

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DA REAÇÃO  $H + Li_2 \rightarrow HLi + Li$  VIA  
MÉTODO DAS TRAJETÓRIAS**

Luciano Almeida Leal

**Orientador:**

Ricardo Gargano

**Co-orientador:**

Wiliam Ferreira da Cunha

Brasília, 2 de março de 2012

**ESTUDO DA REAÇÃO  $H + Li_2 \rightarrow HLi + Li$  VIA MÉTODO  
DAS TRAJETÓRIAS**

Por

Luciano Almeida Leal

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

Colaboradores:

---

**Prof. Dr. Ricardo Gargano**

(Orientador) IF-UnB

---

**Prof. Dr. Wiliam Ferreira da Cunha**

(Co-orientador) IF-UnB

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

*Charles Chaplin*

## Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por conseguir vencer mais essa batalha e a meus pais Hailton e Socorro pelo carinho, dedicação e pela força nos momentos em que pensei em desistir, mas suas palavras de conforto prevaleceram. Agradeço também aos meus irmãos por acompanharem minha caminhada, em especial, meu irmão Fabiano que contribui para a própria elaboração dessa dissertação. Dedico essa dissertação também as minhas cunhadas e ao meus tios e primos que também fizeram parte dessa difícil jornada.

Agradeço aos meu irmãos Leandro e Adriano pelo humor ao se tratar da minha caminhada nesse meio tão complexo. Aos meus tios dedico os fins de semana que puderam compartilhar ao meu lado nessa busca pelo saber Físico. Dedico esse trabalho aos meu falecidos avós, que com a certeza de uma vida após a morte certamente fazem parte disso.

Agradeço ao professor Ricardo Gargano por toda competência, amizade, empenho e disponibilidade empregadas na tarefa de me orientar nesse trabalho, bem como pela grande pessoa que é. Aos professores Geraldo Magela, pela competência e dedicação ao ministrar as matérias que fiz com ele, Wiliam por toda ajuda e incentivo e elaboração do trabalho, Pedro Henrique pela disponibilidade em me ajudar. Aos professores Oyanarte Portilho e Fellipe Beakline por sempre estarem disponíveis. Aos professores Carlos Galvão, Nádia Maria, Ricardo Gargano, Júnio Márcio, Oyanarte Portilho, pela formação. Pessoas que tenho como exemplo de excelentes profissionais.

Aos grandes amigos Luiz Antônio, Leander, Henrique, Giovanni, Guilherme, Stephanie e Eduardo por toda as tardes e fins de semana dispendidos em estudo, pelas manhãs descontraídas e também pelas comemorações de todos os gêneros.

Aos funcionários do instituto Will, Luiz, Iriode, Sandra e Thales por todo apoio. E finalmente, a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro deste trabalho e também a FAPDF por ter apoiado a divulgação desse trabalho no congresso de Química Teórica QUITEL 2011.

## Resumo

Recentemente foi construída uma nova superfície de energia potencial (SEP), no estado fundamental, para o processo colisional reativo  $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ . No presente trabalho, as propriedades dinâmicas desta nova e acurada SEP foram determinadas usando o método Quase-Clássico de Trajetórias. Os resultados obtidos mostram que as excitações ro-vibracionais dos reagentes ( $\text{Li}_2$ ) não contribuem para a promoção da reatividade da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$ . Este fato está de acordo com a observação de a nova SEP não possuir barreira de potencial, e com evidências experimentais realizadas para as reações similares, envolvendo o átomo de hidrogênio e moléculas diatômicas de metais alcalinos:  $\text{H} + \text{K}_2$ ,  $\text{H} + \text{Rb}_2$ ,  $\text{H} + \text{Cs}_2$ .

## Abstract

Recently, a new Potential Energy Surface (PES) was obtained at the ground state for the reactive collisional process  $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ . In this work, dynamical properties of this new accurate PES were determined by using Quasi-Classical Trajectory method. The results obtained show that the ro-vibrational excitations of reactants does not contribute for the reactivity of  $\text{H} + \text{Li}_2$  reaction. This fact is consistent with the absence of potential barrier at this new PES and agrees with experimental results involving alkaline diatoms as  $\text{H} + \text{K}_2$ ,  $\text{H} + \text{Rb}_2$ ,  $\text{H} + \text{Cs}_2$ .

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Estudo Quasi-Clássico de Trajetórias</b>	<b>4</b>
2.1	Método Quasi-Clássico das Trajetórias . . . . .	6
2.2	A visão <i>backward</i> e <i>forward</i> da reação . . . . .	18
2.3	Seção de Choque . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>22</b>
3.1	Função Opacidade . . . . .	26
3.2	Distribuição Angular do Produto (Ângulo de Espalhamento) . . . . .	28
3.3	Distribuição Rotacional do Produto . . . . .	30
3.4	Distribuição Vibracional do Produto . . . . .	32
3.5	Distribuição translacional do produto . . . . .	35
3.6	Seção de Choque Reativa . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>41</b>

# Lista de Figuras

2.1	Coordenadas Cartesianas do Sistema . . . . .	6
2.2	Representação do centro de massa do sistema reativo . . . . .	8
2.3	Representação gráfica dos pontos $\omega$ e $\mu$ . . . . .	11
2.4	Parâmetros geométricos e energéticos iniciais de um processo colisional reativo $A + BC$ . . . . .	12
2.5	Esquema dos possíveis produtos da reação $A + BC$ . . . . .	14
2.6	Representação esquemática do processo colisional reativo $A + BC \rightarrow AB + C$ . . . . .	15
2.7	Representação esquemática do ângulo de espalhamento $\chi$ do processo colisional $A + BC \rightarrow AB + C$ . . . . .	18
2.8	Representação clássica da seção de choque reativa para um processo colisional reativo $A + BC$ . . . . .	19
3.1	Representação do perfil de energia (kcal/mol) da reação $H + Li_2$ . . . . .	23
3.2	Representação do caminho de mínima energia da reação $H + Li_2$ . . . . .	24
3.3	Representação pseudotri-dimensional da superfície de energia potencial da reação $H + Li_2$ . . . . .	26
3.4	Função Opacidade para o reagente H com uma energia de translação de 12 kcal/mol e o $Li_2$ nos estados ro-vibacionais $\nu = 0, j = 15$ . . . . .	27
3.5	Distribuição angular normalizada considerando os reagentes H com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol, e o $Li_2$ nos estados ro-vibacionais $\nu = 0, j = 0, 5, 10$ . . . . .	29



3.6	Distribuição angular normalizada considerando os reagentes H com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol, e o Li <sub>2</sub> nos estados ro-vibracionais $\nu = 0, j = 15, 20, 25$ . . . . .	30
3.7	Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes H, com energias translacionais 6,7,8,9 e 10 kcal/mol, e Li <sub>2</sub> nos estados ro-vibracionais $\nu = 0$ e $j = 0, 5, 10$ . . . . .	31
3.8	Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes H, com energias translacionais 6,7,8,9 e 10 kcal/mol, e Li <sub>2</sub> nos estados ro-vibracionais $\nu = 0$ e $j = 15, 20, 25$ . . . . .	32
3.9	Distribuição vibracional do produto LiH considerando os reagentes H com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol e Li <sub>2</sub> nos estados ro-vibracionais $\nu = 4, j = 0, 5, 10$ . . . . .	34
3.10	Distribuição translacional do produto Li, considerando os produtos H, com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol, e o Li <sub>2</sub> nos estados ro-vibracionais $\nu = 4, j = 0, 5, 10$ . . . . .	36
3.11	Distribuição translacional do produto Li, considerando os produtos H, com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol, e o Li <sub>2</sub> nos estados ro-vibracionais $\nu = 4, j = 15, 20, 25$ . . . . .	37
3.12	Seção de Choque reativa da reação H + Li <sub>2</sub> em função da energia de translação do reagente H em relação ao diátomo Li <sub>2</sub> (" $\nu$ " fixo). . . . .	39
3.13	Seção de Choque reativa da reação H + Li <sub>2</sub> em função da energia de translação do reagente H em relação ao diátomo Li <sub>2</sub> (" $j$ " fixo). . . . .	40

# Capítulo 1

## Introdução

Estudos sobre aglomerados mistos de metal mais outro elemento são importantes para investigar fenômenos de quimiossorção em metais. Adição de outros átomos em um aglomerado pode também modificar suas propriedades metálicas. Os aglomerados de  $\text{Li}_n\text{H}_m$  (sendo  $\text{Li}_2\text{H}$  um deles) estão entre os aglomerados mistos mais simples do ponto de vista da estrutura eletrônica. Eles podem ser usados como pontos de partida para entender a química dos aglomerados mistos que forem mais complexos. Além do mais, a reação envolvendo o átomo de hidrogênio com a molécula de lítio ( $\text{H} + \text{Li}_2$ ) é de grande interesse tanto dos teóricos[1-3] como dos experimentalistas[4-6].

Reações químicas envolvendo átomos de hidrogênio e diátomos moleculares alcalinos homonucleares, tais como  $\text{H} + \text{K}_2$ ,  $\text{H} + \text{Rb}_2$  e  $\text{H} + \text{Cs}_2$ , têm sido exploradas tanto teórica[7] quanto experimentalmente[8]. Do ponto de vista experimental, verificou-se que a maior probabilidade de os produtos serem formados ( $\text{HK}$ ,  $\text{HRb}$  e  $\text{HCs}$ ) era em estados ro-vibracionais excitados (com energias da ordem da entalpia do sistema). Essas observações estão de acordo com o fato de essas reações não possuírem barreiras de potencial.

Já do ponto de vista teórico, Shukla e colaboradores[2], usando a teoria de espaço de fase, afirmaram que a excitação vibracional do reagente ( $\text{Li}_2$ ) inibe a promoção da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$ . Verificaram também que a excitação rotacional não

---

afetava a formação do produto LiH. Usando o método Quase-Clássico de trajetórias - QCT (do inglês "Quasi-Classical Trajectories") e uma Superfície de Energia Potencial (SEP) obtida por Siegbahn e Schaefer[8], Kim e Herschbach[6] verificaram que a reação  $H + Li_2$  é favorecida tanto pela excitação vibracional quanto rotacional.

Recentemente, uma nova e acurada superfície de energia potencial (SEP) foi construída para a reação  $H + Li_2$ [9]. Tal SEP foi ajustada usando energias eletrônicas determinadas usando um pseudo-potencial[9] (para representar o caroço do Lítio) e o método "full CI"[7].

