

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**USO DO CÁLCULO DE TRAJETÓRIAS NA
VALIDAÇÃO DE NOVOS MÉTODOS DE
AJUSTE DE SUPERFÍCIES DE ENERGIA
POTENCIAL**

ADONIEL WELDER SARAIVA ANTUNES

Brasília, 01 de agosto de 2007

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**USO DO CÁLCULO DE TRAJETÓRIAS NA
VALIDAÇÃO DE NOVOS MÉTODOS DE
AJUSTE DE SUPERFÍCIES DE ENERGIA
POTENCIAL**

ADONIEL WELDER SARAIVA ANTUNES

ORIENTADOR:

RICARDO GARGANO

Brasília, 01 de agosto de 2007

“Não tenho certeza de nada, mas a
visão das estrelas me faz sonhar.”

Van Gogh

Agradecimentos

A meus pais, Adones e Anunciação, pela dedicação e apoio oferecidos no decorrer da minha vida.

A meu amigo e orientador, Ricardo Gargano, pela paciência, compreensão e apoio, sem os quais a realização desse trabalho seria inviável. Por ter me ensinado, além de Física, lições de humildade, coragem, honestidade e economia.

Aos amigos Wiliam Cunha e Pedro Neto, pela amizade e pelo apoio na realização desse trabalho.

Aos amigos Ednardo Spaniol, Marcus Veiga, Maíra Abade, Alexander Bernal, Sérgio Ulhoa, Brunno, Gilberto, Marco e Gustavo Galvão pela amizade e companheirismo desde os tempos de graduação.

Aos amigos Guilherme, Jonathan, Daniela, Aaron, Camila, Fábio Nakagomi, Fábio Moura, Geraldo Magela, Leonardo Gollo, Alessandra e Helder, pelos diversos momentos de descontração.

A meus amigos Danielson e Hozana, pela companhia de vários anos.

E por último e mais importante, Àquele que me permite a existência.

Resumo

Recentemente o *Genetic Algorithm Optimization Technique* (GAOT) foi utilizado para construir uma nova Superfície de Energia Potencial (SEP) para a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ (SEP GAOT). As propriedades dinâmicas dessa nova SEP foram determinadas com o uso do Método Quase-Clássico de Trajetórias. Para verificar a qualidade dessa SEP, foi realizado um estudo comparativo com as propriedades dinâmicas obtidas a partir de duas SEPs consideradas benchmarks da literatura. Dessa comparação é possível verificar um bom acordo entre as SEPs analisadas.

Abstract

Recently the Genetic Algorithm Optimization Technique (GAOT) was used to build a new Potential Energy Surface (PES) to the $Na+HF \rightarrow NaF+H$ reaction (GAOT PES). Dynamical properties of this new PES were determined using the Quasi Classical Trajectories Method. These results were compared with the dynamic properties obtained to two others PES considered benchmark of literature. From these comparison it was possible to verify a good agreement among these PES.

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia Teórica	4
2.1	Descrição do Sistema Colisional	4
2.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer	6
3	Superfície de Energia Potencial	9
3.1	A Expansão de Muitos Corpos	11
3.2	Forma Analítica Utilizada no Trabalho	12
3.3	Análise Topológica de uma SEP	13
3.4	Superfícies Estudadas	17
4	Cálculo Quase-Clássico de Trajetórias	20
4.1	O Método Quase-Clássico	22
4.2	Seções de Choque e Distribuições	32
5	Resultados	37
5.1	Estado Vibracional $v = 0$	41
5.2	Estado Vibracional $v = 1$	43
5.3	Estado Vibracional $v = 2$	51
6	Conclusões e Perspectivas	61

Lista de Tabelas

3.1	Tabela comparativa das SEPs BO5, GAOT e GSA com energias dos reagentes, produtos, barreiras e poços, para várias configurações nucleares, em <i>kcal/mol</i>	19
5.1	Constantes espectroscópicas para os diátomos <i>HF</i> , <i>NaF</i> e <i>NaH</i> . . .	38
5.2	Seções de choque calculadas para as três SEPs com a molécula reagente no estado ro-vibracional ($v = 1, j = 20$).	45
5.3	Seções de choque calculadas com a molécula reagente nos estados ro-vibracionais ($v = 2, j = 0$), ($v = 2, j = 5$) e ($v = 2, j = 10$), e energia translacional de colisão $E_1 = 0, 21kcal/mol$	53
5.4	Seções de choque calculadas com a molécula reagente nos estados ro-vibracionais ($v = 2, j = 0$), ($v = 2, j = 5$) e ($v = 2, j = 10$), e energia translacional de colisão $E_2 = 7, 21kcal/mol$	53
5.5	Seções de choque calculadas com a molécula reagente nos estados ro-vibracionais ($v = 2, j = 0$), ($v = 2, j = 5$) e ($v = 2, j = 10$), e energia translacional de colisão $E_3 = 14, 21kcal/mol$	54
5.6	Seções de choque calculadas com a molécula reagente nos estados ro-vibracionais ($v = 2, j = 0$), ($v = 2, j = 5$) e ($v = 2, j = 10$), e energia translacional de colisão $E_4 = 21, 21kcal/mol$	54

5.7	Seções de choque calculadas com a molécula reagente nos estados ro- vibracionais ($v = 2, j = 0$), ($v = 2, j = 5$) e ($v = 2, j = 10$), e energia translacional de colisão $E_5 = 28,21 \text{ kcal/mol}$	55
-----	--	----

Lista de Figuras

2.1	Representação do processo colisional $A + BC$ com a formação dos produtos $AB + C$ e $AC + B$	5
2.2	Sistema de coordenadas para os núcleos A e B e para os elétrons i e j de uma molécula poliatômica qualquer.	6
3.1	Representação em três dimensões da SEP para a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ com o ângulo de configuração $\Phi = 77,2^\circ$. As distâncias internucleares r_{NaF} e r_{HF} são explicitadas.	14
3.2	Representação da SEP para a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ por meio de curvas isoenergéticas. O ângulo entre as distâncias internucleares r_{NaF} e r_{HF} utilizado é de $\Phi = 77,2^\circ$. Os níveis energéticos estão separados de $6,5kcal/mol$	15
3.3	Caminho de Mínima Energia para a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ obtido a partir de cortes das curvas isoenergéticas mostradas na figura 3.2.	16
3.4	Caminho de Mínima Energia para a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ em função do ângulo de configuração Φ e da coordenada de reação α	17
4.1	Representação das coordenadas de Jacobi para o arranjo $A+BC$	23
4.2	Parâmetros que caracterizam a geometria inicial do processo colisional $A + BC$	27

4.3	Ângulo de espalhamento χ do produto AB em relação ao centro de massa em uma reação do tipo $A + BC \rightarrow AB + C$	36
5.1	Representação das energias vibracionais dos diátomos HF , NaF e NaH	39
5.2	Seção de choque da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ em função da energia translacional de colisão dos reagentes. A molécula HF é considerada no estado vibracional $v = 0$ e níveis rotacionais $j = 10$ e $j = 20$	42
5.3	Seção de choque da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ em função da energia translacional de colisão dos reagentes. A molécula HF é considerada no estado vibracional $v = 1$ e níveis rotacionais $j = 5$, $j = 10$ e $j = 20$	44
5.4	Distribuição vibracional do produto NaF para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado ro-vibracional ($v = 1, j = 20$).	46
5.5	Distribuição rotacional do produto NaF para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado ro-vibracional ($v = 1, j = 20$).	48
5.6	Distribuição translacional do produto $NaF + H$ para diferentes energias de colisão dos reagentes. A molécula reagente HF é considerada no estado ro-vibracional ($v = 1, j = 20$).	49
5.7	Distribuição angular do produto da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado ro-vibracional ($v = 1, j = 20$).	50

5.8	Seção de choque da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ em função da energia translacional de colisão dos reagentes. A molécula HF é considerada no estado vibracional $v = 2$ e níveis rotacionais $j = 0$, $j = 5$ e $j = 10$	52
5.9	Distribuição vibracional do produto NaF para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado vibracional $v = 2$ e níveis rotacionais $j = 0$, $j = 5$ e $j = 10$).	56
5.10	Distribuição rotacional do produto NaF para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado vibracional $v = 2$ e níveis rotacionais $j = 0$, $j = 5$ e $j = 10$).	57
5.11	Distribuição translacional do produto $NaF + H$ para diferentes energias de colisão dos reagentes. A molécula reagente HF é considerada no estado vibracional $v = 2$ e níveis rotacionais $j = 0$, $j = 5$ e $j = 10$).	58
5.12	Distribuição angular do produto da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado vibracional $v = 2$ e níveis rotacionais $j = 0$, $j = 5$ e $j = 10$).	59

Capítulo 1

Introdução

A caracterização de um processo químico elementar requer informações a respeito da Superfície de Energia Potencial (SEP) e da dinâmica nuclear. O primeiro estudo teórico no campo da dinâmica de reações químicas se deu em 1928, quando a aplicação das leis da mecânica quântica ao problema reativo permitiu uma descrição detalhada do rearranjo de átomos e moléculas[1]. A partir daí, a idéia fundamental em dinâmica de reações é que o processo colisional reativo pode ser tratado com a aceção de que o movimento dos átomos e moléculas se dá em sua SEP. No que concerne aos aspectos dinâmicos, a mecânica clássica se constitui, pela sua simplicidade, num bom ponto de partida para uma compreensão mais simples das reações. Já em 1936, foram realizados por Hirschfelder, Eyring e Topley os primeiros cálculos quase-clássicos de trajetórias para a reação $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ onde foi utilizada a SEP calculada por London [2].

Nas últimas décadas, com o progresso dos métodos teóricos e da capacidade computacional, foram obtidas com cálculos de dinâmica quântica em três dimensões e quase-clássicos as seções de choque diferencial de estado a estado para as reações $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, $F + H_2 \rightarrow HF + H$ e $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ [3]. Os conhecimentos adquiridos com a análise dessas reações têm sido utilizados como modelos para investigações teóricas e experimentais no sentido de estabelecer regras gerais para o

estudo da dinâmica de reações mais complexas. A direção natural é estender esses conhecimentos a reações tetratômicas, átomo + triátomo e diátomo + diátomo. O Cálculo Quase-Clássico de Trajetórias - QCT (do inglês “Quasi-Classical Trajectories”) - tem sido implementado com sucesso no estudo desses sistemas de quatro átomos [4].

Os avanços computacionais recentes têm permitido o estudo de sistemas com átomos mais pesados e com geometria de transição não co-linear. Foi realizado, nos últimos anos, um estudo quântico e quase-clássico para o sistema $Na + HF$ com momento angular total igual a zero [5]. A reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ apresenta, de fato, uma grande massa reduzida, estrutura de transição não co-linear e, além disso, é fortemente endoérgica. Essa reação tem sido explorada experimentalmente por diferentes técnicas [6]. Tanto nos resultados experimentais como nos teóricos verificou-se que esse sistema não apresenta reatividade quando a molécula HF se encontra no estado quântico vibracional fundamental.

Nesta dissertação de mestrado pretende-se utilizar o QCT como um instrumento de verificação da qualidade de novos métodos de ajuste de SEPs. O fato de a reação $Na + HF$ já ser bem conhecida na literatura, somado ao grande interesse e importância dessa reação, inspirou a recente construção de uma nova SEP para esse sistema usando a idéia de Algoritmo Genético (GAOT - *Genetic Algorithm Optimization Technique*) [7]. Do ponto de vista topográfico, esta nova SEP concorda com outras SEPs já bem conhecidas, BO5 (*Bond Order*) [8] e GSA (*Generalized Simulated Annealing*) [9]. No entanto, ainda não existe na literatura nenhum cálculo das propriedades dinâmicas via SEP GAOT. Dessa forma, será realizado um estudo comparativo das propriedades dinâmicas entre a SEP GAOT com as BO5 e GSA, com o objetivo de qualificar o algoritmo genético como mais uma ferramenta de ajuste de SEP de sistemas colisionais reativos.

O próximo capítulo traz a caracterização do sistema colisional, bem como a

metodologia a ser aplicada ao problema molecular. Nesse contexto serão discutidas a Aproximação de Born-Oppenheimer e a importância da SEP.

O capítulo três trata da SEP com maiores detalhes. Neste momento, será apresentada a forma analítica utilizada neste trabalho para descrever a SEP. O capítulo é finalizado com uma breve discussão a respeito da análise topológica de superfícies.

O quarto capítulo apresenta o QCT propriamente dito, com toda a metodologia aplicada no processo de obtenção das seções de choque reativas e das distribuições energéticas e angulares.

A apresentação e a análise dos resultados são realizadas no quinto capítulo. Já o capítulo seis encerra o trabalho com as conclusões.

Capítulo 2

Metodologia Teórica

Neste trabalho, o processo colisional $Na + HF$ será estudado por meio da Metodologia Quase-Clássica. Daqui pra frente, para a descrição desse processo, será utilizada também a representação geral $A + BC$. A energia cinética de colisão do átomo reagente A será denotada por tr e os possíveis estados quânticos ro-vibracionais da molécula reagente BC por (v, j) , em que v se refere ao estado vibracional e j ao estado rotacional. Os estados quânticos ro-vibracionais dos produtos AB e AC serão representados por (v', j') e (v'', j'') , respectivamente. As energias cinéticas de colisão dos átomos produtos C e B , serão indicadas, respectivamente, por tr' e tr'' . Esses processos colisionais estão retratados na figura 2.1.

Como esta dissertação trata de estudo comparativo entre três SEPs e da utilização da metodologia Quase-Clássica como uma alternativa para a análise da dinâmica nuclear da reação $Na + HF$, será apresentada em seguida uma explanação que visa situar o conceito de SEP e o uso do QCT no contexto do problema molecular.

2.1 Descrição do Sistema Colisional

A descrição quântica do processo colisional tem início na Equação de Schrö-

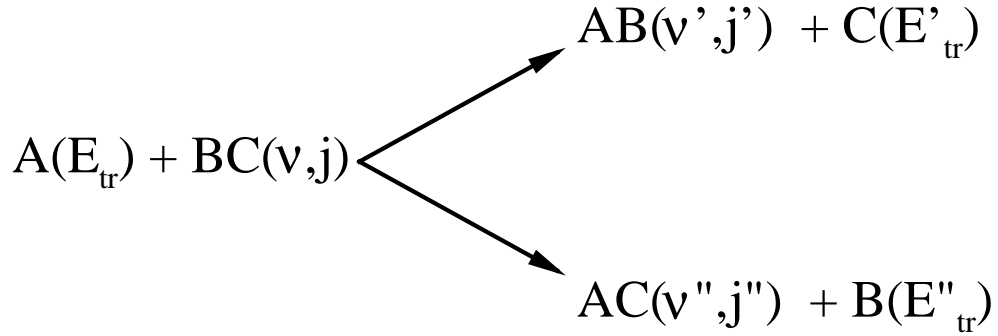


Figura 2.1: Representação do processo colisional $A + BC$ com a formação dos produtos $AB + C$ e $AC + B$.

dingir não-relativística independente do tempo

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

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema, $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ é a função de onda, $\{\mathbf{r}\}$ e $\{\mathbf{R}\}$ são os conjuntos de vetores posição de elétrons e núcleos, respectivamente, e E é a energia total do sistema. A figura 2.2 ilustra o sistema de coordenadas para dois núcleos e dois elétrons.

O operador Hamiltoniano para um sistema de M núcleos e N elétrons, em unidades atômicas, pode ser escrito da seguinte forma:

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

onde $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ é a distância entre os núcleos A e B , $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ é a distância entre o núcleo A e o elétron i , e $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a distância entre os elétrons i e j . Os dois primeiros termos na equação 2.2 representam as energias

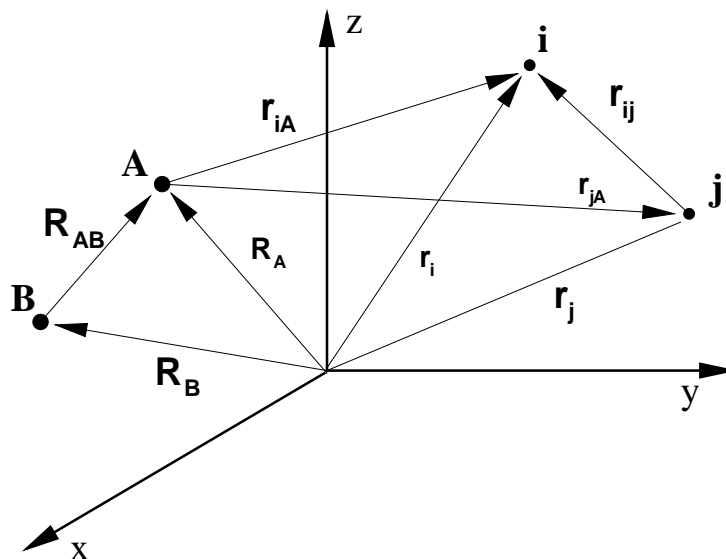


Figura 2.2: Sistema de coordenadas para os núcleos A e B e para os elétrons i e j de uma molécula poliatômica qualquer.

cinéticas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente. Os termos restantes dizem respeito às interações núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron. M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron.

Os inúmeros acoplamentos elétrons-núcleos existentes no sistema tornam inviável a resolução analítica da equação 2.1. Para contornar esse problema, é necessário fazer uso de aproximações.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

É sabido que os elétrons são muito menos massivos que os núcleos e, devido a isso, se movem muito mais rapidamente que estes na estrutura molecular. A idéia básica da Aproximação de Born Oppenheimer (ABO) consiste em considerar os

elétrons de uma molécula como em movimento sujeito a um campo médio produzido por núcleos fixos. Essa idéia permite a expansão da função de onda completa do sistema da forma

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

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

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

A equação de Schrödinger eletrônica pode escrita como

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

onde \hat{H}_e , o operador Hamiltoniano eletrônico ¹, é

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

A equação de Schrödinger eletrônica deve ser resolvida para cada conjunto de coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}\}$. Sua solução é a função de onda eletrônica, que descreve o movimento dos elétrons.

A equação nuclear assume a forma

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

¹Note que o termo de repulsão núcleo-núcleo, que é uma constante, foi inserido nesta expressão.

