VICTOR MANUEL FONSECA MORAIS

LICENCIADO EM QUÍMICA (U. P.)

MESTRE EM QUÍMICA (U. P.)

ESTUDOS TEÓRICOS SOBRE SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL E DINÂMICA MOLECULAR EM TRÍMEROS DE METAIS ALCALINOS

Dissertação para Doutoramento em Química na Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar da Universidade do Porto

UNIVERSIDADE DO PORTO

PORTO
1990

VICTOR MANUEL FONSECA MORAIS

LICENCIADO EM QUÍMICA (U. P.)

MESTRE EM QUÍMICA (U. P.)

ESTUDOS TEÓRICOS SOBRE SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL E DINÂMICA MOLECULAR EM TRÍMEROS DE METAIS ALCALINOS

Dissertação para Doutoramento em Química na Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar da Universidade do Porto

UNIVERSIDADE DO PORTO

PORTO
1 9 9 0

Agradecimentos

O trabalho que agora apresento, embora seja o resultado de um esforço e empenhamento pessoais, só pôde tornar-se realidade através da cooperação de um certo número de pessoas e entidades, às quais desejo expressar o meu mais sincero reconhecimento e simpatia.

Ao Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar agradeço o ter-me aceite como membro do seu corpo docente e a concessão de dispensa de serviço docente que me permitiu realizar este trabalho.

Ao Instituto Nacional de Investigação Científica agradeço a concessão da indispensável bolsa para realização dos trabalhos conducentes à elaboração da dissertação de doutoramento.

Ao Centro de Informática da Universidade do Porto agradeço o apoio prestado e a disponibilidade sempre revelada para utilização dos seus meios de cálculo computacional.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra agradeço a forma acolhedora e simpática como me receberam na qualidade de aluno de doutoramento.

Ao Professor Doutor António J. C. Varandas, meu orientador, o meu agradecimento pela forma como sempre cumpriu a sua missão e pela amizade sincera que me dispensa.

Agradeço muito particularmente aos meus colegas da Universidade de Coimbra, a colaboração que me prestaram e o óptimo ambiente que permitiram criar nas nossas relações recíprocas.

Não posso deixar de exprimir à minha família o reconhecimento pela educação que me proporcionou e pelos sacrifícios que desde sempre fez, e agradecer toda a compreensão, amizade, carinho e apoio que sempre manifestou, ajudando-me a superar dificuldades e crises.

Agradeço finalmente a todos aqueles que directa ou indirectamente comigo colaboraram e que aqui não são explicitamente mencionados.

Unidades

Utilizaram-se na presente dissertação unidades pertencentes a diversos sistemas. As conversões para unidades do sistema SI são as seguintes:

Energia: 1 u.a. (Hartree, E_h) = 2625.47 KJ/mol

1 Kcal/mol = 4.184 KJ/mol

Comprimento: 1 u.a. (Bohr, a_o) = 0.529177×10^{-10} m

1 Ångstrom (Å) = 10^{-10} m

Angulo Plano: 1° = (π/180) rad

INDICE

1. Introdução. 1

2. Superfícies de Energia Potencial. 5

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer e Conceito de Superfície de Energia Potencial. 7

