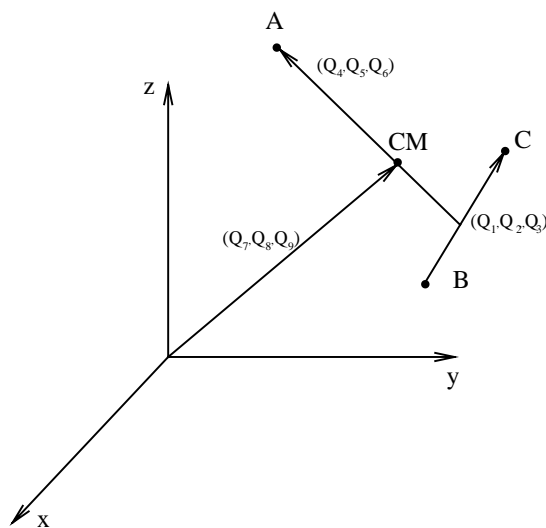


Figura 3.2: Representação do centro de massa do sistema reativo

Neste novo sistema de coordenadas, o hamiltoniano 3.1 pode ser escrito como:

$$H(\{\mathbf{Q}\}, \{\mathbf{P}\}) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{P_i^2}{2\mu_{BC}} + \frac{P_{i+3}^2}{2\mu_{A,BC}} + \frac{P_{i+6}^2}{2M} \right) + V(r_{AB}(\{\mathbf{Q}\}), r_{BC}(\{\mathbf{Q}\}), r_{AC}(\{\mathbf{Q}\})), \quad (3.4)$$

onde \mathbf{P}_i são os momentos conjugados às coordenadas \mathbf{Q}_i , $\mu_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}$ (massa reduzida do diátomo BC), $\mu_{A,BC} = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}$ (massa reduzida de BC em relação a A) e $M = m_A + m_B + m_C$ (massa total do sistema).

As equações de movimento do sistema, expressas em termos das Coordenadas de Jacobi, são:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_i &= \frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_i} = \frac{\partial T}{\partial P_i} \\ \dot{P}_i &= \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\frac{\partial V}{\partial Q_i} = -\sum_k^3 \left(\frac{\partial V}{\partial r_k} \right) \left(\frac{\partial r_k}{\partial Q_i} \right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

O uso das Coordenadas de Jacobi permite a redução de 18 para 12 do número de equações de movimento a serem integradas.

O conhecimento da evolução temporal de um ponto $\{Q_i, P_i\}$ no espaço de fase requer a integração simultânea das doze equações de movimento.

$$Q_i(t+h) = Q_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{Q}_i dt \quad (3.6)$$

$$P_i(t+h) = P_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{P}_i dt \quad i = 1, \dots, 6. \quad (3.7)$$

Os algoritmos utilizados para a integração numérica dessas equações são os de Runge-Kutta-Gill e de Adams-Moulton [22]. Estas escolhas foram motivadas

pelo fato de ambos os métodos produzirem o erro de integração muito pequeno ao longo de toda a trajetória.

Para determinar as coordenadas 3.6 e os momentos 3.7, desde os reagentes (A+BC) até um dos possíveis produtos (AB+C ou AC+B), devemos primeiramente estabelecer as condições iniciais da colisão.

Para estabelecer as condições iniciais é necessário definir os parâmetros que caracterizam a geometria e as energias do sistema. Estes parâmetros (veja figura 3.3) são:

1. Parâmetro de impacto b .

Indica a distância mínima entre o átomo A e o centro de massa da molécula BC .

2. Ângulo θ .

Indica a orientação azimutal do eixo internuclear da molécula BC . É o ângulo entre o eixo internuclear e o eixo Z .

3. Ângulo ϕ .

Indica a orientação polar do eixo internuclear da molécula BC . Corresponde ao ângulo entre a projeção do eixo internuclear de BC sobre o plano XY e o eixo X ;

4. Ângulo η .

Indica a orientação do momento angular rotacional de BC . É o ângulo entre um vetor de referência determinado pelo produto vetorial de \mathbf{r}_{BC} com o vetor

unitário ao longo do eixo Z (isto é, $\mathbf{r}_{BC} \times \mathbf{k}$;) e o momento angular \mathbf{j} .

5. Ângulo ξ .

Indica a fase de vibração da molécula BC . Variando linearmente com o tempo com zero no ponto de retorno clássico mais interno e π no mais externo.

6. Distância ρ .

Indica a distância inicial da trajetória entre o átomo A e o centro de massa da molécula BC .

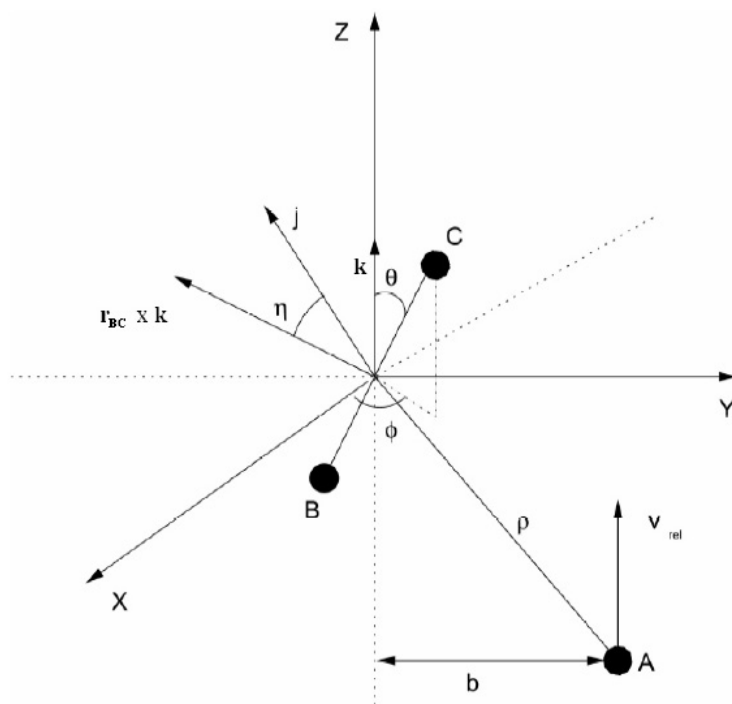


Figura 3.3: Parâmetros que caracterizam a geometria inicial do processo colisional $A + BC$.

A partir da definição dos parâmetros geométricos, pode-se determinar os valores iniciais das coordenadas e dos momentos, conforme segue abaixo:

$$\begin{aligned}
Q_1^0 &= r_0 \sin \theta \cos \phi \\
Q_2^0 &= r_0 \sin \theta \sin \phi \\
Q_3^0 &= r_0 \cos \theta \\
Q_4^0 &= 0 \\
Q_5^0 &= b \\
Q_6^0 &= -\sqrt{\rho^2 - b^2} \\
P_1^0 &= P^0 (\sin \phi \cos \eta - \cos \theta \cos \phi \sin \eta) \\
P_2^0 &= -P^0 (\cos \phi \cos \eta + \cos \theta \sin \phi \sin \eta) \\
P_3^0 &= P^0 \sin \theta \sin \eta \\
P_4^0 &= 0 \\
P_5^0 &= 0 \\
P_6^0 &= \mu_{A,BC} v_r,
\end{aligned} \tag{3.8}$$

onde r_0 é a separação inicial entre os átomos B e C , no qual r_+ e r_- são seus valores máximo e mínimo de r_0 , respectivamente.

O momento inicial da molécula BC é indicada por P^0 . Escolhendo $r_0 = r_{\pm}$, ou seja, $r_0 = r_+$ ou $r_0 = r_-$, tal momento pode ser escrito como:

$$(P^0)^2 = j(j+1)\hbar^2 \frac{1}{r_{\pm}^2}, \tag{3.9}$$

onde j é o número quântico rotacional e v_r representa a velocidade relativa entre o núcleo A e o diátomo BC com valor dado por:

$$v_r = \sqrt{\frac{2E_{tr}}{\mu_{A,BC}}}, \quad (3.10)$$

em que E_{tr} é a energia translacional de colisão, que é o equivalente à energia cinética do movimento relativo.

Os pontos de retorno r_+ e r_- são determinados pela resolução numérica da equação da energia interna da molécula:

$$E_{int} = V(r_{BC}) + \frac{j^2}{2\mu_{BC}r_{BC}^2} = E_{vib} + E_{rot}. \quad (3.11)$$

onde E_{vib} e E_{rot} simbolizam as energias vibracional e rotacional e j representa o módulo do momento angular rotacional da molécula BC , dado por $j = \sqrt{2\mu_{BC}r_{eBC}^2}$, com r_{eBC} sendo a distância de equilíbrio da molécula BC .

Definidas as condições iniciais, deve-se seguir com a integração numérica das equações de Hamilton através dos métodos mencionados anteriormente. A integração termina sempre que duas ou mais distâncias internucleares excederem um valor pré-definido. Esse valor deve ser grande suficiente de forma que se possa considerar que a reação atingiu uma situação assintótica, ou seja, os produtos se encontram separados a ponto de se supor nula a interação entre eles. Normalmente define-se o valor dessa separação igual à distância átomo-diátomo inicial ρ .

Analisando as distâncias internucleares finais, pode-se classificar a trajetória que se inicia com a configuração $A + BC$ como reativa se os produtos finais forem ABC , $AB + C$ ou $AC + B$, inelástica se a espécie final for também $A + BC$, ou dissociativa no caso da separação dos três átomos $A + B + C$.

No final do cálculo de uma trajetória, têm-se os valores das coordenadas Q_i e os correspondentes momentos P_i . Essas coordenadas e momentos generalizados são definidos para descrever o movimento de A com relação a BC e para o movimento interno da molécula BC . Se a reação tem como produto $AB + C$, por exemplo, a

análise dos resultados pode ser mais facilmente realizada através da utilização de coordenadas apropriadas aos produtos.

A seguir, o estado quântico ro-vibracional da molécula produto AB será representado por (v', j') . A energia de translação do átomo produto C , será indicada, por tr' . As expressões que permitem transformar as Coordenadas de Jacobi definidas para os reagentes $A + BC$ para as Coordenadas de Jacobi no arranjo dos produtos $AB + C$ são:

$$\begin{aligned} Q'_i &= -\frac{m_C}{m_B + m_C}Q_i - Q_{i+3} & i = 1, 2, 3 \\ Q'_{i+3} &= -\frac{m_B m_A + m_B + m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)}Q_i + \frac{m_A}{m_A + m_B}Q_{i+3}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Nessa expressão, as coordenadas Q'_1, Q'_2, Q'_3 definem a posição do átomo A em relação ao átomo B e as coordenadas Q'_4, Q'_5, Q'_6 indicam a posição do átomo C com relação ao centro de massa de AB . Expressões correspondentes a essas podem ser obtidas para o caso da formação dos produtos $AC + B$ simplesmente com a troca dos índices B e C na transformação acima explicitada.