O método "CI" foi empregado juntamente com um conjunto de base do tipo 6-311G(2df,2pd). Todos os cálculos foram realizados considerando as espécies  $HLi_2$ ,  $Li_2$  e LiH nos estados eletrônicos fundamentais, por meio do uso do pacote computacional GAMESS[4-6], tendo sido determinado um total de 294 energias. Para ajustar tais energias, foi utilizado um polinômio em coordenadas Bond-Order[10] de grau 8. Estudos topológicos[4-6] mostraram que as geometrias (configuração de equilíbrio) e as energias (entalpia, energias de dissociação) concordam muito bem com os resultados experimentais[11-12] e que essa reação não apresenta uma barreira de potencial.

Neste trabalho, apresentamos um estudo dinâmico dessa nova SEP construída para a reação  $H + Li_2$ . Mais precisamente, foram determinadas as distribuições angulares, rotacionais, vibracionais e translacionais do produto LiH, além da seção de choque reativa, considerando os reagentes  $Li_2$  em vários estados rovibracionais e H com várias energias de translação. Os resultados obtidos indicam que tanto a excitação vibracional como a rotacional do reagente  $Li_2$  não contribuem para a promoção da reatividade do sistema. Esse resultado está de acordo com as evidências experimentais e com o fato de a reação não possuir uma barreira de potencial. Todos os cálculos foram realizados via método QCT.

Este trabalho será apresentado da seguinte forma: no Capítulo 2, é descrito o método QCT. A parte dos resultados obtidos e discussões são apresentados no Capítulo 3. No Capítulo 4 são apresentadas as nossas conclusões e perspectivas

futuras.

## Capítulo 2

### Estudo Quasi-Clássico de Trajetórias

Para estudar teoricamente um processo colisional reativo, inicialmente é preciso conhecer, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer[2], a SEP que governa os núcleos envolvidos no processo. Para descrever a dinâmica e a cinética deste processo é necessário resolver a equação de Schrödinger nuclear. Porém, muitas vezes a resolução dessa equação se torna extremamente complexa devido aos acoplamentos dos estados vibracionais e rotacionais existentes serem muito numerosos. É possível minimizar esses cálculos, bem como facilitá-los usando o método quasi-clássico de trajetórias[2]. Esse tipo de cálculo baseia-se em um processo colisional em que um átomo "A" colide com uma molécula "BC" e tem como resultado possível "AC+B", "AB+C", "ABC" ou não reagir, que seria o caso "A+BC", ou ainda ser completamente dissociativa, no caso de ser "A+B+C".

Para se passar dos reagentes para os produtos, realiza-se a integração das equações do movimento vindos da mecânica clássica, feitos para o movimento dos núcleos, participantes da reação, dentro de uma SEP construída quanticamente. Além do mais, os reagentes são preparados inicialmente em um estado quântico ro-vibracional  $(\nu, j)$  e, após a reação, os produtos são também expressos em termos de um estado quântico ro-vibracional  $(\nu', j')$ . O procedimento descrito justifica o uso do termo quasi-clássico: há um misto de representações, estudos e cálculos clássicos

e quânticos.

Esse método conta com uma característica importante que é a determinação das posições e momentos dos núcleos a cada instante do processo colisional reativo. Em outras palavras, determinamos a trajetória da reação. Daí vem o segundo termo do nome do método: "trajetórias".

Considerando os estudos de De Broglie, sabe-se que o momento de uma partícula é inversamente proporcional ao comprimento de onda do movimento a ela associado a menos de uma constante, a constante de Planck:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2.1)$$

que pode ser reescrita, usando a relação  $c = \lambda\nu$ , como:

$$p = \frac{h\nu}{c}. \quad (2.2)$$

Sabe-se que quanto maior for a frequência, maior a energia de uma determinada partícula. Entretanto, a partir dessa fórmula, se mantivermos a velocidade constante, podemos concluir que quanto maior a massa de uma partícula, maior será a frequência da onda a ela associada. Portanto, quanto mais massivo for o sistema, maior será sua energia. Isso implica uma diminuição do comprimento de onda De Broglie. É fato que o QCT produz resultados melhores quanto mais massivo for o sistema, o que torna esse método mais aplicável à sistemas em que o tunelamento e os efeitos quânticos relativos à interferência sejam desprezíveis ou irrelevantes. É necessário dizer também que caso a energia dos reagentes seja da ordem da altura da barreira de energia potencial de uma reação, o QCT não é recomendado. No entanto, a reação em estudo  $\text{H} + \text{Li}_2$  não possui uma barreira de potencial, ou seja, trata-se de uma reação direta. Tudo isso, se pensarmos que o estudo será feito utilizando-se resultados clássicos, efeitos quânticos como efeito Compton, tunelamento não devem estar presentes, pois a teoria Clássica não contempla esses fenômenos.

## 2.1 Método Quasi-Clássico das Trajetórias

Consideremos, novamente, a reação  $A + BC$  com os possíveis produtos  $AB + C$  e  $AC + B$ , em um plano Cartesiano em três dimensões:

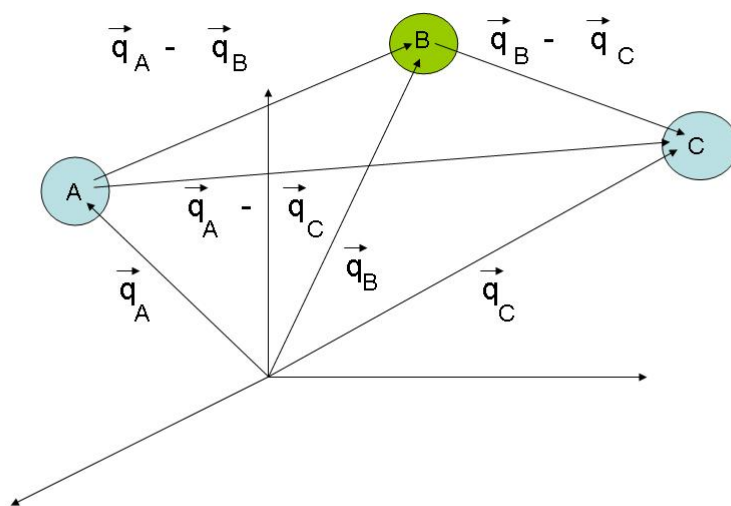


Figura 2.1: Coordenadas Cartesianas do Sistema

O hamiltoniano desse sistema reativo[14] pode ser escrito da seguinte forma:

$$H(\{\vec{q}\}, \{\vec{P}\}) = T(\vec{P}_A, \vec{P}_B, \vec{P}_C) + V(|\vec{q}_A - \vec{q}_B|, |\vec{q}_B - \vec{q}_C|, |\vec{q}_C - \vec{q}_A|) \quad (2.3)$$

na qual V é a própria SEP e T a energia cinética do sistema. De uma maneira genérica, poderíamos ter a seguinte forma de expressar um hamiltoniano:

$$H(\{\vec{q}\}, \{\vec{P}\}) = \sum_i \frac{1}{2m_i} (P_{x_i}^2 + P_{y_i}^2 + P_{z_i}^2) + V(x_1, y_1, z_1, \dots) \quad (2.4)$$

Aplicando para o caso A + BC (reagente), temos:

$$H(\{\vec{q}\}, \{\vec{p}\}) = \frac{1}{2} \left( \frac{p_A^2}{m_A} + \frac{p_B^2}{m_B} + \frac{p_C^2}{m_C} \right) + V(|\vec{q}_A - \vec{q}_B|, |\vec{q}_B - \vec{q}_C|, |\vec{q}_C - \vec{q}_A|). \quad (2.5)$$

Assim, a energia cinética depende dos momentos e a energia potencial unicamente das distâncias internucleares. As equações de Hamilton da mecânica clássica são:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ e \\ \dot{p}_i &= \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Na ausência de forças externas, pode-se excluir do estudo o movimento do centro de massa. Por esse motivo, é mais conveniente passar das coordenadas cartesianas para as coordenadas do centro de massa, pois a contribuição da energias para um sistema nessas condições é uma constante, fazendo com que as equações de movimento de Hamilton permaneçam inalteradas. O sistema expresso no CM tem como coordenadas(Fig 2.2), as coordenadas de Jacobi, representadas por:



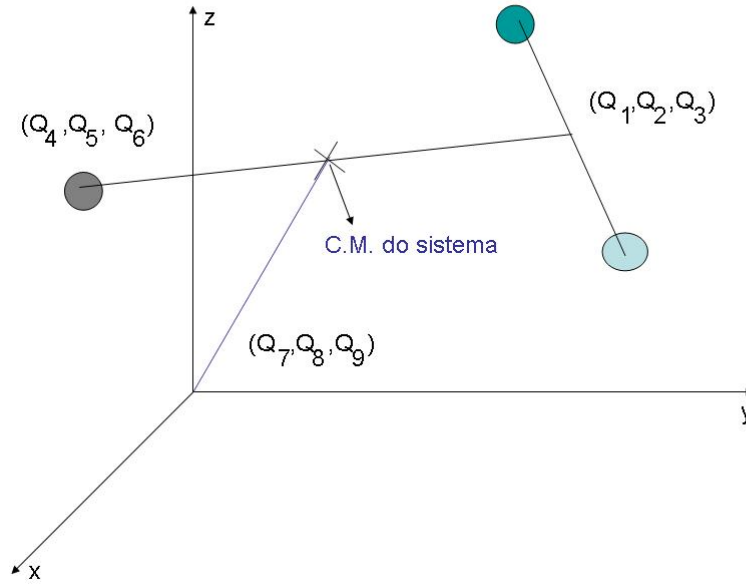


Figura 2.2: Representação do centro de massa do sistema reativo

$$Q_i = q_{i+6} - q_{i+3} \quad (2.7)$$

$$Q_{i+3} = q_i - \frac{m_B q_{i+3} + m_C q_{i+6}}{m_B + m_C} \quad (2.8)$$

$$Q_{i+6} = \frac{m_A q_i + m_B q_{i+3} + m_C q_{i+6}}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.9)$$