De fato, sabe-se que qualquer constante adicionada a um operador simplesmente se adiciona aos seus autovalores, permanecendo inalteradas as suas autofunções.

onde E é a energia total da molécula, que inclui as energias eletrônica, rotacional, vibracional e translacional. Por sua vez, \hat{H}_n , o operador Hamiltoniano nuclear é dado por

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

O primeiro termo da expressão 2.7 é a energia cinética dos núcleos e $\varepsilon(\{\mathbf{R}\})$ é a energia total eletrônica² em função das coordenadas nucleares. Essa função desempenha o papel de potencial para os núcleos, por isso, é comumente chamada de Superfície de Energia Potencial. Assim, os núcleos se movimentam sob influência de uma SEP determinada pela resolução da equação de Schrödinger eletrônica.

As soluções $\chi(\{\mathbf{R}\})$ descrevem a dinâmica nuclear, porém, a resolução da equação 2.6 é ainda muito complicada e não pode ser feita rotineiramente. Para contornar essa dificuldade, será utilizado nesta dissertação o Cálculo Quase-Clássico de Trajetórias para o estudo da dinâmica nuclear na reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$.

²Nesse termo já foi incluída a energia de repulsão núcleo-núcleo

Capítulo 3

Superfície de Energia Potencial

O conceito de SEP nasce diretamente da ABO, apresentada no capítulo anterior. A SEP é uma função que estabelece a energia potencial para cada conjunto de coordenadas nucleares. Sua determinação é de fundamental importância no estudo das propriedades dinâmicas de um processo colisional reativo, pois a SEP governa o movimento dos núcleos no decorrer desse processo.

A construção da SEP exata requer a resolução da equação de Schrödinger eletrônica 2.4 para todas as configurações nucleares ao longo da reação, o que na prática é inviável. Uma forma alternativa para calcular a SEP é resolver a equação 2.4 para um conjunto significativo de coordenadas nucleares - pontos *ab initio* - e, posteriormente, utilizar uma forma analítica para interpolar esses pontos. Ao final desse processo, ter-se-á uma função analítica da superfície que permite visualizar as características do potencial, descrevendo seus detalhes topológicos.

A resolução da equação de Schrödinger eletrônica no intuito de determinar as características fundamentais da SEP, apesar de possível, apresenta uma série de obstáculos. A dificuldade imediata é a enorme quantidade de pontos no espaço de configurações que os núcleos podem assumir desde o estado inicial de reagentes até a formação dos produtos. Outro inconveniente surge das diferenças físicas do sistema

nas diferentes disposições dos átomos. Isso requer o uso de bases que contemplem uma grande diversidade de funções de onda atômicas. Diante disso, informações do tipo espectroscópicas e termodinâmicas são comumente utilizadas na determinação de características da SEP [10]. Esses dados experimentais podem apontar para informações de zonas da SEP, permitindo, assim, inferir ou hipotizar a forma da SEP em tais zonas.

Calculados os pontos *ab initio* e de posse dos dados experimentais, procede-se à determinação de uma função analítica que represente da melhor maneira possível essas informações. Para ser aceitável, uma função analítica deve cumprir os seguintes requisitos:

1. caracterizar os canais assintóticos de reagentes e produtos com precisão;
2. contemplar as propriedades de simetria do sistema;
3. conectar suavemente as regiões assintóticas às de forte interação;
4. representar com exatidão o potencial nas regiões onde se dispõe de dados teóricos ou experimentais;
5. comportar-se de maneira fisicamente aceitável nas regiões em que não há dados disponíveis;
6. convergir à superfície verdadeira na medida em que se disponha de mais dados;
7. ter uma fórmula algébrica simples que minimiza a quantidade de parâmetros ajustáveis e mantenha a qualidade desejável da SEP;
8. indicar qual a zona mais significativa da superfície de modo a que sejam calculados novos dados.

A determinação de uma função analítica que represente os valores de energia potencial disponíveis não é, porém, uma tarefa fácil. A necessidade de descrever

características muito diferentes na SEP exige, em geral, funções consideravelmente complicadas mas com flexibilidade suficiente para descrever a energia potencial nos diversos pontos da superfície. A flexibilidade pode ser obtida através do uso de funções com um grande número de parâmetros ajustáveis. Porém, o elevado número desses parâmetros dificulta a otimização das funções.

Na tentativa de contornar essa dificuldade, alguns métodos de ajuste de potenciais foram desenvolvidos. A SEP BO5, estudada nesta dissertação, foi obtida com o uso do método da Expansão de Muitos Corpos - MBE (do inglês - “Many-Body Expansion”) [11] e uma forma analítica baseada em polinômios descritos em coordenadas Bond Order (BO) [12]. No caso das superfícies GSA e GAOT foram utilizados polinômios em coordenadas BO e um ajuste global da forma analítica.

3.1 A Expansão de Muitos Corpos

No método MBE, o potencial de um sistema é expresso pela soma dos potenciais dos subsistemas que o compõem. Para um sistema triatômico, o potencial pode ser escrito da seguinte forma:

$$V_{ABC} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(r_{AB}) + V_{ABC}^{(3)}(r_{AB}, r_{BC}, r_{AC}). \quad (3.1)$$

Nessa expressão o primeiro somatório se refere aos termos de um corpo, ou seja, atômicos. $V_A^{(1)}$ corresponde ao valor da energia do estado eletrônico resultante da retirada adiabática do átomo A do sistema. Dessa forma, se todos os átomos se dissociam em seu estado eletrônico fundamental, o primeiro somatório vale zero. O segundo somatório da expressão 3.1 corresponde aos termos de dois corpos. Os potenciais diatômicos, que dependem das distâncias entre os átomos considerados, são mais relevantes nos canais assintóticos da reação. O último termo na expressão 3.1 é o de três corpos e, por sua vez, depende das distâncias internucleares dos três átomos do sistema. Seu valor é determinado pela subtração entre os potenciais

diatômicos e os valores ab-initio da SEP total V_{ABC} [13]. A relevância desse termo é maior quando todos os átomos estão próximos uns dos outros.

3.2 Forma Analítica Utilizada no Trabalho

Há algumas formas analíticas capazes de descrever os termos de dois e três corpos discutidos na seção anterior. Neste trabalho, entretanto, foi utilizada a expansão polinomial em coordenadas BO para descrever ambos os termos. Como as SEPs aqui estudadas correspondem à ocorrência de uma reação no estado fundamental, os termos de um corpo podem ser desprezados.

Os polinômios em coordenadas BO são dados pela expressão

$$V_{ABC}(r_{AB}, r_{BC}, r_{AC}) = \sum_i \sum_j \sum_k a_{ijk} \eta_{AB}^i \eta_{BC}^j \eta_{AC}^k, \quad (3.2)$$

em que r_{AB} , r_{BC} e r_{AC} são as distâncias entre os átomos indicados pelo respectivo sub-índice. Os termos de dois corpos são contemplados quando se tem $i + j + k = i$, $i + j + k = j$ ou $i + j + k = k$. Para esses termos, o polinômio em coordenadas BO é de quarto grau ($i + j + k \leq 4$) e o limite superior do somatório na expressão 3.2 para o índice diferente de zero é 4. Para o termo de três corpos, o grau do polinômio é 6 ($i + j + k \leq 6$) e o limite superior dos somatórios na expressão 3.2 é 5. O coeficiente de índices $i + j + k = 0$ é uma constante que corresponde à energia de referência do sistema. As quantidades η_λ são definidas por

$$\eta_\lambda = e^{-\beta_\lambda(r_\lambda - r_{e\lambda})}, \quad (3.3)$$

em que λ pode assumir AB , BC ou AC , β é um parâmetro relacionado com o alcance do potencial diatômico e r_e refere-se à distância de equilíbrio entre os átomos em questão. Neste trabalho foram utilizados os valores [8]: $\beta_{HF} = 2,19406 \text{ \AA}^{-1}$, $\beta_{NaF} = 0,88260 \text{ \AA}^{-1}$, $\beta_{NaH} = 1,19798 \text{ \AA}^{-1}$, $r_{eHF} = 0,91681 \text{ \AA}$, $r_{eNaF} = 1,92595 \text{ \AA}$ e $r_{eNaH} = 1,88740 \text{ \AA}$.

3.3 Análise Topológica de uma SEP

A análise das propriedades topológicas da SEP proporciona uma série de informações que facilitam o estudo e viabilizam a realização de previsões acerca da reatividade de um sistema. Quando se utiliza o QCT, por exemplo, a análise da SEP permite estabelecer as distâncias iniciais e finais a partir das quais a interação entre o átomo e a molécula é desprezível.

A energia potencial de um sistema triatômico numa dada configuração nuclear depende das três coordenadas que descrevem as posições relativas dos núcleos. Assim, não é possível representar graficamente a SEP em sua integralidade como uma função de três variáveis. Alternativamente, o que se faz é fixar uma das coordenadas interatômicas de modo a que a SEP possa ser representada numa figura tridimensional. Nesse sentido, um dos sistemas de coordenadas mais usados é constituído de duas distâncias internucleares e o ângulo formado entre elas. No caso deste trabalho, uma SEP para a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ pode ser visualizada por meio da fixação do ângulo Φ formado entre as distâncias internucleares r_{NaF} e r_{HF} , que são explicitadas, como mostra a figura 3.1 para o ângulo Φ igual a $77,2^\circ$. O canal NaH será considerado energeticamente fechado neste trabalho, assim, a dimensão r_{NaH} , que não desperta tanto interesse quanto as outras duas distâncias interatômicas, foi ocultada.

Uma representação em duas dimensões da SEP pode ser obtida através da omissão do eixo de energia. Esta passa a ser representada por meio de curvas isoenergéticas. Neste caso, a análise energética se dá pela proximidade das curvas de nível ou pela descrição, em cada curva, do valor de energia correspondente. A figura 3.2 mostra o mapa de curvas isoenergéticas para o sistema $Na + HF$ obtida a partir de cortes de nível da figura 3.1, onde $\Phi = 77,2^\circ$.

No intuito de se realizar um estudo mais objetivo acerca das características reacionais de um sistema, faz-se necessária a análise da SEP sob a ótica do caminho

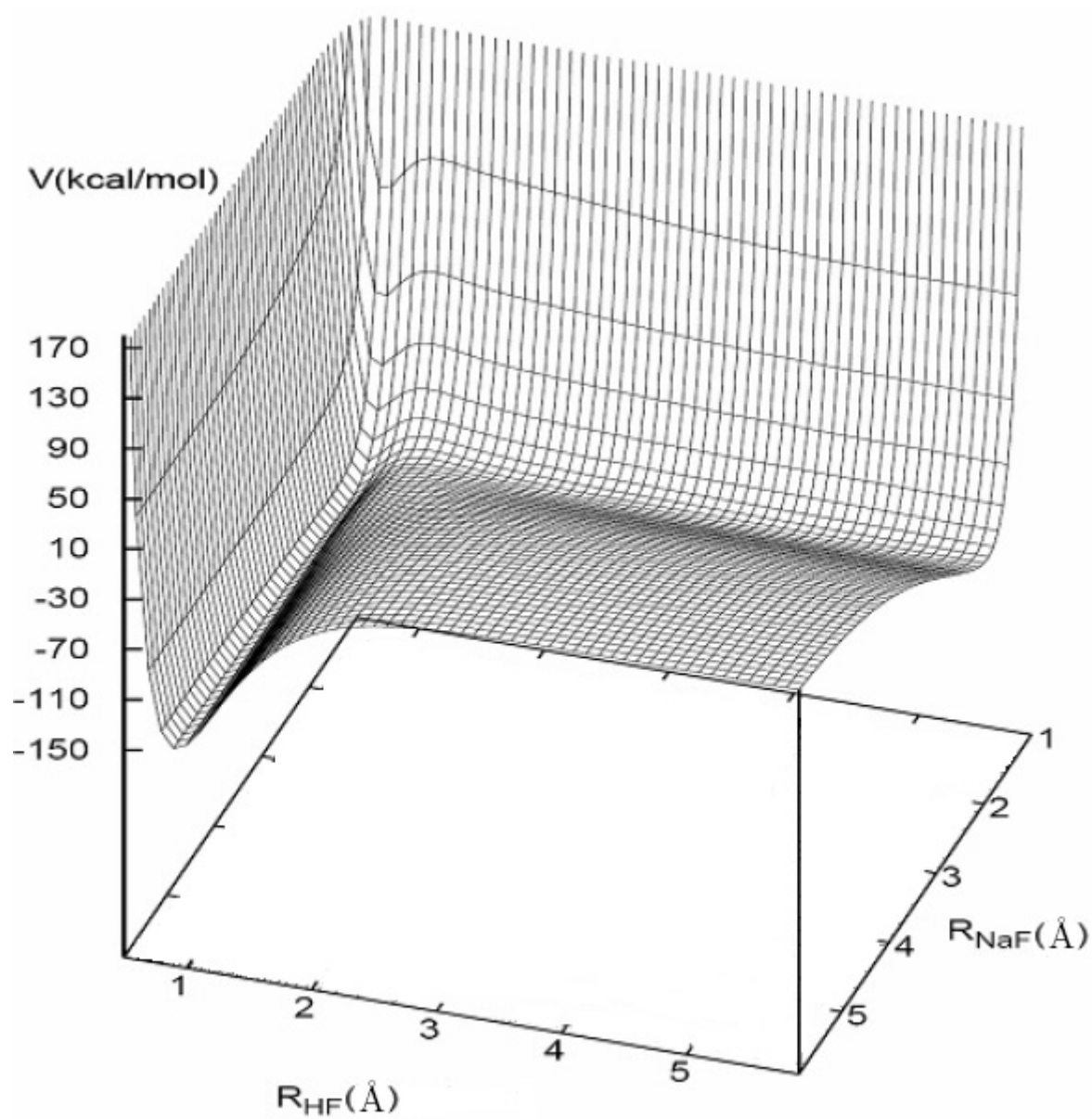


Figura 3.1: Representação em três dimensões da SEP para a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ com o ângulo de configuração $\Phi = 77,2^\circ$. As distâncias internucleares r_{NaF} e r_{HF} são explicitadas.

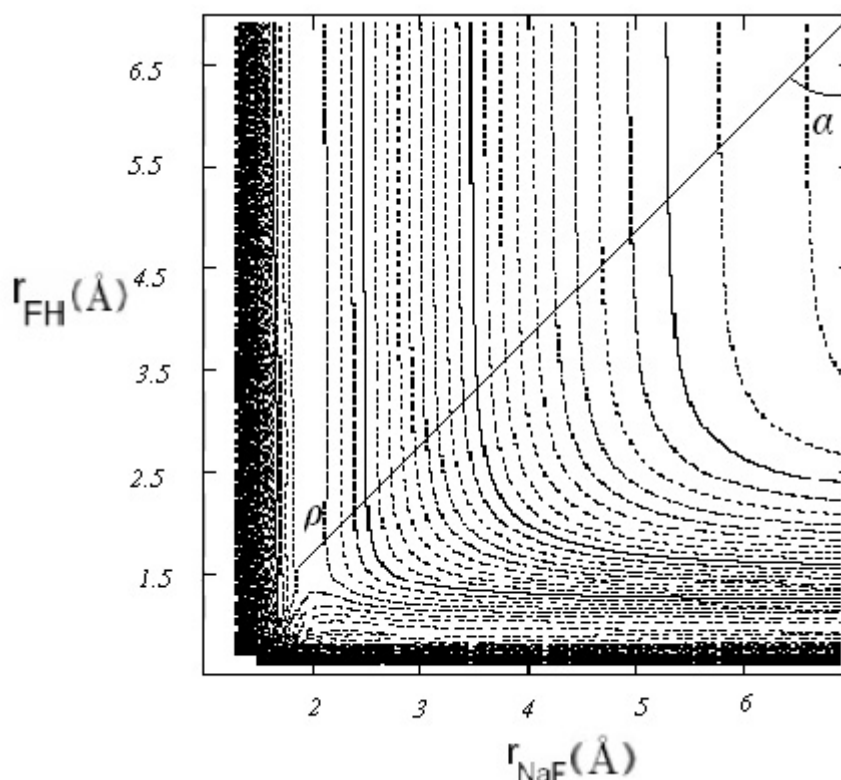


Figura 3.2: Representação da SEP para a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ por meio de curvas isoenergéticas. O ângulo entre as distâncias internucleares r_{NaF} e r_{HF} utilizado é de $\Phi = 77,2^\circ$. Os níveis energéticos estão separados de $6,5 \text{ kcal/mol}$.

de mínima energia, desde a configuração dos reagentes até a formação dos produtos. Nesta abordagem, utiliza-se comumente o método da coordenada de reação. Essa coordenada é definida a partir da seleção de um centro de giro num ponto estratégico do mapa de curvas isoenergéticas, situado na zona do espaço de configurações que corresponde à dissociação completa do sistema. Desse centro nasce uma reta ρ que forma com a vertical um ângulo α . A figura 3.2 ilustra esses dois elementos geométricos. Para cada valor desse ângulo, a reta ρ corta as curvas isoenergéticas e seleciona a de menor energia. O ângulo α varre a SEP desde a região dos reagentes

até a dos produtos, ou seja, α varia de 0 a 90 graus. Por isso, o ângulo α é chamado de coordenada de reação.

O gráfico da energia mínima selecionada pela reta ρ em função da coordenada de reação descreve o Caminho de Mínima Energia - MEP (do inglês “Minimum Energy Path”) para a SEP em questão. A figura 3.3 ilustra a MEP obtida a partir do mapa de curvas isoenergéticas, figura 3.2.

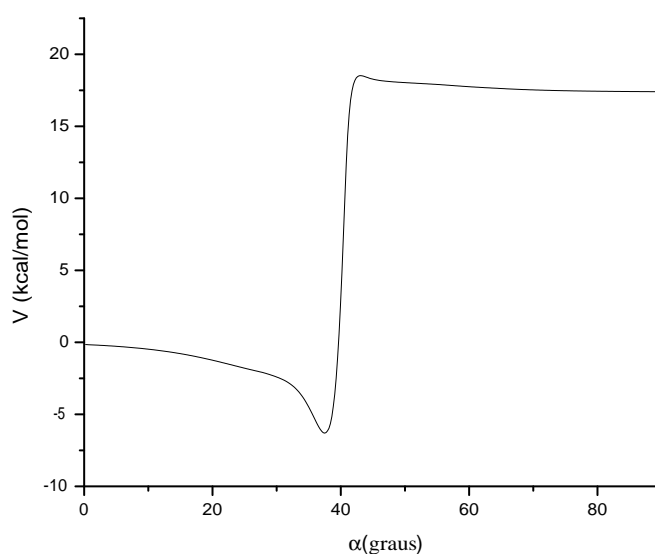


Figura 3.3: Caminho de Mínima Energia para a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ obtido a partir de cortes das curvas isoenergéticas mostradas na figura 3.2.