2.2 Cálculo de Superfícies de Energia Potencial. 16

2.2.1 Os Métodos de Cálculo *Ab-Initio*. 20

2.2.2 Os Métodos de Cálculo Semi-Empíricos. 37

2.2.2.1 O Método LEPS. 37

2.2.2.2 Os Formalismos MBE e DMBE. 50

2.3 Método de Cálculo Utilizado. 58

2.3.1 A Utilização da Equação de London ao Nível Semiempírico. 58

2.3.2 Parametrização. 61

2.4 As Superfícies de Energia Potencial dos Trímeros dos Metais Alcalinos. 69

2.4.1 As Superfícies de Energia Potencial dos Trímeros Homonucleares dos Metais Alcalinos. 73

2.4.2 As Superfícies de Energia Potencial dos Trímeros Heteronucleares de Metais Alcalinos. 85

2.4.3 Uma Superfície de Energia Potencial para o Sistema Li_3 Baseada no Formalismo DMBE. 97

2.4.3.1 Forma Funcional da Superfície de Energia Potencial. 100

2.4.3.2 Parametrização. 106

2.4.3.3 Resultados. 109

3. Métodos de Trajectórias Clássicas. 112

3.1 Introdução. 112

3.2 Formulação do Método de Trajectórias Clássicas. 116

3.2.1 Fundamentos de Mecânica Clássica Hamiltoniana. 117

3.2.2 O Método de Trajectórias Quási-Clássicas. 125

3.3 Condições Iniciais. 129

3.3.1 Velocidade Relativa Inicial. 134

3.3.2 Parâmetro de Impacto. 136

3.3.3 Distância Inicial. 139

3.3.4 Estado de Rotação-Vibração. 140

3.3.5 Comprimento Inicial da Ligação B-C. 142

3.3.6 Orientação Inicial da Molécula. 143

3.3.7 Orientação Inicial do Plano de Rotação da Molécula. 144

3.4 Integração das Equações de Movimento. 145

3.5 Análise dos Resultados. 149

3.6 Cálculo dos Atributos da Reacção. 157

3.6.1 Funções de Reactividade. 157

3.6.2 Distribuições dos Estados Finais. 158

4. Resultados dos Cálculos de Trajectórias Clássicas. 164

4.1 As Reacções de Permuta Não-Simétrica. 170

4.2 A reacção $Li+Na_2$ --> LiNa+Na. 170

4.1.2 A Reacção $Na+K_2$ --> NaK+K. 176

4.2 A Reacção Termoneutra de Permuta

$Li+Li_2$ --> Li_2+Li. 183

Apêndice A 191

Apêndice B 200

Apêndice C 215

Referências 225

1. Introdução

O estudo de colisões moleculares e sua racionalização em termos da função de energia potencial molecular (superfície de energia potencial) tem, como é bem sabido, uma importância fundamental em Química.

De facto, além de estudos desta natureza permitirem a interpretação de resultados dinâmicos obtidos pela via experimental (por exemplo colisões de feixes moleculares) e constituirem um teste fulcral à qualidade de qualquer função de energia potencial, as suas conclusões poderão ainda servir como prova da validade das conjecturas adoptadas por alguns modelos teóricos. Estão neste caso as teorias estatísticas das reacções químicas e da relaxação intramolecular da energia interna.

No entanto, só muito recentemente começou a ser possível compreender, desde os primeiros princípios, uma pequena área desse amplo domínio: a área das colisões átomo-molécula diatómica. Embora o campo mais vasto das colisões entre moléculas poliatómicas tenha grande importância e suscite um grande interesse por parte dos investigadores, mostra-se

ainda demasiado complexo do ponto de vista das abordagens teóricas. Isto deve-se a diversas ordens de razões: a obtenção de superfícies de energia potencial precisas a partir de cálculos teóricos exactos coloca dificuldades, quer de natureza formal quer de natureza computacional, que apenas foram ultrapassadas nos sistemas diatómicos mais simples; por outro lado, a obtenção de funções de energia potencial semi-empíricas, baseadas num compromisso entre resultados de índole experimental e os poucos resultados de cálculos teóricos de confiança actualmente disponíveis, se bem que constitua um problema completamente resolvido para sistemas diatómicos, é bastante mais complexo no caso de sistemas poliatómicos (em especial se possuírem mais de três átomos); finalmente, o tratamento das equações dinâmicas do movimento para sistemas com mais que três átomos coloca problemas, quer na integração numérica de tais equações quer mesmo na escolha de modelos representativos desses sistemas, cuja consequência tem sido a adopção de modelos extremamente simplistas nos poucos cálculos até agora feitos.

No caso de colisões envolvendo átomos e moléculas diatómicas simples é já hoje possível obter superfícies de energia potencial dotadas de bastante fiabilidade a partir de resultados de cálculos teóricos exactos e de resultados experimentais de confiança. Por outro lado a teoria essencial

da dinâmica de tais colisões está já bem desenvolvida, existindo métodos computacionais suficientemente avançados para permitirem comparações favoráveis entre os resultados dos cálculos e as observações experimentais.

Os objectivos deste trabalho incidem fundamentalmente em duas vertentes: o cálculo das superfícies de energia potencial do trímeros de metais alcalinos e a sua utilização na simulação da dinâmica reactiva entre átomos e dímeros alcalinos, a qual servirá também como um bom teste à qualidade das superfícies obtidas.