nas quais  $i = 1, 2, 3$ . As coordenadas de Jacobi dependem das coordenadas cartesianas representadas pelas  $q_{i+j}$ 's, com  $j = 0, 3, 6$ , que, por sua vez, representam as coordenadas dos átomos  $A(q_1, q_2, q_3)$ ,  $B(q_4, q_5, q_6)$  e  $C(q_7, q_8, q_9)$ . Apenas para análise das  $Q$ 's, usando  $i = 1$  e aplicando em  $Q_{i+3}$  obtêm-se:

$$Q_4 = q_1 - \frac{m_B q_4 + m_C q_7}{m_B + m_C}. \quad (2.10)$$

Lembrando que as coordenadas do centro de massa são dadas por:

$$x_{CM} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2 + \dots + m_N x_N}{m_1 + m_2 + \dots + m_N}, \quad (2.11)$$

tem-se que  $\frac{m_B q_4 + m_C q_7}{m_B + m_C}$  nada mais é do que a coordenada do centro de massa para a molécula BC. Assim como  $q_1$  representa a coordenada do átomo A, temos que  $Q_4$  representa uma coordenada de Jacobi do átomo A em relação à molécula BC. Fazendo o mesmo para  $Q_i$ ,  $Q_{i+3}$  e  $Q_{i+6}$  com  $i = 1, 2, 3$ , pode-se concluir que, no novo sistema de coordenadas,  $Q_1$ ,  $Q_2$  e  $Q_3$  representam 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 como um todo. Com essas novas coordenadas, de Jacobi, pode-se ter o Hamiltoniano expresso por:

$$H(\{\vec{q}\}, \{\vec{P}\}) = \sum_i \left( \frac{P_{x_i}^2}{2\mu_{BC}} + \frac{P_{y_i}^2}{2\mu_{A,BC}} + \frac{P_{z_i}^2}{2M} \right) + V(r_{AB}(\{Q\}), r_{BC}(\{Q\}), r_{AC}(\{Q\})) \quad (2.12)$$

onde temos a alteração dos momentos ( $P_i, P_{i+3}, P_{i+6}$ ), que representam os momentos conjugados às coordenadas ( $Q_i, Q_{i+3}, Q_{i+6}$ ). As massas reduzidas vêm do fato de o estudo ser feito no centro de massa:

$$\mu_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad (2.13)$$

$$\mu_{A,BC} = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.14)$$

$$M = m_A + m_B + m_C. \quad (2.15)$$

Já as coordenadas  $r_{AB}$ ,  $r_{BC}$  e  $r_{AC}$  são dadas por:

$$r_{AB} = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \left( \frac{m_C}{m_B + m_C} Q_i + Q_{i+3} \right)^2}, \quad (2.16)$$

$$r_{BC} = \sqrt{\sum_{i=1}^3 Q_i^2}, \quad (2.17)$$

e

$$r_{AC} = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \left( \frac{m_B}{m_B + m_C} Q_i - Q_{i+3} \right)^2}. \quad (2.18)$$

Nas coordenadas de Jacobi, as equações do movimento de Hamilton tornam-se:

$$\dot{Q}_i = \frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_i} = \frac{\partial T}{\partial P_i} \quad (2.19)$$

$$\dot{P}_i = \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\frac{\partial V}{\partial P_i} = -\sum_K^3 \left( \frac{\partial V}{\partial r_K} \right) \left( \frac{\partial r_K}{\partial Q_i} \right) \quad (2.20)$$

Fica claro que as equações de movimento dependerão apenas das coordenadas de Jacobi e não mais das cartesianas. Como já foi dito antes, através dessas equações é possível “montar” a trajetória de um dado átomo para um sistema reativo. Conhecer a evolução temporal de um sistema a partir de um certo momento é crucial para o estudo de reações via QCT. Isso pode ser feito usando as relações:

$$Q_i(t+h) = Q_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{Q}_i dt \quad (2.21)$$

$$P_i(t+h) = P_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{P}_i dt \quad (2.22)$$

com  $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ . As equações  $\dot{Q}_i$  e  $\dot{P}_i$  são dadas por (2.19) e (2.20).

Para resolver as equações de movimento é necessário saber as condições iniciais da reação, que são as coordenadas e momentos iniciais. Para cada conjunto delas, teremos trajetórias diferentes, ou seja, um processo colisional diferente. A configuração espacial dos núcleos depende dos seguintes parâmetros (indicados na figura 2.4):

1. Parâmetro de Impacto (b)

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

2. Ângulo  $\theta$

Indica a orientação azimutal do eixo internuclear da molécula BC.

3. Ângulo  $\phi$

É o ângulo entre a projeção do eixo da molécula BC sobre o plano xy e o eixo x.

4. Ângulo  $\beta$ 

Indica a orientação do momento angular rotacional da molécula BC. É o ângulo entre o momento angular  $\vec{j}$  ( $\eta$ ) e o vetor correspondente ao produto vetorial de  $\vec{r}_{BC}$  com o vetor  $\hat{k}$  (versor na direção de z), ou seja,  $\vec{r}_{BC} \times \hat{k}$ .

5. Ângulo  $\xi$ 

É a fase de vibração da molécula BC. Varia de 0 (ponto de retorno clássico mais interno) e  $\pi$  (ponto mais externo). Por exemplo, consideremos uma C.E.P. (curva de energia potencial) qualquer:

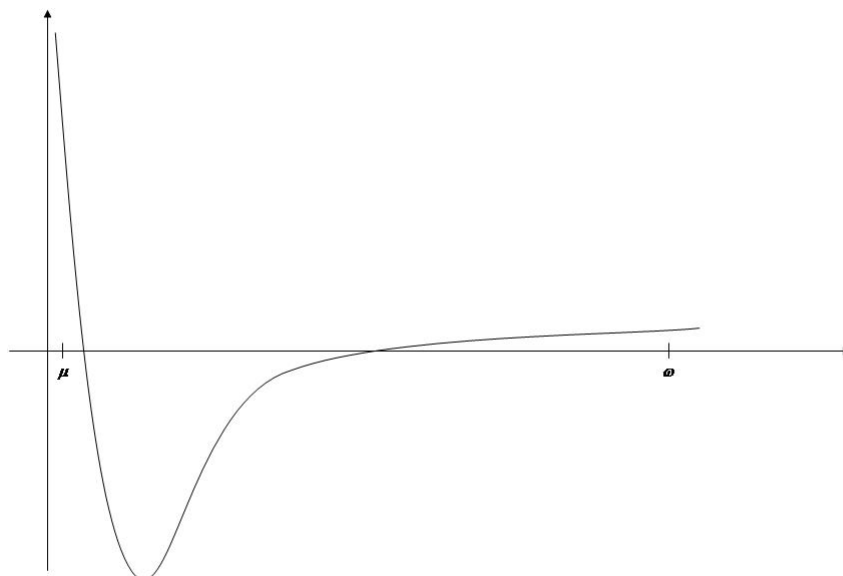


Figura 2.3: Representação gráfica dos pontos  $\omega$  e  $\mu$

$\mu$  seria o ponto mais interno escolhido e  $\omega$  o mais externo representando o ângulo  $\xi$  correspondente a 0 e  $\pi$  respectivamente.

6. Distância  $\rho$

Indica a distância do átomo A ao centro de massa da molécula BC quando se inicia o processo colisional.

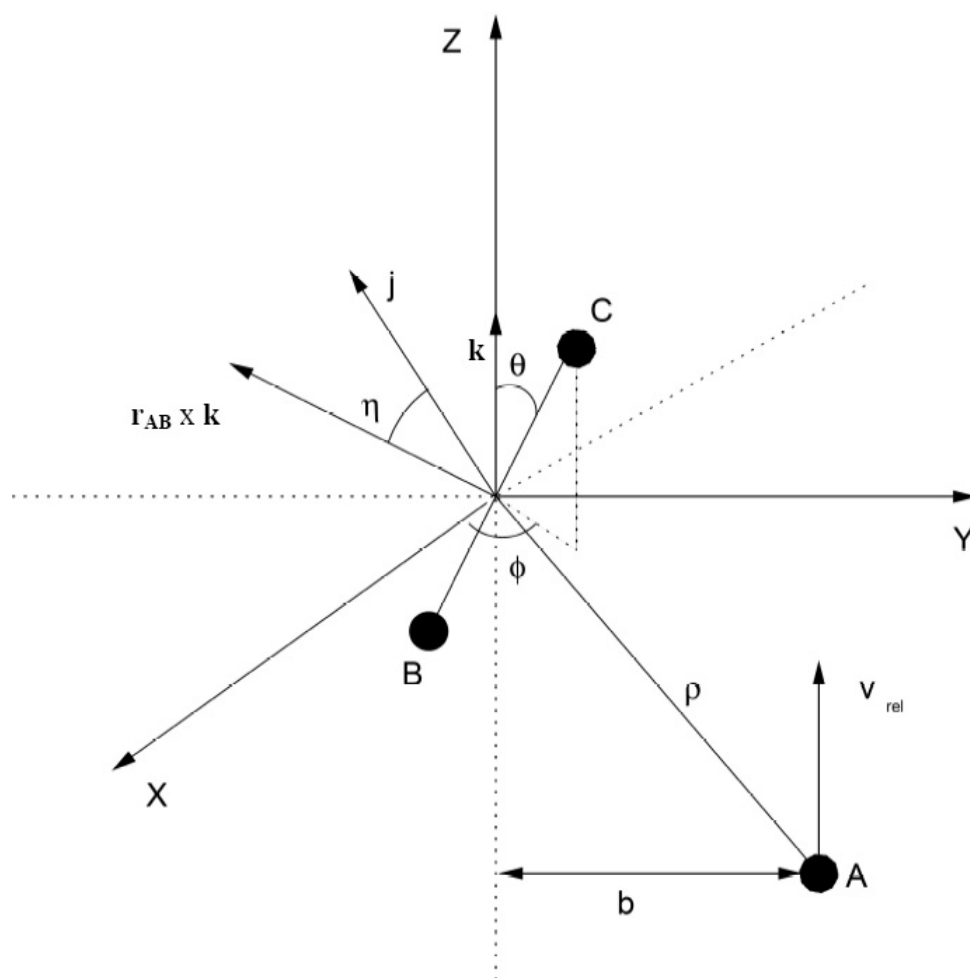


Figura 2.4: Parâmetros geométricos e energéticos iniciais de um processo colisional reativo  $A + BC$ .