É possível ainda montar um gráfico que representa a MEP em função de Φ , o ângulo formado por duas das distâncias internucleares do sistema em estudo. Esse gráfico, que é mostrado na figura 3.4, denuncia a configuração angular do sistema para a qual a barreira de energia potencial a ser transposta é menor, qual seja $\Phi = 77,2^\circ$.

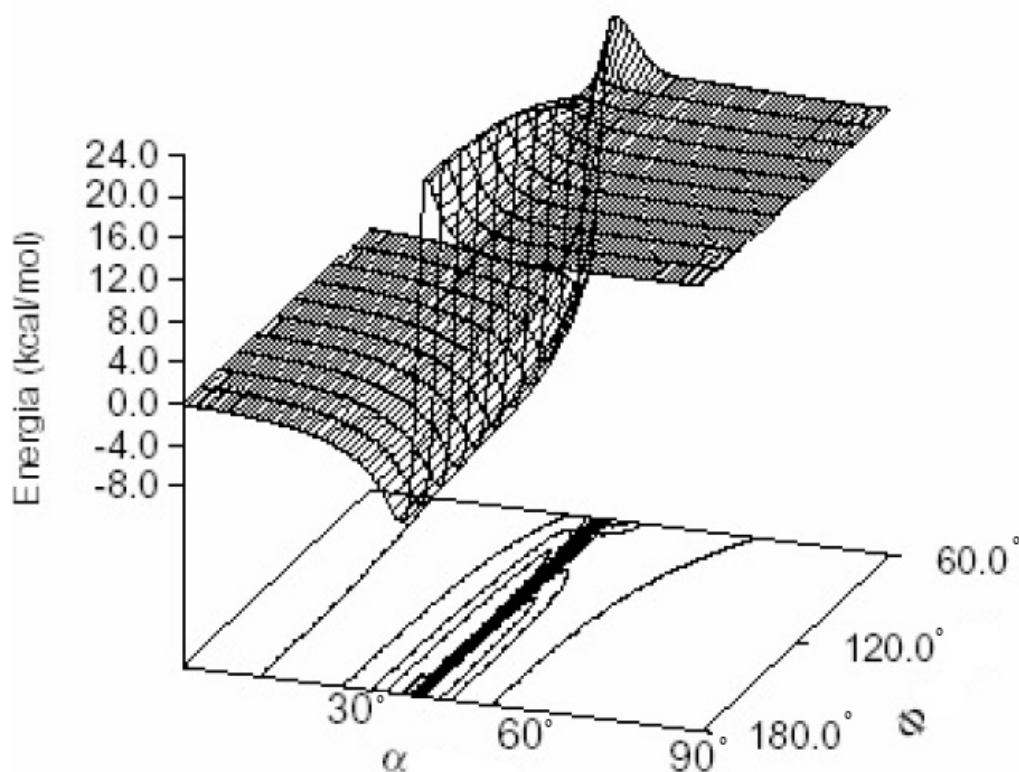


Figura 3.4: Caminho de Mínima Energia para a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ em função do ângulo de configuração Φ e da coordenada de reação α .

3.4 Superfícies Estudadas

Como já mencionado na introdução, nesta dissertação três SEPs distintas para o sistema $Na + HF \rightarrow NaF + H$ são estudadas: BO5, GSA e GAOT.

A SEP BO5 foi obtida por Laganà e colaboradores a partir do método MBE e da forma analítica descrita pela equação 3.2.

A SEP GSA foi construída pela utilização de um método estocástico baseado em uma analogia com a termodinâmica. A idéia é estabelecer uma correlação entre a função de otimização e uma função custo, onde os parâmetros são randomicamente obtidos através de um resfriamento. O equilíbrio termodinâmico e o mínimo da

função de otimização estão em analogia direta segundo Vilela e colaboradores.

A SEP GAOT é um método de otimização inspirado nas idéias da evolução natural de Darwin. Aqui a população inicial se constitui em conjuntos de coeficientes do ajuste. O cruzamento dos indivíduos de uma população dá origem a uma nova geração que é evolutivamente mais apta que a anterior. Ou seja, as energias calculadas a partir da forma funcional assim ajustada se aproximam mais do valor *ab-initio* do que a geração anterior [7].

As três SEPs citadas foram ajustadas considerando as mesmas energias eletrônicas *ab-initio* utilizadas por Laganà e colaboradores. A tabela 3.1 apresenta um estudo topológico realizado para as três SEPs analisadas. Pode-se verificar que a energia eletrônica da SEP GAOT nas regiões do reagente, poço, barreira e produto estão em um bom acordo seja tanto com a SEP GSA quanto com a BO5. No entanto, nota-se que a SEP GAOT concorda mais com o *benchmark* da literatura, ou seja, a SEP BO5. Este fato mostra que, do ponto de vista topológico, a SEP GAOT possui a mesma qualidade das SEPs BO5 e GSA. Para completar o estudo que qualifica a nova SEP GAOT como mais uma SEP que descreve acuradamente a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ é necessário determinar as propriedades dinâmicas dessa nova SEP e, em seguida, compará-las com os resultados obtidos a partir das SEPs BO5 e GSA.

Φ	MEP	Reagente	Produto	Barreira	Poço
30 ^o	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 ^o	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 ^o	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 ^o	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 ^o	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 ^o	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 ^o	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: Tabela comparativa das SEPs BO5, GAOT e GSA com energias dos reagentes, produtos, barreiras e poços, para várias configurações nucleares, em *kcal/mol*.

Capítulo 4

Cálculo Quase-Clássico de Trajetórias

O processo colisional atômico-molecular é essencialmente de natureza quântica. Porém, a resolução da Equação de Schrödinger da parte nuclear para sistemas reativos fortemente endoérgicos ou exoérgicos é ainda inviável devido ao grande número de acoplamentos dos estados ro-vibracionais existentes. Para contornar esse problema, pode-se assumir que os núcleos pertencentes ao sistema colisional movimentam-se de acordo com as leis da mecânica clássica, sob influência de um campo de força determinado pela SEP. O método QCT pode ser usado ainda como um primeiro teste para SEPs de sistemas cujo o estudo via resolução da equação de Schrödinger nuclear é viável. Por ser bem mais rápido que essa abordagem, o QCT possibilita uma análise prévia da qualidade da SEP.

No método QCT, a evolução da reação química do estado inicial - reagentes - ao estado final - produtos - pode ser determinada simplesmente pela resolução das equações da Mecânica Clássica para o movimento dos núcleos que fazem parte do sistema. Essa resolução é efetuada por meio da integração das equações de movimento, ao longo do tempo, partindo das coordenadas e momentos dos átomos reagentes resultando nas coordenadas e momentos desses átomos na configuração dos produtos. Esse método viabiliza a determinação das posições e velocidades dos núcleos a cada

instante do processo colisional reativo. Assim, é possível visualizar o percurso dos núcleos ao longo do tempo, ou seja, suas trajetórias. Daí o uso do nome Cálculo Quase-Clássico de Trajetórias para esse método, ou simplesmente, Cálculo de Trajetórias ou Método Quase-Clássico. O termo Quase-Clássico é bastante conveniente, pois é usado para indicar que antes da colisão o diátomo é considerado em um dado estado ro-vibracional; quando o processo colisional se inicia, a reação é tratada pela Mecânica Clássica, através da integração das equações de movimento; atingida a configuração final, o sistema é novamente tratado quanticamente, com o diátomo produto em um determinado estado ro-vibracional.

Com relação à sua aplicabilidade, o QCT produz resultados tanto mais precisos quanto maiores as massas dos núcleos envolvidos na reação e as energias em cada grau de liberdade do sistema. Ou seja, quando há uma diminuição do comprimento de onda de De Broglie como consequência do aumento do momento linear. Assim, o QCT é aplicável a sistemas em que os efeitos quânticos, tais como o tunelamento e a interferência não exercem um papel relevante. É importante mencionar ainda que o método QCT não é eficiente quando a energia total dos reagentes é comparável com a barreira de energia potencial que separa os reagentes dos produtos.

O programa computacional utilizado neste trabalho foi o elaborado por Bunker [14] com modificações e melhorias posteriores. Nesse programa, a metodologia associada ao cálculo de trajetórias aplica-se ao caso de reações do tipo $A+BC$ em três dimensões. O programa calcula as propriedades dinâmicas de uma reação triatômica: seção de choque reativa em função da energia de colisão, distribuição das energias vibracional, rotacional e cinética do produto e distribuição angular do produto.

4.1 O Método Quase-Clássico

No método QCT, é de fundamental importância o conhecimento das equações de movimento do sistema em estudo. Neste sentido, a formulação Hamiltoniana simplifica o processo de obtenção dessas equações. O Hamiltoniano de um sistema reativo do tipo $A + BC$, em coordenadas cartesianas, pode ser escrito como:

$$H(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\}) = T(\mathbf{p}_A, \mathbf{p}_B, \mathbf{p}_C) + V(|\mathbf{q}_A - \mathbf{q}_B|, |\mathbf{q}_B - \mathbf{q}_C|, |\mathbf{q}_C - \mathbf{q}_A|), \quad (4.1)$$

sendo T a energia cinética e V a energia potencial (SEP). Assim, pode-se reescrever a equação 4.1 da seguinte forma:

$$H(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{p}_A^2}{m_A} + \frac{\mathbf{p}_B^2}{m_B} + \frac{\mathbf{p}_C^2}{m_C} \right) + V(|\mathbf{q}_A - \mathbf{q}_B|, |\mathbf{q}_B - \mathbf{q}_C|, |\mathbf{q}_C - \mathbf{q}_A|), \quad (4.2)$$

onde \mathbf{q}_i é o vetor posição da partícula i em coordenadas cartesianas e \mathbf{p}_i é o seu momento conjugado. Da expressão acima, pode-se notar que a energia potencial do sistema depende apenas das distâncias internucleares.

As equações clássicas de movimento dos núcleos assumem a forma:

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (4.3)$$

$$\dot{p}_i = \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (4.4)$$

A forma das equações de Hamilton permanecem inalteradas quando se passa do sistema de coordenadas cartesianas para um novo sistema mais apropriado ao problema em questão. A expressão do Hamiltoniano 4.2 pode ser simplificada se for observado que, na ausência de forças externas, o movimento do centro de massa pode ser omitido, já que sua contribuição para a energia do sistema é uma constante. Assim, é muito mais cômodo definir um sistema de coordenadas no centro de massa de $A + BC$. Esse novo sistema, chamado de Coordenadas de Jacobi [15], se define

como:

$$\begin{aligned}
 Q_i &= q_{i+6} - q_{i+3} & (4.5) \\
 Q_{i+3} &= q_i - \frac{m_B q_{i+3} + m_C q_{i+6}}{m_B + m_C} \\
 Q_{i+6} &= \frac{m_A q_i + m_B q_{i+3} + m_C q_{i+6}}{m_A + m_B + m_C},
 \end{aligned}$$

onde i pode assumir 1,2 e 3. Aqui q_{1+j} , q_{2+j} e q_{3+j} são as coordenadas cartesianas do sistema. Quando $j = 0$, $j = 3$ e $j = 6$ tem-se as coordenadas dos átomos $A(q_1, q_2, q_3)$, $B(q_4, q_5, q_6)$ e $C(q_7, q_8, q_9)$, respectivamente. No novo sistema de coordenadas, Q_1 , Q_2 e Q_3 são as coordenadas do átomo C em relação ao átomo B , Q_4 , Q_5 e Q_6 são as coordenadas do átomo A em relação ao centro de massa de BC e Q_7 , Q_8 e Q_9 são as coordenadas do centro de massa do sistema como um todo. Essas novas coordenadas estão ilustradas na figura 4.1.

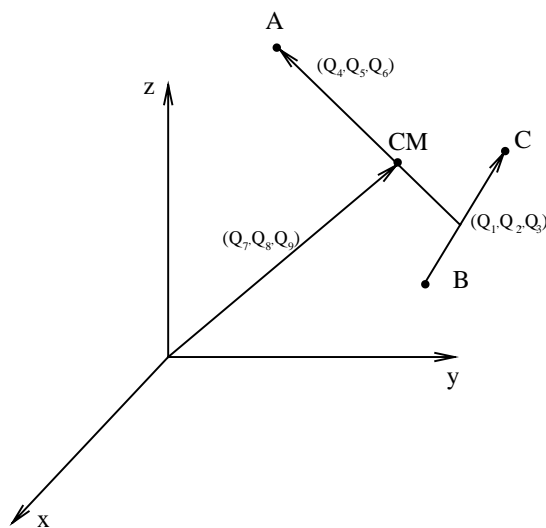


Figura 4.1: Representação das coordenadas de Jacobi para o arranjo A+BC.

A utilização das Coordenadas de Jacobi permite expressar o Hamiltoniano do sistema como segue abaixo:

$$H(\{\mathbf{Q}\}, \{\mathbf{P}\}) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{P_i^2}{2\mu_{BC}} + \frac{P_{i+3}^2}{2\mu_{A,BC}} + \frac{P_{i+6}^2}{2M} \right) + V(r_{AB}(\{\mathbf{Q}\}), r_{BC}(\{\mathbf{Q}\}), r_{AC}(\{\mathbf{Q}\})), \quad (4.6)$$

onde \mathbf{P}_i são os momentos conjugados às coordenadas \mathbf{Q}_i , e

$$\mu_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}; \quad \mu_{A,BC} = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}; \quad M = m_A + m_B + m_C.$$

No termo que descreve a energia potencial, as coordenadas r_{AB} , r_{BC} e r_{AC} correspondem às distâncias internucleares indicadas pelos respectivos sub-índices. Essas coordenadas se relacionam com as de Jacobi por:

$$r_{AB} = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_i + Q_{i+3} \right)^2} \quad (4.7)$$

$$r_{BC} = \sqrt{\sum_{i=1}^3 Q_i^2} \quad (4.8)$$

$$r_{AC} = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_i - Q_{i+3} \right)^2}. \quad (4.9)$$

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

$$\dot{Q}_i = \frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_i} = \frac{\partial T}{\partial P_i} \quad (4.10)$$

$$\dot{P}_i = \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\frac{\partial V}{\partial Q_i} = -\sum_k^3 \left(\frac{\partial V}{\partial r_k} \right) \left(\frac{\partial r_k}{\partial Q_i} \right) \quad (4.11)$$

Aqui se evidencia a vantagem da utilização das Coordenadas de Jacobi. O Hamiltoniano 4.6 independe das coordenadas do centro de massa do sistema, Q_7 ,

Q_8 e Q_9 (o que pode ser notado através das expressões 4.7 a 4.9). Por sua vez, os momentos conjugados a essas coordenadas são constantes de movimento. Logo, as equações de movimento 4.10 e 4.11 correspondentes às coordenadas do centro de massa se anulam. Pode-se observar, assim, que o uso das Coordenadas de Jacobi permite a redução de 18 para 12 do número de equações de movimento a serem integradas.

Com as equações de movimento faz-se possível a caracterização do estado do sistema em cada instante de tempo, o que se dá pela determinação das posições e velocidades das partículas que o compõem. O conhecimento da evolução temporal de um ponto $\{Q_i, P_i\}$ no espaço de fase requer a integração simultânea das doze equações de movimento, da forma seguinte:

$$Q_i(t+h) = Q_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{Q}_i dt \quad (4.12)$$

$$P_i(t+h) = P_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{P}_i dt \quad i = 1, \dots, 6. \quad (4.13)$$

Os algoritmos utilizados para a integração numérica dessas equações são os de Runge-Kutta-Gill e de Adams-Moulton [16]. A capacidade de manter o erro de integração muito pequeno ao longo de toda a trajetória justifica a escolha desses métodos. Entretanto, eles apresentam o inconveniente de necessitar de um esforço computacional considerável.

A integração das equações de Hamilton requer o conhecimento de um ponto de partida, ou seja, o estabelecimento das condições iniciais do problema, que neste caso são os valores iniciais das coordenadas e dos momentos dos átomos. Cada conjunto de condições iniciais caracterizará um processo colisional diferente, ou seja, determinará uma trajetória para os átomos envolvidos na reação. Antes do estabelecimento das condições iniciais é necessário, porém, definir os parâmetros que

caracterizam a geometria e as energias do sistema. A determinação da configuração espacial dos núcleos na posição inicial necessita de seis parâmetros geométricos:

1. Parâmetro de impacto b .

Indica a distância mínima entre o átomo A e o centro de massa da molécula BC . Corresponde à componente Y da distância inicial entre o átomo e a molécula;

2. Ângulo θ .

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

3. Ângulo ϕ .

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

4. Ângulo η .

Indica a orientação do momento angular rotacional de BC . Corresponde ao ângulo entre o momento angular \mathbf{j} e um vetor de referência determinado pelo produto vetorial de \mathbf{r}_{BC} com o vetor unitário ao longo do eixo Z , isto é, $\mathbf{r}_{BC} \times \mathbf{k}$;

5. Ângulo ξ .

Indica a fase de vibração da molécula BC . Seu valor é zero no ponto de retorno clássico mais interno e π no mais externo. Esse parâmetro varia linearmente com o tempo;

6. Distância ρ .

Indica a distância entre o átomo A e o centro de massa da molécula BC no início da trajetória.

Esses parâmetros são ilustrados na figura 4.2.

