

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**A Reação Bimolecular de Troca $\text{H} + \text{Li}_2$:
Propriedades Dinâmicas e Cinéticas para $J = 0$**

Henrique Vieira Rivera Vila

Brasília, 26 de janeiro de 2012

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**A Reação Bimolecular de Troca $H + Li_2$:
Propriedades Dinâmicas e Cinéticas para $J = 0$**

Henrique Vieira Rivera Vila

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ricardo Gargano

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Dimitrios Skouteris

Brasília, 26 de janeiro de 2012

“A Reação Bimolecular de troca $H+Li_2$: Propriedades Dinâmicas e Cinéticas para $J=0$.”

Por

Henrique Vieira Rivera Vila

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Física.

Aprovada por:



Prof. Ricardo Gargano
IF/UnB



Prof. William Ferreira da Cunha
IF/UnB



Prof. Luiz Fernando Roncaratti
IF/UnB

Prof. Dr. Ademir Eugênio de Santana
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

“Ce n’est point dans l’objet que réside le sens des choses,
mais dans la démarche.”

Antoine de Saint-Exupéry

Agradecimentos

Ao prof. Ricardo Gargano, meu orientador e amigo, não somente pela paciência, confiança e dedicação em mim depositadas – que, juntamente com seus vastos conhecimentos, foram essenciais à realização deste trabalho –, mas sobretudo ao exemplo de vida transmitido por sua personalidade humilde, caráter probo e conduta digna. Que o futuro nos reserve ainda muitos anos de parceria.

Ao meu co-orientador Dimitrios Skouteris pelo constante e eficiente apoio.

A Sergio Rampino pela generosa consultoria prestada no que diz respeito a uma das metodologias empregadas neste trabalho (J-shifting).

Aos demais professores que passaram por minha vida contribuindo para com minha formação, em especial ao profs. Júnio Márcio Rosa Cruz e Geraldo Magela e Silva, pela boa didática e pelo enorme compromisso demonstrados dentro e fora de sala de aula.

Ao meu pai Francisco Carlos Tavares Rivera Vila, minha mãe Bárbara Maria Vieira Rivera Vila e meu irmão Rogério Vieira Rivera Vila, por terem proporcionado um sólido alicerce sobre o qual se sustenta nossa família. Tudo o que sou hoje se deve em primeiro lugar a eles.

Às amizades cultivadas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), à Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF) e à Fundação de Empreendimentos Científicos e Tecnológicos (FINATEC), pelo apoio financeiro.

Resumo

Pela primeira vez na literatura, o rigoroso formalismo do espalhamento quântico independente do tempo foi aplicado, por meio do programa ABC, à reação $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$. As probabilidades estado-a-estado em função da energia total foram computadas para o caso $J = 0$, permitindo-nos avaliar os efeitos da excitação vibracional/rotacional na promoção/inibição da reação, a distribuição energética dos produtos e a dependência com a temperatura dos coeficientes térmicos J-shifting de taxa de reação.

Abstract

For the first time in the literature, rigorous time-independent quantum scattering formalism was applied, by means of the ABC program, to the $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ reaction. The state-to-state probabilities as a function of the total energy have been computed at zero total angular momentum ($J = 0$) allowing us to evaluate the effect of vibrational/rotational excitation on the reaction promotion/inhibition, the energetic distribution of products and the temperature dependence of the J-shifting thermal rate coefficients.

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia	4
2.1	O Problema Molecular	4
2.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer	6
2.3	Parte Eletrônica	7
2.3.1	Função de Onda Eletrônica e Determinantes de Slater	7
2.3.2	Método da Configuração de Interação	8
2.3.3	A Superfície de Energia Potencial do Sistema Li_2H	9
2.4	Parte Nuclear	11
2.4.1	Coordenadas de Jacobi	11
2.4.2	Coordenadas Hipersféricas: Parametrização de Delves	12
2.4.3	O Programa ABC	14
2.5	Coefficientes Térmicos de Taxa de Reação	19
3	Resultados e Discussões	26
3.1	“Completeza” do Conjunto de Funções de Base	26
3.2	O Efeito da Excitação Puramente Vibracional/Rotacional na Promoção/Inibição da Reação	29
3.3	Distribuição Energética dos Produtos	31
3.4	Coefficientes Térmicos de Taxa de Reação	32

4	Conclusões e Perspectivas	37
	Referências Bibliográficas	39
A	Artigos Redigidos e Publicados durante a Elaboração desta Dissertação	42

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros de input do programa ABC.	16
3.1	Comparação entre algumas das energias rotacionais e vibracionais assintóticas (em unidades de eV) extraídas das curvas adiabáticas, de cálculos pelo método do DVR e de experimentos (Ref. [23]).	28

Lista de Figuras

2.1	Caminho de mínima energia para a SEP da reação (linear) $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$	10
2.2	Arranjos A, B e C nas coordenadas de Jacobi.	11
2.3	Representação esquemática do sistema de coordenadas fixado no centro de massa do triátomo Li_2H	25
3.1	Autovalores das funções “vibracionais” adiabáticas para o caso par ($j_{\text{par}} = 1$).	27
3.2	Autovalores das funções “vibracionais” adiabáticas para o caso ímpar ($j_{\text{par}} = -1$).	27
3.3	Probabilidades de reação em função da energia translacional do reagente para a excitação puramente vibracional da molécula Li_2	30
3.4	Probabilidades de reação em função da energia translacional do reagente para a excitação puramente rotacional da molécula Li_2	30
3.5	Probabilidades de reação em função da energia interna do produto: a energia total (E) em cada quadro foi fixada em um valor diferente, mas a molécula Li_2 foi sempre preparada em seu estado fundamental ($E_{\text{Li}_2} = 0.02179$ eV).	31
3.6	Ajuste realizado nas probabilidades acumuladas de reação para $J = 0$ em função da energia total.	33
3.7	Caminho de mínima energia acrescido do potencial centrífugo J-dependente para $0 \leq J \leq 300$	34

3.8	Coeficiente térmico de taxa de reação dado pela aproximação do J-shifting para a reação $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$	36
-----	---	----

Capítulo 1

Introdução

O interesse experimental em reações químicas envolvendo átomos de hidrogênio e diátomos alcalinos homonucleares foi primeiramente registrado na literatura com o advento das técnicas de feixes moleculares cruzados no início da década de 1970. Mais precisamente, Lee, Gordon e Herschbach [1] investigaram os processos de recombinação entre o átomo de hidrogênio (bem como o seu isótopo deutério) e as moléculas K_2 , Rb_2 e Cs_2 .

De uma forma geral, diátomos alcalinos homonucleares apresentam a propriedade de serem fracamente unidos por ligações covalentes; suas reações com o hidrogênio ou com o deutério resultando em hidretos alcalinos (de natureza iônica) são, pois, altamente exotérmicas, fornecendo energias da ordem de 30–40 kcal/mol. Portanto, um paralelo pode ser traçado entre tais reações químicas e a dinâmica do dêuteron, que revelou ser um projétil de valor para a física nuclear devido ao fato de a interação próton-nêutron também ser consideravelmente “frágil” [2, 3, 4].

Tendo conduzido os experimentos de feixes moleculares, os autores da Ref. [1] chegaram a uma conclusão aplicável a todos os sistemas estudados. De acordo com seus resultados, produtos ro-vibracionalmente excitados por um montante de energia comparável ao módulo da variação de entalpia são os mais prováveis de serem formados.

Essas análises relevantes mais tarde instigaram teóricos a realizar cálculos complementares para o diátomo alcalino homonuclear mais simples possível, a molécula

de lítio. Com base na Teoria de Espaço de Fase, Shukla et al. [5] afirmaram que a excitação vibracional do reagente inibiria a reação; a excitação rotacional, por outro lado, não a afetaria de forma alguma. Por outro caminho – tendo “rodado” Trajetórias Quase-Clássicas (método QCT) em uma versão antiga da Superfície de Energia Potencial (SEP) do sistema Li_2H^- , Kim et al. [6] verificaram que a regra geral de promoção da reação por excitação vibracional [7, 8] é razoavelmente obedecida, sendo contrariada apenas para pequenas energias colisionais e internas (regime no qual o efeito oposto é modestamente evidenciado); além disso, descobriu-se que o papel da excitação rotacional segue o mesmo padrão, embora neste caso a inibição se revele um pouco mais persistente.

A obtenção de SEPs mais novas e acuradas, de grande importância para a completa investigação de reações químicas, é uma tarefa árdua e complexa. Igualmente exigentes são os cálculos puramente quânticos de propriedades dinâmicas, frequentemente evitados, uma vez que o tratamento quase-clássico é consideravelmente mais simples em termos computacionais.

Maniero e colaboradores [9] recentemente publicaram uma SEP mais realista para o sistema Li_2H no estado eletrônico fundamental, e foi com esta versão que o presente trabalho, visando a avaliar as probabilidades estado-a-estado da reação $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ bem como a dependência com a temperatura da constante térmica de taxa de reação, foi conduzido. Pela primeira vez na literatura, o referido espalhamento reativo foi rigorosamente tratado, para o caso no qual o momento angular total se anula, pelo formalismo da mecânica quântica independente do tempo implementado no programa ABC [10].

Investigamos uma extensão natural da tendência experimental reproduzida no terceiro parágrafo desta Introdução. A validade de resultados quase-clássicos também foi colocada à prova.

Para esse fim, este trabalho está disposto da seguinte maneira: no Capítulo 2, descrevemos a metodologia envolvida desde a formulação do problema molecular (regido pela equação de Schrödinger independente do tempo) até sua posterior se-

paração nas partes eletrônica (de cuja solução surge a SEP) e nuclear (responsável pelas propriedades dinâmicas, como probabilidades de reação, e cinéticas do sistema, como coeficientes térmicos de taxa de reação). A forma como o programa ABC atua nesta também se encontra lá esquematizada; no capítulo 3, os principais resultados e subseqüentes discussões são apresentados; no capítulo 4, estão contidas nossas conclusões e perspectivas futuras.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 O Problema Molecular

Quanticamente, um sistema molecular que, em um determinado instante t_0 , encontrava-se no estado $|\alpha, t_0\rangle$, tem sua evolução no tempo t regida pela equação de Schrödinger [11]:

$$H |\alpha, t_0; t\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle . \quad (2.1)$$

O fato de o hamiltoniano H ser independente do tempo, como na situação de que trataremos, implica que:

$$|\alpha, t_0; t\rangle = e^{-iE(t-t_0)/\hbar} |\alpha, t_0\rangle . \quad (2.2)$$

Nesse caso, o problema original da Eq. (2.1) se resumiria ao de autokets/autovalores (estes são as energias totais, conservadas no tempo) a seguir:

$$H |\alpha, t_0\rangle = E |\alpha, t_0\rangle . \quad (2.3)$$

Além disso, se não considerarmos em H correções relativísticas ou acoplamento de spin-órbita, podemos em geral expressá-lo, em unidades atômicas ($\hbar = c = m_e = e = 1$), na representação das N coordenadas eletrônicas \vec{r} e das M nucleares \vec{R} [12]

como:

$$\langle \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} | H | \{\vec{r}'\}, \{\vec{R}'\} \rangle =$$

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i'^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A'^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\|\vec{R}'_A - \vec{r}'_i\|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{\|\vec{R}'_A - \vec{R}'_B\|} \right. \quad (2.4)$$

$$\left. + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{\|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j\|} \right] \times \prod_{A=1}^M \prod_{i=1}^N \delta^3(\vec{r}'_i - \vec{r}_i) \delta^3(\vec{R}'_A - \vec{R}_A),$$

onde os índices i e j dizem respeito a elétrons, enquanto que A e B , a núcleos; m refere-se à massa e Z ao número atômico.

Dessa forma, tomando-se o produto escalar da Eq. (2.3) por um vetor que compõe a base e em seguida inserindo a relação de completeza:

$$\langle \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} | H | \alpha, t_0 \rangle = E \langle \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} | \alpha, t_0 \rangle \quad (2.5)$$

$$\int \langle \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} | H | \{\vec{r}'\}, \{\vec{R}'\} \rangle \langle \{\vec{r}'\}, \{\vec{R}'\} | \alpha, t_0 \rangle \prod_{A=1}^M \prod_{i=1}^N d^3 r'_i d^3 R'_A = E \langle \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} | \alpha, t_0 \rangle, \quad (2.6)$$

chegamos finalmente a:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\|\vec{R}_A - \vec{r}_i\|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|} \right. \quad (2.7)$$

$$\left. + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right] \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}),$$

onde definimos que $\langle \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} | \alpha, t_0 \rangle \equiv \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$.

Em geral, como os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, pode-se assumir que a função de onda total é “separável” em uma parte nuclear (que depende exclusivamente do conjunto de coordenadas $\{\vec{R}\}$) e em uma eletrônica (que depende explicitamente do conjunto de coordenadas $\{\vec{r}\}$ e apenas parametricamente de $\{\vec{R}\}$):

$$\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \chi(\{\vec{R}\}) \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}). \quad (2.8)$$

A referida abordagem é conhecida como expansão adiabática.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

De grande importância para o campo da Física Atômica e Molecular, a aproximação de Born-Oppenheimer [13] consiste em considerar que a função de onda eletrônica varia muito lentamente com as coordenadas nucleares (das quais depende apenas parametricamente):

$$\begin{aligned} \nabla_A^2 \left[\chi(\{\vec{R}\}) \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \right] &= \\ \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \nabla_A^2 \chi(\{\vec{R}\}) &+ 2 \nabla_A \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \nabla_A \chi(\{\vec{R}\}) + \chi(\{\vec{R}\}) \nabla_A^2 \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \\ &\approx \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \nabla_A^2 \chi(\{\vec{R}\}) . \end{aligned} \quad (2.9)$$

Levando-a em conta ao substituírmos a Eq. (2.8) na Eq. (2.7), bem como o fato de o operador laplaciano com respeito às coordenadas eletrônicas ∇_i^2 só atuar em $\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ deixando $\chi(\{\vec{R}\})$ inalterado, obtemos que:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \chi(\{\vec{R}\}) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) - \frac{1}{2} \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \chi(\{\vec{R}\}) \\ + \chi(\{\vec{R}\}) \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \left[- \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\|\vec{R}_A - \vec{r}_i\|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|} \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right] = E \chi(\{\vec{R}\}) \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) . \end{aligned} \quad (2.10)$$

Dividindo ambos os lados da Eq. (2.10) pela função de onda total e rearranjando os termos, chegamos a:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\|\vec{R}_A - \vec{r}_i\|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|} \\ + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} = E + \frac{1}{2\chi(\{\vec{R}\})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \chi(\{\vec{R}\}) \equiv V(\{\vec{R}\}) , \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde definimos a “constante de separação” $V(\{\vec{R}\})$ que só pode conter dependência com as coordenadas nucleares.

Aplicando-se, pois, a aproximação de Born-Oppenheimer à equação de Schrödinger independente do tempo que descreve um sistema molecular, o problema se torna

separável em uma parte eletrônica:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\|\vec{R}_A - \vec{r}_i\|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right] \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = V(\{\vec{R}\}) \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \quad (2.12)$$

que, resolvida primeiramente fixadas diversas configurações nucleares, fornece propriedades tais como a distribuição eletrônica de carga e permite a inserção de $V(\{\vec{R}\})$ na forma de um potencial para a parte nuclear:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 + V(\{\vec{R}\}) \right] \chi(\{\vec{R}\}) = E \chi(\{\vec{R}\}) , \quad (2.13)$$

a ser resolvida apenas em um segundo momento (na abordagem de nosso interesse).

Em termos práticos, para que se tenha uma forma funcional para $V(\{\vec{R}\})$ contemplando também configurações nucleares a priori não fixadas ao resolvermos a equação eletrônica, o que em geral se propõe na literatura são interpolações (ajustes de curvas ou superfícies). Dessa forma, uma vez em posse de uma função energia potencial propriamente dita, somos capazes de resolver a equação nuclear, de onde se extraem propriedades dinâmicas (como espectros ro-vibacionais e probabilidades de reação) e cinéticas (como taxa térmica de reação).

2.3 Parte Eletrônica

Definindo os determinantes de Slater e, a partir deles, o método da Configuração de Interação para a representação da função de onda eletrônica, esboçaremos a abordagem empregada por Maniero [9], que resulta no ponto de partida deste estudo.

2.3.1 Função de Onda Eletrônica e Determinantes de Slater

Com o intuito de representarmos a função de onda que descreve os N elétrons, devemos levar em conta a natureza fermiônica destes. Para nossos propósitos,

isso implica que, devido ao caráter anti-simétrico de ϕ com respeito à permutação entre coordenadas de dois elétrons quaisquer, cada spin-orbital só pode ter um ocupante (princípio de exclusão de Pauli).

Esse requerimento pode ser satisfeito se adotarmos a conveniente representação determinantal [14], de onde a propriedade desejada emerge simplesmente por argumentos de Álgebra Linear. Conforme explicitado mais adiante, podemos recorrer a uma descrição ainda mais completa ao considerarmos para um estado não apenas um, mas uma combinação linear de determinantes.