Nas coordenadas de Jacobi, representam-se os parâmetros iniciais da seguinte forma:

$$Q_1^0 = r_0 \sin \theta \cos \phi \quad (2.23)$$

$$Q_2^0 = r_0 \sin \theta \sin \phi \quad (2.24)$$

$$Q_3^0 = r_0 \cos \theta \quad (2.25)$$

$$Q_4^0 = 0 \quad (2.26)$$

$$Q_5^0 = b \quad (2.27)$$

$$Q_6^0 = -\sqrt{\rho^2 - b^2} \quad (2.28)$$

$$P_1^0 = \frac{j_r(\sin \phi \cos \beta - \cos \theta \cos \phi \sin \beta)}{r_{\pm}} \quad (2.29)$$

$$P_2^0 = -\frac{j_r(\cos \phi \cos \beta - \cos \theta \sin \phi \sin \beta)}{r_{\pm}} \quad (2.30)$$

$$P_3^0 = \frac{j_r(\sin \theta \sin \beta)}{r_{\pm}} \quad (2.31)$$

$$P_4^0 = 0 \quad (2.32)$$

$$P_5^0 = b \quad (2.33)$$

$$P_6^0 = \mu_{A,BC} v_{rel}. \quad (2.34)$$

As coordenadas  $Q_i$ 's são as próprias coordenadas “cartesianas” usando as coordenadas esféricas para a molécula BC e o parâmetro de impacto  $b$  e a distância  $\rho$  para expressar as coordenadas do átomo A. Para os momentos, tem-se que  $j_r$  é a magnitude do momento angular de BC, que é igual a:

$$j_r = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (2.35)$$

na qual  $j$  é o número quântico rotacional. Os parâmetros  $r_+$  e  $r_-$  são os pontos de retorno máximo e mínimo, ou melhor, os átomos B e C da molécula BC. Já para a representação de  $P_6^0$ , que é o momento do átomo A em relação à BC, tem-se que  $v_{rel}$  representa a velocidade relativa de A em relação à BC. A energia de translação, que é o equivalente à energia cinética do movimento relativo em questão é dada por:

$$E_{tr} = \frac{\mu_{A,BC} v_{rel}^2}{2} \quad (2.36)$$

logo a velocidade relativa pode ser dada por:

$$\sqrt{\frac{2E_{tr}}{\mu_{A,BC}}}. \quad (2.37)$$

Os pontos de retorno  $r_+$  e  $r_-$  são obtidos numericamente pela expressão:

$$V(r_{BC}) + \frac{j^2}{2\mu_{BC}r_{BC}^2} = E_{vib} + E_{rot} \quad (2.38)$$

onde  $V(r_{BC})$  é a curva de energia potencial de BC. Após essas considerações iniciais pode-se então iniciar a integração das equações de movimento de Hamilton. Após o processo colisional, a reação pode ser classificada de acordo com as seguintes possibilidades:

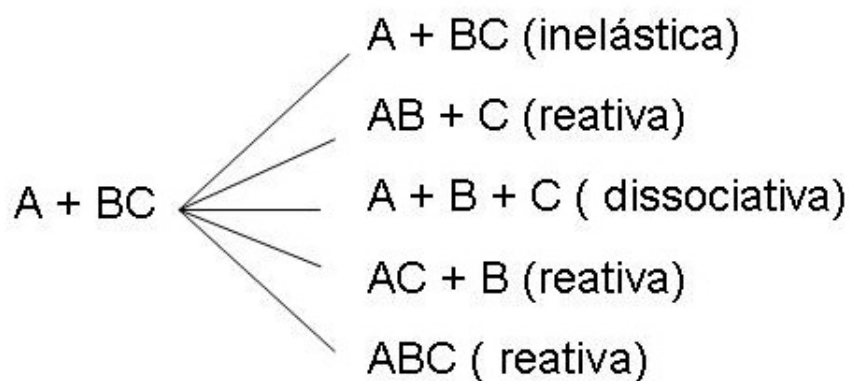


Figura 2.5: Esquema dos possíveis produtos da reação A + BC

Se considerarmos que o processo colisional for reativo (produto  $AB + C$ , por exemplo), então pode-se transformar as coordenadas de Jacobi da seguinte forma:

$$Q'_i = -\frac{m_C}{m_B + m_C}Q_i - Q_{i+3} \quad (2.39)$$

$$Q'_{i+3} = -\frac{m_B m_A + m_B + m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} + \frac{m_A}{M_A + m_B}Q_{i+3} \quad (2.40)$$

com  $i = 1, 2, 3$ . Agora, tem-se que  $Q'_1, Q'_2$  e  $Q'_3$  são as coordenadas de  $A$  em relação a  $B$  e  $Q'_4, Q'_5, Q'_6$  do átomo  $C$  em relação ao centro de massa de  $AB$ . Esquemáticamente o que acontece pode ser visto na figura abaixo:

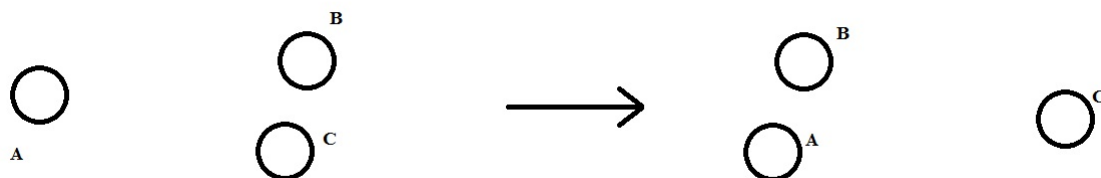


Figura 2.6: Representação esquemática do processo colisional reativo  $A + BC \rightarrow AB + C$



A partir de agora, deve-se fazer a alteração do Hamiltoniano, das equações de movimento e da energia translacional, ou seja

$$H(\{\vec{Q}'\}, \{\vec{P}'\}) = \sum_i \left( \frac{P_i'^2}{2\mu_{BC}} + \frac{P_{i+3}'^2}{2\mu_{C,AB}} + \frac{P_{i+6}'^2}{2M} \right) + V(\{Q\}), \quad (2.41)$$

no qual

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad (2.42)$$

$$\mu_{C,AB} = \frac{m_C(m_A + m_B)}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.43)$$

$$e \quad (2.44)$$

$$M = m_A + m_B + m_C. \quad (2.45)$$

Usando a equação de movimento relativa às coordenadas de Jacobi:

$$\dot{Q}_i' = \frac{\partial H}{\partial P_i'} \quad (2.46)$$

é possível determinar os momentos:

$$P_i' = -\frac{m_A}{m_A + m_B} P_i - \frac{\mu_{AB}}{\mu_{A,BC}} P_{i+3} \quad (2.47)$$

e

$$P_{i+3}' = -\frac{m_B m_A + m_B + m_C}{m_B(m_A + m_B + m_C)} P_i + \frac{m_C}{m_B + m_C} P_{i+3}. \quad (2.48)$$

Dessa forma, a energia translacional torna-se:

$$E_{tr}' = \frac{1}{2\mu_{C,AB}} \sum_i^3 (P_{i+3}')^2. \quad (2.49)$$

Como a energia total tem de ser conservada:

$$E_{TOTAL} = E_{tr}' + E_{int}(BC) + \Delta E = E_{tr}' + E_{int}(AB)', \quad (2.50)$$

onde  $E_{int}$  representa a energia interna (vibracional e rotacional) de uma diátomo e  $\Delta E$  é a diferença entre a energia de dissociação da molécula BC e AB. Para o estudo da molécula formada no produto, calcula-se primeiro essa energia rotacional:

$$E_{rot}' = \min \left\{ V(r_{AB}) + \frac{\vec{j}' \cdot \vec{j}'}{2\mu_{AB} r_{AB}^2} \right\} - V(r_{eAB}). \quad (2.51)$$

Em linhas gerais, (2.51) fornece o valor mínimo do potencial efetivo da molécula AB subtraído do potencial de equilíbrio da molécula AB. Já a energia vibracional da molécula produto pode ser dada por:

$$E'_{vib} = E'_{int} - E'_{rot}. \quad (2.52)$$

O número quântico rotacional  $\vec{j}$  pode ser obtido por:

$$\vec{j}' \cdot \vec{j}' = \hbar^2 j'(j' + 1). \quad (2.53)$$

Expandindo essa equação temos que:

$$j'^2 + j' - \frac{\vec{j}' \cdot \vec{j}'}{\hbar^2} = 0 \quad (2.54)$$

Usando a fórmula de Báskara:

$$\Delta = 1 + 4 \frac{\vec{j}' \cdot \vec{j}'}{\hbar^2}. \quad (2.55)$$

Temos as seguintes soluções para o número quântico  $j'$ :

$$j' = -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 + 4 \frac{\vec{j}' \cdot \vec{j}'}{\hbar^2}}. \quad (2.56)$$

Usa-se o valor positivo, pois  $j'$  deve possuir valor maior ou igual a zero. Já o valor de  $v'$  pode ser calculado usando a aproximação WKB que se assemelha à quantização de Sommerfeld[2]:

$$I = \oint P_{r_{AB}} dr_{AB} = h \left( v' + \frac{1}{2} \right), \quad (2.57)$$

na qual  $I$  é a integral da ação. Por conservação da energia, tem-se que a energia cinética da molécula AB será igual a energia interna subtraída do potencial efetivo:

$$\frac{P_{r_{AB}}^2}{2\mu_{AB}} = E'_{int} - V(r_{AB}) - \frac{\vec{j}' \cdot \vec{j}'}{2\mu_{AB} r_{AB}^2}. \quad (2.58)$$

Logo, o momento  $P_{r_{AB}}$  é dado por:

$$P_{r_{AB}} = \sqrt{2\mu_{AB}} \left( E'_{int} - V(r_{AB}) - \frac{\vec{j}' \cdot \vec{j}'}{2\mu_{AB} r_{AB}^2} \right). \quad (2.59)$$

Usando a integral da ação e o valor obtido para o momento  $P_{r_{AB}}$  tem-se a seguinte equação:

$$v' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi\hbar} \int_{r_-}^{r_+} \sqrt{2\mu_{AB} \left( E'_{int} - V(r_{AB}) - \frac{\vec{j}' \cdot \vec{j}'}{2\mu_{AB}r_{AB}^2} \right)} dr_{AB}. \quad (2.60)$$

Obviamente, como se trabalha com valores aproximados, os valores de  $j'$  e  $v'$  não são inteiros, por isso usa-se o valor do inteiro mais próximo dos valores obtidos.