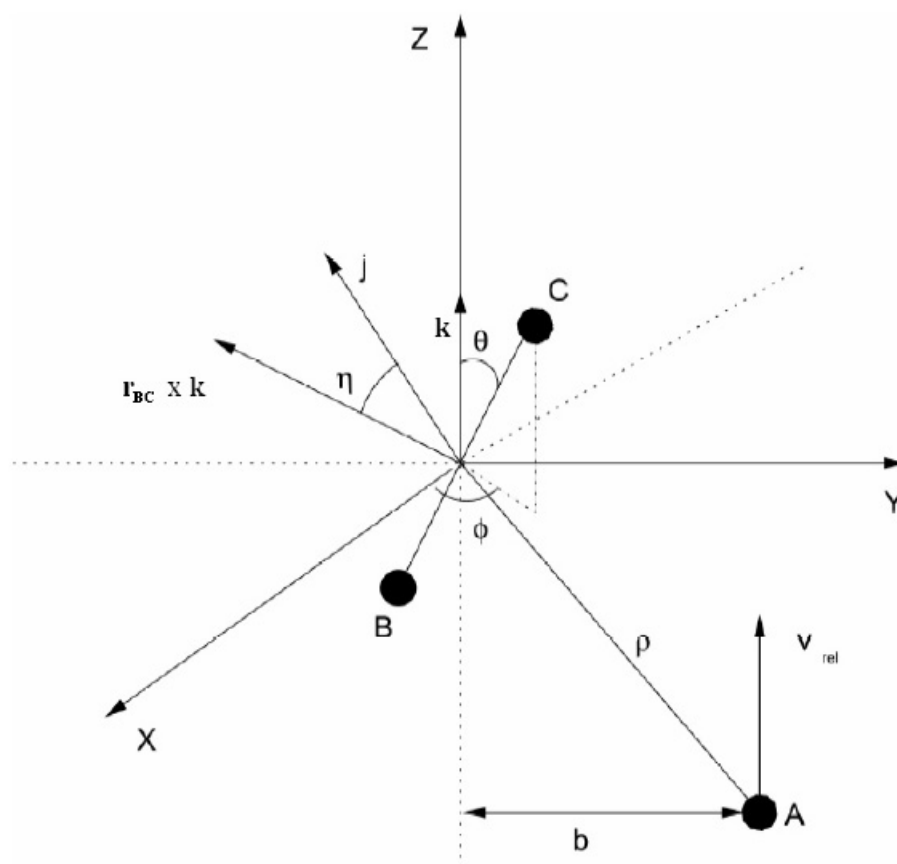


Figura 4.2: Parâmetros que caracterizam a geometria inicial do processo colisional $A + BC$.

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

$$\begin{aligned}
Q_1^0 &= r_0 \sin \theta \cos \phi & P_1^0 &= P^0 (\sin \phi \cos \eta - \cos \theta \cos \phi \sin \eta) \\
Q_2^0 &= r_0 \sin \theta \sin \phi & P_2^0 &= -P^0 (\cos \phi \cos \eta + \cos \theta \sin \phi \sin \eta) \\
Q_3^0 &= r_0 \cos \theta & P_3^0 &= P^0 \sin \theta \sin \eta \\
Q_4^0 &= 0 & P_4^0 &= 0 \\
Q_5^0 &= b & P_5^0 &= 0 \\
Q_6^0 &= -\sqrt{\rho^2 - b^2} & P_6^0 &= \mu_{A,BC} v_r,
\end{aligned} \tag{4.14}$$

onde r_0 é a separação inicial entre os átomos B e C , sendo r_+ e r_- seus valores máximo e mínimo, respectivamente. O momento inicial da molécula BC é indicada por P^0 , que, com a escolha de $r_0 = r_{\pm}$, pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
(P^0)^2 &= (P_1^0)^2 + (P_2^0)^2 + (P_3^0)^2 \\
&= \frac{j(j+1)\hbar^2}{r_{\pm}^2},
\end{aligned} \tag{4.15}$$

onde j é o número quântico rotacional. Por sua vez, v_r representa a velocidade relativa entre o átomo A e a molécula BC . Seu valor é dado por

$$v_r = \sqrt{\frac{2E_{tr}}{\mu_{A,BC}}}, \tag{4.16}$$

em que E_{tr} é a energia translacional de colisão.

Os pontos de retorno r_+ e r_- podem ser determinados pela resolução numérica da equação

$$V(r_{BC}) + \frac{j^2}{2\mu_{BC}r_{BC}^2} = E_{vib} + E_{rot}. \tag{4.17}$$

Aqui j representa o módulo do momento angular rotacional da molécula BC , e é dado por $j = \sqrt{2\mu_{BC}r_{eBC}^2}$. E_{vib} e E_{rot} simbolizam as energias vibracional e rotacional.

Definidas as condições iniciais, deve-se proceder à integração numérica das equações de Hamilton através dos métodos já mencionados. A integração termina

sempre que duas ou mais distâncias internucleares excederem um valor pré-definido. Esse valor deve ser suficientemente grande de forma a que se possa considerar que a reação atingiu uma situação assintótica, quer dizer, os produtos se encontram separados a ponto de se supor nula a interação entre eles. É habitual definir esse valor igual à distância átomo-diátomo inicial ρ . A partir da análise das distâncias internucleares finais, pode-se classificar a trajetória que se inicia com a configuração $A + BC$ como reativa se os produtos finais forem $AB + C$ ou $AC + B$, inelástica se a espécie final for também $A + BC$, ou dissociativa no caso da separação dos três átomos.

No final do cálculo de uma trajetória, tem-se os valores das coordenadas Q_i e os correspondentes momentos P_i . Essas coordenadas e momentos generalizados foram definidos para a descrição do movimento de A com relação a BC e para o movimento interno da molécula BC . Se a reação tem como produto $AB + C$, por exemplo, a análise dos resultados pode ser mais facilmente realizada através da utilização de coordenadas apropriadas aos produtos. As expressões que permitem transformar as Coordenadas de Jacobi definidas para os reagentes $A + BC$ para as Coordenadas de Jacobi no arranjo dos produtos $AB + C$ são:

$$\begin{aligned} Q'_i &= -\frac{m_C}{m_B + m_C}Q_i - Q_{i+3} & i = 1, 2, 3 \\ Q'_{i+3} &= -\frac{m_B m_A + m_B + m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)}Q_i + \frac{m_A}{m_A + m_B}Q_{i+3}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

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

O Hamiltoniano do sistema nas novas coordenadas e nos novos momentos

é:

$$H(\{\mathbf{Q}'\}, \{\mathbf{P}'\}) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{P_i'^2}{2\mu_{AB}} + \frac{P_{i+3}'^2}{2\mu_{C,AB}} + \frac{P_{i+6}'^2}{2M} \right) + V(\{\mathbf{Q}'\}), \quad (4.19)$$

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

$$\dot{Q}'_i = \frac{\partial H}{\partial P'_i} \quad (4.20)$$

e da transformação 4.18 é possível obter a relação que expressa os momentos conjugados no canal dos produtos, P'_i , em função dos momentos no canal dos reagentes, P_i , qual seja:

$$\begin{aligned} P'_i &= -\frac{m_A}{m_A + m_B} P_i - \frac{\mu_{AB}}{\mu_{A,BC}} P_{i+3} & i = 1, 2, 3 \\ P'_{i+3} &= -\frac{m_B m_A + m_B + m_C}{m_B(m_A + m_B + m_C)} P_i + \frac{m_C}{m_B + m_C} P_{i+3}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

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

$$E'_{tr} = \frac{1}{2\mu_{C,AB}} \sum_{i=1}^3 (P'_{i+3})^2. \quad (4.22)$$

A diferença entre a energia total do processo e a energia translacional dada pela equação 4.22 determina a energia interna da molécula produto, $E'_{int}(AB)$. A energia total, que se conserva ao longo da trajetória, é descrita por:

$$\begin{aligned} E_{tot} &= E_{tr} + E_{int}(BC) + \Delta E \\ &= E'_{tr} + E'_{int}(AB), \end{aligned} \quad (4.23)$$

em que ΔE é a diferença entre as energias de dissociação da molécula reagente BC e da molécula produto AB .

No sentido de se proceder à análise energética dos produtos da colisão, a etapa seguinte é separar as partes vibracional e rotacional da energia interna da molécula produto. Isso é feito de forma aproximada devido à interação entre esses dois movimentos. A energia rotacional é dada pela diferença entre o mínimo da curva de potencial efetivo e o mínimo clássico do potencial da molécula produto, ou seja [10],

$$E'_{rot} = \min \left\{ V(r_{AB}) + \frac{\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j}'}{2\mu_{AB}r_{AB}^2} \right\} - V(r_{eAB}), \quad (4.24)$$

em que $V(r_{AB})$ e $V(r_{eAB})$ são os valores das energias potenciais da molécula produto na distância internuclear r_{AB} e na distância internuclear de equilíbrio r_{eAB} , respectivamente. O momento angular de rotação \mathbf{j}' do diátomo AB resulta do produto vetorial entre seus vetores coordenadas e momentos conjugados AB . Assim, as componentes j'_1 , j'_2 e j'_3 são dadas por $(Q'_2P'_3 - Q'_3P'_2)$, $(Q'_3P'_1 - Q'_1P'_3)$ e $(Q'_1P'_2 - Q'_2P'_1)$, respectivamente. Para se determinar o mínimo do potencial efetivo é utilizada uma técnica iterativa do tipo Newton-Raphson [17].

Resta agora estabelecer a energia vibracional da molécula produto. Isso pode ser feito pela simples subtração da energia rotacional da energia interna:

$$E'_{vib} = E'_{int} - E'_{rot}. \quad (4.25)$$

As energias vibracional e rotacional são, porém, contínuas porque as trajetórias foram calculadas por meio da mecânica clássica. É interessante relacionar essas energias a números quânticos. O número quântico rotacional, j' , pode ser estabelecido diretamente a partir da equação do segundo grau

$$\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j}' = \hbar^2 j'(j' + 1). \quad (4.26)$$

A resolução dessa equação para j' fornece:

$$j' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{4\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j}'}{\hbar^2}}. \quad (4.27)$$

A parte negativa da raiz foi desprezada pois j' não admite valores negativos. O número quântico vibracional, v' , pode ser obtido a partir da integral da ação, em que a quantização é introduzida pelo método semi-clássico JWKB [18]:

$$I = \oint P_{r_{AB}} dr_{AB} = h \left(v' + \frac{1}{2} \right). \quad (4.28)$$

Nessa expressão, $P_{r_{AB}}$, o momento na orientação da distância internuclear do diátomo, é dado por:

$$P_{r_{AB}} = \sqrt{2\mu_{AB} \left(E'_{int} - V(r_{AB}) - \frac{\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j}'}{2\mu_{AB}r_{AB}^2} \right)} \quad (4.29)$$

Assim, o número quântico vibracional do produto AB pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$v' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi\hbar} \int_{r_-}^{r_+} \sqrt{2\mu_{AB} \left(E'_{int} - V(r_{AB}) - \frac{\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j}'}{2\mu_{AB}r_{AB}^2} \right)} dr_{AB}. \quad (4.30)$$

Nessa equação, os limites de integração podem ser calculados numericamente da forma já apresentada conforme sugere a equação 4.17. Os números j' e v' obtidos das equações acima não são inteiros, mas sim variam continuamente. O que se faz aqui é tomar o número inteiro mais próximo do valor encontrado a partir de j' e v' .

4.2 Seções de Choque e Distribuições

O Cálculo de Trajetória foi tratado até esse momento por meio da integração das equações de Hamilton, a partir de determinadas condições iniciais, até o alcance da situação que caracteriza a formação dos produtos. Entretanto, é evidente que a simulação de uma reação química não pode ser realizada com uma única trajetória. Para se obter um resultado representativo da reatividade de um processo químico é necessário analisar um conjunto, em geral grande, de trajetórias caracterizadas por diferentes valores de condições iniciais. Isso faz do Cálculo de Trajetórias um método estatístico.

A distância inicial ρ de separação entre o átomo A e a molécula BC é determinada pelas características da SEP do sistema. Essa distância é escolhida de forma a que se possa considerar desprezível a interação entre o átomo e a molécula. Os outros parâmetros geométricos de colisão ($b, \theta, \phi, \eta, \xi$) são selecionados aleatoriamente.

A seção de choque para uma reação do tipo $A + BC$, para uma dada energia de translação do átomo A e uma dada energia ro-vibracional do diátomo BC , pode ser expressa classicamente como o produto de uma seção geométrica e uma probabilidade:

$$S_r(E_{tr}, v, j) = \pi b_{max}^2 \langle P_r(E_{tr}, v, j) \rangle. \quad (4.31)$$

O valor de b_{max} nessa expressão corresponde ao parâmetro de impacto máximo para o qual a reação ocorre. Aliás, a escolha aleatória do parâmetro b se dá entre 0 e b_{max} . A probabilidade P_r é uma função de todos os parâmetros de colisão e $\langle P_r \rangle$ é seu valor médio, que é pesado sobre todos os possíveis valores de b, θ, ϕ, η , e ξ . O valor médio da probabilidade é dado pela seguinte integral:

$$\begin{aligned} \langle P_r(E_{tr}, v, j) \rangle = & \frac{1}{(2\pi)^3 b_{max}^2} \int_{b=0}^{b_{max}} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\eta=0}^{2\pi} \int_{\xi=0}^{2\pi} P_r(b, \theta, \phi, \eta, \xi; E_{tr}, v, j) \\ & \times b \, \text{sen}\theta \, db \, d\theta \, d\phi \, d\eta \, d\xi. \end{aligned} \quad (4.32)$$

O fator que multiplica essa integral é uma constante de normalização. A função $P_r(b, \theta, \phi, \eta, \xi; E_{tr}, v, j)$, para dados valores de E_{tr}, v e j , indica a reatividade da trajetória para um conjunto de parâmetros de colisão. Como o conjunto de parâmetros geométricos e energéticos determinam univocamente uma trajetória, a função P_r assumirá o valor zero para uma trajetória não-reativa, e um para reativa. Essa função é, portanto, booleana.

A seleção aleatória dos parâmetros b, θ, ϕ, η e ξ favorece a cobertura uniforme do espaço de integração. Determinado um grupo de parâmetros, a integral multidimensional 4.32 é calculada numericamente. O método de integração mais

utilizado é o Monte Carlo [19]. Esse método calcula integrais muitidimensionais da forma:

$$I = \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 f(\mathbf{k}) \, d\mathbf{k}. \quad (4.33)$$

Essas integrais k -dimensionais são calculadas por meio da determinação do valor da função multiparamétrica $f(\mathbf{k})$ em N pontos distribuídos uniformemente no espaço de integração. A aproximação dessa integração é dada por:

$$I \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(k_1^{(i)}, k_2^{(i)}, \dots, k_k^{(i)}). \quad (4.34)$$

No caso do QCT, a função f corresponde à probabilidade P_r . Como esta só assume os valores zero ou um, a soma em 4.34 indica a quantidade de colisões reativas, N_r , dentre as N trajetórias calculadas. Com essa análise, é possível reescrever a seção de choque 4.31 da seguinte forma:

$$S_r(E_{tr}, v, j) = \pi b_{max}^2 \frac{N_r(E_{tr}, v, j)}{N(E_{tr}, v, j)}. \quad (4.35)$$

Com o uso do método Monte Carlo, o erro no cálculo da seção de choque é estimado por:

$$\Delta S_r(E_{tr}, v, j) = \pi b_{max}^2 \frac{N_r}{N} \sqrt{\frac{N - N_r}{N N_r}}. \quad (4.36)$$

Essa expressão sugere que a qualidade da seção de choque pode ser melhorada com o aumento do número N de trajetórias calculadas, o que já era esperado.

Para estabelecer uma correspondência entre a integral que define o valor médio da probabilidade e a integral multidimensional calculada pelo método de Monte Carlo, é necessário ainda relacionar os parâmetros de colisão aos números aleatórios k_1, k_2, \dots, k_5 , que variam entre zero e um. Ou seja, é preciso determinar a relação que define a troca de variáveis que permite a transformação da expressão 4.32 na 4.33. Essa relação pode ser expressa da seguinte forma:

$$\begin{aligned} b &= b_{max} k_1^{1/2}; & \theta &= \arccos(1 - 2k_2); \\ \phi &= 2\pi k_3; & \eta &= 2\pi k_4; & \xi &= 2\pi k_5. \end{aligned} \quad (4.37)$$

A seqüência de passos utilizada pelo método QCT para o cálculo da reatividade de um processo do tipo $A + BC$ pode ser resumida como segue:

1. Seleção dos números aleatórios (k_1, k_2, \dots, k_5);
2. Determinação dos parâmetros geométricos de colisão;
3. Estabelecimento dos valores iniciais das Coordenadas de Jacobi e dos momentos;
4. Integração das equações de movimento;
5. Identificação dos produtos e determinação de sua distribuição energética;
6. Cálculo das grandezas que caracterizam a reatividade do sistema.

A seção de choque expressa pela equação 4.35 é calculada quando a energia translacional de colisão é E_{tr} e a molécula reagente se encontra no estado rotacional (v, j). O Método QCT permite ainda o cálculo da seção de choque de estado a estado. Essa grandeza fornece a reatividade do sistema, a uma dada energia de colisão, para o processo em que a molécula reagente se encontra no estado rotacional (v, j) e a molécula produto se encontra em um específico estado (v', j'). Essa seção de choque pode ser expressa da seguinte forma:

$$S_r(E_{tr}; v, j, v', j') = \pi b_{max}^2 \frac{N_r(E_{tr}; v, j, v', j')}{N(E_{tr}, v, j)}. \quad (4.38)$$

O QCT permite a obtenção de informações a respeito da dinâmica do processo em estudo. A partir do QCT, é possível estabelecer as distribuições energéticas dos produtos do processo. Essas distribuições dão informação sobre as transferências de energia durante a reação. As propriedades dinâmicas de um sistema podem ser obtidas a partir das funções de reatividade e das distribuições energéticas dos produtos. As funções de reatividade fornecem a probabilidade de reação em função dos parâmetros iniciais de colisão. Uma importante função de reatividade é

a função de excitação, que revela a dependência da seção de choque com a energia de colisão. Da mesma forma, é possível estabelecer a dependência da seção de choque com os estados ro-vibracionais da molécula reagente.

O ângulo de espalhamento χ da molécula produto é um importante parâmetro que fornece muitas informações sobre a dinâmica de uma reação. Esse ângulo, mostrado na figura 4.3, é formado pelo vetor velocidade do átomo reagente, A , e o vetor velocidade da molécula produto, AB . Se χ é pequeno, a reação é dita ser do tipo *forward*, pois o átomo reagente segue para frente. Se χ é próximo de 180° , a reação é do tipo *backward*, pois o átomo reagente se dirige para trás.

