

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Delvany de Castro Gomes

**Estudo quase-clássico da colisão entre dois radicais NH**

JUIZ DE FORA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2016

Delvany de Castro Gomes

## Estudo quase-clássico da colisão entre dois radicais NH

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Juiz de Fora como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física para obtenção do título de Mestrado.

Orientador: Maikel Yusat Ballester Furones

JUIZ DE FORA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2016

Ao meu querido amigo, Afonso  
Ricardo Vaz ( *in memoriam*),  
com pesar, e em sua memória.  
Encontre a paz em seu descanso.

*“Primeiro temos que passar pelas circunstâncias para chegar ao nosso sonho!”*

Yara de Castro Rodrigues

# Agradecimentos

Agradeço a Deus, por ter sempre me abençoado e nunca ter me faltado ao longo da minha trajetória acadêmica.

Agradeço à professora Helena Maria Rodrigues Gonçalves, por acreditar que eu poderia ir além, tornando realidade o que estou vivendo agora. Por mostrar que, assim como na obra de Guimarães Rosa, *A Hora e a Vez de Augusto Matraga*, eu teria minha hora e minha vez. Agradeço-lhe também pela revisão deste texto.

Ao professor Pedro Gabriel Pereira, por ter-me ajudado a entender o valor das pessoas, preparando-me politicamente para viver de forma digna e ajudando-me de todas as formas antes, durante e, acredito, depois desta fase da minha vida.

Aos meus Pais, Janine de Castro Lima Gomes, Delvany Teixeira Gomes (*in memoriam*) e aos meus irmãos, Deivid de Castro e Jaqueline de Castro, por toda dedicação e paciência no auxílio das decisões, as quais muitas vezes me proporcionaram sofrimentos, que só foram sanados devido ao seu carinho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones, pelo seu apoio, dedicação, amizade e pelos seus ensinamentos que proporcionaram novos conhecimentos e a realização deste projeto.

À minha filha Yara de Castro, por ter sido e continuar sempre como minha principal motivação de fazer o melhor, e por me inspirar com sua frase motivacional presente neste trabalho.

Minha companheira e amiga, Sabrina Dahmer, pelo apoio em todos os momentos desde que a conheci.

Aos meus tios, Delmar Teixeira Gomes e Cláudia Lima, por terem participado diretamente desta conquista, fazendo-se família de verdade.

Aos meus primos/irmãos Lucas Lima e Thalita Lima por estarem presentes nos bons e maus momentos.

Aos amigos de graduação, pelo constante companheirismo.

Ao meu amigo Rodrigo Fraga (Ferrugem), pela contribuição neste trabalho.

Aos meus grandes amigos do C.L 2015, fonte de inspiração e motivação.

A todos os companheiros do grupo de Física Atômica e Molecular, em especial ao Lucas Crispin, Ramon Sousa e Francisco Freitas, pela significativa contribuição, nesta reta final do meu trabalho.

Aos funcionários do departamento de Física, em especial ao Domingos.

Aos colegas da pós-graduação, pela amizade e troca de saberes.

Aos professores do Departamento de Física da UFJF.

À FAPEMIG, ao CNPq e à CAPES, pelo apoio financeiro.

# Sumário

|   |            |
|---|------------|
| <b>Lista de Figuras</b>   | <b>x</b>   |
| <b>Resumo</b>   | <b>xi</b>  |
| <b>Abstract</b>   | <b>xii</b> |
| <b>1 Introdução</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2 Superfície de Energia Potencial</b>                          | <b>3</b>   |
| 2.1 Teoria . . . . .  | 3          |
| 2.1.1 Aproximação Born-Oppenheimer . . . . .                      | 3          |
| 2.1.2 Cálculos eletrônicos ab <i>initio</i> . . . . .             | 8          |
| 2.1.3 Aproximação Hartree-Fock . . . . .                          | 8          |
| 2.1.4 Métodos pós Hartree-Fock . . . . .                          | 12         |
| 2.1.5 Expansão Dupla de Muitos Corpos . . . . .                   | 14         |
| 2.2 Análise da Superfície de energia potencial . . . . .          | 16         |
| 2.2.1 Dissociação . . . . .                                       | 16         |
| 2.2.2 Gráfico de contorno . . . . .                               | 17         |
| <b>3 Dinâmica Molecular</b>                                       | <b>20</b>  |
| 3.1 Método clássico . . . . .                                     | 20         |
| 3.1.1 Método Quase-clássico para reações bi-moleculares . . . . . | 21         |
| 3.2 Funções de Excitação e Constante de Velocidade . . . . .      | 23         |
| 3.2.1 Reações sem barreiras . . . . .                             | 25         |
| 3.3 Fator de degenerescência eletrônica . . . . .                 | 26         |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.4      | Métodos de Correção da energia do ponto zero (ZPE) . . . . . | 27        |
| <b>4</b> | <b>Dinâmica QCT da reação NH+NH</b>                          | <b>28</b> |
| 4.1      | Definição dos canais . . . . .                               | 28        |
| 4.2      | Condições iniciais . . . . .                                 | 31        |
| <b>5</b> | <b>Resultados</b>  | <b>33</b> |
| 5.1      | Canais reativos . . . . .                                    | 33        |
| 5.2      | QCT e Correção da ZPE . . . . .                              | 36        |
| 5.2.1    | QCT . . . . .  | 36        |
| 5.2.2    | Correção da ZPE . . . . .                                    | 37        |
| 5.3      | Distância x tempo . . . . .                                  | 38        |
| 5.4      | Seção de choque . . . . .                                    | 39        |
| 5.5      | Papel da energia rotacional . . . . .                        | 41        |
| 5.6      | Constante da velocidade . . . . .                            | 44        |
| <b>6</b> | <b>Conclusões</b>  | <b>46</b> |
| 6.1      | Perspectivas futuras . . . . .                               | 47        |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>                            | <b>47</b> |



# Lista de Figuras

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Gráfico de energia da dissociação dos canais da PES $N_2H_2$ . . . . .   | 17 |
| 2.2 | Esquema do sistema de coordenadas para o problema de 4 corpos. . . . .   | 18 |
| 2.3 | Gráfico de contorno para reação $NH + NH \rightarrow N_2H + H$ . . . . .   | 19 |
| 3.1 | Parâmetro de impacto e angulo de espalhamento. . . . .   | 22 |
| 4.1 | DMBE para estado fundamental $N_2H_2(1A')$ e suas respectivas distâncias interatômicas. . . . .  | 29 |
| 4.2 | Gráfico do parâmetro de impacto em função da energia translacional. . . . .  | 32 |
| 5.1 | Gráfico da probabilidade de reação da colisão entre dois radicais NH para energia 0,30kcal/mol. . . . .                                | 34 |
| 5.2 | Gráfico da probabilidade de reação da colisão entre dois radicais NH para energia 0,60kcal/mol. . . . .                                | 34 |
| 5.3 | Gráfico da probabilidade de reação da colisão entre dois radicais NH para energia 1,00kcal/mol. . . . .                                | 35 |
| 5.4 | Gráfico da probabilidade de reação da colisão entre dois radicais NH para energia 5,00kcal/mol. . . . .                                | 35 |
| 5.5 | As figuras (a) e (b) representam a distância <i>vs</i> tempo para uma trajetória da reação $NH + NH \rightarrow N_2 + H + H$ . . . . . | 38 |
| 5.6 | As figuras (a) e (b) representam a distância <i>vs</i> tempo para uma trajetória da reação $NH + NH \rightarrow N_2 + H + H$ . . . . . | 39 |
| 5.7 | Seção de choque <i>vs</i> energia translacional para os resultados QCT e VEQMT. . . . .  | 40 |
| 5.8 | As figuras (a) e (b) representam a aproximação das moléculas com geometrias diferentes. . . . .  | 40 |
| 5.9 | Energia translacional <i>vs</i> centro de massa. . . . .   | 41 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 5.10 | Seção de choque <i>vs</i> energia translacional para diferentes combinações rotacionais. . . . .                      | 42 |
| 5.11 | Seção de choque <i>vs</i> número quântico rotacional. . . . .   | 43 |
| 5.12 | Seção de choque <i>vs</i> energia rotacional para diferentes combinações de números quânticos rotacionais. . . . .    | 44 |
| 5.13 | Constantes de velocidade para as reações $\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$ . . . . | 45 |

# Resumo

Neste trabalho foi estudada a dinâmica da colisão reativa entre dois radicais NH. Para isso, foi usada a metodologia das trajetórias quase-clássicas (QCT) como implementada no código MERCURY e uma superfície de energia potencial global para o  $N_2H_2$ , com o objetivo de estudar a seção de choque e o papel da energia rotacional no sistema. A reação mais provável para colisão  $NH + NH$  é  $N_2 + H + H$ ; a seção de choque apresentou comportamento atípico com a presença de dois mecanismos de formação: captura e barreira. A reatividade da colisão diminui com o aumento da energia rotacional, aumentando o número quântico de um ou de ambos os radicais, e a constante de velocidade apresenta um máximo para determinada temperatura. Os principais atributos dessas colisões moleculares são discutidos e comparados com as informações disponíveis na literatura.

# Abstract

In this work the dynamics of the reactive collision between two radicals NH was studied. For this, the methodology of the quasiclassical trajectories (QCT) as implemented in the MERCURY code and a potential global energy surface for the  $\text{N}_2\text{H}_2$  was used, in order to study the Section and the role of rotational energy in the system. The most likely reaction for collision  $\text{NH} + \text{NH}$  is  $\text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$ ; the cross section presented atypical behavior with the presence of two formation mechanisms: capture and barrier. The collision reactivity decreases with increasing rotational energy, increasing the quantum number of one or both radicals, and the rate constant has a maximum for a given temperature. The main attributes of these molecular collisions are discussed and compared with the information available in the literature.

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo de colisões moleculares via superfície de energia potencial (PES)<sup>1</sup> [1] tem uma importância fundamental na físico/química. Além de estudos dessa natureza permitirem a interpretação de resultados dinâmicos obtidos experimentalmente (por exemplo, colisões de feixes moleculares)[2] e serem cruciais à qualidade de qualquer função de energia potencial, as suas conclusões podem ainda servir como prova da validade das hipóteses adaptadas por alguns modelos teóricos.

O radical NH é espécie altamente reativa que participa de diferentes processos na físico-química do plasma e da combustão e está presente em nossa atmosfera [3] [4]. O objetivo do trabalho é o estudo teórico da dinâmica e cinética da reação,



utilizando a superfície de energia potencial (PES)  $\text{N}_2\text{H}_2$  [5] pelo método de trajetórias quase-clássicas (QCT) [6] [7] [8].

Apesar de não produzir a PES, foi feito um estudo teórico sobre a sua produção. Para representar as interações interatômicas, foi utilizada a PES de seis dimensões obtida com o método expansão dupla de muitos corpos (DMBE)<sup>2</sup> [9] [10] para o estado fundamental do  $\text{N}_2\text{H}_2$  [5].

Este trabalho está organizado da seguinte forma: o capítulo 2 faz uma abordagem teórica dos conceitos metodológicos para a construção da superfície de energia potencial com a teoria da aproximação Born-Oppenheimer pelos seguintes métodos: ab *initio*, variacional Hartree-Fock e o DMBE. Posteriormente foi feita uma análise da PES pela dissociação do sistema de quatro corpos e sua representação com gráfico de contorno. O

---

<sup>1</sup>No decorrer desta dissertação, referindo-se à superfície de energia potencial, será usado a sigla PES (Potential Energy Surface)

<sup>2</sup>Referindo-se à expansão dupla de muitos corpos, será usada a sigla DMBE (Double Many-body expansion.)

capítulo 3 consiste numa revisão teórica sobre métodos clássicos das equações do movimento para a dinâmica molecular, o método das trajetórias quase clássicas (QCT)<sup>3</sup>, o modelo teórico para o cálculo da seção de choque e a constante da velocidade, bem como sobre os métodos de correção da energia de ponto zero (ZPE)<sup>4</sup>. O capítulo 4 consiste na metodologia QCT com as definições dos canais possíveis para reação e condições iniciais do problema. No capítulo 5, são apresentados os resultados com canais reativos, método QCT e correção da ZPE, o comportamento das distâncias interatômicas em função do tempo, a seção de choque com a correção da energia ZPE, o papel da energia rotacional na reação e a constante da velocidade.

As conclusões do trabalho e perspectivas futuras constam no 6.

---

<sup>3</sup>Referindo-se a trajetórias quase-clássicas, será usada a sigla QCT (Quaseclassical Trajectory.)

<sup>4</sup>Referindo-se à energia do ponto zero, será usada a sigla ZPE (Zero point energy.)

# Capítulo 2

## Superfície de Energia Potencial

O conceito de PES tem-se revelado como um dos mais fundamentais em diversos ramos da ciência [11]. A PES descreve a energia potencial de um sistema molecular em função das posições de seus núcleos, e sua definição é consequência da separação dos movimentos nucleares e eletrônicos, proposta pela aproximação Born-Oppenheimer [12]. Para o estudo dinâmico clássico ou quântico de moléculas, é desejável obter estas funções[13][14]. Neste capítulo serão apresentadas as principais ideias relacionadas às superfícies de energia potencial moleculares.

### 2.1 Teoria

#### 2.1.1 Aproximação Born-Oppenheimer

A mecânica quântica descreve qualquer sistema físico a partir da equação de Schrödinger para todas as partículas. A solução dessa equação fornece informações sobre seus estados [15].

Usam-se aproximações, entre as quais a adiabática e a Born-Oppenheimer (BOA)<sup>5</sup>, que são as mais importantes para nosso estudo. A partir destas, obtém-se a superfície de energia potencial, ou seja, a energia de interação de um sistema molecular ou atômico em função das coordenadas relativas da posição.

O movimento de partículas atômicas é governado pela equação de Schrödinger, com a forma estacionária

---

<sup>5</sup>Referindo-se à Aproximação Born-Oppenheimer, será usada a sigla BOA (Approximation Born-Oppenheimer .)

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

em que  $\hat{H}$  denota o operador Hamiltoniano do sistema estudado,  $\Psi$ , a função de onda e,  $E$ , a energia do sistema <sup>2</sup> [16].

Para um sistema molecular geral, constituído de núcleos e elétrons, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.2)$$

em que o operador  $\hat{T}_n(\mathbf{R})$  representa a energia cinética dos núcleos,  $\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  é o Hamiltoniano eletrônico,  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{r}$  são as coordenadas nucleares e eletrônicas, respectivamente. O Hamiltoniano eletrônico, que também depende de forma paramétrica das coordenadas nucleares, assume a forma

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{en}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}), \quad (2.3)$$

sendo  $\hat{T}_e(\mathbf{r})$  o operador energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$  energia potencial repulsiva que inclui todas as interações elétron-elétron,  $\hat{V}_{en}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  energia potencial atrativa de todas as interações elétron-núcleo e  $\hat{V}_{nn}(\mathbf{R})$  energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.

Sabe-se que, para um sistema constituído por  $n$  núcleos e  $n_e$  elétrons, os termos representados acima são dados por:

$$\hat{T}_n(\mathbf{R}) = - \sum_{k=1}^N \left( \frac{1}{2M_k} \right) \nabla_k^2 \equiv \nabla_N^2 \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_e = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \nabla_i^2 \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{n_e} \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{nn} = - \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'}^N \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{kk'}} \quad (2.8)$$

Na equação (2.4),  $M_k$  denota massa do  $k$ -ésimo núcleo, e o símbolo  $\nabla_N^2$  foi introduzido para incluir dependência da massa, sinal e somatório. Nas demais,  $Z_k$  denota a carga do  $k$ -ésimo núcleo,  $r_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$  e  $R_{kk'} = \|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}\|$ .

