

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Cálculo de taxas de reação dos sistemas colisionais  
reativos  $Na + HF \rightarrow NaF + H$  e  $H^+ + LiH \rightarrow$   
 $H_2^+ + Li$  via Teoria das Estruturas de Transição**

Por

Wiliam Ferreira da Cunha

2007

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Cálculo de taxas de reação dos sistemas colisionais  
reativos  $Na + HF \rightarrow NaF + H$  e  $H^+ + LiH \rightarrow$   
 $H_2^+ + Li$  via Teoria das Estruturas de Transição**

Por

Wiliam Ferreira da Cunha

**Orientador**

Prof. Dr. Ricardo Gargano

**Co-orientadora**

Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto

**Cálculo de taxas de reação dos sistemas colisionais reativos**  
*Na + HF → NaF + H e H<sup>+</sup> + LiH → H<sub>2</sub><sup>+</sup> + Li via Teoria das*  
**Estruturas de Transição**

Por

Wiliam Ferreira da Cunha

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada por:

**Prof. Dr. Ricardo Gargano**

(Orientador) IF-UnB

**Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva**

IF-UnB

**Prof. Dr. João Batista**

IQ-UnB

Brasília,

**Prof. Tarcísio Marciano da Rocha Filho**

Coordenador de Pós-Graduação

Instituto de Física

Universidade de Brasília

“A arte da previsão consiste em antecipar o que acontecerá e depois explicar porque não aconteceu”

*Winston*

*Churchill*

# Agradecimentos

Talvez palavras não façam justiça à importância que as pessoas realmente têm em todas as fases; em particular na construção dessas. As minhas certamente não fazem, mas creio que não é por isso que devo deixar de torná-las públicas.

Agradeço à minha família, principalmente ao meu Pai e minha Mãe: amor, o que eles dão, é qualquer coisa muito maior que apoio, mesmo que sustentação. Agradeço de coração (e perdoe a rima pobre).

Aos professores do IF da UnB pela formação profissional e alguns da EESC da USP agradeço pela atenção. Aos dois grupos pela ajuda na formação como pessoa, sem dúvida a de muito maior importância. Em particular agradeço aos professores Pedro, Olavo, Aníbal, Pedroza, Maria Aparecida, Diógenes e Luiz Fernando.

Aos meus amigos! Coloco nesse campo a figura do meu prezado *orientador* Ricardo Gargano. Porque de fato dou mais importância a esse status do que ao que permaneceu indeterminado. A outro amigo e também professor Geraldo Magela, inclusive pelas idéias decorrente sempre de boas conversas.

Finalmente aos outros amigos que apesar de diferentemente dos anteriores não serem mestres de ofício (alguns deles, por enquanto), me ensinaram tanto e a cada dia o fazem mais e melhor que todos. Teria dito Demócrito:

“[...]eu vi a maioria dos climas e países e ouvi o maior número de *sábios*”.

Por enquanto só ouço aos sábios e a eles agradeço: Alessandra, Luana, Adoniel, Pedro, Marina, Evandro, Daniela, Marcelo, Ana Paula, Alexander, Maíra, Gustavo, Luiz, Fábio, Ednardo, Ítalo, Brunno, Nelson, Anderson, Daniel, Marcus, Aaron, Nanderson, Thaís, Leonardo, Ricardo, Waléria, Guilherme, Simone, Jonathan, Álvaro, Rodrigo, Stella, Andrei, Marianne, Sérgio...

Tantos e tantos outros que qualquer comentário acerca de alguns transcenderia abusivamente os limites dessa página da forma que só eles transcendem os limites de importância para mim. Obrigado!

# Resumo

O objeto central desse trabalho é a figura e manipulação da superfície de energia potencial (SEP) de dois diferentes sistemas reativos. Em particular nosso intuito é o de calcular taxas de reação utilizando para isso a teoria das estruturas de transição (TST). O trabalho está pois, dividido em duas frentes bem definidas. A primeira é o estudo da reação  $Na + HF \rightarrow NaF + H$ . A idéia nesse caso é um estudo comparativo de já conhecidas superfícies com uma nova superfície recém introduzida pelo grupo na literatura, gerada a partir de um algoritmo genético (AG). A segunda frente constitui-se no estudo da reação  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$  em seu primeiro estado eletrônico excitado, cuja superfície ainda não havia sido explorada até então no que concerne ao estudo da taxa de reação via TST. Para as duas frentes propomos a mesma abordagem, ainda que os intuits sejam claramente tão diferentes quanto testar e introduzir novas SEPs.

# Abstract

The main object of this work is the picture and manipulation of potential energy surfaces (PES) for two different collisional reactive systems. Our purpose is to calculate rate constants using the Transition State Theory (TST). The work is divided into two different well defined 'fronts'. The first one is dedicated to the study of the reaction  $Na + HF \rightarrow NaF + H$ . In this case the idea is a comparative study between a new PES based on a genetic algorithm (GA) introduced by this research group with well known PES in the literature. The second front is relative to the  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$  system in the first excited state system, which hadn't been studied concerning to rate constant studies through TST. For the both fronts we proposed the same procedure, despite the objectives are so clearly different as to test and introduce new PES.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Reações Químicas . . . . .	1
1.2	Procedimento de Cálculos . . . . .	5
1.3	Sistemas em Estudo . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Problema Molecular</b>	<b>10</b>
2.1	Conceituando Superfícies de Energia Potencial . . . . .	11
2.1.1	O Problema Eletrônico . . . . .	11
2.1.2	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	12
2.1.3	Superfícies de energia potencial de moléculas e sistemas colisionais . . . . .	15
2.2	Formas analíticas . . . . .	22
2.3	As duas SEPS do trabalho . . . . .	24
2.3.1	$Na + HF \rightarrow NaF + H$ . . . . .	24
2.3.2	$H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$ . . . . .	33
2.3.3	Resumo das diferenças entre os sistemas . . . . .	38
2.4	A Teoria das Estruturas de Transição . . . . .	39
2.4.1	A TST uma introdução . . . . .	39
2.4.2	Um pouco de Mecânica Estatística . . . . .	40
2.4.3	Derivação da taxa de reação . . . . .	45
2.4.4	Correções de Tunelamento para a taxa de reação e a forma canônica de Arrhenius . . . . .	49

<b>3</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>55</b>
3.1	Cálculos da SEP . . . . .	55
3.1.1	Sistema $Na + HF \rightarrow NaF + H$ . . . . .	58
3.1.2	Sistema $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$ . . . . .	66
3.2	Cálculos da TST . . . . .	69
3.2.1	Sistema $Na + HF \rightarrow NaF + H$ . . . . .	70
3.2.2	Sistema $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$ . . . . .	72
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>75</b>

## Lista de Tabelas

2.1	Coeficientes do ajuste do algoritmo genético para a função 2.10 do sistema $Na + HF \rightarrow NaF + H$ . . . . .	30
3.1	Energias dos reagentes, produtos, barreiras e poços das três SEPs estudadas para várias configurações nucleares, em kcal/mol. . . . .	62
3.2	Geometria, energia e frequência das SEPs GSA, BO5 e GAOT para o reagente HF . . . . .	65
3.3	Geometria, energia e frequência das SEPs GSA, BO5 e GAOT para o produto NaF . . . . .	65
3.4	Geometrias, energias e frequências das SEPs GSA, BO5 e GAOT para o complexo NaHF . . . . .	66
3.5	Geometria, energia e frequência para o reagente LiH . . . . .	68
3.6	Geometria, energia e frequência para o produto $H_2^+$ . . . . .	68
3.7	Geometrias, energias e frequências para o complexo HLiH . . . . .	69
3.8	Parâmetro “N” de ajuste à forma de Arrhenius do sistema $Na + HF \rightarrow NaF + H$ . . . . .	71
3.9	Parâmetro “A” de ajuste à forma de Arrhenius do sistema $Na + HF \rightarrow NaF + H$ . . . . .	72
3.10	Parâmetro “ $E_a$ ” de ajuste à forma de Arrhenius do sistema $Na + HF \rightarrow NaF + H$ . . . . .	72
3.11	Coeficientes da forma de Arrhenius com e sem correções de tunelamento para o sistema $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$ . . . . .	74

# Lista de Figuras

1.1	Representação dos contornos isoenergéticos de uma SEP com as entidades $\rho$ e $\varphi$ necessárias à construção da MEP correspondente. . . . .	7
2.1	Representação esquemática de uma molécula triatômica genérica. . . . .	17
2.2	Curvas isoenergéticas de uma SEP . . . . .	19
2.3	Criação de uma MEP a partir da SEP correspondente. . . . .	20
2.4	MEP de um sistema colisional reativo: uma construção que de certa forma resume algumas informações importantes da SEP correspondente. . . . .	21
2.5	Fluxograma de um Algoritmo Genético. . . . .	27
2.6	Comparação da convergência para AG's com e sem elitismo. . . . .	28
2.7	Perfil de energia de uma reação de mecanismo complexo. . . . .	35
3.1	Molécula tri-nuclear com ângulo $\phi$ definido. . . . .	56
3.2	Essa figura mostra a sep GAOT do sistema Na+HF para $\Phi = 77.2^\circ$ . . . . .	59
3.3	Representação das MEPs BO5, GSA e GAOT para os ângulos $30^\circ$ (“a”), $180^\circ$ (“b”) e $77,2^\circ$ (“c”) respectivamente. . . . .	60
3.4	Representação gráfica da SEP do sistema $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$ para a conformação colinear $\Phi = 180^\circ$ . . . . .	67
3.5	Taxas de reação convencional para as três SEPs do trabalho. . . . .	70
3.6	Taxas de reação convencional e com correções de Wigner e Eckart em função do recíproco da temperatura . . . . .	73

## Capítulo 1

# Introdução

### 1.1 Reações Químicas

O primeiro registro da idéia de matéria sendo composta de átomos vem dos gregos, como o próprio vocábulo sugere, a mais de 2000 anos. O filósofo grego Demócrito<sup>1</sup> procurou descrever matéria como sendo formada por essas partículas “indivisíveis”.

Uma prova cabal de quão própria era essa idéia clássica, só pôde ser dada nos padrões científicos (como mais tarde, talvez por ironia, ajudaram a criar os próprios gregos) já no fim do século XIX. O cientista inglês John Dalton verificou experimentalmente que ao decompor qualquer substância em seus constituintes mais simples, as razões entre as massas das diversas substâncias obtidas podem ser sempre escritas a partir de números inteiros de pequeno valor, ocorrendo freqüentemente razões do tipo 1:2, 2:3, 5:2, etc. Nesse sentido a idéia de átomo passa de se tratar de uma conjectura filosófica a surgir naturalmente de medidas quantitativas rigorosas. Embasado nesses experimentos Dalton propõe em 1881 um modelo atômico cientificamente bem posto.

Atualmente essa idéia de átomo (ainda que longe dos moldes de Demócrito

---

<sup>1</sup>De fato não se sabe ao certo se a idéia original era deste ou de seu mestre Leucipo; não há dúvidas entretanto de que a sistematização da primeira teoria atomista foi obra de Demócrito.

---

e mesmo de Dalton) é tal forma consolidada que pode-se tomar como princípio de alguma teoria e se abster de discussões acerca desse fato, sem perda de qualquer rigor científico. Pode-se dizer que todas as substâncias são formadas por átomos que se atraem e se repelem e ainda supor que as forças atuantes entre esses átomos são as origens das ligações químicas que mantêm esses átomos juntos numa molécula, por exemplo.

Tendo como base a definição bem geral de reação química como sendo essencialmente um fenômeno de transformação que **quebra** as ligações entre átomos, conclui-se que quase todas as transformações observadas na natureza envolvem reações químicas. Observe que tal definição é boa o suficiente para não considerar os resultados dessa quebra (que podem ser diversos) e ainda sim caracterizar uma reação.

Através de dezenas de milhares de anos o homem tem observado essas reações que o cerca e tem aprendido a controlá-las para seu proveito (o contrário, prejuízo ao se controlar essas reações, vem também por vezes ocorrendo mas não entremos nessa discussão; atentemos ao fato do controle em si). Originalmente esse controle era baseado em regras empíricas, usadas simplesmente por servir ao propósito em cada caso mas aparentemente desvinculadas uma das outras. Com o advento e evolução do processo experimental<sup>2</sup>, mais e mais evidências foram acumuladas no sentido de que tais transformações poderiam ser qualitativamente entendida em termos de um pequeno número de regularidades, regras ou idéias.

Dentro dessas idéias situavam-se os supracitados conceitos de átomo, de ligações químicas juntando-os e o conceito de que as transformações eram devidas a rupturas dessas ligações. Foi uma conclusão imediata que tais rupturas poderiam se dar por meio de colisões entre átomos. Podemos pensar numa conclusão dessas como natural por termos enraizado em nossa cultura ocidental o pensamento cartesiano, muitas vezes produzindo frutos apreciavelmente bons mesmo do ponto de vista prático.

---

<sup>2</sup>da mesma forma como ocorreu em Dalton.

---

De fato uma analogia mecânica de quebra ao caso microscópico provavelmente não se daria em outro contexto. Ainda que as implicações desse fato sejam interessantes de se pensar, constituiria-se esse de um trabalho a parte. De modo que nos atenhamos ao exame dos fatos principalmente com fins de não prejudicar a seqüência e concisão.

Um salto histórico tão enorme quanto salutar para evitar o prejuízo acima citado, é dado quando se sai do campo de pensamento de sábios pré-socráticos e se leva em conta a importância de outros dois nomes distintos e ilustres. Em verdade tantos nomes deram sua contribuição direta ou indireta para tais feitos que a idéia é citar os dois seguintes apenas como marco do campo (igualmente fundamentais para nossa linha de pesquisa) em que trabalharam <sup>3</sup>. De fato sequer existiriam alicerces para trabalho como esse sem a genialidade de John Von Neumann e Erwin Schrödinger.

O advento da mecânica quântica trouxe à tona as bases formais bem estabelecidas necessárias para o entendimento de tais transformações de forma geral, entre tantos outros fenômenos. É essa teoria que se constitui no “conjunto de regularidades, regras ou idéias” necessárias a se entender tanto qualitativa quanto quantitativamente os fenômenos aqui tratados. O presente trabalho trata da manipulação de dados diretamente provenientes da resolução da equação de Schrödinger (axioma da teoria) daí este ter sido um exemplo citado acima.

Por outro lado a quantidade e complexidade que decorrem dos cálculos quânticos exigiu que uma revolução computacional se desse de maneira aguda para atender tal demanda. Tal evolução computacional em termos de capacidade e velocidade jamais se daria sem idéias como as da arquitetura de Von Neumann, por exemplo.

---

<sup>3</sup>como no caso de Leucipo e Demócrito, já vemos que qualquer boa teoria da natureza é proveniente de vários nomes. Os ícones citados somente o estão para representar a teoria, algo muito maior.

---

Muito ainda deveria ser falado do desenvolvimento tecnológico e científico necessário antes de chegarmos ao patamar que se encontra o presente trabalho.

Um violento desenvolvimento computacional (passando por aplicações avançadas de física do estado sólido, engenharia de *hardware* e *software*), evolução da física atômica e molecular (já embasada nesse contexto), desenvolvimento de uma mecânica estatística com aplicação própria ao caso entre tantas outras e tantas que decorrem dessas.

Demócrito dizia em uma de suas célebres citações:

*“Tudo que existe no universo é fruto do acaso e da necessidade.”*

Adiemos tratar de “acaso” nesse trabalho até tratarmos a mecânica estatística utilizada e passemos a descrever necessariamente o trabalhado.

Nesse ponto histórico situa-se o presente trabalho. Temos conhecimento de reações químicas na natureza. Delas, por motivos diversos, se tem a necessidade de obter algumas propriedades importantes (digamos que para o proveito do homem). O resto da dissertação a partir de agora se dedica a explicar as propriedades referidas, como obtê-las e por meio de que ferramentas.

Estudam-se aqui dois processos colisionais reativos distintos. As mesmas transformações imaginadas pelos gregos. Pensamos em átomos colidindo com ligações e quebrando-as.

A diferença é que tais transformações são aqui estudadas à luz da teoria quântica, o que seria inviável ser feito sem aproximações e máquinas potentes e rápidas o suficiente para que se dêem esses cálculos.

As reações químicas podem ser de várias naturezas e complexidade. Como será mostrado a abordagem aqui adotada só permite que tratemos reações relativamente simples. No entanto o fazemos com tal simplicidade e eficiência que, aliada à importância que algumas das reações de poucos átomos (como as tratadas) têm na prática, pode-se ressaltar a relevância de trabalhos como esse.

## 1.2 Procedimento de Cálculos

O estudo de um processo colisional reativo do tipo  $A + BC \rightarrow AB + C$  com a ênfase a ser dada nesse trabalho segue os seguintes passos:

1. Considerar a equação de Schrödinger, independente do tempo e sem correções relativísticas para dar um tratamento quântico ao sistema;
2. Utilizar a Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [1] e resolver a equação eletrônica;
3. Obter a SEP do problema proposto;
4. Realizar um estudo topológico da SEP para obter propriedades a serem utilizadas no passo seguinte;
5. Utilizar a teoria das estruturas de transição (TST do inglês “Transition State Theory”) e calcular a taxa de reação.

O conceito SEP de sistemas moleculares sejam eles reativos ou não, é central em química quântica. Essa figura aparece naturalmente como uma consequência da ABO na resolução da equação de Schrödinger para um sistema com muitos elétrons. Nessa aproximação separamos a função de onda que representa o estado do sistema ( $N$  elétrons e  $M$  núcleos) em uma parte eletrônica e uma parte nuclear. A resolução da equação de Schrödinger da parte eletrônica para várias configurações nucleares fornece as energias eletrônicas como função da configuração nuclear. Essas energias são valores assumidos pela SEP dentro da ABO.

Dessa forma, se resolvida a equação de Schrödinger da parte eletrônica para  $n_p$  configurações nucleares, obtém-se  $n_p$  pontos que são representados pela tabela composta com os valores  $(\mathbf{R}_p, \mathcal{E}_p)$  onde,  $\mathbf{R}_p$  e  $\mathcal{E}_p = \mathcal{E}_p(\mathbf{R}_p)$  são respectivamente as coordenadas nucleares e a energia eletrônica da configuração nuclear  $p$ . Uma função  $\mathbf{V}(\mathbf{X}; \mathbf{R})$  que represente bem a SEP de um dado sistema molecular, será aquela cuja forma funcional se ajuste bem nos pontos  $(\mathbf{R}_p, \mathcal{E}_p)$  no sentido de que seja obedecida

a diferença  $\delta_p(\mathbf{X}) = \mathbf{V}_p(\mathbf{X}) - \mathcal{E}_p < \epsilon$ , sendo  $\mathbf{V}_p(\mathbf{X}) = \mathbf{V}(\mathbf{X}; \mathbf{R}_p)$ ,  $\mathbf{X}$  o conjunto de parâmetros que definem a forma da função de ajuste e  $\epsilon$  é a energia que define a qualidade do ajuste, para algum  $\epsilon$  desejado.

