

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutorado

**VALIDAÇÃO DE NOVAS FERRAMENTAS
UTILIZADAS EM AJUSTES DE SUPERFÍCIES
DE ENERGIA POTENCIAL**

LUCAS RESENDE SALVIANO

Orientador:

PROF. DR. RICARDO GARGANO

Brasília, 14 de agosto de 2009.

Aos meus pais, Paulo (*in memoriam*)
e Vicentina, por todo o amor que eu
sempre recebi.

Agradecimentos

Ao Prof. Ricardo Gargano, pelo apoio e competência na orientação dessa tese de doutorado, e principalmente pela grande amizade durante esses quatro anos de convivência.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação.

À minha família, pelo incentivo.

Aos bons e velhos ou novos amigos que fiz ao longo de todos esses anos no curso de física, pelo meu crescimento intelectual e humorístico.

À minha melhor amiga e, muito em breve, esposa, Gabi, por todo amor e carinho, capazes de suavizar até mesmo os dias mais difíceis que enfrentei nessa importante fase da minha vida.

Aos funcionários do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo, pelo apoio computacional necessário ao desenvolvimento desse trabalho.

Resumo

Neste trabalho, apresentamos um estudo sobre a qualidade de duas novas superfícies de energia potencial (SEPs) ajustadas para o sistema $Na + HF$. A primeira – denominada SEP GAOT – foi ajustada utilizando-se o método GAOT, enquanto a segunda – SEP qBO – foi ajustada utilizando-se a forma analítica qBO. O objetivo desse estudo é verificar a eficácia do método de ajuste GAOT e da forma analítica qBO na construção de SEPs de sistemas reativos do tipo $A + BC$. Para isso, foram calculadas as probabilidades de reação do referido sistema utilizando-se as SEPs GAOT e qBO. Também foram determinadas as taxas de reação do sistema utilizando-se a SEP qBO. O sistema $Na + HF$ foi escolhido por ter sido amplamente investigado e, conseqüentemente, apresentar resultados bem consolidados na literatura. Os resultados aqui obtidos foram comparados com os encontrados na literatura. As probabilidades de reação obtidas para as SEPs GAOT e qBO estão em ótimo acordo com as encontradas na literatura – SEPs GSA e BO5. As taxas de reação calculadas utilizando-se a SEP qBO concordam, para altas temperaturas, com as encontradas na literatura – SEPs GAOT, GSA e BO5. Tais resultados sugerem que o método GAOT e a forma analítica qBO podem ser utilizados como importantes ferramentas de ajuste de SEPs de sistemas colisionais reativos do tipo $A + BC$.

Abstract

In this work, we present a study about the quality of two new potential energy surfaces (PES) fitted to the $Na+HF$ system. The first PES – named GAOT PES – was fitted using the GAOT method, while the second one was fitted using the qBO analytical form. The objective of this work is to verify the effectiveness of the GAOT method and the qBO analytical form in fitting $A+BC$ reactive system PES. To do this, we calculated the reactive probabilities (RP) using the GAOT PES and the qBO PES. The thermal rate constants (TRC) of the $Na+HF$ system were also determined using the qBO PES. The $Na+HF$ system was chosen because it has been widely investigated and, consequently, it presents consolidated results in the literature. The results were compared with those found in the literature. The qBO and GAOT RP are in excellent agreement with the RP found in the literature – GSA and BO5 RP. The qBO TRC agree with those found in the literature – GAOT, GSA and BO5 TRC – for high temperatures. These results suggest that the GAOT method and the qBO analytical form can be used as important tools of adjustment of $A+BC$ reactive system PES.

Sumário

1	Introdução	12
2	O Problema Molecular	15
2.1	A Aproximação de Born-Oppenheimer	16
2.2	A Equação de Schrödinger Eletrônica	18
2.2.1	A Aproximação de Hartree-Fock	21
2.2.2	A Superfície de Energia Potencial	24
2.2.3	Formas analíticas de uma SEP	26
2.3	Sistemas de Coordenadas	31
2.3.1	Coordenadas de Jacobi	31
2.3.2	Coordenadas Hiperesféricas	40
2.3.2.1	Parametrização Assimétrica ou de Fock e Delves . . .	42
2.3.2.2	Parametrização Simétrica ou de Smith	47
2.3.2.3	Parametrização APH	49
2.4	A Equação de Schrödinger Nuclear	52
3	A Teoria das Estruturas de Transição	56
3.1	Taxa de Reação	59
3.2	Correções de Tunelamento	63
4	Resultados	67

4.1	Probabilidades de Reação	68
4.2	Taxas de Reação	76
4.3	O Sistema F_2 : Resultados Preliminares	83
5	Conclusões e Perspectivas	87
	Referências Bibliográficas	90

Lista de Tabelas

3.1	<i>Funções de partição correspondentes às contribuições translacional, vibracional, rotacional e eletrônica da energia total do sistema.</i>	64
4.1	<i>Comparação entre os dez primeiros valores de $\epsilon_t(\rho_{230})$ (em eV) obtidos para as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO.</i>	70
4.2	<i>Energia potencial (em kcal/mol) em diferentes regiões do caminho de mínima energia obtido para cada uma das SEPs do sistema Na+HF, considerando diversos valores para o ângulo \widehat{NaFH}.</i>	73
4.3	<i>Parâmetros ajustáveis da SEP qBO.</i>	77
4.4	<i>Coefficientes a_{ijk} (kcal/mol) da SEP qBO.</i>	78
4.5	<i>Energia de dissociação (D_e) de reagentes e produtos, energia potencial associada à estrutura de transição, geometria (R_{eq}), frequência vibracional (ω) e correção de energia de ponto zero (ZPE) para reagentes, produtos e estrutura de transição das SEPs GSA, BO5, GAOT e qBO do sistema reativo Na + HF.</i>	79
4.6	<i>Parâmetros ajustáveis da forma de Arrhenius modificada para as taxas de reação do sistema Na + HF considerando as SEPs GSA, BO5, GAOT e qBO: o fator pré-exponencial A ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-n}$), o fator de potência da temperatura n e a energia de ativação E_a (kcal/mol).</i>	82
4.7	<i>Coefficientes a_i (eV) da CEP ajustada para o sistema F_2, com correção relativística.</i>	84

4.8	<i>Energias ro-vibracionais $E_{\nu,j}$ (cm^{-1}) do sistema F_2, com correção relativística, calculadas considerando-se $V(R_{eq}) = 0$.</i>	85
4.9	<i>Resultados preliminares obtidos para o estado eletrônico fundamental do sistema F_2, com correção relativística. Valores apresentados em (cm^{-1}).</i>	86

Lista de Figuras

- 1.1 *Esquema de reação química do tipo $A+BC$. T indica o estado translacional e , ν e j , o estado ro-vibracional das espécies envolvidas na reação.* 13
- 2.1 *Arranjos do sistema reativo $A + BC$: (a) reagentes; (b) estrutura de transição; (c) e (d) possíveis produtos. Há ainda um arranjo no qual os átomos A , B e C encontram-se distantes uns dos outros.* 19
- 2.2 *Configuração do sistema $A + BC$ no cálculo das energias eletrônicas.* 19
- 2.3 *Representação da CEP (linha vermelha) de um sistema molecular diatômico. D_e é a energia de dissociação do sistema e R_{eq} é a distância internuclear associada à configuração de equilíbrio.* 28
- 2.4 *Núcleos do sistema $A + BC$, representados num sistema de coordenadas cartesianas fixo no laboratório.* 31
- 2.5 *Representação das coordenadas de Jacobi: (a) arranjo α : $A + BC$, (b) arranjo β : $AC + B$, e (c) arranjo γ : $AB + C$.* 32
- 2.6 *Representação dos vetores de Jacobi multiplicados pelos fatores de massa: (a) arranjo α , (b) arranjo β e (c) arranjo γ .* 36
- 2.7 *Representação do ângulo de obliquidade. A curvatura do caminho de reação (linha vermelha tracejada) é inversamente proporcional ao valor de $\varphi_{\alpha\beta}$.* 39
- 2.8 *Representação dos vetores de Jacobi no sistema de coordenadas SF .* . 43
- 2.9 *Representação dos vetores de Jacobi no sistema de coordenadas BF .* . 45

3.1	<i>Superfície de energia potencial de um sistema reativo do tipo $A+BC$. As curvas obtidas pela projeção da SEP no plano definido pelos eixos R_{AC} e R_{BC} são denominadas curvas isoenergéticas.</i>	57
3.2	<i>Curvas isoenergéticas de um sistema reativo do tipo $A + BC$. Os pontos de mínima energia são determinados variando-se o valor de ρ para cada valor de α.</i>	58
3.3	<i>Caminho de mínima energia, no caso de uma reação endoérgica. . . .</i>	59
4.1	<i>Curvas adiabáticas do sistema $Na+HF$ obtidas para diferentes SEPs: (a) SEP BO5, (b) SEP GAOT, (c) SEP GSA e (d) SEP qBO.</i>	69
4.2	<i>Caminhos de mínima energia obtidos para as SEPs GSA, BO5, GAOT e qBO ($\theta = 77, 2^\circ$).</i>	71
4.3	<i>Perfil energético do processo colisional reativo $Na + HF$ ao longo da coordenada de reação, considerando o valor máximo de 0,93 eV para a energia total E (SEP BO5).</i>	72
4.4	<i>Probabilidades de reação para o sistema $Na + HF$ utilizando as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO. Esses resultados foram obtidos para cinco diferentes valores da energia total E (0,8800 eV; 0,8925 eV; 0,9050 eV; 0,9175 eV e 0,9300 eV), considerando o reagente HF no estado vibracional fundamental ($\nu = 0$) e em diversos estados rotacionais ($j = 0, 1, 2, 3, \dots, 9$).</i>	74
4.5	<i>Probabilidades de reação para o sistema $Na + HF$ utilizando as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO. Esses resultados foram obtidos para cinco diferentes valores da energia total E (0,8800 eV; 0,8925 eV; 0,9050 eV; 0,9175 eV e 0,9300 eV), considerando o reagente HF no primeiro estado vibracional excitado ($\nu = 1$) e em diversos estados rotacionais ($j = 0, 1, 2, 3, \dots, 9$).</i>	75

4.6	<i>Taxa de reação convencional para o sistema $Na + HF$ utilizando as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO.</i>	81
4.7	<i>Taxa de reação com correção de tunelamento de Wigner para o sistema $Na + HF$ utilizando as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO.</i>	81
4.8	<i>Taxa de reação com correção de tunelamento de Eckart para o sistema $Na + HF$ utilizando as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO.</i>	82

Capítulo 1

Introdução

Um importante ramo da física moderna cujas aplicações estendem-se pelas mais diversas áreas, tais como a química e a biologia, é denominado física atômica e molecular. Dentre algumas de suas grandes contribuições para as referidas áreas, podemos citar: a simulação computacional do enovelamento de proteínas e o estudo teórico de reações químicas. Este último pode ser utilizado no desenvolvimento de novos materiais devido à considerável diminuição dos custos durante a fase experimental de pesquisa, e está diretamente ligado ao desenvolvimento de *softwares* e *hardwares*. Dentre muitas outras aplicações da simulação computacional de reações químicas podemos citar o desenvolvimento de fármacos e o estudo dos efeitos da ação humana na atmosfera terrestre, além da investigação de reações químicas elementares que ocorreram no início da formação do universo.

Por meio de um estudo teórico de reações químicas do tipo apresentado na figura 1.1, podemos obter várias propriedades dinâmicas e cinéticas do sistema considerado. No entanto, para que esse estudo seja realizado de forma acurada, devemos conhecer a superfície de energia potencial (SEP) do sistema – o conceito de SEP surge naturalmente na aproximação de Born-Oppenheimer [1]. A SEP governa o movimento dos núcleos atômicos durante todo o processo colisional reativo e, por isso, é a responsável direta pela dinâmica e pela cinética do processo. Assim, fica

claro a importância de se construir SEPs que descrevam da melhor maneira possível as interações dos átomos envolvidos em uma reação química.

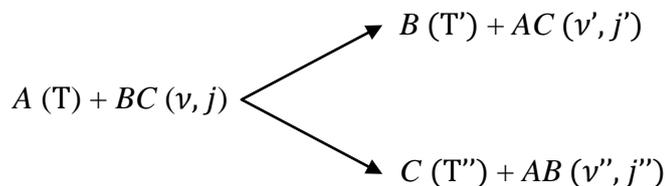


Figura 1.1: Esquema de reação química do tipo $A + BC$. T indica o estado translacional e, ν e j , o estado ro-vibracional das espécies envolvidas na reação.

Entretanto, a construção de uma SEP não é uma tarefa simples de ser executada. Primeiro, porque envolve a determinação das energias eletrônicas associadas a várias configurações nucleares assumidas pelo sistema durante o processo reativo. Além disso, é necessário ajustar a essas energias uma forma analítica que as reproduza da melhor forma possível. Essa etapa envolve a utilização de métodos numéricos de otimização e formas analíticas de SEPs. Na literatura estão descritos diversos métodos de ajuste – Powell [2], GSA (do inglês *Generalized Simulated Annealing*) [3], Redes Neurais [4], Simplex Gradient [5], entre outros – e várias formas analíticas – polinômios em coordenadas Bond Order [6, 7], rBO [8], função de Rydberg Generalizada [9, 10], ROBO (do inglês *ROtating Bond Order*) [11], LAGROBO (do inglês *Largest Angle Generalization of the ROtating Bond Order*) [12], LEPS (das iniciais de London, Eyring, Polanyi e Sato) [13–17], entre outras. No entanto, nem sempre esses métodos de ajuste e formas analíticas são bem sucedidos na construção de uma SEP, fazendo com que novas ferramentas de ajuste sejam bem-vindas.

O objetivo principal deste trabalho é, a partir de um estudo rigoroso das propriedades dinâmicas e cinéticas do sistema $Na + HF$, verificar a eficácia do método de ajuste GAOT (do inglês *Genetic Algorithm Optimization Technique*) [18, 19] e da forma analítica qBO [20, 21] no ajuste de SEPs de sistemas reativos. Esse

estudo foi realizado utilizando-se duas novas SEPs obtidas para o sistema $Na + HF$ (SEP GAOT e SEP qBO).

O presente trabalho está organizado da seguinte maneira:

No capítulo 2 apresentamos o procedimento utilizado na resolução da equação de Schrödinger para um sistema reativo do tipo $A + BC$. Desde a separação do problema em uma parte eletrônica e outra nuclear, por meio da aproximação de Born-Oppenheimer, até o cálculo das probabilidades de reação a partir da matriz S de espalhamento, passando pela escolha do sistema de coordenadas mais adequado ao tratamento do problema.

No capítulo 3 são apresentadas as definições de alguns conceitos básicos a serem utilizados no cálculo das taxas de reação de um sistema reativo do tipo $A + BC$. Também é apresentada uma pequena dedução para a expressão da taxa de reação.

No capítulo 4 são apresentados os cálculos das probabilidades de reação do sistema $Na + HF$ utilizando-se as SEPs GAOT e qBO. Também são determinadas as taxas de reação convencional e com correções de tunelamento de Wigner [22] e de Eckart [23] para esse sistema, utilizando-se a SEP qBO – o cálculo das taxas de reação utilizando a SEP GAOT já foi realizado [24]. Além dos resultados obtidos para o sistema $Na + HF$, são apresentados também alguns resultados preliminares da aplicação do método GAOT no ajuste de uma curva de energia potencial (CEP) às energias *ab initio* do estado eletrônico fundamental do sistema F_2 , com correção relativística.

Finalmente, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões a respeito da utilização do método GAOT e da forma analítica qBO em ajustes de superfícies de energia potencial de sistemas reativos. Algumas perspectivas de trabalhos envolvendo a utilização do método GAOT e da forma analítica qBO na construção de SEPs de sistemas reativos e sistemas ligados também são apresentadas.

Capítulo 2

O Problema Molecular

O primeiro passo na realização do estudo aqui proposto é montar o problema mecânico-quântico referente a um sistema colisional reativo do tipo $A + BC$. A equação de Schrödinger independente do tempo a ser resolvida é:

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

onde $\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$ é a função de onda completa do sistema e E representa a sua energia total. Os conjuntos de coordenadas eletrônicas e nucleares são representados por $\{\vec{r}\}$ e $\{\vec{R}\}$, respectivamente. O hamiltoniano não-relativístico para o nosso sistema de M núcleos e N elétrons é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

ou, em unidades atômicas,

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \\
& + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}.
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Os índices i e j referem-se aos elétrons, enquanto A e B referem-se aos núcleos. As massas dos elétrons são indicadas por m_e , e as massas dos núcleos, por M_A . As distâncias entre dois núcleos, entre um núcleo e um elétron, e entre dois elétrons são indicadas por R_{AB} , r_{Ai} e r_{ij} , respectivamente. São desprezados aqui efeitos de *spin*-órbita.

Substituindo a expressão (2.3) na equação (2.1), temos:

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right. \\
& \left. + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}).
\end{aligned} \tag{2.4}$$

2.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Mesmo com a utilização de métodos numéricos, resolver a equação anterior é praticamente impossível sem aproximações. Como as massas dos núcleos são muito maiores que as dos elétrons, estes últimos movem-se bem mais rapidamente que os primeiros. Assim, podemos tornar paramétrica a dependência em $\{\vec{R}\}$ do termo de interação elétron-núcleo do hamiltoniano e, então, propor a seguinte expansão adiabática para a função de onda completa:

$$\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \xi(\{\vec{R}\}), \tag{2.5}$$

onde $\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ representa a função de onda eletrônica, dependente das coordenadas nucleares apenas parametricamente, e $\xi(\{\vec{R}\})$ representa a função de onda nuclear.

Substituindo a expressão (2.5) para a função de onda completa do sistema na equação (2.4), temos:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \left[\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \xi(\{\vec{R}\}) \right] - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \left[\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \xi(\{\vec{R}\}) \right] \\
& - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \xi(\{\vec{R}\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \xi(\{\vec{R}\}) \\
& + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \xi(\{\vec{R}\}) = E \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \xi(\{\vec{R}\}). \tag{2.6}
\end{aligned}$$

Como $\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ varia bem lentamente em $\{\vec{R}\}$, a seguinte aproximação pode ser feita:

$$\nabla_A^2 \left[\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \xi(\{\vec{R}\}) \right] \approx \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \left[\nabla_A^2 \xi(\{\vec{R}\}) \right]. \tag{2.7}$$

Essa é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer.

Substituindo (2.7) em (2.6) e desenvolvendo algum cálculo [25], obtemos:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = \epsilon(\{\vec{R}\}) \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \tag{2.8}$$

e

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\{\vec{R}\}) \right] \xi(\{\vec{R}\}) = E \xi(\{\vec{R}\}), \tag{2.9}$$

onde

$$V(\{\vec{R}\}) = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\{\vec{R}\}). \quad (2.10)$$

As equações (2.8) e (2.9) são, respectivamente, as equações de Schrödinger eletrônica e nuclear, independentes do tempo. A função $V(\{\vec{R}\})$ é chamada de superfície de energia potencial (SEP) do sistema.

Assim, por meio da aproximação de Born-Oppenheimer, o problema de M núcleos e N elétrons, é separado em duas partes: uma referente ao movimento dos elétrons e outra referente ao movimento dos núcleos. Visto que a resolução da equação de Schrödinger nuclear depende da solução $\epsilon(\{\vec{R}\})$ da equação de Schrödinger eletrônica, esta deve ser resolvida primeiro, considerando todas as possíveis configurações nucleares do sistema durante o processo reativo.

No entanto, é pouco vantajoso resolver a equação eletrônica considerando todas as configurações possíveis dos núcleos. Na prática, tal equação é resolvida apenas para algumas configurações nucleares, gerando um conjunto finito de valores de energias eletrônicas. Em seguida, é feita a interpolação destes valores, gerando a função $\epsilon(\{\vec{R}\})$, a ser utilizada na resolução da equação de Schrödinger nuclear.

2.2 A Equação de Schrödinger Eletrônica

A equação de Schrödinger eletrônica deve ser resolvida para um conjunto de configurações nucleares que contemple todos os possíveis arranjos do processo reativo (figura 2.1).