Denotando genericamente o i -ésimo spin-orbital ocupado pelo j -ésimo elétron como $\zeta_i(\vec{X}_j)$, onde supomos que a coordenada \vec{X} contém informações tanto espaciais quanto de spin, o determinante de Slater para o sistema de N elétrons ocupando simultaneamente os N spins-orbitais $(\zeta_i, \zeta_j, \dots, \zeta_k)$ pode ser escrito como:

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \zeta_i(\vec{X}_1) & \zeta_j(\vec{X}_1) & \dots & \zeta_k(\vec{X}_1) \\ \zeta_i(\vec{X}_2) & \zeta_j(\vec{X}_2) & \dots & \zeta_k(\vec{X}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \zeta_i(\vec{X}_N) & \zeta_j(\vec{X}_N) & \dots & \zeta_k(\vec{X}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.14)$$

2.3.2 Método da Configuração de Interação

A idéia básica incorporada por esta aproximação (CI), embora conceitualmente simples, é de difícil implementação computacional. Ela consiste em representarmos o estado eletrônico desejado (no nosso caso, o fundamental $|\phi_0\rangle$) como uma combinação linear dos determinantes de Slater [12] que descrevem as excitações possíveis:

$$\begin{aligned} |\phi_0\rangle = & c_0 |0\rangle + \sum_{a, r} c_a^r |a^r\rangle + \sum_{a < b, r < s} c_{ab}^{rs} |ab^{rs}\rangle \\ & + \sum_{a < b < c, r < s < t} c_{abc}^{rst} |abc^{rst}\rangle + \sum_{a < b < c < d, r < s < t < u} c_{abcd}^{rstu} |abcd^{rstu}\rangle + \dots, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde $|0\rangle$ é aquele formado pelos N spin-orbitais mais baixos, $|a^r\rangle$ são os de excitações simples formados ao trocarmos o spin-orbital a por um mais alto r e assim por diante;

em seguida, aplicamos o método variacional para o cálculo da energia eletrônica, ou, em outras palavras, diagonalizamos o hamiltoniano eletrônico representado na base dos determinantes de Slater.

Se contemplássemos rigorosamente todos os vetores de base possíveis, o referido método forneceria soluções exatas para o problema; na prática, entretanto, somente uma parcela finita e relativamente pequena desse conjunto costuma ser utilizada para compor a base, o que implica ser encontrada ao final dos cálculos apenas uma estimativa máxima para as energias.

2.3.3 A Superfície de Energia Potencial do Sistema Li_2H

Visando a conduzir nossos cálculos, utilizamos a SEP do sistema Li_2H publicada por Maniero e colaboradores na Ref. [9]. Eles computaram via CI 394 energias eletrônicas não-equivalentes para o referido sistema, empregando para tanto um conjunto de base nível 6-311G (2df, 2pd) de modo a que o estado fundamental estivesse satisfatoriamente descrito. A notação considerada indica que há 6 gaussianas primitivas para cada orbital atômico mais interno e 3 funções de base para cada orbital de valência: o primeiro composto por uma combinação linear de 3 gaussianas primitivas, o segundo e o terceiro por 1 cada; a polarização é adicionada para reproduzir as ligações químicas através de 2 funções d e 1 f nos átomos mais pesados (lítio), além de 2 p e 1 d no mais leve (hidrogênio). Um pseudo-potencial que conservasse a norma para representar o “caroço” do lítio também foi empregado [15].

O ajuste de superfície imposto ao conjunto de pontos ab-initio resultou em um desvio quadrático médio $\delta \leq 1$ kcal/mol, ficando abaixo do erro químico tolerável e permitindo-nos expressar a SEP de uma maneira consideravelmente acurada como uma função das 3 distâncias internucleares: $V = V(R_{\text{Li}_2}, R_{\text{LiH}}, R_{\text{LiH}})$. Dessa forma, ela consiste em um polinômio BO (“Bond-Order”) de quarto grau para os termos de dois corpos e de oitavo grau para os de três, de acordo com o método “Many Body Expansion” (MBE) [16]:

$$V(R_{\text{Li}_2}, R_{\text{LiH}}, R_{\text{LiH}}) = \sum_{i=0}^6 \sum_{j=0}^6 \sum_{k=0}^6 C_{ijk} \eta_{\text{Li}_2}^i \eta_{\text{LiH}}^j \eta_{\text{LiH}}^k \quad (2.16)$$

$$\eta_{\text{Li}_2} = e^{-\beta_{\text{Li}_2}(R_{\text{Li}_2} - Re_{\text{Li}_2})} \quad ; \quad \eta_{\text{LiH}} = e^{-\beta_{\text{LiH}}(R_{\text{LiH}} - Re_{\text{LiH}})}$$

onde o vínculo $1 \leq i + j + k \leq 8$ é estabelecido. As 2 distâncias de equilíbrio (Re_{Li_2} e Re_{LiH}), as 2 constantes de alcance do potencial (β_{Li_2} e β_{LiH}) e os 12 coeficientes lineares assintóticos foram fixos a priori, enquanto que os 134 C_{ijk} restantes foram os parâmetros de três corpos obtidos pelo conhecido algoritmo de Powell [17].

Acredita-se que a referida SEP é suficientemente confiável por reproduzir os dados experimentais existentes tais como variação de entalpia (de $\Delta H \approx -34$ kcal/mol), as geometrias do sistema, as frequências rovibracionais e assim por diante. Uma das características mais notórias, também embasada por experimentos, é a ausência de um complexo ativado.

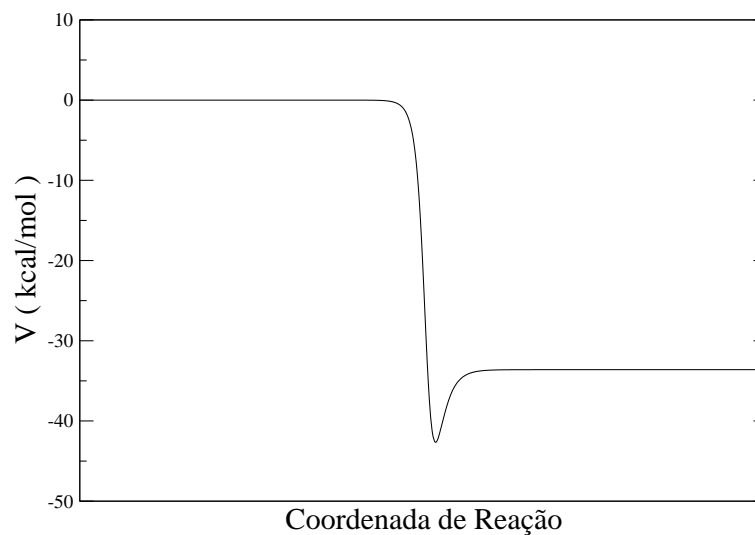


Figura 2.1: Caminho de mínima energia para a SEP da reação (linear) $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$.

Detalhes quantitativos sobre os coeficientes do ajuste podem ser encontrados

na Ref. [9] juntamente com informações mais específicas relacionadas à superfície tratada.

2.4 Parte Nuclear

Uma das questões mais complicadas envolvendo a solução da equação de Schrödinger nuclear independente do tempo está relacionada à escolha das coordenadas. Longe de ser um problema “simples” como em Mecânica Clássica, aqui as coordenadas que mais bem descrevem os reagentes geralmente diferem daquelas que o fazem para os produtos: a necessidade de se mapear simultaneamente todo o espaço leva a uma complexidade crescente.

Definindo as coordenadas escalonadas de Jacobi [18] e, a partir delas as hipersféricas na parametrização de Delves [19], esboçaremos o funcionamento do programa ABC.

2.4.1 Coordenadas de Jacobi

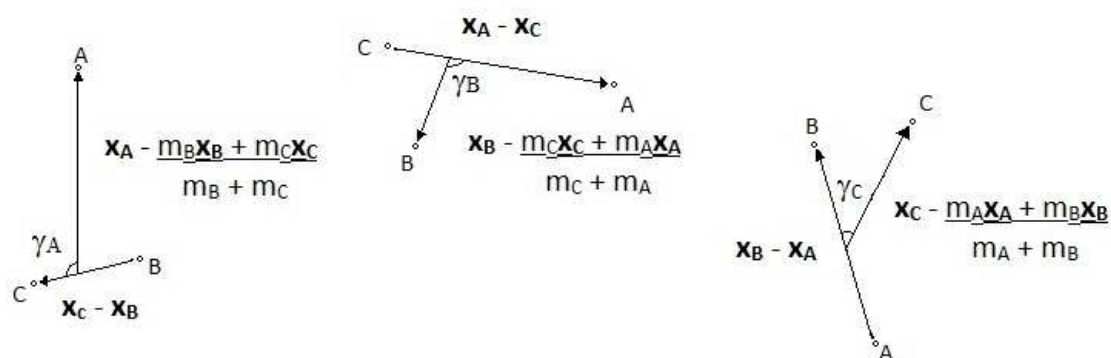


Figura 2.2: Arranjos A, B e C nas coordenadas de Jacobi.

Notando por A, B e C três átomos envolvidos em uma reação de interesse com massas m_τ ($\tau = A, B$ ou C indica o arranjo conforme desenhado na Fig. 2.2) e coordenadas \vec{x}_τ relativas a uma origem fixada no laboratório, podemos definir as coordenadas escalonadas (pelas massas) de Jacobi como sendo:

$$\vec{S}_\tau = d_\tau \left[\vec{x}_\tau - \frac{m_{\tau+1}\vec{x}_{\tau+1} + m_{\tau+2}\vec{x}_{\tau+2}}{m_{\tau+1} + m_{\tau+2}} \right], \quad (2.17)$$

$$\vec{s}_\tau = \frac{1}{d_\tau} [\vec{x}_{\tau+2} - \vec{x}_{\tau+1}], \quad (2.18)$$

onde

$$d_\tau = \left[\frac{m_\tau}{\mu} \left(1 - \frac{m_\tau}{m_A + m_B + m_C} \right) \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

é o fator de escala e

$$\mu = \left[\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right]^{1/2} \quad (2.20)$$

é a massa reduzida do sistema.

2.4.2 Coordenadas Hiperesféricas:

Parametrização de Delves

Muito embora seja teoricamente possível tratar o problema reativo com as coordenadas de Jacobi, as quais permitem que o movimento de três corpos no espaço físico seja reduzido ao de um único com massa μ em um espaço de seis dimensões, o inconveniente introduzido pelo fato de termos de trocar de arranjo através de rotações cinemáticas conforme a reação ocorre não pode ser contornado.

Isso posto, revela-se conveniente, portanto, a propriedade de transformação gradual das coordenadas à medida que a geometria do sistema se altera, o que é característica das hiperesféricas.

As coordenadas hiperesféricas na parametrização de Delves podem ser obtidas das coordenadas escalonadas de Jacobi (Eqs. (2.17) e (2.18)) através das definições:

$$\rho = \sqrt{S_\tau^2 + s_\tau^2} \quad (2.21)$$

e

$$\eta_\tau = \arctan(s_\tau/S_\tau) . \quad (2.22)$$

O hiperraio ρ é uma grandeza de fundamental importância para a compreensão de em qual etapa se encontra o processo reativo: sendo ele pequeno, sabe-se que os três átomos se encontram próximos em uma região de forte interação; à medida que ele se torna maior, no entanto, a configuração muda para a de um diátomo formado longe do átomo restante, o que equivale a uma das regiões assintóticas de uma SEP.

É importante ressaltar que, da forma como é construído o hiperraio, esse não depende de em qual arranjo específico se deseja trabalhar – razão pela qual nenhum sub-índice é inserido na notação –, o que já não ocorre com o ângulo η_τ de Delves.

Define-se também um segundo ângulo de Delves, γ_τ , como sendo aquele formado entre \vec{S}_τ e \vec{s}_τ (vide Fig. 2.2):

$$\gamma_\tau = \arccos \left(\frac{\vec{S}_\tau \cdot \vec{s}_\tau}{\|\vec{S}_\tau\| \cdot \|\vec{s}_\tau\|} \right) . \quad (2.23)$$

Para que se complete o conjunto de 6 coordenadas necessárias à descrição formal de nosso problema ¹, consideram-se os três ângulos de Euler: ϕ_τ , θ_τ e ψ_τ .

Redigindo-se o hamiltoniano nuclear (Eq. (2.13)) nas coordenadas recém-descritas, esse assume a forma [20]:

$$\left[-\frac{1}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{\Delta^2}{2\mu\rho^2} + V \right] \chi = E\chi , \quad (2.24)$$

onde Δ representa o operador grande momento angular de Smith.

¹Um problema geral de três corpos apresenta $9 - n$ graus de liberdade: 3 para cada corpo menos o número de equações de vínculo (n). Entretanto, levando-se o sistema de coordenadas para o centro de massa, 3 dessas coordenadas simplesmente descreverão o repouso, translação ou rotação do sistema como um todo.

2.4.3 O Programa ABC

O programa ABC [10] encara a escolha das coordenadas realizando uma expansão simultânea da função de onda nuclear nas coordenadas hiperesféricas de Delves dos três arranjos: $A + BC$, $B + AC$ e $C + AB$.

Contudo, devido ao fato que $A \equiv H$ e $B = C \equiv Li$ em nossa situação particular, torna-se claro que apenas dois arranjos devem ser levados em consideração. Além disso, sob argumentos de conservação de paridade, como será explorado mais adiante, a obtenção das funções de onda pode ser desacoplada em 2 processos independentes do programa, dependendo se estamos interessados em soluções pares ou ímpares [19].

Uma das características-chave do programa ABC é, sem dúvidas, a possibilidade de determinarmos quantidades nas quais os estados do reagente e o do produto devem ser simultaneamente especificados. Uma desvantagem que surge com essa rica descrição, no entanto, é o inevitável acréscimo no tempo durante o qual o programa precisa rodar.

Foi mencionado no Cap. 1 dessa dissertação que levou-se até recentemente para que uma colisão tridimensional envolvendo três átomos se tornasse tratável no formalismo da dinâmica quântica. No que diz respeito aos cálculos detalhados estado-a-estado, reações que procedem sobre poços de potencial profundos apenas agravam a situação por tenderem a requerir um número razoavelmente grande de estados ro-vibracionais dos produtos em termos dos quais a função de onda também é expandida.

Seguindo os procedimentos derivados da aproximação de Born-Oppenheimer, o programa ABC resolve a equação nuclear de Schrödinger independente do tempo (Eq. (2.24)) para um sistema triatômico não-ligado (condições de contorno de um espalhamento reativo) dentro de uma superfície de energia potencial – no nosso caso, a SEP descrita na Seção 2.3.3 – propondo inicialmente uma expansão de χ em

termos de funções de base hipersféricas B com coeficientes g a serem determinados:

$$\chi^{JM} = \sum_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}(\rho) B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM}(\rho, \phi_\tau, \theta_\tau, \psi_\tau, \gamma_\tau, \eta_\tau) . \quad (2.25)$$

O índice J se refere ao momento angular total, M e K à sua projeção no sistema de coordenadas SF e BF (“Space/Body Frame”), v e j aos números quânticos assintóticos vibracional e rotacional.

As funções de base B consideradas para expandir χ são concebidas para obedecerem uma relação escrita em termos dos elementos de matriz do operador de rotação de Wigner D , os harmônicos esféricos Y e as funções “vibracionais” φ :

$$B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} = \frac{D_{MK_\tau}^J(\phi_\tau, \theta_\tau, 0) Y_{j_\tau K_\tau}(\gamma_\tau, \psi_\tau) \varphi_{v_\tau}(\eta_\tau)}{\rho^{5/2} \sin \eta_\tau \cos \eta_\tau} . \quad (2.26)$$

O número de funções de base na Eq. (2.25) é determinado a partir dos parâmetros de truncamento fornecidos ao programa ABC para a energia interna \mathbf{emax} abaixo da qual todos os canais abertos com número quântico rotacional máximo de \mathbf{jmax} são considerados (ver Tabela 2.1). O programa então segmenta o intervalo de hiperraios até \mathbf{rmax} em \mathbf{mtr} grilhas igualmente espaçadas, aproximando as funções como se fossem adiabáticas (variando muito lentamente) em cada setor.

Em seguida, ele determina φ dentro de cada segmento diagonalizando apropriadamente a parte do hamiltoniano nuclear que descreve os movimentos η -dependentes, usando-se para tal potenciais de referência tomados como os diatômicos de cada arranjo na superfície da hiperesfera. Para esse propósito, a metodologia da Representação da Variável Discreta (DVR) [21] é empregada.