Obtida a função desejada pelo procedimento acima descrito, passa-se à obtenção das quantidades fins desse trabalho.

Seguindo os passos do esquema estruturado sugerido acima para abordagem do problema colisional, a terceira etapa - a qual corresponde efetivamente à primeira desse trabalho - trata da construção da SEP, a partir de uma forma funcional supostamente boa e dos coeficientes calculados por métodos de ajustes encontrados na literatura.

Em seguida realiza-se um estudo topológico da SEP obtida. Tal pode ser feito de duas formas distintas. A primeira hipótese consiste na dos caminhos de mínima energia (MEP do inglês “Minimal Energy Paths”). São eles senão curvas obtidas pelos pontos da SEP cujas energias são mínimas para uma dada conformação geométrica do sistema.

Dada a SEP do sistema colisional para uma configuração geométrica dada, constroi-se curvas de nível em relação às distâncias desejadas. No caso triatômico, como veremos, a SEP constitui-se de uma superfície quadridimensional<sup>4</sup>. Deve-se primeiro escolher representar o potencial em função de duas das três distâncias possíveis. Feito isso, obtemos as curvas de nível dessa superfície como um corte paralelo ao plano das distâncias. Desenha-se as curvas referentes ao mesmo patamar de energia no plano. Essa figura de contornos isoenergéticos é a figura sobre a qual operaremos para definir a MEP.

Em seguida define-se nesse gráfico um centro e a partir dele uma distância  $\rho$  desse centro ortogonalmente até um dos eixos coordenados. Finalmente define-se um ângulo  $\phi$  entre uma reta paralela ao outro eixo e a semireta suporte de  $\rho$ . Chamamos de MEP a curva obtida pela “varredura” da semireta  $\rho$  sobre os pontos da SEP para

---

<sup>4</sup>temos como as três “dimensões” referidas aquelas definidas pelas distâncias interatômicas, enquanto a quarta sendo a energia como variável dependente.

$\phi$  variando de  $0^\circ$  (região dos reagentes) até  $90^\circ$  (região dos produtos), adotando sempre como ponto da MEP, por definição, aquele contemplado pela varredura, mas que possua a menor das energias.

Abaixo, a figura 1.1 mostra a forma típica dos contornos isoenergéticos de uma SEP com tal reta suporte e ângulos acima definidos explicitados para um sistema triatômico qualquer<sup>5</sup>:

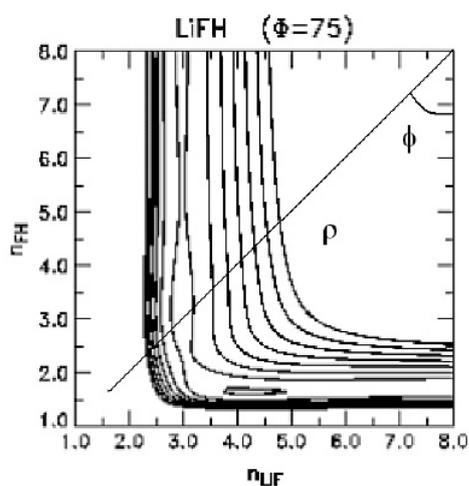


Figura 1.1: Representação dos contornos isoenergéticos de uma SEP com as entidades  $\rho$  e  $\varphi$  necessárias à construção da MEP correspondente.

Outra forma de abordagem do problema do estudo topológico consiste em operar diretamente sobre a forma analítica da SEP, o que pode levar ao mesmo resultado desejado pelo conhecimento de algumas propriedades fixas para complexo, reagentes e produtos de cada reação.

Ambos os procedimentos serão posteriormente comentados e além disso mostrar-se-á qual foi escolhido em cada caso de aplicação e o porquê da escolha. Independentemente do procedimento adotado, a finalidade é a obtenção das energias e geometrias (conformacionais) de reagentes, produtos e TS de cada caso.

<sup>5</sup>não confundir o ângulo  $\phi$  de varredura com o ângulo  $\Phi = 75^\circ$  que no caso indica a conformação geométrica do sistema.

---

O próximo passo é obter as frequências vibracionais, tanto dos diátomos como das estruturas de transição. O procedimento aqui seguido é feito levando-se em conta a forma analítica explícita da SEP, e diferenciando essa função em termos das coordenadas desejadas<sup>6</sup>.

Obtidas as frequências necessárias, possuímos todas as quantidades úteis para o cálculo de uma propriedade cinética, no caso, a taxa de reação dos sistemas estudados no escopo da TST.

### 1.3 Sistemas em Estudo

A diferença existente entre os sistemas estudados aqui é enorme como será mostrado adiante. Entretanto o que torna razoável a divisão desse trabalho em duas frentes independentes e bastante distintas, é essencialmente a motivação acadêmica do estudo de cada um desses sistemas. Discorre-se sobre cada uma dessas motivações nessa seção.

O primeiro sistema colisional a ser aqui tratado será  $Na + HF \rightarrow NaF + H$  em seu estado fundamental. O carro chefe desse estudo foi a implementação de uma nova SEP para esse sistema baseado em um Algoritmo Genético (GAOT do inglês “Genetic Algorithm Optimization Technique”) [3]. Aqui foi gerada uma nova superfície baseada nesse método bioinspirado. A questão baseia-se no fato dessa ser uma reação já muito explorada na literatura devido a propriedades úteis. Assim sendo, trata-se esse de um estudo comparativo de nossa superfície face às duas melhores existentes na literatura. Como, para essas superfícies, já possuímos dados tanto das energias quanto de taxas de reação calculadas *via* esses métodos e esses cálculos vão ao encontro dos experimentais, comparar as mesmas quantidades obtidas por nossa superfície com as obtida por essas superfícies é um excelente teste de qualidade para a nova SEP GAOT.

---

<sup>6</sup>usaremos indistintamente o termos “diferenciar em relação à coordenada”, nos referindo ao fato de estarmos operando sobre a dimensão a que se refere uma dada distância interatômica referida.

A outra reação a ser estudada nesse trabalho corresponde a  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$  em seu primeiro estado excitado. Reações como essa são bastante importantes em física astronômica [4]. Nesse caso temos como objetivo um primeiro estudo dessa superfície inclusive no que tange ao cálculo de taxa de reação. Ganha-se aqui por um lado que é o fato de ser essa uma iniciativa pioneira nesse sentido. Por outro lado, deve ser ressaltado que é essa uma superfície nova, que não foi gerada pelo nosso grupo de pesquisa. Assim naturalmente se por um lado o caráter inédito dos resultados a serem obtidos animam essa frente, é importante lembrar que o controle que se possui sobre essa SEP é bem menor do que no caso da outra frente desse trabalho.

## Capítulo 2

# Problema Molecular

Todas as propriedades e resultados a serem obtidos neste trabalho têm como pano de fundo a figura da SEP. É por meio de operações sobre a forma analítica das SEPs e de estudos topológicos da própria superfície que será possível alcançar os objetivos de estudo de cada reação em termos das quantidades calculadas ou dos comportamentos sugeridos pelos resultados que encontraremos.

Uma vez que o surgimento de tais superfícies não é senão uma consequência natural da ABO quando da resolução da equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons, esse capítulo se reserva inicialmente a discorrer sobre tal aproximação e dar uma idéia qualitativa de como surgem tais SEPs.

Em seguida pretende-se tecer uma breve discussão acerca do cálculo da forma analítica de tais superfícies a partir dos pontos de cálculos *ab initio* seja dentro da expansão de muitos corpos ou não se utilizando desta, conforme seja o caso. Nesse ponto ficará clara a divisão do trabalho em duas diferentes frentes, cada uma referindo-se a uma reação cuja forma analítica da SEP foi obtida de maneira diversa da outra.

O próximo passo natural é discutir os dois sistemas de que trata o presente trabalho. Será dada uma breve introdução sobre a técnica do algoritmo genético utilizado para ajuste da SEP da reação  $Na + HF \rightarrow NaF + H$ , dando uma idéia geral do método e reiterando a motivação desse caso. Em paralelo comentar-se-á

sobre o outro sistema em estudo, o  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$  no primeiro estado excitado e sua peculiaridade que torna interessante e tratável no escopo desejado.

Posteriormente será mostrado como serão calculadas *via* SEP as quantidades fins do trabalho, as usadas para o cálculo da taxa de reação.

Finalmente o capítulo se encerra com uma rápida descrição da TST a ser utilizada para o cálculo da taxa de reação.

O presente capítulo é de fundamental importância para a compreensão do próximo referente a resultados. Isso porque ao mesmo tempo que embasa tais resultados, os situa na ampla gama de objetivos que poderia ser desejada dada a SEP. O conceito de SEP é central em química quântica; através dele uma quantidade enorme de propriedades podem ser obtidas. Isto em pauta, pode ser concluído que esse é, de certa forma, um trabalho introdutório no assunto.

## 2.1 Conceituando Superfícies de Energia Potencial

### 2.1.1 O Problema Eletrônico

Primeiramente para se resolver o problema molecular temos que considerar o cálculo de soluções aproximadas da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = \mathcal{E}|\Phi\rangle \quad (2.1)$$

onde  $\mathcal{H}$  é o operador Hamiltoniano para um sistema com núcleos e elétrons descritos pelos vetores de posição  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{r}_i$  respectivamente. A distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$  é  $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ ; a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$  é  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  e a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$  é  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ . Em unidades atômicas, o Hamiltoniano para o sistema de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos é

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

Na equação acima,  $M_A = m_A/m_e$ , é a fração da massa do núcleo  $A$  pela massa do elétron,  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$ . Os operadores Laplacianos  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  envolvem, respectivamente, diferenciações com respeito as coordenadas  $i$  dos elétrons e  $A$  dos núcleos. O primeiro termo na equação (2.2) representa o operador de energia cinética dos elétrons; o segundo termo a energia cinética do núcleo; o terceiro termo representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleos; o quarto termo representa a repulsão coulombiana entre elétrons; o último termo representa a repulsão coulombiana entre núcleos.

### 2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como já comentado é da ABO que surge naturalmente nossas superfícies de energias potenciais. Nesse sentido tal aproximação é de fundamental importância para a compreensão do restante do trabalho.

A abordagem que será dada a esse tema no presente trabalho se restringirá a um estudo qualitativo. Discussão de aspectos quantitativos do assunto é facilmente encontrado na literatura como por exemplo em [5].

A ABO, também conhecida como aproximação adiabática<sup>1</sup> pelo que se segue, consiste basicamente em considerar os elétrons de uma molécula como em movimento sujeitos a um campo médio gerado por núcleos fixos. A idéia é sustentada pelo fato dos núcleos serem muito mais massivos que os elétrons em questão. Assim sendo essa inércia da ordem de duas mil vezes maior faz com que os núcleos se movam proporcionalmente mais lentamente. Portanto é uma excelente aproximação considerar tais núcleos inicialmente como fixos (realizam-se cálculos inicialmente para essa posição fixa, posteriormente variando-a, o que caracteriza um processo iterativo), após o instante inicial evoluindo espacialmente o sistema. Nesse caso, o

---

<sup>1</sup>com efeito existe uma diferença entre os dois conceitos, entretanto uma ABO é adiabática por construção, e uma vez que não trataremos de sistemas de outra forma podemos usar indistintamente os termos.

segundo termo de (2.2) referente à energia cinética dos núcleos pode ser ignorado com a precisão dessa aproximação, enquanto o quinto termo (aquele da repulsão nuclear) pode ser considerado como uma constante. Ora, sabe-se que qualquer constante adicionada a um operador simplesmente se adiciona aos seus autovalores, permanecendo inalteradas as suas autofunções. Assim sendo os termos restantes de (2.2) formam juntos a chamada “Hamiltoniana eletrônica” que descreve o movimento de  $N$  elétrons sujeitos ao campo de  $M$  cargas pontuais:

$$\mathcal{H}_{ele} = T + V + U = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

A solução da equação de Schrödinger, onde o operador é a Hamiltoniana eletrônica,

$$\mathcal{H}_{ele} \Phi_{ele} = \mathcal{E}_{ele} \Phi_{ele}, \quad (2.4)$$

é a função de onda eletrônica,  $\Phi_{ele} = \Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$ , que descreve o movimento dos elétrons dependendo explicitamente das coordenadas eletrônica e parametricamente das coordenadas nucleares. Dessa forma, temos os autovalores equivalentes às energias eletrônicas  $\mathcal{E}_{ele} = \mathcal{E}_{ele}(\{\mathbf{R}_A\})$ . Por dependência paramétrica queremos dizer que, para diferentes arranjos dos núcleos,  $\Phi_{ele}$  representa diferentes funções das coordenadas eletrônicas. As coordenadas nucleares não aparecem explicitamente em  $\Phi_{ele}$ .

Uma vez que a energia total para núcleos fixos deve considerar a repulsão nuclear constante então,

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.5)$$

As equações acima constituem o problema eletrônico.

Resolvido o problema eletrônico, passa-se a resolver o problema nuclear a partir das mesmas mesmas considerações do caso anterior. Simplesmente tendo

dualidade em mente podemos supor que como os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, uma aproximação razoável consiste em trocar as coordenadas eletrônicas da equação (2.2) por seus valores médios calculados com a função de onda eletrônica  $\Phi_{ele}$ . Isso gera a hamiltoniana nuclear para o movimento dos núcleos sobre o campo médio dos elétrons,

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{nuc} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&\quad + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \\
&= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \mathcal{E}_{ele}(\{\mathbf{R}_A\}) \\
&= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \mathcal{E}_{tot}(\{\mathbf{R}_A\}). \tag{2.6}
\end{aligned}$$

A energia total,  $\mathcal{E}_{tot}(\{\mathbf{R}_A\})$ , fornece o potencial para o movimento nuclear. Essa função constitui a SEP do sistema molecular descrito pela Eq.(2.2). Dessa forma, na ABO, os núcleos se movem em uma SEP obtida com a resolução do problema eletrônico. As soluções,  $\Phi_{nuc} = \Phi_{nuc}(\{\mathbf{R}_A\})$ , da equação de Schrödinger nuclear,

$$\mathcal{H}_{nuc} \Phi_{nuc} = \mathcal{E} \Phi_{nuc}, \tag{2.7}$$

descrevem a vibração, rotação e translação da molécula e  $\mathcal{E}$ , que é a ABO para a energia total da molécula, inclui as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A função de onda aproximada correspondente a Eq.(2.1) é

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \Phi_{nuc}(\{\mathbf{R}_A\}). \tag{2.8}$$

### 2.1.3 Superfícies de energia potencial de moléculas e sistemas colisionais

Para sistemas moleculares a SEP é definida na ABO pela separação das partes nucleares e eletrônicas do movimento. Como já foi definido anteriormente a SEP molecular é uma superfície que define o movimento dos núcleos sujeitos ao campo médio dos elétrons. London foi o primeiro a aplicar a idéia de SEP para descrever reações químicas[23].

Ele observou que, por construção, a SEP de um sistema molecular é a mesma para os átomos em movimento numa molécula ou para átomos em colisões mútuas. Isso se dá porque dentro dessa aproximação, o reajuste eletrônico em resposta a qualquer movimento dos núcleos nos átomos é praticamente instantâneo. Assim sendo pode-se concluir que a SEP de um dado sistema deve ser a mesma tanto para átomos em movimento em uma molécula quanto para átomos em movimento colisional. Tais movimentos recebem a alcunha de “adiabáticos”<sup>2</sup> porque a dinâmica do sistema é associada a uma só SEP. Um sistema seria dito não adiabático se durante um processo molecular qualquer, tal sistema faça transições entre SEPs de estados eletrônicos distintos. Tal tipo de processo é oriundo de fatores não considerados pela ABO. Esse último caso não será objeto de estudo desse trabalho uma vez que esse simplesmente não é o caso das reações objetivo.

Todas as propriedades de um sistema colisional reativo são pois descritas pela função analítica que representa a SEP. Como já comentado, a idéia é resolver a equação de Schrödinger eletrônica para cada conjunto de configurações nucleares possíveis de forma à função de onda depender das coordenadas eletrônicas explicitamente e parametricamente das nucleares. Juntando a primeira das afirmações sobre imposição de total representação do sistema pela SEP (de fato intrínseco à

---

<sup>2</sup>cabe aqui mais um comentário acerca da denominação indiscriminada das aproximações. A ABO implica matematicamente uma separação entre as variáveis nucleares e eletrônicas, suportada fisicamente pelo que se argumentou sobre a diferença de inércia das entidades envolvidas, o que caracteriza adiabaticidade.

---

própria definição de SEP) com esta última conclui-se que para serem abrangidas todas as situações do sistema, o número de configurações nucleares para os quais devemos calcular as energias eletrônicas deve ser alto. Ademais, uso deve ser feito de métodos *ab initio* precisos para que a SEP seja detalhadamente descrita desde a região de forte interação até regiões assintóticas passando por todas as possíveis situações intermediárias com aceitável proximidade.

Dados os pontos *ab initio*, o procedimento seguinte é o de ajustar uma forma analítica genérica que melhor se adeque a esses pontos *ab initio*. Isso pode ser feito de vários modos e a partir daí tem-se a SEP em si.

Teoricamente com essa superfície em mãos possui-se todas as propriedades da reação em questão, restando assim o teste da qualidade dessas SEPs. O teste a que serão submetidas tais SEPs consiste, em última análise, no cálculo de uma importante propriedade cinética da reação: a taxa de reação. Essa quantidade por si só exige conhecimento de outras grandezas a serem obtidas a partir da superfície a ser testada. Portanto os resultados para a taxa de reação serem satisfatórios em comparação com, digamos, algum conjunto de dados experimentais confiável, é um bom indício da qualidade da SEP ajustada.

A primeira das superfícies em estudo, refere-se à conhecida reação  $Na + HF \rightarrow NaF + H$ . A idéia é que, nesse caso, testa-se um novo ajuste baseado em um algoritmo genético da mesma forma analítica já estudada na literatura. Para esse sistema será feito um estudo comparativo apresentando os resultados obtidos pelo novo ajuste, contrapondo-o a outros bons ajustes já feitos que denominaremos respectivamente BO5 [6] e GSA (do inglês “Generalized Simmulated Annealing”) [13].

A segunda SEP, trata-se da reação  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$  em seu primeiro estado excitado. Esta é uma SEP ainda não totalmente explorada na literatura o que torna essa parte do trabalho, de certa forma um trabalho de vanguarda no que tange ao cálculo da taxa de reação.