Considerando o sistema $A + BC$, cuja configuração é representada na figura 2.2, o procedimento adotado no cálculo *ab initio* das energias eletrônicas associadas

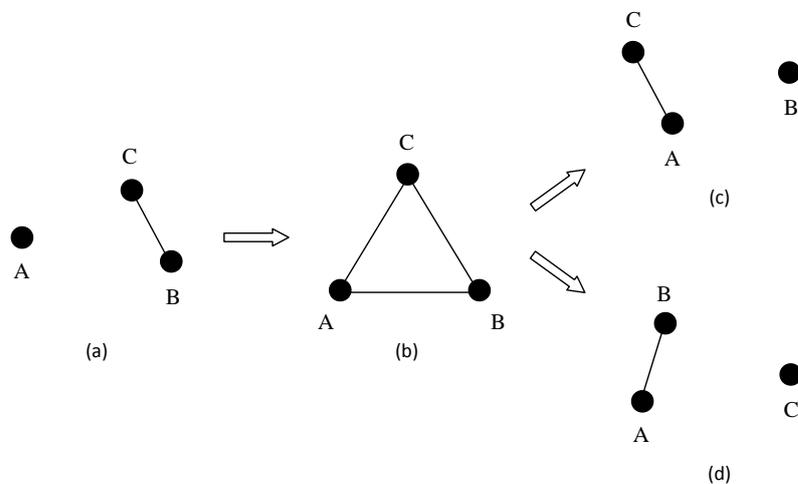


Figura 2.1: Arranjos do sistema reativo $A + BC$: (a) reagentes; (b) estrutura de transição; (c) e (d) possíveis produtos. Há ainda um arranjo no qual os átomos A , B e C encontram-se distantes uns dos outros.

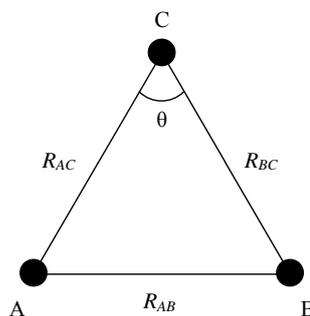


Figura 2.2: Configuração do sistema $A + BC$ no cálculo das energias eletrônicas.

ao conjunto de configurações considerado consiste em:

1. fixar o valor do ângulo θ , que deve variar de 0° a 180° ;
2. fixar o valor da distância R_{AC} , que deve variar de R_{AC_i} a R_{AC_f} ;
3. fixar o valor da distância R_{BC} , que deve variar de R_{BC_i} a R_{BC_f} ;

4. resolver a equação de Schrödinger eletrônica considerando essa configuração.

Esse procedimento é repetido até que todos os valores considerados para θ , R_{AC} e R_{BC} tenham sido utilizados na resolução da equação de Schrödinger eletrônica. Fixados os valores de θ , R_{AC} e R_{BC} , a distância R_{AB} é obtida pela lei dos cossenos:

$$R_{AB}^2 = R_{AC}^2 + R_{BC}^2 - 2R_{AC}R_{BC} \cos \theta. \quad (2.11)$$

Assim, assumindo que os núcleos estão fixos numa determinada configuração $\{\vec{R}_{(1)}\}$, temos que:

$$\hat{H}_{el}\phi_{(1)}(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}_{(1)}\}) = \epsilon_{(1)}(\{\vec{R}_{(1)}\})\phi_{(1)}(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}_{(1)}\}), \quad (2.12)$$

onde

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.13)$$

é o hamiltoniano eletrônico do sistema, $\phi_{(1)}(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}_{(1)}\})$ é a função de onda eletrônica e $\epsilon_{(1)}(\{\vec{R}_{(1)}\})$ sua correspondente energia quando os núcleos encontram-se na configuração $\{\vec{R}_{(1)}\}$.

Em seguida, assumindo que os núcleos estão fixos numa nova configuração $\{\vec{R}_{(2)}\}$, temos que:

$$\hat{H}_{el}\phi_{(2)}(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}_{(2)}\}) = \epsilon_{(2)}(\{\vec{R}_{(2)}\})\phi_{(2)}(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}_{(2)}\}), \quad (2.14)$$

Os conjuntos de coordenadas $\{\vec{r}\}$ e $\{\vec{R}_{(1)}\}$ foram aqui omitidos a fim de simplificar a notação.

A função de onda eletrônica mais simples, e que obedece ao princípio da anti-simetria, capaz de descrever o estado fundamental do nosso sistema é dada por:

$$|\phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle, \quad (2.17)$$

onde $\chi_1\chi_2\cdots\chi_N$ são orbitais de *spin* moleculares monoelétrônicos. Tais orbitais descrevem a distribuição espacial e o *spin* dos elétrons [1].

Definindo o funcional energia como:

$$\epsilon_0[\chi_i] = \langle\phi_0|\hat{H}_{el}|\phi_0\rangle, \quad (2.18)$$

sujeito ao vínculo de os orbitais de *spin* moleculares serem ortonormais, o método variacional diz que a melhor aproximação para a solução $|\phi_0\rangle$ da equação (2.16) é a que minimiza o valor do funcional $\epsilon_0[\chi_i]$. Utilizando o método dos multiplicadores de Langrange [1] para minimizar $\epsilon_0[\chi_i]$, obtemos um conjunto de equações do tipo:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1), \quad (2.19)$$

onde $i = 1, 2, 3, \dots, N$. As equações definidas por (2.19) são denominadas equações de Hartree-Fock, onde $\hat{f}(\mathbf{x}_1)$ é o operador de Fock, dado por:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{A1}} + \hat{v}^{HF}(\mathbf{x}_1). \quad (2.20)$$

O operador $\hat{v}^{HF}(\mathbf{x}_1)$ é chamado potencial de Hartree-Fock e é dado por:

$$\hat{v}^{HF}(\mathbf{x}_1) = \sum_j^N \left[\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1) \right], \quad (2.21)$$

onde $\hat{J}_j(\mathbf{x}_1)$ e $\hat{K}_j(\mathbf{x}_1)$ são, respectivamente, os operadores de Coulomb e de troca, definidos como:

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_j^*(\mathbf{x}_2)r_{12}^{-1}\chi_j(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (2.22)$$

e

$$\hat{K}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_j^*(\mathbf{x}_2)r_{12}^{-1}\chi_i(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2 \right] \chi_j(\mathbf{x}_1). \quad (2.23)$$

A variável \mathbf{x}_n representa o conjunto de coordenadas espaciais e de *spin* do n -ésimo elétron.

As equações dadas por (2.19) formam um sistema de equações íntegro-diferenciais acopladas não-lineares, visto que o operador de Fock depende de suas autofunções. Tais equações devem ser resolvidas iterativamente e o método utilizado nessa tarefa é o chamado método do campo autoconsistente ou SCF (do inglês *Self-Consistent-Field*) [1].

O método SCF consiste basicamente em:

1. escolher arbitrariamente um conjunto de orbitais de *spin* moleculares χ_i ;
2. construir o operador de Fock para o sistema;
3. resolver as equações de Hartree-Fock;
4. utilizando o novo conjunto de orbitais de *spin* moleculares obtidos na solução das equações de Hartree-Fock, repetir os passos 2, 3 e 4 até que o potencial de

Hartree-Fock não varie mais e os orbitais utilizados na construção do operador de Fock sejam iguais às suas autofunções.

Por meio da aproximação de Hartree-Fock é possível obter até 99% da energia do estado eletrônico fundamental de um sistema molecular. O restante dessa energia, extremamente importante no estudo de muitas propriedades das moléculas, pode ser obtido com a utilização de métodos mais precisos, que incluam os efeitos da correlação eletrônica [1].

Assim, apesar de suas limitações, a importância da aproximação de Hartree-Fock não se reduz, já que ela representa o ponto de partida na maioria dos métodos utilizados em cálculos da energia eletrônica de sistemas de muitos elétrons.

2.2.2 A Superfície de Energia Potencial

No contexto da aproximação de Born-Oppenheimer, a construção da SEP representa um grande obstáculo no estudo da dinâmica dos núcleos de um sistema reativo e é constituída de duas etapas:

1. solução *ab initio* da equação de Schrödinger eletrônica para um conjunto de configurações nucleares que represente detalhadamente todos os arranjos do processo reativo;
2. interpolação e extrapolação dos valores obtidos na etapa 1 utilizando uma função analítica com parâmetros ajustáveis que abranja todo o espaço das configurações nucleares do sistema.

A execução dessas etapas exige um notável esforço computacional. Primeiro, pela grande quantidade de configurações nucleares para as quais se deve resolver a equação de Schrödinger eletrônica. Segundo, pela necessidade da utilização de funções de base muito extensas para representar da melhor maneira possível a função

de onda eletrônica do sistema: isso se deve à considerável diferença entre as características físicas do sistema em cada um dos arranjos do processo. Além disso, o nível de cálculo utilizado na obtenção das energias eletrônicas e o método de ajuste de uma função analítica a essas energias também influenciam fortemente o tempo de trabalho computacional.

As dificuldades encontradas na determinação da SEP de muitos sistemas de interesse via cálculos *ab initio* rigorosos conduzem à utilização de dados experimentais, basicamente espectroscópicos e termodinâmicos [26,27], já que são escassos os experimentos envolvendo processos colisionais reativos. Os dados espectroscópicos podem ser úteis na determinação dos estados eletrônicos que devem ser considerados na construção da SEP. Além disso, há casos em que eles possuem informação acerca da geometria e da energia da estrutura de transição do sistema ou de possíveis complexos estáveis. Por fim, a informação espectroscópica dos fragmentos diatômicos do sistema ajuda a determinar com precisão as curvas de energia potencial das moléculas em que o sistema pode se dissociar.

A SEP é a função que fornece a energia potencial do sistema em cada uma de suas configurações nucleares. Assim, o movimento dos núcleos do sistema durante um processo reativo é regido por ela. Portanto, a qualidade dos resultados obtidos via dinâmica nuclear está diretamente relacionada à qualidade da SEP do sistema. Para ser considerada aceitável, uma SEP deve possuir os seguintes requisitos [12]:

1. caracterizar com precisão as regiões assintóticas do sistema;
2. conter as propriedades de simetria do sistema;
3. representar precisamente o potencial nas regiões onde se têm informações teóricas ou experimentais sobre o sistema;
4. comportar-se de maneira fisicamente aceitável nas regiões de interação onde não há informações disponíveis;

-
5. conectar suavemente as regiões assintóticas à região de forte interação;
 6. juntamente com suas derivadas, possuir uma forma algébrica o mais simples possível;
 7. requerer um número de dados teóricos ou experimentais tão pequeno quanto seja possível para se ter um ajuste preciso;
 8. convergir para a superfície verdadeira à medida que se disponha de mais informações teóricas ou experimentais;
 9. indicar qual a região da SEP é a mais significativa para se obter novas informações;
 10. conter uma quantidade mínima de correções *ad hoc*.

Sendo essenciais os requisitos numerados de 1 a 5, enquanto que os demais são fortemente aconselháveis.

2.2.3 Formas analíticas de uma SEP

Dentre as formas analíticas mais utilizadas na construção de uma SEP estão a função do tipo Rydberg Generalizada (Ryd) e os polinômios em coordenadas Bond Order (BO). Sendo a primeira válida apenas para sistemas diatômicos, enquanto a segunda pode ser utilizada na construção da SEP de qualquer sistema molecular. Ambas contêm parâmetros ajustáveis a fim de reproduzir com melhor precisão resultados experimentais ou teóricos.

A função de Rydberg Generalizada é dada pela seguinte expressão:

$$V^{Ryd}(R) = -D_e \left[1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right] \exp(-\gamma \rho), \quad (2.24)$$

onde

$$\rho = R - R_{eq}. \quad (2.25)$$

Se $\gamma = a_1$, essa função tem um mínimo em $\rho = 0$. Visto que tal forma funcional é válida apenas para moléculas diatômicas, R representa a distância de separação entre os átomos da molécula. Os parâmetros D_e e R_{eq} são, respectivamente, a energia de dissociação da molécula e a distância de equilíbrio entre seus átomos. O grau da função é dado por n , e a_i são os coeficientes do polinômio em ρ .

No caso de sistemas diatômicos, os polinômios em coordenadas Bond Order são dados por:

$$V^{BO}(R) = \sum_{i=1}^n a_i \eta^i, \quad (2.26)$$

onde

$$\eta = \exp(-\beta\rho). \quad (2.27)$$

O grau do polinômio é dado por n e os coeficientes a_i são tais que

$$\sum_{i=1}^n a_i = D_e. \quad (2.28)$$

O parâmetro β está relacionado ao alcance do potencial. O potencial é dito de longo alcance quando o valor de β é pequeno. Quando o valor de β é grande, o potencial é dito de curto alcance.

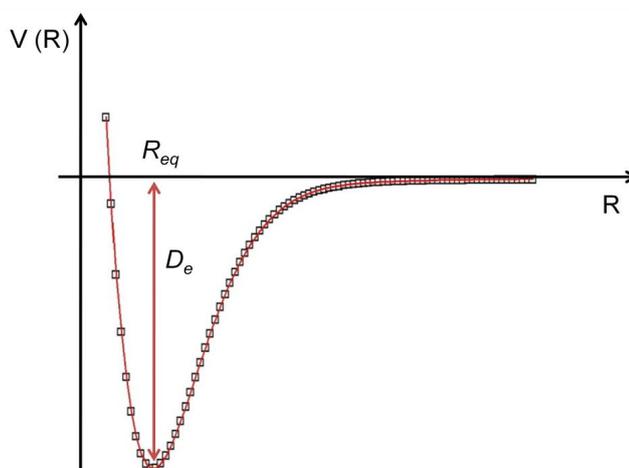


Figura 2.3: Representação da CEP (linha vermelha) de um sistema molecular diatômico. D_e é a energia de dissociação do sistema e R_{eq} é a distância internuclear associada à configuração de equilíbrio.

Já para sistemas triatômicos, os polinômios em coordenadas Bond Order são dados por:

$$V^{BO}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{i=0}^l \sum_{j=0}^m \sum_{k=0}^n a_{ijk} \eta_{AB}^i \eta_{AC}^j \eta_{BC}^k, \quad (2.29)$$

onde R_{AB} , R_{AC} e R_{BC} são, respectivamente, as distâncias entre os átomos A e B , A e C , e B e C de um triátomo qualquer. O grau do polinômio é dado por g , tal que $i + j + k \leq g$. Os fatores η_{AB} , η_{AC} e η_{BC} são definidos da mesma maneira que η na equação (2.27).

É importante notar que, quando $i \neq 0$ e $j = k = 0$, a equação (2.29) se torna:

$$V^{BO}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{i=1}^l a_{i00} \eta_{AB}^i, \quad (2.30)$$

que é a forma funcional que descreve o sistema quando ele se encontra no arranjo

representado na figura 2.1(d). Quando $j \neq 0$ e $i = k = 0$, a forma funcional obtida descreve o sistema quando ele se encontra no arranjo representado na figura 2.1 (c). Finalmente, quando $k \neq 0$ e $i = j = 0$, a forma funcional obtida descreve o sistema no arranjo representado na figura 2.1 (a). O coeficiente a_{000} é um termo aditivo constante que representa a energia de referência do sistema.

A partir das funções dos tipos Ryd e BO, foram propostas novas formas analíticas substituindo-se as exponenciais convencionais pelas chamadas q-exponenciais:

$$\exp_q(\pm r) = \begin{cases} [1 \pm (1 - q)r]^{\frac{1}{1-q}}, & \text{se } [1 \pm (1 - q)r] > 0 \\ 0, & \text{se } [1 \pm (1 - q)r] \leq 0 \end{cases}, \quad (2.31)$$

onde $q \in \mathbb{R}$. Baseada na formulação estatística não-extensiva de Tsallis [28, 29], as funções q-exponenciais foram propostas por Borges [30] e são equivalentes às funções exponenciais convencionais no limite $q \rightarrow 0$.

Introduzidas inicialmente em ajustes de curvas de energia potencial de sistemas diatômicos [20, 21], essas novas formas analíticas, denominadas qRyd e qBO, são dadas por:

$$V^{qRyd}(R) = -D_e \left[1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right] [1 - (1 - q)\gamma\rho]^{\frac{1}{1-q}} \quad (2.32)$$

e

$$V^{qBO}(R) = \sum_{i=1}^n a_i [1 - (1 - q)\beta\rho]^{\frac{i}{1-q}}. \quad (2.33)$$

No caso de ajustes de sistemas de três corpos, basta substituir as exponenciais convencionais pelas q-exponenciais na equação (2.29).

Os parâmetros dessas formas analíticas podem ser obtidos por meio de diferentes métodos de otimização, já citados. Além disso, tais parâmetros podem ser ajustados globalmente – considerando a SEP como um todo – ou via método da expansão de muitos corpos ou MBE (do inglês *Many-Body Expansion*).

Desenvolvido por Murrell e colaboradores [10, 31–33], o método MBE consiste em expandir o potencial de um sistema de M núcleos da seguinte forma:

$$V_{ABC\dots M} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) + \dots + V_{ABC\dots M}^{(M)}(\{R_i\}). \quad (2.34)$$

$V_A^{(1)}$ é a energia do núcleo A no estado produzido pela sua remoção adiabática do sistema e $\sum V_A^{(1)}$ indica a soma sobre todos os termos de um corpo. $V_{AB}^{(2)}$ é a energia do diátomo AB removido adiabaticamente do sistema e $\sum V_{AB}^{(2)}$ indica a soma sobre todos os termos de dois corpos. $V_{ABC}^{(3)}$ é a energia do triátomo ABC removido adiabaticamente do sistema e $\sum V_{ABC}^{(3)}$ indica a soma sobre todos os termos de três corpos. O último termo na expansão representa a energia do sistema quando os M núcleos estão próximos uns dos outros. Esse termo se anula se qualquer um dos núcleos do sistema for retirado e afastado a uma distância muito grande. $\{R_i\}$ indica o conjunto de coordenadas internas do sistema de M núcleos. Apesar de termos utilizado como coordenadas as distâncias internucleares, qualquer outro conjunto de coordenadas independentes pode ser escolhido.

Uma das vantagens da utilização do método MBE é que todas as regiões assintóticas da SEP são bem representadas. Além disso, o método permite obter a SEP de um sistema poliatômico a partir do estudo dos potenciais de seus subsistemas.

2.3 Sistemas de Coordenadas

Determinada a SEP do sistema, o próximo passo no estudo da dinâmica dos núcleos consiste em resolver a equação (2.9) para várias configurações nucleares, contemplando todos os arranjos do processo reativo. Tal equação pode ser tratada utilizando-se o método variacional [1]. Entretanto, devido ao grande esforço computacional no cálculo dos elementos das matrizes energia cinética e energia potencial, além da escolha de um conjunto de funções de base apropriado, faz-se necessária a escolha de um sistema de coordenadas conveniente. Dentre os sistemas mais utilizados estão o sistema de coordenadas de Jacobi [34–36] e o sistema de coordenadas hipersféricas [35, 36].

2.3.1 Coordenadas de Jacobi

Considerando os núcleos do sistema, representados num sistema de coordenadas cartesianas fixo no laboratório (figura 2.4), as coordenadas de Jacobi utilizadas

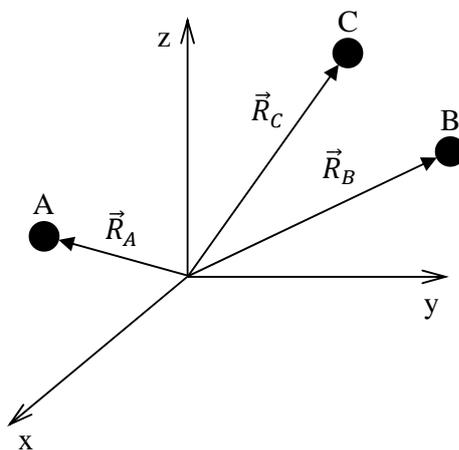


Figura 2.4: Núcleos do sistema $A + BC$, representados num sistema de coordenadas cartesianas fixo no laboratório.

para descrever cada um dos arranjos correspondentes aos reagentes e aos produtos do processo reativo são representadas na figura a seguir.

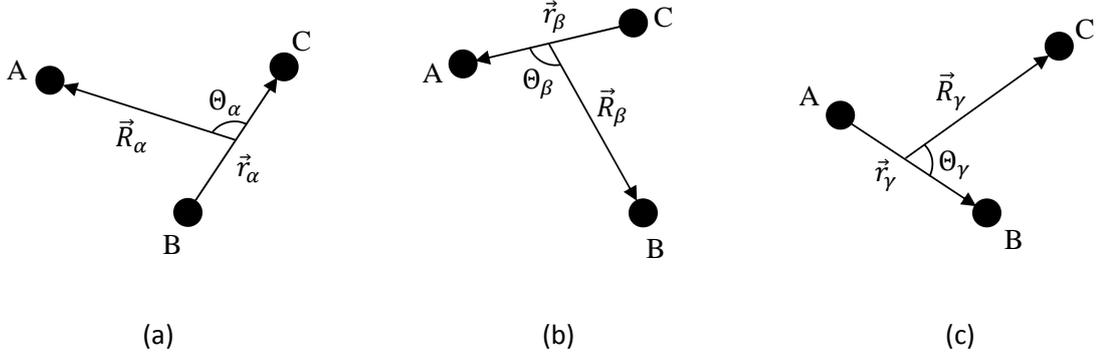


Figura 2.5: Representação das coordenadas de Jacobi: (a) arranjo α : $A + BC$, (b) arranjo β : $AC + B$, e (c) arranjo γ : $AB + C$.