Considerando que todos os núcleos estão fixos no espaço, o movimento dos elétrons é

---

<sup>6</sup>Neste capítulo serão usadas unidades atômicas.



regido pela equação

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \epsilon_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.9)$$

em que  $\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  e  $\epsilon_i(\mathbf{R})$  denotam as autofunções e os autovalores adiabáticos para os elétrons, considerando os núcleos fixos e a coordenadas  $\mathbf{R}$  como parâmetros, para o estado eletrônico  $i$ . A equação (2.9) é conhecida como equação de Schrödinger eletrônica. As autofunções adiabáticas são ortonormais, assim:

$$\delta_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})\phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r})d\mathbf{r} = \begin{cases} 1; & i = j \\ 0; & i \neq j. \end{cases} \quad (2.10)$$

Uma vez que as autofunções adiabáticas,  $\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ , formam um conjunto completo ortonormal, a função de onda molecular  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ , que satisfaz a equação de Schrödinger [17]

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.11)$$

pode ser expandida na forma [18]

$$\Psi = \sum_i^{\infty} \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.12)$$

em que  $\chi_i$  é a função de onda nuclear na representação adiabática. Substituindo (2.12) em (2.11), obtemos:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left( \sum_i^{\infty} \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right) = E \left( \sum_i^{\infty} \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right). \quad (2.13)$$

Utilizando (2.2) em (2.13), obtém-se

$$(\hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})) \left( \sum_i^{\infty} \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right) = E \left( \sum_i^{\infty} \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right), \quad (2.14)$$

donde:

$$\sum_i^{\infty} \left[ \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \left( \sum_i^{\infty} \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right). \quad (2.15)$$

Multiplicando (2.15) por  $\phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  e integrando sobre todas as coordenadas eletrônicas, obtém-se a seguinte igualdade:

$$\sum_i^{\infty} \int \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left[ \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})d\mathbf{r} = E \int \left( \sum_i^{\infty} \chi_i(\mathbf{R})\phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

Observa-se então que:

$$\begin{aligned}
 E \int \left( \sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R}) \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} &= E \left( \sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R}) \int \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \\
 &= E \left( \sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R}) \delta_{ij} \right) \\
 &= E \chi_j(\mathbf{R}).
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Observa-se ainda que

$$\begin{aligned}
 \sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left[ \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \chi_i(\mathbf{R}) \phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{T}_n(\mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}) \phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\
 &+ \sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{R}) \phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

e que vale a simplificação.

$$\sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{R}) \phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \epsilon_j(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}). \tag{2.19}$$

Além disso:

$$\begin{aligned}
 \sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{T}_n(\mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}) \phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \nabla_n^2(\mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}) \phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= \sum_i^\infty \int \phi_j^* \left[ \phi_i \nabla_n^2 \chi_i + \chi_i \nabla_n^2 \phi_i + 2(\nabla_n \phi_i)(\nabla_n \chi_i) \right] d\mathbf{r} \\
 &= \nabla_n^2 \chi_j + \sum_i^\infty \left( \chi_i \int \phi_j^* \nabla_n^2 \phi_i d\mathbf{r} + 2 \nabla_n \chi_i \int \phi_j^* \nabla_n \phi_i d\mathbf{r} \right).
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Logo, denotam-se:

$$F_{ji} = \int \phi_j^* \nabla_n \phi_i d\mathbf{r}, \tag{2.21}$$

$$G_{ji} = \int \phi_j^* \nabla_n^2 \phi_i d\mathbf{r} \tag{2.22}$$

e

$$\hat{\Lambda}_{ji} = 2F_{ji} \nabla_n + G_{ji}, \tag{2.23}$$

podendo-se reescrever (2.20) como.

$$\sum_i^{\infty} \int \phi_j^* \hat{T}_n \chi_i \phi_i d\mathbf{r} = \nabla_n^2 \chi_j + \sum_i^{\infty} \hat{\Lambda}_{ji} \chi_i. \quad (2.24)$$

Pelas equações (2.24), (2.19) e (2.18), obtém-se que:

$$\sum_i^{\infty} \int \phi_j^* [\hat{T}_n + \hat{H}_e] \chi_i \phi_i d\mathbf{r} = \nabla_n^2 \chi_j + \sum_i^{\infty} \hat{\Lambda}_{ji} \chi_i + \epsilon_j \chi_j. \quad (2.25)$$

Finalmente, pelas equações (2.25), (2.17) e (2.16), segue-se que.

$$\nabla_n^2 \chi_j + \sum_i^{\infty} \hat{\Lambda}_{ji} \chi_i + \epsilon_j \chi_j = E \chi_j. \quad (2.26)$$

Os elementos  $F_{ji}$  e  $G_{ji}$  definidos em (2.21) e (2.22) são chamados elementos de acoplamento não adiabáticos de primeira e segunda ordem, respectivamente. Por sua vez, a equação (2.23) fornece os elementos  $\hat{\Lambda}_{ji}$  da matriz de acoplamento  $\hat{\Lambda}$ . Em mecânica quântica, o cálculo direto dessa matriz é uma tarefa muito difícil. Assim, o uso da aproximação adiabática, na qual os termos fora da diagonal ( $\hat{\Lambda}_{ji}$ , com  $j \neq i$ ) são descartados, torna-se muito útil. Essa aproximação justifica-se pelo argumento de que a massa nuclear é muito maior do que a massa eletrônica, portanto os núcleos movem-se muito mais lentamente do que os elétrons. Conseqüentemente, as energias cinéticas nucleares são geralmente muito menores do que as eletrônicas, de modo que os elementos das matrizes de acoplamento não-adiabáticas, que resultam de movimentos nucleares, são geralmente pequenos.

Obtém-se então a aproximação adiabática para função de onda nuclear,

$$\nabla_n^2 \chi_j + \hat{\Lambda}_{jj} \chi_j + \epsilon_j \chi_j = E \chi_j, \quad (2.27)$$

ou equivalentemente,

$$(\hat{T}_n + \epsilon_j + \hat{\Lambda}_{jj}) \chi_j = E \chi_j, \quad (2.28)$$

em que  $\hat{\Lambda}_{jj} = 2F_{jj} \nabla_n + G_{jj}$  é a correção diagonal.

Na BOA, o termo de correção diagonal é negligenciado, com a justificativa de que ele é menor que  $\epsilon_j$ , por um fator aproximadamente igual à razão de massas nucleares e eletrônicas. Com isso, a equação (2.28) toma a forma [12]:

$$(\hat{T}_n + \epsilon_j) \chi_j = E \chi_j. \quad (2.29)$$

Consegue-se então uma separação completa dos movimentos eletrônico e nuclear: pri-

meiro, obtendo autovalores eletrônicos  $\epsilon(\mathbf{R})$  em uma dada geometria nuclear; depois, resolvendo o problema da dinâmica nuclear usando  $\epsilon(\mathbf{R})$  como o potencial para núcleos. Assim sendo,  $\epsilon(\mathbf{R})$  é uma superfície de energia potencial, na qual se movem os núcleos atômicos do sistema molecular.

### 2.1.2 Cálculos eletrônicos ab *initio*

Para solução do problema eletrônico da dinâmica através do método BOA, inicialmente é preciso encontrar os autovalores  $\epsilon(\mathbf{R})$ .

Considerando-se um sistema molecular composto por  $n_e$  elétrons e  $N$  núcleos, sejam  $Z_k$  a carga do  $k$ -ésimo núcleo,  $\mathcal{R}_{ik} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k\|$ , definindo-se para cada elétron  $i$ :

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{\mathcal{R}_{ik}}. \quad (2.30)$$

Então, com a mesma notação da seção anterior ( $r_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$ ), o Hamiltoniano eletrônico para uma configuração nuclear fixa pode ser escrito como:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.31)$$

Logo, por (2.31), (2.9) e omitindo a dependência paramétrica de  $\mathbf{R}$  para não carregar a notação, a função de onda eletrônica  $\phi_l$  satisfaz a equação:

$$\left[ \sum_{i=1}^{n_e} \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi_l(\mathbf{r}) = \epsilon_l \phi_l(\mathbf{r}). \quad (2.32)$$

Observa-se, contudo, que, por se tratar de um sistema de muitos corpos, encontrar a solução exata dessa equação é inviável. Desse modo, é preciso introduzir métodos para encontrar soluções aproximadas. Na próxima seção, será apresentada com a aproximação de Hartree-Fock.

### 2.1.3 Aproximação Hartree-Fock

Ao calcular a energia do estado fundamental de um sistema molecular, o uso de métodos variacionais é conveniente [15]. Nesse caso, a função de onda pode ser determinada encontrando o extremo do funcional,

$$J = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau, \quad (2.33)$$

em que se supõe  $\psi$  normalizada, isto é,  $\langle \psi | \psi \rangle = \int \psi^* \psi d\tau = 1$ .

A eficácia do método variacional depende da escolha da função teste, sendo possível construí-la como produto de diferentes funções de onda para os elétrons:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n_e}) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_{n_e}(\mathbf{r}_{n_e}). \quad (2.34)$$

Para  $n_e$  elétrons com coordenadas  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n_e}$ , parte-se do pressuposto de que os elétrons se movem independentemente.

Substituindo (2.34) em  $J(\psi) = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau$ , com  $\hat{H}$  dado pela equação (2.31), obtém-se:

$$J = \sum_i \int \psi_i^* \hat{h}(i) \psi_i d^3 r_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int \psi_i^* \psi_j^* \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_i \psi_j d^3 r_i d^3 r_j. \quad (2.35)$$

Usando as condições de normalização adicionais  $\int \psi_i^* \psi_i d^3 r_i = 1$ , pode-se rescrever  $\delta J = 0$  como:

$$\delta J = \sum_i \int \delta \psi_i^* \left\{ \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_j d^3 r_j \right\} \psi_i d^3 r_i = 0, \quad (2.36)$$

cuja variação  $\delta \psi_i^*$  satisfaz a condição:

$$\int \delta \psi_i^* \psi_i d^3 r_i = 0. \quad (2.37)$$

Multiplicando-se cada uma das equações dadas em (2.37) pelo multiplicador de Lagrange  $\epsilon_i$  e adicionando-os à equação (2.36), obtém-se

$$\sum_i \int \delta \psi_i^* \left\{ \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_j d^3 r_j \right\} \psi_i d^3 r_i = \sum_i \epsilon_i \int \delta \psi_i^* \psi_i d^3 r_i, \quad (2.38)$$

ou equivalentemente,

$$\sum_i \int \delta \psi_i^* \left\{ \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_j d^3 r_j - \epsilon_i \right\} \psi_i d^3 r_i = 0. \quad (2.39)$$

Como as variações  $\delta \psi_i^*$  são independentes, a equação pode ser satisfeita somente quando as equações

$$\left[ \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_j d^3 r_j - \epsilon_i \right] \psi_i = 0 \quad (2.40)$$

são satisfeitas  $\forall i \in \{1, 2, \dots, n_e\}$ .

O conjunto de equações (2.40) para determinar as funções de onda  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{n_e}$  e energias  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_{n_e}$  foi proposto por Hartree [19] com base no campo médio produzido pelos elétrons. Fock [20] obteve as equações usando o princípio variacional aqui descrito.

Para resolver tais equações (2.40), Hartree aplicou o método das aproximações sucessivas. Mais especificamente, como zero-ésima aproximação, Hartree usou as funções "hidrogenio-like"  $\psi_i^{(0)}$  e, com essas funções, ele avaliou a soma para cada  $i$

$$\mathcal{V}_i^{(0)} := \sum_{j \neq i} \int \psi_j^{(0)*} \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_j^{(0)} d^3 r_j, \quad (2.41)$$

que é a energia média de interação do  $i$ -ésimo elétron, interagindo com todos os outros elétrons que estão nos estados descritos pelas funções  $\psi_j^{(0)}$ . Substituindo-se (2.41) em (2.40), obtém-se um conjunto de equações independentes a partir do qual podem ser determinadas as funções  $\psi_i^{(1)}$  na primeira aproximação:

$$[\hat{h}(i) + \mathcal{V}_i^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}] \psi_i^{(1)} = 0. \quad (2.42)$$

Resolvendo esse conjunto de equações, pode-se calcular a nova energia potencial

$$\mathcal{V}_i^{(1)} := \sum_{j \neq i} \int \psi_j^{(1)*} \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_j^{(1)} d^3 r_j, \quad (2.43)$$

a partir da qual podem ser calculadas as funções  $\psi_i^{(2)}$  da segunda aproximação:

$$[\hat{h}(i) + \mathcal{V}_i^{(1)} - \epsilon_i^{(1)}] \psi_i^{(2)} = 0. \quad (2.44)$$

Se o processo for convergente, procedendo sucessivamente como acima, pode-se obter, para cada  $i$ , a energia potencial

$$\mathcal{V}_i(\mathbf{r}_i) := \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_j d^3 r_j, \quad (2.45)$$

que, na equação

$$[\hat{h}(i) + \mathcal{V}_i - \epsilon_i] \psi_i = 0 \quad (2.46)$$

levará a obter quase as mesmas funções  $\psi_j$  que são usadas para calcular a energia potencial (2.45). Essa energia de campo de Hartree é denominada autoconsistente.

A escolha da função de onda de um único elétron não leva em conta o caráter fermiônico dos elétrons, logo uma função de onda adequada do conjunto de elétrons deve ser antissimétrica.

Fock [20] obteve corretamente a simetria de uma função de onda eletrônica para um

campo autoconsistente (SCF). No método de Fock, a função teste é construída por meio do determinante de Slater

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) & \dots & \psi_1(\xi_{n_e}) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) & \dots & \psi_2(\xi_{n_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_e}(\xi_1) & \psi_{n_e}(\xi_2) & \dots & \psi_{n_e}(\xi_{n_e}) \end{vmatrix} \quad (2.47)$$

em que  $\xi_i$  representa as coordenadas espaciais e de spin do elétron  $i$ . As colunas no determinante de Slater são funções de onda de elétrons individuais, orbitais, enquanto as linhas representam as coordenadas dos elétrons. Além disso,  $n_e$  representa o número de elétrons e de orbitais.

Embora a função de onda (2.47) leve em conta a natureza correta do elétron, ainda não é a forma mais geral de função teste que pode ser usada no método variacional.

Considerando  $\hat{A}$  como o operador antissimetrizador, que é dado por

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \sum_{k=1}^{n_e!} (-1)^k \hat{P}, \quad (2.48)$$

em que  $\hat{P}$  é um operador de permutação, segue-se pela definição do determinante que (2.47) pode ser expressa como:

$$\Psi = \hat{A}[\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) \dots \psi_{n_e}(\xi_{n_e})]. \quad (2.49)$$

Pode-se verificar que  $\hat{A}$  satisfaz as seguintes relações:

- a)  $\hat{A}^2 = \sqrt{n_e!} \hat{A}$ ;
- b)  $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ ;
- c)  $\hat{A} \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) = \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \hat{A}$ ;
- d)  $\hat{A} \hat{h}(i) = \hat{h}(i) \hat{A}$ .

Com a função de teste dada por (2.47), obtém-se que

$$J = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = I + II, \quad (2.50)$$

em que

$$I = \sum_i \int \hat{A}^*[\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2)\dots\psi_{n_e}(\xi_{n_e})]^* \hat{h}(i) \hat{A}[\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2)\dots\psi_{n_e}(\xi_{n_e})] d\tau \quad e$$

$$II = \frac{1}{2} \sum_i \int \hat{A}^*[\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2)\dots\psi_{n_e}(\xi_{n_e})]^* \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \hat{A}[\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2)\dots\psi_{n_e}(\xi_{n_e})] d\tau$$

Define-se para  $i, j \in \{1, \dots, n_e\}$  os termos  $\mathcal{I}_{ij} = \int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j^*(\xi_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\xi_i)\psi_j(\xi_j) d^3r_i d^3r_j$  e  $\mathcal{K}_{ij} = \int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j^*(\xi_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\xi_j)\psi_j(\xi_i) d^3r_i d^3r_j$ . Então, pelas propriedades (a)-(d) anunciadas e tendo em mente que  $\int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j(\xi_j) d^3r_i = \delta_{ij}$ , obtém-se que:

$$I = \sum_{i=1}^{n_e} \int \psi_i^*(\xi_i) \hat{h}(i) \psi_i(\xi_i) d^3r_i = \sum_{i=1}^{n_e} \epsilon_i^{HF} \quad e \quad (2.51)$$

$$II = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{n_e} \left[ \int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j^*(\xi_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\xi_i)\psi_j(\xi_j) d^3r_i d^3r_j - \int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j^*(\xi_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\xi_j)\psi_j(\xi_i) d^3r_i d^3r_j \right]$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\mathcal{I}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}]. \quad (2.52)$$

Segue-se que a energia de Hartree-Fock  $E_{HF}$  se escreve como:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n_e} \epsilon_i^{HF} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\mathcal{I}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}]. \quad (2.53)$$

Vale observar que o primeiro termo da equação 2.53 é a soma dos valores médios das energias. O segundo termo contém duas partes:  $\mathcal{I}_{ij}$  representa a interação eletrostática de dois elétrons nos estados  $i$  e  $j$ , enquanto  $\mathcal{K}_{ij}$  é a chamada energia de troca Hartree-Fock, não tendo nenhum análogo na física clássica. Trata-se de uma consequência do caráter fermiônico dos elétrons.

### 2.1.4 Métodos pós Hartree-Fock

A abordagem Hartree-Fock é um método muito aproximado para resolver problemas eletrônicos, embora também forneça resultados muito úteis e até mesmo precisos para quantidades como geometrias de equilíbrio das moléculas [21]. O método HF consiste, essencialmente, na aproximação de campo médio em que cada elétron se move sob a influência da interação média devido a todos os outros elétrons. Como resultado, ele



negligencia os movimentos instantâneos ou correlacionados dos elétrons, sendo útil definir a diferença entre a energia exata ( $E_{exat}$ ) do sistema eletrônico e o HF como energia de correlação eletrônica:

$$E_{corr} = E_{exat} - E_{HF}. \quad (2.54)$$

A energia de correlação [21] é muito significativa na maioria dos problemas químicos, mesmo quando a energia de HF representa a maior parte da energia total (95 % a 99 %). O interesse não está no valor absoluto da energia, mas nas diferenças entre os valores das configurações. Tal diferença (por exemplo, entre dois níveis vibracionais de um diátomo) pode ser da mesma ordem da  $E_{corr}$ . Assim, essas "pequenas" contribuições podem ser significativas [22].