Ao utilizarmos da mesma abordagem para tratar duas reações que, além

de status de estados eletrônicos diferentes (a primeira no estado fundamental e a segunda no estado excitado) difiram também quanto ao mecanismo de reação apresentado (simples no primeiro e complexo no segundo, com formação de reagentes e produtos complexos), mostramos a face de generalidade e força do método adotado. Resta portanto somente avaliar o esforço computacional e conseguinte viabilidade no tratamento de outros sistemas.

O patamar tecnológico em que se encontra a computação atualmente é suficiente para que seja possível determinar os níveis de energia de moléculas resolvendo a equação de Schrödinger com precisão suficiente para que os resultados sejam comparáveis aos experimentais. A SEP associada a um estado eletrônico específico é a energia eletrônica desse estado para todas as configurações nucleares possíveis. Portanto, calcular a SEP a partir da resolução da equação de Schrödinger eletrônica significa resolver essa equação várias vezes, uma para cada configuração necessária para se construir uma representação adequada da SEP.

Por exemplo, a forma de um sistema triatômico (A, B e C) é definida por três variáveis (três distâncias internucleares:  $R_{AB}$ ,  $R_{BC}$  e  $R_{CA}$ ) de tal forma que a SEP será obtida como uma tabela com os valores do potencial tomados em um *grid* tri-dimensional de variáveis, ou seja,  $(R_{ABp}, R_{BCp}, R_{CAp}; \mathcal{E}_p)$ . O próximo passo, como já foi dito é ajustar esses valores em uma forma analítica (função de ajuste).

A figura 2.1 indica uma molécula triatômica qualquer com distâncias internucleares definidas. É mostrado também o ângulo  $\Phi$  que define a forma do triângulo definido pelo sistema

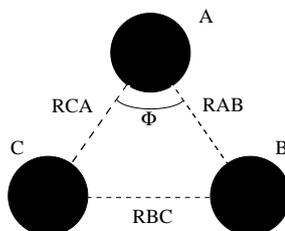


Figura 2.1: Representação esquemática de uma molécula triatômica genérica.

---

Temos assim nossa SEP como foi definida. Observe que o exemplo dado acima para um sistema triatômico não foi ao acaso. É esse de fato o caso dos sistemas que tratamos nesse trabalho.

As reações aqui tratadas consistem de três espécies independentes. Dessa forma, em qualquer instante pode-se definir um triângulo como o da figura 2.1 em que as distâncias internucleares referenciam-se a uma determinada situação. Por exemplo se duas das distâncias são consideravelmente maiores que a restante conclui-se estar tratando de um diátomo com distância de equilíbrio correspondente à menor das distâncias e assim sucessivamente (desse raciocínio, espera-se que na TS as distâncias sejam da mesma ordem por se tratar de uma situação intermediária).

As SEPs em questão de sistemas triatômicos são naturalmente superfícies quadridimensionais, tendo as três distâncias internucleares  $R_{AB}$ ,  $R_{BC}$  e  $R_{CA}$  como variáveis independentes e a energia como variável dependente. Assim sendo o que é usualmente representado são cortes (3D, formando uma superfície no espaço) dessas superfícies. Isto é, escondemos uma das variáveis interatômicas para podermos visualizar a figura em três dimensões. Mantida a coerência na escolha da dimensão a ser “omitida”, tal procedimento não causa qualquer tipo de prejuízo; pelo contrário: permite que se tirem conclusões rápidas e acuradas sobre o rumo e características da reação simplesmente observando a forma da superfície e os canais mostrados.

Usualmente o que se pode representar também são cortes dos cortes (originando uma figura 2D de linhas, curvas isoenergéticas no plano de corte). Ou seja, dada a hipersuperfície inicialmente a quatro dimensões, o passo mencionado no parágrafo anterior consistia em “esconder” uma das dimensões espaciais e representar uma figura em três dimensões. O que se sugere agora é esconder a dimensão de energia, o que origina uma figura bidimensional. Nesse caso, a avaliação energética pode ser dada pela proximidade entre os contornos isoenergéticos correspondentes (uma vez que o corte na dimensão de energia se dá paralelo ao plano que define as distâncias), ou ainda explicitando o valor em energia de cada curva na figura.

Abaixo, na figura 2.2, é mostrado do que se trata o enunciado pelo parágrafo

anterior para um sistema molecular qualquer (não reativo nesse caso), com fins meramente ilustrativos. Trata-se de uma SEP para o sistema molecular LiHF não tratado nesse trabalho.

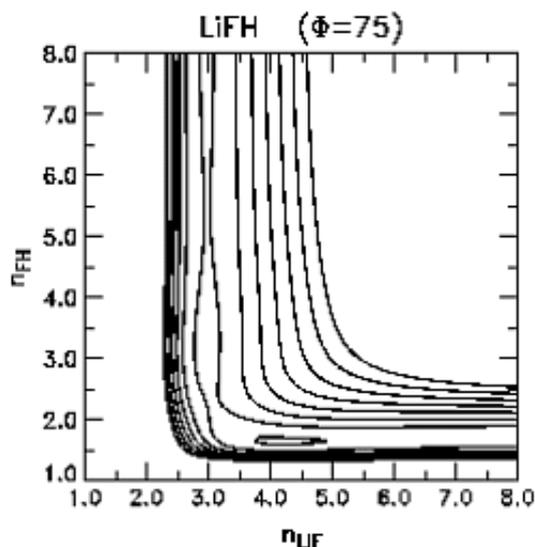


Figura 2.2: Curvas isoenergéticas de uma SEP

### Caminhos de mínima energia

A fim de capturar a parte essencial das propriedades reacionais, e ao mesmo tempo manter o tratamento computacionalmente exequível, é preciso ignorar uma grande parcela da informação contida numa SEP completa.

Uma das maneiras mais eficientes à determinação das propriedades topológicas essenciais de uma SEP é a utilização do método da coordenada de reação intrínseca [7] (IRC do inglês “intrinsic reaction coordinate”), onde a coordenada reacional neste sistema descreve as regiões da superfície conectando os pontos estacionários (regiões da superfície em que o gradiente de energia é nulo), ou seja, a estrutura dos reagentes, produtos e do estado de transição. Este caminho reacional é definido também como o caminho de energia mínima MEP.

A informação sobre a seqüência de geometrias ao longo do MEP nos fornece

importantes dados sobre o sistema tratado. Observando a posição do caminho de reação desejado em cada posição da curva da MEP e sua respectiva energia pode-se concluir das energias referentes a cada disposição geométrica desejada.

Deve-se notar que a construção bem planejada de uma MEP a partir da SEP correspondente, implica essa possuir algumas das informações desejadas contidas na superfície. Tal figura, pode ser então entendida como uma representação em duas dimensões da SEP (no que diz respeito às informações energéticas desejadas) na qual se considera a situação em interesse no caso e não a reação como um todo (o que em verdade só seria possível a partir da hipersuperfície).

É útil nesse ponto uma descrição um pouco mais detalhada de como se dá a construção dessas curvas. A figura abaixo trata-se do mesmo sistema da figura anterior, onde se explicitou a reta  $\rho$  e o ângulo de varredura  $\phi$  usados para se construir a MEP a partir da SEP.

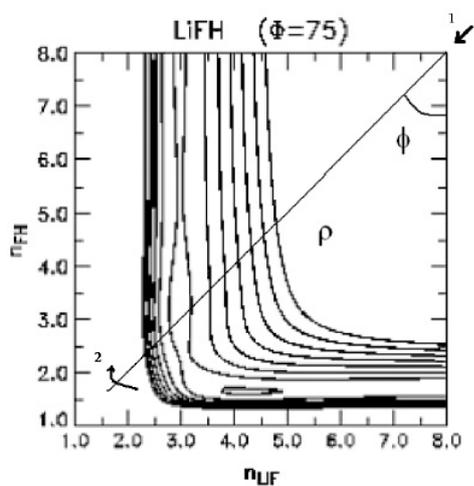


Figura 2.3: Criação de uma MEP a partir da SEP correspondente.

Lembremos o procedimento:

1. É definido o centro sobre o qual é criada reta de varredura na posição apontada pela seta 1;
2. Escolhe-se a reta de varredura com um comprimento adequado;
3. Varia-se o ângulo de varredura  $\phi$  mostrado na figura no sentido indicado pela seta 2 com um passo fixo;
4. A cada passo avalia-se qual a menor das energias sobre a reta;
5. Toma-se a energia acima citada e o ângulo a ela referente como ponto da SEP;
6. Incrementa-se o passo e para esse novo repete-se o procedimento de 3 a 6 obtendo todos os pontos da MEP.

Abaixo, a figura 2.4 mostra a forma de uma MEP típica obtida nesse trabalho (criada de fato a partir do procedimento anterior), aqui colocada para fins meramente ilustrativos. Trata-se da MEP obtida da SEP BO5 para  $\Phi = 77,2^\circ$ .

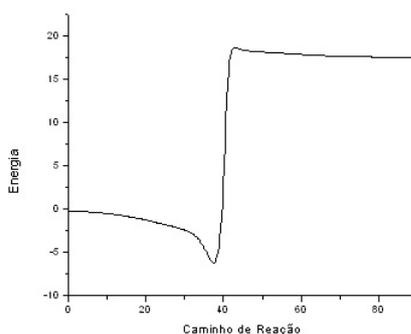


Figura 2.4: MEP de um sistema colisional reativo: uma construção que de certa forma resume algumas informações importantes da SEP correspondente.

## 2.2 Formas analíticas

Como ressaltado na seção anterior, tratamos nesse trabalho de manipulações sobre SEPs de dois diferentes sistemas colisionais reativos. Foi qualitativamente mostrado também como tal figura surge como consequência natural da ABO.

Entretanto o que se tira da discussão da seção precedente são vários pontos de energia *ab-initio* numa malha quadridimensional, para o caso do processo colisional de três corpos a ser tratado. Em outras palavras, para cada conjunto  $R_{AB}$ ,  $R_{BC}$  e  $R_{CA}$  associa-se uma energia calculada de primeiros princípios  $E(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA})$ .

Um corte conveniente dessa hipersuperfície, em verdade uma função pontual quadridimensional, já pode ser denominada a SEP do sistema e inclusive pode ser representada graficamente em três dimensões quando escolhida uma dimensão a ser omitida.

Contudo, o necessário para que se opere sobre a SEP de forma a obter as propriedades desejadas, é uma forma funcional analítica bem definida. Isso é naturalmente feito considerando a teoria usual de ajuste de funções. Dados os pontos provenientes de cálculos de primeiros princípios, supõe-se uma forma analítica geral e ajustamos a essa forma, os pontos que se possui de forma a minimizar o erro oriundo do próprio ajuste por meio dos parâmetros de ajuste.

Nesse sentido primeiramente utiliza-se uma forma funcional considerada boa para cada reação em específico:  $V(\mathbf{X}; \mathbf{R})$ , onde  $\mathbf{R}$  são as próprias coordenadas internucleares e  $\mathbf{X}$  é um conjunto de parâmetros a serem ajustados. Observe que em última análise, esses parâmetros quando ajustados constituem-se em nada menos que os coeficientes da função analítica (SEP) ajustada. Ou podemos entender esse como o conjunto de parâmetros que define a forma do ajuste.

Em seguida o procedimento é colocar os valores de energia que se possui para serem comparados com aqueles gerados de geometrias correspondentes por essa função adotada de forma que a diferença seja a menor possível.

Em outras palavras, o que se tem por um lado é uma malha constituída

de  $R1$ ,  $R2$ ,  $R3$  e para cada um desses conjuntos um  $E_{ab\ initio}$  correspondente proveniente. Por outro lado tem-se uma função suposta boa  $V(\mathbf{X}; \mathbf{R})$ . Avaliando essa função para as mesmas geometrias que se tem os dados *ab-initio* procuramos o conjunto de parâmetros  $\mathbf{X}$  que produza a menor diferença entre  $V$  e  $E$ .

O método dos mínimos quadrados é uma técnica de otimização matemática que busca encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças ordenadas (resíduos) entre a função de ajuste e os dados. Essa técnica é comumente usada em ajuste de curvas.

A idéia fundamental no que tange à obtenção de uma forma analítica para a SEP foi comparar  $E_{ab\ initio}$  com  $V(\{\mathbf{R}\})$  através de mínimos quadrados.

Uma função  $\mathbf{V}(\mathbf{X}; \mathbf{R})$  que representa bem a SEP de um dado sistema molecular se ajusta bem nos pontos  $(\mathbf{R}_p, \mathcal{E}_p)$  de forma que as diferenças sejam  $\delta_p(\mathbf{X}) = \mathbf{V}_p(\mathbf{X}) - \mathcal{E}_p < \epsilon$ , onde  $\mathbf{V}_p(\mathbf{X}) = \mathbf{V}(\mathbf{X}; \mathbf{R}_p)$  e  $\epsilon$  é a energia que define a qualidade do ajuste.

O método dos mínimos quadrados que se utiliza portanto consiste na minimização da função:

$$S(\mathbf{X}) = \sum_{p=1}^{n_p} \delta_p^2(\mathbf{X}). \quad (2.9)$$

Minimizada essa função, está garantido serem os  $\mathbf{X}$  aqueles que geram a função ajustada que produz energias mais próximas daquelas obtidas de primeiros princípios. Sendo portanto a SEP oriunda desse ajuste, a que será usada no trabalho.

Esse trabalho não tratou explicitamente da obtenção do ajuste das funções analíticas. Como foi explicitado na introdução o que se trata aqui é da manipulação das superfícies assim obtidas. Contudo é de profunda importância o conhecimento do mecanismo de ajuste porque propriedades topológicas das SEPs dependem intrinsecamente da forma de ajuste utilizada.

A próxima seção trata separadamente dos dois sistemas em estudo dessa dissertação. Além do embasamento teórico a ser usado para a obtenção dos resul-

tados de cada caso, será mostrado rapidamente a partir de que função foi ajustada cada SEP em questão.

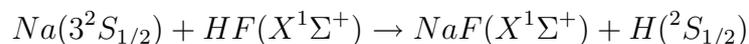
## 2.3 As duas SEPS do trabalho

Essa seção tem como objetivo uma elucidação teórica de cada uma das reações, ressaltando as diferenças entre os dois sistemas e a conseqüente (ainda que sutil) mudança de abordagem utilizada.

### 2.3.1 $Na + HF \rightarrow NaF + H$

#### Motivação

Tratamos, nessa frente, do sistema:



A motivação para a escolha do estudo dessa reação em específico é a sua alta endoergicidade e também por ser um reação não colinear [8]. Esse é um tipo de sistema que, ainda que se encontre no estado fundamental eletrônico, só reage em estados vibracionais excitados. Esse fato é especialmente levado em conta pelo aproveitamento dessa reação sistema na construção de lasers. Estudamos essa reação em um estado vibracional excitado o que nos é indiferente em termos de cálculo de taxa de reação dada a abordagem utilizada. Uma vez ressaltado esse detalhe, omitiremos demais detalhes acerca da excitação ro-vibracional desse sistema, comentada aqui somente com fins de motivação tecnológica para esse sistema.

O processo reativo em questão vem sendo estudado experimentalmente [9, 10], teoricamente [11, 12] e computacionalmente [13]. Constitui-se portanto em um ótimo teste para a SEP gerada pelo algoritmo genético, dado o amplo número de dados com os quais os resultados aqui obtidos poderão ser comparados.

Essa fase do trabalho tem como único e claro objetivo, a comparação da SEP recentemente obtida pelo nosso grupo para esse sistema *via* algoritmo genético com aquelas obtidas por outros dois métodos de otimização, que se constituíam até então nas duas melhores SEPs para esse sistema na literatura.

É importante notar aqui que as operações de minimização dos três métodos que tratamos se dão sobre a função objetivo definida anteriormente como:  $S(\mathbf{X}) = \sum_{p=1}^{n_p} \delta_p^2(\mathbf{X})$ , na qual  $\delta_p(\mathbf{X}) = \mathbf{V}_p(\mathbf{X}) - \mathcal{E}_p$ . Cada um dos métodos tende a minimizar  $\delta_p(\mathbf{X})$  (em verdade, por meio da minimização de  $S(\mathbf{X})$  em  $\mathbf{X}$ ) de forma a obter o conjunto  $\mathbf{X}$  ótimo. Assim sendo, o que distingue uma SEP da outra são os coeficientes  $\mathbf{X}$  ajustados por cada método de otimização, sendo que a função analítica é a mesma (a ser discutida a seguir). Esse fato, apesar de certa forma óbvio, é de fundamental importância para que se dê uma comparação em pé de igualdade entre os três métodos de otimização

O primeiro dos métodos de otimização consiste em um algoritmo gradiente. Tal método foi usado por Laganà [6] para obter os coeficientes de ajuste, e nesse trabalho será denominado, como é conhecido na literatura, de BO5.

O segundo método de otimização a ser também usado como referência (à semelhança do recém citado) consiste em um método estocástico trabalhado por Mundin e colaboradores [13]. Denominaremos aqui de GSA.

O terceiro método, e objeto central dessa parte do trabalho, foi baseado em um algoritmo genético que passamos a tratar daqui por diante de GAOT.

O tópico seguinte pretende dar somente uma visão geral sobre o algoritmo genético utilizado, uma vez que a obtenção da superfície em si não foi do escopo desse trabalho e sim a utilização e teste dessa SEP. Discussão mais detalhada sobre os outros métodos pode ser facilmente encontrada na literatura como em [6] e [13].

## O Algoritmo genético

Ao longo de gerações as populações evoluem na natureza de acordo com os princípios de seleção natural e sobrevivência dos mais fortes, postulados por Darwin em 1859.

AG's são métodos de otimização bioinspirados com vasta gama de aplicação dada sua robustez. Tratam-se de métodos adaptativos normalmente usados para resolver problemas de busca e otimização inspirados no processo genético e evolutivo dos seres vivos.

Consistem, pois, de uma analogia direta com o comportamento natural. No que se segue é importante observar essa analogia verificando que o que será dito de maneira bastante geral, vale para os dois campos: o do algoritmo genético artificial e o do processo evolutivo biológico.

A cada indivíduo se associa um grau de aptidão, grau esse que determina sua capacidade de competir com os demais membros da população. Assim, quanto maior a aptidão de determinado indivíduo maior a probabilidade desse indivíduo ser selecionado para se reproduzir, cruzando seu material genético com o de outro indivíduo selecionado de igual forma. Esse cruzamento produzirá novos indivíduos que compartilham algumas características de seus pais, oriundas do material genético transferido.

Dessa forma quanto menor o grau de aptidão de determinado indivíduo, menor a probabilidade de cruzamento, e por conseguinte menor a probabilidade de que esse material genético se propague para gerações futuras. Portanto, ao longo das gerações espera-se que as boas características se propaguem na população.