A idéia básica incorporada pelo método do DVR, o qual é variacional, ou seja, obtém a representação matricial a ser diagonalizada dos operadores, consiste em encontrar, para um conjunto de funções de base dadas inicialmente $f_i(\eta)$, $i = 1, \dots, n$, uma correspondente representação normalizada da variável discreta:

$$\bar{u}_j(\eta) = \left(\sum_{i=1}^n |f_i(\eta_j)|^2 \right)^{-1/2} \cdot \sum_{i=1}^n f_i(\eta) f_i^*(\eta_j) , \quad (2.27)$$

onde

$$\bar{u}_j(\eta_k) \equiv \delta_{jk} , \quad (2.28)$$

para expandir φ :

$$\varphi(\eta) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{u}_j(\eta) . \quad (2.29)$$

Os pontos η_k da quadratura gaussiana são os autovalores da matriz de elementos $\eta_{ij} = \langle f_i | \eta | f_j \rangle$.

Parâmetro	Significado
<code>mass = 1, 7, 7</code>	Massas dos 3 átomos em unidades de massa atômica.
<code>jtot = 0</code>	Número quântico de momento angular total J .
<code>ipar = 1</code>	Autovalor de paridade triatômica $P = (-1)^J$.
<code>jpar = ±1</code>	Autovalor de paridade diatômica $p = (-1)^j$.
<code>emax = 0.68</code>	Energia interna máxima em qualquer dos canais (em unidades de eV).
<code>jmax = 35</code>	Número quântico rotacional máximo de qualquer dos canais.
<code>kmax = 0</code>	Parâmetro de truncamento da helicidade.
<code>rmax = 25.0</code>	Hiperraio máximo (em unidades de a_0).
<code>mtr = 300</code>	Número de setores de propagação no método de derivadas logarítmicas.
<code>enrg = 0.022</code>	Energia total inicial do espalhamento (em unidades de eV).
<code>dnrg = 0.005</code>	Incremento na energia total de espalhamento (em unidades de eV).
<code>nnerg = 120</code>	Número total de energias de espalhamento.
<code>nout = 3</code>	Valor máximo de v para o qual requer-se o output.
<code>jout = 15</code>	Valor máximo de j para o qual requer-se o output.

Tabela 2.1: Parâmetros de input do programa ABC.

A grande vantagem trazida por esse método consiste na significativa redução

trazida para o tempo de computação dos elementos da matriz que representa o operador hamiltoniano. Isso porque, ao escolhermos uma base conveniente a ser representada na da variável discreta, a matriz energia potencial se torna automaticamente diagonal e cada elemento de sua diagonal principal, originalmente uma integral indefinida, torna-se uma mera função a ser avaliada em um ponto da quadratura gaussiana. Os elementos da matriz energia cinética, por sua vez, podem ser obtidos analiticamente ou por meio de processos que levam a um resultado preciso.

Como resultado até esse ponto, chegamos não somente aos autovalores ϵ_{v_τ} das funções “vibracionais” adiabáticas para todos os diferentes segmentos, mas também ao completo comportamento funcional das funções de base B .

Ao reescrevermos a equação de Schrödinger nuclear independente do tempo (Eq. (2.24)) em uma forma mais compacta:

$$\frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} \chi^{JM} = 2\mu(\bar{H} - E)\chi^{JM}, \quad (2.30)$$

onde \bar{H} subentende todos os termos do hamiltoniano nuclear sem derivadas com respeito a ρ , e substituímos χ pela Eq. (2.25) associada à Eq. (2.26):

$$\sum_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} \frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \left(\frac{\partial g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}}{\partial \rho} B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} - \frac{5}{2\rho} g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} \right) = \sum_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} 2\mu(\bar{H} - E) g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM}, \quad (2.31)$$

chegamos a:

$$\begin{aligned} & \sum_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} \left\{ 5\rho^4 \left(\frac{\partial g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}}{\partial \rho} B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} - \frac{5}{2\rho} g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} \right) \right. \\ & + \rho^5 \left[\frac{\partial^2 g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}}{\partial \rho^2} B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} - \frac{5}{2\rho} \frac{\partial g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}}{\partial \rho} B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} + \frac{5}{2\rho^2} g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{5}{2\rho} \left(\frac{\partial g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}}{\partial \rho} B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} - \frac{5}{2\rho} g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} \right) \right] \right\} = \\ & \sum_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} \left[\frac{5}{\rho} \frac{\partial g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}}{\partial \rho} - \frac{25}{2\rho^2} g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} + \frac{\partial^2 g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}}{\partial \rho^2} - \frac{5}{2\rho} \frac{\partial g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}}{\partial \rho} \right. \\ & \quad \left. + \frac{5}{2\rho^2} g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} - \frac{5}{2\rho} \frac{\partial g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}}{\partial \rho} + \frac{25}{4\rho^2} g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} \right] B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} = \end{aligned}$$

$$\sum_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} \left[\frac{\partial^2 g_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau}}{\partial \rho^2} - \frac{15g_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau}}{4\rho^2} \right] B_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} = \sum_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} 2\mu(\bar{H} - E)g_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} B_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} . \quad (2.32)$$

Rearranjando o segundo termo do lado esquerdo da Eq. (2.32) para o lado direito, multiplicando ambos os lados por $B_{\tau'\nu'_\tau j'_\tau K'_\tau}^{JM}$ e integrando em todos os 5 ângulos da parametrização de Delves:

$$\sum_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} \left[\int d\phi_\tau d\theta_\tau d\psi_\tau d\gamma_\tau d\eta_\tau B_{\tau'\nu'_\tau j'_\tau K'_\tau}^{JM} B_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} \right] \frac{d^2}{d\rho^2} g_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} = \sum_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} \int d\phi_\tau d\theta_\tau d\psi_\tau d\gamma_\tau d\eta_\tau B_{\tau'\nu'_\tau j'_\tau K'_\tau}^{JM} \left[2\mu(\bar{H} - E) + \frac{15}{4\rho^2} \right] B_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} g_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} , \quad (2.33)$$

podemos nos utilizar da eficiente notação de Dirac para escrevermos:

$$\sum_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} \langle B_{\tau'\nu'_\tau j'_\tau K'_\tau}^{JM} | B_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} \rangle \frac{d^2}{d\rho^2} g_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} = \sum_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} \langle B_{\tau'\nu'_\tau j'_\tau K'_\tau}^{JM} | 2\mu(\bar{H} - E) + \frac{15}{4\rho^2} | B_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} \rangle g_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} \quad (2.34)$$

e chegarmos às equações matriciais:

$$\mathbf{O} \frac{d^2 \mathbf{g}}{d\rho^2} = \mathbf{U} \mathbf{g} , \quad (2.35)$$

ou ainda às famosas equações CC (“coupled channel” ou “close coupling”):

$$\frac{d^2 \mathbf{g}}{d\rho^2} = \mathbf{O}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{g} . \quad (2.36)$$

Para isso, definimos a matriz \mathbf{g} como sendo aquela formada pelos coeficientes de expansão, \mathbf{O} como sendo a matriz overlap:

$$O_{\tau'\nu'_\tau j'_\tau K'_\tau}^{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} = \langle B_{\tau'\nu'_\tau j'_\tau K'_\tau}^{JM} | B_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} \rangle \quad (2.37)$$

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

$$U_{\tau'\nu'_\tau j'_\tau K'_\tau}^{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau} = \langle B_{\tau'\nu'_\tau j'_\tau K'_\tau}^{JM} | 2\mu(\bar{H} - E) + \frac{15}{4\rho^2} | B_{\tau\nu_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} \rangle . \quad (2.38)$$

Finalmente, as equações CC são resolvidas no programa ABC por meio do eficiente método das derivadas logarítmicas de Johnson [22]. Após efetuadas

as integrações em cada setor, a função de onda nuclear é então “costurada” entre setores adjacentes, sendo propagada do limite inferior de hiperraios até seu valor assintótico, onde a conveniente projeção de χ nas coordenadas de Jacobi permite-nos impor as condições de contorno do espalhamento reativo na forma proposta pela Ref. [20]. A matriz \mathbf{S} é então extraída e são computadas as probabilidades de reação estado-a-estado:

$$P_{vj,v'j'}(E) = |S_{vj,v'j'}(E)|^2 . \quad (2.39)$$

Para reações do tipo $A + B_2$, onde a molécula do reagente é homonuclear, as funções angulares na Eq. (2.26) podem ser combinadas para gerar autofunções de paridade diatômica. Essa é então preservada nos elementos de matriz entre canais e no “matching” para soluções assintóticas. Dessa forma, se estivermos interessados em conduzir cálculos de probabilidade de reação para estados (v, j) , o problema pode ser dividido em duas execuções independentes do programa ABC, dependendo se especificarmos como input o autovalor de paridade diatômica $p = (-1)^j = \pm 1$.

2.5 Coeficientes Térmicos de Taxa de Reação

O cálculo da constante térmica de taxa de reação:

$$k(T) = \frac{1}{hQ_R} \int_0^\infty e^{-E/k_B T} N(E) dE , \quad (2.40)$$

de grande relevância para os campos da dinâmica de fluidos, simulações, estudos de combustão e química atmosférica (entre outros), torna-se possível uma vez que tenhamos previamente computado as probabilidades acumuladas de reação para uma quantidade suficientemente grande de estados:

$$N(E) = \sum_{vjv'j'} P_{vj,v'j'}(E) . \quad (2.41)$$

Entende-se por Q_R a função de partição dos reagentes (translacional e ro-vibracional) à temperatura T por unidade de volume:

$$Q_R = Q_{trans} \cdot Q_{rovib} , \quad (2.42)$$

onde

$$Q_{trans} = \left[\frac{2\pi\mu_{H,Li_2}k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \quad (2.43)$$

é a conhecida fórmula com o comprimento de onda de Debye para o movimento relativo do hidrogênio com relação à molécula de lítio (levamos em conta a massa reduzida correspondente a essa situação):

$$\mu_{H,Li_2} = \frac{m_H(m_{Li} + m_{Li})}{m_H + (m_{Li} + m_{Li})} = \frac{2m_H m_{Li}}{m_H + 2m_{Li}}, \quad (2.44)$$

e

$$Q_{rovib} = \sum_{v_j} w_j (2j + 1) e^{-E(v,j)/k_B T} \quad (2.45)$$

é a fórmula para a parte ro-vibracional dos reagentes que leva em conta o fato de os níveis serem discretos, empregando um fator de degenerescência de $w_j = 10$ ou 6 (peso referente ao caso de j ser ímpar ou par, respectivamente) multiplicado por $2j + 1$ (número de projeções de j ao longo do eixo que une o diátomo do reagente, denominadas helicidades).

O peso w_j corresponde ao fator de spin nuclear: se estivéssemos estudando a reação $\text{Cl} + \text{H}_2$, por exemplo, tudo relativo a j par ($j = 0, 2, 4, \dots$) deveria ser multiplicado por 1 (para- H_2), enquanto que tudo relativo a j ímpar ($j = 1, 3, 5, \dots$) deveria ser multiplicado por 3 (orto- H_2) antes de ser somado.

Para o caso da reação $\text{H} + \text{Li}_2$, onde o núcleo do ${}^7\text{Li}$ apresenta 3 prótons e 4 nêutrons (cada um com spin $1/2$), o estado fundamental de spin nuclear apresenta $s_{nuclear} = 3/2$. Desconsideramos para nossos propósitos os estados excitados pelo fato de que, ao interagirem muito fortemente, prótons e nêutrons produzem estados de spin nucleares muito diferentes energeticamente: outros que não o fundamental apresentam energias tão grandes que, devido à distribuição de Boltzmann, não nos interessariam para temperaturas “normais”.

Entretanto, todas as 4 projeções de $s_{nuclear}$ ($m_{nuclear} = \pm 3/2$ ou $\pm 1/2$) têm a mesma energia, devendo ser consideradas. Cada núcleo de lítio pode estar em um desses estados, o que nos fornece um total de $4 \times 4 = 16$ estados. Desses, 10 são

simétricos (permanecem inalterados sob permutação dos núcleos idênticos) e 6 são anti-simétricos (mudam de sinal sob as mesmas condições).

Os estados eletrônicos, rotacionais e nucleares de spin são conectados pelo princípio de Pauli. Todos eles permanecem inalterados ou mudam de sinal sob permutação espacial no núcleo do Li_2 . Todavia, como os núcleos (idênticos) são férmions (têm spin semi-inteiro), a função de onda total (rotacional-eletrônica-nuclear de spin) necessariamente muda de sinal na troca dos 2 núcleos de lítio. É por essa razão que estados com paridade rotacional definida como ímpar devem ser associados a funções de spin nuclear pares e vice-versa (o estado eletrônico Sigma (g,+) do diátomo de lítio é sempre par, e portanto simétrico com respeito à permutação de núcleos).

Seguindo esse raciocínio, aos números quânticos rotacionais assintóticos j pares (que não mudam de sinal) devem ser associados estados nucleares anti-simétricos (que mudam de sinal) e designado um peso $w_j = 6$.

Analogamente, aos j ímpares (que mudam de sinal) associamos estados nucleares simétricos (que não mudam de sinal) e designamos um peso $w_j = 10$.

Infelizmente, o cálculo quântico exato de $N(E)$ deve contemplar também os casos em que $J > 0$, o que torna o procedimento até então descrito muito custoso em termos computacionais. Com o intuito de contornar essa dificuldade, recorreremos à aproximação do “J-shifting” [24]:

$$N(E) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_{K=-J}^K N^{J=0}(E - \Delta E^{JK})$$

$$\Delta E^{JK} = \bar{B}J(J+1) + (A - \bar{B})K^2, \quad (2.46)$$

onde

$$\bar{B} = \frac{B+C}{2}, \quad (2.47)$$

e A , B e C são as 3 usualmente definidas constantes rotacionais no estado de transição (TS, do inglês “Transition State”) J-dependente.

Visando a determinar a TS mesmo ao lidarmos com uma SEP sem barreira, procedemos de acordo com o que é sugerido na Ref. [25] para situações dessa na-

tureza: escrito em termos das coordenadas de Jacobi não escalonadas referentes ao arranjo A (configuração átomo-diátomo do reagente):

$$\vec{R}_\tau = \frac{1}{d_\tau} \cdot \vec{S}_\tau \quad (2.48)$$

$$\vec{r}_\tau = d_\tau \cdot \vec{s}_\tau, \quad (2.49)$$

o potencial centrífugo

$$V_C = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu_{H,Li_2} R_{\tau=A}} \quad (2.50)$$

deve ser adicionado ao caminho de mínima energia do processo reativo (Fig. 2.1) e, posteriormente, o primeiro máximo a surgir na curva quando procuramos no sentido assíntota do reagente \rightarrow reação deve ser localizado para cada valor de J . As geometrias desses pontos devem então ser empregadas nas seguintes expressões com os 3 momentos principais de inércia:

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_x}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_y}, \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_z}. \quad (2.51)$$

Para o cálculo dos três momentos principais de inércia [26] em uma reação do tipo $A + B_2$ não necessariamente linear, devemos, após representar a matriz (simétrica) \mathbf{I} , que, para o caso de um sistema triatômico, é escrita como:

$$\mathbf{I} = \sum_{i=1}^3 \begin{pmatrix} m_i(y_i^2 + z_i^2) & -m_i x_i y_i & -m_i x_i z_i \\ -m_i x_i y_i & m_i(x_i^2 + z_i^2) & -m_i y_i z_i \\ -m_i x_i z_i & -m_i y_i z_i & m_i(x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

ou simplesmente como

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{11} & I_{12} & I_{13} \\ I_{21} & I_{22} & I_{23} \\ I_{31} & I_{32} & I_{33} \end{pmatrix}, \quad (2.53)$$

obter os três autovalores do problema:

$$\mathbf{I}\vec{\omega} = I\vec{\omega}, \quad (2.54)$$

onde os autovetores correspondem às orientações dos eixos principais de inércia, através da relação:

$$\det \begin{pmatrix} I_{11} - I & I_{12} & I_{13} \\ I_{21} & I_{22} - I & I_{23} \\ I_{31} & I_{32} & I_{33} - I \end{pmatrix} = 0 \quad (2.55)$$

$$(I_{33} - I) [(I_{11} - I)(I_{22} - I) - I_{12}^2] = 0, \quad (2.56)$$

que acarreta que:

$$I = I_{33} \quad (2.57)$$

ou

$$I = \frac{1}{2} \left[I_{11} + I_{22} \pm \sqrt{(I_{11} + I_{22})^2 + 4(I_{12}^2 - I_{11}I_{22})} \right]. \quad (2.58)$$

Com o intuito de explicitarmos os elementos da matriz \mathbf{I} de modo a que as Eqs. (2.57) e (2.58) fiquem completamente estabelecidas, devemos primeiramente fixar um sistema de coordenadas no centro de massa e, a partir dele, computar as coordenadas de cada núcleo a serem aplicadas nas definições decorrentes da igualdade entre as Eqs. (2.52) e (2.53).