## 2.2 A visão *backward* e *forward* da reação

A reação pode ser classificada de duas formas com relação à direção do espalhamento. Esse é dito *forward* quando após o processo colisional o átomo livre se espalha com um ângulo  $\chi$  compreendido entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$  (para frente). Quando se fala em *backward*, o átomo livre se espalha com ângulos compreendidos entre  $90^\circ$  e  $180^\circ$  (para trás). Esquemáticamente na figura abaixo pode-se visualizar melhor a situação:

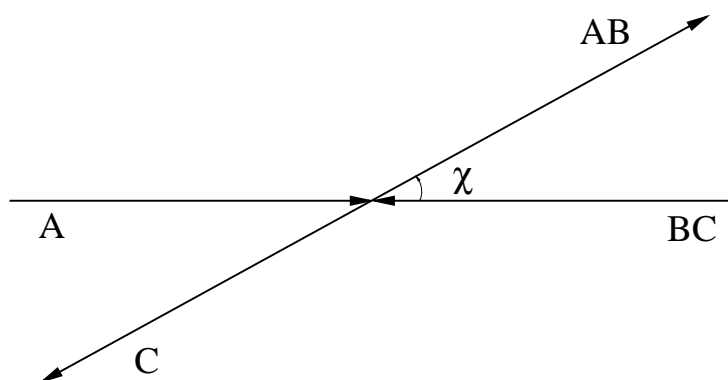


Figura 2.7: Representação esquemática do ângulo de espalhamento  $\chi$  do processo colisional  $A + BC \rightarrow AB + C$

## 2.3 Seção de Choque

Dois pontos relevantes devem aqui ser levantados: ao mesmo tempo em que não é possível controlar os parâmetros colisionais  $b, \theta, \phi, \xi$  e  $\beta$  definidos anteriormente, são necessárias várias trajetórias para descrever bem um processo colisional. Por isso, é interessante utilizar métodos estatísticos para um estudo reativo via QCT. Uma alternativa seria a utilização do estudo da seção de choque reativa, dada pela seguinte equação:

$$\sigma_R(E_{tr}, \nu, j) = \pi b_{MAX}^2 \langle P_r(E_{tr}, \nu, j) \rangle \quad (2.61)$$

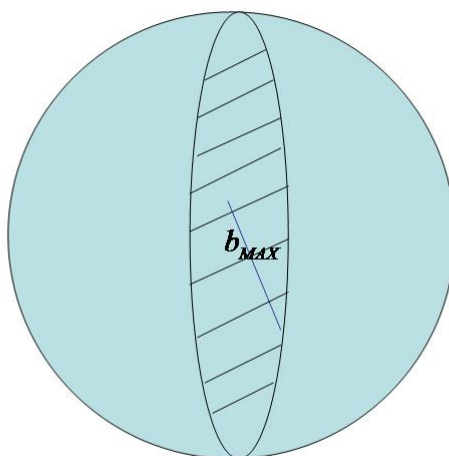


Figura 2.8: Representação clássica da seção de choque reativa para um processo colisional reativo  $A + BC$ .

onde  $b_{MAX}$  representa o parâmetro de impacto máximo e  $\langle P_r(E_{tr}, \nu, j) \rangle$  representa o valor médio da probabilidade de acontecer a reação levando em consideração todos os parâmetros iniciais. Essa média é dada pela integral sobre a função  $P_R(b, \theta, \phi, \beta, \xi, E_{tr}, \nu, j)$ :

$$\langle P_r(E_{tr}, \nu, j) \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3 b_{MAX}^2} \int_{b=0}^{b_{MAX}} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{2\pi} \int_{\xi=0}^{\pi} P_R(b, \theta, \phi, \beta, \xi, E_{tr}, \nu, j) \times b \sin \theta db d\theta d\phi d\beta d\xi, \quad (2.62)$$

na qual  $\frac{1}{(2\pi)^3 b_{MAX}^2}$  é um fator de normalização. Existem duas hipóteses para a reação: ou ela ocorre ou não ocorre. Por isso atribuímos valor 1 se acontecer a reação e 0 se não ocorrer. Ela se encaixa, portanto, no que se denomina função booleana. Trabalharemos a partir daí com o Método Monte Carlo[2], que calcula as integrais multidimensionais da seguinte forma:

$$I = \int_0^1 \int_0^1 \cdots \int_0^1 f(\vec{k}) d\vec{k}. \quad (2.63)$$

Pode-se desmembrar a integral em  $N$  pontos distribuídos uniformemente no espaço escolhido para a integração por meio da seguinte aproximação, devido ao fato de as variáveis booleanas envolvidas serem discretas:

$$I \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(k_1^{(i)}, k_2^{(i)}, \dots, k_k^{(i)}). \quad (2.64)$$

Para o caso em interesse  $f$  corresponde à probabilidade  $P_r$ . Como  $P_r$  assume somente os valores 0 e 1, então a soma que aparece na equação 2.64 corresponde à quantidade de colisões que reagiram ( $N_R$ ). Dessa forma, tem-se a seguinte expressão para a seção de choque reativa:

$$\sigma_R(E_{tr}, \nu, j) = \pi b_{MAX}^2 \frac{N_R(E_{tr}, \nu, j)}{N(E_{tr}, \nu, j)} \quad (2.65)$$

O erro no cálculo da seção de choque reativa, dentro do método Monte Carlo, é dado pela seguinte expressão:

$$\Delta\sigma_R(E_{tr}, \nu, j) = \pi b_{MAX}^2 \frac{N_R}{N} \sqrt{\frac{N - N_R}{N N_R}} \quad (2.66)$$

Percebe-se claramente, através da equação 2.66, que quanto maior o número  $N$  de trajetórias calculadas, melhor a qualidade do cálculo de Seção de choque reativa.

## Capítulo 3

### Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para a reação  $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ , usando a nova SEP construída para esse sistema. Como já mencionado anteriormente, para se determinar as propriedades dinâmicas dessa reação (via método QCT) é necessário fornecer as condições iniciais (geométricas e energéticas) do reagentes  $\text{H} + \text{Li}_2$  (Figura 2.4).

Para as escolhas das energias de translação (H) e interna (energias ro-vibracionais de  $\text{Li}_2$ ) é importante, inicialmente, fazer um estudo topológico da SEP do sistema  $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ . Essa representação foi construída usando uma configuração nuclear colinear (Li-H-Li). As curvas isoenergéticas (parte inferior da figura 3.3) são separadas por uma energia de 10 kcal/mol. A Figura 3.2 mostra a MEP (do inglês, Minimum Energy Path) da SEP  $\text{H} + \text{Li}_2$ , para várias configurações nucleares ( $\theta$  representa o ângulo LiHLi), em função da coordenada de reação  $\alpha$ , observada na Figura 3.2. Através da SEP, nota-se que essa reação não apresenta uma barreira de potencial (reação direta) e uma energia de exoergicidade de 33,6605 kcal/mol (Figura 3.1).

Com base nesse estudo topológico da SEP  $\text{H} + \text{Li}_2$ , pode-se agora representar a disposição das energias ro-vibracionais do reagente  $\text{Li}_2$  e do produto  $\text{LiH}$  como mostrado na figura 3.3. Sendo assim, foi escolhida uma energia total, para estudar

a reação  $\text{H} + \text{Li}_2$ , tal que inclui cinco estados vibracionais do reagente  $\text{Li}_2$ .

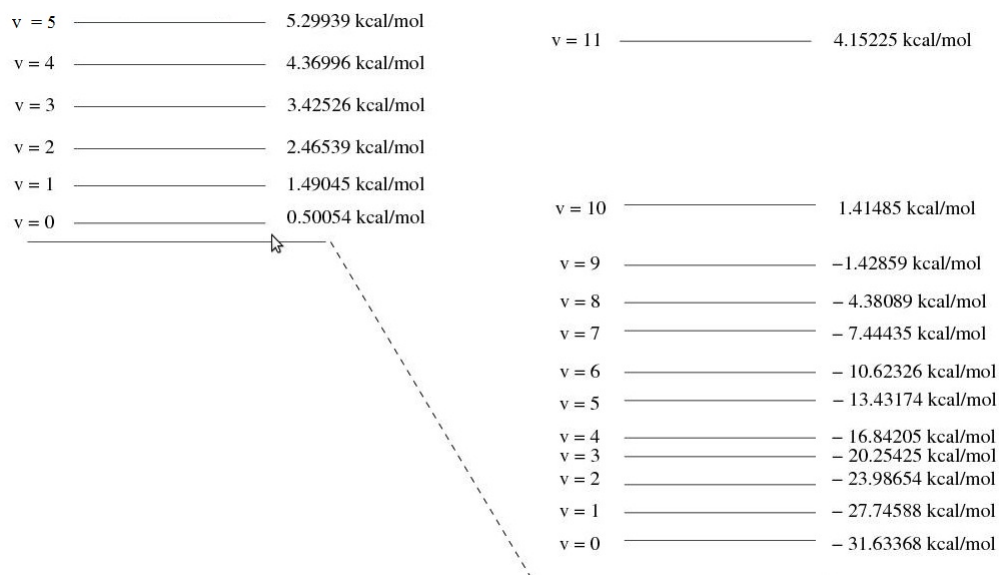


Figura 3.1: Representação do perfil de energia (kcal/mol) da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$ .



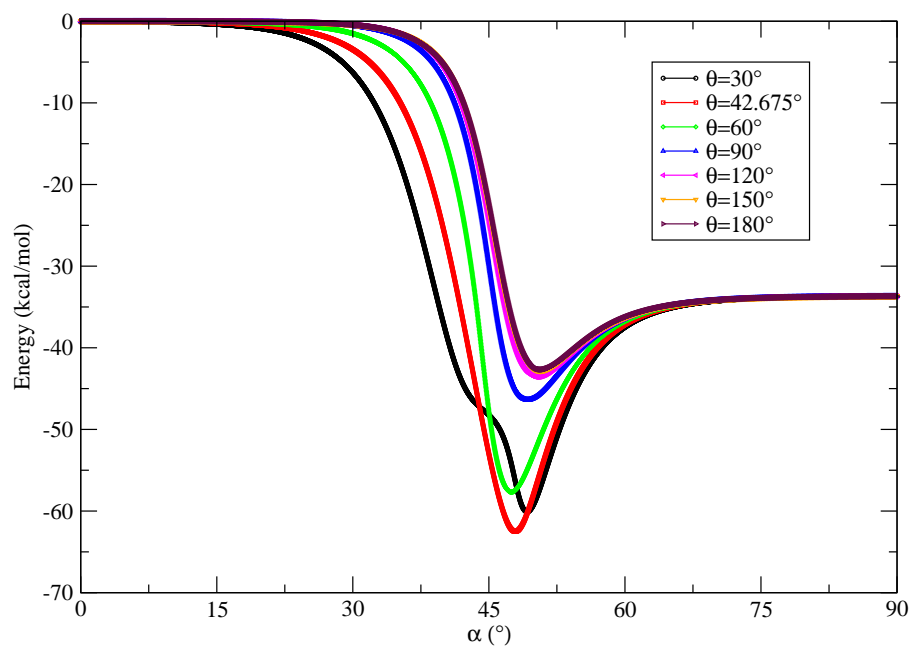


Figura 3.2: Representação do caminho de mínima energia da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$ .