AGs tratam problemas de otimização como um processo iterativo de busca da melhor solução dentro do espaço das possíveis respostas para o problema. Começa-se com um conjunto aleatório de soluções factíveis para o problema. Esse conjunto denomina-se “população inicial”. Combinando-se os indivíduos dessa população teremos origem a uma nova população. Observando o fato de que a aptidão é di-

retamente ligada à probabilidade de combinação podemos pensar estar combinando os melhores indivíduos em média da população. Conclusão imediata é esperar que a nova população seja em geral mais apta que a anterior. Esse mecanismo iterativo é repetido até que se obtenha uma situação em que possa se retirar da última população um indivíduo tão apto quanto se queira.

Em um AG canônico, inicialmente quatro passos devem ser levados em consideração:

1. Gerar uma população inicial;
2. Criar uma função avaliação que descreve quão apto é cada indivíduo;
3. Cruzar esses indivíduos com uma probabilidade proporcional à própria função avaliação originando a próxima geração;
4. Reiniciar o processo.

Abaixo, a figura 2.5 mostra um fluxograma simplificado de um algoritmo genético canônico como o aqui implementado.

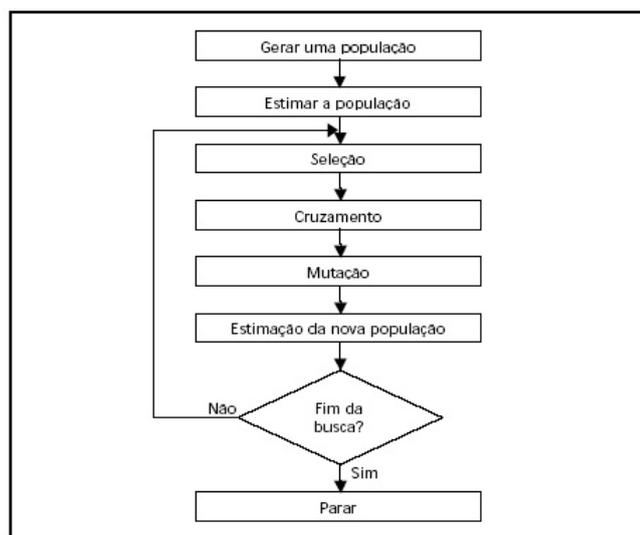


Figura 2.5: Fluxograma de um Algoritmo Genético.

Ao algoritmo sugerido pelo fluxograma acima foi implementado ainda o elitismo como operador genético adicional. Tal procedimento consiste em impor que os melhores indivíduos de uma geração sejam automaticamente escolhidos para participar da seguinte (independência do sorteio, nesse caso). É um fato conhecido da literatura que AG's implementados com elitismo convergem de maneira apreciavelmente melhor a uma dada função objetivo. A figura 2.6 exemplifica isso para fins práticos <sup>3</sup> [14].

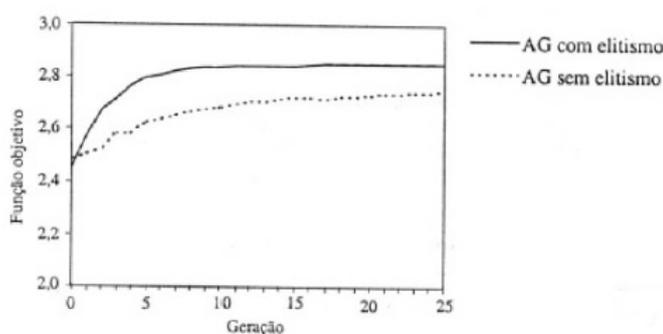


Figura 2.6: Comparação da convergência para AG's com e sem elitismo.

O primeiro passo descrito acima é a geração de uma população inicial. Como foi citado, o AG é aqui usado como ferramenta de otimização. A idéia do AG como ferramenta de otimização é que, a partir de uma função avaliação que determine a proximidade de possíveis candidatos à solução da solução desejada, sejam geradas soluções melhores. Isso é feito no contexto do que foi explicado acima combinando boas características dos melhores indivíduos de uma geração.

O que se pretendia era a obtenção de coeficientes para a forma analítica proposta, tão próximo dos valores obtidos de cálculos de primeiros princípios como desejado. Assim, pensemos nos indivíduos como o conjunto de coeficientes a serem

---

<sup>3</sup>trata-se de uma aplicação completamente alheia ao fim desse trabalho como pode ser encontrado na referência.

ajustados. A função avaliação garante que cada indivíduo da população seja tão apto quanto menor seja o valor do desvio dos valores em relação aos valores obtidos experimentalmente, ou de cálculos de primeiros princípios.

O AG especificamente aplicado no caso desse trabalho utilizou-se de codificação binária, do método da roleta e de uma máscara de cruzamento simples. Entretanto, peculiaridades do algoritmo genético em si fogem do escopo desse trabalho e já foram recentemente pauta de dissertação no grupo [2].

Essa fase do trabalho se propõe simplesmente ao teste da superfície ajustada pelo algoritmo genético e subsequente estudo comparativo. Por isso mesmo talvez seja construtivo explicitarmos aqui os coeficientes obtidos do ajuste via AG para a expressão funcional 2.10

$$V(R_{NaF}, R_{HF}, R_{NaH}) = \sum_{i=0}^5 \sum_{j=0}^5 \sum_{k=0}^5 a_{ijk} \eta_{NaF}^i \eta_{HF}^j \eta_{NaH}^k$$

a ser abordada já no próximo tópico.

Os coeficientes obtidos encontram-se na tabela 2.1 a seguir reproduzida.

$a_{ijk}$ (kcal/mol)	i	j	k	$a_{ijk}$ (kcal/mol)	i	j	k
-.306652213x10 <sup>3</sup>	1	0	0	.154007168x10 <sup>2</sup>	1	2	2
.340192379x10 <sup>3</sup>	2	0	0	-.373620122x10 <sup>1</sup>	1	2	3
-.255607454x10 <sup>3</sup>	3	0	0	-.228197478x10 <sup>2</sup>	1	3	0
.982458048x10 <sup>2</sup>	4	0	0	-.747920955x10 <sup>2</sup>	1	3	1
-.293524473x10 <sup>3</sup>	0	1	0	.145451925x10 <sup>2</sup>	1	3	2
.177532304x10 <sup>3</sup>	0	2	0	.267614848x10 <sup>3</sup>	1	4	0
-.39324702x10 <sup>2</sup>	0	3	0	.163502219x10 <sup>2</sup>	1	4	1
.141315171x10 <sup>2</sup>	0	4	0	-.722678436x10 <sup>2</sup>	1	5	0
-.989060904x10 <sup>2</sup>	0	0	1	-.781884174x10 <sup>3</sup>	2	0	1
.656454212x10 <sup>2</sup>	0	0	2	.280647062x10 <sup>3</sup>	2	0	2
-.14817526x10 <sup>2</sup>	0	0	3	.571812073x10 <sup>2</sup>	2	0	3
.302807924x10 <sup>1</sup>	0	0	4	-.434796038x10 <sup>2</sup>	2	0	4
.141262929x10 <sup>2</sup>	0	1	1	-.103732088x10 <sup>4</sup>	2	1	0
-.907353392x10 <sup>1</sup>	0	1	2	.290375682x10 <sup>3</sup>	2	1	1
.618984796x10 <sup>2</sup>	0	1	3	-.964447908x10 <sup>2</sup>	2	1	2
-.118497362x10 <sup>2</sup>	0	1	4	-.743005471x10 <sup>1</sup>	2	1	3
-.707766194x10 <sup>1</sup>	0	1	5	.105653468x10 <sup>4</sup>	2	2	0
.692426579x10 <sup>2</sup>	0	2	1	-.391133693x10 <sup>2</sup>	2	2	1
-.125374613x10 <sup>3</sup>	0	2	2	-.796425832x10 <sup>1</sup>	2	2	2
-.152740958x10 <sup>2</sup>	0	2	3	-.416672911x10 <sup>3</sup>	2	3	0
.86466874x10 <sup>1</sup>	0	2	4	-.222050269x10 <sup>2</sup>	2	3	1
.607286269x10 <sup>2</sup>	0	3	1	.580961193x10 <sup>2</sup>	2	4	0
.773420092x10 <sup>2</sup>	0	3	2	.612684773x10 <sup>3</sup>	3	0	1
-.100454752x10 <sup>2</sup>	0	3	3	-.245706225x10 <sup>3</sup>	3	0	2
-.844822048x10 <sup>2</sup>	0	4	1	.537198805x10 <sup>2</sup>	3	0	3
-.107302707x10 <sup>2</sup>	0	4	2	.520636389x10 <sup>3</sup>	3	1	0
.199310148x10 <sup>2</sup>	0	5	1	-.11485817x10 <sup>3</sup>	3	1	1
.43595539x10 <sup>3</sup>	1	0	1	.378941105x10 <sup>0</sup>	3	1	2
-.153727626x10 <sup>3</sup>	1	0	2	-.312500339x10 <sup>3</sup>	3	2	0
-.234081744x10 <sup>2</sup>	1	0	3	.293249874x10 <sup>2</sup>	3	2	1
-.493407059x10 <sup>1</sup>	1	0	4	.633680268x10 <sup>2</sup>	3	3	0
.992614849x10 <sup>1</sup>	1	0	5	-.187852456x10 <sup>3</sup>	4	0	1
.983517263x10 <sup>3</sup>	1	1	0	.171140643x10 <sup>2</sup>	4	0	2
-.346826233x10 <sup>3</sup>	1	1	1	-.15087795x10 <sup>3</sup>	4	1	0
.972616646x10 <sup>2</sup>	1	1	2	.479562662x10 <sup>2</sup>	4	1	1
-.250389965x10 <sup>2</sup>	1	1	3	.23152828x10 <sup>2</sup>	4	2	0
.246853766x10 <sup>2</sup>	1	1	4	.27726868x10 <sup>2</sup>	5	0	1
-.861838273x10 <sup>3</sup>	1	2	0	.126767492x10 <sup>2</sup>	5	1	0
.171256749x10 <sup>3</sup>	1	2	1				

Tabela 2.1: Coeficientes do ajuste do algoritmo genético para a função 2.10 do



## Forma analítica de Bond Order

Nesse caso foi utilizada como função de ajuste a expansão polinomial de funções BO e os pontos *ab initio* publicados por Laganà *et al* [6].

O ajuste para essa reação foi realizado como um todo à expressão do potencial

$$V(R_{NaF}, R_{HF}, R_{NaH}) = \sum_{i=0}^5 \sum_{j=0}^5 \sum_{k=0}^5 a_{ijk} \eta_{NaF}^i \eta_{HF}^j \eta_{NaH}^k \quad (2.10)$$

com  $i + j + k \leq 6$ . Observe que nesse caso (ao contrário do próximo sistema a ser estudado) não devemos fazer uso da imposição de pelo menos dois índices diferentes de zero porque essa condição de fato deve ser observada para que haja contemplamento dos diátomos pela superfície. Em outras palavras, uma vez ter sido considerado um ajuste global, a forma 2.10 é a única a representar toda a superfície.

A Eq. 2.10 é um polinômio de funções BO descrito por 77 coeficientes. As quantidades  $\eta_M$  são definidas por

$$\eta_M = e^{-\beta_M(R_M - R_{eM})} \quad (2.11)$$

onde  $M = NaF$ ,  $HF$  e  $NaH$ , são os parâmetros que indicam as distâncias interatômicas do sistema reativo  $Na + HF$ , enquanto o sub-índice “e” indica tratar-se da condição de distância de equilíbrio. Os valores utilizados são:  $R_{eNaF} = 1.92595 \text{ \AA}$ ,  $R_{eHF} = 0.91681 \text{ \AA}$ ,  $R_{eNaH} = 1.88740 \text{ \AA}$ ,  $\beta_{NaF} = 0.88260 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\beta_{HF} = 2.19406 \text{ \AA}^{-1}$  e  $\beta_{NaH} = 1.19798 \text{ \AA}^{-1}$  como fornecido por [6].

Uma vez que para esse caso se levou em conta um ajuste global dessa SEP, a discussão sobre expansão de muitos corpos será adiada até o próximo sistema.

## A Superfície e a abordagem

Tendo em mãos a SEP cujos coeficientes foram obtidos por otimização *via* algoritmo genético (que denominaremos SEP GAOT), o próximo passo é obter propriedades dessa superfície que a possa avaliar frente às demais; no caso as outras duas (SEP BO5 e SEP GSA) já conhecidas.

Por meio de programas simples em FORTRAN 77, dados os coeficientes de ajuste, gerou-se explicitamente a forma analítica. Após isso utilizou-se o *software* GNUPLOT para representar graficamente superfícies da SEP escondendo uma das coordenadas interatômicas para se obter uma figura em três dimensões.

Traçada a SEP, volta-se ao FORTRAN 77 e novamente por meio de um outro programa leve deu-se a construção da MEP. No caso desse sistema, foram assim calculadas as energias dos reagentes, produtos e do complexo ativado. Para a energia dos reagentes avaliou-se a MEP para seu argumento angular nulo. Para os produtos a energia é obtida avaliando-se a MEP para o mesmo argumento igual a  $90^\circ$ . Finalmente a energia do complexo ativado da reação é simplesmente definido como a energia da barreira da MEP, constituindo-se de um máximo.

Qualitativamente falando, a energia da barreira (ou do complexo) é a energia mínima que deve ser dada para que o sistema reaja. Nesse trabalho, trataremos indistintamente TS (do inglês “Transition State”) e complexo ativado, como se sinônimos fossem. Em verdade a TS consiste naquela configuração instável em que não se é possível distinguir os diátomos iniciais. Assim sendo, nessa situação o que se observa é (com o abuso de linguagem liberado por ser o mesmo sentido pretendido) um “complexo” formado pelos átomos constituintes numa organização própria.

Todo esse procedimento leva em consideração a construção da SEP para uma dada geometria. O cálculo das geometrias da TS é feito minimizando os valores máximos da função para diferentes geometrias. Ou seja, a conformação cuja energia do complexo for a menor é a geometria de equilíbrio do sistema, como supomos.

Trata-se pois, mais uma vez, de um processo iterativo de comparação.

Obtidas geometrias e energias dos reagentes produtos e TS, o que resta é o cálculo das freqüências de vibração dos diátomos e do termo de três corpos a partir da derivada segunda da SEP ajustada.

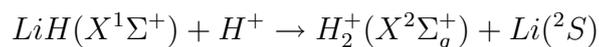
Finalmente com esses dados em mãos utilizou-se de mais um programa simples para o cálculo da taxa de reação [24]. Esse programa inclui cálculo das correções de Wigner e Eckart e coeficientes da forma canônica de Arrhenius além da forma convencional.

O mesmo procedimento foi adotado da mesma maneira para as três SEPs para fins de comparação da SEP GAOT com as outras duas, já renomadas superfícies.

### 2.3.2 $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$

#### Motivação

Já nessa segunda frente estudamos o sistema:



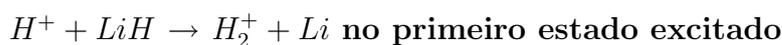
O estudo da interação entre átomos leves como os aqui propostos no sistema presente vem sendo crescentemente incentivado pela comunidade científica ultimamente.

Trata-se aqui de uma reação exoérgica de átomos “leves”, assim sendo é natural e correto imaginar que a energia liberada por esse tipo de reação é componente da energia de fundo medida oriunda do meio à época de um universo ainda jovem (quando eram presentes em sua maioria átomos “leves” como os tratados). Obviamente a taxa com que a reação ocorre é diretamente ligada com a energia medida, daí a importância do tipo de estudo proposto nesse trabalho.

A partir do entendimento das reações com átomos de Lítio, pode-se obter importantes pistas para a origem da radiação de fundo observada no universo.

Esse tipo de reação também é importante por se constituir de um mecanismo complexo de reações o que pode indicar que o mesmo procedimento pode ser usado para obtermos grandezas de diferentes naturezas, uma vez ter sido o mesmo adotado no caso simples anteriormente descrito.

Uma importante diferença desse sistema em relação ao anterior diz respeito à geometria linear de sua estrutura de transição. Trata-se também de um mecanismo complexo de reação ao contrário do anterior. Finalmente esse é um sistema tratado em seu estado excitado. Passamos a descrever essas características na próxima subseção.



A maioria das reações que ocorrem na natureza não são oriundas de uma única colisão entre moléculas do reagente, mas constituem-se de um mecanismo complexo que envolve vários processos elementares ou reações intermediárias. A esse tipo de reação associa-se a definição de reações complexas.

A reação que tratamos nessa fase do trabalho se constitui exatamente num mecanismo de reação complexo como esse. No caso trata-se de um mecanismo complexo em série, porque nesse caso o produto de uma reação elementar é o reagente da anterior. A figura abaixo representa o perfil de energia para uma reação complexa arbitrária.

Observe que em geral, mecanismos de reação complexos são definidos como possuindo energias de ativação “negativas”, isto é, a energia da barreira (TS) é menor que a dos produtos. Esse fato é importante quando observada a taxa de reação do sistema adiante.

Outro ponto de importante diferença entre este e o sistema anterior está na situação energética em que se trata essa reação. Como será explicado na seção

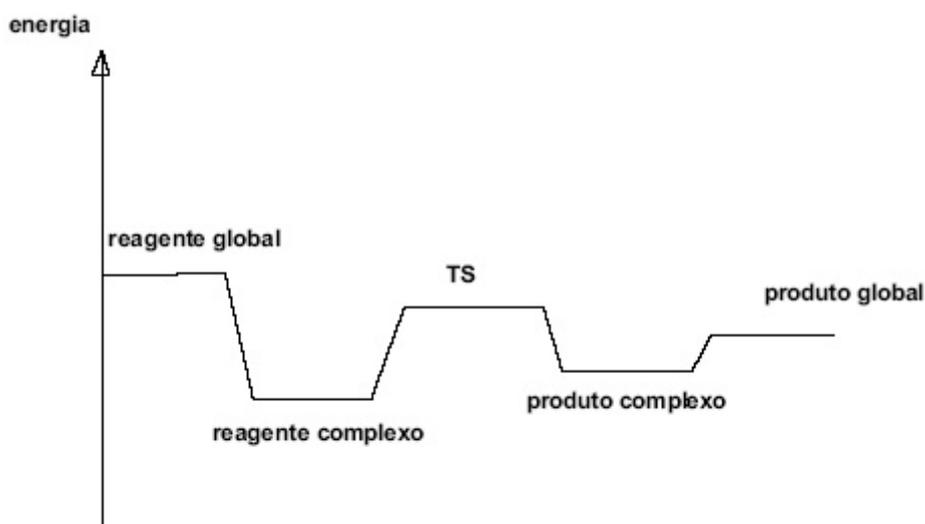


Figura 2.7: Perfil de energia de uma reação de mecanismo complexo.

derradeira desse capítulo, e já deveria ser de certa forma óbvio pelo próprio nome, para o adequado uso TST não se pode prescindir da existência de um complexo ativado (ou TS, de onde nosso abuso de notação se torna útil).