Isso posto, centramos por conveniência nossa origem inicial O' à meia distância entre os dois núcleos de lítio para descobrirmos a posição do centro de massa (vide Fig. 2.3):

$$\begin{aligned} \vec{R}'_{CM} &= \frac{m_H \vec{R}'_H + m_{Li\#1} \vec{R}'_{Li\#1} + m_{Li\#2} \vec{R}'_{Li\#2}}{m_H + 2m_{Li}} \\ &= \frac{m_H}{m_H + 2m_{Li}} \vec{R}'_{\tau=A}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Em seguida, definimos nossa origem O de interesse no centro de massa, posicionamos o triátomo no plano xy orientando o versor $\hat{y} // \vec{R}'_{\tau=A}$ e o \hat{x} de maneira a apontar para o lado do núcleo de lítio rotulado como #1 (sem perdas de generalidade), e representamos a configuração espacial sempre no arranjo $\tau = A$, razão pela qual condensamos a notação suprimindo o sub-índice correspondente nas coordenadas de Jacobi. Conforme argumentos de geometria plana, não é difícil notar que os vetores posição (x_i, y_i, z_i) podem ser dados por:

$$\begin{pmatrix} x_H \\ y_H \\ z_H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2m_{Li}R}{m_H+2m_{Li}} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

$$\begin{pmatrix} x_{Li\#1} \\ y_{Li\#1} \\ z_{Li\#1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{r \operatorname{sen} \gamma}{2} \\ -\frac{m_H R}{m_H+2m_{Li}} + \frac{r \operatorname{cos} \gamma}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

$$\begin{pmatrix} x_{Li\#2} \\ y_{Li\#2} \\ z_{Li\#2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{r \operatorname{sen} \gamma}{2} \\ -\frac{m_H R}{m_H+2m_{Li}} - \frac{r \operatorname{cos} \gamma}{2} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.62)$$

Dessa forma, podemos agora redigir a partir das Eqs. (2.52) e (2.53):

$$I_{11} = m_H \left(\frac{2m_{Li}R}{m_H + 2m_{Li}} \right)^2 + 2m_{Li} \left[\left(\frac{m_H R}{m_H + 2m_{Li}} \right)^2 + \left(\frac{r \operatorname{cos} \gamma}{2} \right)^2 \right] \quad (2.63)$$

$$I_{22} = 2m_{Li} \frac{r^2}{4} \operatorname{sen}^2 \gamma \quad (2.64)$$

$$I_{33} = I_{11} + I_{22} \quad (2.65)$$

$$I_{12} = I_{21} = -2m_{Li} \frac{r^2}{4} \operatorname{sen} \gamma \operatorname{cos} \gamma \quad (2.66)$$

$$I_{13} = I_{31} = I_{23} = I_{32} = 0, \quad (2.67)$$

e, finalmente, substituindo as relações acima nas Eqs. (2.57) e (2.58), chegamos a que:

$$I_z = m_H \left(\frac{2m_{Li}R}{m_H + 2m_{Li}} \right)^2 + 2m_{Li} \left[\left(\frac{m_H R}{m_H + 2m_{Li}} \right)^2 + \left(\frac{r}{2} \right)^2 \right] \quad (2.68)$$

$$I_x \text{ ou } I_y = \frac{1}{2} \left\{ I_z \pm \left[I_z^2 - 2m_H m_{Li} \left(rR \frac{2m_{Li}}{m_H + 2m_{Li}} \operatorname{sen} \gamma \right)^2 - \left(rR \frac{2m_H m_{Li}}{(m_H + 2m_{Li})^2} \operatorname{sen} \gamma \right)^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (2.69)$$

Muito embora já tenhamos designado a priori cada uma das expressões acima a um dos três momentos principais de inércia, a convenção usualmente aceita dita que devemos indexá-los de modo a sempre ser obedecida a relação $A > B > C$ na Eq. (2.51).

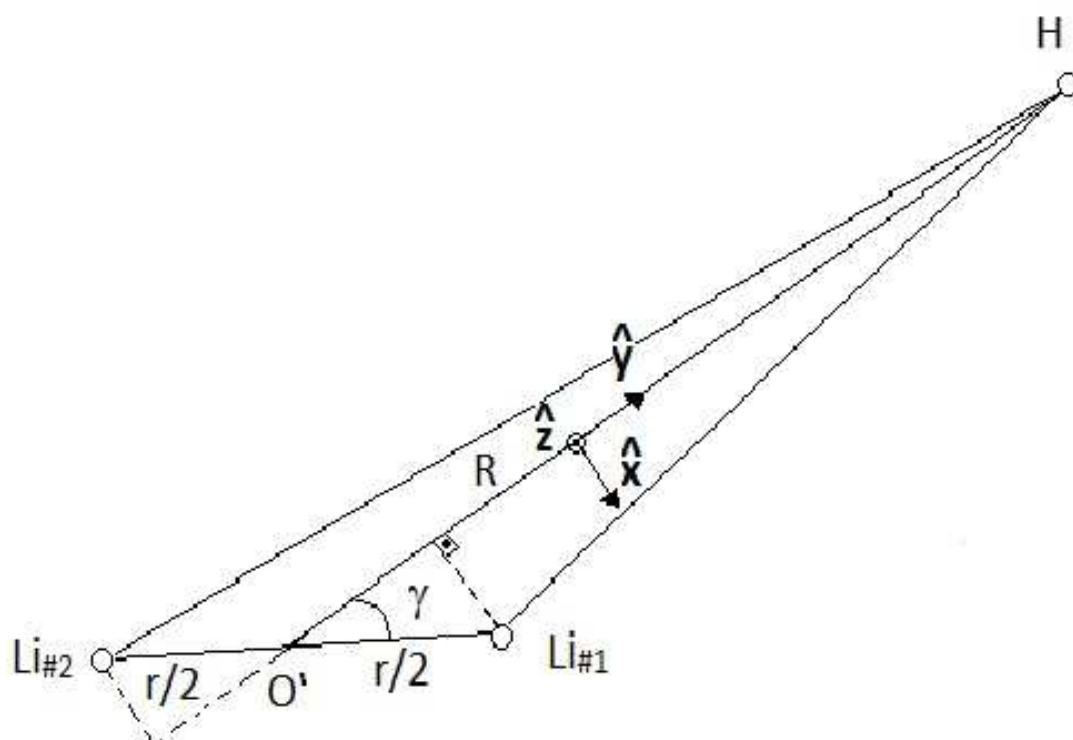


Figura 2.3: Representação esquemática do sistema de coordenadas fixado no centro de massa do triátomo Li_2H .

Capítulo 3

Resultados e Discussões

3.1 “Completeza” do Conjunto de Funções de Base

Antes de conduzir nossos cálculos probabilísticos e estudar seus outputs, tivemos que nos assegurar de que uma convergência suficiente da expansão na Eq. (2.25) seria atingida. Isso significa afirmar que, quando fornecemos ao programa ABC os parâmetros de input listados na Tabela 2.1, alguma espécie de critério deveria ser adotada no que diz respeito à “completeza” do correspondente conjunto de funções de base.

É sabido que após a parte do hamiltoniano que descreve os movimentos η -dependentes ser diagonalizada, as funções “vibracionais” adiabáticas φ juntamente com seus autovalores ϵ e portanto a relação expressa na Eq. (2.26) se tornam completamente conhecidos.

Por essa linha de raciocínio, a reprodução de um comportamento físico esperado pelos autovalores das funções “vibracionais” adiabáticas nos serviria como um forte indicativo de que nossas expansões (e dessa forma nossos resultados) são confiáveis.

Assim sendo, plotamos essas quantidades nas Figs. 3.1 e 3.2 como uma função do hiperraio para o conjunto de funções de base empregadas.

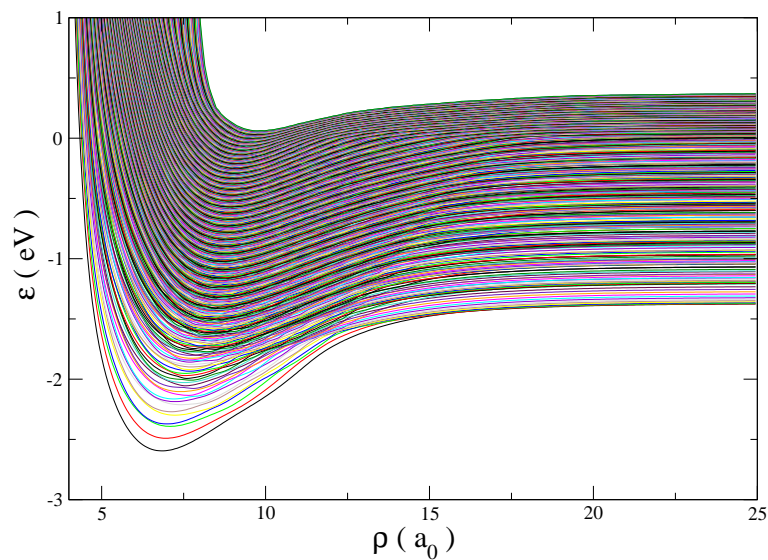


Figura 3.1: Autovalores das funções “vibracionais” adiabáticas para o caso par ($j_{\text{par}} = 1$).

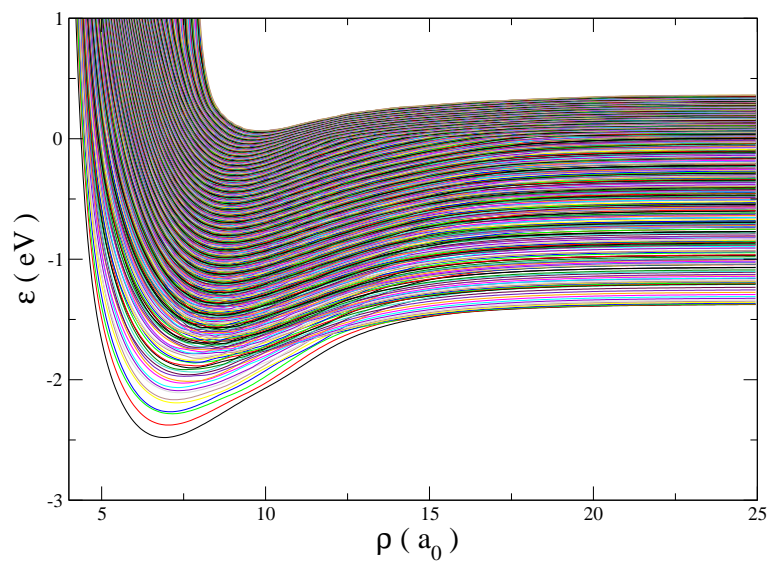


Figura 3.2: Autovalores das funções “vibracionais” adiabáticas para o caso ímpar ($j_{\text{par}} = -1$).

O conjunto de funções de base de que fizemos uso aparenta ser razoavelmente bom: a ausência de curvaturas inexplicavelmente acentuadas, descontinuidades ou divergências nas curvas adiabáticas ajudam a corroborar nosso ponto.

Além disso, para cada um dos gráficos, as energias ro-vibacionais das moléculas de Li_2 e LiH são reproduzidas nas regiões assintóticas (ver Tabela 3.1), como era de se esperar.

	Curvas adiabáticas	DVR	Experimentos
$\text{Li}_2 (v = 0, j = 0)$	0.022	0.020	0.022
$\text{Li}_2 (v = 0, j = 5)$	0.022	0.024	0.024
$\text{Li}_2 (v = 0, j = 10)$	0.027	0.031	0.031
$\text{Li}_2 (v = 0, j = 15)$	0.037	0.042	0.042
$\text{Li}_2 (v = 1, j = 0)$	0.065	0.069	0.065
$\text{Li}_2 (v = 2, j = 0)$	0.107	0.109	0.107
$\text{LiH} (v' = 0, j' = 0)$	0.085	0.087	0.086
$\text{LiH} (v' = 0, j' = 5)$	0.109	0.112	0.114
$\text{LiH} (v' = 0, j' = 10)$	0.182	0.184	0.187
$\text{LiH} (v' = 0, j' = 15)$	0.298	0.300	0.307
$\text{LiH} (v' = 1, j' = 0)$	0.253	0.257	0.255
$\text{LiH} (v' = 2, j' = 0)$	0.422	0.426	0.418

Tabela 3.1: Comparação entre algumas das energias rotacionais e vibracionais assintóticas (em unidades de eV) extraídas das curvas adiabáticas, de cálculos pelo método do DVR e de experimentos (Ref. [23]).

3.2 O Efeito da Excitação Puramente Vibracional/Rotacional na Promoção/Inibição da Reação

Após termos computado um grande número de elementos da matriz \mathbf{S} para um grande e fino escopo da energia total (com um passo de $\text{dnrg} = 0.005$ eV), especificamos estados iniciais distintos dos reagentes e, para cada um deles, somamos as probabilidades de reação correspondentes para todos os canais abertos dos produtos. Os resultados para a excitação puramente vibracional ou rotacional estão graficamente descritos nas Figs. 3.3 e 3.4.

Contrariamente a expectativas previamente reportadas na literatura, encontramos que a excitação rotacional apresenta um papel muito importante na inibição da reação. É intrigante nesse caso que apenas sem absolutamente nenhuma rotação a reação aparenta ser distintamente favorecida: após algum j ser adicionado, ela simplesmente não parece mais “se importar”.

Por outro lado, no que diz respeito ao efeito devido à excitação puramente vibracional, nenhum padrão significativo pôde ser evidenciado.

Seja como for, o fato que todas as curvas são decrescentes é totalmente consistente com o tipo de SEP com o qual estamos lidando (altamente exotérmica e essencialmente sem barreira): se aumentarmos a energia do feixe atômico incidente, facilitaríamos com que ele “passasse pela molécula do reagente sem ao menos percebê-la”.

Depois de apresentar nossos resultados, devemos reforçar a idéia de que sua validade ainda é restrita à situação particular em que $J = 0$. Para que uma descrição mais completa (em termos de seções de choque diferenciais, por exemplo) se torne possível, no entanto, esse mesmo procedimento deve ser seguido até que uma quantidade relativamente grande de momentos angulares totais ($J > 0$ inclusive) seja suficiente para gerar a convergência desejada.

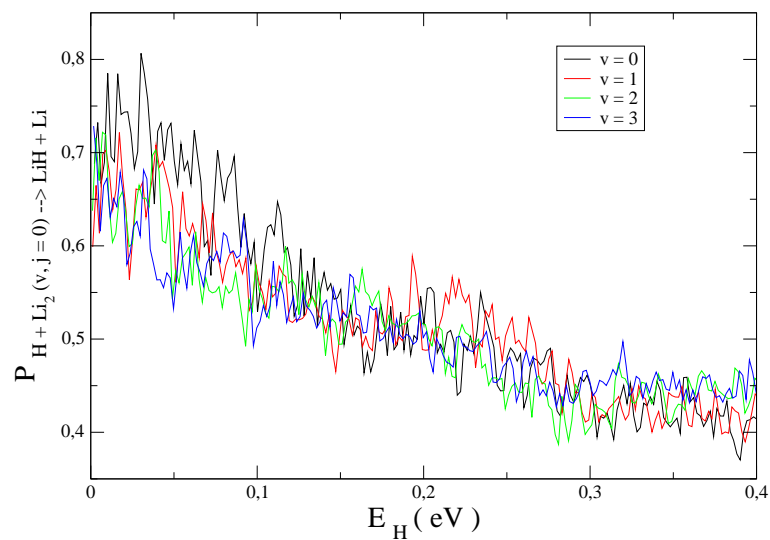


Figura 3.3: Probabilidades de reação em função da energia translacional do reagente para a excitação puramente vibracional da molécula Li_2 .

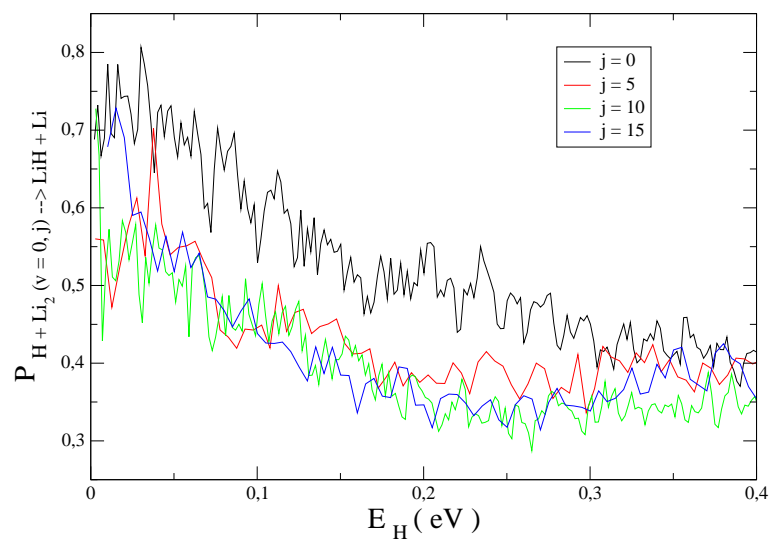


Figura 3.4: Probabilidades de reação em função da energia translacional do reagente para a excitação puramente rotacional da molécula Li_2 .