Assim, no capítulo 2, abordaremos de forma detalhada o conceito de superfície de energia potencial à luz da aproximação adiabática e da aproximação de Born-Oppenheimer; descreveremos também alguns dos métodos de cálculo mais usualmente utilizados no cálculo de superfícies de energia potencial, quer sejam de natureza *ab-initio* quer se trate de técnicas semi-empíricas; daremos, evidentemente, um natural ênfase aos métodos de cálculo que utilizámos para a obtenção das superfícies de energia potencial. Estas serão também descritas em detalhe na parte final do capítulo 2.

O capítulo 3 descreve o método de cálculo dinâmico vulgarmente designado por método de trajectórias clássicas (ou quási-clássicas), algumas técnicas numéricas utilizadas na integração das equações de movimento e a obtenção, a

partir dos resultados dos cálculos dinâmicos, de grandezas directamente comparáveis com os resultados experimentais.

Os resultados concretos dos cálculos dinâmicos, que apresentaremos no capítulo 4, serão, sempre que possível, comparados quer com os de outros cálculos prévios quer com os de cálculos baseados em outras funções de energia potencial.

2. Superfícies de Energia Potencial

O conceito de superfície (ou melhor, hipersuperfície) de energia potencial tem-se revelado um dos mais fundamentais em diversos ramos da ciência.[1] Os mínimos numa superfície de energia potencial correspondem a geometrias de equilíbrio dos diversos isómeros e os pontos de sela ou "estados de transição" desempenham um papel muito importante na determinação da velocidade das reacções químicas que nela podem ocorrer. Torna-se pois claro que as aplicações práticas mais importantes das teorias da estrutura electrónica dependem da sua capacidade para prever a forma das superfícies de energia potencial. Dado que as superfícies de energia potencial a utilizar em dinâmica molecular devem ser facilmente calculáveis numa vasta gama de configurações geométricas, incluindo o complexo molecular e os respectivos fragmentos, revelam-se de relativamente pouca utilidade os métodos *ab-initio* de cálculo de estruturas electrónicas. Estes, de facto, só muito recentemente proporcionaram superfícies de energia potencial dotadas de alguma confiança para os sistemas mais simples (a superfície de energia potencial para o sistema H_3, por exemplo, só em 1968 foi

obtida por intermédio de técnicas *ab-initio*[2]) e continuam em alguns casos a não fornecer boas estimativas para a altura das barreiras energéticas (o caso do sistema triatómico $F+H_2$ constitui um bom exemplo desta limitação), apesar da utilização quase exaustiva de técnicas de interacção de configurações. Constituem, além disto, técnicas de cálculo extremamente demoradas do ponto de vista computacional não permitindo por essa razão viabilizar estudos de dinâmica molecular já que estes requerem o cálculo da superfície de energia potencial e das suas derivadas num número muitíssimo elevado de pontos do espaço configuracional. As técnicas semi-empíricas de cálculo de superfícies de energia potencial parecem, nestas condições, constituir a única base viável para a realização de estudos fundamentados de dinâmica molecular. Embora o seu valor na previsão das propriedades da superfície de energia potencial seja muito limitado, quando utilizados em conjunto com resultados rigorosos de cálculos *ab-initio* ou com informações experimentais de confiança (recorrendo a ajustes criteriosamente seleccionados, por exemplo) constituem a alternativa mais correcta, e, por isso, a mais vulgarmente utilizada, aos cálculos teóricos exactos.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer e Conceito de Superfície de Energia Potencial

A descrição exacta de qualquer sistema físico é feita a partir da equação de Schrödinger referente a todas as partículas que o constituem. Obter as soluções dessa equação equivale, do ponto de vista da Mecânica Quântica, a conseguir a informação o mais completa possível sobre os estados do sistema e, portanto, sobre as propriedades que os caracterizam.