Para o arranjo α , as coordenadas de Jacobi são definidas como:

$$\vec{R}_\alpha = \vec{R}_A - \frac{M_B \vec{R}_B + M_C \vec{R}_C}{M_B + M_C}, \quad (2.35)$$

$$\vec{r}_\alpha = \vec{R}_C - \vec{R}_B \quad (2.36)$$

e

$$\Theta_\alpha = \cos \frac{\vec{R}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha}{|\vec{R}_\alpha| |\vec{r}_\alpha|}, \quad (2.37)$$

onde \vec{R}_α é o vetor posição do núcleo A em relação ao centro de massa do diátomo

BC, \vec{r}_α é o vetor posição do núcleo C em relação ao núcleo B, e Θ_α é o ângulo formado entre os vetores de Jacobi \vec{R}_α e \vec{r}_α . As coordenadas de Jacobi utilizadas para representar o sistema nos arranjos β e γ são definidas procedendo-se de maneira semelhante.

Separando o movimento do centro de massa do sistema e considerando que os núcleos estão dispostos como no arranjo α , a equação (2.9) torna-se:

$$\left[-\frac{1}{2\mu_{A,BC}} \nabla_{\vec{R}_\alpha}^2 - \frac{1}{2\mu_{BC}} \nabla_{\vec{r}_\alpha}^2 + V(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_\alpha) \right] \xi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_\alpha) = E\xi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_\alpha), \quad (2.38)$$

onde as massas reduzidas $\mu_{A,BC}$ e μ_{BC} são dadas por

$$\mu_{A,BC} = \frac{M_A(M_B + M_C)}{M_A + M_B + M_C} \quad (2.39)$$

e

$$\mu_{BC} = \frac{M_B M_C}{M_B + M_C}. \quad (2.40)$$

Considerando o sistema no arranjo β , a equação (2.9) se torna:

$$\left[-\frac{1}{2\mu_{B,AC}} \nabla_{\vec{R}_\beta}^2 - \frac{1}{2\mu_{AC}} \nabla_{\vec{r}_\beta}^2 + V(\vec{R}_\beta, \vec{r}_\beta) \right] \xi(\vec{R}_\beta, \vec{r}_\beta) = E\xi(\vec{R}_\beta, \vec{r}_\beta), \quad (2.41)$$

onde

$$\mu_{B,AC} = \frac{M_B(M_A + M_C)}{M_A + M_B + M_C} \quad (2.42)$$

e

$$\mu_{AC} = \frac{M_A M_C}{M_A + M_C}. \quad (2.43)$$

Finalmente, considerando o sistema no arranjo γ , a equação (2.9) se torna:

$$\left[-\frac{1}{2\mu_{C,AB}} \nabla_{\vec{R}_\gamma}^2 - \frac{1}{2\mu_{AB}} \nabla_{\vec{r}_\gamma}^2 + V(\vec{R}_\gamma, \vec{r}_\gamma) \right] \xi(\vec{R}_\gamma, \vec{r}_\gamma) = E \xi(\vec{R}_\gamma, \vec{r}_\gamma), \quad (2.44)$$

onde

$$\mu_{C,AB} = \frac{M_C(M_A + M_B)}{M_A + M_B + M_C} \quad (2.45)$$

e

$$\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}. \quad (2.46)$$

Visto que as equações (2.38), (2.41) e (2.44) apresentam seis diferentes massas reduzidas, podemos simplificar consideravelmente o problema multiplicando os vetores de Jacobi por fatores de massa adequados a cada um dos arranjos.

Para o arranjo α , temos:

$$\vec{S}_\alpha = a_\alpha \vec{R}_\alpha \quad (2.47)$$

e

$$\vec{s}_\alpha = \frac{1}{a_\alpha} \vec{r}_\alpha, \quad (2.48)$$

com

$$a_\alpha = \left(\frac{\mu_{A,BC}}{\mu_{BC}} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (2.49)$$

Para os arranjos β e γ , respectivamente, temos:

$$\vec{S}_\beta = a_\beta \vec{R}_\beta \quad (2.50)$$

e

$$\vec{s}_\beta = \frac{1}{a_\beta} \vec{r}_\beta, \quad (2.51)$$

com

$$a_\beta = \left(\frac{\mu_{B,AC}}{\mu_{AC}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.52)$$

e,

$$\vec{S}_\gamma = a_\gamma \vec{R}_\gamma \quad (2.53)$$

e

$$\vec{s}_\gamma = \frac{1}{a_\gamma} \vec{r}_\gamma, \quad (2.54)$$

com

$$a_\gamma = \left(\frac{\mu_{C,AB}}{\mu_{AB}} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (2.55)$$

A figura a seguir apresenta os vetores de Jacobi multiplicados pelos fatores de massa. Os ângulos Ξ_α , Ξ_β e Ξ_γ são definidos de maneira análoga aos ângulos Θ_α , Θ_β e Θ_γ .

Assim, escritas em termos das coordenadas de Jacobi multiplicadas pelos fatores de massa, as equações (2.38), (2.41) e (2.44) tornam-se:

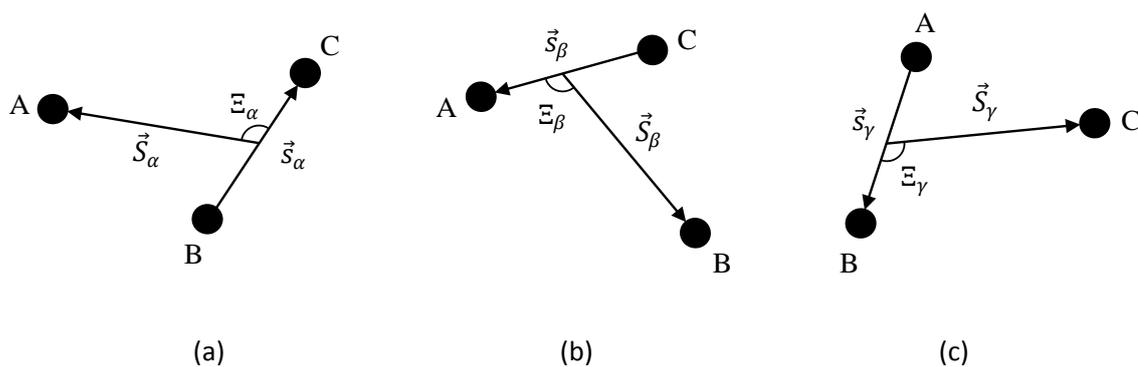


Figura 2.6: Representação dos vetores de Jacobi multiplicados pelos fatores de massa: (a) arranjo α , (b) arranjo β e (c) arranjo γ .

$$\left[-\frac{1}{2\mu}(\nabla_{\vec{S}_\alpha}^2 + \nabla_{\vec{s}_\alpha}^2) + V(\vec{S}_\alpha, \vec{s}_\alpha) \right] \xi(\vec{S}_\alpha, \vec{s}_\alpha) = E\xi(\vec{S}_\alpha, \vec{s}_\alpha), \quad (2.56)$$

$$\left[-\frac{1}{2\mu}(\nabla_{\vec{S}_\beta}^2 + \nabla_{\vec{s}_\beta}^2) + V(\vec{S}_\beta, \vec{s}_\beta) \right] \xi(\vec{S}_\beta, \vec{s}_\beta) = E\xi(\vec{S}_\beta, \vec{s}_\beta) \quad (2.57)$$

e

$$\left[-\frac{1}{2\mu}(\nabla_{\vec{S}_\gamma}^2 + \nabla_{\vec{s}_\gamma}^2) + V(\vec{S}_\gamma, \vec{s}_\gamma) \right] \xi(\vec{S}_\gamma, \vec{s}_\gamma) = E\xi(\vec{S}_\gamma, \vec{s}_\gamma), \quad (2.58)$$

onde

$$\mu = \left(\frac{M_A M_B M_C}{M_A + M_B + M_C} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.59)$$

Portanto, pela introdução dos vetores de Jacobi multiplicados pelos fatores de massa, o problema de três corpos movendo-se no espaço tridimensional, separado o movimento do centro de massa do sistema, foi transformado em um problema de uma única partícula de massa reduzida μ movendo-se num espaço hexadimensional. Além disso, os diferentes conjuntos de coordenadas de Jacobi utilizados para descrever o sistema em cada um dos arranjos estão relacionados entre si por meio de uma rotação cinemática. Assim, por meio da seguinte transformação:

$$\begin{pmatrix} \vec{S}_\alpha \\ \vec{s}_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_{\alpha\beta} & -\text{sen } \varphi_{\alpha\beta} \\ \text{sen } \varphi_{\alpha\beta} & \cos \varphi_{\alpha\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{S}_\beta \\ \vec{s}_\beta \end{pmatrix}, \quad (2.60)$$

onde

$$\cos \varphi_{\alpha\beta} = \left[\frac{M_A M_B}{(M_A + M_C)(M_B + M_C)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.61)$$

e

$$\sin \varphi_{\alpha\beta} = \left[\frac{M_C(M_A + M_B + M_C)}{(M_A + M_C)(M_B + M_C)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.62)$$

relacionamos as coordenadas de Jacobi que descrevem o sistema nos arranjos α e β . O ângulo $\varphi_{\alpha\beta}$ é denominado ângulo de obliquidade (do inglês *skew angle*) [37] e representa o ângulo de rotação entre os sistemas de coordenadas de Jacobi que descrevem os referidos arranjos do sistema. O ângulo de obliquidade pode assumir valores no intervalo $[0, \frac{\pi}{2}]$ e traz informação sobre a curvatura do caminho de reação, determinado em termos das coordenadas de Jacobi multiplicadas pelos fatores de massa (figura 2.7). A curvatura do caminho de reação está relacionada à probabilidade da reação ocorrer por tunelamento. Quanto menor a curvatura do caminho de reação, menor a chance do sistema passar do arranjo α para o arranjo β por tunelamento. Portanto, à medida que o valor de $\varphi_{\alpha\beta}$ aumenta, diminui a chance da reação $A + BC \rightarrow AC + B$ ocorrer por tunelamento.

A relação entre as coordenadas de Jacobi que descrevem o sistema nos arranjos α e γ é dada por:

$$\begin{pmatrix} \vec{S}_\alpha \\ \vec{s}_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_{\alpha\gamma} & -\sin \varphi_{\alpha\gamma} \\ \sin \varphi_{\alpha\gamma} & \cos \varphi_{\alpha\gamma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{S}_\gamma \\ \vec{s}_\gamma \end{pmatrix}, \quad (2.63)$$

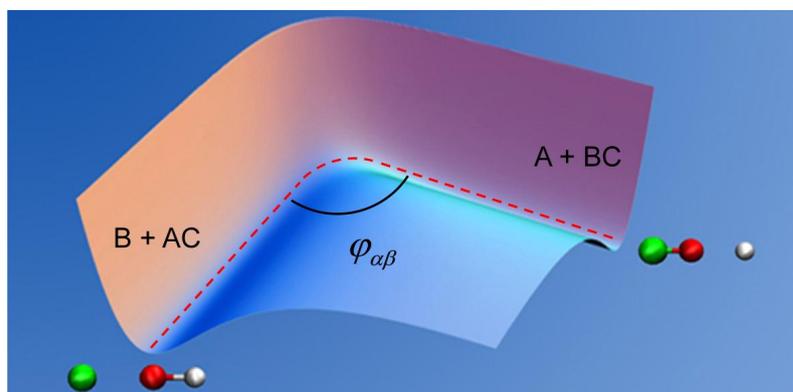


Figura 2.7: Representação do ângulo de obliquidade. A curvatura do caminho de reação (linha vermelha tracejada) é inversamente proporcional ao valor de $\varphi_{\alpha\beta}$.

onde

$$\cos \varphi_{\alpha\gamma} = \left[\frac{M_A M_C}{(M_A + M_B)(M_B + M_C)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.64)$$

e

$$\sin \varphi_{\alpha\gamma} = \left[\frac{M_B(M_A + M_B + M_C)}{(M_A + M_B)(M_B + M_C)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.65)$$

Para a reação $A+BC \rightarrow AC+B$, o ângulo de obliquidade tem valor próximo a $\frac{\pi}{2}$ quando a massa de C é muito maior que as massas de A e B . Quando a massa de C é muito menor que as massas de A e B , o ângulo de obliquidade tem valor próximo a 0.

No caso da reação $A + BC \rightarrow AB + C$, o ângulo de obliquidade tem valor próximo a $\frac{\pi}{2}$ quando a massa de B é muito maior que as massas de A e C . Quando

a massa de B é muito menor que as massas de A e C , o ângulo de obliquidade tem valor próximo a 0.

Logo, efeitos de tunelamento são esperados nos casos em que a massa do corpo de troca é bem menor que as massas dos demais corpos envolvidos no processo reativo. Quando a massa do corpo de troca é bem maior que as massas dos demais corpos, a probabilidade da reação ocorrer por tunelamento é muito pequena.

2.3.2 Coordenadas Hiperesféricas

Apesar da utilização das coordenadas de Jacobi reduzir o problema inicial de três corpos movendo-se no espaço físico a um problema de um único corpo de massa reduzida μ movendo-se no espaço hexadimensional, são necessários conjuntos de coordenadas diversos para descrever cada um dos diferentes arranjos do processo reativo. Isso porque, durante uma colisão, a geometria do sistema átomo-diátomo é gradualmente transformada de um arranjo a outro, passando por uma estrutura triatômica. Assim, é conveniente introduzir um novo sistema de coordenadas, com a propriedade de se transformar gradualmente, à medida que a geometria do sistema se altera. Um sistema de coordenadas que tem essa propriedade é o sistema de coordenadas hiperesféricas.

Inicialmente, definimos a coordenada ρ , denominada hiper-raio, dada por:

$$\rho^2 = \sum_{i=1}^{M-1} x_i^2, \quad (2.66)$$

onde M é o número de corpos do sistema considerado e x_i é o módulo de um vetor posição pertencente ao conjunto de coordenadas utilizado na descrição do problema. Geometricamente, o hiper-raio representa o raio de uma hiperesfera d -dimensional, onde $d = 3(M - 1)$.

O hiper-raio de um sistema de três corpos, cujas posições são descritas em termos dos vetores de Jacobi multiplicados pelos fatores de massa, é dado por:

$$\rho = \sqrt{S_\alpha^2 + s_\alpha^2} = \sqrt{S_\beta^2 + s_\beta^2} = \sqrt{S_\gamma^2 + s_\gamma^2}, \quad (2.67)$$

independendo, portanto, do arranjo em que se encontra o sistema.

A equação (2.67) mostra que o hiper-raio é uma coordenada ideal para descrever todo o processo reativo, já que pode ser definido em termos dos vetores de Jacobi apropriados a cada um dos arranjos assumidos pelo sistema. Valores pequenos do hiper-raio indicam que os três átomos encontram-se próximos uns dos outros. À medida que ρ aumenta, o sistema assume uma das geometrias possíveis, correspondentes aos regentes, aos produtos, ou ao caso em que os três átomos encontram-se distantes uns dos outros.

Para que o movimento da partícula de massa reduzida μ seja completamente descrito no espaço hexadimensional é necessário definirmos outras cinco variáveis – os hiperângulos. Os hiperângulos podem ser escolhidos de diversas maneiras ao se formular o problema. Cada uma dessas maneiras é chamada de parametrização hiperangular.

Em coordenadas hiperesféricas, o operador energia cinética assume a forma:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \left[\rho^{-(d-1)} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^{d-1} \frac{\partial}{\partial \rho} + \rho^{-2} \hat{\Lambda}^2(\{\Omega_{d-1}\}) \right], \quad (2.68)$$

onde d é a dimensão do espaço, $\hat{\Lambda}^2(\{\Omega_{d-1}\})$ é o operador de Casimir ou operador momento grande angular [38] e $\{\Omega_{d-1}\}$ é o conjunto dos $d - 1$ hiperângulos a serem parametrizados.

O operador de Casimir tem como autofunções os harmônicos hipersféricos $Y_{\lambda\{\kappa\}}(\{\Omega_{d-1}\})$, tais que:

$$\hat{\Lambda}^2(\{\Omega_{d-1}\})Y_{\lambda\{\kappa\}}(\{\Omega_{d-1}\}) = -\lambda(\lambda + d - 2)Y_{\lambda\{\kappa\}}(\{\Omega_{d-1}\}), \quad (2.69)$$

onde λ é o número quântico do momento grande angular e $\{\kappa\}$ representa o conjunto dos outros $d - 2$ números quânticos necessários à identificação do harmônico hipersférico.

As coordenadas hipersféricas representam uma extensão das coordenadas esféricas a um espaço de dimensão superior à do espaço físico. Quando $d = 3$, a expressão para o operador energia cinética, dada pela equação (2.68), se reduz à expressão usual para o referido operador no espaço tridimensional. Além disso, o operador $\hat{\Lambda}^2$ coincide com \hat{J}^2 e as funções $Y_{\lambda\{\kappa\}}(\{\Omega_{d-1}\})$ assumem a forma dos harmônicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \phi)$.

Dentre as várias parametrizações hiperangulares existentes, encontram-se as parametrizações assimétrica (ou de Fock e Delves), simétrica (ou de Smith) e APH (do inglês *Adiabatically adjusting Principal axis of inertia Hyperspherical coordinates*).

2.3.2.1 Parametrização Assimétrica ou de Fock e Delves

Introduzida nos anos 30, a parametrização hiperangular assimétrica das coordenadas hipersféricas foi retomada por Fock e aplicada no estudo do átomo de hélio em 1958 [39].

Considere um sistema de coordenadas cartesianas com origem no centro de massa do sistema triatômico e cujos eixos são sempre orientados como os eixos do sistema de coordenadas fixo no laboratório. Nessa formulação, introduzida por Arthus

e Dalgarno [40] e chamada de formulação SF (do inglês *Space Fixed*), os vetores de Jacobi – correspondentes ao arranjo α , por exemplo – podem ser representados como mostra a figura (2.8).

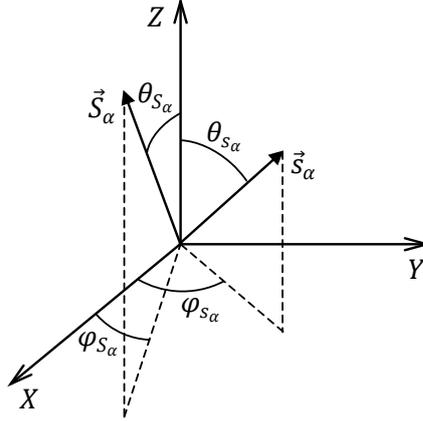


Figura 2.8: Representação dos vetores de Jacobi no sistema de coordenadas SF.

Os hiperângulos θ_{S_α} , θ_{s_α} , φ_{S_α} e φ_{s_α} definem a orientação dos vetores de Jacobi no sistema de coordenadas SF. As componentes dos vetores \vec{S}_α e \vec{s}_α , no sistema de coordenadas SF, são dadas pela matriz \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} (s_\alpha)_X & (S_\alpha)_X \\ (s_\alpha)_Y & (S_\alpha)_Y \\ (s_\alpha)_Z & (S_\alpha)_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_\alpha \sin \theta_{s_\alpha} \cos \varphi_{s_\alpha} & S_\alpha \sin \theta_{S_\alpha} \cos \varphi_{S_\alpha} \\ s_\alpha \sin \theta_{s_\alpha} \sin \varphi_{s_\alpha} & S_\alpha \sin \theta_{S_\alpha} \sin \varphi_{S_\alpha} \\ s_\alpha \cos \theta_{s_\alpha} & S_\alpha \cos \theta_{S_\alpha} \end{pmatrix}. \quad (2.70)$$

Além desses quatro hiperângulos, definimos a seguinte variável χ , tal que:

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{S_\alpha}{s_\alpha}. \quad (2.71)$$

A variável χ assume valores pertencentes ao intervalo $[0, \frac{\pi}{2}]$ e, junto com o hiper-raio, dado pela equação (2.67), parametriza os módulos dos vetores \vec{S}_α e \vec{s}_α .