3.3 Distribuição Energética dos Produtos

Visando a examinar se os resultados experimentais da Ref. [1] quanto ao estado final dos produtos poderiam ser teoricamente estendidos ao nosso objeto de estudo, a reação $\text{H} + \text{Li}_2$, plotamos na Fig. 3.5 as probabilidades de se obter o hidreto de lítio em diferentes intervalos (cada qual com comprimento igual a 0.02053 eV) de sua energia interna: a escala adotada foi aquela em que o estado inicial considerado para a molécula Li_2 ($v = 0, j = 0$) apresenta uma energia de 0.02179 eV .

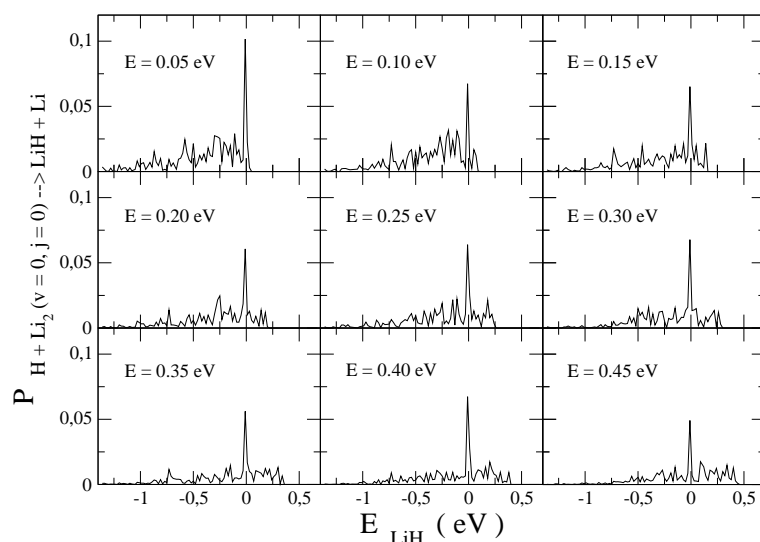


Figura 3.5: Probabilidades de reação em função da energia interna do produto: a energia total (E) em cada quadro foi fixada em um valor diferente, mas a molécula Li_2 foi sempre preparada em seu estado fundamental ($E_{\text{Li}_2} = 0.02179 \text{ eV}$).

Portanto, os 9 vínculos distintos impostos à energia total do sistema (E) apenas significam para os reagentes diferentes energias translacionais do átomo de hidrogênio ($E_{\text{H}} = E - 0.02179 \text{ eV}$). Dessa maneira, devido à propriedade de conservação da grandeza E , quanto mais ro-vibracionalmente excitada a molécula do

produto for, menos energia translacional o átomo de lítio liberado terá.

Notando que, nos experimentos de feixes cruzados da Ref. [1], a temperatura típica do forno de onde partiam os átomos de hidrogênio não excedia 3000 K, nós também verificamos na mesma faixa de energias translacionais que a reação visivelmente privilegia a formação de moléculas excitadas por um montante de energia comparável ao módulo da variação de entalpia, ou seja, próximo a 0 eV.

Todavia, se fossem os feixes atômicos sujeitos a temperaturas significativamente mais altas, esperaríamos que as distribuições assumissem um comportamento ligeiramente diferente: os picos antes proeminentes se tornariam mais baixos e o “alcançe” das curvas mais largo, o que se deve ao fato de estados ro-vibracionalmente mais excitados do produto começarem a se revelar disponíveis. Isso implica que o excesso de energia translacional do feixe incidente de alguma forma se converteria em energia interna da molécula LiH.

3.4 Coeficientes Térmicos de Taxa de Reação

O primeiro passo necessário antes de obtermos as desejadas taxas de reação consiste em conhecermos o comportamento da função $N^{J=0}(E)$ para que em seguida possamos descrever os “shifts” previstos para $J > 0$ através da aproximação J-shifting (conforme a Eq. (2.46)).

O programa ABC apresenta como último output em seu arquivo de saída as probabilidades acumuladas de reação para $J = 0$ calculadas em `nnerg = 120` determinadas energias totais contadas a partir de `enrg = 0.022 eV` com incremento de `dnerg = 0.005 eV`.

Entretanto, uma vez que usamos como valor assintótico máximo da energia em qualquer um dos canais de reação `emax = 0.68 eV`, somente probabilidades calculadas para energias totais muito abaixo desse limite são confiáveis. Isso se deve ao fato de que, na região de forte interação, a energia adiabática de um canal de interesse cai para valores abaixo do assintótico (a reação é altamente exotérmica) e,

como resultado, esses estados (de energia mais baixa) serão necessários para descrever a função de onda desejada.

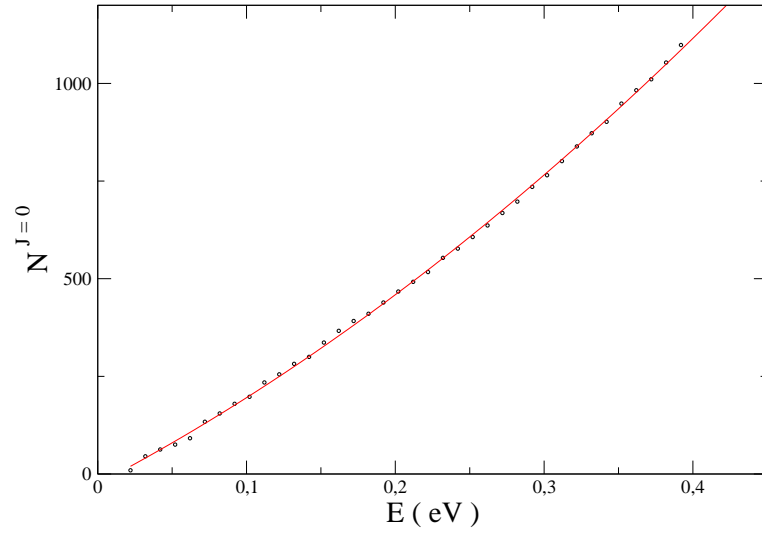


Figura 3.6: Ajuste realizado nas probabilidades acumuladas de reação para $J = 0$ em função da energia total.

Além disso, como o programa ABC desacopla a obtenção de $N^{J=0}(E)$ em dois processos independentes, um par e outro ímpar, devemos compor as probabilidades acumuladas de reação para $J = 0$ multiplicando o output de cada um dos 2 processos pelo seu correspondente peso w_j que decorre do fator de spin nuclear e então somá-los:

$$N^{J=0}(E) = 6N_{\text{par}}^{J=0}(E) + 10N_{\text{ímpar}}^{J=0}(E) . \quad (3.1)$$

Em razão de só dispormos de informações em pontos discretos e no entanto precisarmos delas em outros que não esses, propusemos um ajuste de curva com um polinômio do segundo grau, o que nos resultou em:

$$N^{J=0}(E) = -25.133 + 1990.3E + 2151.9E^2 \quad (3.2)$$

para $E \geq 0.022$ eV. Como não há canais disponíveis no reagente para energias inferiores a essa, consideramos $N^{J=0}(E) = 0$ para $E \leq 0.022$ eV.

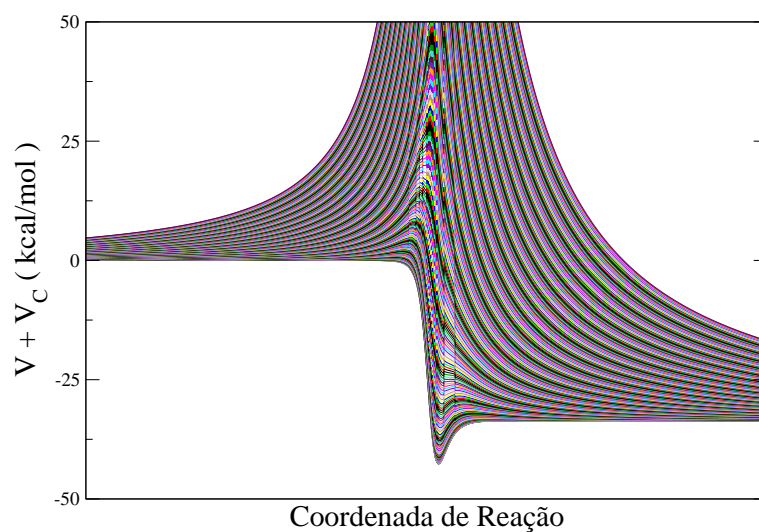


Figura 3.7: Caminho de mínima energia acrescido do potencial centrífugo J-dependente para $0 \leq J \leq 300$.

Para explicitarmos $N^{J=0}(E - \Delta E^{JK})$ apenas com a efetuação de uma simples mudança de variáveis na Eq. (3.2), o que fizemos foi definir:

$$N^{J=0}(E) \equiv a_1 + (a_2 E + a_3)^2, \quad (3.3)$$

de onde seguem as igualdades (não há quaisquer perdas de generalidade):

$$a_2 = \sqrt{2151.9} \quad (3.4)$$

$$a_3 = \frac{1990.3}{2a_2} \quad (3.5)$$

$$a_1 = -25.133 - a_3^2. \quad (3.6)$$

Em seguida, inserindo $E - \Delta E^{JK}$ no lugar de E em ambos os lados da Eq. (3.3),

ficamos com:

$$N^{J=0}(E - \Delta E^{JK}) = a_1 + (a_2 E + a_4)^2, \quad (3.7)$$

onde definimos que:

$$a_4 \equiv a_3 - a_2 \Delta E^{JK}. \quad (3.8)$$

Tal procedimento se mostra extremamente eficaz ao nos permitir resolver a integral da Eq. (2.40) de forma analítica, não exigindo do computador quaisquer aproximações vindas de quadraturas.

O efeito causado pela adição do potencial centrífugo (Eq. (2.50)) é o de fazer surgirem estruturas de transição que dependem do número quântico de momento angular total, sendo mais proeminentes quanto maior for o valor de J , conforme evidencia a Fig. 3.7.

Assim, ao descobrirmos as coordenadas de cada máximo que aparecesse na curva, calculamos as constantes rotacionais da Eq. (2.51) a partir das Eqs. (2.68) e (2.69). Entretanto, como a reação é linear, $\gamma = 0$ e só há a necessidade de um eixo principal de inércia, o I_z .

A constante térmica de taxa de reação (correspondente a temperaturas variando entre 50 K e 4000 K) que resultou de nossos cálculos está plotada na Fig. 3.8. A curva mostrada claramente não obedece a forma padrão de Arrhenius, o que não é incomum para reações dessa espécie [27]; ao invés disso, ela revela um crescimento contínuo no intervalo de baixas temperaturas seguido por uma queda suave que começa a se manifestar em temperaturas ambientes ($T \sim 300$ K).

Mais uma vez, o comportamento decrescente em temperaturas mais altas é totalmente consistente com o tipo de SEP com o qual estamos lidando.

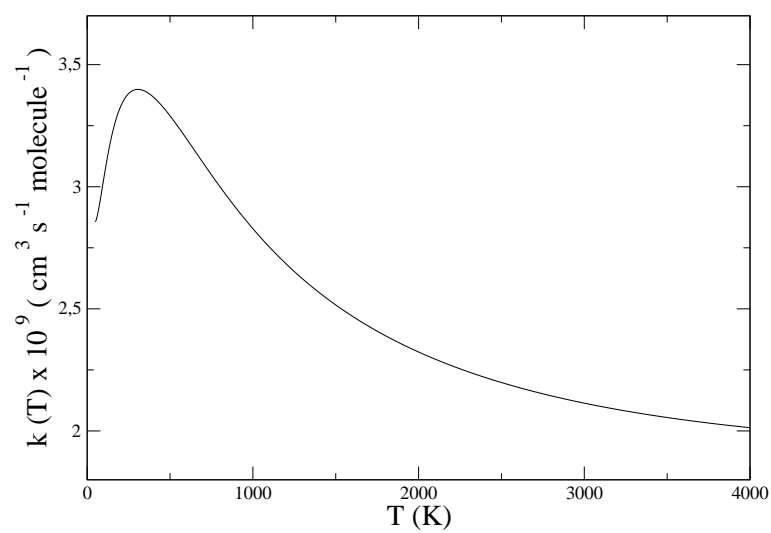


Figura 3.8: Coeficiente térmico de taxa de reação dado pela aproximação do J-shifting para a reação $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

O estudo teórico que conduzimos nos permite afirmar que a formação de moléculas de LiH ro-vibracionalmente excitadas por um montante de energia comparável a $-\Delta H$ no caso particular da reação bimolecular de troca $\text{H} + \text{Li}_2$ é de alguma forma privilegiada, uma característica marcante observada experimentalmente em processos similares envolvendo outros diátomos homonucleares alcalinos (K_2 , Rb_2 e Cs_2).

O fato que nenhum tipo de excitação aumentou as probabilidades de reação aparenta confirmar as expectativas face à ausência de um complexo ativado na reação estudada, o que é corroborado por evidências experimentais. De uma forma geral, o fato de a SEP em questão ser altamente exotérmica sustenta o comportamento decrescente das curvas probabilísticas e dos coeficientes térmicos de taxa de reação em temperaturas mais elevadas.

A computação exata das seções de choque quânticas e dos coeficientes térmicos de taxa de reação visando a avaliar o quão longe podemos levar as previsões baseadas somente em propriedades calculadas para $J = 0$ será tema de futuras pesquisas.

Cálculos esterodinâmicos também serão realizados para investigar possíveis efeitos de orientação (como o efeito BW na reação $\text{Cl} + \text{H}_2$), uma vez que nossos resultados apontam que apenas sem absolutamente nenhuma rotação a reação

aparenta ser distintamente favorecida: após a adição de algum momento angular rotacional assintótico j , ela simplesmente não parece mais “se importar” (da excitação vibracional, por outro lado, não emerge nenhum padrão relevante).

Esperamos apresentar os resultados dessas análises mais trabalhosas assim que tenhamos reunido uma quantidade suficiente de outputs relativos a $J > 0$.

Referências Bibliográficas

- [1] Lee, Y. T.; Gordon, R. J.; Herschbach, D. R. *J. Chem. Phys.*, v. 54, p. 2410, 1971.
- [2] Butler, S. T. *Nuclear Stripping Reactions*. New York: Wiley, 1957.
- [3] Feschbach, H. *Ann. Physik.*, v. 5, p. 357, 1958.
- [4] Feschbach, H. *Ann. Physik.*, v. 19, p. 287, 1962.
- [5] Shukla, C. P.; Sathyamurthy, N.; Khuller, I. P. *J. Chem. Phys.*, v. 87, p. 3251, 1987.
- [6] Kim, S. K.; Jeoung, S. C.; Tan, A. L.-C.; Herschbach, D. R. *J. Chem. Phys.*, v. 95, p. 3854, 1991.
- [7] Polanyi, J. C. *Acc. Chem. Res.*, v. 5, p. 161, 1972.
- [8] Polanyi, J. C. *Science*, v. 36, p. 680, 1987.
- [9] Maniero, A. M.; Acioli, P. H.; e Silva, G. M.; Gargano, R. *Chem. Phys. Lett.*, v. 490, p. 123, 2010.
- [10] Skouteris, D.; Castillo, J. F.; Manolopoulos, D. E. *Comp. Phys. Comm.*, v. 133, p. 128, 2000.
- [11] Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Ed. Revisada. Addison-Wesley Publishing Company, 1994.

-
- [12] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Mineola, New York: Dover Publications, 1996.
- [13] Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457, 1927.
- [14] Slater, J.; Verma, H. C. *Physical Review*, v. 34, n. 2, p. 1293, 1929.
- [15] Maniero, A. M.; Acioli, P. H. *Int. J. of Quantum Chem.*, v. 103, p. 711, 2005.
- [16] Murrell, J. N.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. *Molecular Potential Energy Functions*. Chinchester: Wiley, 1984.
- [17] Powell, M. J. D. *The Comp. Jour.*, v. 2, p. 155, 1964.
- [18] Jacobi, C. J. G. *C. R. Acad. Sci.*, v. 15, p. 236, 1842.
- [19] Schatz, G. C. *Chem. Phys. Lett.*, v. 150, p. 92, 1988.
- [20] Pack, R. T; Parker, G. A. *J. Chem. Phys*, v. 87, p. 3888, 1987.
- [21] Light, J. C.; Hamilton, I. P.; Lill, J. V. *J. Chem. Phys.*, v. 82, p. 1400, 1985.
- [22] Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.*, v. 85, p. 6425, 1986.
- [23] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, 1950.
- [24] Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.*, v. 95, p. 4960, 1991.
- [25] Clary, D. C. *Mol. Phys.*, v. 53, p. 3, 1984.
- [26] Goldstein, H.; Poole, C.; Safko, J. *Classical Mechanics*. 3a Ed. Addison-Wesley Publishing Company, 2000.
- [27] Clary, D. C. *PNAS*, v. 105, p. 12649, 2008.