---

O estudo detalhado estado a estado da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$  foi realizado através dos cálculos das propriedades dinâmicas: distribuição angular do produto (ângulo de espalhamento), distribuição translacional do produto  $\text{LiH}$ , distribuição rotacional do produto  $\text{LiH}$ , distribuição vibracional do produto  $\text{LiH}$  e seção de choque reativa. Para esse estudo, a energia de translação do reagente foi variada de 0,5 a 12,0 kcal/mol e as energias ro-vibracionais foram variadas considerando o número quântico rotacional  $j = 0, 5, 10, 15, 20, 25$  e vibracional  $\nu = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ . Para cada par de valores de energia ro-vibracional e translacional, foram calculadas 50000 trajetórias (50000 diferentes valores do parâmetro  $b$  impacto) considerando as distâncias inicial  $\text{H} + \text{Li}_2$  e final  $\text{Li} + \text{LiH}$  de  $14\text{\AA}$ . As integrações das trajetórias foram realizadas para  $\Delta t = 5 \cdot 10^{-17} \text{s}$ . Esse valor do incremento do tempo foi escolhido controlando a conservação da energia mecânica e do momento angular. Testes com um milhão de trajetórias foram considerados para os conjuntos ro-vibracionais utilizados. No entanto, os resultados obtidos concordaram muito com os resultados obtidos com 50000. Sendo assim, os resultados finais foram determinados considerando 50000 trajetórias.

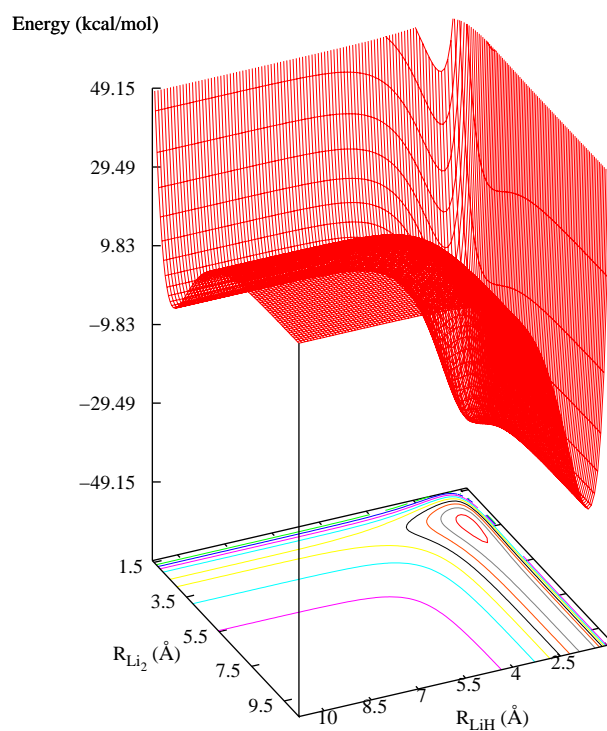


Figura 3.3: Representação pseudotri-dimensional da superfície de energia potencial da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$ .

### 3.1 Função Opacidade

Esta seção tem como intuito mostrar como foi feita a escolha do parâmetro de impacto máximo. Analisando-se os gráficos obtidos para a função opacidade (a probabilidade de ocorrer a reação em função do parâmetro de impacto) foi possível perceber que para todo o conjunto de dados energéticos considerados, nenhuma

configuração gerou probabilidade maior que zero para que a reação ocorra com parâmetros de impacto com valores maiores que aproximadamente  $6\text{\AA}$ .

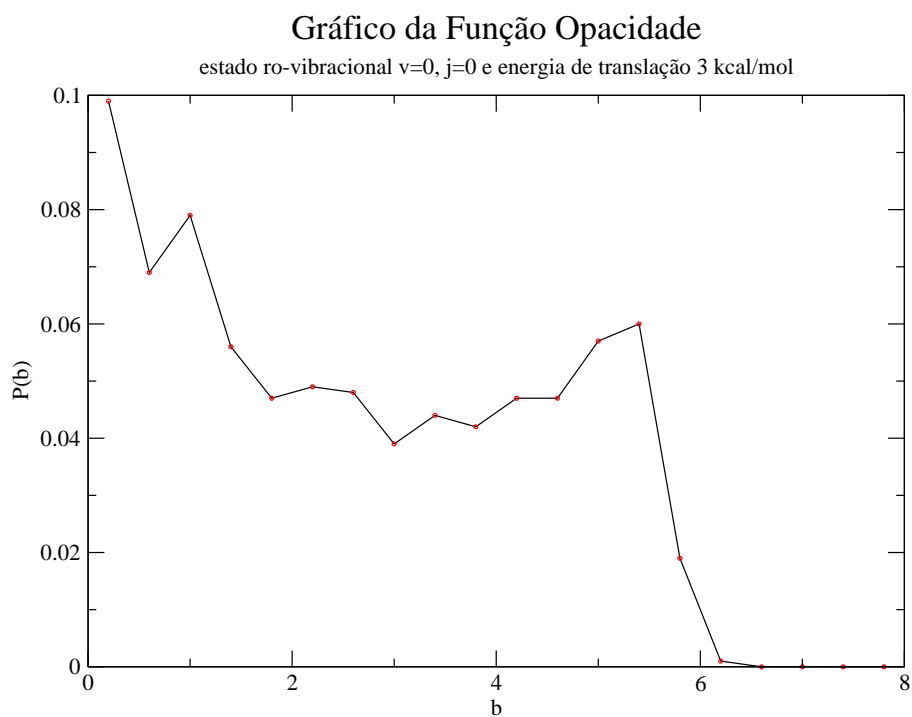


Figura 3.4: Função Opacidade para o reagente H com uma energia de translação de 12 kcal/mol e o  $\text{Li}_2$  nos estados ro-vibracionais  $\nu = 0, j = 15$

---

A Figura 3.4 mostra um exemplo de função opacidade considerando o reagente H com uma energia de translação de 12 kcal/mol e o Li<sub>2</sub> nos estados ro-vibacionais  $\nu = 0$  e  $j = 15$ .

### 3.2 Distribuição Angular do Produto (Ângulo de Espalhamento)

Como mencionado na metodologia, existem duas formas de se caracterizar uma reação quanto ao ângulo de espalhamento. A reação pode ser dita do tipo *forward* (para frente), ou do tipo *backward* (para trás). Analisando as Figuras 3.5 e 3.6 pôde-se observar que para todos os valores de energias de translação e dos estados ro-vibacionais selecionados, para o reagente H + Li<sub>2</sub>, as maiores probabilidades de se encontrar o produto LiH são ou puramente *forward* ou puramente *backward*. Esse resultado está de acordo com a colinearidade da nova SEP construída para a reação H + Li<sub>2</sub>.

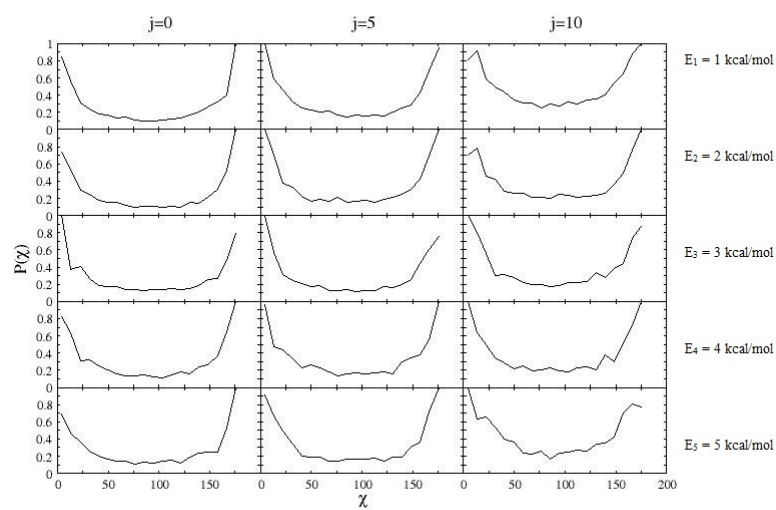


Figura 3.5: Distribuição angular normalizada considerando os reagentes H com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol, e o  $\text{Li}_2$  nos estados ro-vibracionais  $\nu = 0, j = 0, 5, 10$

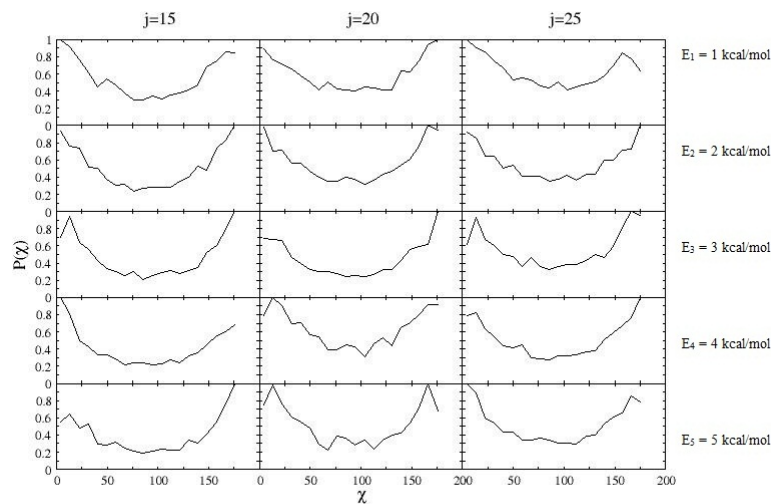


Figura 3.6: Distribuição angular normalizada considerando os reagentes H com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol, e o  $\text{Li}_2$  nos estados ro-vibracionais  $\nu = 0, j = 15, 20, 25$

Os gráficos relacionados aos outros estados ro-vibracionais também mostraram o mesmo comportamento.