O problema da utilização de um sistema de coordenadas fixo no espaço (figura 2.8) se encontra na complicada dependência do potencial $V(\vec{S}_\alpha, \vec{s}_\alpha)$ em relação a variáveis externas – os hiperângulos θ_{S_α} , θ_{s_α} , φ_{S_α} e φ_{s_α} . Essas variáveis relacionam-se com o ângulo formado entre os vetores \vec{S}_α e \vec{s}_α da seguinte forma:

$$\cos \Xi_\alpha = \cos \theta_{S_\alpha} \cos \theta_{s_\alpha} + \sin \theta_{S_\alpha} \sin \theta_{s_\alpha} \cos(\varphi_{S_\alpha} - \varphi_{s_\alpha}). \quad (2.72)$$

A fim de simplificar a dependência do potencial em relação a variáveis externas, torna-se vantajoso utilizar um sistema de coordenadas que acompanhe a rotação do sistema triatômico durante o processo colisional reativo. Introduzida por Curtiss [41, 42], a formulação na qual o eixo Z' é orientado de maneira a sempre coincidir com o vetor \vec{S}_α é chamada de formulação BF (do inglês *Body Fixed*). Assim como no sistema de coordenadas SF, a origem do sistema de coordenadas BF coincide com o centro de massa do sistema triatômico. A figura (2.9) mostra a representação dos vetores \vec{S}_α e \vec{s}_α no sistema de coordenadas BF.

As componentes dos vetores \vec{S}_α e \vec{s}_α no sistema de coordenadas BF, supondo que \vec{s}_α esteja contido no plano $X'Z'$, são dadas pela matriz \mathbf{X}' :

$$\mathbf{X}' = \begin{pmatrix} (s_\alpha)_x & (S_\alpha)_x \\ (s_\alpha)_y & (S_\alpha)_y \\ (s_\alpha)_z & (S_\alpha)_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_\alpha \sin \Xi_\alpha & 0 \\ 0 & 0 \\ s_\alpha \cos \Xi_\alpha & S_\alpha \end{pmatrix}. \quad (2.73)$$

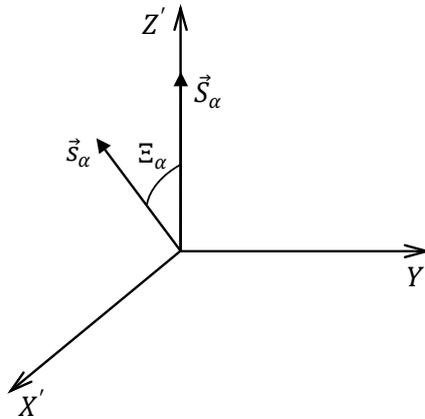


Figura 2.9: Representação dos vetores de Jacobi no sistema de coordenadas *BF*.

A orientação dos eixos do sistema de coordenadas *BF* é dada pelos ângulos de Euler [43] – $\check{\alpha}$, $\check{\beta}$ e $\check{\gamma}$ – e as matrizes \mathbf{X} e \mathbf{X}' relacionam-se da seguinte forma:

$$\mathbf{X} = \mathbf{D}(\check{\alpha}, \check{\beta}, \check{\gamma}) \mathbf{X}', \quad (2.74)$$

onde

$$\mathbf{D}(\check{\alpha}, \check{\beta}, \check{\gamma}) = \mathbf{A}(\check{\alpha})\mathbf{B}(\check{\beta})\mathbf{C}(\check{\gamma}). \quad (2.75)$$

As matrizes $\mathbf{A}(\check{\alpha})$, $\mathbf{B}(\check{\beta})$ e $\mathbf{C}(\check{\gamma})$ são dadas por:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \check{\alpha} & -\sin \check{\alpha} & 0 \\ \sin \check{\alpha} & \cos \check{\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.76)$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \cos \check{\beta} & 0 & -\text{sen } \check{\beta} \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen } \check{\beta} & 0 & \cos \check{\beta} \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

e

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \cos \check{\gamma} & -\text{sen } \check{\gamma} & 0 \\ \text{sen } \check{\gamma} & \cos \check{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.78)$$

Após efetuarmos a multiplicação $\mathbf{C}(\check{\gamma})\mathbf{X}'$ na equação (2.80), verificamos que as três componentes de \vec{s}_α são diferentes de zero, enquanto que as componentes de \vec{S}_α permaneceram inalteradas. Isso sugere que uma rotação de um ângulo $\check{\gamma}$ foi realizada em torno do eixo Z' . Comparando a figura (2.9) com a figura (2.8), deduzimos que $\check{\gamma} = \varphi_{s_\alpha}$.

Em seguida, após efetuarmos a multiplicação $\mathbf{B}(\check{\beta})\{\mathbf{C}(\check{\gamma})\mathbf{X}'\}$ verificamos que as componentes y dos vetores \vec{S}_α e \vec{s}_α permaneceram constantes. Portanto, foi realizada uma rotação de um ângulo β em torno do eixo Y' . Novamente comparando as figuras (2.9) e (2.8), temos que $\check{\beta} = \theta_{s_\alpha}$.

Finalmente, após a multiplicação de $\mathbf{A}(\check{\alpha})$ por $\{\mathbf{B}(\check{\beta})\mathbf{C}(\check{\gamma})\mathbf{X}'\}$, obtemos $\check{\alpha} = \varphi_{S_\alpha}$ por simples comparação dos elementos de matriz equivalentes na equação (2.80).

Portanto, a parametrização assimétrica dos hiperângulos em um sistema de coordenadas BF, permite escrever a matriz das coordenadas de Jacobi do sistema triatômico como um produto de duas matrizes: uma dependente apenas das variáveis externas φ_{S_α} , θ_{s_α} e φ_{s_α} – os ângulos de Euler – e outra que é função das variáveis internas ρ , χ e Ξ_α . Esta parametrização é praticamente idêntica à parametrização

de Delves [44], muito utilizada em problemas de espalhamento reativo.

2.3.2.2 Parametrização Simétrica ou de Smith

A parametrização hiperangular simétrica das coordenadas hiperesféricas, introduzida por Smith, foi primeiramente aplicada no estudo do movimento de sistemas restrito a um plano [45] e depois generalizada ao movimento no espaço físico [46]. Na parametrização simétrica, assim como na assimétrica, é utilizado o sistema de coordenadas BF, mas com o eixo Z' orientado paralelamente ao vetor \vec{n} , onde:

$$\vec{n} = \frac{1}{2} \vec{s}_\alpha \times \vec{S}_\alpha. \quad (2.79)$$

Essa orientação do eixo Z' faz com que o tensor de inércia do sistema seja diagonal. Assim, as componentes dos vetores \vec{S}_α e \vec{s}_α – considerando novamente o arranjo α como exemplo – nos sistemas de coordenadas SF e BF relacionam-se da seguinte maneira:

$$\mathbf{X} = \mathbf{D}(\check{\alpha}_I, \check{\beta}_I, \check{\gamma}_I) \mathbf{X}', \quad (2.80)$$

onde o índice I dos ângulos de Euler indicam o caso particular no qual o tensor de inércia do sistema é diagonal.

A definição do tensor de inércia \mathbf{I}' no sistema de coordenadas BF [47] é dada por:

$$\mathbf{I}' = \mathbf{1} \text{tr} \mathbf{Z}' - \mathbf{Z}', \quad (2.81)$$

onde

$$\mathbf{Z}' = \mathbf{X}' \tilde{\mathbf{X}}' = \begin{pmatrix} (s_\alpha)_x & (S_\alpha)_x \\ (s_\alpha)_y & (S_\alpha)_y \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (s_\alpha)_x & (s_\alpha)_y & 0 \\ (S_\alpha)_x & (S_\alpha)_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.82)$$

\mathbf{X}' é a matriz das componentes dos vetores \vec{S}_α e \vec{s}_α no sistema de coordenadas BF e $\tilde{\mathbf{X}}'$ é a sua transposta.

Para que \mathbf{I}' seja diagonal é necessário que \mathbf{Z}' também o seja. A condição para que \mathbf{Z}' possua essa característica é:

$$(s_\alpha)_x (s_\alpha)_y + (S_\alpha)_x (S_\alpha)_y = 0. \quad (2.83)$$

A equação (2.83) é satisfeita se definirmos \mathbf{X}' como:

$$\mathbf{X}' = \begin{pmatrix} \rho \cos \Theta \cos \Phi & \rho \cos \Theta \sin \Phi \\ -\rho \sin \Theta \sin \Phi & \rho \sin \Theta \cos \Phi \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.84)$$

onde os hiperângulos Θ e Φ estão relacionados, respectivamente, com a área e com a forma do triângulo formado pelos três átomos do sistema. Θ pode assumir valores no intervalo $[0, \frac{\pi}{2}]$ e enquanto Φ está definido no intervalo $[0, 2\pi]$. Substituindo na equação (2.79) os vetores \vec{S}_α e \vec{s}_α definidos na equação (2.84), obtemos:

$$\text{sen}(2\Theta) = \frac{4n}{\rho^2}. \quad (2.85)$$

Uma mudança do conjunto de vetores de Jacobi, correspondente a uma mudança do arranjo do sistema, é descrita por uma variação do hiperângulo Φ . Tal variação corresponde a uma fase dependente somente das massas das partículas envolvidas no rearranjo – o ângulo de obliquidade. Ao passar do arranjo α para o arranjo β , por exemplo, a variação de Φ é dada por:

$$\Phi_\beta = \Phi_\alpha + \varphi_{\alpha\beta}. \quad (2.86)$$

Assim, o hiperângulo Φ é capaz de representar todos os arranjos do sistema no processo colisional reativo.

Essa capacidade de representar de modo equivalente todo o espaço de configurações do sistema constitui a principal vantagem da utilização da parametrização simétrica das coordenadas hiperesféricas. Por essa propriedade, a parametrização simétrica é também chamada de parametrização democrática.

2.3.2.3 Parametrização APH

Introduzidas por T Pack e Parker [48, 49], as coordenadas APH baseiam-se em um conjunto de coordenadas que se transformam gradualmente enquanto o processo reativo ocorre.

Denominadas \vec{Q} e \vec{q} , estas últimas são obtidas por meio de uma rotação cinemática dos vetores de Jacobi multiplicados pelos fatores de massa:

$$\begin{pmatrix} \vec{Q} \\ \vec{q} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\chi_i)\mathbf{1} & \text{sen}(\chi_i)\mathbf{1} \\ -\text{sen}(\chi_i)\mathbf{1} & \cos(\chi_i)\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{S}_i \\ \vec{s}_i \end{pmatrix}, \quad (2.87)$$

onde $\mathbf{1}$ é a matriz identidade de ordem 3. O hiperângulo χ_i pode ser escolhido de modo a maximizar Q e minimizar q . Neste caso, dizemos que o sistema de coordenadas BF onde são definidas as coordenadas \vec{Q} e \vec{q} é um sistema instantâneo de eixos principais – um sistema no qual os eixos coordenados coincidem com os eixos principais do tensor de inércia do sistema em cada instante – e as coordenadas \vec{Q} e \vec{q} são chamadas de coordenadas AP (do inglês *Adiabatically adjusting Principal axis of inertia*).

Partindo das coordenadas AP, T Pack e Parker definiram as coordenadas internas ρ , θ e χ como:

$$\rho^2 = Q^2 + q^2, \quad (2.88)$$

$$\theta = \frac{\pi}{2} - 2 \arctg\left(\frac{q}{Q}\right), \quad (2.89)$$

$$\text{sen}(2\chi_i) = \frac{2S_i s_i \cos \Xi_i}{[(S_i^2 - s_i^2)^2 + 4S_i^2 s_i^2 \cos^2 \Xi_i]^{1/2}}, \quad (2.90)$$

e

$$\cos(2\chi_i) = \frac{S_i^2 - s_i^2}{[(S_i^2 - s_i^2)^2 + 4S_i^2 s_i^2 \cos^2 \Xi_i]^{1/2}}, \quad (2.91)$$

onde S_i e s_i são os módulos dos vetores de Jacobi, correspondentes ao arranjo i , multiplicados pelos fatores de massa e Ξ_i é o ângulo formado entre \vec{S}_i e \vec{s}_i . O hiper-raio ρ assume valores no intervalo $[0, \infty[$ e os hiperângulos θ e χ_i estão definidos nos intervalos $[0, \frac{\pi}{2}]$ e $[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$, respectivamente. Essas coordenadas internas, juntamente com os ângulos de Euler, constituem a chamada parametrização APH. As coordenadas ρ e θ podem também ser escritas em termos das coordenadas de Jacobi:

$$\rho^2 = S_i^2 + s_i^2 \quad (2.92)$$

e

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{[(S_i^2 - s_i^2)^2 + 4S_i^2 s_i^2 \cos^2 \Xi_i]^{1/2}}{2S_i s_i \operatorname{sen} \Xi_i}. \quad (2.93)$$

Visto que as coordenadas ρ , θ e χ são definidas para um arranjo i qualquer, elas podem ser utilizadas para descrever o sistema em todas as suas configurações durante o processo reativo. Por esse motivo, a parametrização APH representa um tipo de parametrização simétrica. Além disso, a partir das coordenadas APH, podemos determinar pelas seguintes relações, os valores das coordenadas de Jacobi multiplicadas pelos fatores de massa :

$$S_i = \frac{\rho}{\sqrt{2}} [1 + \operatorname{sen} \theta \cos(2\chi_i)]^{1/2}, \quad (2.94)$$

$$s_i = \frac{\rho}{\sqrt{2}} [1 - \operatorname{sen} \theta \cos(2\chi_i)]^{1/2} \quad (2.95)$$

e

$$\cos \Xi_i = \frac{\text{sen } \theta \text{ sen}(2\chi_i)}{[1 - \text{sen}^2 \theta \cos^2(2\chi_i)]^{1/2}} \quad (2.96)$$

2.4 A Equação de Schrödinger Nuclear

A fim de obtermos as propriedades dinâmicas do sistema reativo A + BC, precisamos resolver a equação de Schrödinger nuclear independente do tempo (2.9). Essa equação pode ser mais facilmente resolvida se escrita em termos das coordenadas hiperesféricas na parametrização APH [50, 51]. Assim, em termos dessas coordenadas, a equação (2.9) se torna

$$\hat{H}_N \xi^{pn}(\rho, \theta, \chi_i, \check{\alpha}, \check{\beta}, \check{\gamma}) = E^n \xi^{pn}(\rho, \theta, \chi_i, \check{\alpha}, \check{\beta}, \check{\gamma}), \quad (2.97)$$

onde

$$\begin{aligned} \hat{H}_N = & -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} - \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \left[\frac{4}{\text{sen}(2\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} \text{sen}(2\theta) \frac{\partial}{\partial\theta} \right. \\ & \left. + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial\chi^2} \right] + V(\rho, \theta, \chi_i) \end{aligned} \quad (2.98)$$

é o hamiltoniano nuclear, considerando nulo o momento angular total, p é a paridade da função ξ e n indica a n -ésima solução.

Para resolvermos a equação (2.97), dividimos o intervalo considerado para o hiper-raio ρ em um grande número de pequenos setores ζ . Em cada um desses

setores, com centro em ρ_ζ , a função de onda nuclear ξ^{pn} é expandida da seguinte maneira:

$$\xi^{pn}(\rho, \theta, \chi_i, \check{\alpha}, \check{\beta}, \check{\gamma}) = 4 \sum_t \rho^{-5/2} \psi_t^{pn}(\rho) \Phi_t^p(\theta, \chi_i; \rho_\zeta) \hat{D}^p(\check{\alpha}, \check{\beta}, \check{\gamma}), \quad (2.99)$$

onde as funções ψ_t^{pn} contêm informação sobre o espalhamento, Φ_t^p são denominadas funções de superfície e \hat{D}^p é a função de rotação de Wigner. Esta última depende dos ângulos de Euler, enquanto as funções de superfície dependem parametricamente de ρ_ζ , dado por

$$\rho_\zeta = [\rho_{\text{mín}} + (\zeta - 1)\Delta\rho_1](1 + \Delta\rho_2)^{\zeta-1}, \quad (2.100)$$

com $\zeta \in \mathbb{N}^*$. Essa definição de ρ_ζ proporciona uma divisão não-homogênea do hiper-raio em setores ζ . O espaçamento entre setores consecutivos cresce à medida que aumenta o valor de ζ .

Substituindo a expansão de ξ^{pn} , equação (2.99), na equação de Schrödinger nuclear, equação (2.97), obtemos

$$\left[T_h + \frac{15\hbar^2}{8\mu\rho_\zeta^2} + V(\rho_\zeta, \theta, \chi_i) \right] \Phi_t^p(\theta, \chi_i; \rho_\zeta) = \epsilon_t(\rho_\zeta) \Phi_t^p(\theta, \chi_i; \rho_\zeta) \quad (2.101)$$

e

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} \right] \psi_t^{pn}(\rho) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{t'} \langle \Phi_t^p \hat{D}^p | H_{int} | \Phi_{t'}^p \hat{D}^p \rangle \psi_{t'}^{pn}(\rho), \quad (2.102)$$

onde

$$T_h = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho_\zeta^2} \left[\frac{4}{\text{sen}(2\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} \text{sen}(2\theta) \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\chi_i^2} \right], \quad (2.103)$$

$$H_{int} = T_h + \frac{15\hbar^2}{8\mu\rho_\zeta^2} + V(\rho_\zeta, \theta, \chi_i) \quad (2.104)$$

e μ é a massa reduzida do sistema, dada pela equação (2.59). Visto que as equações (2.102), denominadas equações diferenciais de canais acoplados, dependem das funções de superfície Φ_t^p , as equações (2.101) devem ser resolvidas primeiro.

O método utilizado para resolver as equações (2.101) é o chamado método da base analítica ou ABM (do inglês *Analytic Basis Method*) [35, 52]. Tal método consiste em expandir a função Φ_t^p utilizando funções de base analíticas diferenciadas para cada um dos arranjos do sistema reativo:

$$\Phi_t^p(\theta, \chi_i; \rho_\zeta) = \sum_f A_{f_t} \phi_{\nu_f}(z_f) \hat{P}_{j_f}(\Xi_f), \quad (2.105)$$

onde o índice f indica o arranjo e os números quânticos vibracional ν_f e rotacional j_f do sistema, A_{f_t} são coeficientes determinados pelo princípio variacional, \hat{P}_{j_f} são os polinômios de Legendre e ϕ_{ν_f} são funções do oscilador harmônico na variável z_f , tais que

$$\phi_{\nu_f}(z_f) = \frac{1}{[\pi^{1/2} 2^{\nu_f} (\nu_f!)]^{1/2}} H_{\nu_f}(z_f) \exp\left(-\frac{1}{2} z_f^2\right). \quad (2.106)$$

H_{ν_f} é o polinômio de Hermite e a variável z_f é definida em termos do hiperângulo

θ_{S_f} da parametrização de Delves como

$$z_f = a_f \operatorname{tg} \theta_{S_f} - \frac{b_f}{\operatorname{tg} \theta_{S_f}} + c_f, \quad (2.107)$$

onde a_f , b_f e c_f são parâmetros relacionados à eficiência da função de base ϕ_{ν_f} . Esses parâmetros podem ser determinados impondo-se a ϕ_{ν_f} um comportamento aproximadamente igual ao das autofunções de Morse [35].

Da resolução das equações (2.101) para os vários setores ρ_ζ , obtemos as funções de superfície Φ_t^p e as energias $\epsilon_t(\rho_\zeta)$. A interpolação dos pontos $(\rho_\zeta, \epsilon_t(\rho_\zeta))$ gera as chamadas curvas adiabáticas. Esse nome se deve ao fato das equações (2.101) serem resolvidas variando-se suavemente o valor do hiper-raio, assim como é feito com as distâncias internucleares na resolução da equação (2.16), obtida via aproximação de Born-Oppenheimer.

Determinadas as funções de superfície Φ_t^p , o próximo passo consiste em resolver as equações diferenciais de canais acoplados a fim de obter as funções ψ_t^{pn} . As equações (2.102) são resolvidas utilizando-se um método de integração numérica desenvolvido por Johnson [53] e denominado método das derivadas logarítmicas.

Resolvidas as equações (2.102), com ρ variando desde a região de forte interação até a região assintótica, as funções ψ_t^{pn} devem ser projetadas das coordenadas APH nas coordenadas de Delves [35]. Em seguida, são impostas às funções ψ_t^{pn} as condições de contorno apropriadas, a fim de determinarmos a matriz R [54]. Finalmente, a partir da matriz R , é obtida a matriz S de espalhamento [4], que fornece as probabilidades de reação do sistema $A + BC$.