O Hamiltoniano do sistema em novas coordenadas e novos momentos é:

$$H(\{\mathbf{Q}'\}, \{\mathbf{P}'\}) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{P_i'^2}{2\mu_{AB}} + \frac{P_{i+3}'^2}{2\mu_{C,AB}} + \frac{P_{i+6}'^2}{2M} \right) + V(\{\mathbf{Q}'\}), \quad (3.13)$$

onde μ_{AB} e $\mu_{C,AB}$ são as massas reduzidas átomo-átomo e átomo-diátomo, respectivamente. A partir da equação:

$$\dot{Q}'_i = \frac{\partial H}{\partial P'_i} \quad (3.14)$$

e da transformação 3.12 é possível obter a relação que expressa os momentos conjugados dos produtos, P'_i , em função dos momentos dos reagentes, P_i , qual seja:

$$\begin{aligned}
P'_i &= -\frac{m_A}{m_A + m_B}P_i - \frac{\mu_{AB}}{\mu_{A,BC}}P_{i+3} & i = 1, 2, 3 \\
P'_{i+3} &= -\frac{m_B m_A + m_B + m_C}{m_B(m_A + m_B + m_C)}P_i + \frac{m_C}{m_B + m_C}P_{i+3}.
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Calculadas as novas Coordenadas de Jacobi e momentos conjugados, pode-se, então, realizar a análise energética dos produtos da reação. A energia translacional de afastamento dos produtos, E'_{tr} , pode ser determinada a partir das componentes do momento linear do átomo C com respeito a AB . Assim:

$$E'_{tr} = \frac{1}{2\mu_{C,AB}} \sum_{i=1}^3 (P'_{i+3})^2. \tag{3.16}$$

A energia interna (vibracional e rotacional) da molécula produto $E'_{int}(AB)$ é determinada pela diferença entre a energia total do processo e a energia translacional dada pela equação 3.16. A energia total, que se conserva ao longo da trajetória, é descrita por:

$$\begin{aligned}
E_{tot} &= E_{tr} + E_{int}(BC) + \Delta E \\
&= E'_{tr} + E'_{int}(AB),
\end{aligned} \tag{3.17}$$

no qual ΔE é a diferença entre as energias de dissociação da molécula reagente BC e da molécula produto AB .

A energia rotacional é dada pela expressão [18]:

$$E'_{rot} = \min \left\{ V(r_{AB}) + \frac{\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j}'}{2\mu_{AB}r_{AB}^2} \right\} - V(r_{eAB}), \tag{3.18}$$

onde $V(r_{AB})$ e $V(r_{eAB})$ são, respectivamente, os valores das energias potenciais da molécula produto na distância internuclear r_{AB} e na distância internuclear de equilíbrio r_{eAB} .

O momento angular de rotação \mathbf{j}' do diátomo AB é determinado pelo produto vetorial entre seus vetores coordenadas e momentos conjugados AB . Assim, as componentes j'_1 , j'_2 e j'_3 são dadas por $(Q'_2P'_3 - Q'_3P'_2)$, $(Q'_3P'_1 - Q'_1P'_3)$ e $(Q'_1P'_2 - Q'_2P'_1)$, respectivamente. O método Newton-Raphson [23] foi usado para determinar o mínimo do potencial.

A energia vibracional da molécula produto pode ser dada por:

$$E'_{vib} = E'_{int} - E'_{rot}. \quad (3.19)$$

As energias vibracional e rotacional são contínuas e podemos relacioná-las com os seus números quânticos. O número quântico rotacional, j' , pode ser determinado resolvendo a equação:

$$\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j}' = \hbar^2 j'(j' + 1). \quad (3.20)$$

cuja solução é dada por:

$$j' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{4\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j}'}{\hbar^2}}. \quad (3.21)$$

O número quântico vibracional, v' , pode ser obtido a partir da integral da ação, em que a quantização é introduzida pelo método semi-clássico JWKB [24]:

$$I = \oint P_{r_{AB}} dr_{AB} = h \left(v' + \frac{1}{2} \right). \quad (3.22)$$

$P_{r_{AB}}$ é dado por:

$$P_{r_{AB}} = \sqrt{2\mu_{AB} \left(E'_{int} - V(r_{AB}) - \frac{\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j}'}{2\mu_{AB}r_{AB}^2} \right)} \quad (3.23)$$

A solução de 3.22 fornece:

$$v' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi\hbar} \int_{r_-}^{r_+} \sqrt{2\mu_{AB} \left(E'_{int} - V(r_{AB}) - \frac{\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j}'}{2\mu_{AB}r_{AB}^2} \right)} dr_{AB}. \quad (3.24)$$

Os números j' e v' não são inteiros e, portanto, são arredondados para os inteiros mais próximos.

3.2 Seções de Choque e Distribuições

A seção de choque reativa para uma reação do tipo $A(\text{tr})+BC(v,j)$ é dada por:

$$S_r(E_{tr}, v, j) = \pi b_{max}^2 \langle P_r(E_{tr}, v, j) \rangle \quad (3.25)$$

onde b_{max} é o parâmetro de impacto máximo e P_r é uma função de todos os parâmetros de colisão. $\langle P_r \rangle$ é seu valor médio, que é pesado sobre todos os possíveis valores de b , θ , ϕ , η , e ξ . O valor médio da probabilidade é dado pela seguinte integral:

$$\begin{aligned} \langle P_r(E_{tr}, v, j) \rangle = & \frac{1}{(2\pi)^3 b_{max}^2} \int_{b=0}^{b_{max}} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\eta=0}^{2\pi} \int_{\xi=0}^{2\pi} P_r(b, \theta, \phi, \eta, \xi; E_{tr}, v, j) \\ & \times b \, \text{sen}\theta \, db \, d\theta \, d\phi \, d\eta \, d\xi. \end{aligned} \quad (3.26)$$

A função $P_r(b, \theta, \phi, \eta, \xi; E_{tr}, v, j)$, para dados valores de E_{tr} , v e j , indica a reatividade da reação para um conjunto de parâmetros de colisão determinados. Como o conjunto de parâmetros geométricos e energéticos determinam univocamente uma trajetória, então a função P_r assumirá o valor zero para uma trajetória não-reativa e um para reativa, caracterizando como uma função booleana.

A integral multidimensional (3.26) pode ser resolvida pelo método Monte Carlo [25]. Usando este método, obtemos a segunda expressão para seção de choque reativa:

$$S_r(E_{tr}, v, j) = \pi b_{max}^2 \frac{N_r(E_{tr}, v, j)}{N(E_{tr}, v, j)}, \quad (3.27)$$

onde N_r e N são os números de trajetórias reativas e total, respectivamente.

Dentro desta metodologia, o erro obtido no cálculo da pela seção de choque reativa é dado por:

$$\Delta S_r(E_{tr}, v, j) = \pi b_{max}^2 \frac{N_r}{N} \sqrt{\frac{N - N_r}{NN_r}}. \quad (3.28)$$

Observando na equação 3.28, notamos que quanto maior o número de trajetórias N considera, menor o erro cometido no cálculo de ΔS_r .

A figura 3.4 mostra esquematicamente o ângulo de espalhamento χ da molécula produto. A reação é caracterizada como *forward* se χ é pequeno (o núcleo A segue em frente). Para χ próximo de 180° , a reação é classificada como *backward* (o núcleo A dirige-se para trás).

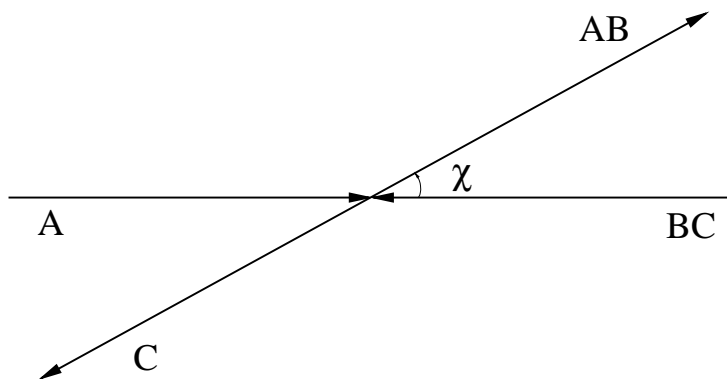


Figura 3.4: Representação esquemática do angulo de espalhamento χ do produto AB em relação ao centro de massa em uma reação do tipo $A + BC \rightarrow AB + C$.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo apresentamos as propriedades dinâmicas obtidas para as duas reações isotópicas: $D+Li_2 \rightarrow LiD+Li$ e $T+Li_2 \rightarrow LiT+Li$. Todo este estudo foi realizado usando a SEP, construída recentemente pelo nosso grupo de pesquisa, para a reação $H+Li_2 \rightarrow LiH+Li$.

Para determinar as condições energéticas iniciais dos reagentes é necessário conhecer as distribuições vibracionais dos diátomos LiD e LiT. A figura 4.1 mostra esquematicamente a representação das energias vibracionais dos isótopos LiD e LiT, além dos diátomos Li_2 e LiH.

Conhecidas as condições energéticas dos sistemas $D+Li_2 \rightarrow LiD+Li$ e $T+Li_2 \rightarrow LiT+Li$ pode-se determinar os parâmetros que definem as trajetórias pelo método QCT. Tais parâmetros são: o passo de integração das equações de movimento, a separação inicial entre núcleo e diátomo e o parâmetro de impacto máximo.

O passo de integração adotado foi de $5,0 \times 10^{-17}$ s para todas as trajetórias calculadas. Esse valor foi determinado através da verificação da conservação da energia e do momento total do sistema.

A distância inicial de separação entre reagentes $D+Li_2$ (o mesmo para $T+Li_2$) foi de 12 \AA . Este valor foi obtido analisando a superfície de energia po-

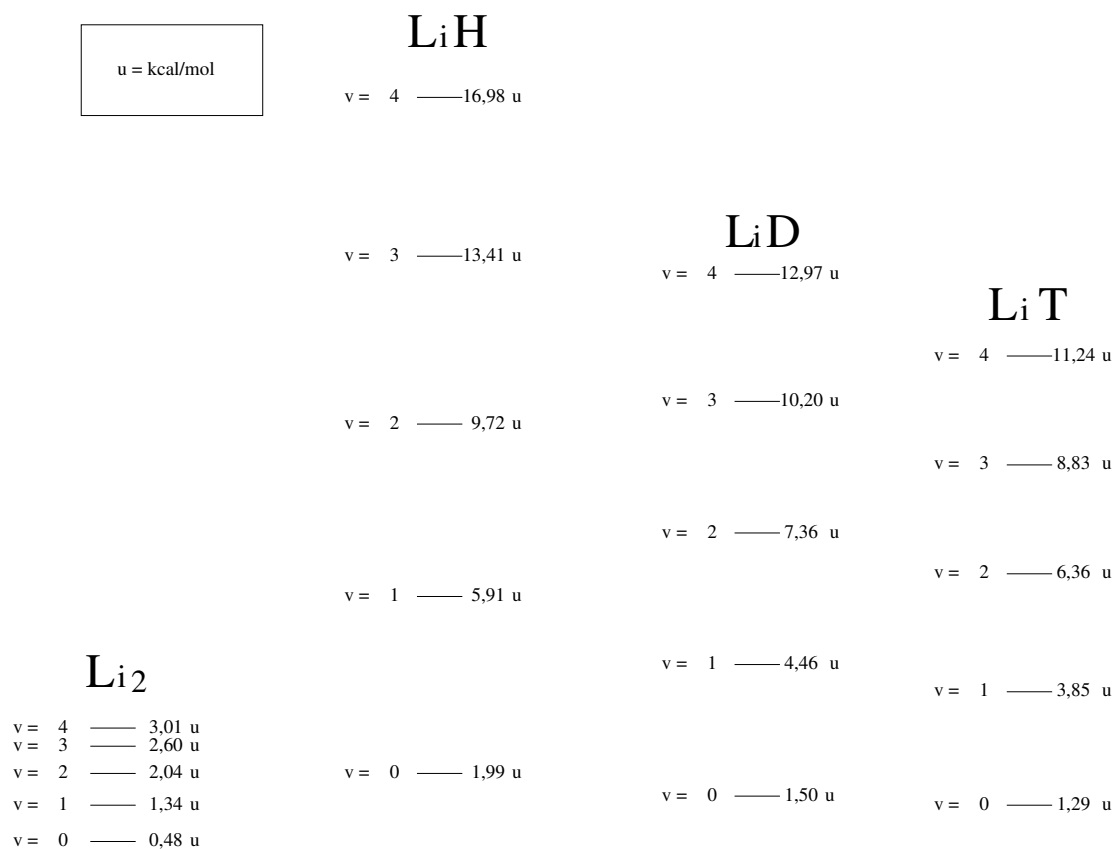


Figura 4.1: Representação das energias vibracionais dos diátomos Li_2 , LiH , LiD e LiT .

tencial da reação $\text{H} + \text{Li}_2$.