Obviamente isso vem da própria definição dessa teoria; é o que ela trata, como será visto. Assim sendo, reações nas quais não se observa uma TS não podem ser tratadas pela TST. Necessitam outro tipo de tratamento como por exemplo, através do cálculo das trajetórias [15] ou mesmo a partir da solução da parte nuclear da equação de Schödinger [22]. Esses métodos permitiriam ainda que outras propriedades, por exemplo propriedades dinâmicas, não contempladas pela TST, pudessem ser obtidas. Contudo a simplicidade e força da TST além do objetivo claro de cálculo da propriedade cinética da taxa de reação, fez com que a opção pela TST fosse a melhor em termos da relação custo-benefício.

Uma vez que a proposta aqui (inclusive para fins de simplificação) era de um paralelo mais próximo possível da perfeição entre os procedimentos adotados para esse sistema e o anterior, escolheu-se estudar essa reação no estado eletrônico mais próximo do fundamental **que apresentasse uma TS bem definida**. Esse

estado não foi o fundamental, mas tão logo o primeiro estado excitado.

Assim sendo o tratamento da reação  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$  em seu primeiro estado excitado é simplificado quando do cálculo da taxa de reação, uma vez que ao contrário do estado fundamental dessa mesma reação, aqui pode-se usar a TST tal como no caso da reação  $Na + HF \rightarrow NaF + H$ .

### A expansão de muitos corpos

No caso desse sistema, foi utilizada a expansão de muitos corpos (MBE do inglês “Many body expansion”). Trata-se de uma aproximação para SEPs para uma molécula com  $N$  núcleos, definida por [16, 17]:

$$V_{ABC\dots N} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}) + \dots \quad (2.12)$$

$V_A^{(1)}$  é a energia do átomo  $A$  no estado produzido pela remoção adiabática desse átomo da molécula.  $\sum V_A^{(1)}$  é a soma de todos os termos de um corpo. Se a energia zero é escolhida com todos os átomos no estado fundamental então  $V_A^{(1)}$  só é diferente de zero se na dissociação o átomo  $A$  ficar em um estado excitado.

$V^{(2)}(R_{AB})$  é o termo de dois corpos que é função da separação entre dois átomos e que tende assintoticamente para zero quando  $R_{AB}$  tende ao infinito.  $\sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$  indica a soma sobre todos os termos de dois corpos na molécula.

$V_{ABC}^{(3)}$  é o termo de três corpos da energia que depende das dimensões do triângulo  $ABC$  formado pelos três corpos. Essa escolha, da dependência funcional do termo de três corpos da energia com as três distâncias internucleares, é interessante pois queremos que esse termo seja zero caso um dos três átomos seja removido para o infinito. Essa condição é facilmente implementada usando as distâncias internucleares como variáveis.

Cada termo na expansão de muitos corpos deve ser representado por alguma forma funcional que esteja de acordo com as condições impostas para manter a consistência da expansão. Se considerarmos por exemplo um sistema triatômico, o

termo de três corpos pode ser escrito como uma expansão polinomial de funções BO para potenciais diatômicos definida por

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}) = \sum_i \sum_j \sum_k a_{ijk} \eta_{AB}^i \eta_{BC}^j \eta_{CA}^k, \quad (2.13)$$

onde  $\eta_m = e^{-\beta_m(R_m - R_{me})}$ ,  $m = AB, BC, CA$  e  $R_{me}$  é a distância de equilíbrio entre o par  $m$ .

A representação analítica da SEP foi obtida usando em verdade a expansão polinomial de funções RBO para dois (diátomos LiH e  $H_2^+$ ) e três corpos (complexo  $HLiH^+$ ). Essa forma é obtida multiplicando-se cada coordenada BO como descrita acima pela sua respectiva distância internuclear <sup>4</sup>[25].

## A Superfície e a abordagem

Como já citado, a própria idéia do trabalho era a realização do mesmo procedimento para os dois sistemas. Assim sendo torna-se desnecessário parafraseamento do anteriormente dito acerca do procedimento.

No caso desse sistema se escolheu não construir as MEPs para cálculo das energias desejadas. Uma vez que isso foi feito no caso do outro sistema, um procedimento ligeiramente diferente (mas tão eficiente quanto, e deveras mais direto e natural) foi adotado. Através de operações sobre a forma analítica do potencial todas as propriedades puderam ser obtidas com igual êxito.

Uma vez que nesse caso as geometrias de equilíbrio foram fornecidas por Martinazzo e colaboradores [4], colocamos a forma analítica da SEP no software MATLAB e sobre ela operamos de forma a obter as quantidades desejadas.

Para obter as energias de cada diátomo, supôs-se como distância entre os átomos desejados como a distância de equilíbrio e as distancias remanescentes como muito grandes. Assim sendo, mesmo um potencial de longo alcance não contribuiria

---

<sup>4</sup>assim define-se  $\eta'_m = R_m e^{-\beta_m(R_m - R_{me})}$  e troca-se formalmente  $\eta_m$  por  $\eta'_m$  em 2.13 e onde mais apareça em 2.12 para obtermos o potencial efetivamente usado.

sensivelmente, e pode-se concluir que a energia oriunda desse procedimento é de fato a energia dos diátomos.

Para a energia da TS simplesmente avaliou-se o potencial na geometria da TS conhecida da literatura.

Para as frequências operamos derivadas segundas sobre a forma analítica de cada caso desejado, através do MATLAB. Ou seja, dependendo de se tratar de diferentes diátomos ou do termo de três corpos, considerou-se a parte adequada do potencial (ou ele como um todo).

Finalmente foi feita uma transformação de coordenadas internucleares das geometrias para coordenadas cartesianas com o intuito de se utilizar mais uma vez da TST.

Os resultados obtidos para essa SEP são até agora inéditos na literatura.

### 2.3.3 Resumo das diferenças entre os sistemas

Nas subseções anteriores tratamos das diferenças entre os sistemas que constituem nossas duas frentes de trabalho. Anteriormente foi ressaltada as diferenças quanto a motivação acadêmica para estudo de cada uma. Também foram dados exemplos de aplicações práticas que torna interessante o estudo dos dois sistemas.

O quadro abaixo nos mostra estas diferenças resumidas de forma a facilitar a visualização.

$Na + HF \rightarrow NaF + H$	$H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$
Endoérgico	Exoérgico
TS não linear	TS linear
Mecanismo simples	Mecanismo complexo
Três espécies atômicas distintas	Duas espécies atômicas distintas
Estado eletrônico fundamental	Estado eletrônico excitado

O que se deve notar de interessante na tabela acima é a grande diferença que existe entre esses dois sistemas. Isso é um ponto favorável ao nosso modelo que

---

trata dois problemas, notavelmente distintos com a mesma simplicidade. É esse modelo que passamos a descrever a partir da seção seguinte.

## 2.4 A Teoria das Estruturas de Transição

Nessa seção tratamos especificamente da teoria que foi utilizada nesse trabalho para se calcular as taxas de reação dos sistemas desejados - A Teoria das Estruturas de Transição, que imediatamente passamos a apresentar.

### 2.4.1 A TST uma introdução

O primeiro uso da TST aplicada para reações específicas foi feito por Pelzer e Wigner em 1932[19]. Posteriormente esta foi generalizada por Eyring *et al*[27]. Mais moderna que a teoria cinética e, em muitas situações mais simples, essa teoria constitui-se numa das principais aproximações usadas na teoria cinética química desde a década de 30.

Considerando uma reação química usual, espera-se que haja uma configuração de mínima energia (relacionada à energia de ativação da reação) pela qual o sistema, ao menos aproximadamente, passa da região dos reagentes à dos produtos. Dada a SEP de um processo colisional reativo como discutida anteriormente procede-se à construção da MEP correspondente. Nessa, define-se como complexo ativado a região correspondente à energia de ativação daquela reação como sugerido acima. Essa região quando no espaço de configurações é chamada de estado de transição e um sistema no estado de transição é também chamado de um complexo ativado.

Em linhas gerais o que essa teoria assume é que a taxa de reação de um sistema colisional reativo seja dada pela taxa de passagem pelo complexo ativado (ou passagem por cima da barreira de energia potencial da MEP), onde o número de “complexos ativados” em um dado instante é determinado em equilíbrio com as moléculas do reagente. Observe que essa última afirmação exige que a essa teoria seja dado um tratamento estatístico.

A teoria em si pode ser dividida em três partes:

- Construção e estudo de uma SEP para o problema.
- Estudo da taxa de passagem de complexos ativados sobre a barreira.
- Estudo mecânico-estatístico do equilíbrio entre reagentes e complexo ativado.

Uma vez que o primeiro dos tópicos já foi exaustivamente explorado em seções anteriores, as duas próximas seções reservam-se a discorrer sobre as fases restantes dessa teoria.

## 2.4.2 Um pouco de Mecânica Estatística

Antes de efetivamente definirmos uma expressão para a taxa de reação de sistemas colisionais reativos elementares no escopo da TST, é preciso que se dê uma rápida revisão de alguns resultados e terminologia usada em mecânica estatística.

### Revisão e definição de conceitos

Primeiramente tomemos como princípio a lei de Boltzmann que assume que a probabilidade de uma molécula estar em um estado de energia  $\epsilon_i$  e peso estatístico  $g_i$  (portanto ligado a degenerescência) é proporcional a  $g_i e^{-\epsilon_i/kT}$ . Assim, a probabilidade de que a molécula exista em um de seus possíveis estados indexados por  $i$  será proporcional a:

$$Q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (2.14)$$

A soma assim definida é chamada de função de partição para a molécula<sup>5</sup>.

Como passo inicial no desenvolvimento da teoria, verifiquemos uma propriedade cinética reativa diferente da proposta fim do trabalho. Para uma reação química elementar (ainda que completamente geral) pretende-se mostrar a utilidade e importância das funções partição para o cálculo da **constante de equilíbrio** da reação.

Deve ser lembrado que segundo o modelo utilizado, tratamento estatístico deve ser dado ao cálculo de todas as propriedades cinéticas que se intenciona. Assim sendo do exemplo proposto segue-se uma generalização simples.

Considere então o equilíbrio entre dois isômeros, supomos gases ideais:



Ao conjunto de níveis de energias para  $A$ , corresponde uma função partição  $Q_A$ ; da mesma forma para  $B$  define-se  $Q_B$ . Na abstração de que se trata, a constante de equilíbrio para a reação descrita será dada, por definição, pela razão entre as concentrações. Ora, invocando a hipótese de idealidade dos gases (de fato a simplicidade do modelo adotado) que tratamos, pode-se concluir que a razão entre as concentrações é igual à razão entre as probabilidades das duas espécies. Assim sendo a constante de equilíbrio é dada por:

$$\mathbf{K} = \frac{[B]}{[A]} = \frac{Q_B}{Q_A}. \quad (2.15)$$

A única hipótese adicional para a obtenção do resultado anterior é a de ter sido usada a mesma energia de referência para ambas as espécies  $A$  e  $B$ . Entretanto, se impormos (sem perda de generalidade, obviamente) essa energia fundamental ser

---

<sup>5</sup>Uma formulação alternativa poderia identificar a mesma função partição acima definida como o volume no espaço  $\Gamma$  do ensemble Canônico, mas em benefício de simplicidade adotemos a interpretação descrita acima somente.

zero para cada molécula e definirmos  $\Delta\epsilon_0$  como o aumento de energia a partir do nível mais baixo de  $A$  ou de  $B$  teremos formalmente:

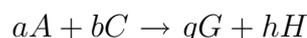
$$\epsilon_i \leftarrow \epsilon_i + \Delta\epsilon_0.$$

Portanto  $e^{-\Delta\epsilon_0/KT}$  fatora da equação 2.15 e obtemos:

$$\mathbf{K} = \frac{Q_B}{Q_A} e^{-\Delta\epsilon_0/KT}. \quad (2.16)$$

A generalização da equação 2.16 para uma reação química arbitrária pode ser encontrada expressando a variação da energia livre em termos de funções partição e, em seguida, relacionando estas com a constante de equilíbrio através da relação que define o paralelo entre a termodinâmica e o ensemble canônico, a saber  $-\Delta F^0 = RT \ln K$ . Aqui  $\Delta F^0$  é a conhecida energia livre de Helmholtz responsável pela ligação supracitada entre o mundo estatístico e o termodinâmico.

O resultado dessa generalização para uma reação do tipo:



é uma constante de equilíbrio dada por:

$$\mathbf{K} = \frac{Q_G^{0g} Q_H^{0h}}{Q_A^{0a} Q_B^{0b}} e^{-\Delta E_0/KT}. \quad (2.17)$$

A partir de 2.17, percebe-se a necessidade do cálculo das funções de partição para a avaliação dessa propriedade cinética. Adiante será mostrado que o cálculo das funções de partição são igualmente importantes para o cálculo da propriedade de interesse: a taxa de reação. Como veremos a avaliação da taxa de reação depende diretamente do conhecimento da constante de equilíbrio. Nesse sentido passamos a um tratamento mais específico das funções partição no tópico seguinte.

## Funções de Partição

Supondo que a energia em uma molécula possa ser descrita de forma aproximada pela soma de termos energéticos referentes à translação, rotação, vibração e à parte eletrônica  $\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e$ , vem de 2.14 que a função partição para tal molécula é dada por:

$$Q = Q_t Q_r Q_v Q_e. \quad (2.18)$$

Tratemos separadamente cada termo de 2.18.

No caso da translação, será assumida inexistência de níveis discretos de energia. Apesar de não ser uma idéia rigorosamente correta no escopo da mecânica estatística quântica, é uma aproximação conveniente considerar tal inexistência e, como consequência, assumir movimento clássico com níveis de energia discretos. Para tal, a soma em 2.14 deve ser apropriadamente trocada pela integral de fase da mecânica estatística. Para um grau de liberdade de translação a integral se escreve:

$$\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^l e^{-m\dot{x}^2/2kT} m d\dot{x} dx = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} l \quad (2.19)$$

com  $h$  sendo a constante de Planck e  $l$  a distancia na direção do grau de liberdade de rotação.

Para 3 graus de liberdade de translação, a função de partição é dada pelo produto de integrais como as de 2.19, o que resulta em:

$$Q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V. \quad (2.20)$$

$V$  sendo o volume oriundo do produto das três distâncias, supondo recipiente retangular.

No caso da rotação os níveis de energia são discretos, mas suficientemente próximos para que consideremos o sistema rotacional completamente excitado a temperaturas usuais. Para uma molécula linear com dois graus de liberdade, a função partição da parte rotacional é então:

$$Q_r = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2 \sigma}. \quad (2.21)$$

onde  $I$  é o momento de inércia e  $\sigma$  o chamado número de simetria (número de orientações equivalentes no espaço). Generalização natural da expressão anterior para o caso de uma molécula não linear é feita levando-se em conta os três graus de liberdade rotacional no espaço e em geral três momentos principais de inércia  $A$ ,  $B$  e  $C$ . Nesse caso a expressão geral torna-se:

$$Q_r = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h^3 \sigma}. \quad (2.22)$$

Já para a parte vibracional da função de partição os níveis de energia distam apreciavelmente entre si, de forma que a ocupação é parcial e assim deve ser considerada. A função de partição deve ser nesse caso calculada estritamente como uma soma sobre os estados ocupados. No caso de um oscilador harmônico de um grau de liberdade, por exemplo uma molécula diatômica temos:

$$Q_\nu = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}. \quad (2.23)$$

Para  $s$  graus de liberdade rotacionais, a função partição pode ser aproximadamente descrita pelo produto de termos como os da expressão anterior. Temos como resultado então:

$$Q_\nu = \prod_{i=1}^s (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}. \quad (2.24)$$

com  $\nu_i$  correspondendo às várias frequências fundamentais de vibração.

Finalmente deve-se notar que as energias eletrônicas não devem contribuir para a função partição porque na maioria dos casos somente o estado de menor energia será ocupado em situações de equilíbrio térmico a temperaturas usuais, e ainda esse estado trata-se de um singlete na maioria dos casos. Se desconsiderarmos

contribuições de termos de spin (nucleares e eletrônicos) para a função partição, o que aliás consiste numa excelente aproximação, e adotando como zero o nível fundamental de energia temos finalmente o último termo de 2.18:

$$Q_e = 1. \quad (2.25)$$

Sabemos que em particular, o sistema  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$  como tratamos não se constitui num singleto. Ainda sim a aproximação descrita acima é utilizada na aplicação da TST também para esse sistema uma vez que se encontra no primeiro estado excitado.

Obtidas as equações 2.20, 2.22, 2.24 e 2.25 e usando 2.18, que de fato é a expressão da função a ser usada para fins de cálculo da taxa de reação, podemos finalmente proceder à derivação da expressão para a taxa.

### 2.4.3 Derivação da taxa de reação

Suponha que uma dada reação esteja em equilíbrio, e que nessa situação  $C^\ddagger$  seja a referida concentração de complexos ativados na mesma (em nossa notação, usaremos as adagas duplas para caracterizar quantidades referentes ao complexo ativado).

Deve-se imaginar intuitivamente que metade desses complexos ativados se movem no sentido da reação direta enquanto a outra metade no sentido reverso dessa reação, uma vez que por definição encontram-se em um ponto crítico matemático de energia. Podemos calcular a velocidade média dos complexos ativados que se movem no sentido da reação direta como sendo:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty e^{-m^\ddagger \dot{x}^2/2kT} \dot{x} d\dot{x}}{\int_0^\infty e^{-m^\ddagger \dot{x}^2/2kT} d\dot{x}}. \quad (2.26)$$

onde  $m^\ddagger$  é a massa efetiva dos complexos ativados que se movem ao longo da coordenada de reação. A escolha do cálculo de média pesada por  $e^{-m^\ddagger \dot{x}^2/2kT}$  é de certa

forma natural e é discutida na literatura [18].