Capítulo 3

A Teoria das Estruturas de Transição

Determinada a SEP de um sistema colisional reativo, além de suas propriedades dinâmicas – obtidas via resolução da equação de Schrödinger nuclear – podemos também calcular suas propriedades cinéticas. Uma das propriedades cinéticas de sistemas reativos que desperta grande interesse é a taxa de reação.

Uma teoria bastante utilizada no cálculo da taxa de reação é a chamada teoria das estruturas de transição ou TST (do inglês *Transition State Theory*). Introduzida por Pelzer e Wigner [55] em 1932 e extendida por Eyring [56] e por Evans e Polanyi [57] em 1935, a teoria das estruturas de transição, também conhecida como teoria do complexo ativado ou ACT (do inglês *Activated Complex Theory*), representa uma das principais teorias utilizadas no estudo da cinética química desde a década de 30. O desenvolvimento da teoria das estruturas de transição é apresentado por Laidler e King [58].

A SEP de um sistema reativo do tipo $A + BC$ (figura 3.1) apresenta duas regiões – uma relacionada aos reagentes e outra aos produtos – separadas por uma barreira. Considerando uma superfície divisora (ou superfície crítica) entre essas duas regiões, e que passa pelo ponto de sela localizado no topo da barreira que as separa, qualquer estrutura cuja configuração nuclear esteja associada a um ponto pertencente a essa superfície, ou dela separado por uma pequena distância δ , é, por

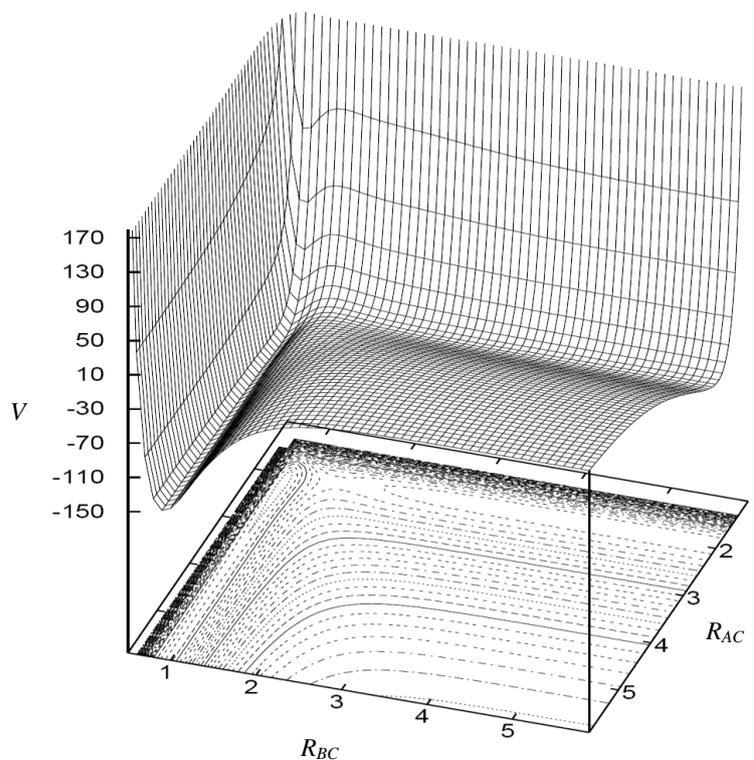


Figura 3.1: Superfície de energia potencial de um sistema reativo do tipo $A + BC$. As curvas obtidas pela projeção da SEP no plano definido pelos eixos R_{AC} e R_{BC} são denominadas curvas isoenergéticas.

definição, denominada complexo ativado [59].

Se considerarmos que a transformação dos reagentes em produtos ocorre de tal maneira que as configurações assumidas pelo sistema durante o processo são sempre as de menor energia potencial, obteremos na SEP uma trajetória denominada caminho de mínima energia ou MEP (do inglês *Minimum Energy Path*). A cada ponto do caminho de mínima energia está associada uma configuração do sistema. Esses pontos são determinados variando-se o valor de ρ em busca de um mínimo de V , considerando diversos valores para o ângulo α , tal que $0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ (figura 3.2). A representação desses mínimos de V em função de α é ilustrada na figura 3.3. A con-

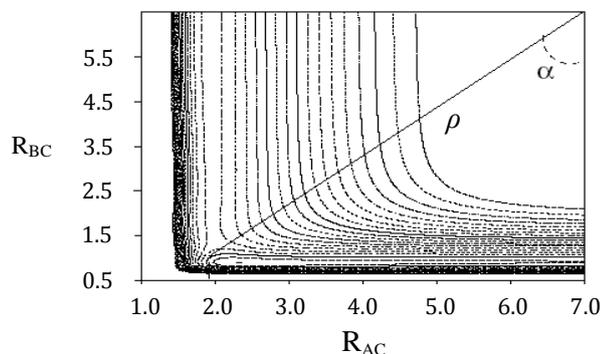


Figura 3.2: *Curvas isoenergéticas de um sistema reativo do tipo $A + BC$. Os pontos de mínima energia são determinados variando-se o valor de ρ para cada valor de α .*

figuração associada ao ponto de máxima energia na MEP representa a configuração de “equilíbrio” do complexo ativado, denominada estrutura de transição. Além de uma geometria bem definida, a estrutura de transição tem como característica uma, e apenas uma, frequência vibracional imaginária. Essa frequência imaginária se deve ao fato da geometria da estrutura de transição estar associada ao ponto de sela no topo da barreira que separa a região dos reagentes da região dos produtos. Um ponto de sela numa SEP é qualquer ponto onde a derivada segunda do potencial é negativa em relação a uma direção e positiva em relação a todas as outras direções ortogonais à primeira [10,59,60]. Num sistema constituído por N corpos ($N \geq 3$), a SEP é uma função de $3N - 6$ variáveis – as distâncias internucleares. No caso de um sistema reativo de três corpos, a SEP é uma função de três variáveis e à estrutura de transição estão associadas três frequências vibracionais, sendo uma imaginária.

A teoria das estruturas de transição baseia-se nas seguintes hipóteses:

- os complexos ativados que atravessam a superfície crítica no sentido direto da reação sempre se dissociam em produtos;

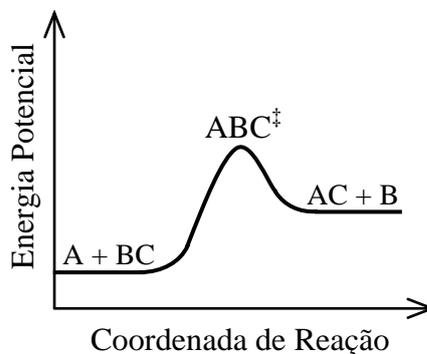


Figura 3.3: Caminho de mínima energia, no caso de uma reação endoérgica.

- a taxa de reação de um processo reativo é dada pela quantidade de complexos ativados que atravessam a superfície crítica por unidade de tempo.

Como a quantidade de complexos ativados que atravessam a superfície crítica por unidade de tempo é determinada em equilíbrio com os reagentes, um tratamento estatístico deve ser dado à teoria das estruturas de transição.

3.1 Taxa de Reação

Considerando a passagem do arranjo α para o arranjo β (figura 2.5), o processo reativo pode ser representado por



onde ABC^\ddagger são os complexos ativados. As chaves indicam que os complexos ativados representam simplesmente uma configuração assumida pelo sistema na transformação dos reagentes em produtos.

No equilíbrio, as concentrações dos complexos ativados e dos reagentes relacionam-se da seguinte maneira:

$$[ABC^\ddagger] = K[A][BC], \quad (3.1)$$

onde K é a constante de equilíbrio. Na verdade, como os complexos ativados não são estruturas estáveis – o tempo médio de vida de um complexo ativado é da ordem de femtossegundos –, mas apenas configurações assumidas pelo sistema na transformação de reagentes em produtos, a constante K pode ser chamada de constante de “quase-equilíbrio”.

A taxa de reação r do processo pode ser calculada da seguinte maneira:

$$r = \frac{1}{2} \frac{\delta ABC^\ddagger}{\delta t}, \quad (3.2)$$

onde δABC^\ddagger é a quantidade de complexos ativados formados na reação e δt é o tempo médio gasto pelos complexos ativados na travessia da superfície crítica. O fator $\frac{1}{2}$ foi introduzido porque apenas metade dos complexos ativados formados atravessa a superfície crítica no sentido direto da reação.

Sabendo que δt é obtido da razão entre a distância δ a ser percorrida e a velocidade média de translação \bar{v} dos complexos ativados, ou seja,

$$\delta t = \frac{\delta}{\bar{v}}, \quad (3.3)$$

e considerando a quantidade de complexos ativados δABC^\ddagger que atravessam a superfície crítica por unidade de volume, a equação (3.2) pode ser escrita como:

$$r = \frac{[ABC^\ddagger]\bar{v}}{2\delta}, \quad (3.4)$$

onde $[ABC^\ddagger]$ é a concentração de complexos ativados que atravessam a superfície crítica.

Utilizando a relação entre as concentrações dos complexos ativados e dos reagentes, dada pela equação (3.1), e a expressão para \bar{v} ,

$$\bar{v} = \left(\frac{2k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.5)$$

a equação (3.4) se torna:

$$r = \frac{K}{2\delta} \left(\frac{2k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} [A][BC]. \quad (3.6)$$

k_B é a constante de Boltzmann e μ é a massa reduzida do complexo ativado.

Escrevendo a constante de equilíbrio em termos das funções de partição dos complexos ativados e dos reagentes,

$$K = \frac{Q_{ABC^\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} e^{-\frac{\Delta E_0}{k_B T}}, \quad (3.7)$$

e substituindo na equação (3.6), temos:

$$r = \frac{1}{2\delta} \left(\frac{2k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Q_{ABC^\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} e^{-\frac{\Delta E_0}{k_B T}} [A][BC]. \quad (3.8)$$

Q_{ABC^\ddagger} , Q_A e Q_{BC} são as funções de partição dos complexos ativados e dos reagentes.

ΔE_0 é a diferença entre a energia potencial associada ao topo da barreira e a associada aos reagentes.

Assumindo que a energia total do sistema seja dada pela soma das energias translacional, vibracional, rotacional e eletrônica,

$$E = E_{trans} + E_{vib} + E_{rot} + E_{el}, \quad (3.9)$$

a função de partição Q_{ABC^\ddagger} na equação (3.8) pode ser escrita como [61]:

$$Q_{ABC^\ddagger} = Q_{trans}^\ddagger Q_{vib}^\ddagger Q_{rot}^\ddagger Q_{el}^\ddagger. \quad (3.10)$$

Substituindo (3.10) em (3.8), temos:

$$r = \frac{1}{2\delta} \left(\frac{2k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Q_{trans}^\ddagger Q_{vib}^\ddagger Q_{rot}^\ddagger Q_{el}^\ddagger}{Q_A Q_{BC}} e^{-\frac{\Delta E_0}{k_B T}} [A][BC]. \quad (3.11)$$

Como a função Q_{trans}^\ddagger , referente ao grau de liberdade associado à coordenada de reação, é dada por

$$Q_{trans}^\ddagger = (2\pi\mu k_B T)^{\frac{1}{2}} \frac{\delta}{h}, \quad (3.12)$$

a equação (3.11) pode ser escrita como:

$$r(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{vib}^\ddagger Q_{rot}^\ddagger Q_{el}^\ddagger}{Q_A Q_{BC}} e^{-\frac{\Delta E_0}{k_B T}} [A][BC], \quad (3.13)$$

onde h é a constante de Planck. A fatoração da função de partição associada aos complexos ativados dada pela equação (3.10) eliminou da expressão da taxa de reação as quantidades δ e μ . Assim, a taxa de reação depende apenas das quantidades particulares do problema ΔE_0 e T .

Definindo a constante K^\ddagger como

$$K^\ddagger(T) = \frac{Q_{vib}^\ddagger Q_{rot}^\ddagger Q_{el}^\ddagger}{Q_A Q_{BC}} e^{-\frac{\Delta E_0}{k_B T}} [A][BC], \quad (3.14)$$

a equação (3.13) se torna:

$$r(T) = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger(T). \quad (3.15)$$

As funções de partição calculadas para cada uma das contribuições energéticas são apresentadas na tabela 3.1. A função Q_{trans}^{1-d} foi calculada para uma partícula movendo-se numa caixa unidimensional de comprimento l . I é o momento de inércia associado a uma molécula linear e I_a , I_b e I_c são os momentos de inércia principais, associados a uma molécula não-linear. σ é o número de simetria e g_i é o fator de degenerescência. S indica o número de modos vibracionais da molécula. No caso de uma molécula linear $S = 3N - 5$, enquanto que $S = 3N - 6$ para uma molécula não-linear.

3.2 Correções de Tunelamento

No caso em que a massa do corpo de troca é pequena, ou bem menor que as massas dos demais núcleos envolvidos na reação, efeitos de tunelamento podem

Tabela 3.1: Funções de partição correspondentes às contribuições translacional, vibracional, rotacional e eletrônica da energia total do sistema.

Contribuição Energética	Função de Partição
Translação (1-d)	$Q_{trans}^{1-d} = (2\pi\mu k_B T)^{\frac{1}{2}} \frac{l}{h}$
Translação (3-d)	$Q_{trans}^{3-d} = (2\pi\mu k_B T)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{l}{h}\right)^3$
Rotação (molécula linear)	$Q_{rot}^{2-d} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}$
Rotação (molécula não-linear)	$Q_{rot}^{3-d} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (I_a I_b I_c)^{\frac{1}{2}}$
Vibração (oscilador harmônico)	$Q_{vib}^{o.h.} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right)^{-1}$
Vibração (S-d)	$Q_{vib}^{S-d} = \prod_{i=1}^S \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}\right)^{-1}$
Eletrônica	$Q_{el} = \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$

ocorrer. Assim, torna-se necessária uma formulação quântica da teoria das estruturas de transição. No entanto, a generalização da teoria clássica para uma teoria quântica se depara com dois problemas devido à impossibilidade de localização da estrutura de transição ao longo da coordenada de reação. Primeiro, o movimento dos complexos ativados da região dos reagentes para a dos produtos não pode mais ser tratado como o movimento de uma partícula livre, já que a travessia agora é considerada sobre uma região curva da SEP ao longo da coordenada de reação, e não apenas sobre um ponto nela localizado. Segundo, essa curvatura não permite separar o movimento ao longo da coordenada de reação dos demais graus de liberdade internos. Isso impossibilita a fatoração da função de partição, feita na equação (3.10), e o tratamento do tunelamento ao longo de uma barreira de potencial unidi-

mensional, devendo ser considerado o tunelamento por caminhos envolvendo todos os graus de liberdade do sistema. Devido às várias dificuldades em se obter uma expressão quântica para a taxa de reação, não se levando em conta a separação do movimento ao longo da coordenada de reação das demais coordenadas, assume-se possível tal separação e introduz-se uma correção na taxa de reação, por meio de um coeficiente de transmissão, para que efeitos quânticos sejam contemplados.

A taxa de reação com correção de tunelamento relaciona-se com a taxa convencional da seguinte maneira:

$$r_{corr}(T) = \kappa(T)r(T), \quad (3.16)$$

onde $r_{corr}(T)$ é a taxa de reação com correção e $\kappa(T)$ é o coeficiente de transmissão.

Uma expressão para a correção de tunelamento da taxa foi proposta por Wigner [22], que supôs um potencial parabólico regendo o movimento nuclear em torno do topo da barreira de potencial. Nessa aproximação, o coeficiente de transmissão da equação (3.16) é dado por:

$$\kappa^{Wig}(T) = 1 + \frac{1}{24} \left| \frac{\hbar\omega^\ddagger}{k_B T} \right|^2, \quad (3.17)$$

onde $\kappa^{Wig}(T)$ é coeficiente de correção de Wigner e ω^\ddagger é a frequência vibracional imaginária da estrutura de transição.

No entanto, a correção de Wigner pode subestimar os efeitos de tunelamento para baixas temperaturas. Nesse caso, melhores resultados podem ser obtidos utilizando-se a correção proposta por Eckart [23]. Essa correção consiste em ajustar, ao longo da coordenada de reação, uma forma analítica ao potencial convencional do sistema considerado. A função potencial proposta por Eckart é dada por:

$$V_{MEP}(s) = \frac{AY}{1+Y} + \frac{BY}{(1+Y)^2}, \quad (3.18)$$

onde s representa a coordenada de reação. Os parâmetros A , B e Y são determinados pela frequência imaginária da estrutura de transição e pelas energias associadas aos reagentes, produtos e à estrutura de transição [62]. Por convenção, $V_{MEP} = 0$ para os reagentes.

Em seguida, considerando a correção da energia de ponto zero ou ZPE (do inglês *Zero-Point Energy*), ajusta-se uma nova função dada por:

$$V_a^G(s) = \frac{ay}{1+y} + \frac{by}{(1+y)^2} + c, \quad (3.19)$$

onde os parâmetros a , b , c e y são determinados pela frequência imaginária da estrutura de transição e pelas energias associadas aos reagentes, produtos e à estrutura de transição, com a correção da ZPE. Essa função é ajustada de tal maneira que a largura da barreira e sua localização ao longo da coordenada de reação sejam as mesmas da barreira descrita por V_{MEP} .

O coeficiente de transmissão na correção de tunelamento proposta por Eckart é dado por:

$$\kappa^{Eck}(T) = e^{\frac{\Delta E_0}{k_B T}} \int_0^\infty \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{E}{k_B T}} \Gamma(E) dE, \quad (3.20)$$

onde $\Gamma(E)$ é a probabilidade de transmissão, obtida da resolução da equação de Schrödinger nuclear utilizando-se o potencial V_a^G [60]. Em geral, a correção de Eckart superestima os efeitos de tunelamento.

Capítulo 4

Resultados

A metodologia apresentada neste trabalho é aplicada no cálculo de propriedades dinâmicas e cinéticas do sistema reativo $Na + HF$. Por ser amplamente estudado, tanto experimental [63–66] como teoricamente [50, 67–73], esse sistema se apresenta como um ótimo candidato para o teste de novos métodos de ajuste e novas formas analíticas utilizados na construção de superfícies de energia potencial.

Inicialmente, são apresentados os cálculos das probabilidades de reação do sistema $Na + HF$ utilizando-se duas SEPs: uma ajustada via método GAOT [18, 19], utilizando polinômios em coordenadas BO, e outra ajustada via métodos GSA [3] e Simplex Gradient [5], utilizando a forma analítica qBO. A primeira SEP é denominada SEP GAOT e a segunda, SEP qBO. No primeiro caso, é testada a eficácia do método GAOT no ajuste de SEPs de sistemas reativos, pois a forma analítica utilizada é consolidada na literatura. No segundo caso, a forma analítica da SEP é colocada em prova, visto que os métodos de ajuste utilizados são bem estabelecidos. Ambas as SEPs foram construídas utilizando-se 243 energias eletrônicas de um total de 425 obtidas por Laganà e colaboradores (SEP BO5) [74] – essas energias foram calculadas utilizando o nível de cálculo MP2 e o conjunto de funções de base 6-31++G(2df, 2pd). Utilizando-se o mesmo nível de cálculo e base, nem todos os pontos *ab initio* apresentados por Laganà foram reproduzidos. Assim, apenas os

243 pontos reproduzidos foram utilizados na construção das SEPs. Os resultados aqui obtidos também são comparados com os obtidos para outra SEP encontrada na literatura, a SEP GSA [71]. Vale ressaltar que a SEP BO5 – considerada um marco na literatura – foi ajustada utilizando-se o método MBE e as SEPs GSA, GAOT e qBO foram ajustadas globalmente. Por fim, são apresentados cálculos de taxas de reação do sistema $Na + HF$ utilizando-se apenas a SEP qBO, visto que este tipo de estudo já foi realizado para a SEP GAOT e os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura.

4.1 Probabilidades de Reação

Para calcularmos as probabilidades de reação do sistema $Na + HF$ devemos resolver as equações (2.101) e (2.102). A primeira delas foi resolvida expandindo-se as funções de superfície Φ_t^p , de acordo com a equação (2.105), em termos de 279 funções de base analíticas ro-vibracionais. Destas, 105 foram utilizadas para o arranjo $Na + HF$, 4 para o arranjo $NaH + F$ e 170 para o arranjo $NaF + H$. Das 170 funções de base utilizadas para o último arranjo, apenas 105 estão associadas a canais energeticamente acessíveis. A equação (2.101) foi resolvida 279 vezes para cada um dos 230 setores de ρ centrados em ρ_ζ , que assumiu valores entre $\rho_1 = \rho_{\min} = 6,0 a_0$ (região de forte interação) e $\rho_{230} = 35,0 a_0$ (região assintótica), relacionados pela equação (2.100), onde $\Delta\rho_1 = 0,020 a_0$ e $\Delta\rho_2 = 5,552 \times 10^{-3} a_0$. Esse procedimento foi adotado no cálculo das probabilidades de reação utilizando-se as SEPs testadas neste trabalho.