No nosso estudo utilizamos 100000 trajetórias (100000 valores diferentes para o parâmetro de impacto) para cada conjunto de condições energéticas. Portanto, dadas as energias translacionais, vibracionais e rotacionais dos reagentes, os valores dos parâmetros de colisão b , θ , ϕ , η e ξ são selecionados aleatoriamente. No nosso estudo b pode variar entre 0 e 8\AA . Essa seleção aleatória deve acontecer 100000 vezes, uma para cada trajetória a ser calculada. Testes com um milhão de trajetórias foram realizados. Os resultados obtidos ficaram muito próximo dos ob-

tidos com 100000 trajetórias. Sendo assim, selecionamos o número de trajetórias de 100000 para realizar todos os nossos estudos.

Baseado no estudo topológico feito sobre a SEP do sistema, escolhemos as energias de translação de D em relação a Li_2 e de T em relação a Li_2 com as seguintes energias: 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; ... 10,0 kcal/mol. Para o reagente $\text{Li}_2(v,j)$ foram escolhidas as energias vibracionais para $v = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 e as energias rotacionais para $j = 0, 5, 10, 15, 20$ e 25. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para as propriedades dinâmicas das reações $\text{D}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiD}+\text{Li}$ e $\text{T}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiT}+\text{Li}$.

4.1 Distribuição Angular do Produto (Ângulo de Espalhamento)

A figura 4.2 mostra a probabilidade reativa normalizada em função do ângulo de espalhamento (distribuição angular normalizada) para a reação $\text{D}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiD}+\text{Li}$, considerando o reagente Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4$ e $j = 0, 5$ e 10 e o deutério com as energias de translação de 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol. A figura 4.3 apresenta a mesma distribuição, porém considerando o deutério com as energias de translação variando de 5.0 a 10.0 kcal/mol (com passo de 1.0 kcal/mol).

Em ambas figuras, nota-se que, para todas as configurações energéticas consideradas, a reação é dita *forward* ($\chi = 0^\circ$), para frente, ou do tipo *backward* ($\chi = 180^\circ$), para trás. Esta característica está em acordo com a colinearidade da nova SEP $\text{H}+\text{Li}_2$, ou seja, a barreira de potencial é mínima quando o H chega de forma colinear (paralela ao diátomo Li_2)(veja a figura 2.4 MEP da SEP na seção 2.3). Notamos o mesmo comportamento para as distribuições angulares da reação $\text{T}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiT}+\text{Li}$ como mostrado nas figuras 4.4 e 4.5. As distribuições angulares, tanto para o sistema $\text{D}+\text{Li}_2$ como para o sistema $\text{T}+\text{Li}_2$, apresentam a mesma

tendência (forward e backward) quando o reagente Li_2 encontra-se em outros estados vibracionais maiores e menores que $v = 4$.

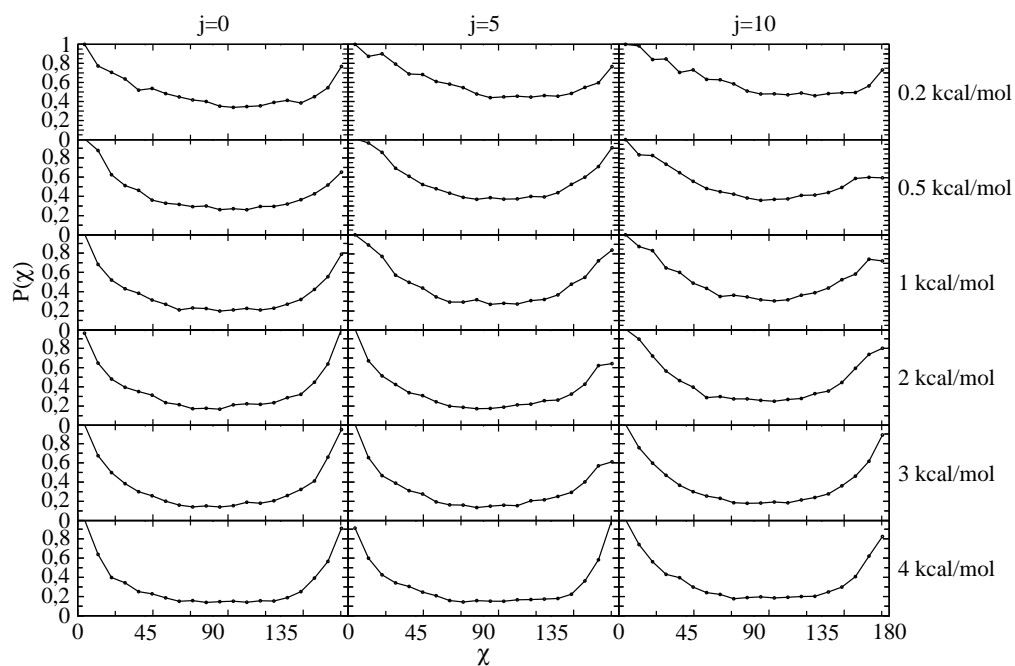


Figura 4.2: Distribuição angular normalizada considerando os reagentes Deutério com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4$, $j = 0; 5; 10$.

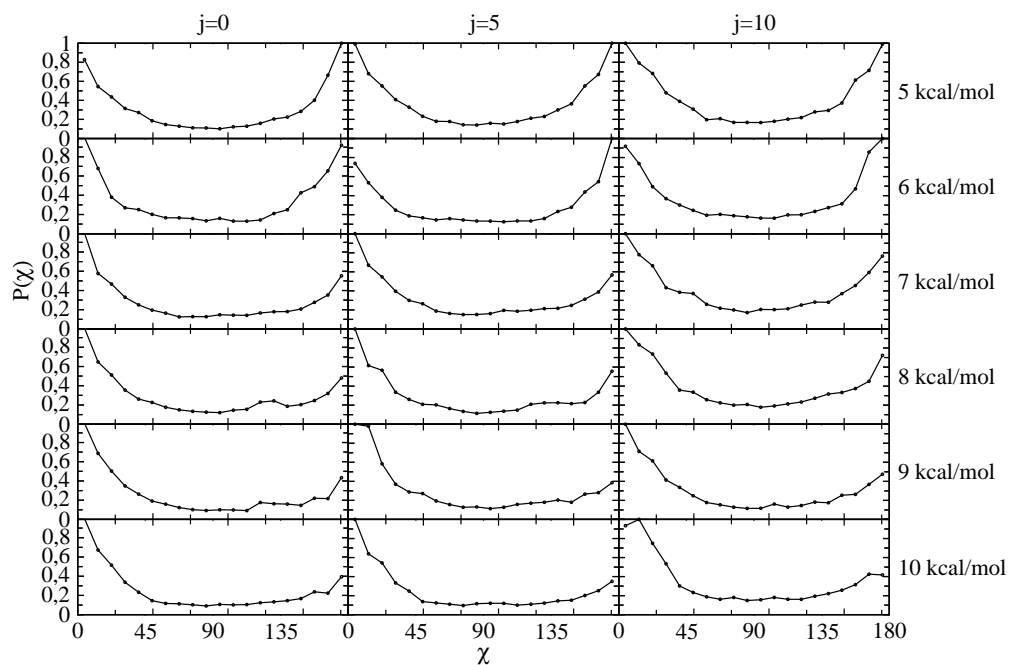


Figura 4.3: Distribuição angular normalizada considerando os reagentes Deutério com energias de translação 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 e 10.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibacionais $v = 4$, $j = 0; 5; 10$.

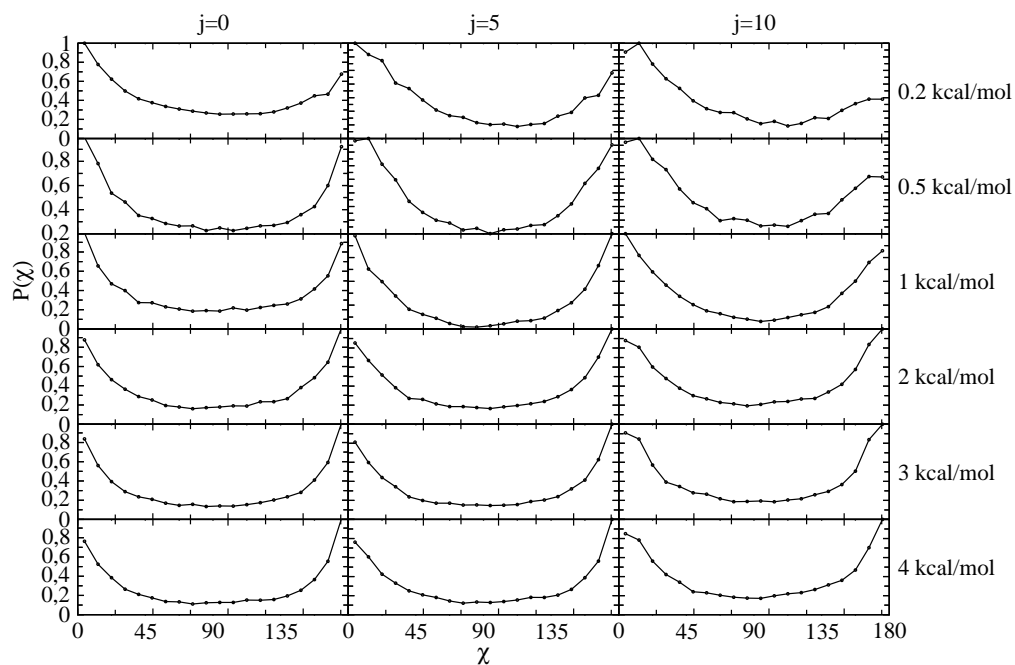


Figura 4.4: Distribuição angular normalizada considerando os reagentes Trítio com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $\nu = 3$, $j = 0; 5; 10$.