Grande parte dos interesses, quer teóricos quer experimentais, podem no entanto ser ainda satisfeitos se se proceder à substituição de uma descrição completa, como a mencionada, por uma outra, simplificada, que dela se obtém através da aceitação de aproximações razoáveis, justificadas, pelo menos parcialmente, pela própria estrutura do sistema físico em estudo. Dentre todas as aproximações usualmente aceites a mais importante no que se refere à compreensão de propriedades moleculares é, sem dúvida, a aproximação adiabática (e também a aproximação de Born-Oppenheimer, com ela intimamente relacionada)[3] uma vez que conduz ao conceito de hipersuperfície de energia potencial, isto é, a energia electrónica de interacção de um conjunto de sistemas

encarada como uma função das suas coordenadas de posição relativas.

Na superfície de energia potencial (a designação superfície será utilizada extensivamente em substituição de hipersuperfície, embora a última seja, em geral, matematicamente mais correcta), que caracteriza um sistema reactivo particular está incorporada informação acerca das espécies reactivas (reagentes e produtos da reacção) isoladas, sobre a sua interacção a grandes distâncias (interacção de van der Waals), sobre as deformações moleculares que conduzem à formação ou ruptura de ligações químicas, sobre as barreiras energéticas que devem ser superadas para que seja possível a ocorrência de reacção química e sobre as geometrias de equilíbrio e outras propriedades dos intermediários da reacção. Não é pois difícil compreender-se a enorme importância que o conceito de superfície de energia potencial adquire nos mais diversos domínios científicos e que grande parte do esforço desenvolvido em Química Teórica se oriente para a formulação de métodos adequados ao seu cálculo.

A aceitação de uma descrição simplificada do tipo referido deve-se principalmente ao facto de, em grande parte dos casos, o interesse se dirigir mais para as interacções globais entre sistemas (átomos ou moléculas) do que para as interacções detalhadas entre cada electrão e o respectivo

núcleo. Isto sugere a possibilidade de separação entre os movimentos electrónicos e os nucleares, separação que é suportada, por outro lado, pela enorme diferença existente entre a massa de um electrão e a massa de qualquer núcleo, o que tem como consequência que os electrões executem vários ciclos do seu movimento (na linguagem da mecânica clássica) num intervalo de tempo durante o qual as posições dos núcleos não se alteram significativamente. De facto, é a validade desta separação dos movimentos electrónicos e nucleares que proporciona a única justificação plausível para a aceitação do conceito de superfície de energia potencial. Por último, as dificuldades levantadas pela resolução da equação de Schrödinger completa, até agora insuperadas a não ser no caso dos sistemas físicos mais simples, constituem uma boa razão para a procura de aproximações aceitáveis do ponto de vista físico, que conduzam a soluções úteis, embora provisórias.

Considere-se pois um sistema constituído por n electrões e N núcleos, cujos estados estacionários são completamente descritos pelas soluções da equação de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \qquad (1)$$

em que $\Psi \equiv \Psi(r,R)$ representa a função de onda completa que descreve os movimentos dos electrões e dos

núcleos que o constituem. As coordenadas espaciais e de spin de todos os electrões são colectivamente designadas por r e as dos núcleos por R. H é o operador hamiltoniano característico do sistema que, na ausência de campos eléctricos ou magnéticos externos e desprezando correcções de natureza relativista, se pode escrever na forma geral:

$$H = T_{nuc} + T_{el} + U(r,R) \qquad (2)$$

que evidencia separadamente os operadores de energia cinética dos núcleos e dos electrões, representados respectivamente por T_{nuc} e T_{el}, e o potencial das forças de Coulomb estabelecidas entre todas as partículas dotadas de carga eléctrica, representado por $U(r,R)$. A função de onda global do sistema, $\Psi(r,R)$, pode ser representada, utilizando para o efeito um conjunto de funções adiabáticas locais $\{\varepsilon_j(r;R);\ j=1,2,...\}$[3] suposto completo no espaço das coordenadas r, como uma expansão da forma:

$$\Psi(r,R) = \sum_j \varepsilon_j(r;R)\ \xi(R) \qquad (3)$$

sendo as funções $\{\varepsilon_j(r;R);\ j=1,2,...\}$ definidas por:

$$H_{el}\,\varepsilon_j(r;R) = V_j(R)\,\varepsilon_j(r;R) \qquad (4)$$

com

$$H_{el} \equiv H_{el}(r,R) = T_{el} + U(r;R) \qquad (5)$$

[A notação utilizada $f(r;R)$ indica que f é uma função das coordenadas r, com dependência paramétrica nas coordenadas R]. A equação (4), que define o conjunto de funções adiabáticas, é, evidentemente, a equação de Schrödinger que descreve os movimentos dos electrões para uma dada configuração nuclear fixa, representada por R, de modo que as funções de base $\{\xi_j(r;R);\ j=1,2,...\}$ são as funções de onda electrónicas e $\{V_j(R);\ j=1,2,..\}$ os valores próprios (energias) electrónicos nas condições referidas. O somatório na equação (3) deve ser entendido como representando uma soma sobre a parte discreta e uma integração sobre a parte contínua do espectro do operador H_{el}. Como é imediato constatar-se, este operador tem dependência paramétrica nas coordenadas nucleares R, isto é, quando muito existem operadores multiplicativos de R em H_{el}; assim as funções próprias e os valores próprios têm apenas dependência naquelas coordenadas. Os valores próprios $\{V_j(R);\ j=1,2,...\}$ constituem por esta razão o elemento básico para a formulação do conceito de superfície de energia potencial do sistema. É, com efeito, possível estabelecer uma correspondência entre os

pontos do espaço das coordenadas nucleares e cada uma das funções escalares $V_j(R)$. Se se escrever o operador T_{nuc} como um laplaciano em termos de um conjunto convenientemente escolhido de coordenadas nucleares (coordenadas internas, abstraindo das componentes relativas à translacção do centro de massa, por exemplo):

$$T_{nuc} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \qquad (6)$$

sendo μ uma massa característica do conjunto dos núcleos, pode obter-se, substituindo (3) em (1), utilizando as relações (4-6) e projectando a componente j:

$$\{ T_{nuc} + [V^c]_j(R) - E \} \xi_j(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_l{}' \{ [T^2]_{jl} + 2[T^1]_{jl} \cdot \nabla \} \xi_l(R)$$

$$(j = 1, 2, \ldots) \qquad (7)$$

relação que é exacta desde que a expansão (3) seja completa, constituindo uma decomposição conveniente da equação de Schrödinger (1). Na equação anterior a plica no símbolo de somatório indica que o índice de soma, l, varre todos os valores acessíveis com excepção do valor l=j; utilizaram-se também as seguintes definições:

$$[T^1]_{jl} = \langle \xi_j(r;R) \,|\nabla|\, \xi_l(r;R) \rangle$$

$$[T^2]_{jl} = \langle \xi_j(r;R) \,|\nabla^2|\, \xi_l(r;R) \rangle \qquad \begin{bmatrix} j=1,2,\ldots \\ l=1,2,\ldots \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$[V^C]_j(R) = V_j(R) - \frac{\hbar^2}{2\mu} [T^2]_{jj}$$

em que os integrais se subentendem estendidos a todo o espaço das coordenadas r. Os elementos das matrizes T^1 e T^2 denominam-se elementos de acoplamento não adiabáticos por possibilitarem, como pode verificar-se em (7), o acoplamento entre os diversos estados electrónicos.

Admitindo que os elementos não diagonais $\{[T^K]_{jl};\ K=1,2\}$ das matrizes de acoplamento são desprezáveis quando comparados com a diferença entre os correspondentes valores próprios $\{V_j(R)-V_l(R)\}$ então o segundo membro da equação (7) pode desprezar-se, o que constitui a aproximação adiabática. Obtém-se assim uma equação de Schrödinger que descreve os movimentos dos núcleos sujeitos ao potencial adiabático $[V^C]_j(R)$:

$$\{T_{nuc} + [V^C]_j(R) - E\}\zeta_j(R) = 0 \qquad (j=1,2,\ldots) \qquad (9)$$

Surge pois directamente desta aproximação o conceito de superfície de energia potencial adiabática, como sendo o potencial $[V^C]_j(R)$ em (9) que determina os movimentos

nucleares quando o sistema se encontra no estado electrónico caracterizado pela função de onda $\xi_j(r;R)$.