As curvas adiabáticas obtidas para as SEPs GAOT e qBO são apresentadas na figura 4.1, juntamente com as curvas encontradas na literatura (SEPs BO5 e GSA). Essas curvas são geradas pela interpolação dos pontos $(\rho_\zeta, \epsilon_t(\rho_\zeta))$, provenientes da resolução da equação (2.101). Nota-se que as curvas obtidas para as diferentes SEPs apresentam o mesmo comportamento. A tabela 4.1 apresenta os

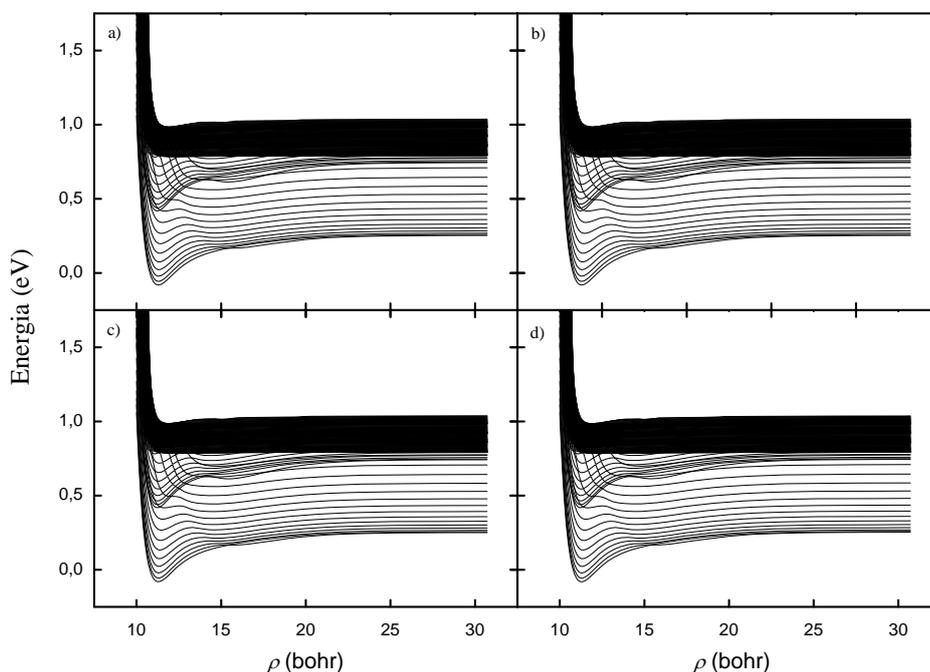


Figura 4.1: *Curvas adiabáticas do sistema $Na + HF$ obtidas para diferentes SEPs: (a) SEP BO5, (b) SEP GAOT, (c) SEP GSA e (d) SEP qBO.*

dez primeiros valores de $\epsilon_t(\rho_{230})$ obtidos para cada uma das SEPs. Os valores de $\epsilon_t(\rho_{230})$ obtidos para as SEPs BO5, GAOT e GSA são coincidentes e diferem dos valores obtidos para a SEP qBO por apenas alguns centésimos de eV .

Por meio de um estudo topológico das SEPs GAOT e qBO, foram determinados os caminhos de mínima energia associados a cada valor de θ . A figura 4.2 apresenta os caminhos de mínima energia obtidos para cada uma das SEPs do sistema $Na + HF$, considerando $\theta = 77,2^\circ$. A partir destes resultados, determinou-se o ângulo para o qual a barreira de potencial que separa a região dos reagentes da região dos produtos é menor. A tabela 4.2 compara os resultados aqui obtidos com os resultados encontrados na literatura (SEPs BO5 e GSA). Nessa tabela são apresentados valores da energia potencial em diferentes regiões do caminho de mínima energia, obtidos para cada uma das SEPs considerando diversos valores do ângulo θ .

Tabela 4.1: Comparação entre os dez primeiros valores de $\epsilon_t(\rho_{230})$ (em eV) obtidos para as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO.

	t	BO5	GAOT	GSA	qBO
$\epsilon_t(\rho_{230})$	1	0,25368	0,25368	0,25368	0,25119
	2	0,25877	0,25877	0,25877	0,25628
	3	0,26897	0,26897	0,26897	0,26648
	4	0,28425	0,28425	0,28425	0,28176
	5	0,30459	0,30459	0,30459	0,30209
	6	0,32997	0,32997	0,32997	0,32747
	7	0,36036	0,36036	0,36036	0,35785
	8	0,39571	0,39571	0,39571	0,39320
	9	0,43599	0,43599	0,43599	0,43348
	10	0,48115	0,48115	0,48115	0,47863

Quando $\theta = 77,2^\circ$, temos o menor valor de energia associada ao topo da barreira de potencial para a SEP BO5 – a altura da barreira em relação à energia dos reagentes é de aproximadamente 18,86 kcal/mol (ou 0,81 eV). O perfil energético do processo reativo ao longo da coordenada de reação da SEP BO5 ($\theta = 77,2^\circ$) é apresentado na figura 4.3. Considerando o valor de 0,93 eV para a energia total E , o arranjo $Na + HF$ possui apenas dois canais energeticamente acessíveis ($\nu = 0$ e $\nu = 1$), enquanto o arranjo $NaF + H$ possui três ($\nu = 0$, $\nu = 1$ e $\nu = 2$). O arranjo $NaH + F$ não possui canais energeticamente acessíveis considerando esse valor de E . Isso porque, para os arranjos $Na + HF$ e $NaF + H$, estão associadas energias maiores que 0,93 eV aos demais estados excitados e, para o arranjo $NaH + F$, aos estados ro-vibracionais estão associadas energias também maiores que 0,93 eV.

Resolvida a equação (2.101), as funções de superfície Φ_t^p foram utilizadas na solução da equação diferencial de canais acoplados (2.102). Essa equação foi resolvida considerando cinco diferentes valores da energia total E do sistema (0,8800

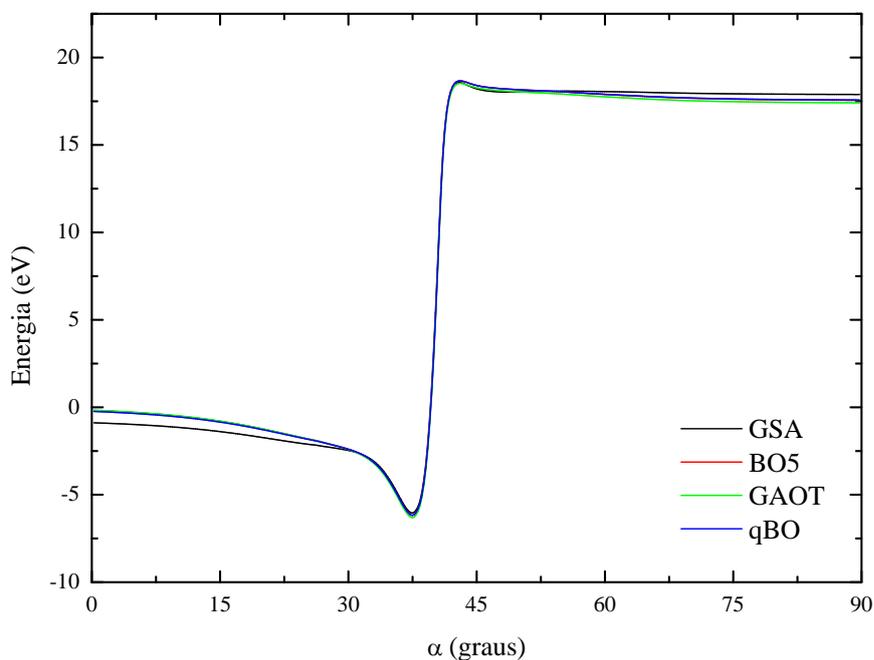


Figura 4.2: Caminhos de mínima energia obtidos para as SEPs GSA, BO5, GAOT e qBO ($\theta = 77,2^\circ$).

eV ; $0,8925 eV$; $0,9050 eV$; $0,9175 eV$ e $0,9300 eV$). Este último valor é tido como o limiar de energia para que a reação $Na + HF$ ocorra. Determinadas as soluções da equação diferencial de canais acoplados, as funções ψ_t^{pn} foram projetadas das coordenadas APH nas coordenadas de Delves. Em seguida, foram aplicadas as condições de contorno apropriadas e finalmente foi determinada a matriz S de espalhamento para o sistema. A partir da matriz S , foram calculadas as probabilidades de reação para diversos estados ro-vibracionais, considerando cinco diferentes valores para a energia total do sistema. Os resultados obtidos para as SEPs GAOT e qBO são apresentados nas figuras 4.4 e 4.5, juntamente com os resultados encontrados na literatura. A figura 4.4 apresenta as probabilidades de reação do sistema $Na + HF$ quando as moléculas de HF dos reagentes encontram-se no estado vibracional fundamental ($\nu = 0$). Já a figura 4.5 apresenta as probabilidades quando as moléculas

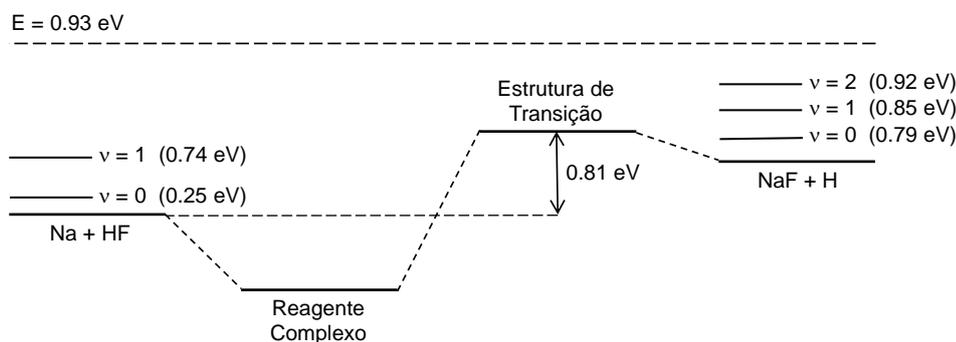


Figura 4.3: Perfil energético do processo colisional reativo $\text{Na} + \text{HF}$ ao longo da coordenada de reação, considerando o valor máximo de 0,93 eV para a energia total E (SEP BO5).

de HF encontram-se no primeiro estado vibracional excitado ($\nu = 1$).

Observa-se que as probabilidades de reação obtidas para as SEPs GAOT e qBO concordam com os resultados encontrados na literatura (SEPs BO5 e GSA) para todos os estados ro-vibacionais considerados. Quando a energia total do sistema é de 0,93 eV e as moléculas de HF encontram-se no estado vibracional fundamental ($\nu = 0$), a probabilidade de reação é máxima para $j = 3$ e tem valor aproximadamente igual a 1,2%. Portanto, quando os reagentes HF encontram-se no estado vibracional fundamental, a reação $\text{Na} + \text{HF}$ praticamente não ocorre. No caso em que as moléculas de HF encontram-se no primeiro estado vibracional excitado ($\nu = 1$) observamos um valor máximo de aproximadamente 12,8% para $j = 7$ e energia total de 0,9175 eV. Ou seja, a excitação vibracional dos reagentes provocou um acréscimo de uma ordem de grandeza nos valores máximos da probabilidade de reação. Isso sugere que um importante papel é desempenhado pela excitação vibracional dos reagentes na promoção da reação do sistema $\text{Na} + \text{HF}$. Na verdade, esse acréscimo no valor máximo da probabilidade de reação, causado pela excitação vibracional dos reagentes, é característico em reações endoérgicas. Os resultados obtidos para a SEP GAOT são apresentados na referência [51].

Tabela 4.2: Energia potencial (em kcal/mol) em diferentes regiões do caminho de mínima energia obtido para cada uma das SEPs do sistema $\text{Na} + \text{HF}$, considerando diversos valores para o ângulo $\text{Na}\hat{F}H$.

$\text{Na}\hat{F}H$	MEP	Reagentes	Produtos	Barreira	Poço
30°	GSA	-0,9266	17,9334	78,7675	-2,0017
	BO5	-0,2303	17,6297	77,6465	-1,7699
	GAOT	-0,2144	17,4871	77,5946	-1,7776
	qBO	-0,2852	17,6495	77,6642	-1,7883
60°	GSA	-0,9001	17,8983	23,3119	-3,0291
	BO5	-0,1978	17,5697	23,2639	-3,1729
	GAOT	-0,1819	17,4256	23,0681	-3,3211
	qBO	-0,2532	17,5904	23,2573	-3,1600
$77,2^\circ$	GSA	-0,8869	17,8874	18,5825	-5,9927
	BO5	-0,1817	17,5518	18,6754	-6,1842
	GAOT	-0,1659	17,4072	18,5229	-6,3219
	qBO	-0,2374	17,5727	18,6660	-6,1724
90°	GSA	-0,8793	17,8829	19,4903	-7,1637
	BO5	-0,1724	17,5444	18,9925	-7,3662
	GAOT	-0,1565	17,3996	19,4439	-7,4910
	qBO	-0,2282	17,5654	19,5804	-7,3540
120°	GSA	-0,8681	17,8784	22,7551	-8,1231
	BO5	-0,1586	17,5371	22,7954	-8,3329
	GAOT	-0,1427	17,3996	22,6442	-8,4518
	qBO	-0,2145	17,5582	22,7926	-8,3226
150°	GSA	-0,8631	17,8772	24,3115	-8,4731
	BO5	-0,1525	17,5351	24,3159	-8,7335
	GAOT	-0,1366	17,3889	24,5618	-8,9936
	qBO	-0,2085	17,5562	24,3150	-8,7241
180°	GSA	-0,8617	17,8769	24,7062	-8,6105
	BO5	-0,1508	17,5347	24,7239	-8,8681
	GAOT	-0,1349	17,3884	24,5618	-8,8936
	qBO	-0,2068	17,5558	24,7239	-8,8859

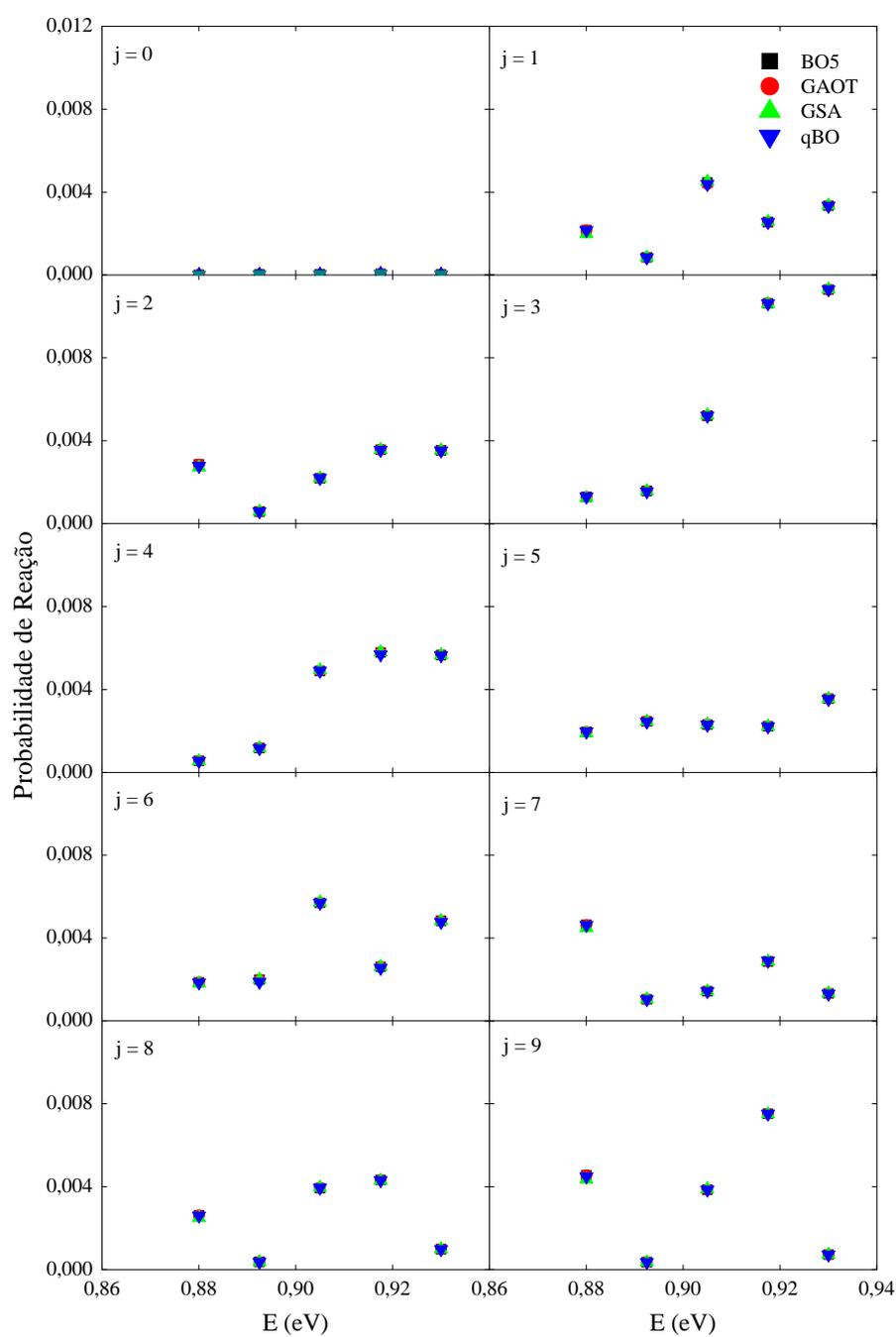


Figura 4.4: Probabilidades de reação para o sistema $\text{Na} + \text{HF}$ utilizando as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO. Esses resultados foram obtidos para cinco diferentes valores da energia total E (0,8800 eV; 0,8925 eV; 0,9050 eV; 0,9175 eV e 0,9300 eV), considerando o reagente HF no estado vibracional fundamental ($\nu = 0$) e em diversos estados rotacionais ($j = 0, 1, 2, 3, \dots, 9$).

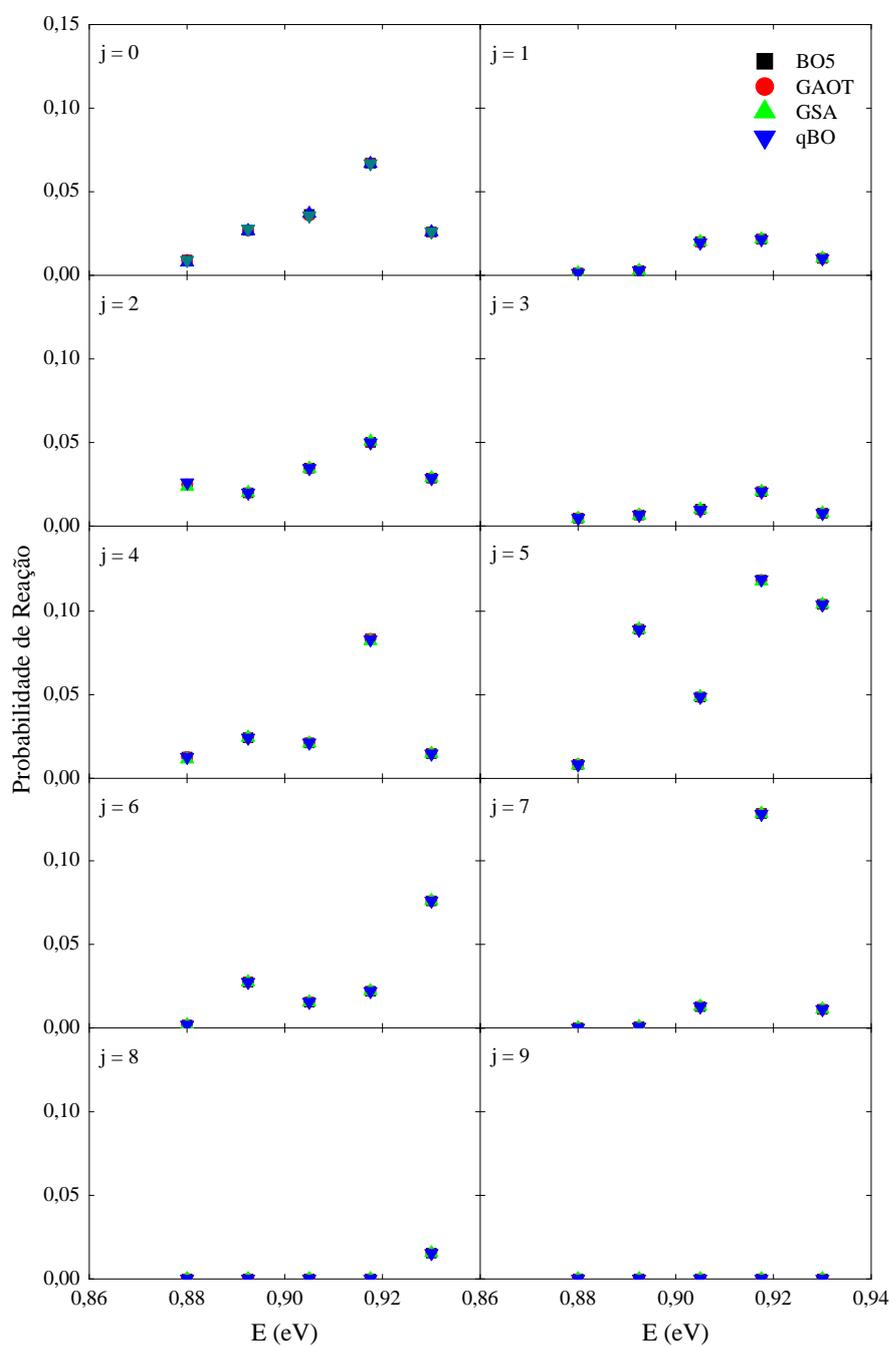


Figura 4.5: Probabilidades de reação para o sistema $\text{Na} + \text{HF}$ utilizando as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO. Esses resultados foram obtidos para cinco diferentes valores da energia total E (0,8800 eV; 0,8925 eV; 0,9050 eV; 0,9175 eV e 0,9300 eV), considerando o reagente HF no primeiro estado vibracional excitado ($\nu = 1$) e em diversos estados rotacionais ($j = 0, 1, 2, 3, \dots, 9$).