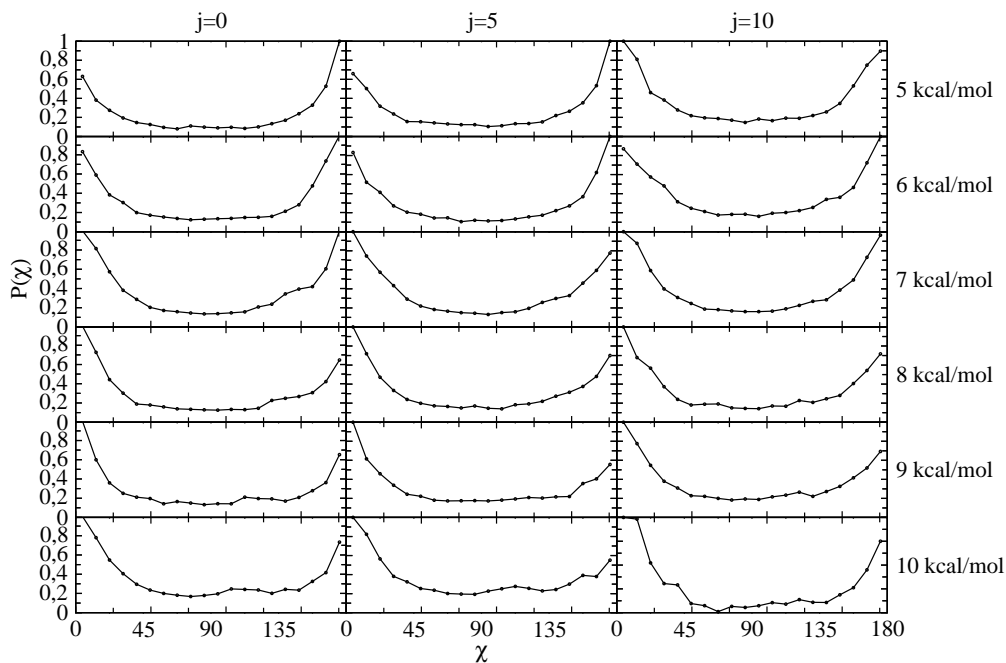


Figura 4.5: Distribuição angular normalizada considerando os reagentes Trítio com energias de translação 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 e 10.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3$, $j = 0; 5; 10$.

Notamos que as distribuições angulares para a reação $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ não mudam quando o hidrogênio é substituído pelos seus isótopos D e T.

4.2 Distribuição Rotacional do Produto

As figuras 4.6 e 4.7 mostram a probabilidade (normalizada) reativa em função dos números quânticos rotacionais do produto (distribuição rotacional dos produtos) para a reação $\text{D} + \text{Li}_2$. Na figura 4.6, o reagente Li_2 foi preparado no es-

tado vibracional $v = 4$, nos estados rotacionais $j = 0, 5$ e 10 , e D com as energias translacionais 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 3 4.0 kcal/mol. Na figura 4.7, temos a mesma configuração para os reagentes D+Li₂, porém com energias translacionais variando de 5 a 10 kcal/mol (com passo de 1 kcal/mol).

Analisando as figuras 4.6 notamos que a maior probabilidade de encontrar o diátomo LiD é um estado rotacional excitado entre $j = 10$ e $j = 20$. À medida que a energia de translação do reagente D aumenta, a probabilidade de encontrar o produto em estado rotacionais aumenta, ou seja, a maior parte de energia do reagente é convertida em energia de rotação do produto LiD. Estas características se mantêm na reação $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$.

As figuras 4.8 e 4.9 mostram as distribuições rotacionais do produto para a reação $\text{T} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiT} + \text{Li}$ considerando as condições energéticas do sistema D+Li₂. No presente caso, notamos que, à medida que a energia de translação do T aumenta, a probabilidade de encontrar o produto LiT em estados rotacionais mais excitados aumenta. Nota-se que, neste caso, os estados rotacionais $j = 35$ e 40 começam a ser populados.

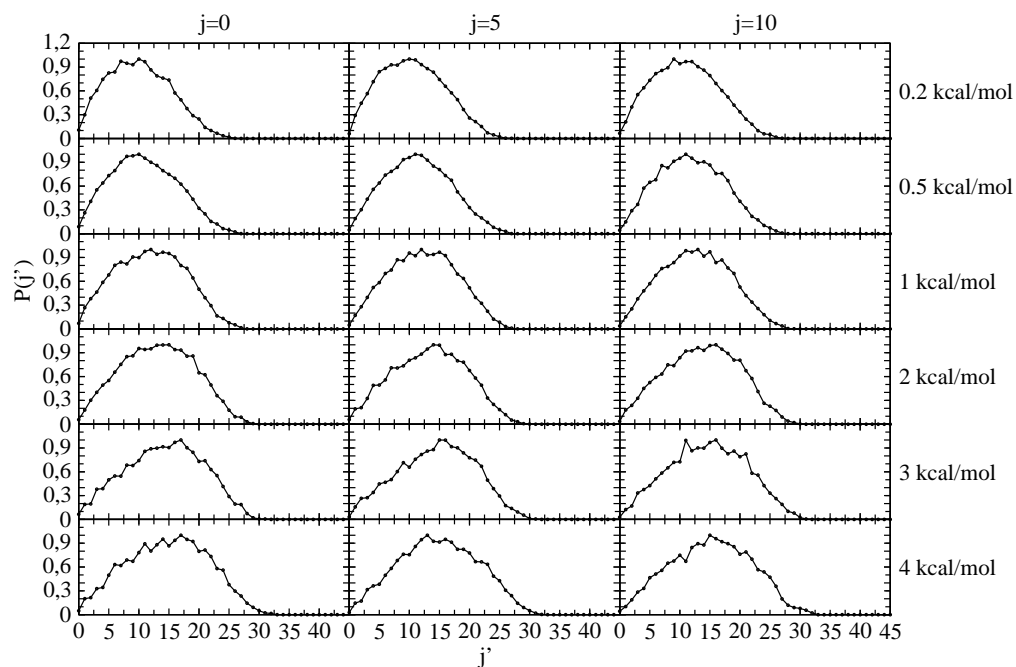


Figura 4.6: Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes Deutério com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4$, $j = 0; 5; 10$.

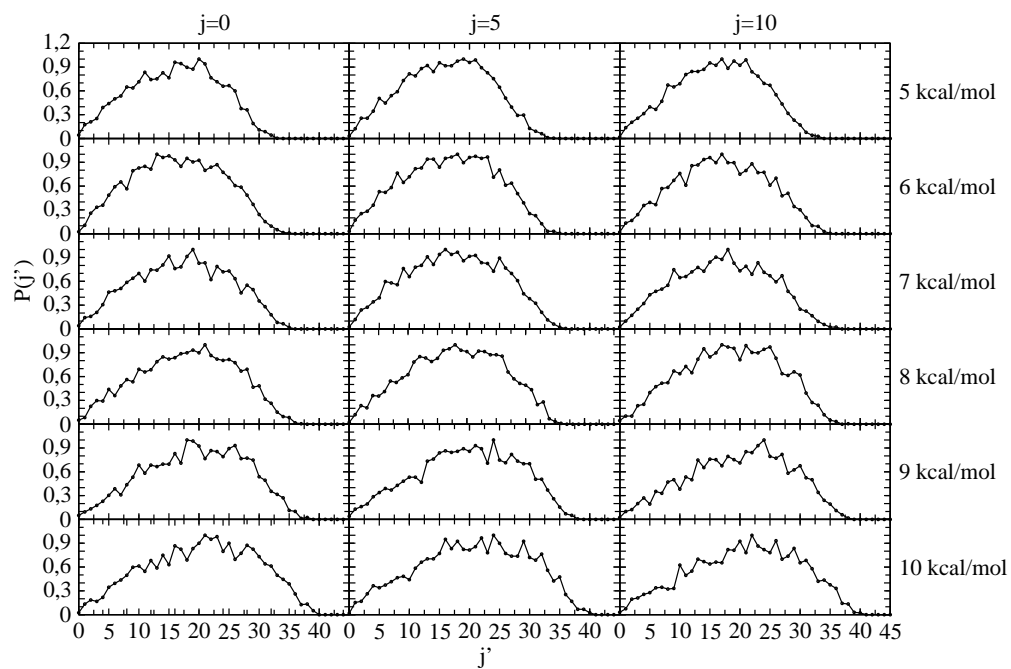


Figura 4.7: Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes Deutério com energias de translação 5.0 a 10.0 kcal/mol com passo 1, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4$, $j = 0; 5; 10$.

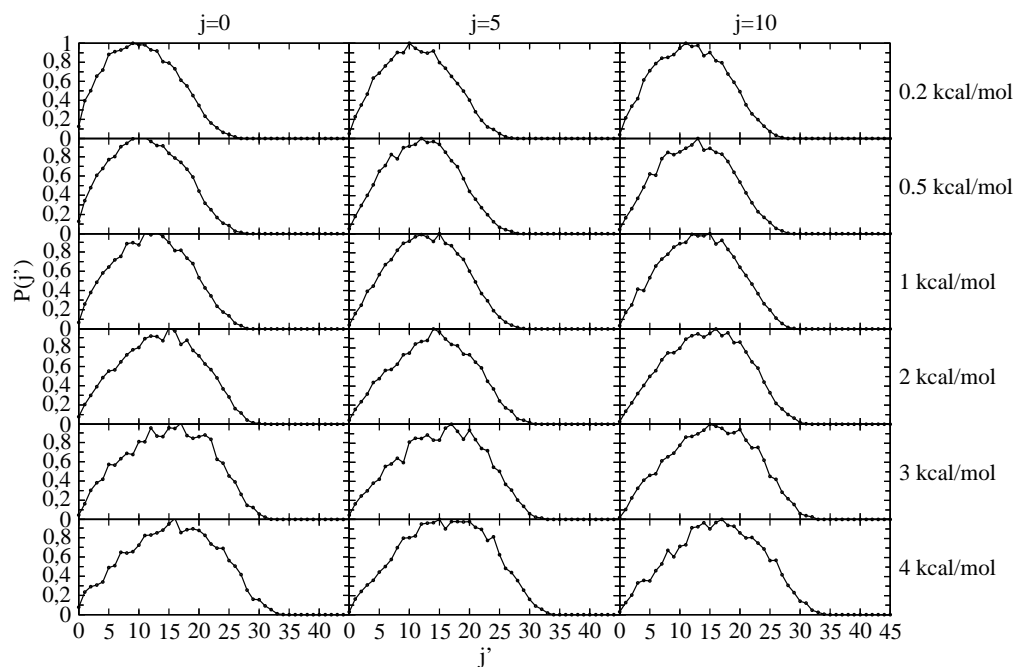


Figura 4.8: Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes Trítio com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3$, $j = 0; 5; 10$.