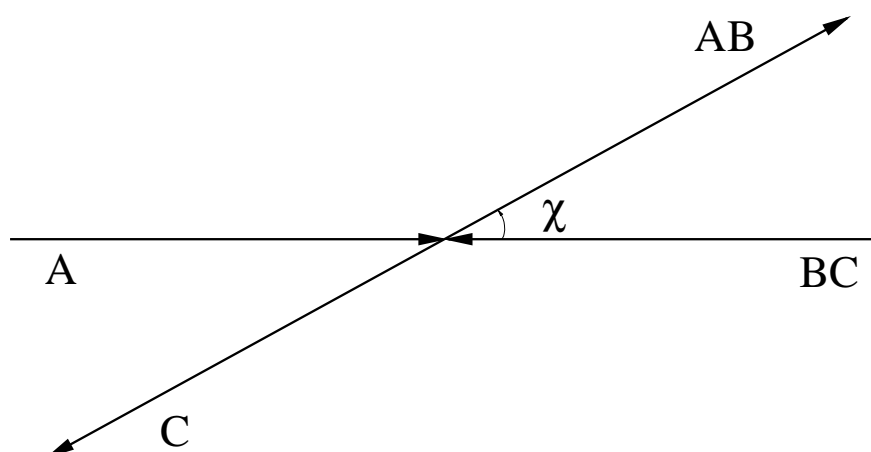


Figura 4.3: Ângulo de espalhamento χ do produto AB em relação ao centro de massa em uma reação do tipo $A + BC \rightarrow AB + C$.

Capítulo 5

Resultados

Neste trabalho propõe-se testar a qualidade do ajuste de SEP obtido via Algoritmo Genético (SEP GAOT) por meio do estudo comparativo com as superfícies BO5 e GSA. Nesse caso, foi utilizado o QCT para o cálculo de propriedades dinâmicas da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ a partir das três SEPs mencionadas. As propriedades dinâmicas aqui estudadas são: seção de choque em função da energia translacional de colisão, distribuições energéticas dos produtos (energias vibracional, rotacional e translacional), distribuições angulares dos produtos e função de opacidade - probabilidade de reação em função do parâmetro de impacto.

Antes de se iniciar o cálculo das trajetórias propriamente dito, é necessária uma análise da situação energética do sistema $Na + HF$ no sentido de se determinar as condições que conduzirão à formação exclusiva do produto $NaF + H$, impossibilitando a formação do produto $NaH + F$, não tratada nesta dissertação. Dados os números quânticos v e j de um diátomo, as energias vibracional e rotacional correspondentes podem ser determinadas a partir da expressão espectroscópica ¹

¹Foi utilizado para a conversão da unidade de energia o fator $1\text{cm}^{-1} = 2,8591 \cdot 10^{-3}\text{kcal/mol}$.

[11]

$$\begin{aligned}
E(v, j) = & w_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - w_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + w_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (5.1) \\
& + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \right] j(j+1) \\
& + \left[D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \right] j^2(j+1)^2 + \dots
\end{aligned}$$

As constantes espectroscópicas utilizadas para os diátomos HF , NaF e NaH são apresentadas na tabela a seguir:

<i>Constantes</i> (cm^{-1})	HF	NaF	NaH
w_e	4139,31982	536	1172,19995
$w_e x_e$	89,8799973	3,4000001	19,7199993
$w_e y_e$	0,899999976	0	0,159999996
B_e	20,9556999	0,436901212	4,90119982
D_e	$2,151000002 \cdot 10^{-7}$	$1,161 \cdot 10^{-6}$	0,000331999996
α_e	0,797999978	0,00455868989	0,135299996

Tabela 5.1: Constantes espectroscópicas para os diátomos HF , NaF e NaH

As energias vibracional e rotacional dos diátomos podem ser analisadas sob uma mesma energia de referência, desde que as energias de dissociação dos diátomos sejam conhecidas. A molécula HF apresenta energia de dissociação igual a $141,20200kcal/mol$ e, portanto, é mais estável que as moléculas NaF e NaH , com energias de $123,68000kcal/mol$ e $45,01500kcal/mol$, respectivamente. A diferença $\Delta E'_d$ entre as energias de dissociação das moléculas HF e NaF fornece o valor que deve ser adicionado às energias ro-vibracionais da molécula NaF , calculadas a

partir da expressão 5.1. Da mesma forma, $\Delta E''_d$, a diferença entre as energias de dissociação entre HF e NaH , indica o valor que deve ser adicionado às energias ro-vibracionais da molécula NaH . A figura 5.1 esquematiza essas informações.

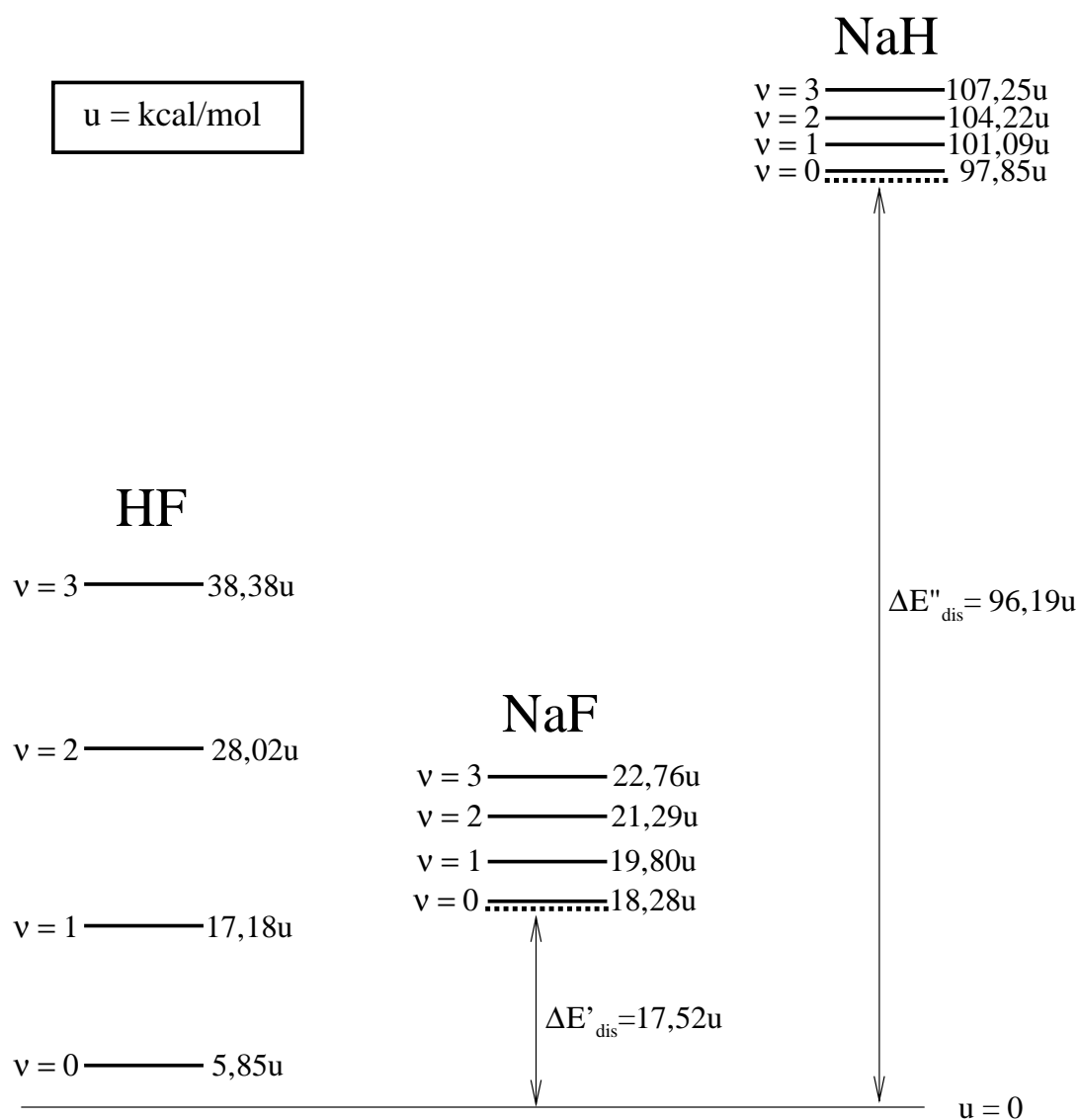


Figura 5.1: Representação das energias vibracionais dos diátomos HF , NaF e NaH .

Nesse caso, pode-se notar que se a soma da energia ro-vibracional da molécula reagente HF com a energia translacional de colisão for inferior a $97,85\text{kcal/mol}$ o sistema colisional estará fechado para o produto $NaH + F$, ou seja, para trajetórias reativas, o único produto possível será $NaF + H$.

Conhecidas as condições energéticas do sistema a serem consideradas no trabalho, procede-se à determinação dos parâmetros que definem as trajetórias no QCT, sejam eles: o passo de integração das equações de movimento, a separação inicial entre átomo e diátomo e o parâmetro de impacto máximo.

O passo de integração estipulado para todas as trajetórias calculadas foi de $5,0 \times 10^{-17}\text{s}$. A escolha desse valor se justifica pela necessidade de se manter a acurácia da trajetória, com a verificação da conservação da energia e do momento total na integração de cada passo. Foi determinado também o número máximo de passos de integração igual a 9900000, a partir do qual, caso não fosse atingido o critério que determina o fim da trajetória, a colisão seria considerada não-reativa. Com base na análise das SEPs, determinou-se a distância inicial de separação entre os reagentes de 14Å . A essa distância pode-se considerar desprezível a interação entre o átomo e o diátomo. O estudo da função de opacidade, realizado para vários estados energéticos dos reagentes, forneceu o parâmetro de impacto máximo de 4Å . Para valores maiores que esse, a probabilidade de reação se aproxima de zero.

O Cálculo de Trajetórias é, pois, um método estatístico. Dessa forma, foram calculadas 10000 trajetórias para cada conjunto de condições energéticas. Ou seja, dadas as energias translacional, vibracional e rotacional dos reagentes, os valores dos parâmetros de colisão b , θ , ϕ , η e ξ são selecionados aleatoriamente, sendo que b pode ser escolhido entre 0 e 4Å . Essa seleção aleatória deve acontecer por 10000 vezes, uma para cada trajetória a ser calculada. Esse número foi estipulado de forma a que fosse mantida uma boa relação entre a qualidade dos resultados e o tempo computacional de cálculo.

As propriedades dinâmicas calculadas para a reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ são apresentados a seguir. Para os estados vibracionais $v = 0$ e $v = 1$, a molécula reagente foi tratada nos estados rotacionais $j = 0$, $j = 5$, $j = 10$ e $j = 20$. Já para o estado vibracional $v = 2$, foram considerados os estados rotacionais $j = 0$, $j = 5$ e $j = 10$. As energias translacionais de colisão escolhidas foram $E_1 = 0,21kcal/mol$, $E_2 = 7,21kcal/mol$, $E_3 = 14,21kcal/mol$, $E_4 = 21,21kcal/mol$ e $E_5 = 28,21kcal/mol$. As distribuições energéticas e angulares a serem apresentadas foram normalizadas para 1. Os resultados foram obtidos a partir das SEPs BO5, GAOT e GSA. Para o cálculo dessas superfícies, a reação foi considerada no estado eletrônico fundamental.

5.1 Estado Vibracional $v = 0$

A primeira das propriedades dinâmicas calculadas para a reação em estudo com a molécula reagente no estado vibracional $v = 0$ é a seção de choque reativa, dada pela expressão 4.35 em função da energia translacional de colisão. A figura 5.2 apresenta essa propriedade para os estados rotacionais $j = 10$ e $j = 20$. Para melhor visualização do gráfico, foram omitidas as seções de choque para os estados $j = 0$ e $j = 5$. Estas são praticamente coincidentes às curvas apresentadas para $j = 10$.

O gráfico confirma a expectativa de que o sistema é praticamente não reativo para o estado vibracional $v = 0$. Esse resultado pode ser melhor compreendido com o auxílio da figura 5.1, em que a formação do produto NaF é favorecida apenas para níveis rotacionais mais elevados. De fato, uma reatividade mais significativa se verifica apenas para o estado rotacional mais excitado, $j = 20$, e para baixas energias de colisão.

A comparação das três curvas para o estado $j = 20$ conduz a um bom comportamento da SEP GAOT, com uma aproximação mais acentuada da curva

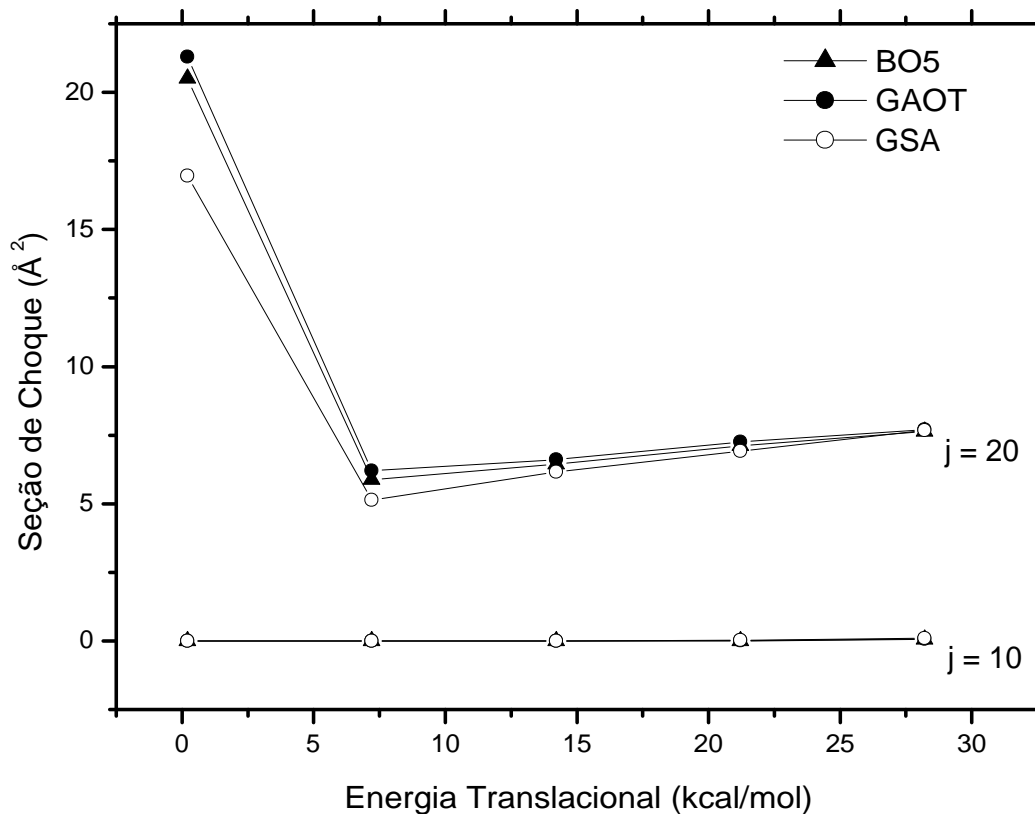


Figura 5.2: Seção de choque da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ em função da energia translacional de colisão dos reagentes. A molécula HF é considerada no estado vibracional $v = 0$ e níveis rotacionais $j = 10$ e $j = 20$.

obtida a partir da SEP BO5. No entanto, a baixa reatividade do sistema não motivou a análise das demais propriedades dinâmicas para esse estado vibracional.

5.2 Estado Vibracional $v = 1$

A análise da figura 5.1 sugere que a reatividade do sistema deva aumentar quando a molécula HF é considerada no estado vibracional $v = 1$. Para confirmar essa expectativa, foi calculada a seção de choque reativa em função da energia translacional de colisão, que varia de 0,21 a 28,21 $kcal/mol$, conforme estabelecido previamente. Os valores de seção de choque calculados para o estado rotacional $j = 0$ são pouco inferiores aos de $j = 5$ e, portanto, foram omitidos para facilitar a visualização do gráfico, que é mostrado na figura 5.3.

Os estados rotacionais $j = 0$ e $j = 5$ não favoreceram a formação do produto $NaF + H$, pois a seção de choque reativa apresentada é ainda muito pequena. Para os estados $j = 10$ e $j = 20$ verificou-se um aumento significativo da reatividade, conforme o esperado. A análise das curvas para esses dois estados permite observar que a reatividade decresce com o aumento da energia de colisão. Esse comportamento indica que à medida que o átomo Na se aproxima com mais velocidade da molécula HF a probabilidade de reação diminui, fenômeno esse que se ameniza com o aumento da energia rotacional. A alta reatividade para as baixas energias translacionais, observada nos estados rotacionais mais excitados, sugere ainda que o processo colisional não sente a barreira de potencial e a reação ocorre para a energia de colisão considerada.

O comportamento geral da SEP GAOT é compatível ao das demais superfícies. Para um estudo comparativo mais detalhado, será apresentada a seguir uma tabela com os valores obtidos para a seção de choque reativa com a molécula reagente considerada no estado rotacional $j = 20$, aquele que apresentou maior reatividade. A precisão das seções, calculada a partir da equação 4.36, é da ordem de 0,2 $kcal/mol$. As energias de colisão serão indicadas pelos sub-índices já definidos anteriormente.

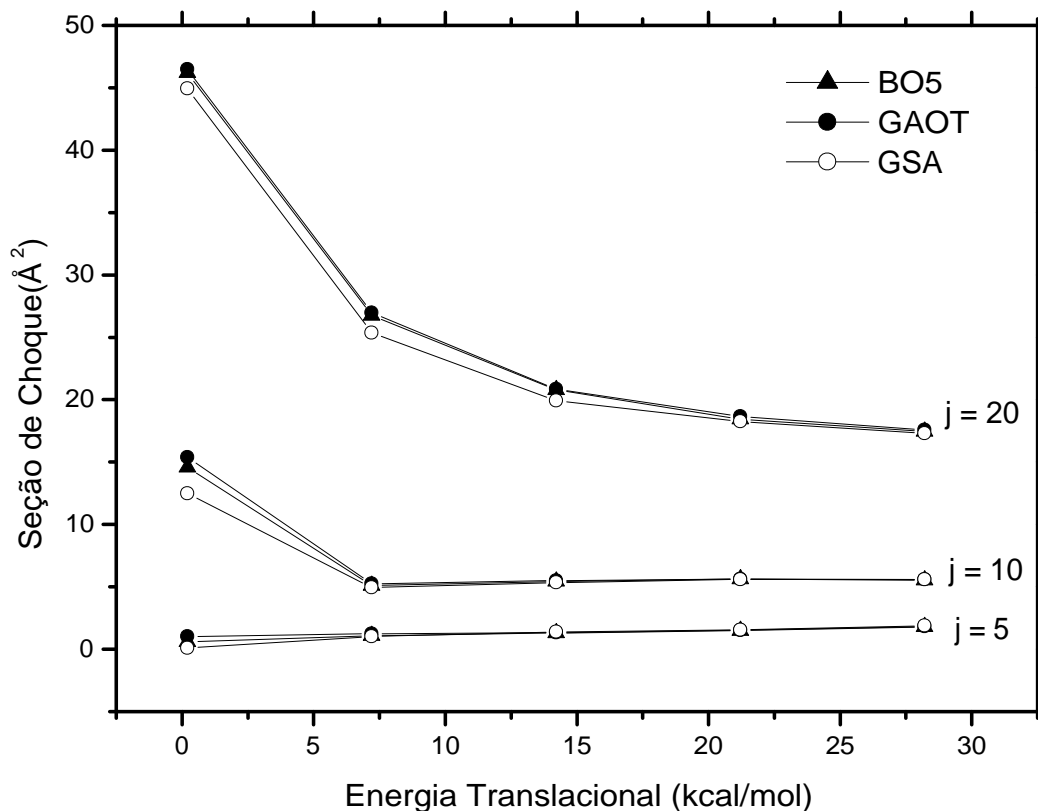


Figura 5.3: Seção de choque da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ em função da energia translacional de colisão dos reagentes. A molécula HF é considerada no estado vibracional $v = 1$ e níveis rotacionais $j = 5$, $j = 10$ e $j = 20$.