4.2 Taxas de Reação

Para que a qualidade da SEP de um sistema reativo qualquer seja comprovada, são necessários, além de um estudo topológico, cálculos de propriedades dinâmicas e cinéticas do sistema considerado. Determinadas as probabilidades de reação do sistema $Na + HF$ utilizando as SEPs GAOT e qBO, apresentamos agora cálculos de taxas de reação para o referido sistema, utilizando a SEP qBO.

Para o cálculo das taxas de reação convencional e com correção de tunelamento, precisamos determinar as geometrias, as frequências vibracionais e as energias associadas aos reagentes, produtos e à estrutura de transição do sistema $Na + HF$. Todas essas informações podem ser obtidas da SEP do sistema.

As frequências vibracionais de reagentes, produtos e estrutura de transição são calculadas da seguinte maneira:

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\left. \frac{1}{\mu} \frac{d^2V}{dR^2} \right|_{R_{eq}}}, \quad (4.1)$$

onde c é a velocidade de propagação da luz no vácuo e μ é a massa reduzida do sistema considerado. A derivada segunda do potencial é calculada na configuração de equilíbrio. Como a geometria da estrutura de transição é definida por três distâncias internucleares, a expressão (4.1) deve ser utilizada para cada uma delas.

A seguinte forma analítica foi utilizada no ajuste da SEP qBO para o sistema $NaH + F$:

$$V^{qBO}(R_{NaF}, R_{HF}, R_{NaH}) = \sum_{i=0}^l \sum_{j=0}^m \sum_{k=0}^n a_{ijk} \eta_{NaF}^i \eta_{HF}^j \eta_{NaH}^k, \quad (4.2)$$

onde R_{NaF} , R_{HF} e R_{NaH} são as distâncias interatômicas. Os índices i , j e k assumem valores no intervalo $[0, 5]$ e estão sujeitos ao vínculo $i + j + k \leq 6$. Os fatores

Tabela 4.3: *Parâmetros ajustáveis da SEP qBO.*

Parâmetro	NaF	HF	NaH
R_{eq} (Å)	1,926	0,917	1,887
β (Å ⁻¹)	0,883	2,194	1,198
q	0,99998022406895	1,0001255904396	1,0000009853050

η_x ($x = NaF, HF, NaH$) são dados por

$$\eta_x = [1 - \beta_x(1 - q_x)(R - R_{eq_x})]^{-\frac{1}{1-q_x}}. \quad (4.3)$$

Os parâmetros R_{eq_x} , β_x e q_x são apresentados na tabela 4.3, e os coeficientes a_{ijk} , na tabela 4.4.

A tabela 4.5 apresenta os valores das distâncias internucleares associadas à configuração de equilíbrio dos reagentes, produtos e estrutura de transição, bem como as energias associadas, as frequências vibracionais e a correção de energia de ponto zero.

As taxas de reação do sistema $Na + HF$ utilizando a SEP qBO foram calculadas por meio de um código computacional desenvolvido pelo grupo de Física Atômica e Molecular do Instituto de Física da Universidade de Brasília [75–78].

As taxas de reação do sistema $Na + HF$ podem ser escritas na forma de Arrhenius modificada [79], dada por:

$$r(T) = AT^n e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4.4)$$

onde A é o fator pré-exponencial, T é a temperatura, n é o fator de potência da

temperatura, E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases. A tabela 4.6 apresenta os valores dos parâmetros ajustáveis da forma de Arrhenius

Tabela 4.4: Coeficientes a_{ijk} (kcal/mol) da SEP qBO.

a_{ijk}	i	j	k	a_{ijk}	i	j	k	a_{ijk}	i	j	k
$-0,3065688560 \times 10^3$	1	0	0	$0,1541757233 \times 10^2$	1	2	2	$-0,1078951846 \times 10^2$	0	4	2
$0,3402818025 \times 10^3$	2	0	0	$-0,3745629387 \times 10^1$	1	2	3	$0,1992175683 \times 10^2$	0	5	1
$-0,2555776271 \times 10^3$	3	0	0	$-0,2289808518 \times 10^2$	1	3	0	$0,4360133348 \times 10^3$	1	0	1
$0,9818511163 \times 10^2$	4	0	0	$-0,7486177736 \times 10^2$	1	3	1	$-0,1536520700 \times 10^3$	1	0	2
$-0,2934480137 \times 10^3$	0	1	0	$0,1456077214 \times 10^2$	1	3	2	$-0,2338196812 \times 10^2$	1	0	3
$0,1774377007 \times 10^3$	0	2	0	$0,2677092345 \times 10^3$	1	4	0	$-0,4931707789 \times 10^1$	1	0	4
$-0,3937100977 \times 10^2$	0	3	0	$0,1631979901 \times 10^2$	1	4	1	$0,9931461507 \times 10^1$	1	0	5
$0,1417375336 \times 10^2$	0	4	0	$-0,7229680121 \times 10^2$	1	5	0	$0,9837814218 \times 10^3$	1	1	0
$-0,9884831145 \times 10^2$	0	0	1	$-0,7821897636 \times 10^3$	2	0	1	$-0,3468417208 \times 10^3$	1	1	1
$0,6563816873 \times 10^2$	0	0	2	$0,2807117885 \times 10^3$	2	0	2	$0,9730873616 \times 10^2$	1	1	2
$-0,1486484441 \times 10^2$	0	0	3	$0,5724476473 \times 10^2$	2	0	3	$-0,2511331077 \times 10^2$	1	1	3
$0,3027001708 \times 10^1$	0	0	4	$-0,4351890494 \times 10^2$	2	0	4	$0,2465584359 \times 10^2$	1	1	4
$0,1411449744 \times 10^2$	0	1	1	$-0,1037556035 \times 10^4$	2	1	0	$-0,8620141252 \times 10^3$	1	2	0
$-0,9065743446 \times 10^1$	0	1	2	$0,2903993642 \times 10^3$	2	1	1	$0,5209339425 \times 10^3$	3	1	0
$0,6189772106 \times 10^2$	0	1	3	$-0,9643136037 \times 10^2$	2	1	2	$-0,1150021610 \times 10^3$	3	1	1
$-0,1186701049 \times 10^2$	0	1	4	$-0,7488384089 \times 10^1$	2	1	3	$0,4920211355 \times 10^0$	3	1	2
$-0,7067615384 \times 10^1$	0	1	5	$0,1056760076 \times 10^4$	2	2	0	$-0,3126331396 \times 10^3$	3	2	0
$0,6911618950 \times 10^2$	0	2	1	$-0,3927414971 \times 10^2$	2	2	1	$0,2935715784 \times 10^2$	3	2	1
$-0,1252178203 \times 10^3$	0	2	2	$-0,7966137965 \times 10^1$	2	2	2	$0,6348291089 \times 10^2$	3	3	0
$-0,1523539732 \times 10^2$	0	2	3	$-0,4167257607 \times 10^3$	2	3	0	$-0,1879802942 \times 10^3$	4	0	1
$0,8662967397 \times 10^1$	0	2	4	$-0,2220427289 \times 10^2$	2	3	1	$0,1717018147 \times 10^2$	4	0	2
$0,6085556900 \times 10^2$	0	3	1	$0,5812361845 \times 10^2$	2	4	0	$-0,1510511624 \times 10^3$	4	1	0
$0,7742703540 \times 10^2$	0	3	2	$0,6127765274 \times 10^3$	3	0	1	$0,4795382229 \times 10^2$	4	1	1
$-0,1002763387 \times 10^2$	0	3	3	$-0,2456784210 \times 10^3$	3	0	2	$0,2314341248 \times 10^2$	4	2	0
$-0,8448550094 \times 10^2$	0	4	1	$0,5370755848 \times 10^2$	3	0	3	$0,2779205215 \times 10^2$	5	0	1
$0,1266855753 \times 10^2$	5	1	0	$0,1712348818 \times 10^3$	1	2	1				

Tabela 4.5: Energia de dissociação (D_e) de reagentes e produtos, energia potencial associada à estrutura de transição, geometria (R_{eq}), frequência vibracional (ω) e correção de energia de ponto zero (ZPE) para reagentes, produtos e estrutura de transição das SEPs GSA, BO5, GAOT e qBO do sistema reativo $Na + HF$.

	Parâmetro	GSA	BO5	GAOT	qBO	Exp. [27]
HF	D_e (kcal/mol)	-141,932	-141,202	-141,852	-141,852	-141,217
	R_{eq} (Å)	0,9168	0,9168	0,9168	0,9168	0,9169
	ω (cm^{-1})	4141,7	4139,7	4140,1	4140,1	4138,3
	ZPE (kcal/mol)	5,922	5,919	5,919	5,919	
NaF	D_e (kcal/mol)	-123,328	-123,657	-123,821	-123,821	-122,984
	R_{eq} (Å)	1,9259	1,9259	1,9259	1,9259	1,9260
	ω (cm^{-1})	536,7	536,2	536,4	536,4	536,0
	ZPE (kcal/mol)	0,767	0,767	0,767	0,767	
NaH	D_e (kcal/mol)	-44,891	-45,015	-45,050	45,082	-46,633
	R_{eq} (Å)	1,8874	1,8874	1,8874	1,8874	1,8890
	ω (cm^{-1})	1157,13	1172,0	1173,8	1171,8	1176,0
	ZPE (kcal/mol)	1,654	1,676	1,678	1,675	
Estrutura de Transição	Energia (kcal/mol)	-122,620	-122,527	-122,679	-122,679	
	R_{HF} (Å)	1,5734	1,6243	1,6243	1,6243	
	R_{NaF} (Å)	1,9630	1,9709	1,9709	1,9709	
	R_{NaH} (Å)	2,2475	2,2593	2,2581	2,2593	
	ω_1 (cm^{-1})	514,4	501,0	501,3	501,3	
	ω_2 (cm^{-1})	188,4	183,1	182,8	182,8	
	ω_3 (cm^{-1})	114,1 <i>i</i>	71,1 <i>i</i>	71,0 <i>i</i>	70,9 <i>i</i>	
	ZPE (kcal/mol)	1,004	0,978	0,978	0,978	

modificada para as taxas de reação do sistema $Na + HF$, considerando as SEPs GSA, BO5, GAOT e qBO.

A figura 4.6 apresenta as taxas de reação convencionais calculadas para cada

uma das SEPs do sistema $Na + HF$. As figuras 4.7 e 4.8 apresentam as taxas de reação com correção de tunelamento de Wigner e de Eckart, respectivamente.

Os resultados obtidos para a SEP qBO são praticamente coincidentes com os obtidos para a SEP GAOT em todos os casos analisados (convencional, com correção de Wigner e com correção de Eckart) e apresentam boa concordância com os resultados encontrados para a SEP BO5 em temperaturas mais elevadas (pequeno valor de $\frac{1}{T}$). Com a diminuição da temperatura do sistema, surge uma pequena diferença entre os valores das taxas convencionais e com correção de Wigner das SEPs qBO e BO5. No caso da taxa com correção de Eckart, tais valores concordam mesmo para baixas temperaturas.

A curvatura apresentada pelas curvas na figura 4.8 pode ser causada por tunelamento. Quando este é importante, aquelas curvas tendem a se tornar côncavas para cima. No entanto, é importante observar que, na maioria dos sistemas, a correção de energia de ponto zero diminui a altura da barreira. Isso faz com que a correção de Eckart superestime os efeitos de tunelamento. Ou seja, por geralmente diminuir a altura da barreira de potencial, a correção de Eckart faz com que uma quantidade maior de complexos ativados atravesse a superfície crítica na direção dos produtos. Já a correção de Wigner, em geral, subestima os efeitos de tunelamento. Isso porque o topo da barreira de potencial, na aproximação de Wigner, é considerado parabólico, enquanto que, em muitos casos, o potencial apresenta uma anarmonicidade considerável. Assim, a correção de Wigner pode aumentar a espessura da barreira de potencial, diminuindo a probabilidade da ocorrência de tunelamento.

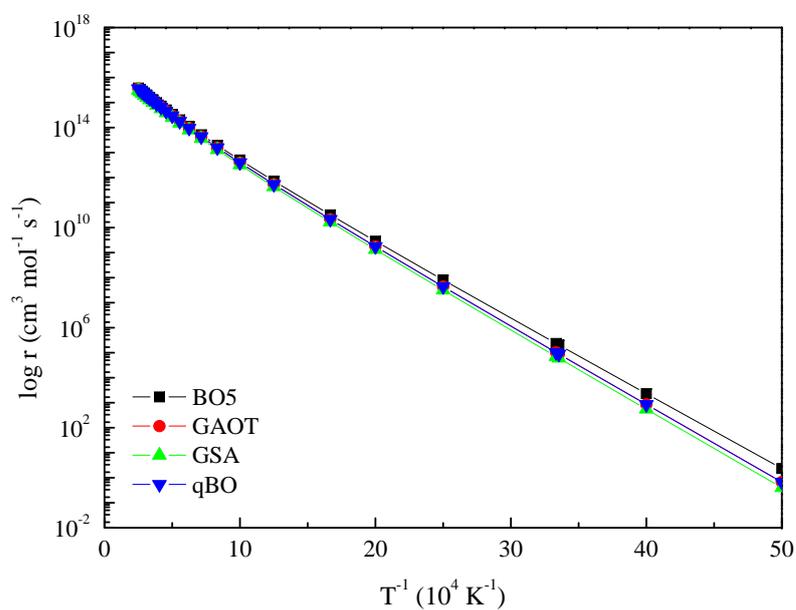


Figura 4.6: Taxa de reação convencional para o sistema $\text{Na} + \text{HF}$ utilizando as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO.

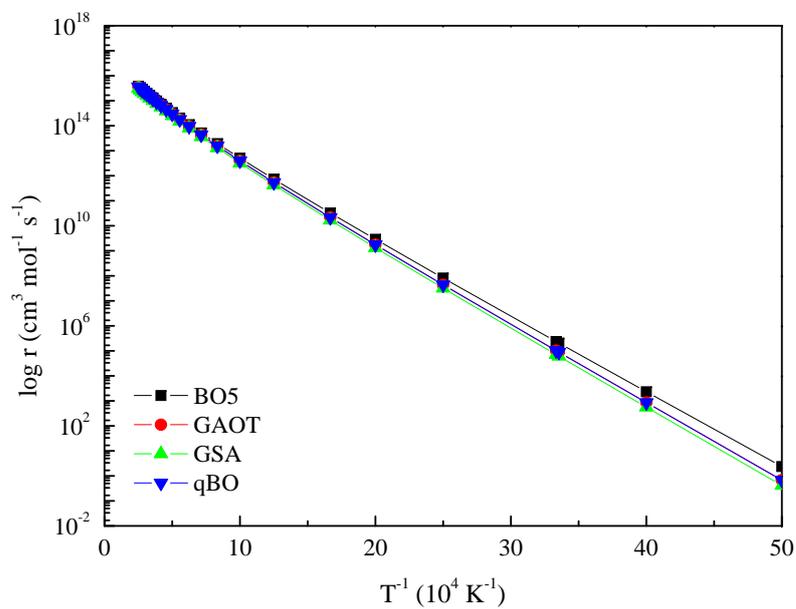


Figura 4.7: Taxa de reação com correção de tunelamento de Wigner para o sistema $\text{Na} + \text{HF}$ utilizando as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO.

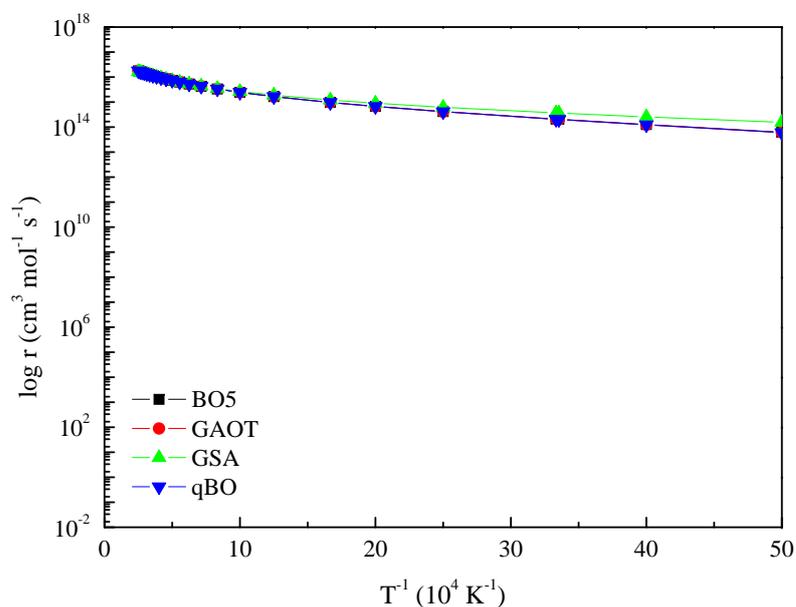


Figura 4.8: Taxa de reação com correção de tunelamento de Eckart para o sistema $Na + HF$ utilizando as SEPs BO5, GAOT, GSA e qBO.

Tabela 4.6: Parâmetros ajustáveis da forma de Arrhenius modificada para as taxas de reação do sistema $Na+HF$ considerando as SEPs GSA, BO5, GAOT e qBO: o fator pré-exponencial A ($cm^3 mol^{-1} s^{-1} K^{-n}$), o fator de potência da temperatura n e a energia de ativação E_a (kcal/mol).

	Parâmetro	GSA	BO5	GAOT	qBO
Convencional	A	$9,399 \times 10^{11}$	$1,038 \times 10^{12}$	$1,051 \times 10^{12}$	$1,040 \times 10^{12}$
	n	1,1902	1,1937	1,1936	1,1936
	E_a	13,837	13,186	13,685	13,685
Wigner	A	$9,106 \times 10^{11}$	$1,025 \times 10^{12}$	$1,038 \times 10^{12}$	$1,027 \times 10^{12}$
	n	1,1939	1,1951	1,1951	1,1951
	E_a	13,822	13,180	13,679	13,679
Eckart	A	$9,105 \times 10^{11}$	$1,105 \times 10^{12}$	$1,131 \times 10^{12}$	$1,120 \times 10^{12}$
	n	1,1939	1,1854	1,1840	1,1839
	E_a	0,484	0,910	0,925	0,925

4.3 O Sistema F_2 : Resultados Preliminares

Como uma aplicação do método GAOT, apresentamos agora alguns resultados preliminares obtidos para o sistema F_2 . Utilizando uma combinação do método GAOT com o método de Powell, realizamos o ajuste de uma curva de energia potencial (CEP) às energias *ab initio* do referido sistema. Tais energias foram determinadas por meio de cálculos relativísticos realizados pelo Prof. Dr. Luiz Guilherme Machado de Macedo, do Departamento de Biotecnologia do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Pará.