Apêndice

Anexo A

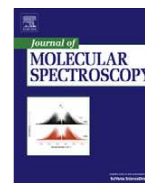
Artigos Redigidos e Publicados durante a Elaboração desta Dissertação



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Molecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jms



Spectroscopic properties of the H_2^+ molecular ion in the $8k\pi$, $9k\sigma$, $9l\pi$, $9l\sigma$ and $10o\sigma$ electronic states

Henrique Vieira Rivera Vila^a, Luciano Almeida Leal^a, Luiz Antônio Ribeiro^a, João Batista Lopes Martins^b, Geraldo Magela e Silva^a, Ricardo Gargano^{a,*}

^aInstituto de Física, Universidade de Brasília, CP04455, Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

^bInstituto de Química, Universidade de Brasília, CP04478, Brasília, DF, CEP 70910-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 December 2011

In revised form 2 February 2012

Available online 28 February 2012

Keywords:

DVR and Dunham's methods

Excited electronic energies

Rovibrational energies

Spectroscopic constants

ABSTRACT

The electronic energies of several molecular ions in different states have been recently determined by applying Hylleraas' method along with Wind-Jaffe's series to the Hamilton–Jacobi equation. In this paper, a continuation of three previous studies is presented: we have fitted to fourth-degree Rydberg generalized functions the potential energy curves for the $8k\pi$, $9k\sigma$, $9l\pi$, $9l\sigma$ and $10o\sigma$ electronic states of the H_2^+ molecular ion. The correspondent rovibrational energies and spectroscopic constants were then derived by both the Discrete Variable Representation and Dunham's method. The theoretical results – the first reported in the literature – are expected to provide a reliable comparison source to future works.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Despite the progress brought about by quantum mechanics, classical and semi-classical approaches are still invaluable to the field of atomic and molecular physics. For instance, the Hamilton–Jacobi equation (HJE) can be satisfactorily used to describe [1,2]: (a) the dynamics of chemical reactions, (b) bound states of wave functions, (c) Bohmian trajectories, and (d) multidimensional wave functions and tunnel splitting in the vibrational spectra of non-rigid molecules (e.g. H_2^+) giving the correct values for the ground state energies. Moreover, Hylleraas' method [3] can increase the number of possibilities when dealing with many-electron atoms.

Through an eigenvalue problem for the HJE, Campos et al. [1] applied this method along with the series proposed by Wind-Jaffe [4] to the H_2^+ , D_2^+ , T_2^+ , HD^+ and DT^+ molecular ions in order to calculate their electronic energies (available upon request from the authors of Ref. [1]) and vibrational levels in different states. The reader is urged to consult Refs. [5–9] for further details.

There is great interest in the dissociation of the referred isotopes when it comes to the study of proton injection in magnetic mirrors leading to the controlled thermonuclear fusion process of Tokamak plasmas. The importance of the thorough investigation of such systems can hardly be overemphasized by theoretical chemists, spectroscopists or astrophysicists [10–12]: believed to be a major component in stellar atmospheres as well as in upper

atmospheres of rich-in-hydrogen planets such as Jupiter [15], the H_2^+ ion has been particularly considered for astronomical purposes due to its spectroscopic properties [13,14].

This work aims to present the rovibrational energies and spectroscopic constants theoretically calculated for the $8k\pi$, $9k\sigma$, $9l\pi$, $9l\sigma$ and $10o\sigma$ electronic states of the H_2^+ ion, following up the procedures previously published in the literature for distinct states of the same molecular system: $1s\sigma$, $5f\pi$, $6g\pi$, 6π , $6i\phi$ and $7i\sigma$ [16]; $7j\sigma$, $8j\sigma$, $8k\sigma$, $7i\pi$, $5g\sigma$ and $8j\pi$ [17]; and $2p\pi$, $3d\sigma$, $4d\sigma$, $4f\pi$, $4f\sigma$, $5g\sigma$ and $6i\sigma$ [18].

To this end, we organized the paper as follows: Section 2 is composed by short comments on the DVR and Dunham's methodologies; Section 3 gives the results yielded by them to the set of electronic states; Section 4 summarizes our conclusions and final remarks.

2. Methodology

In order to obtain electronic energies as a function of the inter-nuclear distances: $V = V(R)$ in each one of the considered states of the H_2^+ ion, we used curve fittings of the form [19]:

$$V(R) = -D_e \left[1 + \sum_k c_k (R - R_e)^k \right] e^{-c_1 (R - R_e)} \quad (1)$$

where D_e stands for dissociation energy, R_e for equilibrium distance – both of which were fixed prior to the fittings to happen – and c_k

* Corresponding author.

E-mail address: gargano@fis.unb.br (R. Gargano).

Table 1

Fixed equilibrium distances (R_e) and dissociation energies (D_e) in the determination of the coefficients c_k from the Rydberg potentials (Eq. (1)) for different electronic states of the H_2^+ ion. The root mean square deviations δ were obtained by Eq. (6).

	$8k\pi$	$9k\sigma$	$9l\pi$	$9l\sigma$	$10o\sigma$
R_e (a_0)	67.91	85.00	92.75	78.84	104.00
D_e (E_h)	6.63×10^{-3}	1.60×10^{-3}	2.16×10^{-3}	7.42×10^{-3}	2.67×10^{-3}
c_1 (a_0^{-1})	4.58×10^{-2}	4.92×10^{-2}	5.20×10^{-2}	4.26×10^{-2}	2.27×10^{-2}
c_2 (a_0^{-2})	-1.21×10^{-4}	2.33×10^{-4}	4.92×10^{-4}	-9.49×10^{-5}	-4.49×10^{-4}
c_3 (a_0^{-3})	-5.77×10^{-6}	1.88×10^{-6}	3.24×10^{-6}	-4.43×10^{-6}	4.50×10^{-6}
c_4 (a_0^{-4})	1.20×10^{-7}	1.03×10^{-7}	8.44×10^{-8}	9.13×10^{-8}	-1.51×10^{-8}
δ (E_h)	2.18×10^{-5}	1.02×10^{-5}	1.40×10^{-5}	2.12×10^{-5}	7.27×10^{-6}

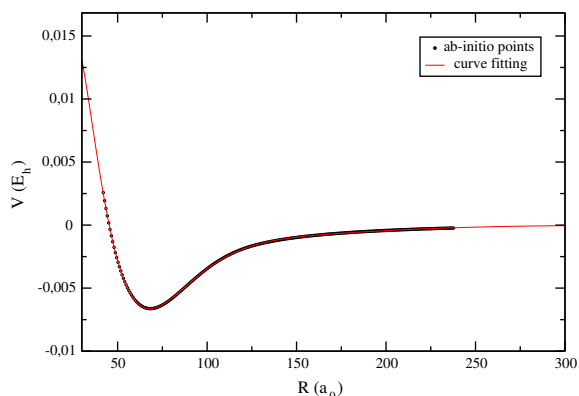


Fig. 1. PEC for the $8k\pi$ electronic state.

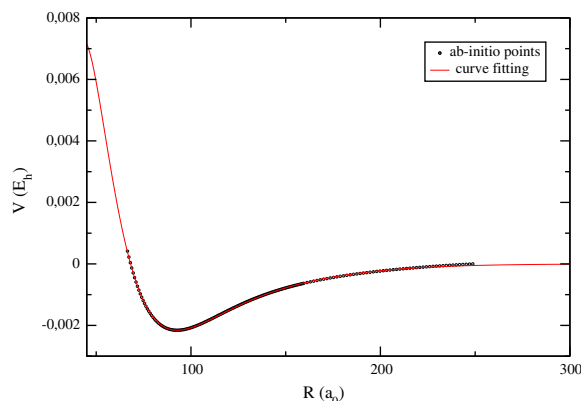


Fig. 3. PEC for the $9l\pi$ electronic state.

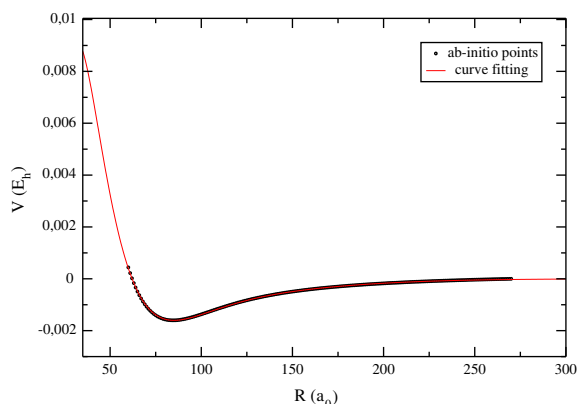


Fig. 2. PEC for the $9k\sigma$ electronic state.

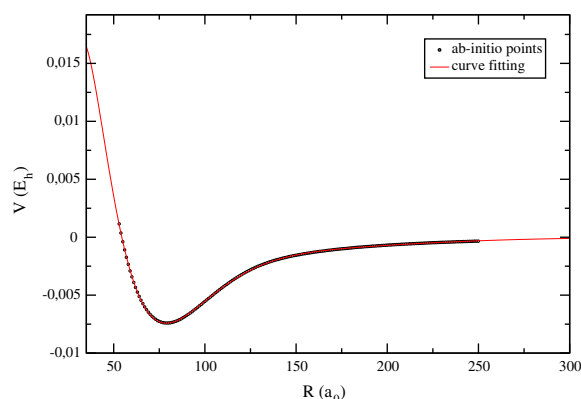


Fig. 4. PEC for the $9l\sigma$ electronic state.

are the coefficients to be determined (in this work, they were obtained by Powell's method [20]).

The rovibrational spectroscopic constants were then evaluated by two different approaches.

The first one consists of the Discrete Variable Representation (DVR) [21] – in which the electronic energies enter the matrix Schrödinger nuclear equation as potentials – obtained from basis functions chosen as the eigenfunctions of a particle in a box in equally spaced points of the gaussian quadrature. This way, the amount of time required to compute the elements of the hamiltonian matrix is greatly reduced as the potential energy matrix becomes diagonalized and each one of its non-zero elements, that were originally improper integrals, need only be evaluated in one point of the gaussian quadrature. As for the kinetic energy matrix, its elements can be analytically calculated.

Therefore, the rovibrational energies $E(v,J)$, where v and J respectively denote the vibrational and the rotational quantum numbers, arise from the solution of the Schrödinger nuclear equation and, because they obey the relation [19]:

$$E(v,J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots \quad (2)$$

where $B_e \equiv \hbar^2 / (2\mu R_e^2 hc)$ is the rotational constant that only depends upon the fixed equilibrium distance ($\mu = 918.5477060$ a.u. is the reduced mass of the H_2^+ ion), these energies can be substituted below to yield the desired rovibrational constants:

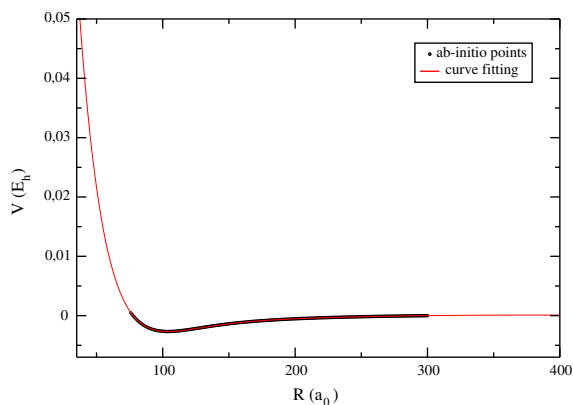


Fig. 5. PEC for the 10oσ electronic state.

Table 2

 Rovibrational energies $E(v,J)$ in units of cm^{-1} for different electronic states of the H_2^+ ion.

v	J	$8k\pi$	$9k\sigma$	$9l\pi$	$9l\sigma$	$10o\sigma$
0	0	14.23	6.37	6.95	13.94	7.01
1		42.52	18.92	20.69	41.69	20.90
2		70.57	31.20	34.20	69.22	34.62
3		98.38	43.22	47.49	96.55	48.15
4		125.94	54.97	58.76	123.65	61.51
5		153.25	66.45	60.55	150.55	74.70
6		180.31	77.65	73.39	177.22	87.70
7		207.12	88.59	86.00	203.68	100.53
8		233.67	99.25	98.38	229.92	113.17
9		259.97	109.64	110.54	255.94	125.64
10		286.02	119.75	122.47	281.74	137.92
11		311.80	129.60	134.18	307.32	150.02
12		337.33	139.16	145.66	332.68	161.94
13		362.59	148.46	156.92	357.80	173.68
14		387.59	157.48	167.96	382.71	185.23
0	1	14.28	6.40	6.98	13.98	7.03
1		42.58	18.95	20.72	41.73	20.92
2		70.63	31.24	34.23	69.26	34.64
3		98.43	43.25	47.52	96.58	48.17
4		125.99	55.00	58.99	123.69	61.54
5		153.30	66.48	60.58	150.58	74.72
6		180.36	77.68	73.41	177.26	87.72
7		207.17	88.62	86.02	203.72	100.55
8		233.72	99.28	98.40	229.96	113.19
9		260.02	109.67	110.56	255.98	125.66
10		286.07	119.78	122.50	281.78	137.94
11		311.85	129.62	134.20	307.36	150.04
12		337.38	139.19	145.69	332.71	161.96
13		362.64	148.49	156.95	357.84	173.70
14		387.64	157.51	167.99	382.74	185.25

$$\omega_e = \{141[E(1,0) - E(0,0)] - 93[E(2,0) - E(0,0)] + 23[E(3,0) - E(1,0)]\}/24$$

$$\omega_e \chi_e = \{13[E(1,0) - E(0,0)] - 11[E(2,0) - E(0,0)] + 3[E(3,0) - E(1,0)]\}/4$$

$$\omega_e y_e = \{3[E(1,0) - E(0,0)] - 3[E(2,0) - E(0,0)] + [E(3,0) - E(1,0)]\}/6 \quad (3)$$

$$\alpha_e = \{-12[E(1,1) - E(0,1)] + 4[E(2,1) - E(0,1)] + 4\omega_e - 23\omega_e y_e\}/8$$

$$\gamma_e = \{-2[E(1,1) - E(0,1)] + [E(2,1) - E(0,1)] + 2\omega_e \chi_e - 9\omega_e y_e\}/8$$

Conversely, skipping the explicit determination of the rovibrational energies, it is possible to proceed according to Dunham's method [22], where the derivatives of $V(R)$ with respect to its argument that appear in the Taylor expansion centered at R_e :

$$V(R) = \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{1}{i!} \left. \frac{d^i V}{dR^i} \right|_{R_e} (R - R_e)^i \right] \quad (4)$$

can be directly related, by the means of Eq. (2), to the following spectroscopic constants:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2 V}{dR^2} \right|_{R_e} &= 4\pi^2 \mu \omega_e^2 c^2 \\ \left. \frac{d^3 V}{dR^3} \right|_{R_e} &= -\frac{3}{R_e} \left. \frac{d^2 V}{dR^2} \right|_{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \\ \left. \frac{d^4 V}{dR^4} \right|_{R_e} &= \frac{1}{R_e^2} \left. \frac{d^2 V}{dR^2} \right|_{R_e} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - 8 \frac{\omega_e \gamma_e}{B_e} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

3. Results and discussions

The choice on the degree of the curve fittings – i.e. to what extent we should consider the variation of k in Eq. (1) – has been done to assure the best possible accuracy in the analytical forms by minimizing the root mean square deviations δ , defined as:

$$\delta = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N [E_e(R_i) - V(R_i)]^2} \quad (6)$$

where $E_e(R_i)$ represents the electronic energies from Ref. [1], $V(R_i)$ means the fitted expression calculated at the i -th point and N is the number of fitted electronic energies with respect to a certain state.

For this purpose, we had previously fixed both the equilibrium distances R_e and the dissociation energies D_e ; the remaining parameters – c_k – were obtained by Powell's method. All these values are listed in Table 1, from where we can identify that in none of cases did the root mean square deviations exceed $2.18 \times 10^{-5} E_h$. This fact indicates the good description obtained by our (simple fourth-degree) analytical forms for the electronic energies as a function of the internuclear distances where ab-initio points are available: in the asymptotic and equilibrium regions as well as in the beginning of the repulsion zone.

It should be stressed that all of our potential energy curves (PECs) but the one for the 10oσ electronic state exhibit incorrect shapes (diverging to negative infinity) in the considerably close interatomic configurations ($\lesssim 30/35/45/35 a_0$ for the $8k\pi/9k\sigma/9l\pi/9l\sigma$ states, respectively), which certainly did not compromise the aim of this paper: such configurations are so high in energy that they become unimportant as far as the calculation of rovibrational energies and spectroscopic constants by the two methodologies we made use of is concerned (see the Figs. 1–5).

Using these potentials $V(R)$, we get, from the solution of the Schrödinger nuclear equation, the rovibrational energies $E(v,J)$ that appear in Table 2. Employing the DVR method, it then becomes possible, through Eq. (3), to obtain the rovibrational spectroscopic constants listed in Table 3.

Substituting the now specified $V(R)$ in Eq. (5) – a more straightforward approach (Dunham's) – we end up with other values for some of the constants already calculated. The comparison between them is remarkable: the highest discrepancy does not reach 1.8%.