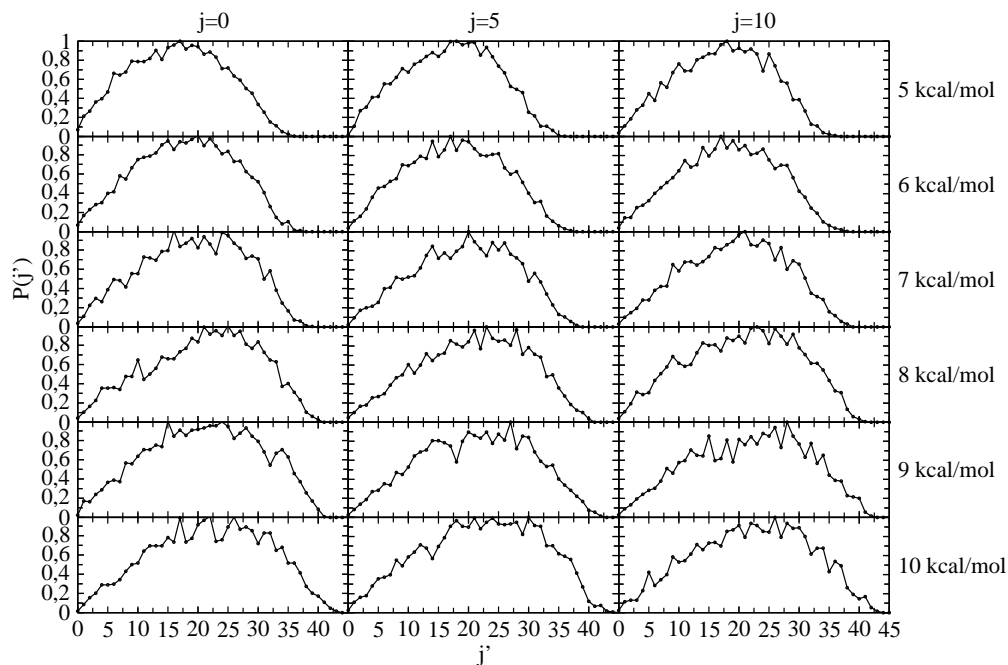


Figura 4.9: Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes Trítio com energias de translação 5.0 a 10.0 kcal/mol com passo 1, e molécula Li_2 nos estados ro-vibacionais $v = 3$, $j = 0; 5; 10$.

4.3 Distribuição Vibracional do Produto

A figura 4.10 apresenta a probabilidade reativa normalizada em função do número quântico vibracional do produto. Estas probabilidades são conhecidas como distribuição vibracional dos produtos. A figura 4.10 mostra a distribuição vibracional dos produtos considerando o reagente Li_2 no estado vibracional $v = 4.0$ nos estados rotacionais $j = 0, 5$ e 10 e o D com energia de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0,

3.0 e 4.0 kcal/mol.

Nota-se, pela figura 4.10, que os estados vibracionais do produto LiD mais populados são os estado vibracionais mais baixos (v' entre 0 e 2). À medida que a energia de translação aumenta (4.11), os estados vibracionais do produto LiD se estendem de $v' = 0$ a $v' = 4$. No caso da reação $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$, os estados vibracionais do produto LiH mais ocupados ficam sempre entre $v' = 0$ e 1.

As distribuições vibracionais do produto $\text{T} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiT} + \text{Li}$, para as mesmas condições energéticas apresentadas para a reação $\text{D} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiD} + \text{Li}$, estão apresentadas nas figuras 4.12 e 4.13. O comportamento apresentado pelas distribuições vibracionais do produto LiT são muito semelhantes aos apresentados para o sistema $\text{D} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiD} + \text{Li}$. Concluimos que a alteração não afeta a distribuição do produto que se forma.

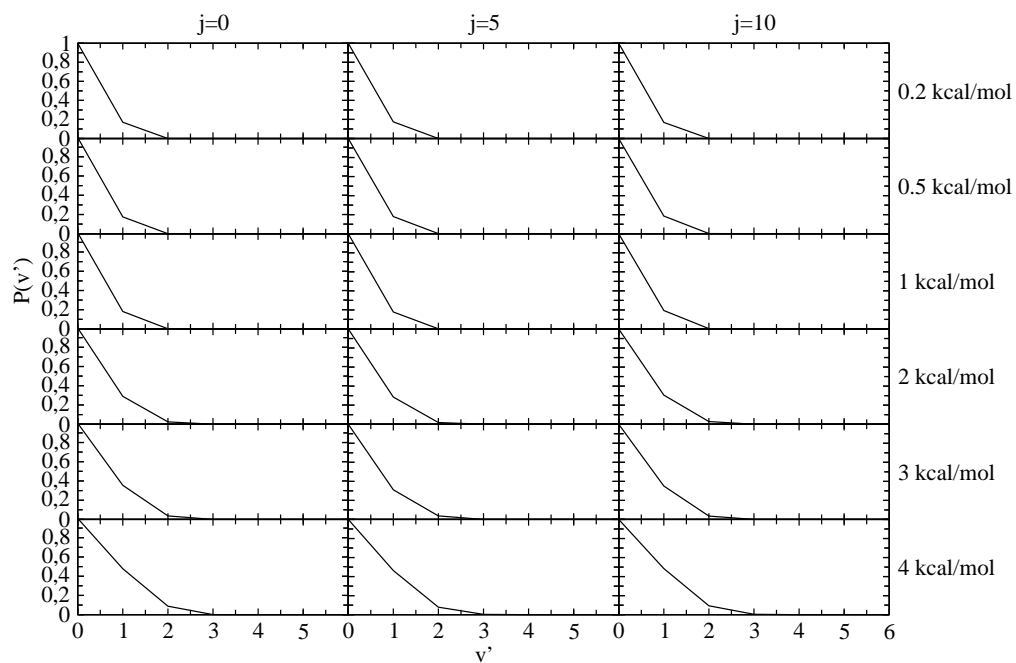


Figura 4.10: Distribuição vibracional do produto LiD considerando os reagentes Deutério com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibacionais $v = 4$, $j = 0; 5; 10$.

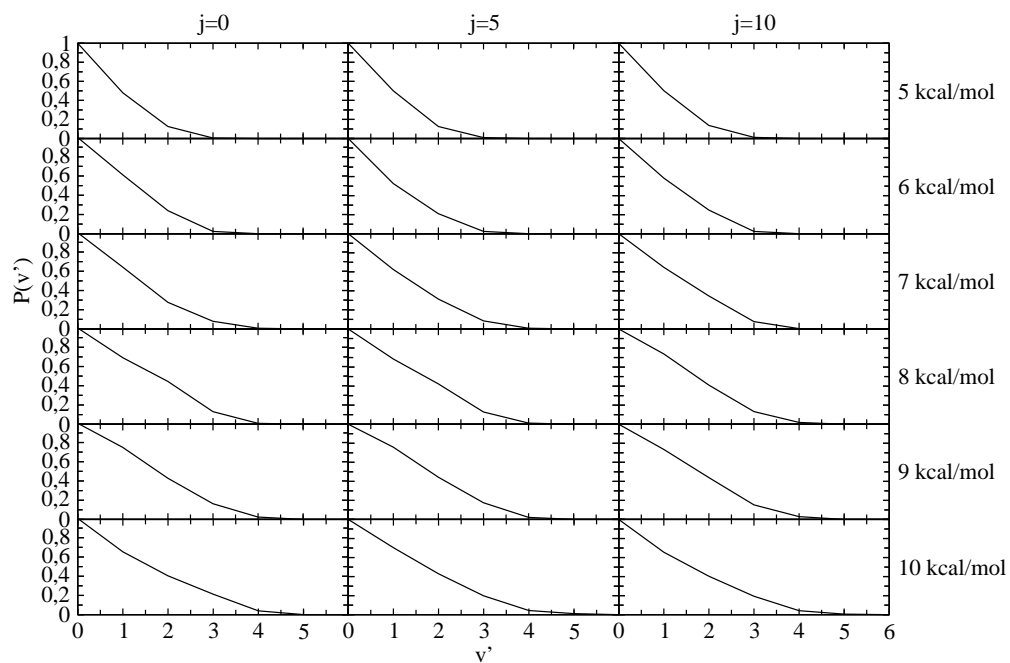


Figura 4.11: Distribuição vibracional do produto LiD considerando os reagentes Deutério com energias de translação 5.0 a 10.0 kcal/mol ao passo 1, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4, j = 0; 5; 10$.

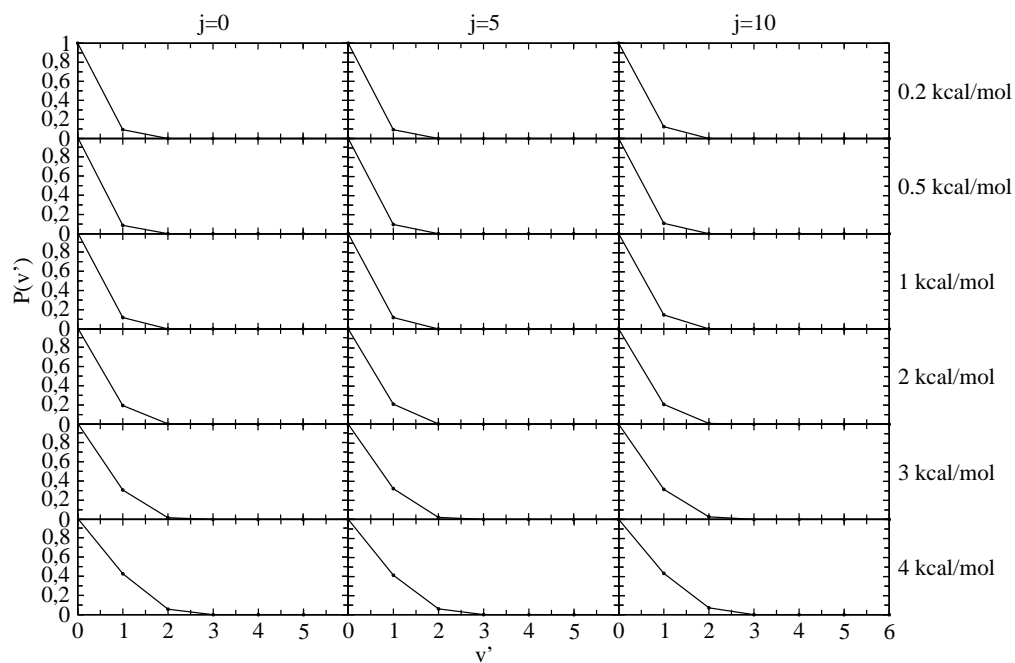


Figura 4.12: Distribuição vibracional do produto LiT considerando os reagentes Trítio com energias de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3$, $j = 0; 5; 10$.