Para recuperar a energia de correlação, é necessário ir além da aproximação HF. A abordagem geral para o cálculo de energia de correlação eletrônica é incluir mais de um determinante de Slater na expansão da função de onda eletrônica:

$$\Psi = \sum_k c_k D_k, \quad (2.55)$$

em que  $D_0$  é o determinante de Slater para as funções de onda do estado fundamental, composto pelos  $n_e$  orbitais moleculares mais baixos;  $D_k$  é o determinante de Slater para  $k \geq 1$ , com um ou mais elétrons em órbitas excitadas. Essa abordagem é designada por Interação de Configuração ou IC [22]. Vale observar que cálculos em IC são classificados pelo número de excitações para efetuar cada determinante.

Contudo, os cálculos IC completos são raramente feitos porque eles são muito caros computacionalmente. Desse modo, o cálculo preciso da energia de correlação para elétrons em um sistema molecular é uma tarefa difícil. Por isso, tornam-se necessários outros métodos e truncamentos em expansões do IC. Em alguns cálculos, começa-se com uma aproximação de HF, incluindo-se, por meio de correções, a correlação eletrônica.

Alguns desses métodos envolvem a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MPn, sendo n a ordem da correção), o método da ligação de valência generalizada (GVB), o campo auto consistente multiconfiguracional (MCSF) e a Teoria dos aglomerados acoplados (CC).

A seguir, será feita uma breve descrição sobre alguns desses métodos:

- **MRCI**[23] (Interação de configuração de multireferência): consiste não só em uma expansão de interação de configuração dos estados próprios do Hamiltoniano molecular eletrônico em um conjunto de determinantes de Slater, que correspondem a excitações da configuração eletrônica do estado fundamental, mas também de al-

guns estados excitados; para este trabalho, especificamente, foi utilizado o MRCI incluindo a correção de Davidson para excitações quadruplas, indicadas por MRCI(Q) [5];

- **CC** [21] (aglomerados acoplados): basicamente toma o método orbital molecular Hartree-Fock básico e constrói funções de onda multi elétron, usando o operador de cluster exponencial para explicar a correlação de elétrons; e usado em alguns dos cálculos mais precisos para pequenas e médias moléculas;
- **CIS** [24] (Configuração de interação de uma excitação): apenas um elétron foi movido para cada determinante, de modo que esses cálculos fornecem uma aproximação para os estados excitados da molécula, mas não modulam a energia do estado fundamental;
- **CISD** [24] (Interação de Configuração de uma e dupla excitação): esses cálculos fornecem um estado fundamental com correlação corrigida;
- **CISDT** e **CISDTQ** [24] (Tripla excitação e Quarta excitação): tais cálculos são feitos apenas quando se deseja alta precisão de resultados.

### 2.1.5 Expansão Dupla de Muitos Corpos

Os cálculos *ab initio* fornecem o valor da energia potencial para cada configuração nuclear estudada. No entanto, em muitos casos, é de interesse obter uma representação analítica da PES. Com isso Murrell desenvolveu o método de expansão de muitos corpos (MBE) [1] a partir do trabalho de Eyring, Polanyi e Sato [25] e o método "moléculas diatômicas"(DIM) [26].

O MBE resume-se em representar a interação total do sistema poliatômico, levando em conta todas as interações de muitos corpos de cada fragmento.

A expansão de muitos corpos para uma superfície de energia potencial de valor único para um sistema n-atômico [27] é descrita como

$$V_{ABC\dots N}(\mathbf{R}) = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) + \dots + V_{ABC\dots N}^{(n)}(\mathbf{R}). \quad (2.56)$$

Os  $\sum^{'s}$  indicam as somas de todos os termos que correspondem aos fragmentos  $1 \leq m \leq N$ . A energia do átomo  $A$  produzida pela remoção adiabática desse átomo no conjunto é representada por  $V_A^{(1)}$  e  $\sum V_A^{(1)}$  representa a soma de todos os termos de um

corpo. Se a energia de todos os átomos em seus estados fundamentais é tomada como referência, então o primeiro termo da equação (2.56) é a soma de todos os termos de um corpo e será diferente de zero se, na dissociação, o átomo  $A$  estiver em seu estado excitado. O segundo termo da equação (2.56) representa a energia de dois corpos e depende da distância que separa os dois átomos, sendo que a energia vai para zero quando a distância  $R_{AB}$  aumenta. O terceiro termo da equação (2.56) representa a energia de três corpos que depende das três distâncias interatômicas da tríade  $ABC$ . Se remover um átomo levando duas distâncias interatômicas ao infinito, esse termo se anula. O último termo da equação (2.56) é a energia no  $n$ -ésimo corpo que se tornará zero se algum átomo for movido para o infinito. A dimensão das coordenadas internas da função de potencial total,  $3N - 6$ , não só depende do número de átomos do sistema, mas também fornece o número de distâncias interatômicas ( $3N - 5$  para uma molécula linear).

Para obter o potencial total, é necessária uma função que depende do conjunto completo de variáveis. O potencial é construído para satisfazer todos os limites de dissociação e fornece um recurso para construção de sistemas poliatômicos maiores, ou seja, o potencial de  $n$  corpos pode ser reduzido ao potencial de  $n - 1$  corpos ou pode ser expandido para um sistema de  $n + 1$  corpos.

A representação analítica da superfície de energia potencial para todas as configurações possíveis do sistema é proposta pelo método MBE, logo sua forma funcional deve reproduzir adequadamente todas as regiões. No entanto, o método falha em manter apenas uma função para descrever as interações de curto e longo alcance. Dessa falha surge a ideia de dividir cada termo de muitos corpos em duas partes. Varandas estendeu a expansão de muitos corpos (MBE) para expansão dupla de muitos corpos (DMBE) [9] [28] [29], na qual cada termo de muitos corpos é dividido em duas partes: uma, que representa a energia de correlação de longo alcance (ou dinâmica), e a outra, que descreve as energias de curto alcance (ou de Hartree-Fock estendido).

No método DMBE, a energia de Hartree-Fock estendida é essencialmente construída pela troca de primeira ordem e contribuições de energia eletrostática, juntamente com a energia de indução de segunda ordem [9]. Por sua vez, a energia de correlação dinâmica inclui todos os casos de excitações duplas e múltiplas em um dos átomos, bem como excitações únicas e múltiplas em mais de um átomo (correlação interatômica e termos de acoplamento intra-inter) [9].

A vantagem do método é descrever a região curto alcance, onde se tem grande interesse para resultados espectroscópicos, com a representação polinomial precisa, enquanto para os cálculos de dinâmica, as descrições por expansões multipolares são representadas pelas interações de longo alcance [30][31].

## 2.2 Análise da Superfície de energia potencial

Para a realização deste trabalho, utilizou-se a PES do  $N_2H_2$  [5]. A superfície foi construída utilizando-se o método DMBE [9][10] para representar as interações interatômicas na PES de seis dimensões para o estado fundamental  $N_2H_2$ . Foi envolvido na calibração um total de 3509 energias *ab initio*, todas usando o nível de cálculo MRCI(Q); foram utilizados os conjuntos de bases AVQZ e AVTZ.

De acordo com a seção 2.1.5, na representação DMBE de moléculas de quatro corpos, a região de curto alcance encontra-se representada por polinômios multiplicados por fatores determinantes do intervalo, enquanto um termo energético é adicionado para descrever as interações eletrostáticas diátomo-diátomo de longo alcance, o que não limita a precisão da interação da PES. Para modelar o mínimo de  $NH \cdots NH$  e  $N_2 \cdots H_2$  de van der Waals, dedicou-se cuidadosa atenção. Com a PES bem definida, busca-se concentrar em suas principais características topográficas, que são de relevância para a reação de colisão bimolecular deste trabalho.

### 2.2.1 Dissociação

A dissociação do  $N_2H_2$  descreve sistemas triatômicos e diatômicos. Foi dedicada atenção para a dissociação dada pelas equações 2.60 e 2.61 já que apresentam sistemas moleculares em diferentes estados eletrônicos [32] [33]. Foi feita uma análise energética da dissociação do  $NH_2(^2A'')$  duplete e do  $NH_2(^4A'')$  quarteto. Essas dissociações serão apresentadas de forma detalhada na seção 4.1 para a definição dos canais possíveis para a reação.



O gráfico 2.1 apresenta o valor energético da dissociação dos canais diatômicos e triatômicos. O estado duplete  $NH_2(^2A'')$  apresenta uma diferença de energia para quarteto  $NH_2(^4A'')$  de  $\Delta E = 56,4759\text{kcal/mol}$ .

A energia de ligação do  $NH_2$  é maior que a energia de ligação do  $N_2$  e, mesmo com a variação de energia para os estados singlete e duplete, a energia de ligação será maior

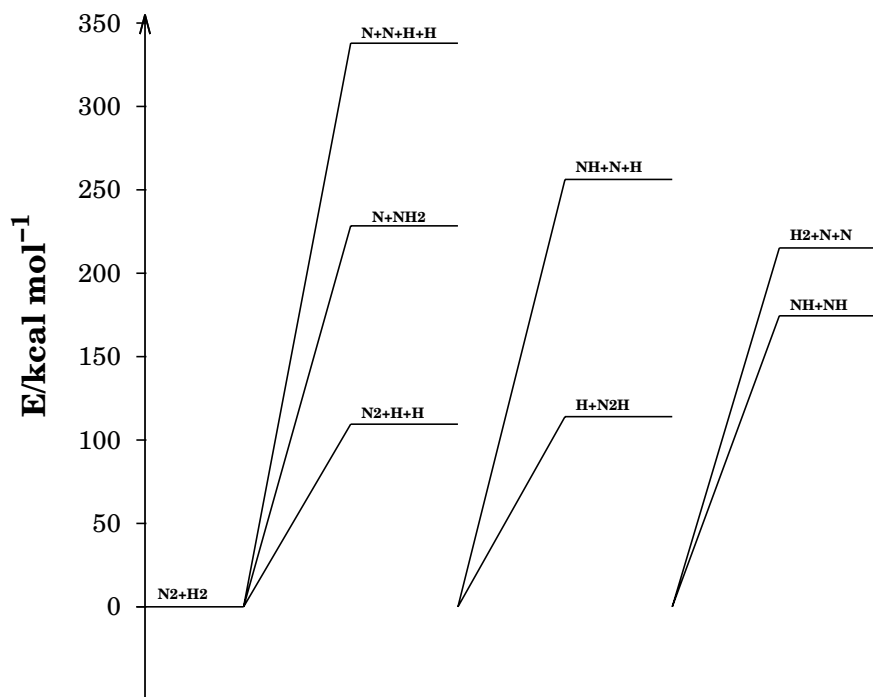


Figura 2.1: Gráfico de energia da dissociação dos canais da PES  $N_2H_2$ .

que o estado  $N_2 + H + H$ . Na seção 4.1 estas considerações serão relevantes para definição dos canais possíveis.

## 2.2.2 Gráfico de contorno

Segundo as regras de Polanyi [34], uma colisão pode conter barreira de entrada ou de saída, dependendo da energia vibracional ou translacional do produto [35]. O ponto de maior energia, ponto de sela (SP)<sup>7</sup>, divide a reação em reagentes e produtos: se o sistema molecular tem energia abaixo do SP, ele não passa; portanto o SP é chamado de estado de transição (TS)<sup>8</sup>. Geralmente o TS não fica no ponto médio entre os reagentes e os produtos, a não ser no caso de reações simétricas.

<sup>7</sup>Referindo-se a ponto de sela, será usada a sigla SP (Saddle-Point.)

<sup>8</sup>Referindo-se a estado de transição, será usada a sigla TS (Transition State.)

$$E_{reagente} > E(TS) \rightarrow produtos \quad (2.62)$$

$$E_{reagente} < E(TS) \rightarrow reagentes \quad (2.63)$$

A PES fornece as principais características topográficas do sistema, fazendo  $y \rightarrow \infty$ <sup>9</sup> na figura 2.2 nosso sistema se comporta como duas moléculas diatômicas NH + NH e, à medida que  $y$  diminui, o sistema molecular aproxima-se, ao passo que, quando  $x$  se afasta  $x \rightarrow \infty$ , nosso sistema se comporta como uma molécula triatômica N<sub>2</sub>H + H.

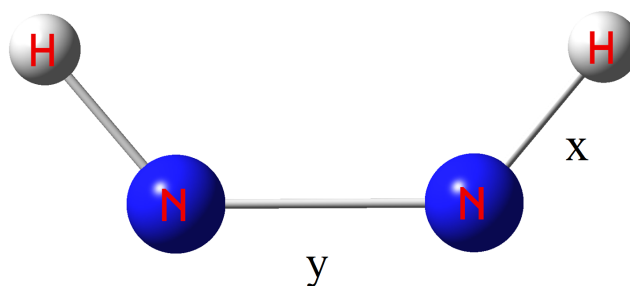


Figura 2.2: Esquema do sistema de coordenadas para o problema de 4 corpos.

O gráfico de contorno 2.3 representa a reação:



A região mais escura representa maior energia do sistema; a energia está em unidades de Hartree e de acordo com o gráfico energético 2.1; o sistema N<sub>2</sub>H + H tem energia 114kcal/mol  $\sim 0,18$ hartree em relação à energia de referência da profundidade do poço.

<sup>9</sup>Para sistemas atômicos, uma distância de 20 angstroms já pode ser considerada infinita, pois não acontece interação.

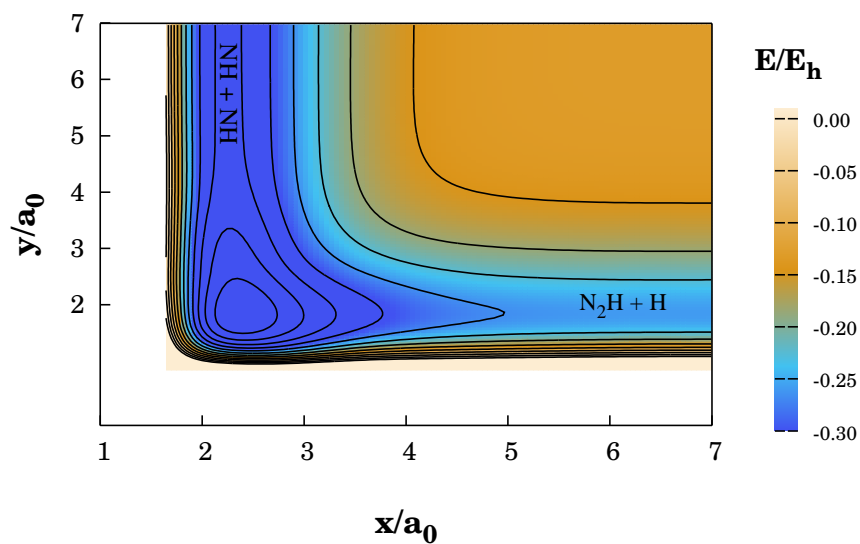


Figura 2.3: Gráfico de contorno para reação  $\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H} + \text{H}$ .

No seção 5.1, será abordado novamente o gráfico de contorno para justificar os canais reativos.

# Capítulo 3

## Dinâmica Molecular

### 3.1 Método clássico

O processo de espalhamento clássico ou quântico, com massa elevada e de altas energias, tem como limite as trajetórias clássicas [6] [7] [8]. Quando se lida com processos moleculares, essas trajetórias clássicas fornecem conexão entre o experimento e o potencial de interação dos átomos.

Quando são usadas as trajetórias clássicas para descrever as reações químicas, muitas vezes, por simplicidade, é preciso considerar condições quânticas para minimizar o erro, ou seja, em muitos casos, esses processos clássicos são considerados com algumas correções quânticas requeridas sob certas condições [36].

Uma justificativa é que tais correções, na presença de tunelamento, por exemplo, não demonstraram mudanças significativas, visto que o comprimento de onda de De Broglie é muito pequeno [6]. Em outras palavras, observou-se que, em um tratamento quântico e clássico do mesmo sistema molecular, não foram obtidas diferenças significativas [8] [37] [38]. Já em baixas energias translacionais, essas diferenças podem ser mais significativas, ou seja, é possível notar uma diferença devido aos efeitos quânticos [6].

Os movimentos dos átomos são descritos classicamente com a solução das equações de Hamilton que tem a forma [39]:

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{dp_i}{dt}, \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{dq_i}{dt}, \quad (3.1)$$

em que a função hamiltoniana do sistema,  $H$ , se escreve como a soma das energias cinéticas  $T$  e potenciais  $V$ , isto é,  $H = T(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + V(\mathbf{q})$ . Deve-se recordar que a função de energia potencial  $V(\mathbf{q})$  (que descreve a superfície de energia potencial) já foi mencionada na equação 2.56.



Observa-se que as equações de Hamilton (3.1) podem ser resolvidas numericamente por diversos algoritmos já desenvolvidos. Quando se obtém um conjunto completo de trajetórias, os valores finais de coordenadas e *momenta* são transformados em quantidades como constante de velocidade de reação, que pode ser comparada com a experiência.