A tabela 5.2 mostra que as seções de choque calculadas com a SEP GAOT foram levemente superiores às da SEP BO5 para todas as energias. Para a energia translacional $E_1 = 0,21 kcal/mol$, se verifica a maior diferença entre os valores de seção de choque para essas duas SEPs, $0,261381 \text{ \AA}^2$. Em alguns casos, as diferenças entre as seções de choque se mantiveram dentro do erro estimado. Em relação à SEP

SEP	$S_r(E_1, 1, 20)$	$S_r(E_2, 1, 20)$	$S_r(E_3, 1, 20)$	$S_r(E_4, 1, 20)$	$S_r(E_5, 1, 20)$
BO5	46,204031	26,756316	20,774724	18,452459	17,457202
GAOT	46,465412	26,967431	20,845096	18,658547	17,562760
GSA	44,937341	25,363962	19,93529	18,266476	17,291326

Tabela 5.2: Seções de choque calculadas para as três SEPs com a molécula reagente

no estado ro-vibracional ($v = 1, j = 20$).

GSA, as diferenças de reatividade foram um pouco maiores, chegando a $1,603469 \text{ \AA}^2$ para a energia colisional $E_2 = 7,21 \text{ kcal/mol}$. Pode-se observar ainda que à medida que a energia de colisão aumenta as diferenças de reatividade entre as três SEPs diminuem. Esse comportamento se verifica não apenas para o estado $j = 20$, mas também para os outros estados rotacionais da molécula reagente.

O estudo da dinâmica da reação será aprofundado para o estado $j = 20$ com a análise das distribuições energéticas e angular dos produtos. Essa análise não foi realizada para os estados rotacionais menos excitados devido à baixa reatividade apresentada.

A figura 5.4 apresenta a distribuição vibracional do produto NaF para as três SEPs em estudo. Os gráficos da figura revelam que o máximo da distribuição se encontra próximo no nível $v' = 0$ para todas as energias translacionais consideradas. O crescimento da energia de colisão provoca um ligeiro aumento da probabilidade para níveis vibracionais mais excitados como consequência da elevação da energia total do sistema.

A distribuição rotacional dos produtos foi calculada para as mesmas energias de colisão utilizadas para a distribuição vibracional. Para as energias de colisão superiores a $7,21 \text{ kcal/mol}$ as distribuições apresentaram fortes oscilações. Isso não se verificou para a energia colisional mais baixa, cuja distribuição se mostrou mais

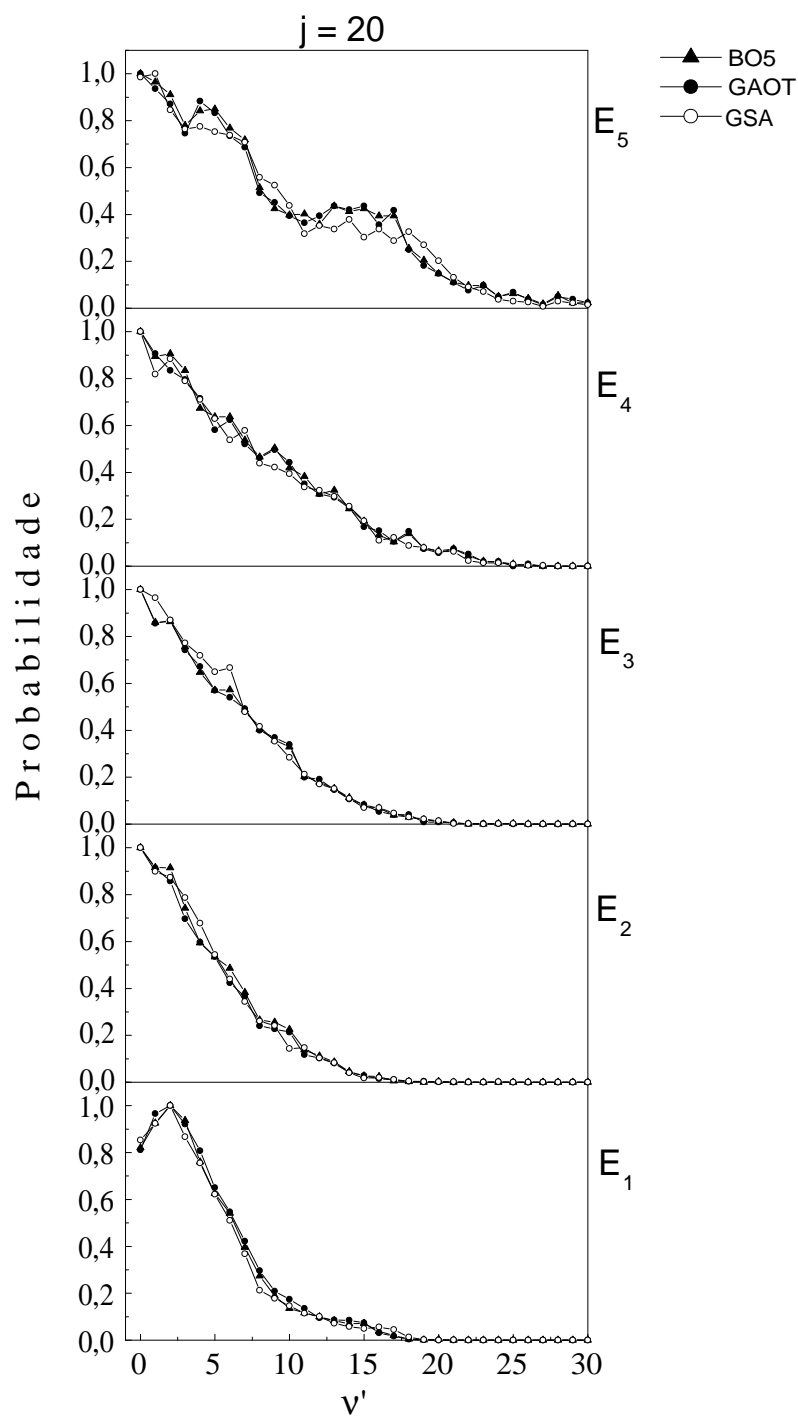


Figura 5.4: Distribuição vibracional do produto NaF para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado ro-vibracional ($v = 1, j = 20$).

definida. A análise da seção de choque para o estado rotacional $v = 1$, figura 5.3, auxilia na compreensão desse fato. A reatividade para as energias translacionais mais altas é menor, assim há menos trajetórias que conduzem ao produto $NaF + H$. Conclui-se daí que o número de trajetórias calculadas para as condições energéticas especificadas é baixo. Para facilitar a visualização das distribuições, bem como o estudo comparativo das três SEPs, optou-se por fazer uma regressão dos dados a partir de um polinômio de grau sete. A figura 5.5 exibe o resultado obtido.

Para a energia translacional E_1 , pode-se notar que a distribuição apresenta um intervalo de níveis rotacionais possíveis mais reduzido, com máximo em aproximadamente $j' = 25$. O aumento da energia de colisão altera fortemente esse quadro, com a produção de grande excitação rotacional. A comparação da figura 5.5 com a figura 5.4 leva a crer que a aumento da energia translacional de colisão é, em sua maior parte, absorvido pela rotação da molécula produto.

A figura 5.6 mostra a distribuição translacional do produto $NaF + H$. Os gráficos revelam uma variação pequena da distribuição com o aumento da energia translacional dos reagentes. Pode-se notar um alargamento gradual da distribuição e um sutil deslocamento de seu máximo, que varia entre 15 e 20 kcal/mol, da energia de colisão mais baixa para a mais alta.

A distribuição angular dos produtos, isto é, a probabilidade da reação em função do ângulo de espalhamento χ é exibida na figura 5.7. A análise dos gráficos revela que, para as baixas energias de colisão, a distribuição apresenta seu máximo para ângulos próximos a 180° e, portanto, é do tipo *backward*, pois o átomo reagente tende a mudar de sentido após a colisão. O aumento da energia translacional trás uma indefinição a respeito do ângulo de espalhamento preferencial, já que todos se apresentam numa mesma faixa de probabilidade. Para as energias colisionais mais elevadas, podem ser observadas oscilações nas distribuições. Elas surgem de uma deficiência estatística que se deve ao baixo número de trajetórias que resultam no

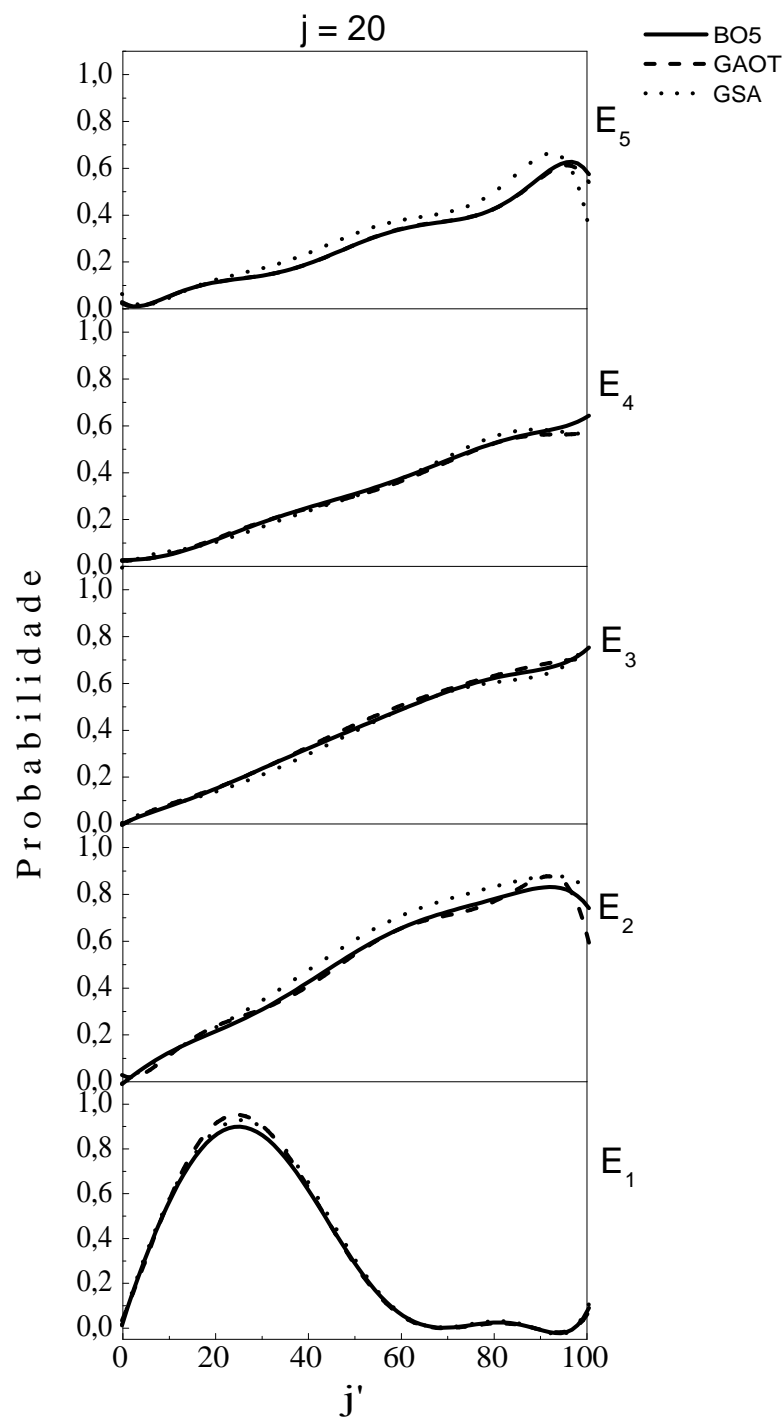


Figura 5.5: Distribuição rotacional do produto NaF para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado ro-vibracional ($v = 1, j = 20$).

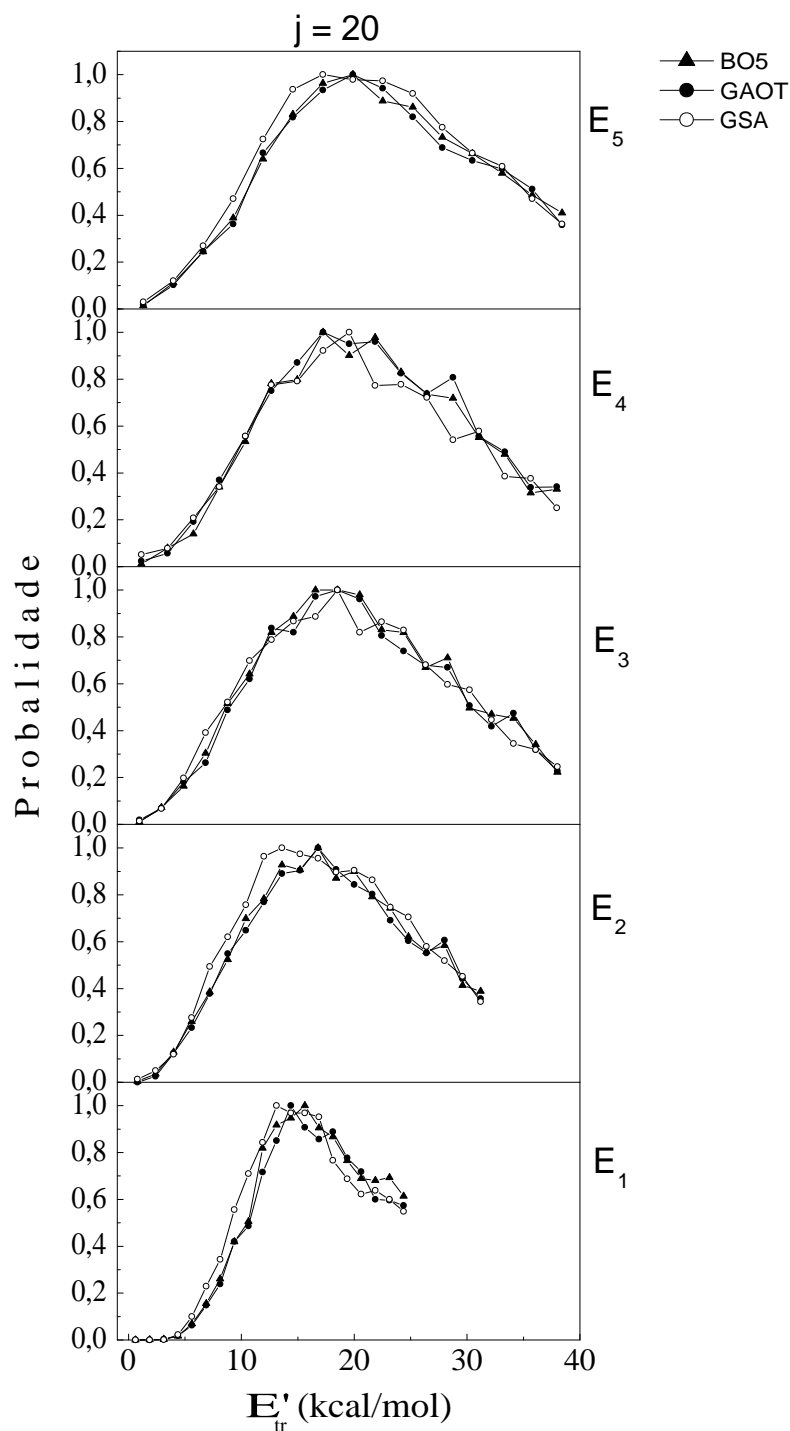


Figura 5.6: Distribuição translacional do produto $NaF + H$ para diferentes energias de colisão dos reagentes. A molécula reagente HF é considerada no estado ro-vibracional ($v = 1, j = 20$).