Cálculo explícito de 2.26 resulta em:

$$\bar{v} = (2kT/\pi m^\ddagger)^{1/2}. \quad (2.27)$$

Como foi informalmente dito, complexos ativados situam-se no topo ou numa região próxima do topo. Seja essa região próxima do topo definida numa vizinhança  $\delta$  do máximo da MEP. Assim podemos escrever o tempo médio para essas estruturas se moverem por toda a região de comprimento  $\delta$  do estado de transição como:

$$\delta/\bar{v} = \delta(\pi m^\ddagger/2kT)^{1/2} \quad (2.28)$$

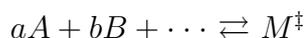
E finalmente pode-se pensar no número de complexos ativados que se movem no sentido direto da reação, por unidade de volume, como sendo a definição da taxa de reação direta para esse equilíbrio

$$TAXA = (C^\ddagger/2)/\delta(\pi m^\ddagger/2kT) \Rightarrow TAXA = (C^\ddagger(kT/2\pi m^\ddagger)^{1/2}) \quad (2.29)$$

Óbviamente, nesse caso a expressão da taxa para a reação inversa deve ser idêntica a 2.29, de modo a manter-se a consistência com a suposta situação de equilíbrio.

Nesse ponto o que deseja-se é a obtenção de uma equação geral para a taxa em situações longe do equilíbrio; em particular numa situação inicial em que só existam reagentes. A idéia agora é assumir que mesmo em tais situações possa-se verificar equilíbrio entre reagentes e complexos ativados, o que autorizaria a utilização de 2.29.

O procedimento envolvendo 2.29 inclui cálculo de  $C^\ddagger$  para o qual um tratamento mecânico estatístico deve ser dado. Suponha um equilíbrio químico entre reagentes e complexo ativado da forma:



com  $M^\ddagger$  representando o complexo ativado. Sendo  $\mathbf{K}$  a constante de equilíbrio para a reação acima:

$$\mathbf{K} = \frac{C^\ddagger}{C_A^a C_B^b \dots} \Rightarrow C^\ddagger = \mathbf{K} C_A^a C_B^b \dots \quad (2.30)$$

Usando 2.30 em 2.29, obtém-se a taxa como sendo:

$$TAXA = (\mathbf{K}/\delta)(kT/2\pi m^\ddagger)^{1/2} C_A^a C_B^b \dots \quad (2.31)$$

Definindo a constante

$$k_r \equiv (\mathbf{K}/\delta)(kT/2\pi m^\ddagger)^{1/2} \quad (2.32)$$

temos:

$$TAXA = k_r C_A^a C_B^b \dots \quad (2.33)$$

Agora resta escrever a constante de equilíbrio em termos das funções partição, em analogia com o que foi feito anteriormente a título de ilustração. A diferença é que aqui a função partição do complexo ativado deve diferir bastante da usual em um certo grau de liberdade: aquele da coordenada de reação. Iremos supor a aproximação de que esse grau de liberdade especial se comporta como sendo um translacional e, portanto, contribui com a função partição total por um fator de  $(2\pi m^\ddagger kT)^{1/2}(\delta/h)$ . Levando em conta extensividade, a função partição total do complexo por unidade de volume se escreve:

$$Q_\ddagger^0 (2\pi m^\ddagger kT)^{1/2} (\delta/h) \quad (2.34)$$

onde  $Q_\ddagger$  é naturalmente a função partição do complexo que inclui contribuição de todos os graus de liberdade, exceto o da coordenada de reação.

De 2.17 podemos escrever a constante de equilíbrio como:

$$\mathbf{K} = \frac{Q_{\ddagger}^0 (2\pi m^{\ddagger} kT)^{1/2} (\delta/h)}{Q_A^{0a} Q_B^{0b} \dots} e^{-E_0/kT}. \quad (2.35)$$

Substituindo a expressão anterior em 2.32 observa-se o fortuito cancelamento das quantidades desconhecidas  $m^{\ddagger}$  e  $\delta$ , obtendo então:

$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{\ddagger}^0}{Q_A^{0a} Q_B^{0b} \dots} e^{-E_0/kT}. \quad (2.36)$$

Ora, a equação anterior tem a forma de uma constante de equilíbrio, com exceção da constante multiplicativa  $kT/h$ . Definindo então

$$\mathbf{K}^{\ddagger} = \frac{Q_{\ddagger}^0}{Q_A^{0a} Q_B^{0b} \dots} e^{-E_0/kT}. \quad (2.37)$$

Perceba que é fácil relacionar 2.35 à expressão anterior. Finalmente, de tal definição vem:

$$k_r = (kT/h) \mathbf{K}^{\ddagger}. \quad (2.38)$$

A relação acima é bastante geral se não levarmos em conta as expressões deduzidas para  $\mathbf{K}^{\ddagger}$ . Ela indica que para qualquer reação elementar a taxa de reação é igual a uma espécie de constante de equilíbrio multiplicada por um fator universal  $kT/h$  (convém observar a dimensionalidade de frequência dessa quantidade, o que é característico de qualquer “taxa” definida).

É ainda instrutivo observar que da taxa de reação da TST ter sido deduzida a partir da proporcionalidade com a constante de equilíbrio da reação, pode-se concluir que é essa uma teoria que examina a reação num ponto de vista estatístico a partir do equilíbrio.

A expressão 2.38 é tudo o que se necessita em termos de propriedades cinéticas desse trabalho. Concluimos então que para o cálculo da taxa de reação,

de forma similar ao da constante de equilíbrio por construção, necessita-se apenas da construção das funções partições como apresentado na subseção anterior e de constantes fixas da natureza como  $k$  e  $h$  e do problema particular como  $E_0$  e  $T$ .

#### 2.4.4 Correções de Tunelamento para a taxa de reação e a forma canônica de Arrhenius

Acaba-se de deduzir uma forma bem geral para a taxa de uma reação utilizando a TST.

Para isso as suposições foram que, existindo uma estrutura de transição bem definida  $M^\ddagger$ , se observasse equilíbrio entre tal estruturas, reagente e produtos numa reação do tipo:



Com os complexos ativados se movimentando portanto à esquerda e à direita da reação em média com a mesma taxa. É normalmente definido um coeficiente de transmissão  $\kappa$  indicativo dessa fração de complexos que passam de um lado a outro da reação (supomos dos reagentes para os produtos).

A introdução tardia dessa nova quantidade  $\kappa$  em relação à dedução da taxa, não é um limitador da aplicabilidade de 2.38 onde pode ser pensado termos feito  $\kappa \equiv 1$ .

Entretanto num caso geral deve-se ser definido uma forma de  $\kappa$  para levar em conta o fato de que nem todas as espécies que formam o complexo passarem diretamente para os produtos.

Efeitos como o de tunelamento quântico são contemplados se definimos a nova taxa de reação corrigida pelo coeficiente de transmissão (função da temperatura em geral) como:

$$k_{TST}^{corr} = \kappa(T)k_r(T). \quad (2.39)$$

A busca por uma taxa de reação mais precisa passa pela definição do ângulo de *skew*[27], dado por:

$$\beta = \left[ \frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} \right]^{1/2} \quad (2.40)$$

numa equação do tipo:



Esse ângulo pode ser usado para uma descrição alternativa de MEP<sup>6</sup> com o caminho de reação usual. Esse ângulo cuja variação se dá de 0° a 90° define a curvatura do caminho de reação.

Assim, uma grande curvatura no caminho de reação implica um grande ângulo de *skew* e conseqüente pequena taxa de tunelamento<sup>7</sup>. Por conseguinte o ângulo de *skew* é um bom indicatido de manifestação ou não de tunelamento. Para ângulos grandes  $\beta$  próximo a 90° quase nenhum tunelamento se observa.

Como conseqüência, a MEP definida com o ângulo de *skew* engloba considerações importantes acerca de tunelamento.

Observando-se a magnitude do ângulo de *skew* definido acima, percebe-se a necessidade ou não (e em que grau essa se faz, seja o caso) de possíveis correções de tunelamento a serem implementadas no modelo para a mais correta descrição da taxa de reação como foi caracterizada.

Nesse contexto de correção para a taxa, o presente trabalho abrange duas formas diferentes de abordagem desse problema. São as chamadas correções de Wigner e de Eckart.

Wigner elaborou uma forma de compensar os efeitos de tunelamento [19] a partir de uma forma funcional para  $\kappa$  o que caracteriza a correção com seu nome

---

<sup>6</sup>Deixamos de apresentar esse tipo de resultado como veremos no capítulo seguinte, uma vez que as conclusões são idênticas

<sup>7</sup>Tal fato é conseqüência natural da definição do ângulo em coordenadas de Jacobi [26]

(Correção de Wigner). Nessa aproximação, o coeficiente de transmissão a ser usado em 2.39 é dado por:

$$\kappa^{Wigner}(T) = 1 + \left| \frac{\hbar\omega^\ddagger}{kT} \right|^2. \quad (2.42)$$

Na equação acima  $\omega^\ddagger$  indica a frequência imaginária de vibração, isso é, aquela referente à direção da coordenada de reação na estrutura de transição (a ser posteriormente elucidado).

Por 2.42 em 2.39, vemos que a taxa de reação dada na correção de Wigner possui um comportamento de potencial parabólico para movimentos nucleares em torno da estrutura de transição.

A correção de Wigner, é portanto uma aproximação, e como tal deve ter sua região de aplicabilidade limitada. Percebe-se que tal expansão para  $\kappa$  não é muito boa para baixas temperaturas, o que é esperado pois por 2.42 vê-se que nesse caso ordens mais altas tornam-se importantes nas potências.

A outra abordagem de que trata o trabalho consiste na correção de Eckart para a taxa. A aproximação de Eckart consiste em modelar a energia potencial convencional ao longo da MEP por uma função analítica cujos coeficientes são obtidos pelas energias de reagentes, TS, produtos e frequência imaginária da TS segundo Truong [20]. Esses cálculos estão de fato presentes no programa que se usou para o cálculo da taxa. A função potencial de Eckart [21] é dada por:

$$V_{MEP}(s) = \frac{AY}{1+Y} + \frac{BY}{(1+Y)^2} \quad (2.43)$$

onde

$$Y = e^{\alpha(s-S_0)},$$

$$A = \Delta E_C = V_{MEP}(s \rightarrow \infty),$$

$$B = (2V^\ddagger - A) + 2(V^\ddagger(V^\ddagger - A))^{1/2},$$

$$S_0 = -\frac{1}{\alpha} \ln \frac{B+A}{B-A},$$

$$\alpha^2 = -\frac{\mu(\omega^\ddagger)^2 B}{2V^\ddagger(V^\ddagger - A)}.$$

$\Delta E_C$  sendo a endoergicidade no caso (ou exoergicidade em outro caso),  $\mu$  a massa reduzida do sistema e  $S$  a coordenada de reação da MEP. Observou-se a convenção de  $V_{MEP} = 0$  para os reagentes.

Calculada a energia potencial convencional como acima, procedimento análogo pode ser usado para o cálculo da curva de potencial  $V_a^G$ , ou seja, corrigida de ponto zero. Para tal, fazemos formalmente:

$$a = \Delta H_0 = V_a^G(s \rightarrow \infty) - V_a^G(s \rightarrow -\infty),$$

$$V^\ddagger \leftarrow V_a^{\ddagger G},$$

$$A \leftarrow a,$$

$$B \leftarrow b(a),$$

$$S_0 \leftarrow s_0(a, b).$$

Teremos nesse caso uma função que consiste em 2.43 adicionada a uma constante  $c \equiv \varepsilon_i n t^G(s \rightarrow -\infty)$ , ou seja:

$$V_a^G(s) = \frac{ay}{1+y} + \frac{by}{(1+y)^2} + c. \quad (2.44)$$

Agora,  $V_a^{\ddagger G}$  é a altura da barreira (diferença entre energia da estrutura de transição e energia dos reagentes) com correção da energia de ponto zero  $c$ .

A seguinte probabilidade de transmissão resulta da solução da equação de Schrödinger nuclear para o potencial 2.44:

$$\Gamma(E) = 1 - \frac{\cosh [2\pi(\alpha - \beta)] + \cosh [2\pi\gamma]}{\cosh [2\pi(\alpha + \beta)] + \cosh [2\pi\gamma]} \quad (2.45)$$

onde

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{E}{C} \right)^{1/2},$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left( \frac{E - a}{C} \right)^{1/2},$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \left( \frac{b - C}{C} \right)^{1/2},$$

$$C = \frac{(\hbar\omega^\ddagger)^2 B}{16\Delta V^\ddagger(\Delta V^\ddagger - A)}.$$

É natural que observe-se o coeficiente de tunelamento ser dado pela integração da probabilidade de transmissão sobre as energias. A correção de Eckart é então finalmente obtida como a razão entre o coeficiente de reação quântico e clássico:

$$\kappa^{Eckart}(T) = \frac{e^{\Delta V_c^\ddagger/RC}}{RT} \int_0^\infty e^{-\frac{E}{RT}} \Gamma(E) dE. \quad (2.46)$$

Substituição de 2.46 em 2.39 resulta na taxa de reação com a correção de Eckart. É mostrado que essa taxa apresenta uma correção proposta muito melhor que a expressão mais simples de Wigner para baixas temperaturas. Entretanto no caso de altas temperaturas a expansão de 2.42 é realmente suficiente até segunda ordem e de fato não se verificam mudanças consideráveis, o que torna interessante a utilização daquela primeira expressão (mais leve) para a correção.

### Forma de Arrhenius

As taxas de reação anteriormente calculadas são em geral colocadas em uma forma padrão universalmente aceita. É esta a chamada forma canônica de Arrhenius, que fornece para uma taxa de reação genérica uma dependência funcional por:

$$\kappa^{Arrhenius} = AT^N e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (2.47)$$

As expressões para as taxas anteriormente obtidas devem sempre ser colocadas na forma da expressão acima por meio de um tradicional ajuste de curvas. Assim, dados os pontos referentes às taxas obtidas, seja de forma convencional (isto

é, sem correções de tunelamento) seja com coeficientes de Wigner ou Eckart, um ajuste é proposto desses pontos à curva 2.47.

Observe que na expressão de 2.47 temos como coeficientes de ajuste as quantidades  $A$ ,  $N$  e  $E_a$ . Assim, para cada um dos casos obtidos oferecemos além das formas de taxa de reação obtidas diretamente da dedução pela TST, um quadro resumo com os coeficientes dessa forma de Arrhenius referenciado a cada taxa de reação e a ela associados.

É útil notar que cada curva obtida diretamente da dedução da teoria tem a mesma forma da sua correspondente forma canônica por construção (ou seja, por se tratar de um processo de ajuste de curvas). A observação da forma de Arrhenius é especialmente útil quando se quer comparar resultados de taxas. Segundo o disposto nesse parágrafo é portanto suficiente o conhecimento do quadro contendo os coeficientes de ajuste anteriormente citados para este como para diversos outros fins.

Estamos agora no ponto de apresentação dos resultados o que será de certa forma feito com uma concomitante, ainda que rápida, revisão da utilização dos conceitos enunciados nesse capítulo para obtenção das quantidades fins no capítulo que se segue.

## Capítulo 3

# Resultados e discussões

Nesse capítulo propomos uma apresentação em conjunto com a discussão dos resultados obtidos no trabalho.

O capítulo se encontra dividido em duas seções. Na primeira são apresentadas as quantidades que foram calculadas a partir da forma analítica das SEPs. A segunda seção se refere aos dados provenientes da TST para a taxa de reação.

Cada uma das seções por sua vez subdivide-se em duas subseções; uma para cada um dos sistemas estudados. Tal procedimento tem como objetivo manter o trabalho consistente no que diz respeito à parte de discussão dos resultados, visto se tratarem de duas linhas específicas.

### 3.1 Cálculos da SEP

Discutimos no capítulo 2 que, a partir da forma analítica obtida para cada um dos sistemas em discussão, grandezas de fundamental importância no âmbito da química quântica podem ser obtidas.

Dada uma SEP bem ajustada (o que aliás será suposto no caso do sistema  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$  e mostrado no caso de  $Na + HF \rightarrow NaF + H$ ) obtemos as energias eletrônicas diretamente da expressão analítica da SEP. Para isso simplesmente deve-se considerar a expressão que define a forma analítica utilizada (equação 2.10 para o

sistema  $Na + HF \rightarrow NaF + H$  e equações 2.12 com 2.13 para  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$ ) na região desejada. Por exemplo para se analisar a energia de um dado diátomo basta fazer os dois índices adequados zerarem e avaliar a função resultante nas distâncias de equilíbrio dadas. Como tratamos de sistemas triatômicos da forma  $A + BC \rightarrow AB + C$ , assim são calculadas as energias de reagentes e produtos.

Espécie	Energia
$BC(reagente)$	$V_{BC}$
$AB(prodoto)$	$V_{AB}$
$ABC(complexo)$	$V_{ABC}$

Já a energia da TS, mostrada como energia do complexo ABC na representação ilustrativa acima, é calculada pensando na reação acima imaginada como de fato sendo



A idéia é pensar numa tabela que relacione as energias do complexo  $ABC$  com um ângulo  $\Phi$  definido como na figura 3.1 abaixo (já ilustrada anteriormente, repetimos aqui para maior clareza):

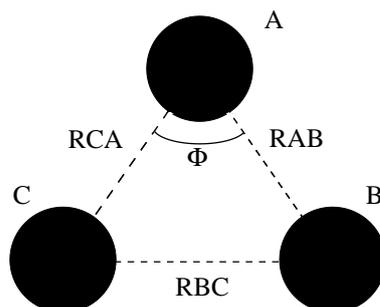


Figura 3.1: Molécula tri-nuclear com ângulo  $\phi$  definido.

A obtenção da energia da TS é feita observando para qual  $\Phi$  se dá a menor dessas energias. Com esse  $\Phi$  calculam-se as distâncias internucleares RAB, RBC e RAC da TS referentes a essa menor energia. Novamente volta-se à forma analítica e

procede-se ao cálculo na região de interesse (naturalmente coincidente com a energia observada, por construção).

A grandeza restante a ser comentada e que estará calculada nas próximas subseções trata-se da frequência. São buscadas as frequências de reagentes, produtos e TS que são obtidas por derivação segunda explícita da SEP segundo:

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{d^2V(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}^2} \Big|_{\mathbf{Re}}} \quad (3.1)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida do sistema a que a distância de equilíbrio  $\text{Re}$  se refere e  $c$  a velocidade da luz. É interessante comentar que a presença desse último termo  $1/c$  em 3.1 é necessária para obtermos a frequência  $\omega$  com unidades de inverso de comprimento de onda, e não propriamente de frequência (por  $c \equiv v = \lambda f$ ,  $f$  sendo a frequência linear em questão). Esta é uma convenção amplamente adotada na área e portanto será seguida sem maiores discussões. Já o termo  $1/2\pi$  é simplesmente a transformação da frequência linear supracitada para frequência angular (por  $\omega = 2\pi f$ ), mais conveniente aos propósitos em questão.

Usa-se 3.1 com 2.10 - a expressão do potencial global ajustado - novamente nas regiões dos reagentes, produtos e TS, usando as condições de índices necessárias a cada caso e avaliando 3.1 nas distâncias de equilíbrio.