Para encontrar distribuições apropriadas de valores iniciais de coordenadas e momentos, são comumente usados métodos de Monte Carlo, uma vez que a escolha das coordenadas e dos momentos iniciais constitui um aspecto significativo de uma simulação de trajetórias. Essas condições iniciais devem ser escolhidas de tal forma que os resultados de um conjunto de trajetórias possam tanto ser comparados com a experiência e com a teoria quanto ser usados para predições sobre a dinâmica molecular do sistema.

Nas colisões moleculares estudadas neste trabalho, foi utilizada uma versão adaptada do MERCURY [40]. Para selecionar as condições iniciais dos reagentes, foi utilizado o método Monte Carlo. A integração das equações clássicas de movimento é efetuada através de uma combinação dos algoritmos de Runge-Kutta, de quarta ordem, e de Adams Multon, de sexta ordem.

### 3.1.1 Método Quase-clássico para reações bi-moleculares

Como mencionado na seção 3.1, as equações clássicas fornecem um estudo dinâmico de uma colisão, entretanto, uma vez que as configurações iniciais dos reagentes separados são descritas por seus estados quânticos vibracionais e rotacionais, as condições iniciais da colisão devem ser geradas levando em conta tais estados. A essência do método das trajetórias quase-clássicas (QCT) [37] é justamente resolver as equações clássicas de movimento, (3.1) considerando as condições iniciais dos reagentes de acordo com seus estados quânticos.

Introduzindo-se alguns conceitos básicos de colisões, consideremos duas moléculas reagentes  $A$  e  $B$ . Os reagentes se aproximam com uma velocidade relativa  $\mathbf{v}_{\text{rel}}$ , que pode ser orientada de modo que os reagentes se aproximem de frente, ao longo de um linha que liga os centros de massa (colisão frontal), ou com uma colisão não frontal.

O parâmetro  $b$  é definido como a menor distância entre os sistemas diatômicos na ausência de quaisquer interações entre eles. Assim, uma colisão frontal ocorre quando  $b = 0$ . Por outro lado,  $b > 0$  significa um colisão de raspão. O valor máximo de  $b$  que leva à reação é chamado parâmetro máximo de impacto,  $b_{\text{max}}$ . Para valores maiores que  $b_{\text{max}}$ , as colisões têm a probabilidade de reação desprezível.

A figura 3.1 representa uma interação repulsiva definida pelo parâmetro de impacto  $b$  e pelo ângulo de espalhamento  $\theta$ .

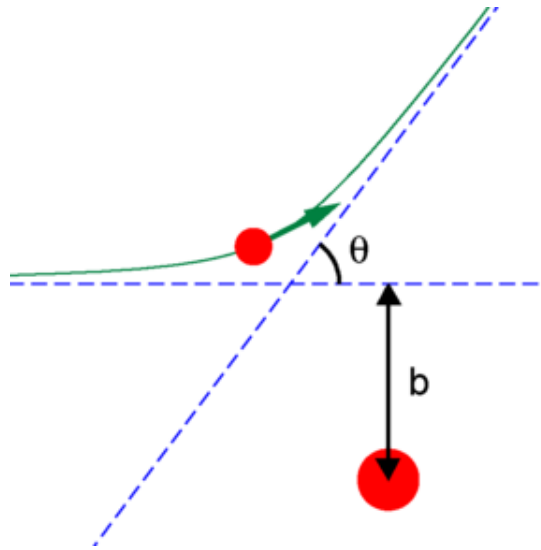


Figura 3.1: Parâmetro de impacto e ângulo de espalhamento.

A chamada seção de choque fornece uma medida efetiva da área de colisão. Em uma reação entre  $A$  e  $B$  para formar produtos



a seção de choque pode ser dada em termos da energia de translação relativa  $E_{tr}$  de  $A + B$  e dos níveis de energia ro-vibracionais de ambas as espécies [41].

Uma seção de choque pode ser expressa como  $\sigma_R = \sigma_R(E_{tr}, v, j)$ , em que  $v$  e  $j$  denotam os números quânticos vibracionais e rotacionais dos reagentes, respectivamente. Em geral, é referida como uma seção específica reativa para observar o que deriva de uma configuração ro-vibratória específica ou fixa dos reagentes [42] [43].

Se os valores específicos não são selecionados, mas uma distribuição de valores é usada de acordo com alguma função dependente da temperatura, a seção de choque reativa se torna

$$\sigma_r(E_{tr}, T) = \sum_v \sum_J \sigma_R(E_{tr}, v, J) \mathcal{P}_v(T) \mathcal{P}_J(T), \quad (3.3)$$

em que  $\mathcal{P}_v(T)$  e  $\mathcal{P}_J(T)$  são distribuições populacionais dos números quânticos vibracionais e rotacionais dos reagentes, respectivamente;  $T$  é a temperatura, e ambos os somatórios são efetuados sobre todos os números quânticos.

Multiplicando  $\sigma(E_{tr}; T)$  pela velocidade relativa  $v_{rel}$  e integrando sobre a distribuição de Boltzmann, são obtidas as taxas térmicas bi-moleculares constantes

$$K(T) = \int_0^\infty v_{rel} \sigma(E_{tr}, T) \mathcal{P}(v_{rel}, T) dv_{rel}. \quad (3.4)$$

Observa-se que, inserindo-se a distribuição de Maxwell-Boltzmann para  $\mathcal{P}(v_{rel}, T)$  em (3.4) e substituindo a energia translacional pela relação  $E_{tr} = \frac{\mu_{AB}v_{rel}^2}{2}$ , pode-se escrever

$$K(T) = \left( \frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \sigma(E_{tr}, T) \frac{E_{tr}}{(k_B T)^2} \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr}, \quad (3.5)$$

em que  $\mu_{AB}$  denota a massa reduzida do sistema, e  $k_B$ , a constante de Boltzmann.

Calculando um número total de trajetórias  $N_T$ , sendo  $N_r$  reativas, a seção de choque da reação (quer para níveis ro-vibracionais específicos, quer não) pode ser calculada como [8]:

$$\sigma_r = \frac{N_r}{N_T} \pi b_{max}^2, \quad (3.6)$$

sendo  $b_{max}$  o maior parâmetro de impacto que leva à reação, e a incerteza associada é

$$\Delta\sigma_R = \left( \frac{N_T - N_R}{N_T N_R} \right)^{1/2} \sigma_R, \quad (3.7)$$

a função opacidade  $P(b)$  pode ser obtida com

$$P(b) = \frac{N_r}{N_T}, \quad (3.8)$$

a qual representa a probabilidade de reação para o canal  $N_r$  em estudo.

## 3.2 Funções de Excitação e Constante de Velocidade

Sabe-se que experimentos com feixes moleculares fornecem uma boa escolha para energias iniciais de colisão, sendo frequentemente utilizados para medir a dependência de energia de translação da seção de choque da reação (função de excitação). Grande parte da informação interessante sobre uma reação química elementar pode ser resumida em tal função [44] [45].

Além disso, também é fundamental calcular a constante de velocidade para estados ro-vibracionais específicos dos reagentes. Uma vez que seu valor é obtido para uma determinada energia de translação, alguns modelos são usados para representá-la.

Adequando-se aos dados disponíveis, LeRoy propôs alguns modelos específicos [44]:

- Reações de Classe I. Nesse caso

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} C(E_{tr} - E_{tr}^{th})^n \exp(-m[E_{tr} - E_{tr}^{th}]), & E_{tr} \geq E_{tr}^{th} \\ 0, & E_{tr} < 0, \end{cases} \quad (3.9)$$

em que  $m, n \geq 0$ . Essas funções crescem de 0 para  $E_{tr} = E_{tr}^{th}$ , o termo exponencial faz com que a função de excitação passe através de um máximo conforme o aumento de energia. Tal dependência descreve adequadamente as funções de excitação para reações neutras-neutras.

Substituindo (3.9) em (3.5) obtém-se uma expressão analítica para a constante de velocidade

$$K(T) = C \left( \frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{(k_B T)^n \exp\left(-\frac{E_{tr}^{th}}{k_B T}\right)}{(1 + mk_B T)^{n+2}} \left[ \Gamma(n+2) + \Gamma(n+1) \frac{(1 + mk_B T)E_{tr}^{th}}{k_B T} \right], \quad (3.10)$$

em que  $\Gamma$  é a função gamma, isto é, para  $x \in \mathbb{R}$ ,

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty s^{x-1} \exp(-s) ds.$$

Vale lembrar que, se  $n \in \mathbb{N}$ , então  $\Gamma(n) = (n-1)!$ .

- Reações de Classe II. Nesse caso:

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} \frac{C(E_{tr} - E_{tr}^{th})^n}{E_{tr}} \exp(-m[E_{tr} - E_{tr}^{th}]), & E_{tr} \geq E_{tr}^{th} \\ 0, & E_{tr} < 0, \end{cases} \quad (3.11)$$

Estas funções são muito semelhantes às anteriores, contudo incluem a função de excitação para a colisão de esferas rígidas, que requer uma energia crítica  $E_{tr}^{th}$ . Essa função de excitação fornece [45]:

$$K(T) = C \left( \frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{(k_B T)^{n-1} \Gamma(n+1) \exp\left(-\frac{E_{tr}^{th}}{k_B T}\right)}{(1 + mk_B T)^{n+1}}. \quad (3.12)$$

- Reações de Classe III. Nesse caso:

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} C E_{tr}^n, & E_{tr} \geq E_{tr}^{th} \\ 0, & E_{tr} < 0, \end{cases} \quad (3.13)$$

Esse tipo de funções aplica-se a colisões entre íons de baixa energia e moléculas polarizáveis.

Para essas funções, a constante de velocidade se torna [44]:

$$K(T) = C \left( \frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} (k_B T)^n [\Gamma(n+2) - P(n+2, E_{tr}/(k_B T))]. \quad (3.14)$$

### 3.2.1 Reações sem barreiras

Em uma colisão de duas partículas, supostas de massas  $m_1$  e  $m_2$ , e que interagem ao longo da linha que une seus centros de massa, o problema de dois corpos pode ser simplificado em um problema de um corpo. Para isso, deve-se considerar uma partícula de massa  $\mu$  ( $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ), que se move sob a influência de um potencial efetivo ( $V_{eff}$ ), dado pela soma da interação entre ambas as partículas e um potencial centrífugo [39].

Para as reações que se desenvolvem em uma superfície de energia potencial atrativa, sem uma barreira, no caso a barreira centrífuga no potencial efetivo  $V_{eff}$ , pode ainda impedir a reação.

Para obter um modelo simples de tal tipo de colisão, serão assumidos reagentes sem estrutura. Deve-se considerar também um potencial atrativo de longo alcance na forma [46]:

$$V(R) = -\frac{C_n}{R^n}, \quad (3.15)$$

em que  $C_n$  e  $n$  são parâmetros que dependem do tipo de interação. Mais especificamente, tem-se  $n = 3$ , quando ocorre o tipo dipolo-dipolo,  $n = 4$  para quadrupolo-dipolo, e assim por diante [47] [48]. A distância entre os reagentes é denotada por  $R$ .

Claramente, a hipótese acima é uma grande simplificação do problema, como nas colisões reais em que se lida com reagentes tendo multipolos elétricos diferentes e cujos valores podem mudar à medida que a reação prossegue. Contudo, esses efeitos devem ser incluídos nos valores de  $n$  e  $C_n$ , com alguns valores intermediários, não correspondendo exatamente a nenhuma interação multipolar específica, mas a uma mistura delas.

O potencial efetivo se torna

$$V_{eff}(R) = E_{tr} \frac{b^2}{R^2} - \frac{C_n}{R^n}, \quad (3.16)$$

em que  $b$  é o parâmetro de impacto. O valor máximo de  $V_{eff}(R)$  ocorre em  $R = R_0$ , em que

$$R_0 = \left( \frac{n C_n}{2 E_{tr} b^2} \right)^{1/(n-2)}. \quad (3.17)$$

Impondo a condição de que a energia de translação deve ser igual ao valor máximo do potencial efetivo para  $b = b_{max}$ , a função de excitação se torna:

$$\sigma(E_{tr}) = \pi b_{max}^2 = n \pi (n-2)^{\frac{2-n}{n}} \left( \frac{C_n}{2 E_{tr}} \right)^{\frac{2}{n}}. \quad (3.18)$$

Substituindo (3.18) em (3.5), obtém-se a constante de velocidade:

$$K(T) = 2n\pi(n-2)^{\frac{2-n}{n}} \left(\frac{2}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{C_n}{2}\right)^{\frac{2}{n}} \Gamma\left(\frac{2n-2}{n}\right) (k_B T)^{\frac{n-4}{2n}}. \quad (3.19)$$

### 3.3 Fator de degenerescência eletrônica

Até o momento não foi considerada a degenerescência dos estados eletrônicos em sistemas moleculares. No método apresentado, os núcleos movem-se sobre uma superfície de energia potencial.

Sabe-se que os resultados de diferentes estados eletrônicos têm um efeito quantitativo quando se estudam colisões moleculares. Ravinowich, em 1936, notou que constantes de velocidade calculadas teoricamente diferiam em um fator daquelas obtidas em resultados experimentais [49]. Tal fator depende da degenerescência eletrônica das espécies envolvidas. Bunker e Davidson [50] [51] observaram o papel desse fator. A inclusão da degenerescência eletrônica foi apresentada no trabalho de Truhlar [52]. Já Muckerman e Newton apontaram sua dependência com a temperatura [53].

No que se segue, são brevemente apresentadas as principais ideias do fator de degenerescência.

Em alguns processos de colisão (por exemplo, Ne + Ar), os átomos envolvidos têm a mesma degenerescência  $g$ , ( $g = 2$ ). É uma boa aproximação considerar que o movimento internuclear é regido por uma superfície de energia potencial, correspondendo ao estado eletrônico do sistema de energia mais baixa (degenerado ou não).

Para a maioria dos problemas de colisão, deve-se considerar mais de um estado eletrônico. Por exemplo,  $I(^2P_{3/2})$  tem  $g = 4$ , então  $I + I$  tem  $g = 16$ . Entretanto, o estado fundamental de  $I_2$  é não degenerado. O acoplamento entre os dezesseis estados de  $I_2$  é esperado em grandes distâncias internucleares, nas quais os estados estão quase degenerados. Na ausência de um tratamento detalhado desse acoplamento não adiabático, é razoável usar a BOA em todas as distâncias internucleares. Nessa aproximação, cada colisão ocorre em uma superfície de energia potencial, mas apenas  $\frac{1}{16}$  das colisões ocorre na superfície do estado fundamental [52].

Assim, ao comparar as constantes de velocidade com os valores experimentais, deve-se incluir o fator

$$g_e = \frac{g_{comp}}{g_{reag1}g_{reag2}}, \quad (3.20)$$

cujos numerador denota a degenerescência de todo o sistema molecular, e o denominador, o produto das degenerescências dos reagentes. Deve-se notar que esses fatores incluem a

dependência da temperatura de spin órbita [54].

### 3.4 Métodos de Correção da energia do ponto zero (ZPE)

Ainda que os cálculos clássicos forneçam uma descrição apropriada das colisões moleculares, a natureza quântica do mundo molecular deve ser preservada. Desse modo, alguns comportamentos nos cálculos clássicos devem ser corrigidos.

Quando uma partícula está passando por uma barreira de energia potencial, uma consequência direta da mecânica quântica é o chamado efeito de tunelamento [55]. Embora cálculos clássicos não expliquem esse efeito, foram feitas algumas tentativas para incluí-lo em cálculos clássicos. Neste trabalho, não consideraremos efeitos de tunelamento.

As trajetórias reativas sub-limiar (que aparecem em algumas reações com energias translacionais abaixo do limite quântico) constituem um erro importante que surge dos cálculos clássicos [56]. Esse fato pode ser significativo, especialmente para reações do tipo barreira, onde a energia limiar determina a magnitude e a inclinação da constante de velocidade. Para contornar esse problema em algumas reações, pode-se utilizar uma ideia apresentada por Varandas e colaboradores [57], que consiste em calcular trajetórias para energias translacionais acima do limiar energético, cujo valor é fixado à entalpia convencional do estado de transição.

Os cálculos clássicos não proíbem que os sistemas moleculares tenham energia vibracional abaixo do valor mais baixo dado pelos cálculos quânticos. Frequentemente, isso é referido como correção da energia do ponto zero (ZPE). Muitas estratégias foram propostas para explicar a correção da ZPE dos cálculos clássicos, cujos métodos serão destacados [58][59][60]:

- IEQMT [60] (Limiar da Mecânica Quântica da Energia Interna): nesse método, é exigido que cada produto tenha uma energia interna maior do que seu ZPE correspondente;
- VEQMT[61] (Limiar da Mecânica Quântica da Energia Vibracional): para esse método, considera-se que a energia vibracional de cada produto deve ser maior do que a sua ZPE.

Finalmente, observa-se que, embora a mecânica quântica deva ser usada para o tratamento exato da dinâmica dos sistemas moleculares, os métodos clássicos são ferramentas úteis na obtenção de seções de choque para muitos sistemas de interesse químico.