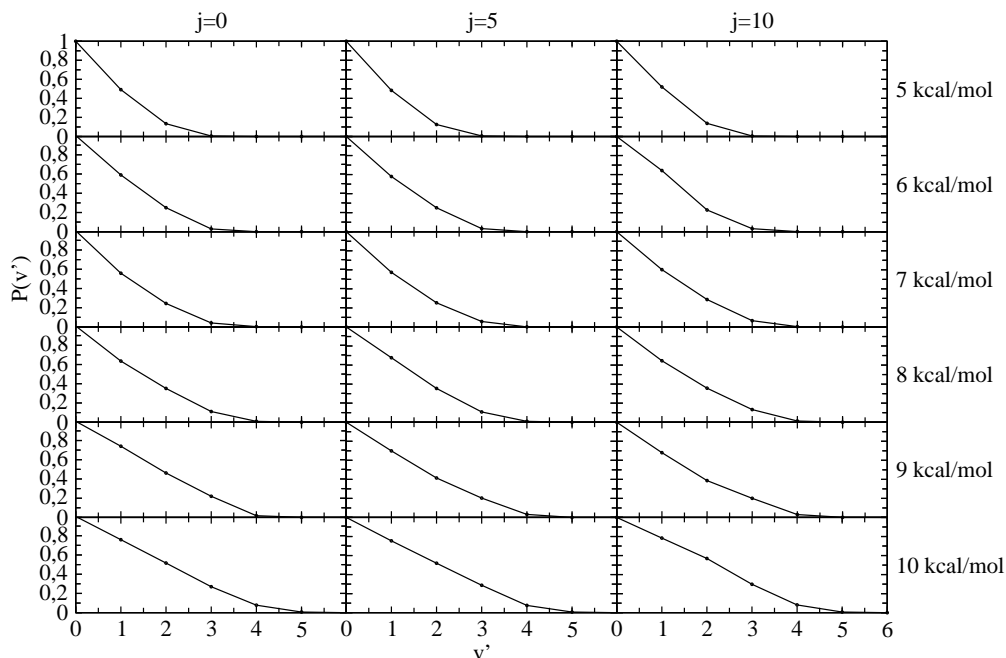


Figura 4.13: Distribuição vibracional do produto LiD considerando os reagentes Trítio com energias de translação 5.0 a 10.0 kcal/mol ao passo 1, e molécula Li_2 nos estados ro-vibacionais $v = 3$, $j = 0$; 5; 10.

4.4 Distribuição Translacional do Produto

A figura 4.14 apresenta a probabilidade reativa normalizada em função da energia de translação do produto (distribuição translacional do produto) para a reação $\text{D} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiD} + \text{Li}$. No caso da figura 4.14, o reagente Li_2 foi preparado no estado vibracional $v = 4$, nos estados rotacionais $j = 0$, 5 e 10 e o deutério D com energia de translação 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0 kcal/mol.

Nota-se, da figura 4.14, que Li do produto LiD+Li aparece com energias translacionais entre 1.0 kcal/mol e 10.0 kcal/mol. À medida que o reagente D é preparado em estados translacionais mais altos, parte desta energia é transferida para o produto Li, ou seja, o Li depois da colisão reativa pode aparecer com uma energia translacional entre 3.0 kcal/mol e 15.0 kcal/mol (ver figura 4.15). Quando o deutério é substituído pelo trítio (reação LiT+Li), aparece um pico em torno de 4.0 kcal/mol (figura 4.16) na distribuição translacional do produto. No caso em que o produto Li da reação LiT+Li é preparado com as energias de translação variando de 5.0 a 10.0 kcal/mol (figura 4.17), o comportamento da distribuição translacional é semelhante ao descrito na figura 4.14 para a reação $D+Li_2 \rightarrow LiD+Li$.

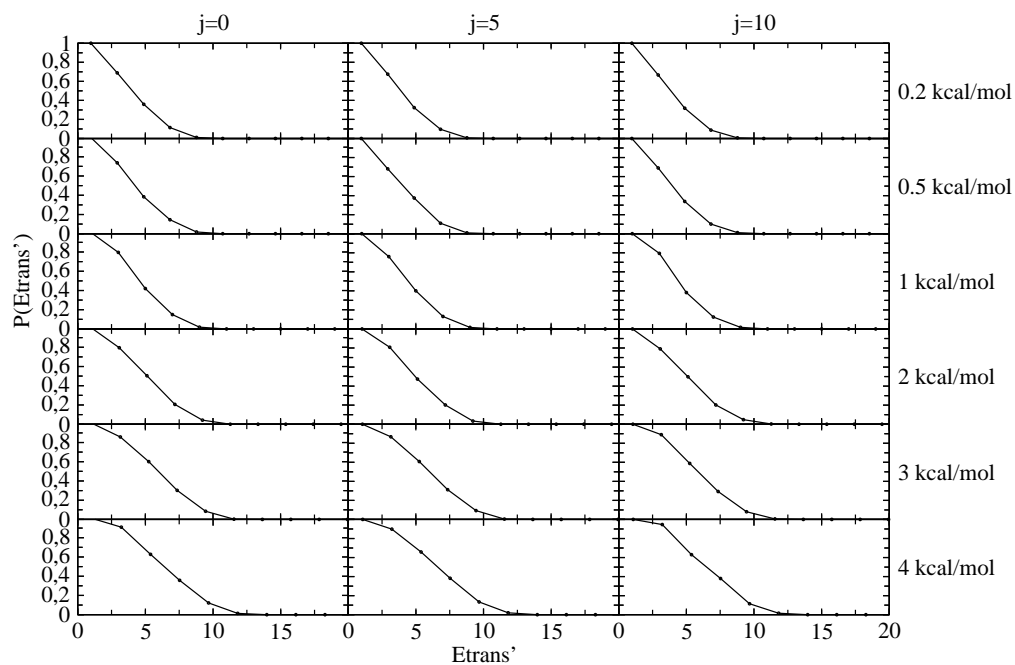


Figura 4.14: Distribuição translacional do produto LiD considerando os reagentes Deutério com energias de translação 0,2; 0,5; 1; 2; 3 e 4 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 4$, $j = 0; 5; 10$.

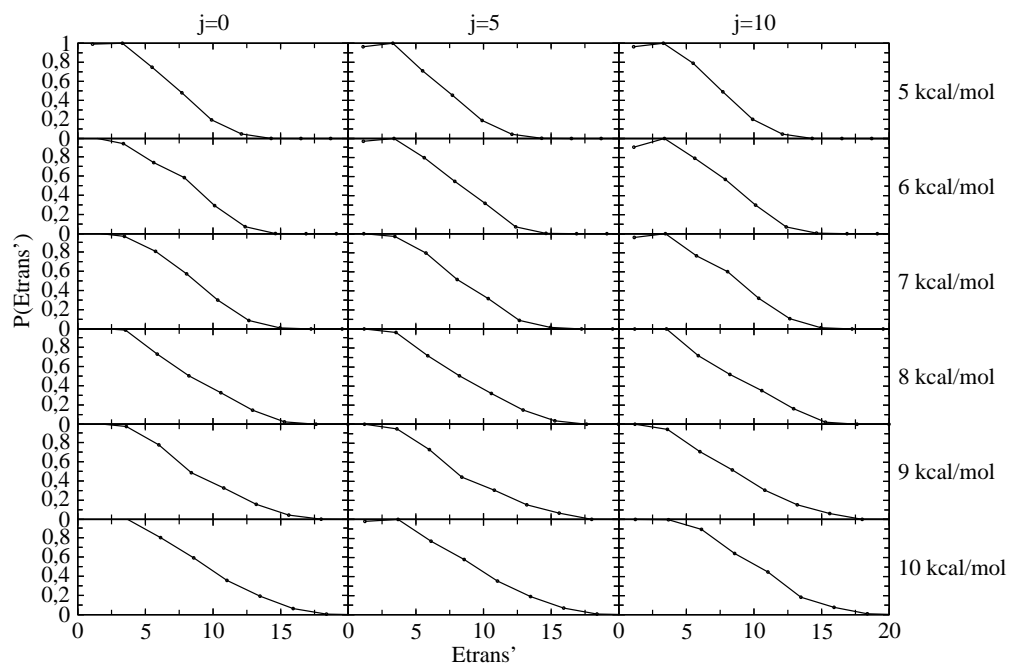


Figura 4.15: Distribuição translacional do produto LiD considerando os reagentes Deutério com energias de translação 5 a 10 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $\nu = 4$, $j = 0; 5; 10$.

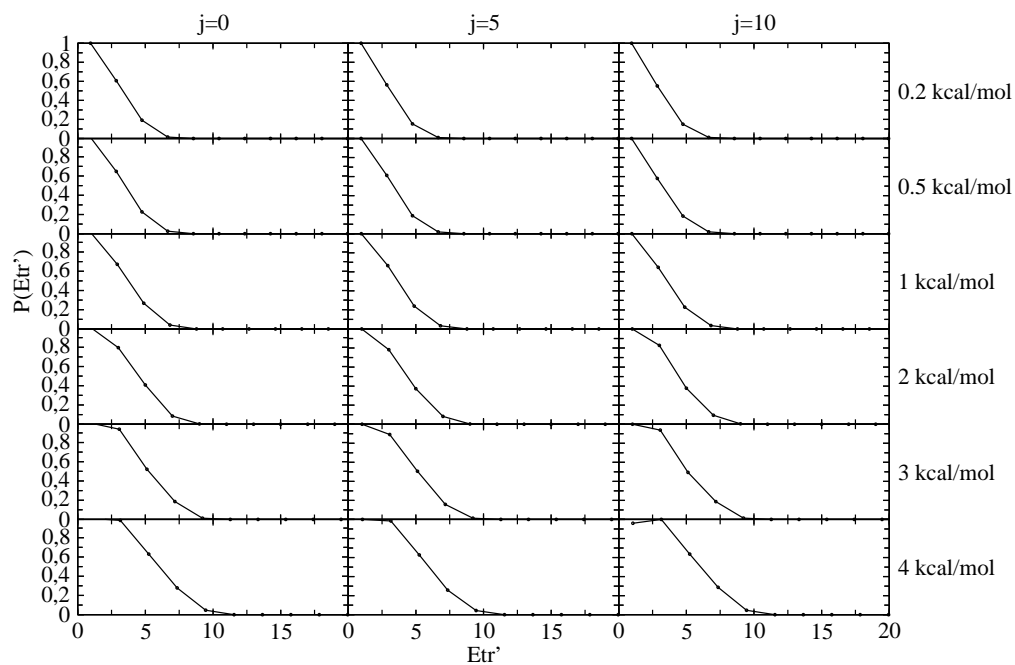


Figura 4.16: Distribuição translacional do produto LiD considerando os reagentes Trítio com energias de translação 0,2; 0,5; 1; 2; 3 e 4 kcal/mol, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3$, $j = 0; 5; 10$.