Less sophisticated calculations concerning the ω_e constants alone are available in Ref. [1]. The basic procedure consists of fitting the curves near R_e with a harmonic-oscillator-like potential.

Table 3
Rovibrational spectroscopic constants in units of cm^{-1} for different electronic states of the H_2^+ ion.

State	Method	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e	B_e
$8k\pi$	DVR	28.54	1.21×10^{-1}	-2.45×10^{-4}	1.21×10^{-4}	-9.24×10^{-7}	
	Dunham	28.53	1.21×10^{-1}	–	1.20×10^{-4}	–	2.59×10^{-2}
	Ref. [1]	28.38	–	–	–	–	
$9k\sigma$	DVR	12.82	1.32×10^{-1}	-2.19×10^{-4}	2.07×10^{-4}	-1.75×10^{-6}	
	Dunham	12.81	1.32×10^{-1}	–	2.07×10^{-4}	–	1.65×10^{-2}
	Ref. [1]	12.85	–	–	–	–	
$9l\pi$	DVR	13.97	1.13×10^{-1}	-7.42×10^{-6}	1.36×10^{-4}	-6.99×10^{-7}	
	Dunham	13.96	1.13×10^{-1}	–	1.36×10^{-4}	–	1.39×10^{-2}
	Ref. [1]	13.95	–	–	–	–	
$9l\sigma$	DVR	27.96	1.05×10^{-1}	-1.86×10^{-4}	7.90×10^{-5}	-4.96×10^{-7}	
	Dunham	27.95	1.05×10^{-1}	–	7.93×10^{-5}	–	1.92×10^{-2}
	Ref. [1]	27.61	–	–	–	–	
$10o\sigma$	DVR	14.07	8.76×10^{-2}	-9.98×10^{-5}	9.04×10^{-5}	-3.23×10^{-7}	
	Dunham	14.06	8.76×10^{-2}	–	9.04×10^{-5}	–	1.10×10^{-2}
	Ref. [1]	14.30	–	–	–	–	

In spite of being less reliable in principle, these values agree with our calculations, as Table 3 depicts.

4. Conclusions

The analytical forms proposed for the potential energy curves of the considered electronic states succeeded in resulting considerably low root mean square deviations: the largest fitting error of $2.18 \times 10^{-5} E_h$ represents less than 1.4% of the shallowest potential well.

Therefore, the unprecedented calculation of the rovibrational energies (given by the DVR method) and spectroscopic constants (given both by the DVR and the Dunham's method) for the $8k\pi$, $9k\sigma$, $9l\pi$, $9l\sigma$ and $10o\sigma$ electronic states of the H_2^+ molecular ion is expected to provide the possibility of a reliable comparison source to future works in the theoretical (where relativistic and non-adiabatic effects might be included for a more complete or less negligent description, for instance) and experimental fields. This prospect is strengthened by the close agreement between the results of the distinct methods employed.

References

- [1] J.A. Campos, D.L. Nascimento, M. Wolf, A.L.A. Fonseca, O.A.C. Nunes, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 39 (2006) 769.
- [2] J.A. Campos, D.L. Nascimento, A.L.A. Fonseca, O.A.C. Nunes, Int. J. Quantum Chem. 106 (2006) 2587.
- [3] E.A. Hylleraas, Z. Phys. 739 (1931) 71.
- [4] H. Wind, J. Chem. Phys. 2371 (1965) 42.
- [5] B.K. Dey, M.R. Janicki, P.W. Ayers, J. Chem. Phys. 121 (2004) 6667.
- [6] S.S. Rajani, A.K. Kapoor, P.K. Panigrahi, Mod. Phys. Lett. A 19 (2004) 2047. 1457.
- [7] A. Popa, J. Phys. A 36 (2003) 7569.
- [8] D.L. Nascimento, A.L.A. Fonseca, Int. J. Quantum Chem. 95 (2003) 274.
- [9] D.L. Nascimento, A.L.A. Fonseca, O. Portilho, Int. J. Quantum Chem. 103 (2004) 505.
- [10] W.B. Silva, E.A. Corra, P.H. Acioli, R.R. Gargano, Int. J. Quantum Chem. 95 (2003) 149.
- [11] A.M. Maniero, P.H. Acioli, Int. J. Quantum Chem. 103 (2005) 711.
- [12] S.A. Alexander, R.L. Coldwell, Chem. Phys. Lett. 413 (2005) 253.
- [13] J.C. Stewart, J.M. Peck, J. Cooper, J. Astrophys. J. 179 (1973) 983.
- [14] S.R. Heap, J.P. Stecher, J. Astrophys. J. 187 (1974) 27.
- [15] N.J. Kirchner, A. Okeefe, J.R. Gilbert, M.T. Bowers, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 26.
- [16] S.A. Kiametis, F.M. Vieira, A.L.A. Fonseca, G.M. e Silva, R. Gargano, Int. J. Quantum Chem. 108 (2008) 2398.
- [17] S.A. Kiametis, T.A.M. Matheus, A.L.A. Fonseca, G.M. e Silva, R. Gargano, Int. J. Quantum Chem. 111 (2011) 1316.
- [18] H.V.R. Vila, L.A. Leal, A.L.A. Fonseca, R. Gargano, Int. J. Quantum Chem. 112 (2012) 829.
- [19] J.N. Murrel, S. Carter, S.C. Farantos, P. Huxley, A.J.C. Varandas, Molecular Potential Energy Functions, Wiley, Chinchester, 1984.
- [20] M.J.D. Powell, Comput. J. 2 (1964) 155.
- [21] J.J.S. Neto, L.S. Costa, Braz. J. Phys. 111 (1998) 28.
- [22] J.L. Dunham, Phys. Rev. 41 (1932) 721.

The H + Li₂ bimolecular exchange reaction: Dynamical and kinetical properties at $J = 0$

Henrique Vieira Rivera Vila,¹ Luciano Almeida Leal,¹ João Batista Lopes Martins,² Dimitrios Skouteris,³ Geraldo Magela e Silva,¹ and Ricardo Gargano^{1,a)}

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brazil

²Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brazil

³Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Perugia, Italy

(Received 15 December 2011; accepted 19 March 2012; published online 5 April 2012)

For the first time in the literature, rigorous time-independent quantum scattering formalism was applied, by means of the ABC program, to the H + Li₂ → LiH + Li reaction. The state-to-state probabilities as a function of the total energy have been computed at zero total angular momentum ($J = 0$) allowing us to evaluate the effect of vibrational/rotational excitation on the reaction promotion/inhibition, the energetic distribution of products, and the temperature dependence of the J -shifting thermal rate coefficients. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.3700164>]

I. INTRODUCTION

Chemisorption phenomena on metals can be investigated through studies on mixed clusters (of metal plus another element). From the electronic structure point of view, the Li_{*n*}H_{*m*} series (Li₂H being one of them) are among the simplest mixed clusters. Then, the Li_{*n*}H_{*m*} clusters can be used as a starting point to understand the chemistry of more complicated mixed clusters. In this way, the H + Li₂ reaction is of great interest to both theoreticians^{1–3} and experimentalists.^{4–6}

Experimental interest in chemical reactions involving hydrogen atoms and alkali homonuclear diatoms has first been reported in the literature with the rise of molecular crossed beam techniques in the early seventies. More precisely, Lee, Gordon, and Herschbach⁷ have investigated the recombination processes between the H atom (as well as its deuterium isotope) and the K₂, Rb₂, and Cs₂ molecules.

Generally speaking, alkali homonuclear diatoms present the feature of being weakly bound by covalent liaisons, thus their reactions with H or D giving off alkali hydrides (of ionic nature) share the global property of high exothermicity, yielding as much as 30–40 kcal/mol of energy. A parallel can then be drawn between such chemical reactions and the dynamics of the deuteron, which has proved to be an invaluable projectile in nuclear physics, owing to the fact that the proton-neutron interaction is also considerably “fragile”.^{8–10}

Having performed the molecular beam experiments, Lee, Gordon, and Herschbach⁷ reached a conclusion applicable to all the studied systems. According to their results, products which are ro-vibrationally excited by an amount of energy comparable to the modulus of the enthalpy variation are the most likely to be formed.

These relevant analyses have later instigated theoreticians to carry out complementary calculations to the sim-

plest possible alkali homonuclear diatom, the Li₂ molecule. On the grounds of phase space theory, Shukla *et al.*¹ boldly stated that vibrational excitation of the reactant would inhibit the reaction; rotational excitation, on the other hand, wouldn't affect it in any way. Conversely, having run quasi-classical trajectories on an early version of the Li₂H potential energy surface (PES),¹¹ Kim *et al.*² verified that the general rule of reaction promotion by vibrational excitation^{12,13} is somehow obeyed, being only contradicted for small collisional and internal energies (where the opposite response is modestly evidenced); furthermore, the role of rotational excitation was found to follow the same pattern, though inhibition revealed to be slightly more persistent. To investigate these discrepancies it is necessary to build a new H + Li₂ PES, obtained from accurate *ab initio* electronic energies, and then make an accurate three-dimensional quantum scattering study.

The availability of new and more accurate PES, of great importance to the thorough investigation of chemical reactions, is a difficult and laborious task to be performed. Accordingly demanding are the derived pure quantum calculations of dynamical properties, often avoided as quasi-classical treatment is considerably simpler in computational terms. This may help to explain why the former has taken so long to become “popular”.

Maniero *et al.*¹⁴ have just recently published a more realistic PES for the Li₂H system in the fundamental state, and it was out with this release that the present work, aiming to evaluate the state-to-state probabilities of the H + Li₂ → LiH + Li reaction as well as the temperature dependence of its thermal rate constant, was carried. For the first time in the literature, the referred reactive scattering process is rigorously tackled, for the case in which the total angular momentum $J = 0$, by the time-independent quantum mechanics formalism implemented within the ABC program.¹⁵

We conduct our analyses to attempt a natural extension of the experimentally observed tendency reproduced in the third

^{a)}Electronic mail: gargano@fis.unb.br.

paragraph of this Introduction. The validity of quasi-classical results is also put to the test.

Therefore, this paper is organized as follows: Sec. II contains some details regarding the employed PES, while the methodology involved in solving our time-independent nuclear Schrödinger equation is overviewed in Sec. III; convergence discussions, reaction probabilities, and thermally averaged rate coefficients are graphically depicted and duly commented in Sec. IV, followed by final remarks and future perspectives in Sec. V.

II. THE Li_2H POTENTIAL ENERGY SURFACE

In order to perform our calculations, we relied on the Li_2H PES published by Maniero *et al.* in Ref. 14. They have computed, via full configuration interaction, 394 non-equivalent electronic energies for the referred system, employing a 6-311G (2df, 2pd) level basis set so that its ground state would be satisfactorily described. Use of a norm-conserving pseudo-potential aiming to represent the lithium core has also been made.¹⁶ The obtained *ab initio* geometries and energies are in an excellent agreement with experimental data¹⁶ and with the results published by Skomorowski *et al.*¹⁷ (only for the LiH exit channel).

The surface fitting imposed by them to the set of *ab initio* points resulted in a root mean square deviation $\delta \leq 1$ kcal/mol, standing below the tolerable chemical error and allowing us to express the PES, up to a high level of certainty, as a function of the three internuclear distances: $V = V(R_{\text{Li}_2}, R_{\text{LiH}}, R_{\text{LiH}})$. Done this way, it comprises a fourth/eighth-degree bond-order polynomial for the two/three-body terms according to the many body expansion method,¹⁸

$$V(R_{\text{Li}_2}, R_{\text{LiH}}, R_{\text{LiH}}) = \sum_{i=0}^6 \sum_{j=0}^6 \sum_{k=0}^6 C_{ijk} \eta_{\text{Li}_2}^i \eta_{\text{LiH}}^j \eta_{\text{LiH}}^k, \quad (1)$$

$$\eta_{\text{Li}_2} = e^{-\beta_{\text{Li}_2}(R_{\text{Li}_2} - Re_{\text{Li}_2})}; \quad \eta_{\text{LiH}} = e^{-\beta_{\text{LiH}}(R_{\text{LiH}} - Re_{\text{LiH}})},$$

where the $1 \leq i + j + k \leq 8$ constraint is set. The two equilibrium distances (Re_{Li_2} and Re_{LiH}), the two constants of potential range (β_{Li_2} and β_{LiH}), and the 12 asymptotic linear coefficients were a priori fixed, whereas the 134 remaining C_{ijk} were the three-body parameters obtained by the renowned Powell's algorithm.¹⁹

The referred PES is believed to be sufficiently reliable for it accurately reproduces the existing experimental data concerning the enthalpy variation (which amounts for approximately $\Delta H = -34$ kcal/mol), the geometries of the system, its rovibrational frequencies and so forth. One of its most notorious features, also predicted by experiments, is the lack of an activated complex.

Quantitative details on the coefficients of the fitting can be found in Ref. 14 along with other more specific informations concerning the present surface.

III. THEORETICAL BACKGROUND

One of the most complicating issues involving the solution of the time-independent nuclear Schrödinger equation for

a chemical reaction is the coordinate problem. Far from being a straightforward matter as it is in classical mechanics, here the coordinates that best describe the reactants usually differ from the ones which best describe the products: the need of simultaneously mapping the whole coordinate space leads to a mounting complexity.

The ABC program¹⁵ faces up to this issue by performing a simultaneous expansion of the wave function in the Delves hyperspherical coordinates of the three chemical arrangements: A + BC, B + AC, and C + AB (each letter—A, B, or C—stands for an atom). However, due to the fact that $\text{A} \equiv \text{H}$ and $\text{B} = \text{C} \equiv \text{Li}$ in our particular case, it then becomes clear that only two arrangements should be taken into consideration; moreover, on parity conservation grounds, as will be exploited later, the problem of obtaining the wave functions can be decoupled into two independent runs of the program, whether we are interested in even or odd solutions.²⁰

One of the key features of ABC is thus the possibility of determining quantities in which the state of the reactant and the state of the product must be simultaneously specified. Nevertheless, a drawback that comes with such a rich description is the inevitable increase in time for the program to run.

It was mentioned in Sec. I that it has taken until relatively recently for a three-dimensional collision involving three atoms to become computationally tractable in the quantum dynamics formalism. As far as detailed state-to-state calculations are concerned, reactions proceeding over deep wells only aggravate the situation for they tend to require a great deal of ro-vibrational states of the products (more precisely in our case, 506 against only 280 of the reactants) in terms of which the wave function is also expanded.

Following the prescription derived from the Born-Oppenheimer approximation, ABC solves the time-independent nuclear Schrödinger equation for the unbound triatomic system lying within a single potential energy surface (in our case the Li_2H PES).²¹ Initially, an expansion of the nuclear wave function Ψ is performed in terms of hyperspherical basis functions B with coefficients g yet to be determined,

$$\Psi^{JM} = \sum_{\tau, \nu, j, K_\tau} g_{\tau, \nu, j, K_\tau}(\rho) B_{\tau, \nu, j, K_\tau}^{JM}(\rho, \phi_\tau, \theta_\tau, \psi_\tau, \gamma_\tau, \eta_\tau). \quad (2)$$

The subscript τ indexes the arrangement channel, J refers to the total angular momentum, M and K to its projection in the Space-Frame and Body-Frame, ν and j to the asymptotic vibrational and rotational quantum numbers and $\phi_\tau, \theta_\tau, \psi_\tau, \gamma_\tau, \eta_\tau$, in the order presented here, to the three Euler's and the two internal Delves' angles.²¹

The basis functions B considered to span Ψ are conceived to obey a relation written in terms of the matrix elements of the Wigner's rotation operator D , the spherical harmonics Y and the "vibrational" functions φ ,

$$B_{\tau, \nu, j, K_\tau}^{JM} = \frac{D_{MK_\tau}^J(\phi_\tau, \theta_\tau, 0) Y_{j, K_\tau}(\gamma_\tau, \psi_\tau) \varphi_{\nu, j}(\eta_\tau)}{\rho^{5/2} \sin \eta_\tau \cos \eta_\tau}. \quad (3)$$

TABLE I. Part of the ABC program input parameters used for our calculations. Their signification is discussed throughout the text.

ϵ_{\max}	j_{\max}	r_{\min}	r_{\max}	m_{tr}
0.68 eV	35	4 a_0	25 a_0	300

As far as the number of required basis functions in Eq. (2) is concerned, we provide ABC with the input truncation parameter for the internal energy ϵ_{\max} (see Table I) below which all open channels with maximum rotational quantum number j_{\max} are considered.

The program segments the hyperradius interval between r_{\min} and r_{\max} into m_{tr} equally spaced grids, approaching the functions as if they were sector adiabatic. Then, it determines φ inside each segment by appropriately diagonalizing the part of the full Hamiltonian that describes the η -dependent motions using reference potentials taken to be the diatomic ones of each arrangement on the surface of the hypersphere. For this purpose, the Discrete Variable Representation (DVR) methodology²² is employed.