# Capítulo 4

## Dinâmica QCT da reação $\text{NH} + \text{NH}$

O objetivo deste trabalho é o estudo da dinâmica e cinética da reação



utilizando-se a PES  $\tilde{\text{N}}_2\text{H}_2$  [5] pelo método QCT. Fez-se um estudo sobre o papel da energia rotacional tanto na reação quanto no cálculo da constante da velocidade.

Para representar as interações interatômicas, foi utilizada a PES de seis dimensões obtida com o método DMBE para o estado fundamental do  $\text{N}_2\text{H}_2$ [5].

### 4.1 Definição dos canais

Para um sistema de 4 corpos, tem-se uma combinação de 14 canais reativos, alguns dos quais são energeticamente proibidos e improváveis de ocorrer, entretanto, como o trabalho é teórico/computacional, é necessário levar em conta todas as situações.

- Canal 1 -  $\text{N}(1)\text{H}(3) + \text{N}(2)\text{H}(4)$
- Canal 2 -  $\text{N}(1)\text{H}(4) + \text{N}(2)\text{H}(3)$
- Canal 3 -  $\text{N}(2) + \text{N}(1)\text{H}_2$
- Canal 4 -  $\text{N}(1) + \text{N}(2)\text{H}_2$
- Canal 5 -  $\text{N}_2 + \text{H}_2$
- Canal 6 -  $\text{H}(3) + \text{N}_2\text{H}(4)$



- Canal 7 -  $\text{H}(4) + \text{N}_2\text{H}(3)$
- Canal 8 -  $\text{N}(1)\text{H}(3) + \text{N}(2) + \text{H}(4)$
- Canal 9 -  $\text{N}(2)\text{H}(3) + \text{N}(1) + \text{H}(4)$
- Canal 10 -  $\text{N}(1)\text{H}(4) + \text{N}(2) + \text{H}(3)$
- Canal 11 -  $\text{N}(2)\text{H}(4) + \text{N}(1) + \text{H}(3)$
- Canal 12 -  $\text{N}_2 + \text{H}(3) + \text{H}(4)$
- Canal 13 -  $\text{H}_2 + \text{N}(1) + \text{N}(2)$
- Canal 14 -  $\text{N}(1) + \text{H}(3) + \text{N}(2) + \text{H}(4)$

O canal 1 é definido como canal reativo de acordo com a equação (4.1), que é a reação de interesse. Portanto, colidindo  $\text{NH}$  com  $\text{NH}$ , existe a probabilidade de sair por qualquer um dos 14 canais listados.

O próximo passo foi analisar cada canal individualmente e obter propriedades como energia de ligação, distância de equilíbrio para moléculas diatômicas e triatômicas, frequência de oscilação. Para isso foi preciso dissociar o sistema  $\text{N}_2\text{H}_2$  como apresentado na seção 2.2.1, para obter os sistemas diatômicos e triatômicos.

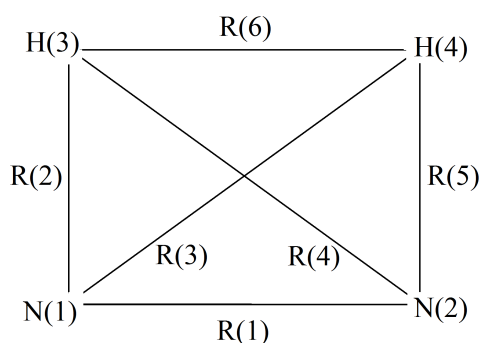


Figura 4.1: DMBE para estado fundamental  $\text{N}_2\text{H}_2(1A')$  e suas respectivas distâncias interatômicas.

A figura 4.1 apresenta uma das formas de representar o sistema de coordenadas para um sistema de seis dimensões. De acordo com o modelo DMBE da seção 2.1.5, ao fazer as distâncias entre os átomos tenderem ao infinito, reduz-se o sistema de quatro corpos para sistemas de três (triatômicos), e de dois (diatômicos), de acordo com as equações (2.57), (2.58), (2.59), (2.60) e (2.61).

As distâncias interatômicas foram definidas da seguinte forma:

- $R_1 \rightarrow \text{N}(1) - - - \text{N}(2)$
- $R_2 \rightarrow \text{N}(1) - - - \text{H}(3)$
- $R_3 \rightarrow \text{N}(1) - - - \text{H}(4)$
- $R_4 \rightarrow \text{N}(2) - - - \text{H}(3)$
- $R_5 \rightarrow \text{N}(2) - - - \text{H}(4)$
- $R_6 \rightarrow \text{H}(3) - - - \text{H}(4)$

Logo, para o canal 1 (canal reativo) apresenta-se a seguinte configuração:

- Átomos ligados:  $\text{N}(1)\text{H}(3) + \text{N}(2)\text{H}(4)$
- $R_2 \rightarrow 1 - - - 3$
- $R_5 \rightarrow 2 - - - 4$
- $E = -81,707\text{kcal/mol}$
- $R_e = 1,039\text{\AA}$
- $\text{Freq} = 3248,12\text{cm}^{-1}$ .

Para esse canal, as distâncias  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_6$  são levadas ao infinito para reduzir o sistema de 4 corpos para dois sistemas de 2 corpos. Analogamente foi feito o mesmo estudo para os 14 canais possíveis, como se pode ver na tabela 4.1, representando todas as distâncias interatômicas.

Tabela 4.1: Canais de reação e distâncias interatômicas.

| Canal | Produtos                   | R <sub>1</sub> /Å | R <sub>2</sub> /Å | R <sub>3</sub> /Å | R <sub>4</sub> /Å | R <sub>5</sub> /Å | R <sub>6</sub> /Å |
|-------|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1     | N(1)H(3) + N(2)H(4)        | ∞                 | 1,040             | ∞                 | ∞                 | 1,040             | ∞                 |
| 2     | N(1)H(4) + N(2)H(3)        | ∞                 | ∞                 | 1,040             | 1,040             | ∞                 | ∞                 |
| 3     | N(2) + N(1)H <sub>2</sub>  | 3,017             | 1,472             | 1,472             | ∞                 | ∞                 | ∞                 |
| 4     | N(1) + N(2)H <sub>2</sub>  | 3,017             | ∞                 | ∞                 | 1,472             | 1,472             | ∞                 |
| 5     | N(1)N(2) + H(3)H(4)        | 0,741             | ∞                 | ∞                 | ∞                 | ∞                 | 1,098             |
| 6     | H(3) + N <sub>2</sub> H(4) | ∞                 | ∞                 | —                 | ∞                 | —                 | —                 |
| 7     | H(4) + N <sub>2</sub> H(3) | ∞                 | —                 | ∞                 | —                 | ∞                 | —                 |
| 8     | N(1)H(3) + N(2) + H(4)     | ∞                 | 1,040             | ∞                 | ∞                 | ∞                 | ∞                 |
| 9     | N(2)H(3) + N(1) + H(4)     | ∞                 | ∞                 | ∞                 | 1,040             | ∞                 | ∞                 |
| 10    | N(1)H(4) + N(2) + H(3)     | ∞                 | ∞                 | 1,040             | ∞                 | ∞                 | ∞                 |
| 11    | N(2)H(4) + N(1) + H(3)     | ∞                 | ∞                 | ∞                 | ∞                 | 1,040             | ∞                 |
| 12    | N(1)N(2) + H(3) + H(4)     | ∞                 | ∞                 | ∞                 | ∞                 | ∞                 | 1,098             |
| 13    | N(1) + N(2) + H(3)H(4)     | 0,741             | ∞                 | ∞                 | ∞                 | ∞                 | ∞                 |
| 14    | N(1) + N(2) + H(3) + H(4)  | ∞                 | ∞                 | ∞                 | ∞                 | ∞                 | ∞                 |

Pode-se notar que, para o canal 12, em que há dissociação de todos os átomos, todas as distâncias interatômicas tendem ao infinito e conseqüentemente não têm energia de ligação.

## 4.2 Condições iniciais

O programa MERCURY [40] integra as equações clássicas de movimento como descrito na seção 3.1 pelo método de Monte Carlo [62], entretanto algumas condições iniciais devem ser fornecidas para o programa, como energia translacional, parâmetro de impacto máximo ( $b_{max}$ ), número quântico ro-vibracional, pontos de retorno e energia de ligação da molécula A e B. Outras condições, como geometria da molécula e variação do parâmetro de impacto, são geradas pelo próprio algoritmo.

Dessa forma, assim como apresentado na seção 3.1.1, é necessário definir o parâmetro de impacto máximo para cada energia translacional. Os sistemas moleculares diatômicos NH + NH foram separados a uma distância de 15 Å, um valor considerado grande o suficiente para interação, e com uma energia translacional variando de  $0,1 \leq E_{tr}/\text{kcalmol}^{-1} \leq 15,00$ . Em todos os casos, os números quânticos vibracional e rotacional dos reagentes foram corrigidos no estado fundamental. Isso significa  $v_{NH} = 0$  para o número quântico vibracional e  $j_{NH} = 1$  para número quântico rotacional, de acordo com a regra de Hund [63].

O parâmetro de impacto máximo foi encontrado executando 100 trajetórias<sup>11</sup> com valores fixos de  $b_{max}$ , diminuindo esse valor até encontrar uma reação. Isso significa a saída de um canal diferente do canal 1. O procedimento permite calcular o  $b_{max}$  com margem de erro  $\pm 0,1 \text{ \AA}$ . O passo de integração utilizado foi de  $2,0 \times 10^{-16} \text{ s}$  para garantir a conservação de energia total que está na ordem de  $10^2$  [64].

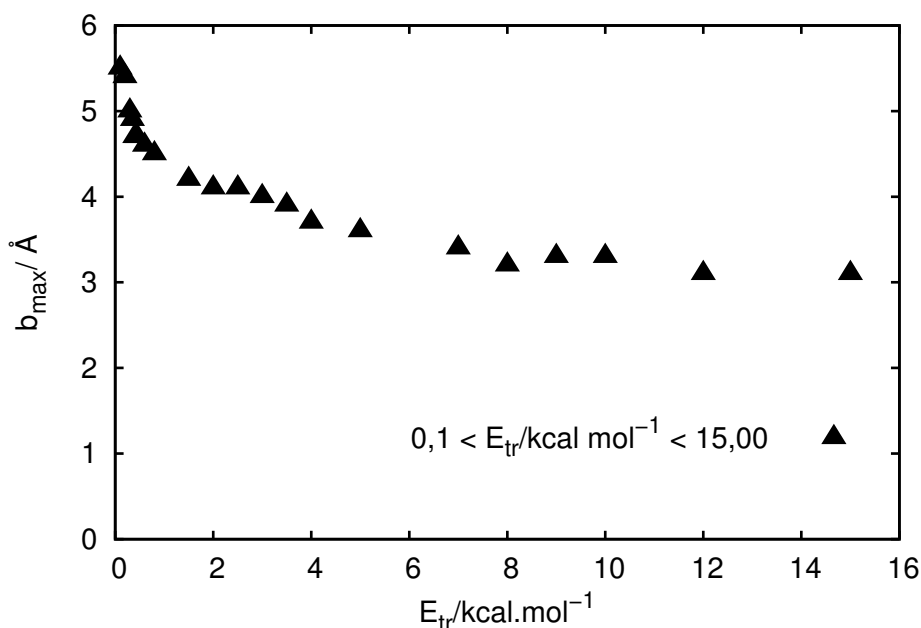


Figura 4.2: Gráfico do parâmetro de impacto em função da energia translacional.

De acordo com o gráfico 4.2, o parâmetro de impacto diminui com aumento da energia translacional. Isso ocorre porque com a energia menor significa que os sistemas moleculares têm uma velocidade menor e passam mais lentamente próximo um do outro, o que favorece a interação; já com a energia maior, eles têm maior velocidade, e o tempo que passam próximos diminui, dificultando a reação.

Para o cálculo das trajetórias, foi aplicado o método QCT [37] apresentado na seção 3.1.1, utilizando o código MERCURY [40] acoplado a superfície de energia potencial  $\text{N}_2\text{H}_2$  [5].

A partir das condições iniciais mencionadas na seção 4.2, foram realizadas 4000 trajetórias com diferentes valores para a energia translacional  $E_{tr}$ , com o objetivo de obter uma estatística boa para seção de choque, visto que a probabilidade de reação depende do número total  $N_T$ , de acordo com a equação (3.6).

<sup>11</sup>Trajétória é o caminho da colisão entre os radicais NH.

# Capítulo 5

## Resultados

### 5.1 Canais reativos

Após colidir os radicais NH, calculou-se a probabilidade de reação para cada canal pela equação (3.8). Deve-se notar que se nenhuma das trajetórias converge para o canal, ou seja, se  $N_r = 0$ , significa que a probabilidade daquele canal é zero. O número total de trajetória  $N_T$  foi 4000, obtendo-se a reação mais provável:



As figuras 5.1 a 5.4 representam a probabilidade de cada canal: o canal 1 representa o reagente, ou seja, se o canal de saída for igual ao canal de entrada, significa que não ocorreu reação; se o canal sair por qualquer outro diferente do canal de entrada, este representa uma reação (Na seção 4.1 há a relação dos canais).

De acordo com as figuras 5.4, para energia variando de 0,  $10 \leq E_{\text{tr}}/\text{kcalmol}^{-1} \leq 0,30$ , há os canais 6, 7 e 12. Para energia variando de 0,  $30 \leq E_{\text{tr}}/\text{kcalmol}^{-1} \leq 15,0$  além dos canais 6, 7 e 12, há o canal 5. Para qualquer energia, a soma dos canais 5, 6 e 7 é inferior a 2%, ao passo que a probabilidade do canal 12 é superior a 30%:

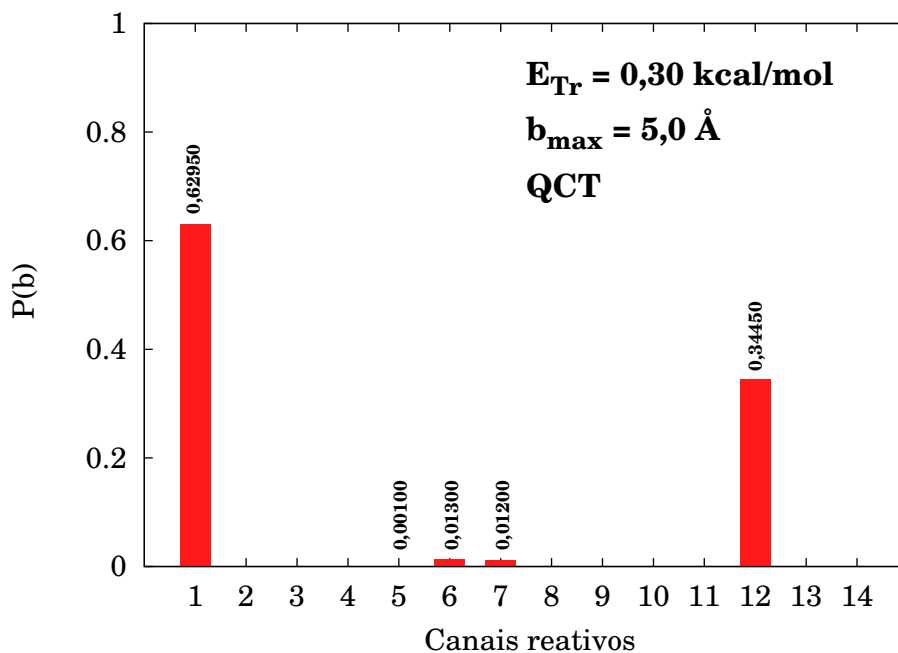


Figura 5.1: Gráfico da probabilidade de reação da colisão entre dois radicais NH para energia 0,30kcal/mol.

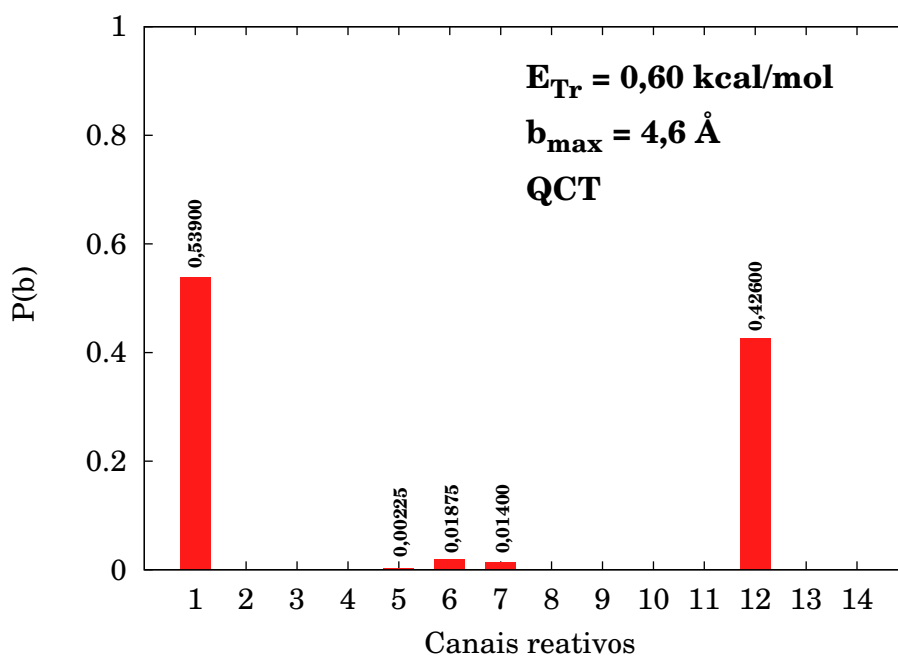


Figura 5.2: Gráfico da probabilidade de reação da colisão entre dois radicais NH para energia 0,60kcal/mol.