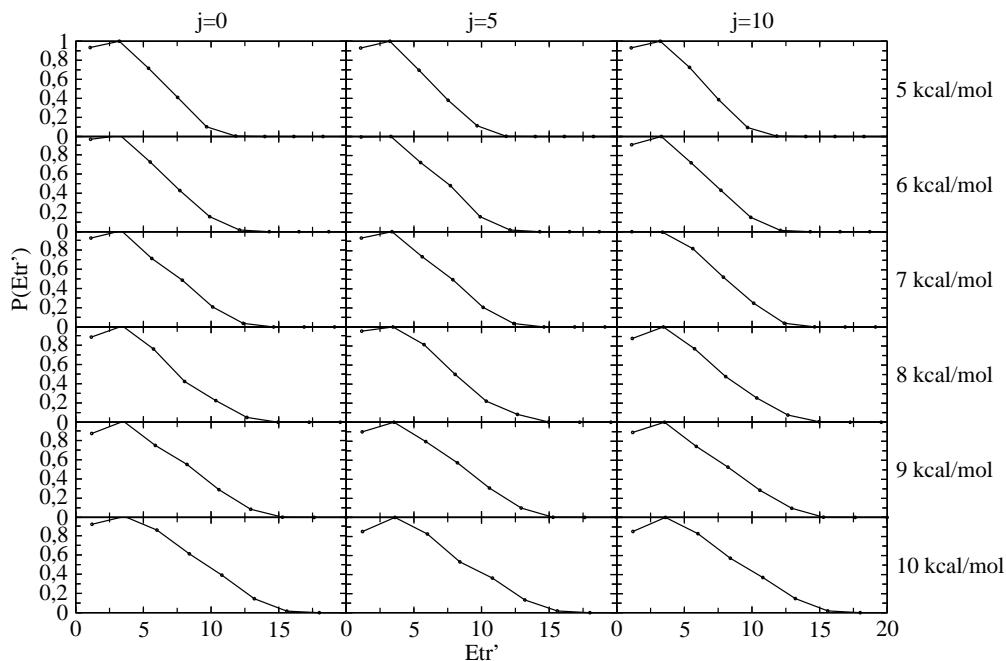


Figura 4.17: Distribuição translacional do produto LiD considerando os reagentes Trítio com energias de translação 5 a 10 kcal/mol ao passo 1, e molécula Li_2 nos estados ro-vibracionais $v = 3$, $j = 0; 5; 10$.

4.5 Seção de Choque Reativa

As seções de choque reativas das reações $\text{D} + \text{Li}_2$ e $\text{T} + \text{Li}_2$ calculadas considerando a molécula reagente Li_2 nos estados vibracionais fixo $v = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 e variando, para cada estado v , os estados rotacionais em $j = 0, 5, 10, 15, 20$ e 25 são mostradas nas figuras 4.18 e 4.19, respectivamente.

Analisando a figura 4.18, notamos que a seção de choque reativa pratica-

mente não depende da excitação rotacional do reagente Li_2 . No entanto, a taxa aumenta à medida que o reagente Li_2 é excitado vibracionalmente. O mesmo comportamento é encontrado para a reação $\text{T}+\text{Li}_2$ (veja figura 4.19). Comparando as taxas destas duas reações, nota-se que a seção de choque reativa do sistema $\text{T}+\text{Li}_2$ é mais reativa que os sistemas $\text{H}+\text{Li}_2$ e $\text{D}+\text{Li}_2$.

As figura 4.20 e 4.21 mostram a seção de choque reativa das reações $\text{D}+\text{Li}_2$ e $\text{T}+\text{Li}_2$, respectivamente, considerando o reagente Li_2 nos estados rotacionais fixos $j = 0, 5, 10, 15, 20$ e 25 e variando, para cada estado j , os estados vibracionais $v = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 . Analisando a figura 4.20 nota-se que para cada j , a seção de choque reativa aumenta em função da excitação vibracional do Li_2 (variando de $19,68 \text{ \AA}^2$ a $37,64 \text{ \AA}^2$). No entanto, a excitação rotacional, praticamente não altera os valores da seção de choque. O mesmo comportamento da seção de choque é obtido para a reação $\text{T}+\text{Li}_2$ (figura 4.21), porém com um intervalo que variou de $27,71 \text{ \AA}^2$ a $41,42 \text{ \AA}^2$. No caso da reação $\text{H}+\text{Li}_2$ este intervalo foi de $10,99 \text{ \AA}^2$ a $29,45 \text{ \AA}^2$. Estes resultados mostram que a reação $\text{T}+\text{Li}_2$ apresenta-se mais reativa que as reações $\text{D}+\text{Li}_2$ e $\text{H}+\text{Li}_2$. Podemos concluir também que estas reações dependem, mesmo que de forma modesta, da excitação vibracional do reagente Li_2 .

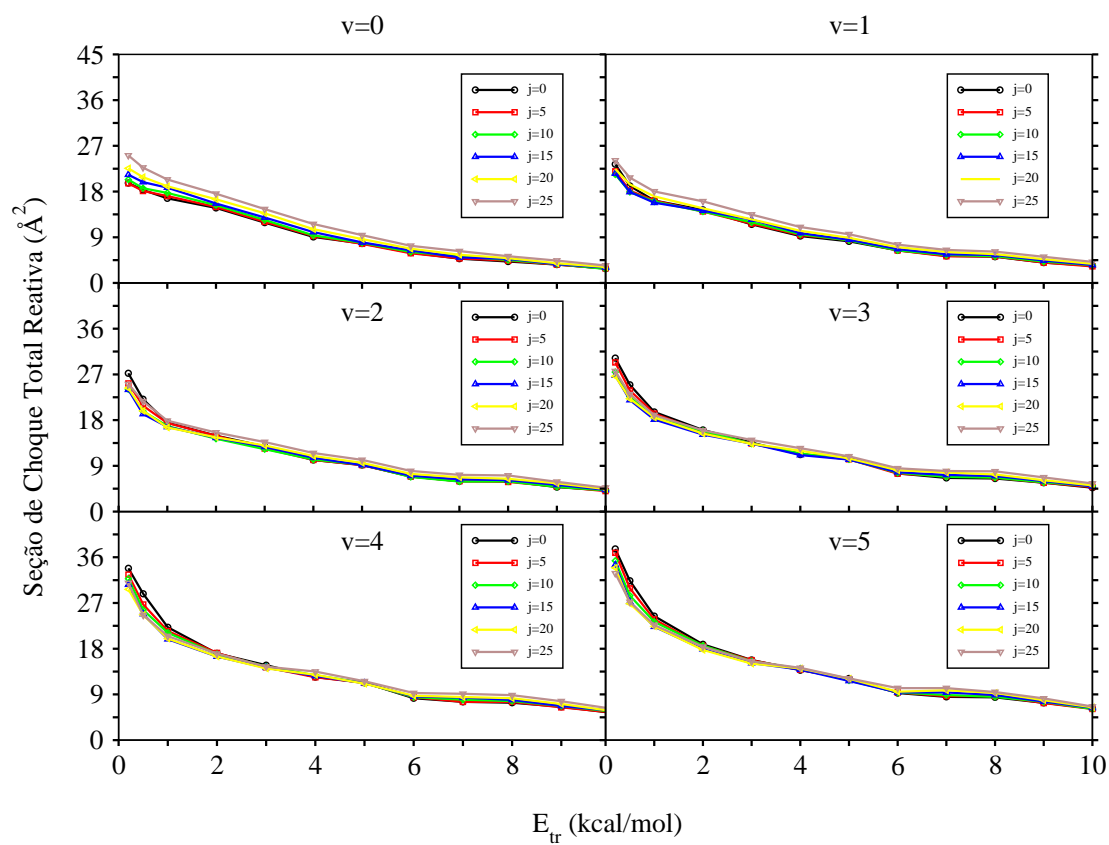


Figura 4.18: Seção de Choque reativa da reação $D+Li_2$ em função da energia de translação do reagente deutério em relação ao diátomo Li_2 (v fixo).

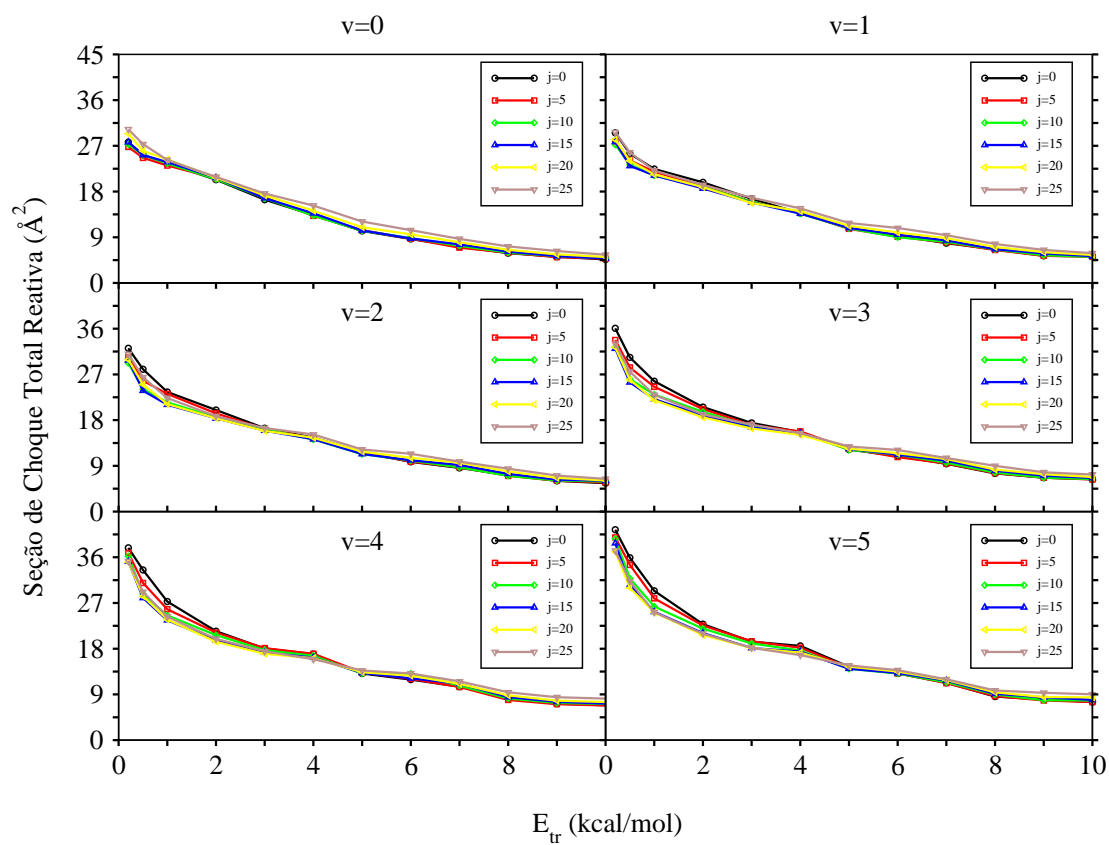


Figura 4.19: Seção de Choque relativa da reação $T + \text{Li}_2$ em função da energia de translação do reagente trítio em relação ao diátomo Li_2 (v fixo).