### 3.3 Distribuição Rotacional do Produto

A figura 3.7 mostra a distribuição rotacional do produto, considerando os reagentes H, com energias de translação de 6,7,8,9 e 10 kcal/mol, e LiH a mesma distribuição, com uma diferença na escolha dos níveis rotacionais ( $j = 15, 20, 25$ ). Analisando os resultados obtidos e considerando valores diferentes de  $\nu$ , verifica-se que a maior probabilidade de encontrar o produto LiH é em um estado rotacional excitado entre  $j = 10, 20$ .

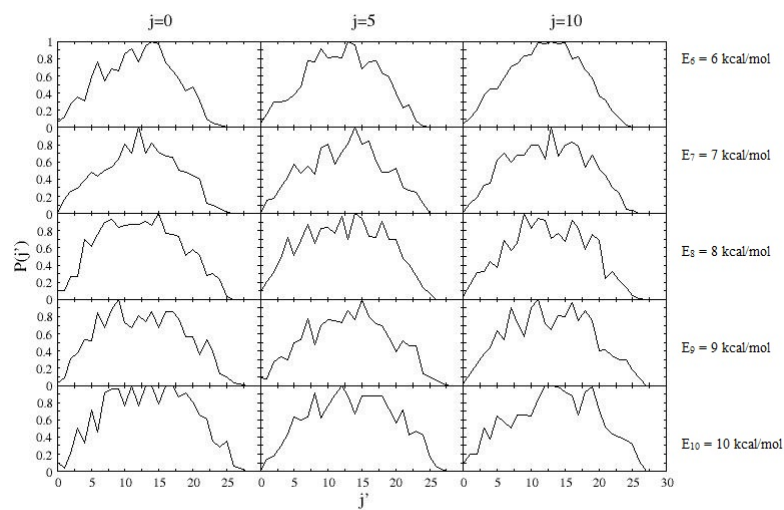


Figura 3.7: Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes H, com energias translacionais 6,7,8,9 e 10 kcal/mol, e  $\text{Li}_2$  nos estados ro-vibracionais  $\nu = 0$  e  $j = 0, 5, 10$



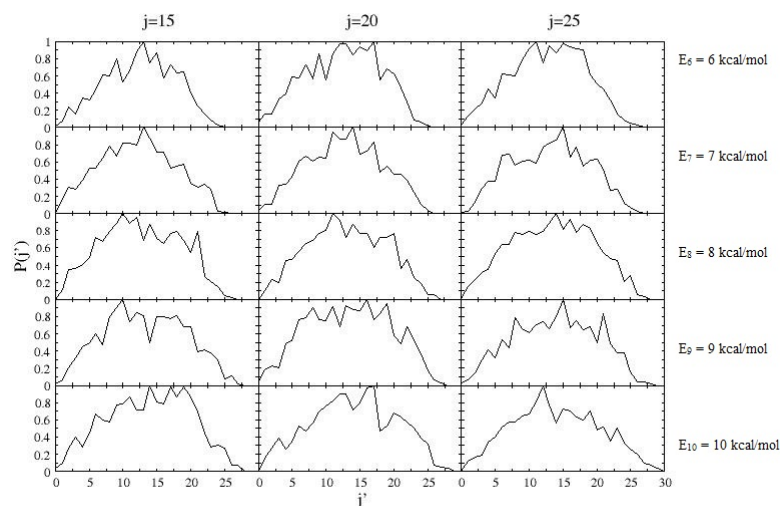


Figura 3.8: Distribuição rotacional dos produtos considerando os reagentes H, com energias translacionais 6,7,8,9 e 10 kcal/mol, e  $\text{Li}_2$  nos estados ro-vibracionais  $\nu = 0$  e  $j = 15, 20, 25$

Esse tipo de comportamento é conhecido como distribuição rotacional invertida, ou seja, os estados rotacionais mais populados são os estados rotacionais excitados até  $j=20$ , depois esse valor diminui. Além disso, nota-se que tanto as excitações ro-vibracionais do reagente  $\text{Li}_2$  ( $\nu, j$ ), como as energias translacionais do reagente H( $E_{tr}$ ) não interferem na distribuição rotacional do produto LiH.

### 3.4 Distribuição Vibracional do Produto

A Figura 3.9 mostra a distribuição vibracional do produto  $\text{LiH}(\nu')$  considerando os reagentes H, com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol, e  $\text{Li}_2$  nos estados ro-vibracionais  $\nu = 4$  e  $j = 0, 5, 10$ . A figura 3.10 mostra a mesma distribuição mas as energias de translação de 6,7,8,9 e 10 kcal/mol e excitação rotacional 15,20 e 25. Esse estudo foi realizado considerando também os estados vibracionais do

reagente  $\text{Li}_2$   $\nu = 0, 1, 2, 3, 5$ . Analisando todas essas distribuições, verificou-se que o estado vibracional mais provável de encontrar o produto  $\text{LiH}$  é  $\nu = 0$ . Nesse caso, nota-se que a distribuição vibracional mais baixa ( $\nu' = 0$ ) é a mais populada. Outro fato importante é que a distribuição vibracional do produto  $\text{LiH}$  não é sensível tanto ao aumento das excitações ro-vibracionais do reagente  $\text{Li}_2(\nu, j)$ , quanto ao incremento da energia de translação do reagente  $\text{H}$ . Esse fato está de acordo com o fato de a nova SEP não possuir uma barreira de potencial.

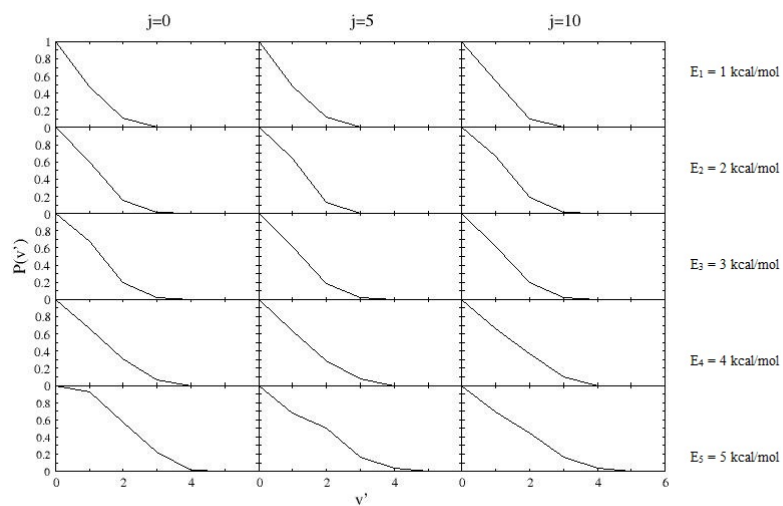


Figura 3.9: Distribuição vibracional do produto LiH considerando os reagentes H com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol e  $\text{Li}_2$  nos estados ro-vibracionais  $\nu = 4, j = 0, 5, 10$

### 3.5 Distribuição translacional do produto

A Figura 3.10 mostra a distribuição translacional do produto LiH, considerando o reagente H, com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol, e Li<sub>2</sub> nos estados ro-vibracionais  $\nu = 4; j = 0, 5, 10$ . A Figura 3.11 mostra a mesma distribuição, com a diferença de considerar os estados rotacionais do reagente  $j = 15, 20, 25$ . Analisando todos esses resultados, e outros para diferentes valores do estado vibracional de Li<sub>2</sub> (não representados) verifica-se que a distribuição translacional do produto também não é sensível a qualquer incremento tanto dos estados ro-vibracionais do reagente Li<sub>2</sub>, quanto translacional de H.

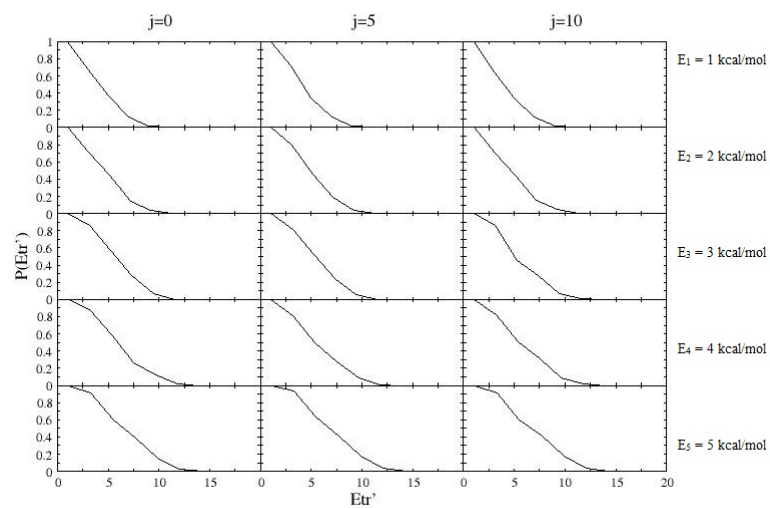


Figura 3.10: Distribuição translacional do produto Li, considerando os produtos H, com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol, e o  $\text{Li}_2$  nos estados ro-vibacionais  $\nu = 4, j = 0, 5, 10$

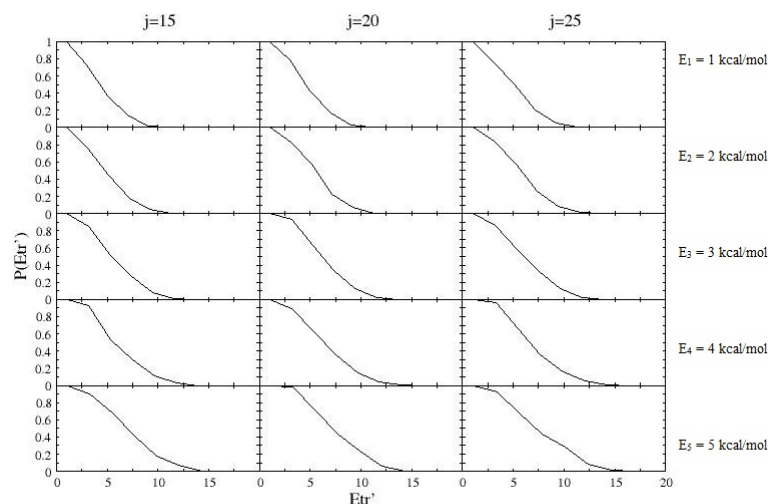


Figura 3.11: Distribuição translacional do produto Li, considerando os produtos H, com energias de translação 1,2,3,4 e 5 kcal/mol, e o Li<sub>2</sub> nos estados ro-vibracionais  $\nu = 4, j = 15, 20, 25$