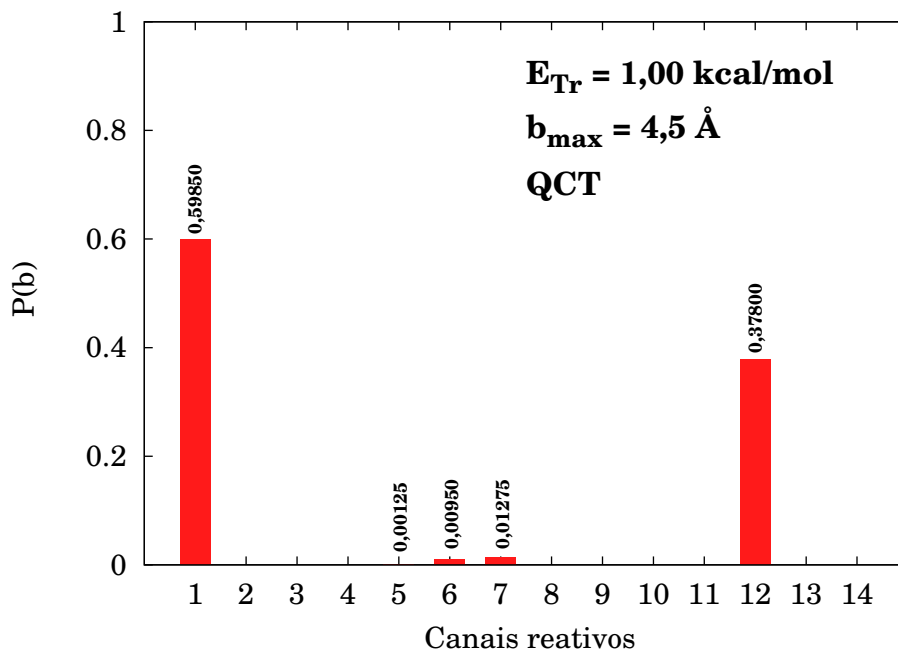


Figura 5.3: Gráfico da probabilidade de reação da colisão entre dois radicais NH para energia 1,00kcal/mol.

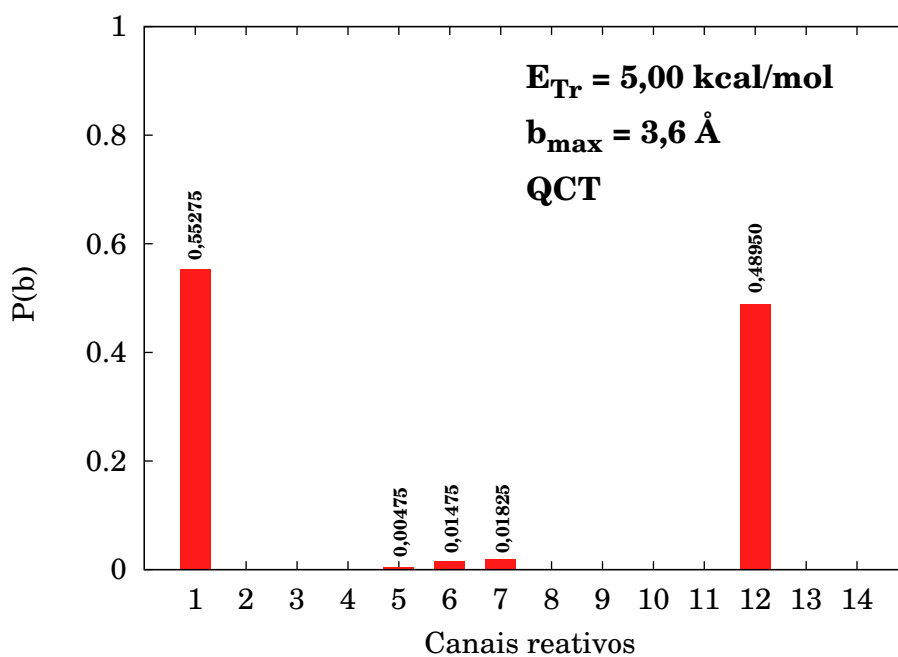


Figura 5.4: Gráfico da probabilidade de reação da colisão entre dois radicais NH para energia 5,00kcal/mol.

Logo, ao colidir o radicais NH, são obtidas as seguintes possibilidades:

- Canal 5 -  $N_2 + H_2$
- Canal 6 -  $N_2H(4) + H(3)$
- Canal 7 -  $N_2H(3) + H(4)$
- Canal 12 -  $N_2 + H(3) + H(4)$

Comparando esse resultado com dados experimentais [65], as reações que representam os canais 6 e 7 são possíveis, entretanto o fator exotérmico para o canal  $N_2H+H$ , associado à baixa energia de ativação para a dissociação de  $N_2H$ , implica que os produtos das reações  $NH + NH \rightarrow N_2H + H$  singlete e tripleto, são melhor considerados como  $N_2 + H + H$ . Além disso, os produtos dos canais 6, 7 e 12 estão energeticamente muito acima do canal 5, de acordo com a figura 2.1, de modo que os canais devem dominar sobre  $N_2 + H_2$ .

## 5.2 QCT e Correção da ZPE

### 5.2.1 QCT

A tabela 5.1 resume as trajetórias obtidas utilizando o método QCT. Dada uma energia translacional e o parâmetro de impacto máximo (para os números quânticos vibracionais  $v_{NH}$  e rotacionais  $j_{NH}$  em seus estados fundamentais), obtém-se na tabela o total  $N_T$  de 4000 trajetórias,  $N_c$  como número de trajetórias que convergem para algum canal diferente do canal de entrada e  $N_{rec}$  como números de trajetórias que convergem para o canal mais reativo (canal 12).



Tabela 5.1: Cálculo das trajetórias método QCT.

| E <sub>tr</sub><br>K | E <sub>tr</sub><br>Kcal/mol | b <sub>max</sub><br>Å | QCT            |                |                  |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------|----------------|------------------|
|                      |                             |                       | N <sub>T</sub> | N <sub>c</sub> | N <sub>rec</sub> |
| 150                  | 0,30                        | 5,0                   | 4000           | 1113           | 1043             |
| 200                  | 0,40                        | 4,7                   | 4000           | 1601           | 1507             |
| 300                  | 0,60                        | 4,6                   | 4000           | 1921           | 1791             |
| 500                  | 1,00                        | 4,5                   | 4000           | 2157           | 2043             |
| 1000                 | 2,00                        | 4,1                   | 4000           | 2167           | 2114             |
| 1500                 | 3,00                        | 4,0                   | 4000           | 2181           | 2114             |
| 2000                 | 4,00                        | 3,7                   | 4000           | 2217           | 2086             |
| 2500                 | 5,00                        | 3,6                   | 4000           | 2255           | 2087             |
| 4000                 | 8,00                        | 3,2                   | 4000           | 2584           | 2323             |
| 5000                 | 10,00                       | 3,3                   | 4000           | 2305           | 2064             |
| 7500                 | 15,00                       | 3,1                   | 4000           | 2335           | 2004             |

Na Seção seguinte, será tratada da correção da energia do ponto zero.

### 5.2.2 Correção da ZPE

Para a correção da energia do ponto zero, utilizou-se a metodologia apresentada na seção 3.4, com o método VEQMT, a partir do qual se considera que a energia vibracional de cada produto deve ser maior do que a sua ZPE, ou seja, toda trajetória que não obedece ao princípio aplicado pelo método é descartada.

Tabela 5.2: Cálculo das trajetórias com a correção ZPE.

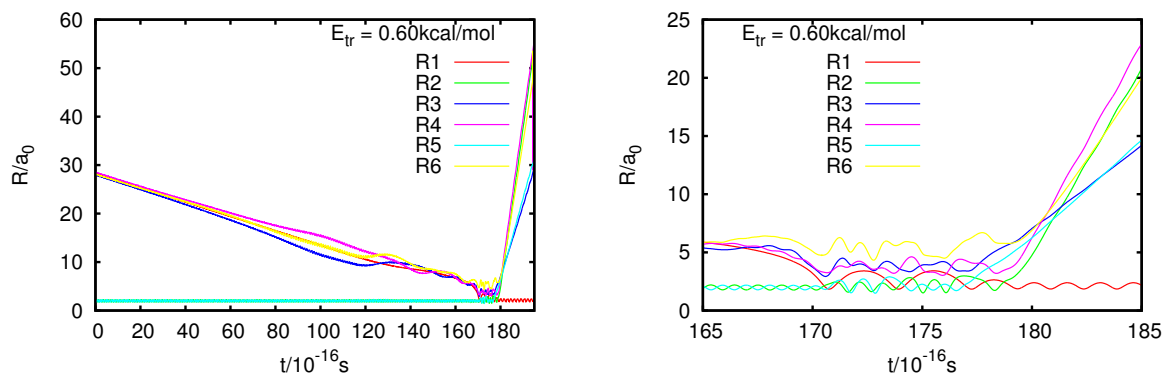
| E <sub>tr</sub><br>K | E <sub>tr</sub><br>Kcal/mol | b <sub>max</sub><br>Å | VEQMT          |                |                  |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------|----------------|------------------|
|                      |                             |                       | N <sub>T</sub> | N <sub>c</sub> | N <sub>rec</sub> |
| 150                  | 0,30                        | 5,0                   | 2836           | 1113           | 1043             |
| 200                  | 0,40                        | 4,7                   | 3026           | 1601           | 1507             |
| 300                  | 0,60                        | 4,6                   | 3152           | 1921           | 1791             |
| 500                  | 1,00                        | 4,5                   | 3266           | 2157           | 2043             |
| 1000                 | 2,00                        | 4,1                   | 3324           | 2167           | 2114             |
| 1500                 | 3,00                        | 4,0                   | 3324           | 2181           | 2114             |
| 2000                 | 4,00                        | 3,7                   | 3349           | 2217           | 2086             |
| 2500                 | 5,00                        | 3,6                   | 3410           | 2255           | 2087             |
| 4000                 | 8,00                        | 3,2                   | 3529           | 2584           | 2323             |
| 5000                 | 10,00                       | 3,3                   | 3496           | 2305           | 2064             |
| 7500                 | 15,00                       | 3,1                   | 3592           | 2335           | 2004             |

A tabela 5.2 apresenta as trajetórias corrigidas, cujo número total N<sub>T</sub> diminui porque as trajetórias quanticamente proibidas já estão descartadas, mas, ainda assim, o número

de trajetórias completas  $N_c$  e o número de trajetórias reativas para o canal de interesse  $N_{\text{rec}}$  permanecem inalterados. Isso implica que todas as trajetórias que convergiram pelo método QCT da seção 5.2.1 não foram descartadas pelo método VEQMT, ou seja, as energias das trajetórias reativas não estão abaixo da ZPE.

### 5.3 Distância x tempo

No processo de reação, é possível, através da PES, mapear (cada uma das 4000 trajetórias) as distâncias interatômicas da figura 4.1 com a evolução temporal. A figura 5.5(a) apresenta uma trajetória reativa para o canal 12. No instante  $t = 0$ , está o canal 1 de entrada  $\text{NH} + \text{NH}$ , ou seja, as distâncias  $R_2$  e  $R_5$  estão em  $1,965a_0 \simeq 1,040 \text{ \AA}$ , que está de acordo com a tabela 4.1, e as distâncias  $R_1, R_3, R_4$  e  $R_6$  estão em  $30a_0 \simeq 15 \text{ \AA}$ , que foi a condição inicial definida na seção 4.2.



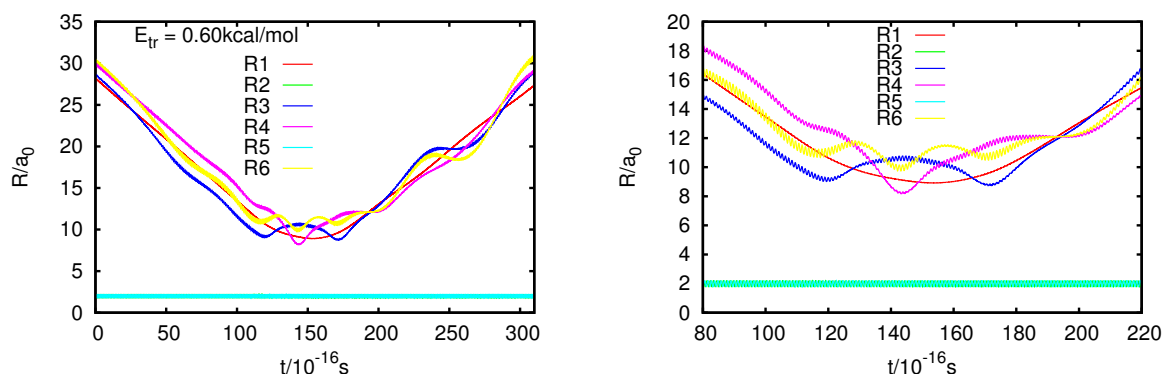
(a) Trajetória 5 para energia translacional  $E_{\text{tr}} = 0,60 \text{ kcal/mol}$ . (b) Recorte da região entre  $165 < t/10^{-16} \text{ s} < 185$ .

Figura 5.5: As figuras (a) e (b) representam a distância *vs* tempo para uma trajetória da reação  $\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$ .

Com a evolução temporal, percebe-se que as distâncias  $R_1, R_3, R_4$  e  $R_6$  diminuem até chegar próxima à posição de equilíbrio  $R_2$  e  $R_5$ . Isso significa que os radicais  $\text{NH}$  estão próximos, podendo ocorrer a reação como mostra a figura 5.5(b). Após um tempo de interação, somente a distância  $R_1$  permanece em  $2,075a_0 \simeq 1,098 \text{ \AA}$ , que representa a distância de equilíbrio do  $\text{N}_2$ .

$$\begin{cases} \text{NH} + \text{NH}, & \text{para } t = 0 \\ \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}, & \text{para } t \geq 180, 10^{-16} \text{ s} \end{cases} \quad (5.2)$$

A figura 5.6(a) representa uma trajetória não reativa, ou seja, o canal de saída é igual ao de entrada.



(a) Trajetória 2 para energia translacional  $E_{tr} = 0,60\text{kcal/mol}$ . (b) Recorte da região entre  $80 < t/10^{-16}\text{s} < 220$ .

Figura 5.6: As figuras (a) e (b) representam a distância *vs* tempo para uma trajetória da reação  $\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$ .

Apesar de as distâncias  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  e  $R_6$  se aproximarem das distâncias  $R_2$  e  $R_5$ , a interação não é suficiente para reação, logo o canal de entrada é o mesmo de saída.

## 5.4 Seção de choque

A partir dos dados das tabelas 5.1 e 5.2, pode-se calcular a seção de choque pela equação (3.6).

Na figura 5.7, são apresentadas as seções de choque dos métodos QCT e a correção VEQMT para energias  $0,1 \leq E_{tr}/\text{kcalmol}^{-1} \leq 15,00$ . O erro foi calculado pela equação (3.7), e está na ordem de 2%. O gráfico apresenta comportamento atípico, descrevendo uma possível soma de dois tipos de reações: captura e barreira; para que isso ocorra, são necessários dois mecanismos de formação dos produtos [60].

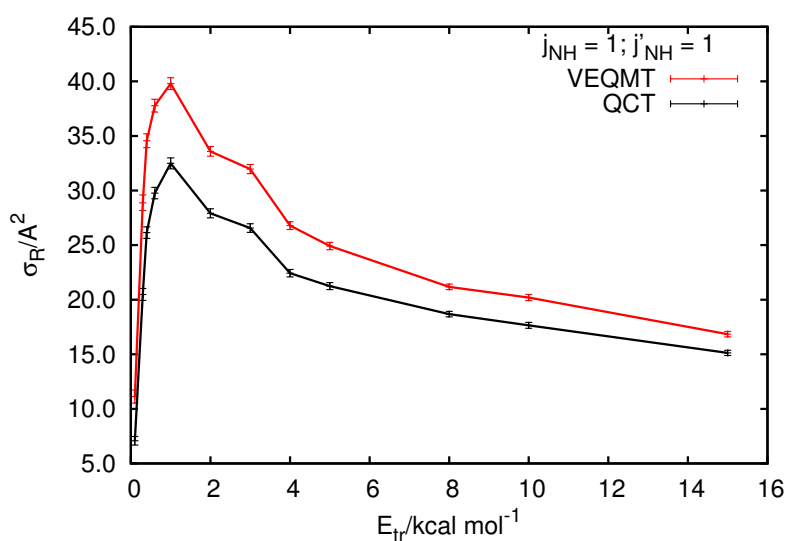
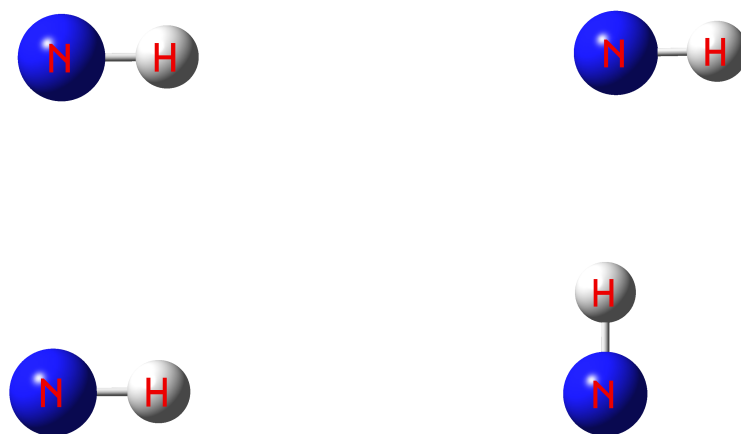


Figura 5.7: Seção de choque *vs* energia translacional para os resultados QCT e VEQMT.