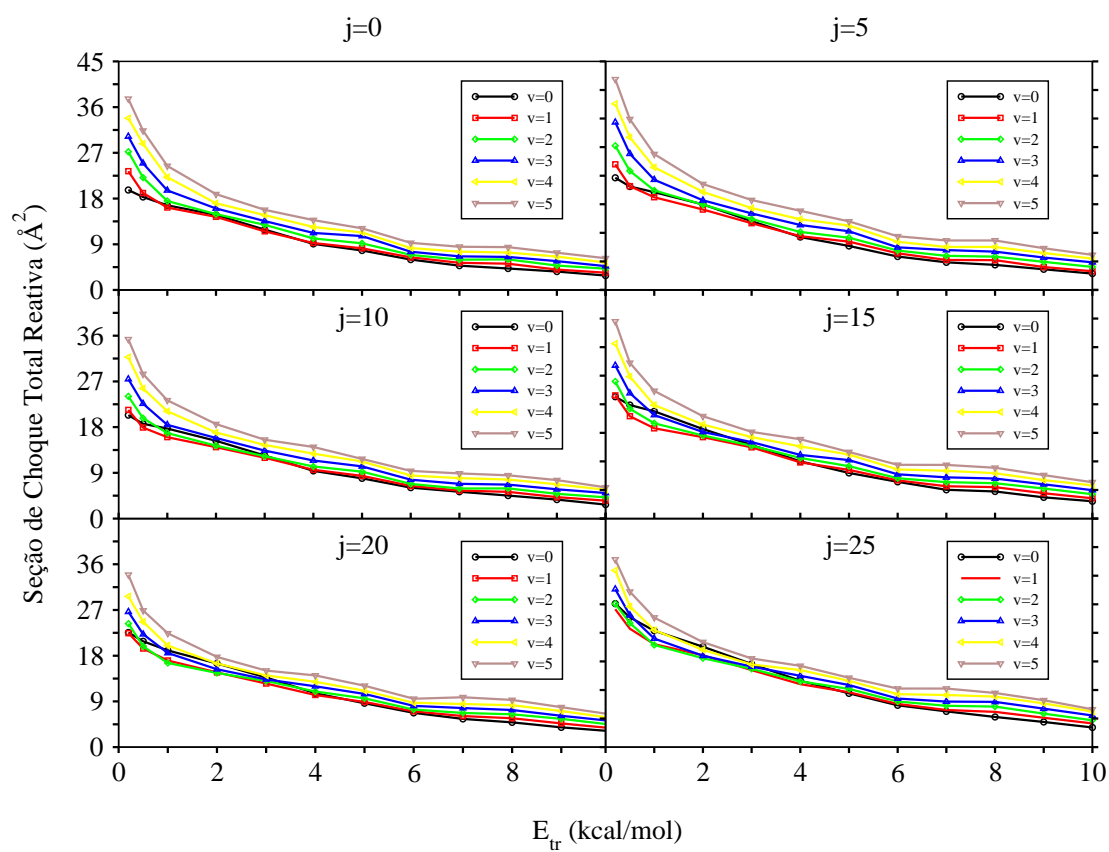


Figura 4.20: Seção de Choço reativa da reação $D+Li_2$ em função da energia de translação do reagente deutério em relação ao diátomo Li_2 (j fixo).

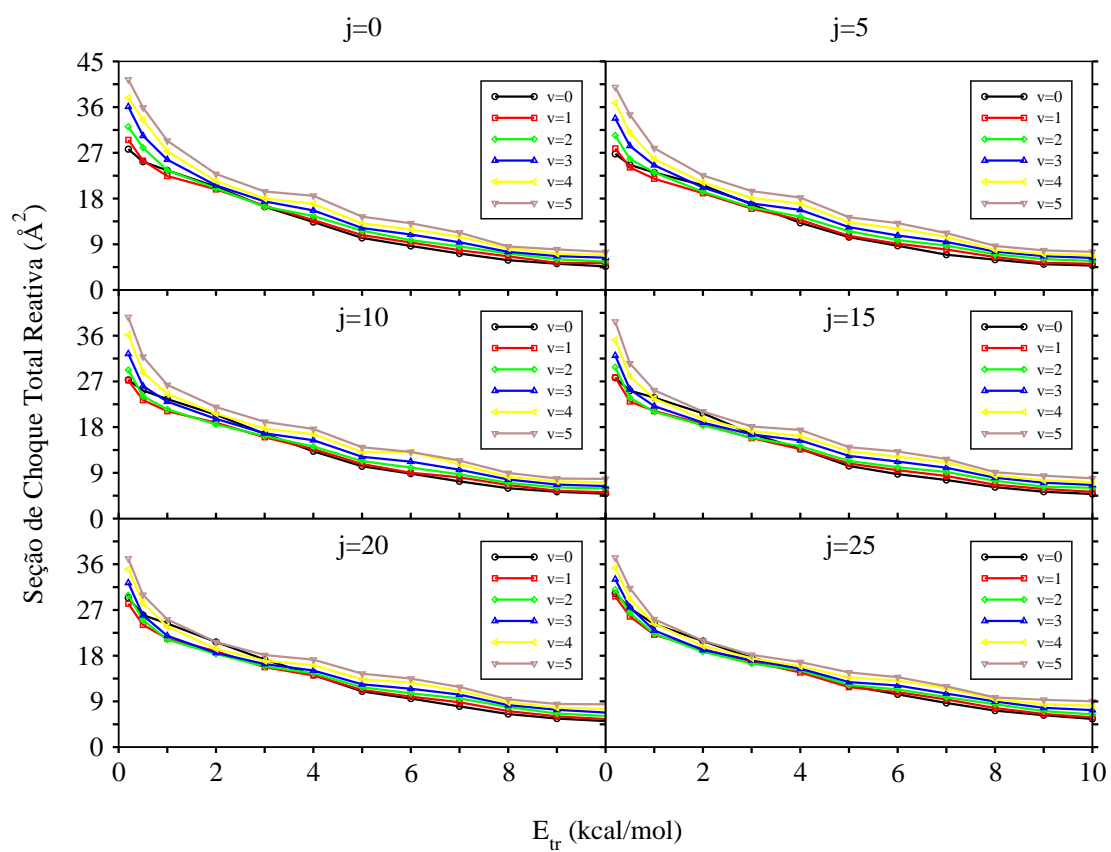


Figura 4.21: Seção de Choque relativa da reação $T + \text{Li}_2$ em função da energia de translação do reagente trítio em relação ao diátomo Li_2 (j fixo).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Apresentamos neste trabalho um estudo dos efeitos isotópicos na promoção da reação $\text{H}+\text{Li}_2$, utilizando uma nova superfície de energia potencial e o método Quase Clássico das Trajetórias. As reações isotópicas estudadas foram $\text{D}+\text{Li}_2$ e $\text{T}+\text{Li}_2$. Determinamos as propriedades dinâmicas, como seção de choque reativa, distribuições angulares, rotacionais, vibracionais e translacionais do produto. Para este estudo, preparamos a molécula reagente Li_2 em vários estados ro-vibracionais e D e T com várias energias de translação.

Podemos concluir que as excitações rotacionais do reagente Li_2 não têm contribuição significativa para a promoção da reatividade dos sistemas $\text{D}+\text{Li}_2$ e $\text{T}+\text{Li}_2$.

Verificou-se ainda que os estados vibracionais mais prováveis de se encontrar os produtos LiD e LiT são os estados $v' = 0$ e com menor probabilidades os estados $v' = 1, 2$ e 3 . No caso das distribuições rotacionais, notou-se que os produtos LiD e LiT aparecem nos estados rotacionais mais excitados, com j' variando de 15 a 30.

Por fim, a partir da distribuição translacional dos produtos, notamos que os produtos $\text{Li}+\text{LiD}$ e $\text{Li}+\text{LiT}$ têm uma maior probabilidade de aparecerem com energias translacionais baixas. Este fato indica que a maior parte da energia em que

o reagente é preparado é repassado ao produto na forma de energia rotacional.

Como perspectivas para futuros estudos, ainda relacionado à efeitos isotópicos pretendemos estudar a reação $\text{Mu} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiMu} + \text{Li}$, onde Mu é o isótopo do Hidrogênio, chamado Muônio, com massa nove vezes menor que a do Hidrogênio. Pretendemos também fazer um estudo quântico, via solução da equação de Schrödinger nuclear, para as reações $\text{D} + \text{Li}_2$, $\text{T} + \text{Li}_2$ e $\text{Mu} + \text{Li}_2$ para verificar os efeitos isotópicos nas propriedades quânticas destas reações.

Referências Bibliográficas

- [1] (a) F. London, *Z. Elektrochem.* 35, 532 (1929); (b) M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [2] (a) T. N. Kitsopoulos, M. A. Buntine, D. P. Baldwin, R. N. Zare, and D. W. Chandler, *Science* 260, 1605-1610 (1993); (b) A. Weaver and D. M. Neumark, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 91, 5 (1991); (c) S. E. Bradforth, D. W. Arnold, D. M. Neumark and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* 99, 6345-6359 (1993).
- [3] J. M. Launay and S. B. Padkjaer, *Chem. Phys. Lett.* 181, 95 (1991).
- [4] S. K. Kim, S. C. Jeoung, *Chemistry Physics* 95 (1991) 3854.
- [5] C. P. Shukla, N. Sathyamurthy, I. P. Khuller, *Journal of Chemistry Physics* 87 (1987) 3251.
- [6] Y. Guosen, X. Hui, D. Xie, *Science China* 40 (4) (1997) 342.
- [7] C. H. Wu, H. R. Ihle, *Journal of Chemistry Physics*, 66 (1977) 4356.
- [8] B. Vezin, Ph. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, M. Broyer, *Chemistry Physics Letters*, 202 (1993) 209.
- [9] R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, A. R. Allouche, M. Aubert-Frecon, M. Broyer, *Chemistry Physics Letters*, 261 (1996) 670.

-
- [10] S. K. Kim, D. R. Herschbach, *Faraday Discuss, Chemistry Society*, 84 (1987) 159.
- [11] P. Siegbahn, H. F. Schaefer III, *Journal of Chemistry Physics*, 62 (1975) 3488.
- [12] A. M. Maniero, P. H. Acioli, G. M. e Silva, R. Gargano, *Chemistry Physics Letters*, 490 (2010) 123-126.
- [13] L. A. M. Quintales, A.J. C. Varandas, J. M. Alvarino, *Journal of Physical Chemistry*, 92 (15) (1988) 4552-4555.
- [14] A. A. Radzig, B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*, (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [15] M. Rérat, B. Bussery, M. Frécon, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 182 (1997) 260-270.
- [16] R. Gargano, S. Crocchianti, A. Laganà, G. A. Parker, *Journal of Chemical Physics* 108, 6266 (1998).
- [17] M. P. Miranda and R. Gargano. *Chem. Phys. Lett.*, 309, 3-4, 257-264 (1999).
- [18] Ochoa de Aspuru Berriozábal, Guillermo, *Tese de Doutorado, Universidade do País Basco* (1996).
- [19] E. Garcia and A. Laganà, *Mol. Phys.* 56, 621 (1985).
- [20] S. Chapman, D. L. Bunker, A. Gelb, *Quantum Chemistry Program Exchange* 11, 273 (1975).
- [21] A. Kuppermann, G. C. Schatz and M. Baer, *J. Chem. Phys.* 65, 4596 (1976).
- [22] L. Lapidus and J. H. Seinfeld, *Numerical Solutions of Ordinary Differential Equations*, Academic Press (1979).

- [23] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling, Numerical Recipes, Cambridge University Press (1992).
- [24] D.M.Hirst, A Computational Approach to Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1990).
- [25] (a) M. B. Faist, J. T. Muckerman and F. E. Schubert, J.Chem.Phys., 69, 4087 (1978); (b) J. T. Muckerman and M. B. Faist, J. Phys. Chem., 83, 79 (1979).