As a result up to this point, one gets not only the adiabatic “vibrational” function eigenvalues $\epsilon_{v,\zeta}(\rho_\zeta)$ for all the different ζ segments, but also the complete functional behaviour of the basis functions B .

Finally, the matrix CC equations are solved within the ABC program by means of the efficient Johnson’s log derivative method.²³ After the integrations in each sector take place, the wave function is then matched between sectors, being propagated from the hyperradius lower limit to its asymptotic value, where the convenient projection of Ψ in the Jacobi’s coordinates enables us to impose the scattering boundary conditions the way proposed in Ref. 21. The S matrix is then extracted and the state-to-state reaction probabilities, at last computed.

IV. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Basis set “completeness”

Prior to performing probabilistic calculations and studying their output, we had to make sure sufficient convergence of the expansion in Eq. (2) was achieved. This means that when providing ABC with the input parameters listed in Table I, some sort of a criterion ought to be applied so to assure the correspondent basis set “completeness”.

It has been said that after the part of the Hamiltonian that describes the η -dependent motions is diagonalized, the adiabatic “vibrational” functions φ (along with their eigenvalues ϵ) and thence the relation expressed in Eq. (3) become fully known.

By this token, the reproduction of a physically expected behaviour by the adiabatic “vibrational” function eigenvalues would suit us well as an indication that our expansions, and thus our results, are reliable.

We therefore plotted as a function of the hyperradius these quantities (for the odd case) for the employed basis set, ending up with Fig. 1. The even case plot has the same behaviour and quality of the odd case, therefore it is not

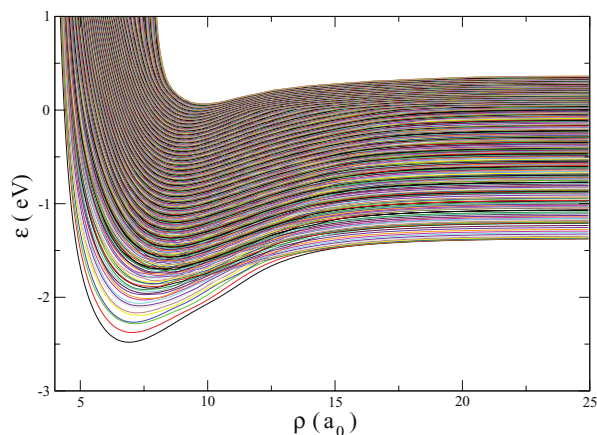


FIG. 1. Adiabatic “vibrational” function eigenvalues as a function of the hyperradius for the odd case.

shown in Fig. 1. Owing to the fact that the considered reactant molecule is homonuclear, the angular functions in Eq. (3) can be combined to generate parity eigenfunctions. Parity is then preserved in the interchannel matrix elements and in the matching to the asymptotic solutions. This way, if we are interested in carrying out reaction probability calculations for initial (v, j) states, the problem can be split into two independent runs of the program, whether $(-1)^j = \pm 1$ (even/odd initial states, respectively).

The basis set used appears to be rather good: the overall absence of inexplicable bumps, discontinuities or divergences in the adiabatic curves helps to strengthen our point. Moreover, for each single graph, the ro-vibrational energies of both the Li_2 and LiH molecules are reproduced in the asymptotic regions (see Table II), as one would have easily predicted.

B. The effect of purely vibrational/rotational excitation on the reaction promotion/inhibition

Having computed a great number of S -matrix elements for a wide and fine range of the total energy (with a 0.005 eV step), we specified distinct initial states and, for each one of them, summed the correspondent probabilities of reaction to all open channels of the products. The results for the purely vibrational or rotational excitation of the reactant molecule are graphically depicted in Fig. 2.

Contrary to prior expectations reported in the literature, we found that the rotational excitation plays an important role

TABLE II. Comparison among some of the asymptotic vibrational energies (in units of eV) extracted from the adiabatic curves, DVR calculations, and experiments (Ref. 24).

	Adiabatic curves	DVR	Experiments
$\text{Li}_2 (v = 0, j = 0)$	0.022	0.020	0.022
$\text{Li}_2 (v = 1, j = 0)$	0.065	0.069	0.065
$\text{Li}_2 (v = 2, j = 0)$	0.107	0.109	0.107
$\text{LiH} (v' = 0, j' = 0)$	0.085	0.087	0.086
$\text{LiH} (v' = 1, j' = 0)$	0.253	0.257	0.255
$\text{LiH} (v' = 2, j' = 0)$	0.422	0.426	0.418

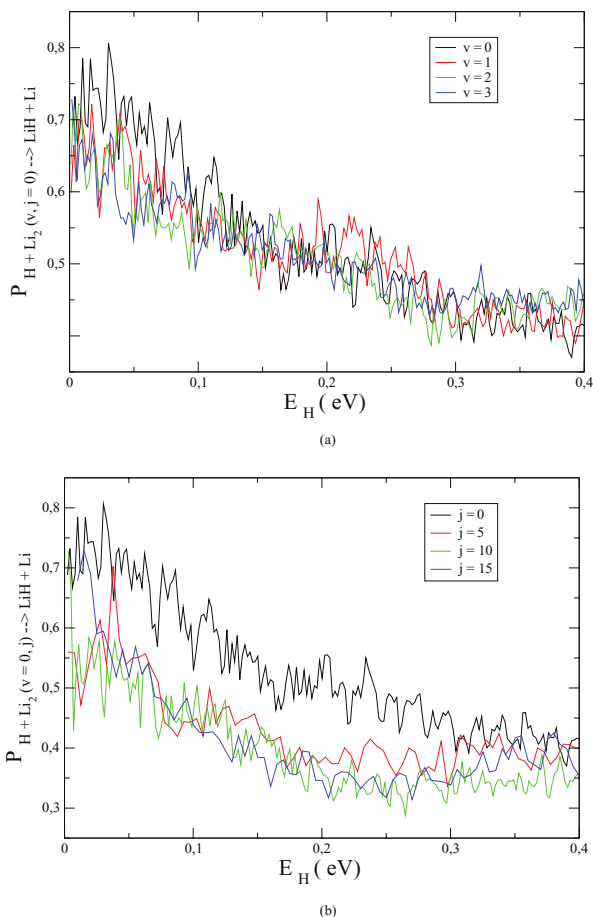


FIG. 2. Reaction probabilities as a function of the translational energy of the reactant for the purely vibrational (top) or rotational (bottom) excitation of the Li_2 molecule.

as far as reaction inhibition is concerned. It is intriguing in this case that only with absolutely no rotation does the reaction appear to be distinctly favoured: after some j is added, it just does not seem to care anymore. The possible explanation for this fact is that Li_2 rotation prevents the H atom to achieve the minimum of the well which will lead to reaction. Since the H atom was prevented, the effect becomes statistical. Then, more rotational excitation does not make significant difference.

On the other hand, when it comes to the effect due to purely vibrational excitation, no significant pattern could be evidenced. Be that as it may, the fact that all the curves are decreasing is totally consistent with the type of PES we are dealing with (highly exothermic and essentially barrierless): if we increase the energy of the incident atomic beam, we would make it easier for it to “go past the reactant molecule without even noticing it”.

After stating our results, we must stress that their validity is still restricted to the particular $J = 0$ situation. In order for a more complete description (in terms of differential cross-sections, for example) to ever become available, though, this same procedure must be followed until a relatively large

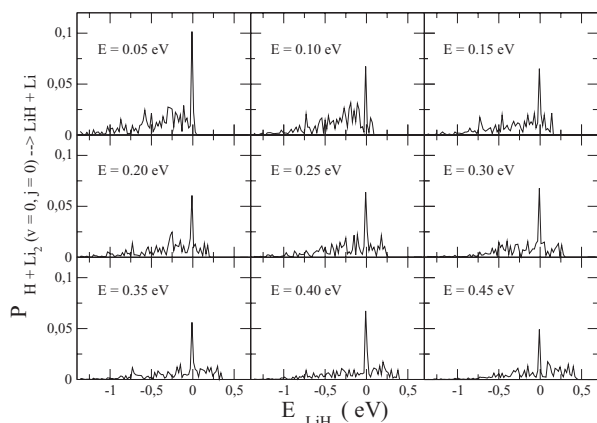


FIG. 3. Reaction probabilities as a function of the internal energy of the product: the total energy (E) in each panel was fixed at a different value, but the Li_2 molecule was always prepared in its ground state ($E_{\text{Li}_2} = 0.02179$ eV).

amount of total angular momenta ($J > 0$ also included) suffice to yield the desired convergence.

C. Energetic distribution of the products

Aiming to examine if the experimental results of Ref. 7 regarding the final state of the products could be theoretically extended to our $\text{H} + \text{Li}_2$ reaction, we plotted in Fig. 3 the probabilities of obtaining the lithium hydride in several (0.02053 eV-long) intervals of its internal energy: the scale adopted was the one in which the considered initial state of the Li_2 molecule ($\nu = 0, j = 0$) has an energy of 0.02179 eV.

This way, the nine different constraints imposed on the total energy (E) only mean for the reactants different translational energies of the H atom ($E_{\text{H}} = E - 0.02179$ eV). Accordingly, owing to the conservation property of E , the more ro-vibrationally excited the product molecule is, the less translational energy the released Li atom has.

Noticing that in the crossed beam experiments of Ref. 7, the typical temperature of the oven from which the hydrogen atoms departed did not exceed 3000 K, we too verify in the same limit of translational energies that the reaction remarkably privileges the formation of molecules excited by an amount of energy comparable to the modulus of the enthalpy variation, that is, near the 0 eV region.

However, were the atomic beams subjected to significantly higher temperatures, we would expect the distributions to assume a somewhat different sort of behaviour: the once prominent peaks would become lower and the curves broader as ro-vibrationally more excited states of the product would start to become available. This implies that the excess of translational incoming energy would somehow be converted into internal energy of the LiH molecule.

D. Thermal rate coefficients

The calculation of the thermal rate constant $k(T)$ is made possible provided that we have computed the cumulative

reaction probabilities $N(E) = \sum P_{v_j, v'_{j'}}(E)$ for a sufficiently large amount of states,

$$k(T) = \frac{1}{hQ_R} \int_0^\infty e^{-E/k_B T} N(E) dE, \quad (4)$$

where Q_R is the reactant partition function (translational and ro-vibrational) at temperature T per unit volume. In this calculation, the e_{\max} and j_{\max} values considered for the reactant (Li_2) and product (LiH) were 0.68 eV and 35, respectively. These constraints lead to $v_{\max} = 15$ for the Li_2 channel. Thus, we calculated 401 reactive probabilities from energy 0.022 eV with steps of 0.005 eV. Furthermore, we proposed a suitable quadratic fit from energy 0.022 eV (below which $N(E) = 0$, because there is no open channels of the reagent) covering all the points calculated and providing interpolations and extrapolations. Then, the integrals (Eq. (4)) were evaluated analytically.

Unfortunately, the exact quantum calculation of $N(E)$ should once again include the $J > 0$ cases, which makes this procedure quite time consuming. To overcome this difficulty, we resorted to the J -shifting approximation,²⁵

$$N(E) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_{K=-J}^K N^{J=0}(E - \Delta E^{JK}), \quad (5)$$

$$\Delta E^{JK} = \bar{B}J(J+1) + (A - \bar{B})K^2,$$

with $\bar{B} = (B + C)/2$ and A , B , and C being the three usual rotational constants at the J -dependent transition state (TS).

To the end of determining the TS even though we are dealing with a barrierless PES, we proceeded according to what is suggested in Ref. 26: the centrifugal potential written in terms of the Jacobi's atom-diatom coordinate $\hbar^2 J(J+1)/(2\mu_r R_r)$ was added to the minimum energy path of the reactive process and then the first maximum of the curve when moving inwards from the asymptote was located for each value of J . The geometries of these points were later used in the expressions for the three principal moments of inertia I at

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_x}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_y}, \quad \text{and} \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_z}. \quad (6)$$

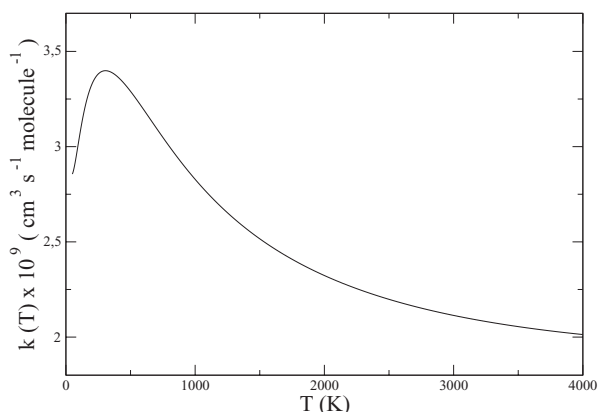


FIG. 4. Thermally averaged rate constants given by the J -shifting approach for the $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ reaction.

The thermally averaged rate constant (corresponding to temperatures that range between 50 K and 4000 K) up with which we ended are plotted in Fig. 4. The shown curve clearly does not obey the standard Arrhenius form (not unusual for reactions of this kind²⁷); instead, it reveals a continuous growth in the low temperature interval followed by a smooth decay that begins to manifest itself at ambient T (~ 300 K).

Again, this decreasing behaviour at higher temperatures is totally consistent with the type of PES with which we are dealing.

V. CONCLUSIONS

The theoretical study we carried out allows us to state that the formation of LiH molecules which are ro-vibrationally excited by an amount of energy comparable to $-\Delta H$ in the particular $\text{H} + \text{Li}_2$ bimolecular exchange reaction is somewhat privileged, a remarkable feature that has already been experimentally observed in similar processes involving other alkali diatoms (K_2 , Rb_2 , and Cs_2).

The fact that no kind of excitation enhanced the reaction probabilities seem to evoke the absence of a threshold of reactivity in the title reaction, which is also supported by experimental evidence. The overall decreasing forms of the probabilistic curves and of the J -shifting thermally averaged rate constant at higher temperatures appear to confirm the well-known expectations towards a barrierless and highly exothermic PES.

The exact computation of the quantum cross-sections and thermal rate coefficients aiming to evaluate how far we can go with predictions based solely on properties calculated at $J = 0$ is theme of ongoing research. We hope to present the outcome of such laborious investigations as soon as we have gathered results for a sufficiently large amount of $J > 0$.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to Sergio Rampino for the fruitful discussions on the J -shifting approach. Financial supports from ‘‘Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnol3gico’’ (CNPQ), ‘‘Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal’’ (FAP-DF), and ‘‘Fundação de Empreendimentos Científicos e Tecnol3gicos’’ (FINATEC) are also acknowledged.

¹C. P. Shukla, N. Sathyamurthy, and I. P. Khuller, *J. Chem. Phys.* **87**, 3251 (1987).

²S. K. Kim, S. C. Jeoung, A. Lay-Choo Tan, and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **95**, 3854 (1991).

³Y. Guosen, X. Hui, and D. Xie, *Sci. China* **40**, 342 (1997).

⁴B. Verzin, Ph. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, and M. Broyer, *Chem. Phys. Lett.* **202**, 209 (1993).

⁵R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, A. R. Allouche, M. Aubert-Frecon, and M. Broyer, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 670 (1996).

⁶C. H. Wui and H. R. Ihle, *J. Chem. Phys.* **66**, 4356 (1977).

⁷Y. T. Lee, R. J. Gordon, and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **54**, 2410 (1971).

⁸S. T. Butler, *Nuclear Stripping Reactions* (Wiley, New York, 1957).

⁹H. Feschbach, *Ann. Phys.* **5**, 357 (1958).

¹⁰H. Feschbach, *Ann. Phys.* **19**, 287 (1962).

¹¹P. Siegbahn and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **62**, 3488 (1975).

¹²J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.* **5**, 161 (1972).

- ¹³J. C. Polanyi, *Science* **36**, 680 (1987).
- ¹⁴A. M. Maniero, P. H. Acioli, G. M. e Silva, and R. Gargano, *Chem. Phys. Lett.* **490**, 123 (2010).
- ¹⁵D. Skouteris, J. F. Castillo, and D. E. Manolopoulos, *Comput. Phys. Commun.* **133**, 128 (2000).
- ¹⁶A. M. Maniero and P. H. Acioli, *Int. J. Quantum Chem.* **103**, 711 (2005).
- ¹⁷W. Skomorowski, F. Pawowski, T. Korona, R. Moszynski, P. S. Zuchowski, and J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.* **134**, 114109 (2011).
- ¹⁸J. N. Murrell, S. C. Farantos, P. Huxley, and A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions* (Wiley, Chichester, 1984).
- ¹⁹M. J. D. Powell, *Comput. J.* **2**, 155 (1964).
- ²⁰George C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.* **150**, 92 (1988).
- ²¹R. T. Pack and G. A. Parker, *J. Chem. Phys.* **87**, 3888 (1987).
- ²²J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- ²³D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **85**, 6425 (1986).
- ²⁴G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, 1950).
- ²⁵J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **95**, 4960 (1991).
- ²⁶D. C. Clary, *Mol. Phys.* **53**, 3 (1984).
- ²⁷D. C. Clary, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 12649 (2008).