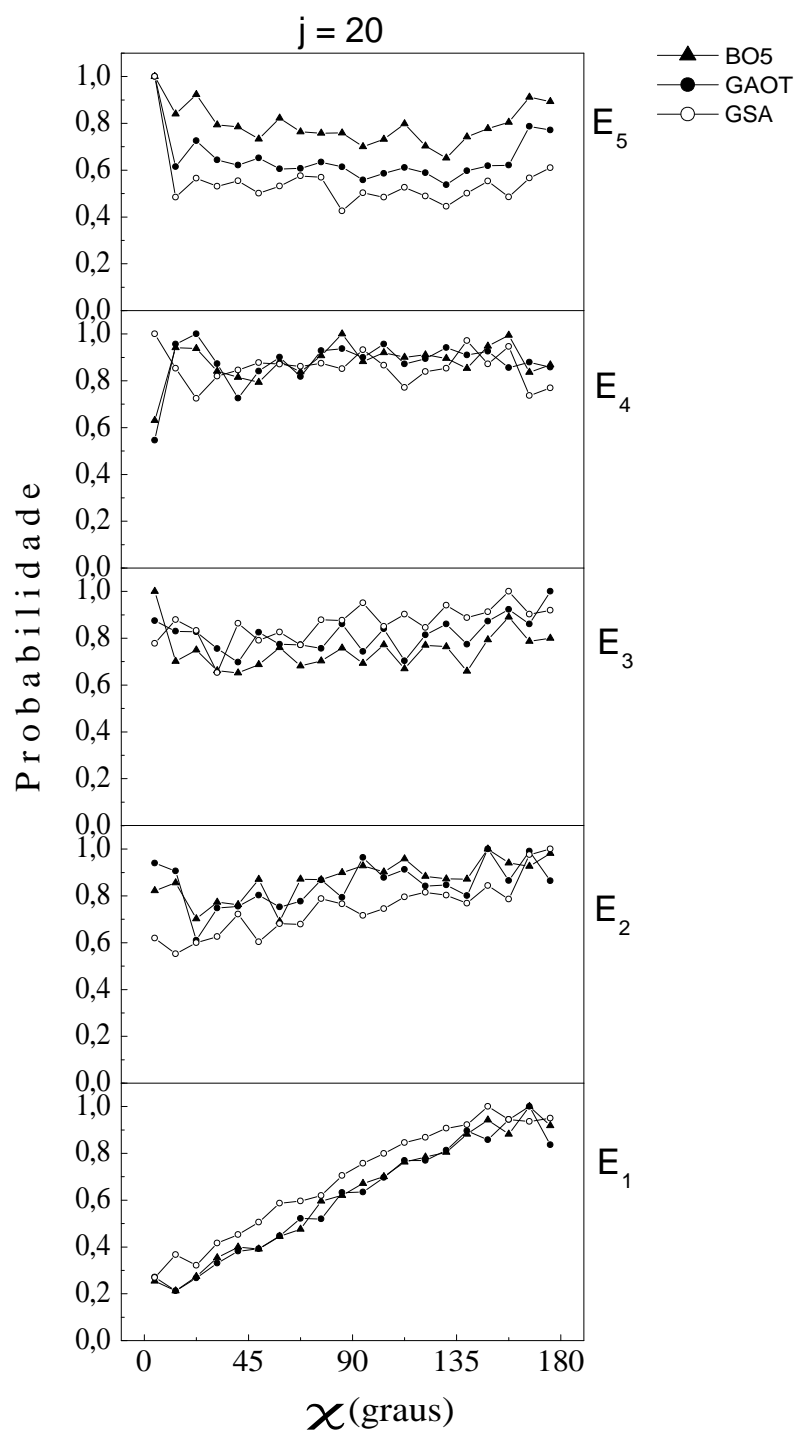


Figura 5.7: Distribuição angular do produto da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado ro-vibracional ($v = 1, j = 20$).

produto $NaF + H$.

A superfície GAOT apresentou, para o estado vibracional $v = 1$, resultados em excelente concordância com as SEPs BO5 e GSA. Nas distribuições energéticas dos produtos é notável uma maior aproximação da SEP GAOT com a BO5. A figura 5.7 mostra um maior afastamento entre as distribuições apresentadas para as três SEPs. No entanto, a obtida a partir da SEP GAOT se manteve aproximadamente entre as outras duas distribuições, para todas as energias translacionais de colisão em que o sistema foi estudado.

5.3 Estado Vibracional $v = 2$

A seção de choque reativa em função da energia colisional dos reagentes quando estes se encontram no estado vibracional $v = 2$ é apresentada na figura 5.8. A comparação com a seção do choque calculada para o estado $v = 1$, figura 5.3, revela que o aumento da excitação vibracional da molécula reagente provoca um considerável aumento da reatividade para o sistema. Com efeito, a energia do estado $v = 2$, dada pela expressão 5.1, já é suficiente para transpor a barreira de energia que separa os reagentes dos produtos, mesmo para as baixas energias de colisão e para o estado rotacional $j = 0$.

A figura 5.8 apresenta curvas regulares, sem grandes oscilações. A reatividade, dentro das condições energéticas estudadas, cresce com o aumento da energia rotacional e é tanto maior quanto menor é a energia colisional. Esse comportamento já foi observado na seção anterior, para os estados rotacionais mais elevados.

As três SEPs do trabalho forneceram curvas de reatividade com a mesma forma global. As tabelas que seguem mostram os valores das seções de choque $S_r(E_{tr}, v, j)$ calculadas a partir de cada SEP, para cada condição energética estudada.

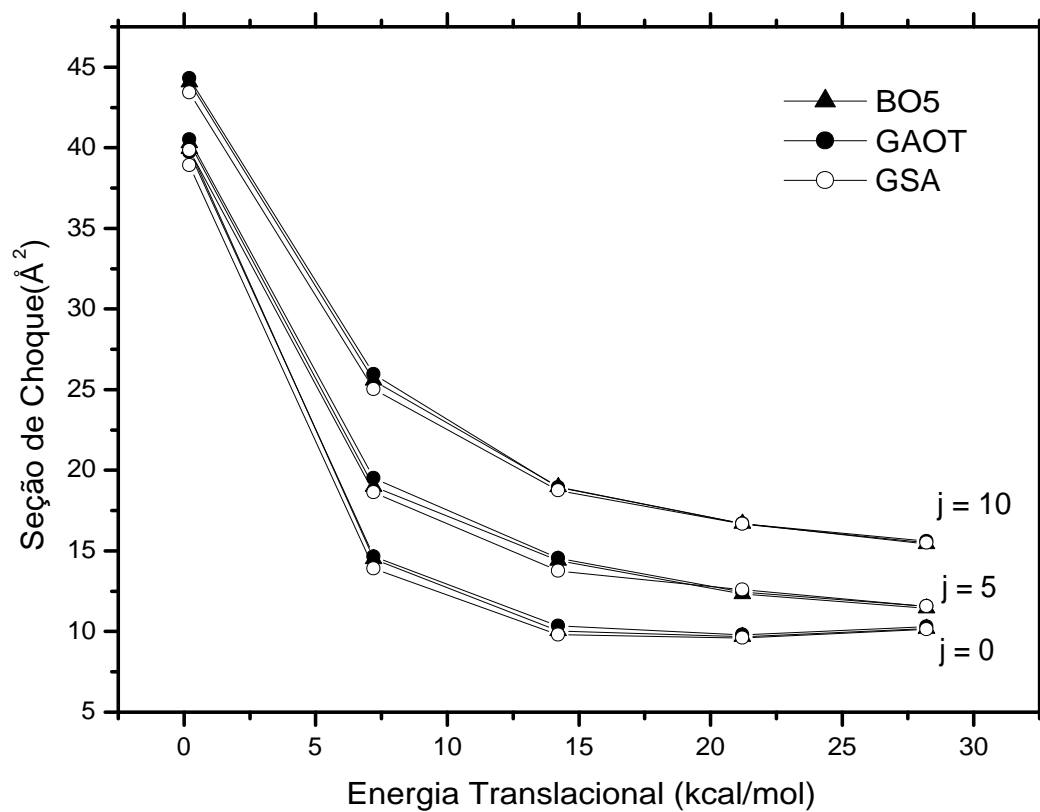


Figura 5.8: Seção de choque da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ em função da energia translacional de colisão dos reagentes. A molécula HF é considerada no estado vibracional $v = 2$ e níveis rotacionais $j = 0$, $j = 5$ e $j = 10$.

SEP	$S_r(0, 21kcal/mol, 2, 0)$	$S_r(0, 21kcal/mol, 2, 5)$	$S_r(0, 21kcal/mol, 2, 10)$
BO5	39,930899	40,297837	44,052669
GAOT	39,714758	40,498899	44,29897
GSA	38,91051	39,840421	43,414297

Tabela 5.3: Seções de choque calculadas com a molécula reagente nos estados rotacionais ($v = 2, j = 0$), ($v = 2, j = 5$) e ($v = 2, j = 10$), e energia translacional de colisão $E_1 = 0, 21kcal/mol$.

SEP	$S_r(7, 21kcal/mol, 2, 0)$	$S_r(7, 21kcal/mol, 2, 5)$	$S_r(7, 21kcal/mol, 2, 10)$
BO5	14,501592	18,990299	25,580104
GAOT	14,652388	19,518087	25,947042
GSA	13,893379	18,623361	25,017131

Tabela 5.4: Seções de choque calculadas com a molécula reagente nos estados rotacionais ($v = 2, j = 0$), ($v = 2, j = 5$) e ($v = 2, j = 10$), e energia translacional de colisão $E_2 = 7, 21kcal/mol$.

A análise das tabelas indica que os valores de seção de choque obtidos com a SEP GAOT apresentam uma contiguidade maior com os da superfície BO5 do que com os obtidos a partir da SEP GSA. No entanto, essas diferenças de reatividade tendem a diminuir com o crescimento da energia colisional. Essa tendência pode ser notada em todos os estados rotacionais. A maior diferença entre as SEPs GAOT e GSA, que se verifica na tabela 5.4, ocorre para $j = 10$ e é de $0,929911\text{\AA}^2$. Na mesma tabela observa-se também a maior diferença de reatividade entre as SEPs

SEP	$S_r(14, 21kcal/mol, 2, 0)$	$S_r(14, 21kcal/mol, 2, 5)$	$S_r(14, 21kcal/mol, 2, 10)$
BO5	10,03299	14,401061	18,965167
GAOT	10,354689	14,551857	18,94506
GSA	9,796743	13,767716	18,749025

Tabela 5.5: Seções de choque calculadas com a molécula reagente nos estados ro-vibracionais ($v = 2, j = 0$), ($v = 2, j = 5$) e ($v = 2, j = 10$), e energia translacional de colisão $E_3 = 14, 21kcal/mol$.

SEP	$S_r(21, 21kcal/mol, 2, 0)$	$S_r(21, 21kcal/mol, 2, 5)$	$S_r(21, 21kcal/mol, 2, 10)$
BO5	9,686158	12,32007	16,70322
GAOT	9,786689	12,455787	16,70322
GSA	9,615787	12,591503	16,657981

Tabela 5.6: Seções de choque calculadas com a molécula reagente nos estados ro-vibracionais ($v = 2, j = 0$), ($v = 2, j = 5$) e ($v = 2, j = 10$), e energia translacional de colisão $E_4 = 21, 21kcal/mol$.

GAOT e BO5 que é de $0,527788\text{\AA}^2$ para $j = 5$.

A superfície GAOT mostrou com os cálculos de seção de choque resultados bastante favoráveis quando comparada às outras duas SEPs. As distribuições energéticas e angulares dos produtos serão analisadas para uma avaliação mais completa da superfície em estudo.

A distribuição vibracional do produto NaF , calculada a partir das mesmas energias de colisão já estabelecidas e para os estados rotacionais $j = 0$, $j = 5$ e $j = 10$ da molécula reagente, é exibida na figura 5.9. Os gráficos permitem observar que,

SEP	$S_r(28, 21kcal/mol, 2, 0)$	$S_r(28, 21kcal/mol, 2, 5)$	$S_r(28, 21kcal/mol, 2, 10)$
BO5	10,188813	11,440424	15,43653
GAOT	10,304424	11,551008	15,597379
GSA	10,138548	11,561061	15,491822

Tabela 5.7: Seções de choque calculadas com a molécula reagente nos estados ro-vibracionais ($v = 2, j = 0$), ($v = 2, j = 5$) e ($v = 2, j = 10$), e energia translacional de colisão $E_5 = 28, 21kcal/mol$.

para as baixas energias de colisão, a distribuição tem seu máximo para v' próximo de zero. No entanto, o aumento da energia translacional importa forte alteração da distribuição vibracional dos produtos, causando uma elevação da probabilidade de ocorrência de estados vibracionais mais excitados. Já o crescimento da energia rotacional dos reagentes alterou pouco a distribuição.

A distribuição rotacional dos produtos, assim como na seção anterior, somente não apresentou grandes oscilações para a energia translacional mais baixa. A alta reatividade do sistema para essa energia justifica esse fato. Os pontos da distribuição foram ajustados para um polinômio de grau sete com o objetivo de viabilizar o estudo comparativo das SEPs. O resultado é explicitado na figura 5.10. O comportamento aqui verificado é muito parecido com o da seção anterior. A distribuição rotacional para a energia mais baixa possui um máximo próximo de $j' = 20$ e um intervalo de estados rotacionais possíveis menor. A elevação da energia de colisão favorece a ocorrência de níveis rotacionais mais excitados. Por sua vez, o aumento da energia rotacional dos reagentes não provoca grandes alterações na distribuição.

A figura 5.11 ilustra a distribuição translacional do produto $NaF+H$, calculada sob as mesmas condições energéticas consideradas até aqui. Pode-se constatar,

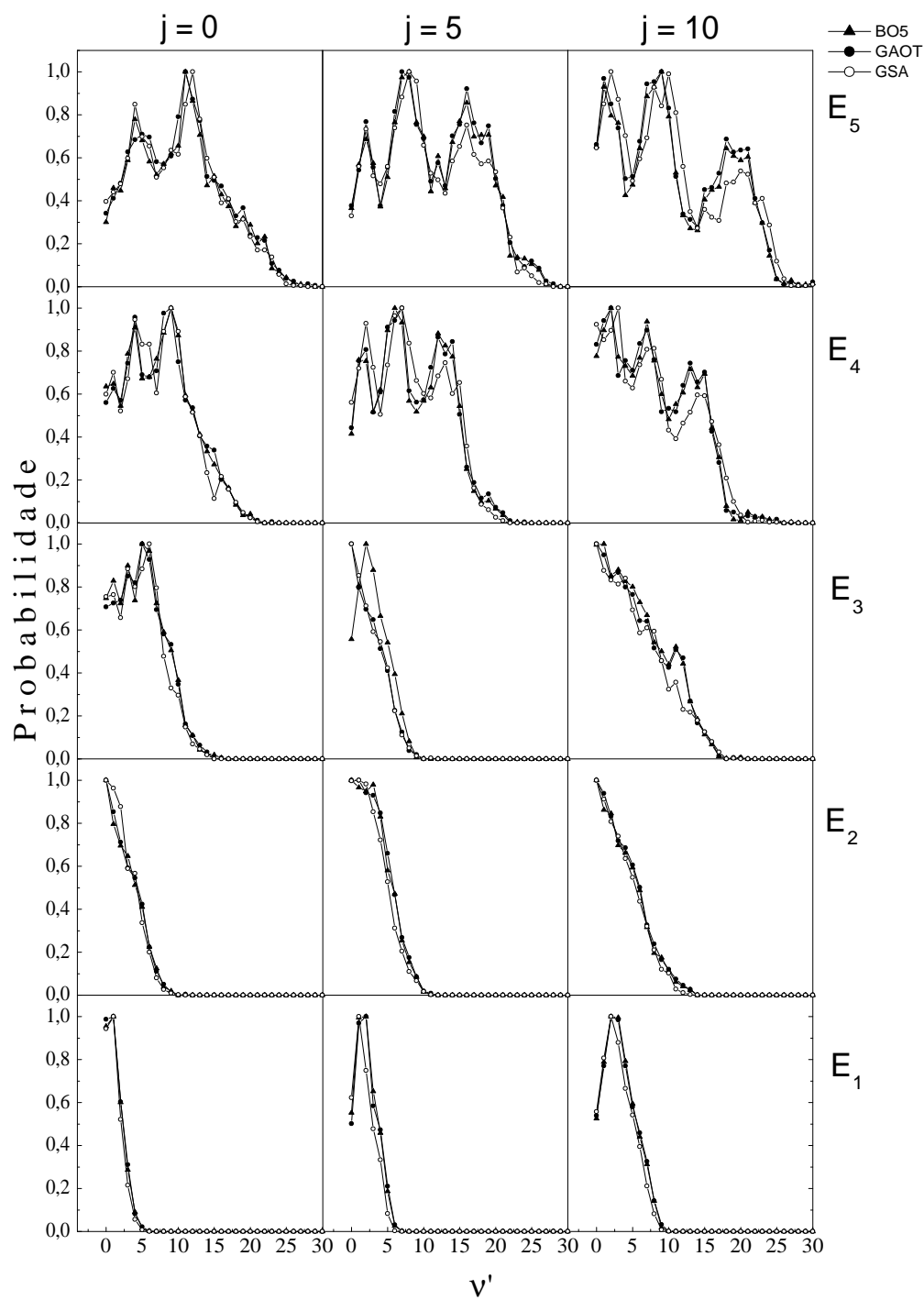


Figura 5.9: Distribuição vibracional do produto NaF para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado vibracional $v = 2$ e níveis rotacionais $j = 0$, $j = 5$ e $j = 10$).

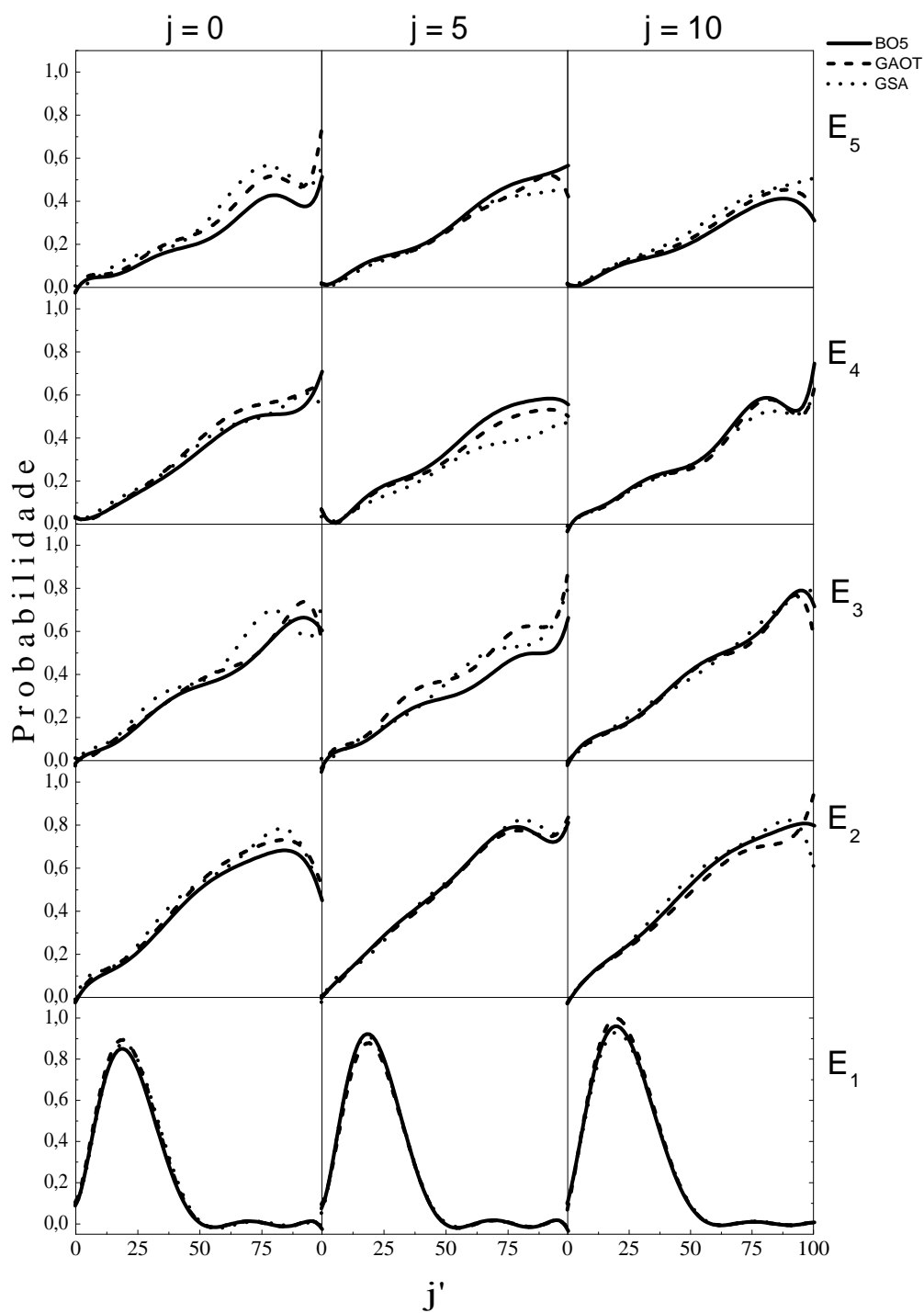


Figura 5.10: Distribuição rotacional do produto NaF para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado vibracional $v = 2$ e níveis rotacionais $j = 0$, $j = 5$ e $j = 10$).