Para o ajuste da CEP às energias *ab initio* do sistema F_2 , considerando o estado eletrônico fundamental, foi utilizado um polinômio em coordenadas Bond Order, equação (2.26), de grau 10. O ajuste foi realizado mantendo-se o valor de R_{eq} fixo e igual a $1,4 \text{ \AA}$ [27]. Os valores obtidos para os coeficientes a_i ($i = 1, 2, 3, \dots, 10$) são apresentados na tabela 4.7 e o parâmetro $\beta = 1,97747 \text{ \AA}^{-1}$. Apesar de o desvio quadrático médio χ^2 do ajuste estar dentro do limite químico aceitável ($\chi^2 \leq 1 \text{ kcal/mol}$), a qualidade da CEP só é verificada após o cálculo das constantes espectroscópicas do sistema. Essas constantes podem ser determinadas experimentalmente e relacionam-se com a energia ro-vibracional do sistema de acordo a seguinte expressão, denominada expressão espectroscópica da energia [26]:

$$\begin{aligned}
 E_{\nu,j} = & \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \\
 & + \left[B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] j(j+1) + \dots . \quad (4.5)
 \end{aligned}$$

Combinando essa expressão com as energias ro-vibracionais $E_{\nu,j}$ do sistema, podemos calcular as constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e da seguinte maneira:

$$\omega_e = \frac{1}{24} \left[141(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{0,0}) \right], \quad (4.6)$$

$$\omega_e x_e = \frac{1}{4} \left[13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{0,0}) \right], \quad (4.7)$$

$$\omega_e y_e = \frac{1}{6} \left[3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{0,0}) \right], \quad (4.8)$$

$$\alpha_e = \frac{1}{8} \left[-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e \right], \quad (4.9)$$

$$\gamma_e = \frac{1}{8} \left[-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e \right]. \quad (4.10)$$

Tabela 4.7: Coeficientes a_i (eV) da CEP ajustada para o sistema F_2 , com correção relativística.

i	a_i	i	a_i
1	1,68157	6	-716,30522
2	-18,65394	7	655,98836
3	67,45785	8	-367,18987
4	-217,54114	9	114,71956
5	493,57225	10	-15,32896

As energias associadas aos dez primeiros estados ro-vibracionais do sistema são apresentadas na tabela 4.8. Essas energias foram calculadas utilizando-se o método da representação da variável discreta ou DVR (do inglês *Discrete Variable Representation*) [25, 80, 81]. O procedimento adotado na resolução da equação de Schrödinger para uma molécula diatômica é apresentado em detalhes na referência [25].

Tabela 4.8: Energias ro-vibracionais $E_{\nu,j}$ (cm^{-1}) do sistema F_2 , com correção relativística, calculadas considerando-se $V(R_{eq}) = 0$.

ν	j	$E_{\nu,j}$	ν	j	$E_{\nu,j}$
0	0	442,734	0	1	444,501
1	0	1346,215	1	1	1347,956
2	0	2221,010	2	1	2222,724
3	0	3068,668	3	1	3070,353
4	0	3890,029	4	1	3891,686
5	0	4685,362	5	1	4686,989
6	0	5454,502	6	1	5456,099
7	0	6196,993	7	1	6198,560
8	0	6912,209	8	1	6913,743
9	0	7599,430	9	1	7600,930

As equações (4.6), (4.7) e (4.8) são obtidas por meio da resolução de um sistema linear de equações envolvendo as diferenças de energia $(E_{1,0} - E_{0,0})$, $(E_{2,0} - E_{0,0})$ e $(E_{3,0} - E_{0,0})$. Seguem as expressões obtidas para cada uma dessas energias substituindo-se os valores de ν e j na equação 4.5 e desprezando-se os termos de ordem superior:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{0,0} = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e \\ E_{1,0} = \frac{3}{2}\omega_e - \frac{9}{4}\omega_e x_e + \frac{27}{8}\omega_e y_e \\ E_{2,0} = \frac{5}{2}\omega_e - \frac{25}{4}\omega_e x_e + \frac{125}{8}\omega_e y_e \\ E_{3,0} = \frac{7}{2}\omega_e - \frac{49}{4}\omega_e x_e + \frac{343}{8}\omega_e y_e \end{array} \right. \quad (4.11)$$

Determinados os valores de ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$, as equações (4.9) e (4.10) são obtidas procedendo-se da mesma maneira, mas envolvendo as diferenças de energia $(E_{1,1} - E_{0,1})$ e $(E_{2,1} - E_{0,1})$. Seguem as expressões obtidas para cada uma dessas

energias substituindo-se os valores de ν e j e das constantes ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ na equação (4.5):

$$\begin{cases} E_{0,1} = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e + 2(B_e - \frac{1}{2}\alpha_e + \frac{1}{4}\gamma_e) \\ E_{1,1} = \frac{3}{2}\omega_e - \frac{9}{4}\omega_e x_e + \frac{27}{8}\omega_e y_e + 2(B_e - \frac{3}{2}\alpha_e + \frac{9}{4}\gamma_e) \\ E_{2,1} = \frac{5}{2}\omega_e - \frac{25}{4}\omega_e x_e + \frac{125}{8}\omega_e y_e + 2(B_e - \frac{5}{2}\alpha_e + \frac{25}{4}\gamma_e) \end{cases} \quad (4.12)$$

Finalmente, utilizando as expressões obtidas para o cálculo das constantes espectroscópicas de um sistema molecular diatômico – equações (4.6) a (4.10) –, apresentamos na tabela 4.9 alguns resultados preliminares para o sistema F_2 .

Tabela 4.9: Resultados preliminares obtidos para o estado eletrônico fundamental do sistema F_2 , com correção relativística. Valores apresentados em (cm^{-1}).

	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
CEP BO	933,6	15,50	0,258	$1,28 \times 10^{-2}$	$-1,88 \times 10^{-4}$
Exp. [27]	916,6	11,24			

Apesar da possibilidade de obtermos resultados melhores utilizando a forma analítica qBO, equação (2.33), combinada com o método GAOT, é importante ressaltar que, para sistemas pesados, como no caso do F_2 , os resultados apresentados aqui já são considerados bons.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho, realizamos um estudo sobre a eficácia do método GAOT e da forma analítica qBO no ajuste de superfícies de energia potencial de sistemas colisionais reativos do tipo $A + BC$. Neste estudo foram utilizadas SEPs do sistema $Na + HF$. Este sistema foi escolhido por ser bastante estudado, tanto teórica quanto experimentalmente.

A fim de testar o método GAOT como método de ajuste de SEPs de sistemas reativos, realizamos um estudo quântico das probabilidades de reação do sistema $Na + HF$. Esse estudo consistiu em resolvermos a equação de Schrödinger nuclear para o referido sistema utilizando a SEP GAOT. O mesmo estudo foi realizado para a SEP qBO, com a finalidade de testarmos a forma analítica qBO no ajuste de SEPs de sistemas reativos.

Foram calculadas as probabilidades de reação do sistema $Na + HF$ considerando o reagente HF no estado vibracional fundamental ($\nu = 0$) e no primeiro estado vibracional excitado ($\nu = 1$). Os resultados obtidos utilizando-se as SEPs GAOT e qBO estão em ótimo acordo com os encontrados na literatura. Estes resultados demonstram a importância da excitação vibracional na promoção da reação $Na + HF$, visto que os valores máximos das probabilidades de reação para ($\nu = 1$) são superiores aos valores máximos obtidos para ($\nu = 0$) em aproximadamente uma

ordem de grandeza. Quando os regentes encontram-se no estado vibracional fundamental a reação praticamente não ocorre, já que a probabilidade máxima fica em torno de 1,2%. Essa necessidade de excitação vibracional dos reagentes para que a reação ocorra é uma característica de reações endoérgicas.

Além do cálculo das probabilidades de reação do sistema $Na + HF$ utilizando as SEPs GAOT e qBO, foi realizado um estudo sobre a taxa de reação do referido sistema utilizando a SEP qBO. Foram calculadas as taxas de reação convencional e com correções de tunelamento de Wigner e de Eckart. Para isso, foi preciso determinar as configurações de equilíbrio, as frequências vibracionais e as energias associadas aos regentes, aos produtos e à estrutura de transição do sistema. Para temperaturas mais elevadas, os resultados obtidos para a SEP qBO concordam com os demais encontrados na literatura (taxas convencional e com correções de tunelamento). Para temperatura mais baixas, os resultados obtidos para a SEP qBO são muito próximos aos obtidos para a SEP GAOT. Considerando as taxas convencional e com correção de Wigner, estes resultados encontram-se entre os obtidos para as SEPs GSA e BO5. Considerando a taxa com correção de Eckart, estes resultados concordam com os obtidos para a SEP BO5. Os valores encontrados para as taxas de reação convencional e com correção de Wigner mostraram-se muito próximos uns dos outros, enquanto os valores encontrados para a taxa de reação com correção de Eckart mostraram-se superiores aos demais, principalmente para temperaturas mais baixas, visto que os efeitos de tunelamento são melhor observados nessas condições. No entanto, substituindo os valores das massas dos átomos Na , H e F na equação (2.61), temos:

$$\cos \varphi_{\alpha\beta} = \left[\frac{M_{Na}M_H}{(M_{Na} + M_F)(M_H + M_F)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5.1)$$

onde $M_{Na} = 22,9898 \text{ u.m.a.}$, $M_H = 1,0079 \text{ u.m.a.}$ e $M_F = 18,9984 \text{ u.m.a.}$ Essa

equação fornece o valor de aproximadamente $80,4^\circ$ para o ângulo de obliquidade $\varphi_{\alpha\beta}$, o que indica que efeitos de tunelamento são pouco relevantes para a taxa de reação do sistema.

A concordância das propriedades dinâmicas e cinéticas do sistema $Na + HF$ – obtidas utilizando-se as SEPs GAOT e qBO – com os resultados encontrados na literatura sugere que o método GAOT e a forma analítica qBO podem ser considerados importantes ferramentas de ajustes de SEPs de sistema colisionais reativos envolvendo três corpos.

Como perspectiva de trabalho, pretendemos combinar o método GAOT com a forma analítica qBO na tentativa de corrigir uma falsa barreira de potencial encontrada em uma SEP ajustada recentemente para o sistema $H + Li_2$. Essa SEP foi ajustada utilizando-se o método de Powell e a forma analítica BO. Há uma grande possibilidade da realização dessa correção, já que o parâmetro q da forma analítica qBO proporciona a ela uma maior flexibilidade que a apresentada pelos polinômios em coordenadas Bond Order. Também como perspectiva de trabalho, há o ajuste de CEPs para o sistema F_2 , cujas energias *ab initio* foram calculadas com correção relativística. Os resultados preliminares obtidos com o método GAOT para o estado eletrônico fundamental desse sistema indicam a possibilidade de melhorarmos a qualidade do ajuste com a utilização da forma analítica qBO, combinada com o método GAOT, devido à sua maior flexibilidade em relação aos polinômios em coordenadas Bond Order.

Pretendemos também, utilizar essa combinação em ajustes de SEPs de sistemas reativos envolvendo mais de três corpos. O objetivo é determinar, de forma mais acurada, propriedades dinâmicas e cinéticas de reações químicas mais complexas, que ocorrem na atmosfera.

Por fim, a forma analítica qBO também poderá ser utilizada no estudo de sistemas moleculares ligados.

Referências Bibliográficas

- [1] A. Szabo e N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., 1996.
- [2] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling e B. P. Flannery. *Numerical Recipes in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1986.
- [3] K. C. Mundim e C. Tsallis. *Int. J. Quantum Chem.*, 58:373, 1996.
- [4] F. V. Prudente. *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 1999.
- [5] W. Spendley, G. R. Hext e F. R. Himsworth. *Technometrics*, 4:441, 1962.
- [6] E. Garcia e A. Laganà. *Mol. Phys.*, 56:621, 1985.
- [7] E. Garcia e A. Laganà. *Mol. Phys.*, 56:629, 1985.
- [8] A. Laganà, M. Dini, E. Garcia, J. M. Alvariño e M. Paniagua. *J. Phys. Chem.*, 95:8379, 1991.
- [9] J. N. Murrell e K. S. Sorbie. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 70:1552, 1974.
- [10] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley e A. J. C. Varandas. *Molecular Potential Energy Functions*. John Wiley & Sons, 1985.

-
- [11] E. Garcia e A. Laganà. *J. Chem. Phys.*, 103:5410, 1995.
- [12] G. Ochoa de Aspuru. *Estudio Teórico de las Reacciones Atmosféricas $O(^1D) + HCl$, $O(^1D) + HBr$, $O(^1D) + CF_3Br$ y $O(^3P) + O_2$* . Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, 1996.
- [13] F. London. *Z. Electrochem.*, 35:552, 1929.
- [14] S. Sato. *J. Chem. Phys.*, 23:592, 1972.
- [15] S. Sato. *J. Chem. Phys.*, 23:2465, 1972.
- [16] J. C. Polanyi e J. L. Schreiber. *Physical Chemistry, an Advanced Treatise*. Academic Press, 1974.
- [17] H. Eyring, W. Jost e D. Henderson. *Editors*. Academic Press, 1974.
- [18] W. F. da Cunha, L. F. Roncaratti, R. Gargano e G. M. e Silva. *Int. J. Quantum Chem.*, 106:2650, 2006.
- [19] L. F. Roncaratti. *Um Algoritmo Genético para o Ajuste de Superfícies de Energia Potencial de Sistemas Moleculares*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2006.
- [20] C. S. Esteves, H. C. B Oliveira, L. Ribeiro, R. Gargano e K. C. Mundim. *Chem. Phys. Lett.*, 427:10, 2006.
- [21] C. S. Esteves. *Formulações Alternativas para a Dinâmica de Reações de Núcleos Utilizando as q-Funções*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2008.
- [22] E. Wigner. *J. Chem. Phys.*, 5:720, 1937.
- [23] C. Eckart. *Phys. Rev.*, 35:1303, 1930.

-
- [24] W. F. da Cunha. *Cálculo de Taxas de Reação dos Sistemas Colisionais Reativos $Na + HF \rightarrow NaF + H$ e $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$ via Teoria das Estruturas de Transição*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2007.
- [25] L. R. Salviano. *Geração de Representações da Variável Discreta Otimizadas para a Solução de Problemas Unidimensionais*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2004.
- [26] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, 1950.
- [27] A. A. Radzig e B. M. Smirnov. *Reference Data on Atoms Molecules and Ions*. Springer-Verlag, 1985.
- [28] C. Tsallis. *J. State Phys.*, 52:479, 1988.
- [29] C. Tsallis. *Química Nova*, 17:468, 1994.
- [30] E. P. Borges. *J. Phys. A*, 31:5281, 1998.
- [31] A. J. C. Varandas e J. N. Murrell. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 62:92, 1977.
- [32] J. N. Murrell. *Isr. J. Chem.*, 19:283, 1980.
- [33] S. Carter, I. M. Mills e J. N. Murrell. *Mol. Phys.*, 39:203, 1980.
- [34] C. J. G. Jacobi. *C. R. Acad. Sci.*, 15:236, 1842.
- [35] R. Gargano. *Studio Tridimensionale Accurato ($J=0$) delle Reazioni $Na + HF$ e $H + Cl_2$* . Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Perugia, 1997.
- [36] A. Volpi. *Effetti Elettronici non Adiabatici in Dinamica di Reazione*. Tesi di Laurea, Università degli Studi di Perugia, 1997.

-
- [37] K. B. Lipkowitz e T. R. Cundari. *Reviews in Computational Chemistry, Volume 23*. John Wiley Reference, 2007.
- [38] F. T. Smith. *Phys. Rev.*, 120:1058, 1960.
- [39] V. Fock. *Kgl. Norske Videnskab. Selkabs Forh.*, 31:138, 1958.
- [40] A. M. Arthus e A. Dalgarno. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 256:540, 1960.
- [41] C. F. Curtiss e F. T. Adler. *J. Chem. Phys.*, 20:249, 1952.
- [42] C. F. Curtiss. *J. Chem. Phys.*, 21:2045, 1953.
- [43] H. Goldstein. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1980.
- [44] L. M. Delves. *Nucl. Phys.*, 9:391, 1959.
- [45] F. T. Smith. *J. Math. Phys.*, 3:735, 1962.
- [46] R. C. Whitten e F. T. Smith. *J. Math. Phys.*, 9:1103, 1968.
- [47] R. G. Littlejohn e M. Reinsch. *Phys. Rev. A*, 52:2035, 1995.
- [48] R. T Pack e G. A. Parker. *J. Chem. Phys.*, 87:3888, 1987.
- [49] R. T Pack e G. A. Parker. *J. Chem. Phys.*, 90:3511, 1989.
- [50] R. Gargano, S. Crocchianti, A. Laganà e G. A. Parker. *J. Chem. Phys.*, 108:6266, 1998.
- [51] L. R. Salviano, G. M. e Silva, J. B. L. Martins e R. Gargano. *Int. J. Quantum Chem.*, 108:2306, 2008.
- [52] G. A. Parker e R. T Pack. *J. Chem. Phys.*, 98:6883, 1993.
- [53] B. R. Johnson. *J. Chem. Phys.*, 67:4086, 1977.

-
- [54] R. Gargano. *Cálculos de Estados Ro-Vibracionais para Moléculas Diatômicas e Triatômicas Via Método do Elemento Finito*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 1993.
- [55] H. Pelzer e E. Wigner. *Z. Phys. Chem. Abt. B*, 15:203, 1932.
- [56] H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, 3:107, 1935.
- [57] M. G. Evans e M. Polanyi. *Trans. Faraday Soc.*, 31:875, 1935.
- [58] K. J. Laidler e M. C. King. *J. Phys. Chem.*, 87:2657, 1983.
- [59] I. N. Levine. *Physical Chemistry*. McGraw-Hill, 2002.
- [60] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco e W. L. Hase. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice-Hall, Inc., 1999.
- [61] D. M. Hirst. *A Computational Approach to Chemistry*. Blackwell Scientific Publications, 1990.
- [62] W. Duncan, R. Bell e T. Truong. *J. Comput. Chem.*, 19:1039, 1998.
- [63] F. E. Bartoszek, B. A. Blackwell, J. C. Polanyi e J. J. Sloan. *J. Chem. Phys.*, 74:3400, 1981.
- [64] H. J. Loesch, M. Hoffmeister e F. Stienkemeyer. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85:1052, 1989.
- [65] R. Düren, U. Lackschweitz, S. Milosovic e H. J. Waldapfel. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85:1017, 1989.
- [66] P. S. Weiss, J. M. Mestdagh, M. H. Cowinsky, B. A. Balbo e Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.*, 126:93, 1998.

-
- [67] A. Laganà, S. Crocchianti, G. Ochoa de Aspuru, R. Gargano e G. A. Parker. *Lect. Notes Comput. Science*, 1041:361, 1996.
- [68] M. P. Miranda e R. Gargano. *Chem. Phys. Lett.*, 257:309, 1999.
- [69] R. Gargano. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 215:539, 2001.
- [70] L. E. E. Lopez, R. Gargano, K. C. Mundim e J. J. Soares Neto. *Chem. Phys. Lett.*, 361:271, 2002.
- [71] A. F. A. Vilela, J. J. Soares Neto, K. C. Mundim, M. S. P. Mundim e R. Gargano. *Chem. Phys. Lett.*, 359:420, 2002.
- [72] A. F. A. Vilela, R. Gargano, K. C. Mundim e J. J. Soares Neto. *Int. J. Quantum Chem.*, 95:159, 2003.
- [73] A. F. A. Vilela, R. Gargano e P. R. P. Barreto. *Int. J. Quantum Chem.*, 103:695, 2005.
- [74] A. Laganà, J. M. Alvariño, M. L. Hernandez, P. Palmieri, E. Garcia e T. Martinez. *J. Chem. Phys.*, 106:10222, 1997.
- [75] P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela e R. Gargano. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 639:167, 2003.
- [76] P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela e R. Gargano. *Int. J. Quantum Chem.*, 103:685, 2005.
- [77] S. S. Ramalho, P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela e R. Gargano. *Chem. Phys. Lett.*, 413:151, 2005.
- [78] P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela, R. Gargano, S. S. Ramalho e L. R. Salviano. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 769:201, 2006.

- [79] M. J. Pilling e P. W. Seakins. *Reaction Kinetics*. Oxford University Press, 1995.
- [80] J. J. Soares Neto e L. S. costa. *Braz. J. Phys.*, 28:1, 1998.
- [81] J. C. Light e T. Carrington. *Adv. Chem. Phys.*, 114:263, 2000.