Nesse ponto passamos a apresentar os resultados provenientes do procedimento acima descrito para cada um dos sistemas em estudo. É digno de nota que apesar dessa se constituir de uma seção independente da próxima, são os resultados aqui obtidos os necessários e suficientes ao cálculo da taxa de reação que consiste na última seção do capítulo.

### 3.1.1 Sistema $Na + HF \rightarrow NaF + H$

Trabalhou-se aqui com o sistema endoérgico em seu estado eletrônico fundamental:



A frente em questão trata-se de um estudo comparativo entre a nova SEP GAOT e as outras SEPs GSA e BO5 já conhecidas na literatura. Assim sendo, o primeiro passo foi a representação em três dimensões da SEP proveniente de cada um dos métodos.

Para isso a representação se deu entre as coordenadas internucleares  $R_{HF}$  e  $R_{NaF}$  como variáveis independentes e a energia como dependente. Dessa maneira foram construídas as SEPs GAOT, BO5 e GSA para diversos ângulos  $\Phi$  definido entre as distâncias acima mencionadas.

Alguns dos ângulos nos quais se deu a representação tridimensional das SEPs foram:  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $160^\circ$  e  $180^\circ$ . Além desses ângulos foi construída as SEPs na configuração de  $77,2^\circ$ , conformação para a qual a energia da barreira segundo o método BO5 [6] é mínima. É mostrado que para o caso da nova SEP GAOT a conformação geométrica de energia mínima também se aproxima muito deste ângulo [3].

No caso do GSA, o ângulo para o qual a energia da barreira é mínima difere ligeiramente deste. De fato nesse caso encontrou-se  $\Phi = 78,06^\circ$  em concordância com [13]. Apesar disso todas as SEPs foram traçadas com o mesmo ângulo, visto que o intuito é uma representação comparativa e não por exemplo representar as SEPs de energia mínima.

Representou-se para os supracitados ângulos, utilizando *software* Gnuplot, as SEPs desse sistema juntamente com seus contornos isoenergéticos.

É importante aqui lembrar mais uma vez que essa frente do trabalho consiste em um estudo comparativo com o intuito de se testar a qualidade da nova SEP GAOT. Simplesmente comparar visualmente as imagens obtidas das três diferentes

SEPs, para quaisquer, dos ângulos pouco contribuiria em termos do tal teste porque as diferenças topológicas não foram tão acentuadas a ponto de sensibilizar um olho humano por mais treinado que seja (o que é um ponto a favor das três superfícies).

Assim sendo, com o objetivo de não sobrecarregar por demais essa seção com gráficos dos quais pouco proveito seria retirado no sentido de atingir os objetivos propostos, representamos na figura 3.2 somente uma SEP obtida pelo GAOT - objeto central de nosso estudo nessa etapa. Trata-se da SEP construída para o parâmetro  $\Phi = 77.2^\circ$

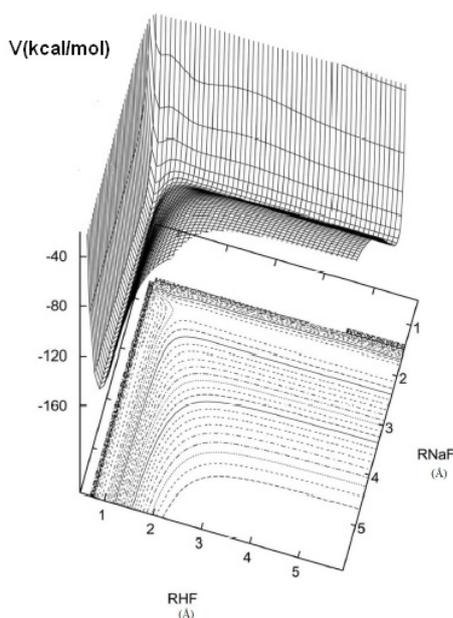


Figura 3.2: Essa figura mostra a sep GAOT do sistema Na+HF para  $\Phi = 77.2^\circ$ .

Para a figura acima, ajustamos o zero de energia na assíntota do canal Na+HF. Os contornos isoenergéticos são espaçados de  $5kcal/mol$  entre  $-160$  e  $-40kcal/mol$ .

Puramente dessa representação pouco pode ser retirado além da endoenergicidade esperada e energias dos canais, e isso com ajuda dos contornos isoenergéticos.

Maior acurácia é exigida no nosso estudo comparativo e por isso se deu a construção das MEPs para diversos ângulos. Aqui sim é conveniente uma exibição

bem como explanação mais detalhada de nossos resultados. Para tanto reproduzimos, na figura 3.3, a representação das MEPs de três diferentes ângulos para cada um dos métodos analisados (as referências GSA e BO5 e nossa SEP GAOT a ser testada).

O esquema de representação das MEPs em si já entra no espírito de nosso estudo comparativo no sentido que para cada ângulo, representou-se no mesmo par de eixos coordenados as MEPs para os três métodos analisados. Observe que mesmo aqui não notou-se diferença apreciável. Em particular, por vezes se torna até imperceptível a diferença das curvas da SEP BO5 com a nossa GAOT. Isso só ajuda a justificar a não necessidade da reprodução das outras SEPs. Também é um primeiro indício da boa qualidade de nossa superfície, uma vez ter se aproximado tão bem da melhor SEP da literatura (em relação a dados experimentais, naturalmente), pelo menos no que diz respeito ao caminho de mínima energia.

Na figura 3.3 apresentamos as MEPs provenientes das SEPs BO5, GSA e GAOT para  $\Phi = 30^\circ$  (figura (a)),  $180^\circ$  (figura (b)) e  $77,2^\circ$  (figura (c)), formatadas conforme acima sugerido:

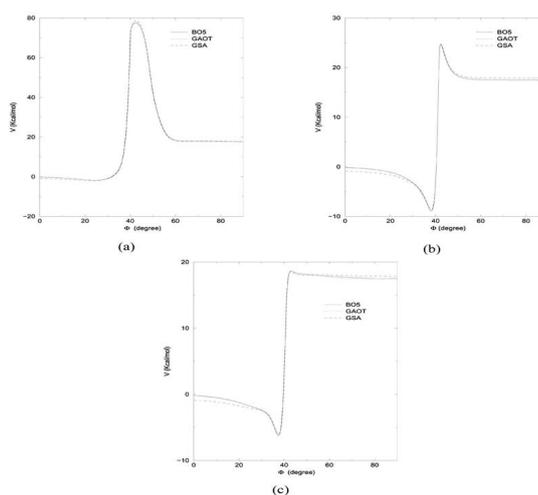


Figura 3.3: Representação das MEPs BO5, GSA e GAOT para os ângulos  $30^\circ$  (“a”),  $180^\circ$  (“b”) e  $77,2^\circ$  (“c”) respectivamente.

As conformações das figuras “b” e “c” apresentam a formação de um poço de energia bem caracterizado. Tal estrutura (juntamente com os reagentes, os produtos e barreira) é um importante padrão para se dar a comparação desejada. Assim, essas estruturas constituem-se das regiões de interesse para avaliação energética.

Observando as regiões de interesse desses caminhos de mínima energia, mostramos na tabela 3.1 as energias do reagente, produto, barreira e poço encontradas para as três SEPs consideradas. A tabela inclui os ângulos de todos os processos que rodamos somente a título de ilustração, uma vez que não discorreremos aqui sobre todas essas situações dado o caráter comparativo mais uma vez ressaltado dessa fase do trabalho.

$\Phi$	MEP	Reagente	Produto	Barreira	Poço
30°	BO5	-0.2303	17.6297	77.6465	-1.7699
	GSA	-0.9266	17.9334	78.7675	-2.0017
	GAOT	-0.2144	17.4871	77.5946	-1.7776
60°	BO5	-0.1978	17.5697	23.2639	-3.1729
	GSA	-0.9001	17.8983	23.3119	-3.0291
	GAOT	-0.1819	17.4256	23.0681	-3.3211
77.20°	BO5	-0.1817	17.5518	18.6754	-6.1842
	GSA	-0.8869	17.8874	18.5825	-5.9927
	GAOT	-0.1659	17.4072	18.5229	-6.3219
90°	BO5	-0.1724	17.5444	18.9925	-7.3662
	GSA	-0.8793	17.8829	19.4903	-7.1637
	GAOT	-0.1565	17.3996	19.4439	-7.4910
120°	BO5	-0.1586	17.5371	22.7954	-8.3329
	GSA	-0.8681	17.8784	22.7551	-8.1231
	GAOT	-0.1427	17.3996	22.6442	-8.4518
150°	BO5	-0.1525	17.5351	24.3159	-8.7335
	GSA	-0.8631	17.8772	24.3115	-8.4731
	GAOT	-0.1366	17.3889	24.5618	-8.9936
180°	BO5	-0.1508	17.5347	24.7239	-8.8681
	GSA	-0.8617	17.8769	24.7062	-8.6105
	GAOT	-0.1349	17.3884	24.5618	-8.9936

Tabela 3.1: Energias dos reagentes, produtos, barreiras e poços das três SEPs estudadas para várias configurações nucleares, em kcal/mol.

---

A tabela evidencia uma proximidade sistemática das energias oriundas do cálculo via GAOT com aqueles do BO5. Em verdade, mesmo as energias calculadas via GSA, desviam dos outros métodos sempre por menos de  $1\text{kcal/mol}$  (o erro químico aceitável). Tomando isso em conta, vemos que as quantidades energéticas calculadas via GAOT se aproximam de uma forma excelente daquelas calculadas por essas duas outras SEPs já bem testadas e aprovadas pela comunidade científica.

Levando em conta associação feita no quadro inicial da seção (que relacionava espécie e energia), os dados da tabela 3.1 permitem que se obtenham as energias das regiões desejadas para o sistema, ou seja, os diferentes diátomos e o complexo. Tal é a forma adequada de mencionar essas energias condizente com o que será feito na próxima seção, ou seja, como serão utilizados esses dados.

A concordância de valores de energia entre as SEPs (a testada GAOT e a modelo, por exemplo BO5) é condição necessária mas não suficiente para se evidenciar uma boa qualidade da SEP obtida.

O objetivo final do trabalho é o teste da SEP via a propriedade cinética da taxa de reação a ser discutida na próxima seção. Foi mostrado na introdução teórica que para cálculo de tal propriedade no escopo da TST necessita-se além das energias acima publicadas, as geometrias das espécies além das frequências de vibração  $\omega$ .

No caso dos diátomos pouco há a se comentar acerca das distâncias de equilíbrio. Estas vêm diretamente do ajuste utilizado pois são quantidades essenciais ao cálculo de quaisquer das grandezas envolvidas; por exemplo as energias. Vale notar que foi imposto que se utilizasse estritamente as mesmas distâncias de equilíbrio para os diátomos enquanto se trabalhando com as três diferentes SEPs. Isso foi feito para mais uma vez assegurar uma comparação justa dos resultados obtidos por cada método.

O que resta em termos de geometrias para essa frente do trabalho é o cálculo das geometrias da TS, o que foi feito da forma já mencionada na seção.

As últimas quantidades remanescentes a serem tratadas nesse ponto são as frequências vibracionais das espécies tratadas nessa fase.

---

Como também já foi explicado, uso foi feito da equação 3.1 com as condições necessárias ao potencial descrever a região alvo (uma vez que, lembramos, ter sido aqui implementado um ajuste global). No caso dos diátomos tratamos estes como sistemas de um grau de liberdade somente, no que diz respeito ao cálculo da frequência. Assim sendo, a coordenada internuclear coincide com a coordenada que define a diferenciação - é de fato a única, por definição. De modo que para cada diátomo temos uma única frequência bem definida associada.

Para o caso da estrutura de transição a relação 3.1 deve ser enxergada de um ponto de vista ligeiramente mais geral. Em verdade se constitui de componentes de frequências, sendo cada qual em relação a uma distância internuclear. Em outras palavras, aplica-se a derivada segunda em relação a uma das distâncias, digamos distância "n", e a utilização de 3.1 avaliada na distância  $R_n$  resultará na frequência do complexo referente à distância internuclear "n".

Fazendo  $n=1,2$  e  $3$  percebe-se que uma das frequências deve ser imaginária. Isso é consequência natural da condição de ponto de sela do complexo ativado, que pressupõe um máximo em uma das "direções" (expressas como coordenadas internucleares) ou seja, uma derivada segunda negativa em 3.1, o que implica no caráter imaginário puro da resposta em frequência ao longo da direção desse máximo. O programa em FORTRAN 77 usado para o cálculo das frequências nessa etapa também levou em conta essa unidade imaginária, como deveria ser.

Abaixo tem-se uma compilação dos resultados acima comentados e que serão utilizados na seção seguinte para o cálculo da taxa de reação numa forma resumida; mais adequada para tal uso.

Os dados de energias, geometrias e frequências das três SEPs são organizados em três grandes tabelas: uma referente à molécula reagente (tabela 3.2), outra ao produto (tabela 3.3) e uma terceira à estrutura de transição (tabela 3.4).

Essas três tabelas resumem as quantidades que puderam ser obtidas do cálculo da SEP com o objetivo proposto.

É interessante desde já notar a semelhança numérica entre os dados das

entradas das tabelas. Essa já é uma evidência mais forte e consistente da boa qualidade da SEP GAOT ajustada pelo nosso grupo de pesquisa.

Sistema HF	GSA	BO5	GAOT
$R_e(\text{Å})$	0,91681	0,91681	0,91681
$D_e$ (energia de dissociação em kcal/mol)	-1419,3216	-0141,2017	-141,8525
$\omega_e (cm^{-1})$	4141,6953	4139,6934	4140,0908

Tabela 3.2: Geometria, energia e frequência das SEPs GSA, BO5 e GAOT para o reagente HF

Sistema NaF	GSA	BO5	GAOT
$R_e(\text{Å})$	1,925951	1,925951	1,925951
$D_e$ (energia de dissociação em kcal/mol)	-123,3280	-123,6570	-123,8210
$\omega_e (cm^{-1})$	536,7020	536,1774	536,3815

Tabela 3.3: Geometria, energia e frequência das SEPs GSA, BO5 e GAOT para o produto NaF

Para a última tabela, 3.4 definimos  $R1 \equiv R_{NaF}$ ,  $R2 \equiv R_{HF}$  e  $R3 \equiv R_{NaH}$ .

Sistema NaHF(TS)	GSA	BO5	GAOT
$R1(\text{Å})$	1,9630	1,9708	1,9708
$R2(\text{Å})$	1,5734	1,6243	1,6243
$R3(\text{Å})$	2,2474	2,2592	2,2580
E (energia do complexo em kcal/mol)	-122,6195	-122,5266	-122,6791
$\omega_1 (cm^{-1})$	644,4399	633,8894	634,2249
$\omega_2$ (frequência imaginária $cm^{-1}$ )	174,9492 j	167,0175 j	165,6554 j
$\omega_3 (cm^{-1})$	202,4610	198,4691	200,1864

Tabela 3.4: Geometrias, energias e frequências das SEPs GSA, BO5 e GAOT para o complexo NaHF

### 3.1.2 Sistema $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$

Esta é a frente do trabalho que tratou do sistema colisional



em seu primeiro estado excitado.

Primeiramente representamos a SEP dessa reação para várias configurações angulares a partir da forma analítica dada. Para fins de visualização dessa nova SEP reproduzimos-a abaixo em sua conformação linear que, aliás, consideramos ser a configuração em que a barreira é mínima para este sistema, segundo a literatura [4].

A figura 3.4 mostra uma representação gráfica, incluindo as respectivas curvas isoenergéticas, considerando  $\Phi = 180^\circ$  (configuração linear) da SEP do sistema  $H^+ + LiH \rightarrow Li + H_2^+$ .

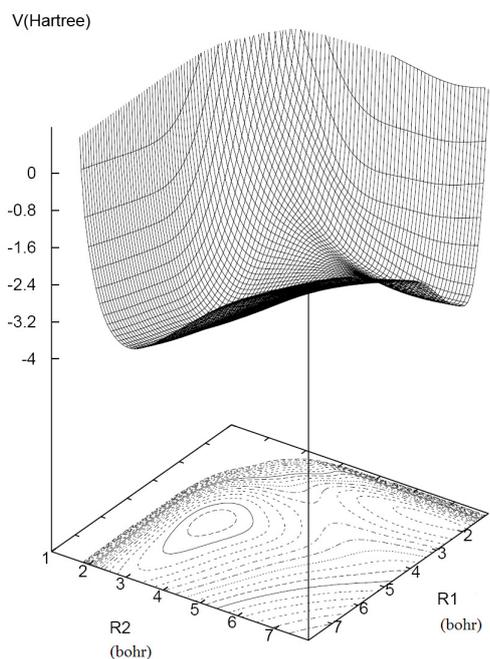


Figura 3.4: Representação gráfica da SEP do sistema  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$  para a conformação colinear  $\Phi = 180^\circ$

A discussão na subseção anterior, principalmente no que diz respeito à forma da obtenção dos resultados, é válida aqui com poucas ressalvas uma vez reiterado o aspecto do paralelismo dado a esse trabalho.

Essa frente trata-se de uma primeira abordagem da reação nesse nível. Assim sendo, apesar do estudo aqui realizado ter sido essencialmente o mesmo da subseção anterior deve-se ser alterada a forma com que são apresentados os resultados obtidos.

Em particular, as três tabelas 3.5, 3.6 e 3.7 resumem todos os dados a serem utilizados para essa reação quando do uso da TST.

Também, as figuras representativas das MEPs podem ser omitidas visto que uma comparação visual não faz sentido aqui.

Todos os dados de energia podem ser diretamente retirados da forma analítica da SEP levando em conta novamente a associação sugerida pelo quadro que introduz

Sistema LiH	Dados
$R_e$ ( $a_0$ )	3,0366
$D_e$ (energia de dissociação em Hartree)	-0,0926
$\omega_e$ (frequência calculada em $cm^{-1}$ )	1442,3183
$\omega_e$ (frequência de referência em $cm^{-1}$ )	1448,1280

Tabela 3.5: Geometria, energia e frequência para o reagente LiH

Sistema $H_2^+$	Dados
$R_e$ ( $a_0$ )	1,9986
$D_e$ (energia de dissociação em Hartree)	-0,1026
$\omega_e$ (frequência calculada em $cm^{-1}$ )	2346,1165
$\omega_e$ (frequência de referência em $cm^{-1}$ )	2346,0490

Tabela 3.6: Geometria, energia e frequência para o produto  $H_2^+$ 

a seção.

Já para o cálculo das frequências, o que foi feito foi aplicar a operação de dupla derivação (condizente com a equação 3.1 em seu sentido mais geral anteriormente discutido) sobre a forma analítica da SEP. A derivação foi feita por meio do *software MATLAB*.