Uma justificativa para a formação de barreira é a condição inicial gerada pelo MERCURY (a geometria da molécula pode influenciar na interação). A figura 5.8 apresenta dois extremos da geometria: quando o sistema diatômico se aproxima paralelamente na figura 5.8(a) ou quando ela se aproxima em perpendicular na figura 5.8(b).



(a) Molécula aproximando-se paralelamente em relação ao seu centro de massa. (b) Molécula aproximando-se ortogonalmente em relação ao seu centro de massa.

Figura 5.8: As figuras (a) e (b) representam a aproximação das moléculas com geometrias diferentes.

Foi feito um estudo das energias em função da aproximação dos sistemas diatômicos pelo centro de massa, podendo-se observar, de acordo com a figura 5.9, que a geometria perpendicular forma uma barreira devido à nuvem eletrônica [5]. Isso significa que, ao aproximar os radicais NH ortogonalmente, o gráfico apresenta uma barreira em seu potencial.

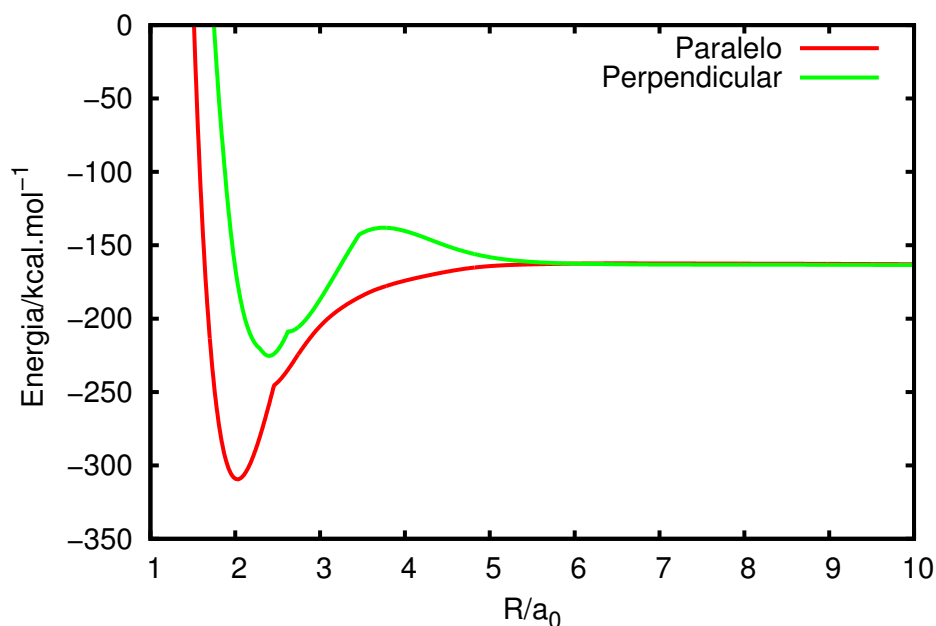


Figura 5.9: Energia translacional *vs* centro de massa.

Como a geração dessa condição de contorno é aleatória, explica-se a formação de barreira no gráfico da seção de choque, observando-se dois mecanismos de formação. Na seção 5.6, esse assunto voltará a ser tratado para o cálculo da constante da velocidade.

## 5.5 Papel da energia rotacional

Esta seção tem como objetivo investigar o papel da energia rotacional dos reagentes na reatividade. São estudadas diferentes combinações energéticas com um e com ambos os reagentes, com seu número quântico  $j_{\text{NH}}$  excitado.

O efeito da reatividade diminui quando a energia rotacional dos reagentes aumenta. Assim, parte da energia rotacional é convertida em energia vibracional, o que resulta em trajetórias não reativas [66].

Na figura 5.10, são apresentadas as seções de choque QCT para algumas combinações rotacionais; as funções mostram um padrão comum tipicamente observado em reações de barreira [67].

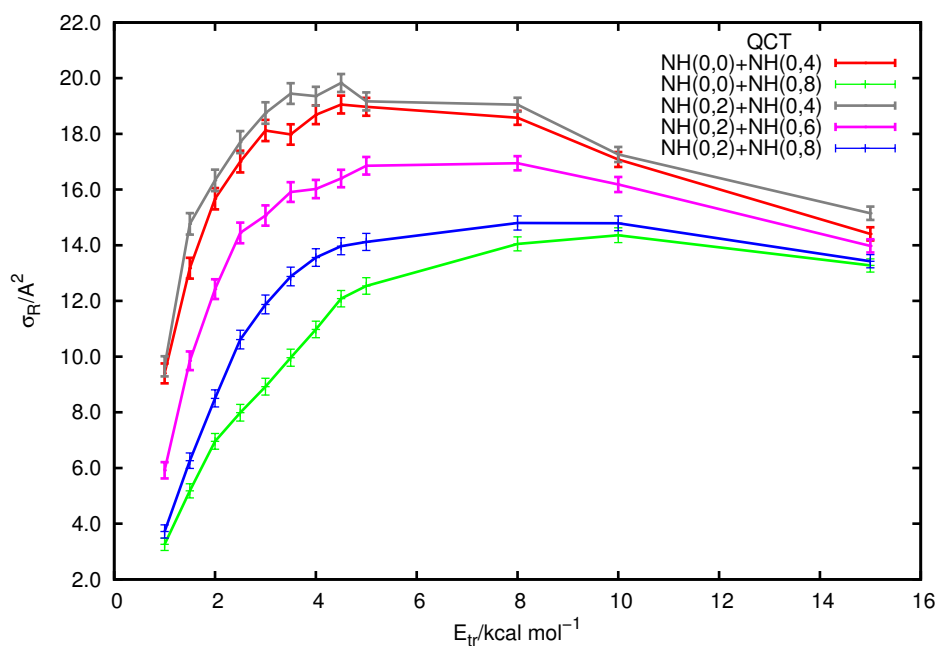


Figura 5.10: Seção de choque *vs* energia translacional para diferentes combinações rotacionais.

A figura 5.10 também mostra que, para baixas energias ( $E_{tr} < 1,00 \text{kcal.mol}^{-1}$ ), a seção de choque diminui e conseqüentemente a reatividade.

Outra forma de analisar a reatividade é por meio da seção de choque em relação ao número quântico rotacional  $j_{NH}$ , apresentada na figura 5.11. Para qualquer energia translacional, a reatividade diminui com aumento do número quântico. Comparando o gráfico da figura 5.11 com os relatados para a reação  $\text{OH} + \text{SO}$  [66], encontra-se comportamento semelhante.

Em torno de  $j = 5$ , observa-se uma mudança no comportamento das curvas, levando à existência de máximos; após esse aumento, a tendência da reatividade é diminuir quando  $j$  aumenta. Um caso parecido ocorre com a reação  $\text{D} + \text{H}_2$  [68].

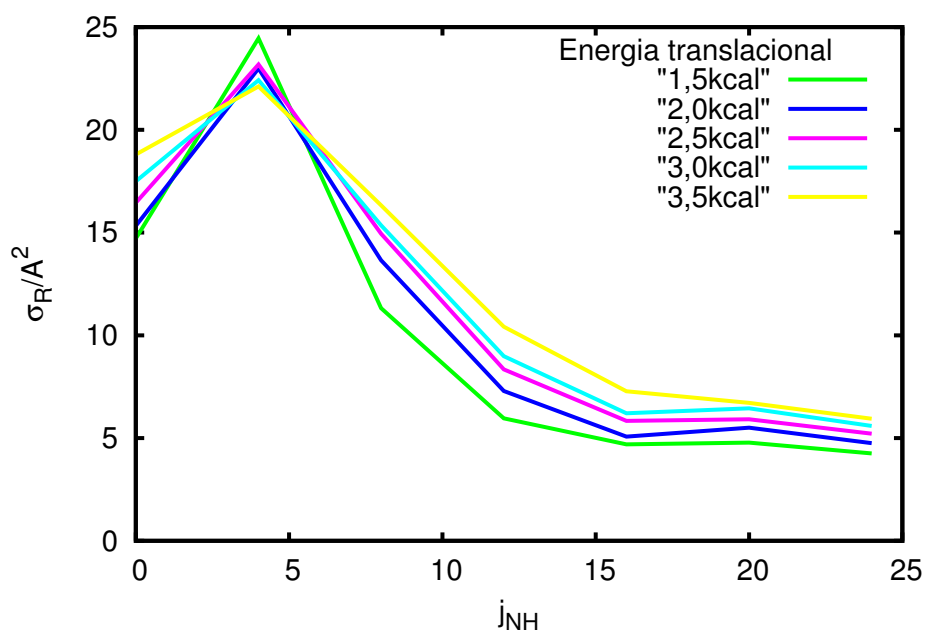


Figura 5.11: Seção de choque *vs* número quântico rotacional.

A figura 5.12 apresenta seções de choque pela energia rotacional dos reagentes. Como se pode ver, foram analisadas diferentes energias translacionais para o mesmo número quântico  $j_{total} = 8$ , distribuídas em todas as combinações possíveis para  $j_{NH}$  e  $j_{NH'}$ . O resultado foi uma pequena alteração na seção de choque. Logo, independentemente da combinação  $j_{NH} + j_{NH'}$ , a variação da seção de choque é inferior a  $6,0 \text{ \AA}^2$ .

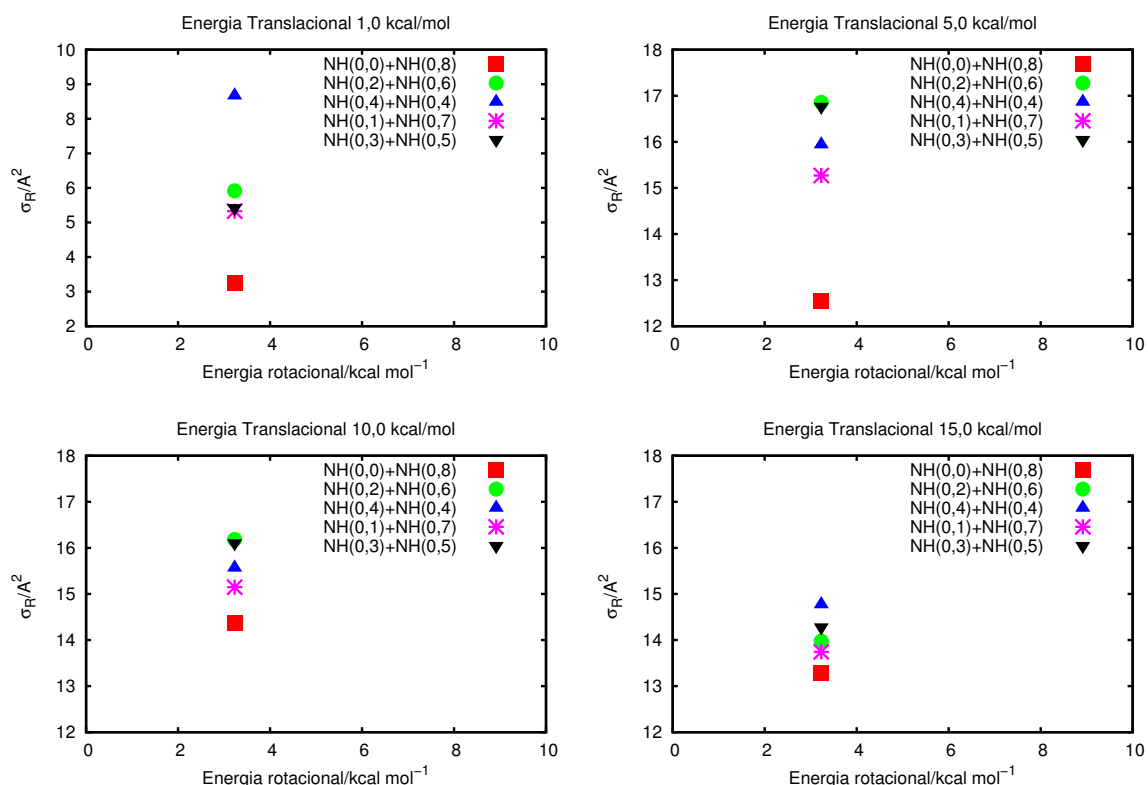


Figura 5.12: Seção de choque *vs* energia rotacional para diferentes combinações de números quânticos rotacionais.

Outra conclusão significativa é que, enquanto o aumento da energia rotacional afeta em grande parte a reatividade para energias translacionais baixas, para grandes energias translacionais quase não há efeito na reatividade, à medida que a energia translacional aumenta nos reagentes. Esse comportamento é produzido provavelmente pelas mudanças nas interações de longo alcance devido à rotação. Essas interações são mais relevantes em baixas energias de translação, já que as moléculas têm, então, tempo de reorientar durante o percurso da colisão.

## 5.6 Constante da velocidade

Na seção 3.1.1 foram apresentados modelos para calcular seção de choque e consequentemente a constante da velocidade. Como mencionado na seção 5.4, a seção de choque obtida na figura 5.7 apresenta dois tipos de reações (captura e barreira), logo não é possível definir uma função analítica para seção de choque em função da energia translacional  $\sigma(E_{tr})$ . No entanto pode-se resolver a equação (3.5) com métodos numéricos calculando a integral para obter a constante da velocidade em função da temperatura  $K(T)$ . O fator



de degenerescência da equação (3.20), apresentado na seção 3.3, foi calculado e, como a superfície  $N_2H_2$  se encontra no estado fundamental singlete e os radicais  $NH$  no estado tripleto, o fator de degenerescência é  $g_e = 1/9$ . Esse valor constante é definido sem incluir a dependência com a temperatura.

A figura 5.13 apresenta o gráfico de comparação das constantes das velocidades, utilizando o método QCT, com os valores encontrados na literatura [65] para a constante da velocidade do sistema  $NH + NH \rightarrow N_2H + H$ , para o estado *singlete* ou *tripleto*.

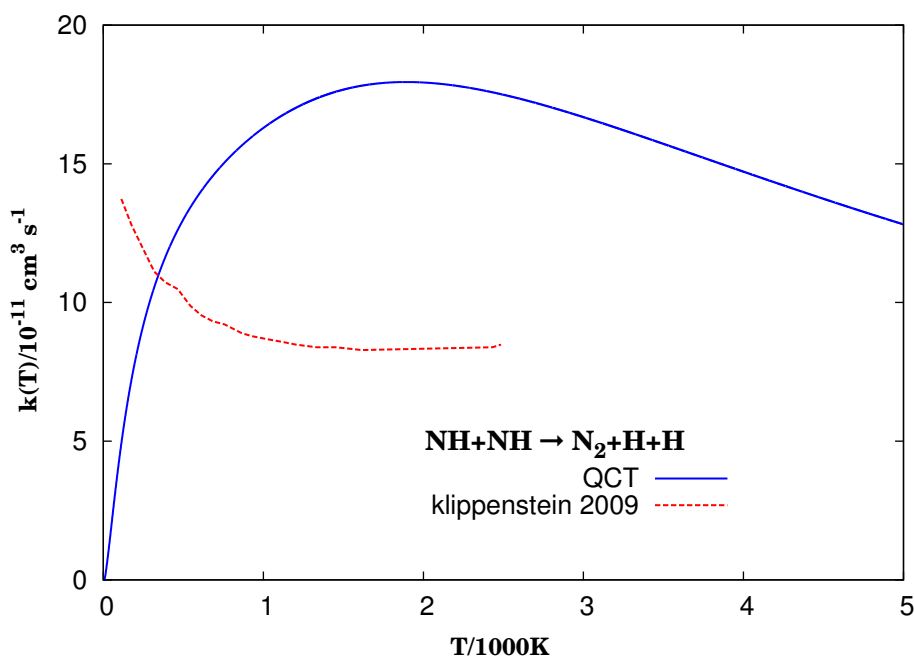


Figura 5.13: Constantes de velocidade para as reações  $NH + NH \rightarrow N_2 + H + H$  (em estudo) e para Klippenstein *et al.* encontrado na literatura; a linha sólida refere-se ao método QCT, enquanto a tracejada refere-se ao encontrado na literatura para reação  $NH + NH \rightarrow NH_2 + N$ .