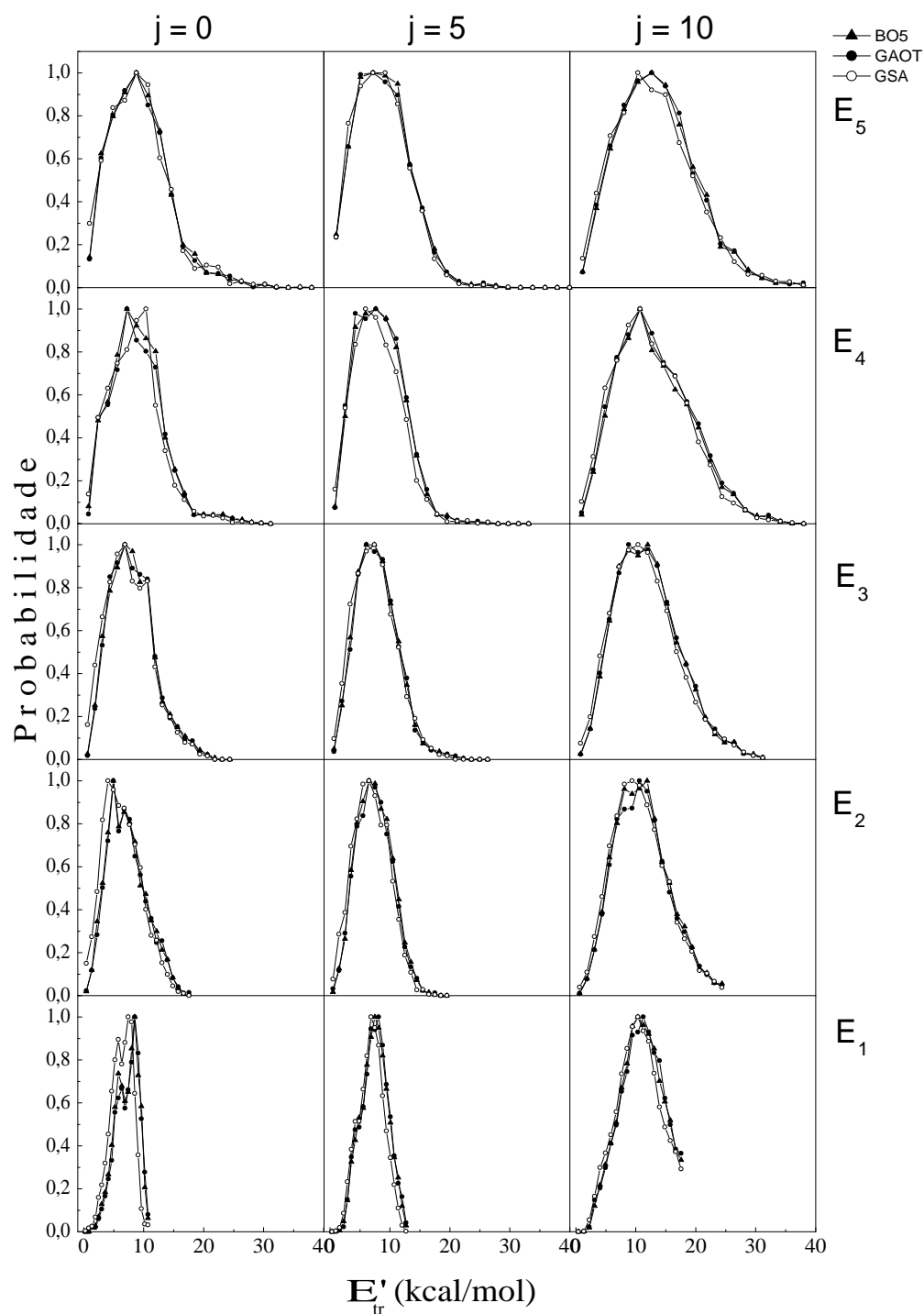


Figura 5.11: Distribuição translacional do produto $NaF + H$ para diferentes energias de colisão dos reagentes. A molécula reagente HF é considerada no estado vibracional $v = 2$ e níveis rotacionais $j = 0$, $j = 5$ e $j = 10$).

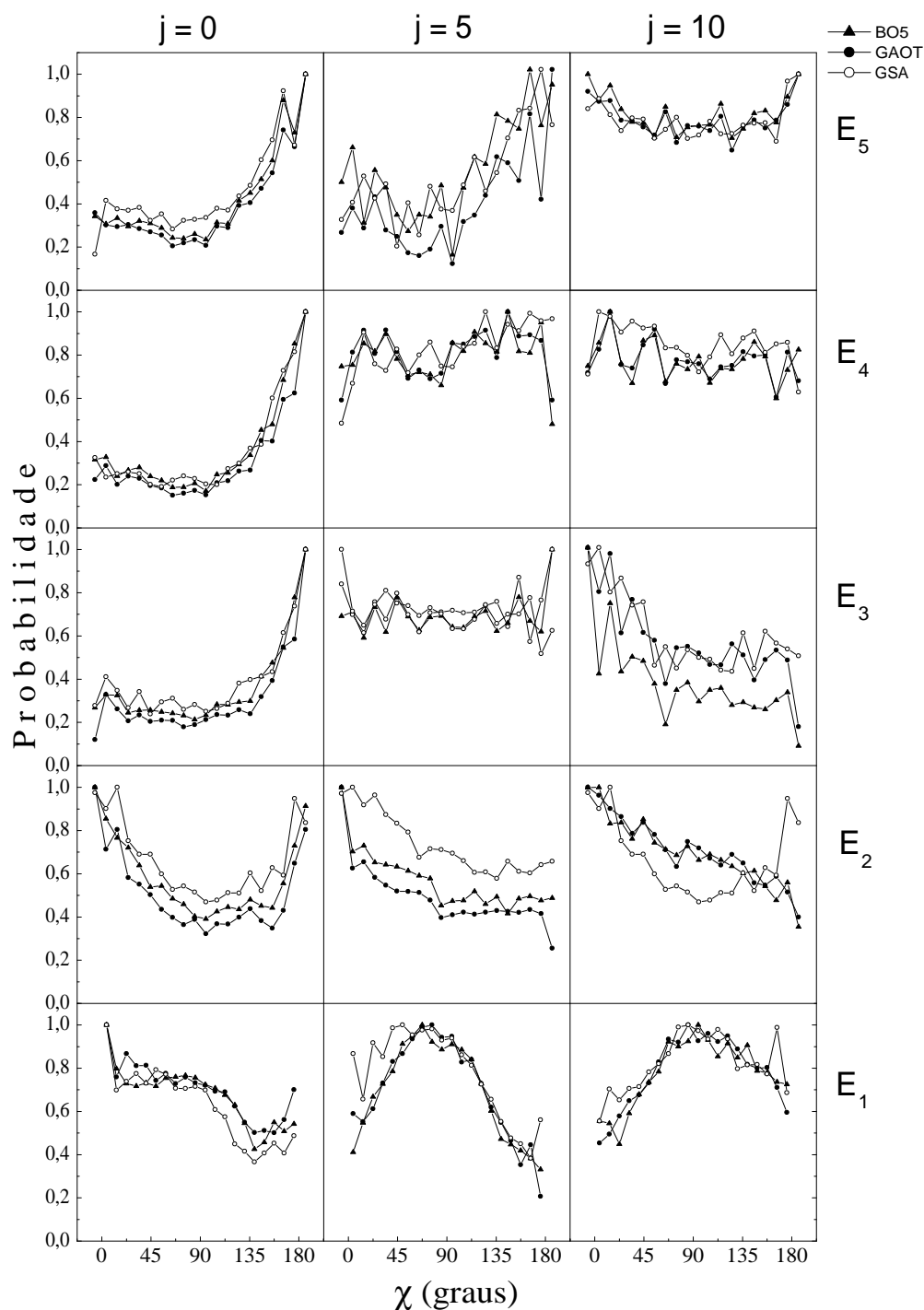


Figura 5.12: Distribuição angular do produto da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$ para diferentes energias de colisão. A molécula reagente HF é considerada no estado vibracional $v = 2$ e níveis rotacionais $j = 0, j = 5$ e $j = 10$).

a partir da análise dos gráficos, que o máximo da distribuição praticamente não se desloca, permanecendo nas proximidades de 10kcal/mol . No entanto, a distribuição sofre um gradual alargamento ocasionado tanto pela elevação da energia inicial de colisão quanto pelo aumento da energia rotacional da molécula reagente.

A última propriedade dinâmica calculada é a distribuição angular dos produtos, apresentada na figura 5.12. Os gráficos apontam para uma grande diversidade de resultados. Desde distribuições do tipo *backward*, para o estado $j = 0$ e altas energias de colisão, até as do tipo *forward*, que podem ser verificadas para o estado rotacional $j = 10$ e energias de colisão E_2 e E_3 . No entanto, para os estados rotacionais mais excitados e grandes energias de colisão, pode-se verificar que não há um ângulo de espalhamento preferencial.

A avaliação das propriedades dinâmicas calculadas com a molécula reagente no estado vibracional $v = 2$, mostra que a superfície GAOT forneceu resultados de qualidade comparável aos das SEPs BO5 e GSA. Como observado em outras etapas deste trabalho, a SEP GAOT apresentou uma concordância ainda maior com a superfície BO5, em especial nas distribuições vibracional e rotacional dos produtos.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

As propriedades dinâmicas da reação $Na + HF \rightarrow NaF + H$, calculadas por meio do QCT, mostraram o excelente desempenho da SEP GAOT. Com efeito, se verificou com os cálculos de seção de choque reativa a harmonia entre as SEPs BO5, GAOT e GSA no crescimento da reatividade do sistema $Na + HF$ com o aumento da excitação vibracional e rotacional dos reagentes, dentro das condições energéticas estudadas. As distribuições energéticas e angulares do produto $NaF + H$ mostraram com detalhes a performance da nova SEP. As distribuições rotacionais dos produtos, calculadas para os reagentes nos estados vibracionais $v = 1$ e $v = 2$, apresentaram fortes oscilações em decorrência da baixa reatividade do sistema para energias de colisão mais elevadas. Esse fato, entretanto, não causou grandes prejuízos à análise de dados por se tratar de um estudo comparativo. Assim, o problema pôde ser contornado com uma regressão polinomial dos dados que compunham as distribuições. A análise dos gráficos evidenciou ainda uma maior proximidade entre os resultados obtidos a partir das SEPs GAOT e BO5, quando comparados com a SEP GSA. Dessa forma, o Cálculo QCT habilita o GAOT como mais um método de ajuste de superfícies capaz de fornecer resultados de qualidade pelo menos tão boa quanto aqueles obtidos a partir das SEPs BO5 e GSA, já conhecidas na literatura.

A relativa simplicidade do QCT possibilita, com os cálculos de propriedades dinâmicas de uma sistema colisional, uma análise prévia da qualidade de novos métodos de ajuste de SEPs. Caso o suposto novo método não apresente resultados satisfatórios quando testado via QCT, já poderá ser tratado como um método falho.

Numa perspectiva futura deste trabalho, o QCT poderá ser utilizado para um estudo comparativo das propriedades cinéticas da SEP em teste. Posteriormente, a resolução da equação de Schrödinger nuclear poderá ser realizada para determinar as propriedades dinâmicas e cinéticas quânticas do sistema reativo com a finalidade de verificar a sensibilidade da nova SEP.

Referências Bibliográficas

- [1] (a) F. London, *Z. Elektrochem.* 35, 532 (1929); (b) M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [2] (a) T. N. Kitsopoulos, M. A. Buntine, D. P. Baldwin, R. N. Zare, and D. W. Chandler, *Science* 260, 1605-1610 (1993); (b) A. Weaver and D. M. Neumark, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 91, 5 (1991); (c) S. E. Bradforth, D. W. Arnold, D. M. Neumark and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* 99, 6345-6359 (1993).
- [3] J. M. Launay and S. B. Padkjaer, *Chem. Phys. Lett.* 181, 95 (1991).
- [4] Alagia, Michele, Tese de Doutorado, Universidade de Perúgia (1995).
- [5] (a) R. Gargano, S. Crocchianti, A. Laganà, G. A. Parker, *Journal of Chemical Physics* 108, 6266 (1998); (b) M. P. Miranda and R. Gargano. *Chem. Phys. Lett.*, 309, 3-4, 257-264 (1999).
- [6] (a) F. E. Bartoszek, B. A. Blackwell, J. C. Polanyi and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.*, 74, 3400 (1981); (b) P. S. Weiss, J. M. Mestdagh, M. H. Cowinsky, B. A. Balbo, and Y. T. Lee, *Chem. Phys.* 126, 93 (1988); (c) H. J. Loesch, M. Hoffmeister and F. Stienkemeyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85, 1052 (1989); (d) R. Düren, U. Lackschweitz, S. Milosovic and H. J. Waldapfel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85, 1017 (1989).

-
- [7] W. F. da Cunha, L. F. Roncaratti, R. Gargano, G. M. e Silva, *International Journal of Quantum Chemistry* 106, 2650 (2006).
- [8] A. Laganà, J. M. Alvarino, M. L. H. Hernandez, P. Palmieri, E. Garcia, and T. Mar- tinez, *J. Chem. Phys.* 106, 10222 (1997).
- [9] A. F. A. Vilela, J. J. Soares Neto, K. C. Mundim, M. S. P. Mundim and R. Gargano, *Chemical Physics Letters* 359, 420-427 (2002).
- [10] Ochoa de Aspuru Berriozábal, Guillermo, Tese de Doutorado, Universidade do País Basco (1996).
- [11] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley and A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley (1984).
- [12] E. Garcia and A. Laganà, *Mol. Phys.* 56, 621 (1985).
- [13] Riganelli, Antônio, Monografia de Graduação, Universidade de Estudos de Perúgia, Faculdade de Ciências Matemáticas, Físicas e Naturais, Ano Acadêmico 1994-1995.
- [14] S. Chapman, D. L. Bunker, A. Gelb, *Quantum Chemistry Program Exchange* 11, 273 (1975).
- [15] A. Kuppermann, G. C. Schatz and M. Baer, *J. Chem. Phys.* 65, 4596 (1976).
- [16] L. Lapidus and J. H. Seinfeld, *Numerical Solutions of Ordinary Differential Equations*, Academic Press (1979).
- [17] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press (1992).
- [18] D.M.Hirst, *A Computational Approach to Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1990).

- [19] (a) M. B. Faist, J. T. Muckerman and F. E. Schubert, *J.Chem.Phys.*, 69, 4087 (1978); (b) J. T. Muckerman and M. B. Faist, *J. Phys. Chem.*, 83, 79 (1979).
- [20] J. M. C. Marques, A. Riganelli and A. J. C. Varandas, *Química Nova*, vol.26, no.5, p.769-778 (2003).

Apêndice

Fluxograma do Programa Utilizado no Trabalho [20]

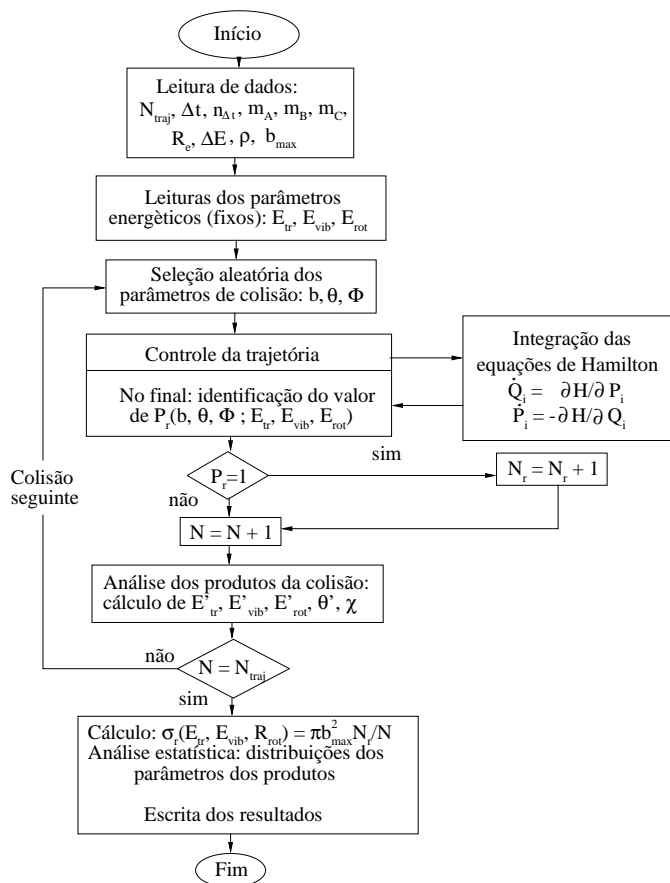


Figura A.1: Fluxograma - Apenas os procedimentos mais importantes são indicados.

Na figura A.1, N_{traj} , Δt , $n_{\Delta t}$, R_e , ΔE são, respectivamente, o número de trajetórias a serem calculadas, o passo de integração utilizado, o número máximo de passos de integração, as distâncias de equilíbrio dos diátomos e as diferenças entre as energias de dissociação entre os diátomos.