Ainda que esse não seja um estudo de teste da SEP, adicionamos em cada uma das tabelas referentes aos diátomos um dado de frequência conhecido da literatura [22]. Tal procedimento tem como intuito demonstrar a boa qualidade da SEP a partir da concordância dos dados e por extensão indicar um bom grau de confiabilidade da taxa de reação calculada e mostrada mais adiante nesse trabalho.

Sistema HLiH <sup>+</sup> (TS)	Dados
$R1(a_0)$	3,024
$R2(a_0)$	4,890
$R3(a_0)$	7,914
E (energia do complexo em Hartree)	-0,1010
$\omega_1$ (frequência imaginária $cm^{-1}$ )	698,5982 j
$\omega_2$ ( $cm^{-1}$ )	624,4404
$\omega_3$ ( $cm^{-1}$ )	554,2692

Tabela 3.7: Geometrias, energias e frequências para o complexo HLiH

Em analogia ao caso anterior, para a última tabela definimos  $R1 \equiv R_{H_2^+}$ ,  $R2 \equiv R_{LiH}$  e  $R3 \equiv R_{LiH^+}$ .

Finalmente, com essas seis tabelas em mãos pode-se passar ao cálculo da taxa de reação, quantidade fim do trabalho para ambos os sistemas (ainda que por motivos diferentes) o que se passa a fazer a partir da próxima seção.

## 3.2 Cálculos da TST

Nessa seção fazemos uso das quantidades referidas e apresentadas na seção anterior para o cálculo das taxas de reação.

Como foi mostrado na introdução teórica, as grandezas calculadas na seção anterior inserem-se no cálculo das funções de partição que por sua vez são usadas em 2.38 para o cálculo da taxa de reação.

O programa utilizado para o cálculo das taxas incluiu correções de Wigner e Eckart bem como os coeficientes do ajuste na forma de Arrhenius.

### 3.2.1 Sistema $Na + HF \rightarrow NaF + H$

Para esse sistema apresentamos a taxa de reação para as três SEPs aqui tratadas, ou seja, BO5, GSA e GAOT.

Nesse caso, com o intuito de dar maior simplicidade para o tratamento comparativo, apresentamos apenas os gráficos da taxa de reação convencional (sem correções de tunelamento) das três SEPs do estudo.

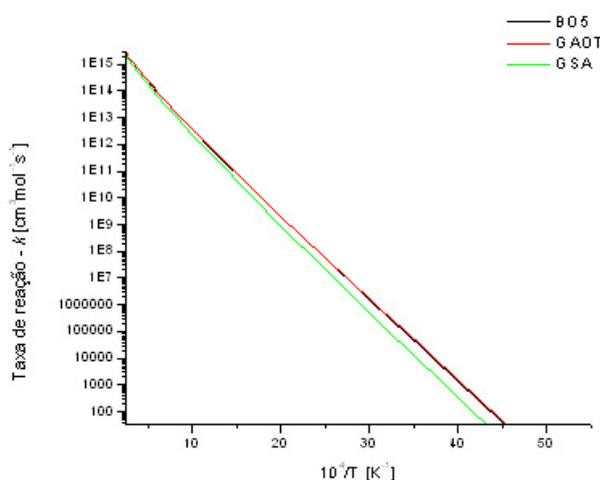


Figura 3.5: Taxas de reação convencional para as três SEPs do trabalho.

Apontamos o fato que a ausência da publicação dos dados de taxa corrigidos por tunelamento para esse sistema, tem além da justificativa do ponto de vista motivacional dessa fase do trabalho, uma justificativa física importante.

O fato é que foi encontrado como ângulo de *skew* para esse sistema o valor de  $\beta = 80,44^\circ$ . Esse é um ângulo por demais grande para um sistema reativo (lembramos que  $0^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$ ). De forma que por definição é tão mais difícil ocorrer tunelamento quanto maior for esse ângulo (significando que em coordenadas de Jacobi, a região dos reagentes está angularmente mais distante da dos produtos, o que dificulta uma passagem direta), temos que no caso de um  $\beta$  tão grande as correções de tunelamento não foram apreciáveis, como aliás de fato se observou (como será

mostrado pelos coeficientes da forma de Arrhenius, mas não graficamente), e por isso também são excluídas dessa etapa do trabalho.

Abaixo relacionamos nas tabelas 3.8, 3.9 e 3.10 os coeficientes de ajuste à forma de Arrhenius da taxa de reação inclusive com suas variantes corrigidas. Conclui-se dos dados abaixo relacionados que, conforme já sugerido pelas tabelas 3.2, 3.3 e 3.4, a nova SEP GAOT constitui-se numa excelente superfície para os fins aqui estudados.

Uma vez que o objetivo aqui é a comparação entre os métodos de ajuste, montou-se uma tabela para cada coeficiente do ajuste de Arrhenius, obtendo as três tabelas citadas. Observe que o discorrido acerca da pouca importância das correções de tunelamento para esse sistema é patente pela observação quantitativa da pouca diferença dos coeficientes de Arrhenius.

N	Convencional	Wigner	Eckart
BO5	0.11599E+01	0.11676E+01	0.11678E+01
GAOT	0.11597E+01	0.11673E+01	0.11675E+01
GSA	0.11570E+01	0.11654E+01	0.11655E+01

Tabela 3.8: Parâmetro “N” de ajuste à forma de Arrhenius do sistema  $Na + HF \rightarrow NaF + H$ .

A	Convencional	Wigner	Eckart
BO5	0.10150E+13	0.94957E+12	0.94790E+12
GAOT	0.10074E+13	0.94346E+12	0.94187E+12
GSA	0.93206E+12	0.86660E+12	0.86550E+12

Tabela 3.9: Parâmetro “A” de ajuste à forma de Arrhenius do sistema  $Na + HF \rightarrow NaF + H$ .

$E_a$	Convencional	Wigner	Eckart
BO5	0.13336E+05	0.13306E+05	0.10420E+04
GAOT	0.13275E+05	0.13244E+05	0.10268E+04
GSA	0.13989E+05	0.13955E+05	0.61234E+03

Tabela 3.10: Parâmetro “ $E_a$ ” de ajuste à forma de Arrhenius do sistema  $Na + HF \rightarrow NaF + H$ .

Todos os valores calculados via algoritmo genético aproximam-se aprecia-velmente bem daqueles calculados pelos outros dois métodos. Tal proximidade é mais acentuadamente observada em relação ao BO5 o que é um bom indício, uma vez que esta é uma superfície cujos resultados se aproximam mais dos experimentais.

### 3.2.2 Sistema $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$

Utilizando os dados das tabelas de subseção anterior, foram construídas as curvas representativas da taxa de reação.

Devemos lembrar aqui que essa reação se constitui de um sistema que segue um mecanismo complexo. Como vimos, a TST se ocupa de equilíbrios estatisticamente estabelecidos entre reagentes, produtos e TS. É natural então que para o caso de reações de mecanismo complexo como aquelas referenciadas à figura 2.7 (e

que é o caso real da reação em questão) o equilíbrio tratado se dê entre reagentes complexos, produtos complexos e estrutura de transição.

É importante notar que para essa reação, as correções de Wigner e Eckart tornam-se particularmente importantes visto se tratar de uma reação com átomos leves e com um ângulo de *skew* relativamente baixo para essa situação. Esses fatos levam a ser esperada uma grande taxa de tunelamento pelas espécies tratadas.

No caso dessa reação nossos cálculos forneceram um ângulo de *skew* aproximadamente igual a  $\beta = 48,6^\circ$ , o que é uma medida tangível da importância da correção nesse caso, em face do que foi posto no parágrafo anterior.

Apresentamos um gráfico da taxa de reação convencional (ou seja aquela retirada diretamente da dedução sem correções de tunelamento) juntamente com os correspondentes corrigidos em função do recíproco da temperatura.

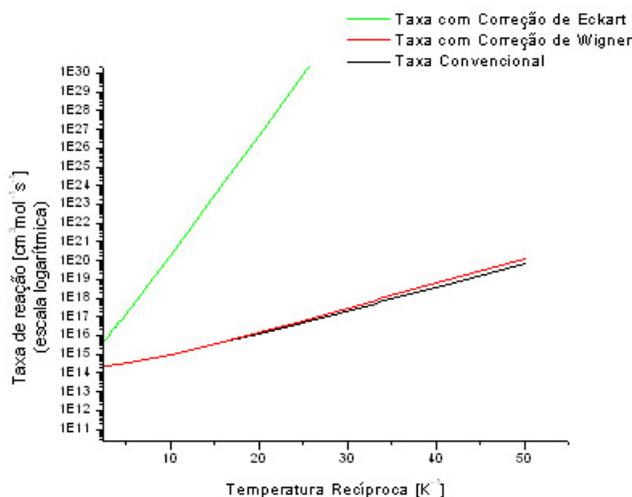


Figura 3.6: Taxas de reação convencional e com correções de Wigner e Eckart em função do recíproco da temperatura

Observe que ao contrário do gráfico de taxa referente à outra frente do trabalho, esse se constitui de uma reta com inclinação positiva. Primeiramente lembremos que esse caso constitui-se num mecanismo complexo de reações, ou seja,

temos a quantidade  $E_a$  negativa. A inclinação do gráfico pode ser prontamente entendida quando utilizada essa energia de ativação como parâmetro de ajuste da forma de Arrhenius. Teremos como resultado uma exponencial crescente, que por sua vez linearizada produz uma reta com coeficiente angular positivo.

Finalmente apresentamos os dados dos coeficientes dessa forma de Arrhenius. Nesse caso a tabela se constitui de uma linha para cada curva: a convencional, a corrigida por Wigner e a por Eckart.

	A	N	$E_a$
Convencional	0.52511E+12	0.64712E+00	-.60485E+04
Wigner	0.25408E+12	0.73017E+00	-.64328E+04
Eckart	0.34127E+12	0.69602E+00	-.30322E+05

Tabela 3.11: Coeficientes da forma de Arrhenius com e sem correções de tunelamento para o sistema  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$ .

O pequeno valor do ângulo de *skew* desse sistema em relação ao sistema anterior, juntamente com a grande variação dos dados corrigidos em relação aos convencionais para esse caso (sempre observados de maneira mais efetiva pelos coeficientes de Arrhenius) e a negação dessa situação para o caso anterior, mostram de fato a importância da consideração desse ângulo quando trabalhamos no cálculo de taxas de reação.

Os dados da taxa dessa frente do trabalho aqui publicados eram até então inéditos na literatura. A observação dos coeficientes da tabela acima, levado em consideração a equação 2.47 permitirá que futuras comparações sejam feitas com maior acurácia entre taxas de reação calculadas a posteriori para esse sistema.

## Capítulo 4

# Conclusões e Perspectivas

É uma simplificação interessante ainda que aparentemente não faça jus à amplitude do trabalho realizado e gama de ferramental, conceitos e teorias utilizados na obtenção dos resultados, dizer que a pesquisa aqui realizada se tratou de um teste de SEPs (definição intrinsecamente no campo da mecânica quântica) utilizando como ferramenta principal a mecânica estatística.

Contudo por vezes simplificações interessantes são úteis quando se deseja falar com concisão o que foi feito em um trabalho de tantas possibilidades. Ademais, simplificações interessantes só podem ser de fato interessantes caso estejam corretas em algum nível no sentido de produzirem resultados interessantes. Nesse sentido, chegamos à essa fase satisfeitos tanto com os resultados obtidos quanto com a verossimilhança do resumo acima citado.

Este trabalho foi especialmente interessante por ter usado de uma mesma abordagem para o estudo de dois problemas, ainda que de mesma natureza, definitivamente bem distintos<sup>1</sup>.

No primeiro deles, o sistema  $Na + HF \rightarrow NaF + H$ , pretendia-se avaliar a qualidade de uma SEP recém publicada e baseada em um algoritmo genético (SEP

---

<sup>1</sup>Ressaltamos que os problemas tratados são distintos em essência: um pretende testar a superfície e outro obter novos resultados, mas ambos por meio da mesma metodologia

GAOT). Para isso usou-se como padrão de avaliação duas outras SEPs já conhecidas na literatura e com qualidade experimentalmente testadas e aprovadas. Todos os cálculos de energias, geometrias, frequências e taxa de reação realizados via a nova SEP aproximaram-se absolutamente bem da melhor das SEPs (conseqüentemente do experimental) de forma que pode-se afirmar que a nova SEP GAOT é tão boa ou melhor que as outras para ajuste desse sistema, ao menos em que se refira ao cálculo dessas quantidades analisadas.

No parágrafo anterior citamos a possibilidade do ajuste do GAOT ser até melhor que os outros dois observados. Isso pode ser amparado por um dos mais tradicionais usos da técnica do algoritmo genético que é de melhoras de soluções. Ou seja, dada uma solução que já é boa para um determinado problema em geral, o uso de algoritmos genéticos para melhorar a solução é em geral muito eficiente em termos de convergência (se a primeira geração já é boa, as seguintes que serão melhores logo atingirão um critério de parada pré-definido).

O discutido acima pode ser usado para pensar numa nova implementação do GAOT utilizando o conceito de espaço de busca dinâmico, o que provavelmente poderia ser usado para obter SEPs ainda melhores mesmo para sistemas mais complicados, partindo por exemplo de resultados preliminares. Outra possibilidade é tentar mudar a codificação, aqui usada em binário para real que muitas vezes apresentam resultados superiores segundo a literatura[14]. São essas algumas possíveis perspectivas futuras para essa parte do trabalho.

A segunda frente do trabalho, consistindo do sistema  $H^+ + LiH \rightarrow H_2^+ + Li$  em seu primeiro estado excitado, mostrou como uma reação de mecanismo complexo pode ser tratada de maneira absolutamente semelhante à anterior.

Além disso essa característica de excitação não fundamental da SEP mostrou a força da TST onde em sua implementação, exatamente porque em momento algum se fez uso do fato dessa excitação partindo naturalmente da SEP ajustada. A simplicidade da TST exigiu apenas que se observasse um complexo ativado bem definido nessa reação, o que de fato é o caso do primeiro estado excitado dessa reação

mas não do fundamental.

A partir da forma analítica do potencial estudado, puderam ser calculadas as quantidades necessárias para o cálculo da taxa de reação; quantidade até então desconhecida para esta SEP.

Para esse sistema pode-se a partir de agora utilizar outras técnicas como o Cálculo de Trajetórias para avaliar as propriedades dinâmicas da reação.

Por terem sido atingidos os seus objetivos propostos como citado acima e por ter se tratado de um trabalho bem completo dentro do que se pretendia conclui-se ter sido esse um trabalho bem interessante e com amplas possibilidades de expansão em relação a perspectivas futuras. Muito ainda poderia se dizer dessas possibilidades e do quão fortes e diversos foram os resultados aqui obtidos, mas em algum momento deve-se dar por encerrado o trabalho e o fazemos nesse ponto.

## Referências Bibliográficas

- [1] Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen der Physik*, vol. 84, pp. 457-484 (1927)
- [2] Roncaratti, Luiz Fernando *Um Algoritmo Genético para o Ajuste de Superfícies de Energia Potencial de Sistemas Moleculares* Dissertação de Mestrado UnB (2006)
- [3] da Cunha, W; Roncaratti, L.; Gargano, R.; Magela, G. *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 106, pp. 2650-2657 (2006)
- [4] Martinazzo, R; Tantardini, G; Bodo, E.; Gianturco, F *Journal of Chemical Physics*, vol. 119, pp. 11241-11248 (2006)
- [5] Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry* 1996 Dover
- [6] Laganà, A.; Alvariño, J.; Hernandez, M.; Palmieri, P.; García, E.; Martinez, T. *Journal of Chemical Physics*, vol. 106, pp. 10222 (1997)
- [7] Truhlar, G.; Kupperman, A. *Journal of American Chemical Society* vol. 93 pp.1840 (1971)
- [8] R. Gargano, S. Crocchianti, A. Laganà and G. A. Parker, *J. Chem. Phys.*, 108, 6266 (1998).
- [9] F. E. Bartoszek, B. A. Blackwell, J. C. Polanyi and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 3400.

- 
- [10] R. Düren, U. Lackschweitz, S. Milosovic and H. J. Waldapfel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85
- [11] A. Laganà, S. Crocchianti, O. Ochoa de Aspuru, R. Gargano, and G.A. Parker, *Lect. Notes Comput. Science.* **1041**, 361 (1996).
- [12] R. Gargano, *Journal of molecular Structure(Theochem)* 539 215-222 (2001).
- [13] Alessandra F.A. Vilela, Kleber C. Mundim e R. Gargano, *Chemical Physics Letters* 359 420-427 (2002).
- [14] VARGAS, Elis Tápia ; SOUZA, Silvio Aparecido de ; OLESKOVICZ, M. ; COURY, Denis Vinicius . Aplicação de algoritmos genéticos em relés digitais de frequência. In: Sixth Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission, 2005, Mar Del Plata. Sixth Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission, 2005.
- [15] Vilela, A. F. A. *Dinâmica e Cinética de Sistemas Moleculares Reativos Via Teoria das Estruturas de transição e Superfície de Energia Potencial* Tese de Doutorado UnB 2005
- [16] A. J. C. Varandas and J. N. Murrelll, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 62, 92 (1977).
- [17] S. Carter, I. M. Mills and J. N. Murrell, *Mol. Phys.*,39, 203 (1980)
- [18] Arthur A. Frost; Ralph G. Pearson *Kinetics and mechanism: a study of homogeneous chemical reactions* 1961 Wiley
- [19] Wigner, E. *Journal of Chemical Physics*, vol. 5, pp. 720 (1937)
- [20] Duncan, W.; Bell, R., Truong, T. *Journal of Computational Chemistry*, vol.19 pp. 1039-10052 (1998)
- [21] Eckart, E. *Physical Review* vol. 35; pp. 1303 (1930)

- [22] Salviano, Lucas Resende *Geração de representações da variável discreta otimizada para a solução de problemas unidimensionais* Dissertação de Mestrado UnB 2004
- [23] F. London, Z. Elektrochem, vol. 35, pp. 552 (1929)
- [24] Barreto, P.R.P; Vilela, A.F.A; Gargano, R. J Mol Structure (Theochem) vol.167, pp. 639 (2003)
- [25] A. Laganà, M. Dini, E. Garcia, J.M. Alvariño, M. Paniagua J. Phys Chem vol. 95, pp. 8379 (1991)
- [26] Jacobi, C.J.G, C.R.ACAD.SCI vol.15 pp.236 (1842)
- [27] D.G. Truhlar, A.D. Isaacson, B.C. Garrett Generalized Transition State Theory, vol.4 de Theory of Chemical Reaction Dynamics

Apêndice - Artigo Publicado