Comparou-se o resultado com outros dados experimentais disponíveis para reações com as mesmas características [69] [70] [71]. As previsões divergem um pouco com os dados experimentais de Mertens *et al.* [69].

Não parece haver quaisquer estudos experimentais para a reação em pesquisa. Para um modelo teórico, Xu *et al.* [72] estudou a reação  $NH + NH \rightarrow NH_2 + N$ , cujo coeficiente caiu significativamente para temperaturas acima de 3500K, o que acontece com o modelo apresentado.

Uma previsão observada por Clary [73] é que moléculas em estados eletrônicos  $^2\Pi$  com moléculas dipolares  $^1\Sigma$  apresentam máximos para certas temperaturas  $T$ . Um fenômeno semelhante foi encontrado também para moléculas polares em estado  $^1\Sigma$  [74]. Como nosso sistema molecular é polar, a figura 5.13 apresenta um pico de máximo na temperatura  $T = 1918K$ .

# Capítulo 6

## Conclusões

A partir da análise estatística dos resultados, conclui-se que, após a colisão entre os radicais NH, a reação mais provável é a  $N_2 + H + H$ . Outras reações, como  $N_2H + H$  e  $N_2 + H_2$ , somam menos de 2%; e as reações  $N_2H + H$  são representadas como  $N_2 + H + H$ , devido ao fator exotérmico e à baixa energia de ativação. Portanto, de acordo com a projeção teórica, o produto da reação é  $NH + NH \rightarrow N_2 + H + H$ , o que pode encurtar o caminho de uma possível reprodução experimental.

O método VEQMT foi utilizado para correção da energia do ponto zero com a finalidade de descartar as trajetórias com energias quanticamente proibidas. Entretanto, após a correção, nenhuma trajetória reativa foi descartada, ficando iguais as obtidas pelo método QCT. Todavia as trajetórias não reativas foram descartadas, influenciando no espaço amostral e aumentando o valor da função opacidade  $P(b)$  e conseqüentemente na seção de choque.

A seção de choque obtida pelo método QCT e VEQMT apresenta comportamento atípico do encontrado na literatura. Uma justificativa apresentada para esse comportamento é a formação de dois tipos de reações: captura e barreira. Para essa afirmação, foram apresentadas as geometrias das colisões em função da energia potencial, observando-se que, para as geometrias ortogonais dos sistemas moleculares, a reação apresentou uma barreira. Como a geometria da colisão é uma variável aleatória fornecida pelo código MERCURY, para cada 4000 trajetórias é comum que muitas delas sejam ortogonais e outras paralelas, o que justifica o comportamento.

Analisou-se o papel da energia rotacional no sistema e observou-se que, à medida que a energia rotacional aumenta, a seção de choque decresce e, conseqüentemente, a reatividade. Outra forma de análise apresentada foi o comportamento da seção de choque pelo número quântico rotacional: com o aumento de  $j_{NH}$ , a seção de choque também diminui. Estudou-se também a influência da distribuição dos números quânticos rotacionais em cada um dos radicais NH. No resultado constatou-se que, independentemente da dis-

tribuição para uma mesma soma de rotacional total, a seção de choque tem variações inferiores a  $6,0 \text{ \AA}^2$ .

Foram aplicados métodos numéricos para resolver a constante da velocidade. A curva apresentou um comportamento crescente e caiu para temperaturas acima de  $3500\text{K}$ , como comparado na literatura para reações parecidas. Como sistema molecular apresenta momento de dipolo, a figura 5.13 apresenta um pico de máximo em torno da temperatura  $T = 2000\text{K}$ .

## 6.1 Perspectivas futuras

Futuros trabalhos podem ser desenvolvidos dentro dessa superfície de energia potencial ou na produção e caracterização de outras:

1. Uma análise para diferentes números quânticos vibracionais para reação com o objetivo de investigar o papel da energia ro-vibracional dos reagentes na reatividade;
2. Dinâmica quântica para comparar com método quase-clássico obtido no trabalho;
3. O estudo da reação  $\text{NH}_2 + \text{H}$  explorando suas configurações duplete e quarteto juntamente com todas as características apresentadas neste trabalho além das sugeridas;
4. Produção de uma superfície de quatro corpos com a metodologia apresentada neste trabalho, juntamente com a dinâmica quase-clássica e quântica.

# Referências Bibliográficas

- [1] JN Murrell, S Carter, SC Farantos, P Huxley, and AJC Varandas. Molecular potential energy surfaces, 1984.
- [2] Malcolm Dole, LL Mack, RL Hines, RC Mobley, LD Ferguson, and MB d Alice. Molecular beams of macroions. *The Journal of Chemical Physics*, 49(5):2240–2249, 1968.
- [3] James A Miller and Craig T Bowman. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in energy and combustion science*, 15(4):287–338, 1989.
- [4] S Salimian, RK Hanson, and CH Kruger. High temperature study of the reactions of o and oh with nh3. *International journal of chemical kinetics*, 16(6):725–739, 1984.
- [5] LA Poveda, M Biczysko, and AJC Varandas. Accurate ab initio based dmbe potential energy surface for the ground electronic state of n2h2. *The Journal of chemical physics*, 131(4):044309, 2009.
- [6] DL Bunker. Classical trajectory methods,“. *Methods of computational physics*, 10:287, 2012.
- [7] Gilles H Peslherbe, Haobin Wang, and William L Hase. Monte carlo sampling for classical trajectory simulations. *Advances in Chemical Physics: Monte Carlo Methods in Chemical Physics, Volume 105*, pages 171–201, 2007.
- [8] M Karplus, RN Porter, and RD Sharma. Exchange reactions with activation energy. i. simple barrier potential for (h, h2). *The Journal of Chemical Physics*, 43(9):3259–3287, 1965.
- [9] AJC Varandas. Intermolecular and intramolecular potentials. *Adv. Chem. Phys*, 74:255–338, 1988.
- [10] AJC Varandas. Conical intersections: Electronic structure, spectroscopy and dynamics. *Advanced Series in Physical Chemistry”, World Scientific Publishing*, page 91.

- [11] Samuel Glasstone, Henry Eyring, and Keith J Laidler. *The theory of rate processes*. McGraw-Hill, 1941.
- [12] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [13] AJC Varandas. Four-atom bimolecular reactions with relevance in environmental chemistry: Theoretical work. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19(2):199–245, 2000.
- [14] Wolfgang Domcke, David R Yarkony, KÃ Horst, et al. *Conical intersections: electronic structure, dynamics and spectroscopy*, volume 15. World Scientific, 2004.
- [15] Aleksandr Sergeevich Davydov. *Biology & quantum mechanics*, volume 109. Pergamon, 1982.
- [16] M PIRIS. Física cuántica. *Editorial ISCTN. Cuba*, 1999.
- [17] Max Born, Kun Huang, and M Lax. Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7):474–474, 1955.
- [18] John Zeng Hui Zhang. *Theory and application of quantum molecular dynamics*. World Scientific, 1998.
- [19] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [20] V Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2):126–148, 1930.
- [21] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, 2013.
- [22] Ira N Levine. *Quantum chemistry*, volume 6. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009.
- [23] Klaus Stark and Hans-Joachim Werner. An accurate multireference configuration interaction calculation of the potential energy surface for the  $f + h_2 \rightarrow hf + h$  reaction. *The Journal of chemical physics*, 104(17):6515–6530, 1996.
- [24] Trygve Helgaker, Poul Jorgensen, and Jeppe Olsen. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons, 2014.
- [25] Shin Sato. Potential energy surface of the system of three atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 23(12):2465–2466, 1955.

- [26] Frank O Ellison. A method of diatomics in molecules. i. general theory and application to h<sub>2</sub>o. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22):3540–3544, 1963.
- [27] António JC Varandas and John N Murrell. A many-body expansion of polyatomic potential energy surfaces: application to h n systems. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 62:92–109, 1977.
- [28] AJC Varandas. A double many-body expansion of molecular potential energy functions: I. hartree-fock-approximate correlation energy (hface) potential for the heh<sub>2</sub> van der waals molecule. *Molecular Physics*, 53(6):1303–1325, 1984.
- [29] AJC Varandas. A new formulation of three-body dynamical correlation energy for explicit potential functions. *Chemical physics letters*, 194(4-6):333–340, 1992.
- [30] AJC Varandas. A general approach to the potential energy functions of small polyatomic systems: Molecules and van der waals molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 120:401–424, 1985.
- [31] António JC Varandas et al. Hartree–fock approximate correlation energy (hface) potential for diatomic interactions. molecules and van der waals molecules. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 82(4):593–608, 1986.
- [32] AJC Varandas and LA Poveda. Accurate dmbe potential energy surface for the n (2d)+ h<sub>2</sub> (1σ g+) reaction using an improved switching function formalism. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116(4-5):404–419, 2006.
- [33] LA Poveda and AJC Varandas. Repulsive double many-body expansion potential energy surface for the reactions from accurate ab initio calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(15):2867–2873, 2005.
- [34] John C Polanyi. Concepts in reaction dynamics. *Accounts of Chemical Research*, 5(5):161–168, 1972.
- [35] Jeffrey I Steinfeld, Joseph Salvadore Francisco, and William L Hase. *Chemical kinetics and dynamics*, volume 3. Prentice Hall Englewood Cliffs (New Jersey), 1989.
- [36] AJC Varandas. A novel non-active model to account for the leak of zero-point energy in trajectory calculations. application to h+ o<sub>2</sub> reaction near threshold. *Chemical physics letters*, 225(1-3):18–27, 1994.
- [37] M Karplus, RN Porter, and RD Sharma. Dynamics of reactive collisions: The h+ h<sub>2</sub> exchange reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 40(7):2033–2034, 1964.

- [38] M Karplus and KT Tang. Quantum-mechanical study of  $\text{H} + \text{H}_2$  reactive scattering. *Discussions of the Faraday Society*, 44:56–67, 1967.
- [39] Herbert Goldstein. *Classical mechanics*. Pearson Education India, 1965.
- [40] WLmercury Hase, RJ Duchovic, X Hu, A Komornik, KF Lim, DH Lu, GH Peslherbe, KN Swamy, SR van de Linde, AJC Varandas, et al. Mercury: a general monte carlo classical trajectory computer program, qcpe# 453. *An updated version of this code is VENUS96: Hase, WL*, 1996.
- [41] Raphael D Levine. *Molecular reaction dynamics*. Cambridge University Press, 2009.
- [42] PJSB Caridade, M Betancourt, JD Garrido, and AJC Varandas. Dynamics study of the  $\text{OH} + \text{O}_2$  branching atmospheric reaction. 3. dissociation in collisions of vibrationally excited reactants. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(31):7435–7440, 2001.
- [43] PJSB Caridade, L Zhang, JD Garrido, and AJC Varandas. Dynamics study of the  $\text{OH} + \text{O}_2$  branching atmospheric reaction. 2. influence of reactants internal energy in  $\text{HO}_2$  and  $\text{O}_3$  formation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(18):4395–4402, 2001.
- [44] Rodney L LeRoy. Relation between arrhenius activation energies and excitation functions. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(12):4338–4344, 1969.
- [45] Mark Brouard. Reaction dynamics. *Oxford Chemistry Primers*, 61(1):ALL–ALL, 1998.
- [46] DC Clary. Rates of chemical reactions dominated by long-range intermolecular forces. *Molecular Physics*, 53(1):3–21, 1984.
- [47] Classical Electrodynamics. Jd jackson. *Web-page Lecture notes and homework will be posted at <http://www.physics.siu.edu/shajesh>. It is recommended to download relevant materials to your computer, because the website (or internet) could be down on occasion*, 4, 1998.
- [48] Herbert S Harned, Joseph O Hirschfelder, Charles F Curtis, and R Byron Bird. *Molecular theory of gases and liquids*, 1955.
- [49] E Rabinowitch. Collision, co-ordination, diffusion and reaction velocity in condensed systems. *Transactions of the Faraday Society*, 33:1225–1233, 1937.
- [50] Don L Bunker and Norman Davidson. On the interpretation of halogen atom recombination rates<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society*, 80(19):5090–5096, 1958.

- [51] Don L Bunker. Mechanics of atomic recombination reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 32(4):1001–1005, 1960.
- [52] Donald G Truhlar. Multiple potential energy surfaces for reactions of species in degenerate electronic states. *The Journal of Chemical Physics*, 56(6):3189–3190, 1972.
- [53] JT Muckerman and MD Newton. Comment on“multiple potential energy surfaces for reactions of species in degenerate electronic states”by dg truhlar. *The Journal of Chemical Physics*, 56(6):3191–3192, 1972.
- [54] KP Huber and G Herzberg. Constants of diatomic molecules, molecular spectra and molecular structure vol. iv, 1979.
- [55] Dmitriï Varshalovich. *Quantum theory of angular momentum*.
- [56] George C Schatz. The origin of cross section thresholds in  $h^+ h_2$ : Why quantum dynamics appears to be more vibrationally adiabatic than classical dynamics. *The Journal of chemical physics*, 79(11):5386–5391, 1983.
- [57] AJC Varandas, PJSB Caridade, JZH Zhang, Q Cui, and KL Han. Dynamics of  $x + ch_4$  ( $x = h, o, cl$ ) reactions: How reliable is transition state theory for fine-tuning potential energy surfaces? *The Journal of chemical physics*, 125(6):064312, 2006.
- [58] William H Miller, William L Hase, and Cynthia L Darling. A simple model for correcting the zero point energy problem in classical trajectory simulations of polyatomic molecules. *The Journal of chemical physics*, 91(5):2863–2868, 1989.
- [59] AJC Varandas and L Zhang.  $Oh(v) + o_3$ : Does chemical reaction dominate over non-reactive quenching? *Chemical physics letters*, 340(1):62–70, 2001.
- [60] AJC Varandas, J Brandao, and MR Pastrana. Quasiclassical trajectory calculations of the thermal rate coefficients for the reactions as a function of temperature. *The Journal of chemical physics*, 96(7):5137–5150, 1992.
- [61] AJC Varandas. Excitation function for  $h^+ o_2$  reaction: A study of zero-point energy effects and rotational distributions in trajectory calculations. *The Journal of chemical physics*, 99(2):1076–1085, 1993.
- [62] Walter R Gilks, Sylvia Richardson, and David Spiegelhalter. *Markov chain Monte Carlo in practice*. CRC press, 1995.
- [63] Lev Davidovich Landau and Evgenii Mikhailovich Lifshitz. *Mecánica cuántica no-relativista*, volume 3. Reverté, 1983.



- [64] Maikel Yusat Ballester Furones. A theoretical study on the hso2 molecular system. 2008.
- [65] SJ Klippenstein, LB Harding, B Ruscic, R Sivaramakrishnan, NK Srinivasan, M-C Su, and JV Michael. Thermal decomposition of nh<sub>2</sub>oh and subsequent reactions: Ab initio transition state theory and reflected shock tube experiments. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(38):10241–10259, 2009.
- [66] MY Ballester, Yoelvis Orozco-Gonzalez, JD Garrido, and HF Dos Santos. A quasi-classical trajectory study of the oh+ so reaction: The role of rotational energy. *The Journal of chemical physics*, 132(4):044310, 2010.
- [67] Martin T Bell and Timothy P. Softley. Ultracold molecules and ultracold chemistry. *Molecular Physics*, 107(2):99–132, 2009.
- [68] F Javier Aoiz, Víctor J Herrero, and V Sáez Rábanos. Effects of translational, rotational, and vibrational energy on the dynamics of the d+ h<sub>2</sub> exchange reaction. a classical trajectory study. *The Journal of chemical physics*, 94(12):7991–8007, 1991.
- [69] John D Mertens, Albert Y Chang, Ronald K Hanson, and Craig T Bowman. Reaction kinetics of nh in the shock tube pyrolysis of hnco. *International journal of chemical kinetics*, 21(11):1049–1067, 1989.
- [70] Okitsugu Kajimoto, Osamu Kondo, Kazuo Okada, Jiro Fujikane, and Takayuki Fueno. Kinetic study of the thermal decomposition of isocyanic acid in shock waves. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58(12):3469–3474, 1985.
- [71] John E Nicholas, Andrew I Spiers, and Nicholas A Martin. Kinetics and mechanism in the decomposition of nh<sub>3</sub> in a radio-frequency pulse discharge. *Plasma chemistry and plasma processing*, 6(1):39–51, 1986.
- [72] Ab initio study on the reaction 2nh → nh<sub>2</sub>+n, author=Xu, Zhen-Feng and Fang, De-Cai and Fu, Xiao-Yuan, journal=Chemical physics letters, volume=275, number=3-4, pages=386–391, year=1997, publisher=Elsevier.
- [73] David C Clary, Thierry S Stoecklin, and Andrew G Wickham. Rate constants for chemical reactions of radicals at low temperatures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89(13):2185–2191, 1993.
- [74] T Stoecklin, CE Dateo, and DC Clary. Rate constant calculations on fast diatom–diatom reactions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87(11):1667–1679, 1991.