### 3.6 Seção de Choque Reativa

As seções de choque reativas da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$  calculadas considerando o reagente Li<sub>2</sub> nos estados vibracionais  $\nu = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  e variando, para cada estado  $\nu$ , os estados rotacionais em  $j = 0, 5, 10, 15, 20, 25$  são mostrados nas Figuras 3.12 e 3.13. Esses gráficos deixam claro que nenhum tipo de excitação (vibracional e rotacional do reagente) contribui para a reatividade da reação em estudo. Essa constatação corrobora com o fato de a nova SEP não possuir um complexo ativado (ausência de barreira de potencial). Esse tipo de comportamento foi verificado experimentalmente em reações químicas envolvendo átomos de hidrogênios e diátomos alcalinos homonucleares (K<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub> e Cs<sub>2</sub>). Tais experimentos foram realizados usando técnica de feixes moleculares cruzados no início da década de 70 por Lee e colaboradores[1]. Esses novos resultados contradizem os resultados teóricos, determinado também pelo método QCT, de Kim e Hersbach que verificaram nos seus

---

cálculos de trajetórias que a regra geral de promoção por excitação vibracional do reagente[7-8] é obedecida (sendo contrariada para somente algumas baixas energias). Dentro desse contexto, verificou-se o mesmo padrão para as excitações rotacionais  $j = 0, 5, 10, 15, 25$  e variando, para cada  $j$ , os estados vibracionais do reagente  $\text{Li}_2$  em  $\nu = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ . Estes dados também corroboram com os fatos já evidenciados nas Figuras 3.12 e 3.13.

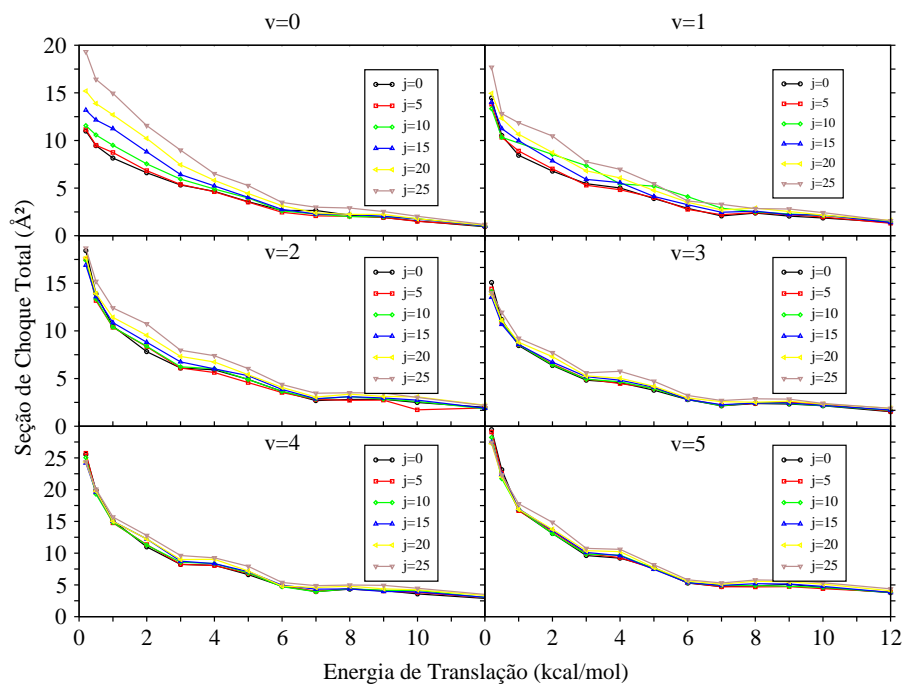


Figura 3.12: Seção de Choque reativa da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$  em função da energia de translação do reagente H em relação ao diátomo  $\text{Li}_2$  ("v" fixo).



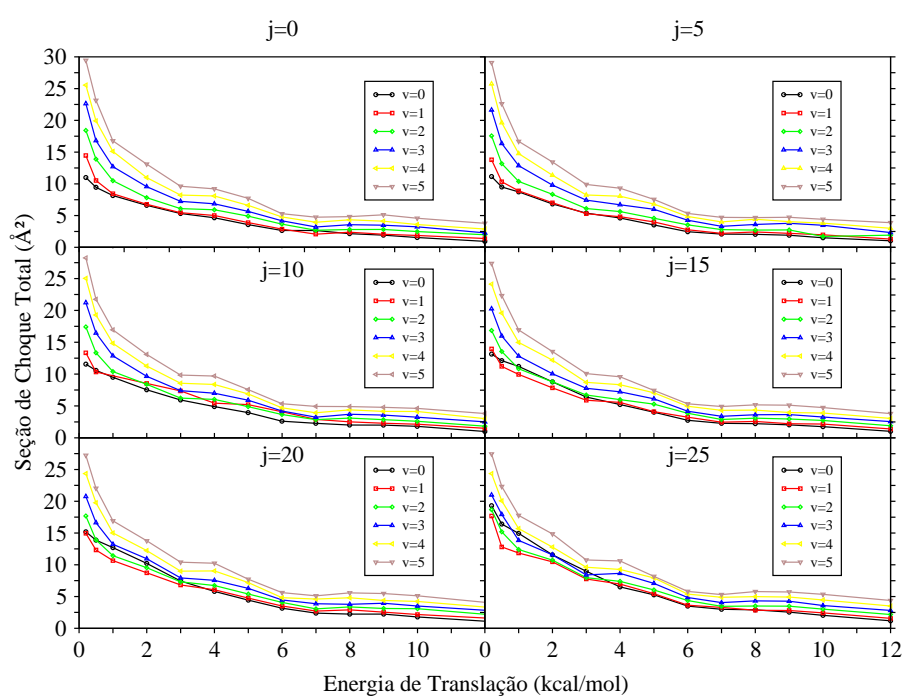


Figura 3.13: Seção de Choque reativa da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$  em função da energia de translação do reagente H em relação ao diátomo  $\text{Li}_2$  (" $j$ " fixo).

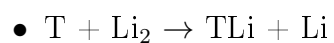
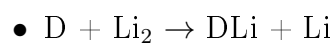
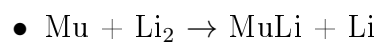
## Capítulo 4

### Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi apresentado um estudo detalhado da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$ , usando uma nova superfície de energia potencial (construída pelo nosso grupo de pesquisa) e o método das trajetórias quasi-clássicas. Mais precisamente, foram determinadas as propriedades dinâmicas, tais como seção de choque reativa, distribuições angulares, vibracionais, rotacionais e translacionais do produto ( $\text{LiH}$ ). Para tanto, os reagentes foram preparados em vários estados ro-vibracionais e com diferentes energias translacionais.

Através dos resultados obtidos, pôde-se concluir que as excitações rotacionais e vibracionais do reagente  $\text{Li}_2$  não contribuem para a promoção da reatividade do sistema. Essa evidência está em desacordo com os resultados teóricos encontrados por Kim e Herschbach que utilizaram em seus cálculos o método QCT em uma versão antiga de uma SEP para a reação  $\text{H} + \text{Li}_2$ . No entanto, os resultados do presente trabalho estão de acordo com os resultados experimentais para reações similares, envolvendo o átomo de Hidrogênio e diátomos alcalinos,  $\text{H} + \text{K}_2$ ,  $\text{H} + \text{Rb}_2$  e  $\text{H} + \text{Cs}_2$ . Nestes experimentos foram verificados que a regra geral de promoção por excitação ro-vibracional do reagente não é obedecida (sendo seguida por apenas algumas baixas energias de colisão). Os resultados aqui apresentados corroboram também com o fato de a nova SEP construída não possuir barreira de potencial.

Como perspectivas futuras, pretende-se estudar as reações:



onde Mu, D, T são isótopos do átomo de Hidrogênio, chamados Muônio, Deutério e Trítio, respectivamente. Esses estudos vão ser muito importantes para entender os efeitos isotópicos na promoção da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$ .

# Referências Bibliográficas

- [1] S.K. Kim, S.C. Jeoung, *Chemistry Physics* 95 (1991) 3854.
- [2] C.P. Shukla, N. Sathyamurthy, I.P. Khuller, *Journal of Chemistry Physics* 87 (1987) 3251.
- [3] Y. Guosen, X. Hui, D. Xie, *Science China* 40 (4) (1997) 342.
- [4] C.H. Wu, H.R. Ihle, *Journal of Chemistry Physics*, 66 (1977) 4356.
- [5] B. Vezin, Ph. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, M. Broyer, *Chemistry Physics Letters*, 202 (1993) 209.
- [6] R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, A.R. Allouche, M. Aubert-Frecon, M. Broyer, *Chemistry Physics Letters*. 261 (1996) 670.
- [7] S.K. Kim, D.R. Herschbach, Faraday Discuss. *Chemistry Society*, 84 (1987) 159.
- [8] P. Siegbahn, H.F. Schaefer III, *Journal of Chemistry Physics*, 62 (1975) 3488.
- [9] A.M. Maniero, P.H. Acioli, G.M. e Silva, R. Gargano, *Chemistry Physics Letters*, 490 (2010) 123-126.
- [10] L. A. M. Quintales, A. J. C. Varandas, J. M. Alvarino, *Journal of Physical Chemistry*, 92 (15) (1988) 4552–4555.
- [11] A. A. Radzig, B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*, (Springer-Verlag, Berlin, 1985).

- [12] M. Rérata, B. Busseryb, M. Fréconb, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 182 (1997) 260-270.
- [13] W.F. da Cunha, P.R.P. Barreto, P.H.O. Neto, L.F. Roncaratti, G.M. e Silva, R. Gargano, *Journal of Physical Chemistry A*, 115 (2011) 8248-8254.
- [14] D.M. Hirst, *A Computational Approach to Chemistry*, second edn., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990.