Uma outra aproximação, mais drástica ainda - a aproximação de Born-Oppenheimer - consiste em desprezar na equação (7) todos os elementos de acoplamento não adiabáticos, o que conduz directamente à equação:

$$[T_{nuc} + V_j(R) - E]\xi_j(R) = 0 \qquad (10)$$

Nesta aproximação as superfícies de energia potencial correspondem aos valores próprios da equação de Schrödinger electrónica (4), cuja dependência na configuração nuclear é de natureza paramétrica.

Note-se finalmente que quer a aproximação adiabática quer a aproximação de Born-Oppenheimer consistem na realidade em truncar ao máximo a expansão (3), retendo nela apenas um único termo, o que, em cada caso, significa, como já se disse, admitir que apenas um estado electrónico influencia a dinâmica nuclear, ou seja, que os núcleos se movem sob a acção de um único potencial bem definido, apenas dependente da configuração nuclear.

Do que foi exposto conclui-se que qualquer das aproximações citadas, dada a sua natureza, deverá constituir um excelente ponto de partida para uma descrição de estados

moleculares ligados e, de um modo geral, de processos de colisão molecular que envolvam velocidades de colisão não demasiadamente elevadas. Uma análise mais correcta da validade das aproximações introduzidas pode ser levada a cabo por intermédio da teoria das perturbações. Conclui-se desta forma que aos elementos de acoplamento não adiabáticos estão associadas correcções à energia cuja grandeza é inversamente proporcional à diferença entre os correspondentes valores próprios da equação de Schrödinger electrónica (4); parece pois razoável esperar-se que sempre que duas quaisquer superfícies de energia potencial adiabáticas se aproximem suficientemente uma da outra [situação de intersecção evitada (*avoided crossing*) por exemplo] as aproximações anteriores deixem por completo de ser válidas.

Em tudo o que se segue supor-se-á que os sistemas e as situações particulares envolvidas são tais que garantem a estrita validade de ambas as aproximações referidas e será, pois, com base na aproximação de Born-Oppenheimer que todo o trabalho se desenvolverá.

2.2 Cálculo de Superfícies de Energia Potencial

Há uma grande variedade de abordagens experimentais e teóricas cujo objectivo comum é a elucidação, quer a nível qualitativo quer a nível quantitativo, das principais características da superfície de energia potencial.

De uma forma geral técnicas experimentais diversas permitem explorar diferentes regiões e características da superfície de energia potencial. Assim, a espectroscopia e a termoquímica são técnicas praticamente insubstituíveis no estudo de moléculas ou fragmentos moleculares estáveis, enquanto que a análise de propriedades de transporte e de secções eficazes diferenciais elásticas ou inelásticas é fundamental para a obtenção de informação referente às regiões da superfície de energia potencial correspondentes aos canais assimptóticos, isto é, os vales de entrada e de saída. Obtêm-se, por outro lado, informações extremamente úteis relativas à região do estado de transição a partir de resultados sobre a dependência, na energia ou na temperatura, da secção eficaz de reacção e sobre as distribuições angular e de velocidade observadas em colisões de feixes moleculares monoenergéticos. Por fim, experiências com feixes moleculares acelerados ou com reagentes preparados em estados internos

muito específicos constituem a única forma de explorar experimentalmente algumas regiões mais inacessíveis da superfície de energia potencial, bastante distanciadas da coordenada de reacção.

Do ponto de vista teórico a situação é análoga. Como se verá, os métodos autoconsistentes do tipo Hartree-Fock apenas permitem obter, com boa aproximação, a superfície de energia potencial a curtas distâncias inter-sistemas.

Na realidade, dada a própria natureza deste modelo de cálculo, os seus resultados apenas incluem uma fracção da energia de correlação: a correlação não dinâmica ou interna. Esta parte da energia de correlação está associada a rearranjos dos electrões por orbitais de valência degeneradas ou quási degeneradas e, embora seja essencial para uma correcta descrição da formação e ruptura de ligações químicas não é suficiente para a descrição de interacções a grandes distâncias inter-sistemas, que são de natureza essencialmente dispersiva. Aqui é fundamental a restante fracção da energia de correlação: a correlação dinâmica ou externa, associada às interacções instantâneas não específicas entre os electrões, incluindo pois correlações inter- e intrafragmentos bem como termos de acoplamento intra-inter. O modelo de Hartree-Fock mostra-se completamente incapaz de lidar com esta fracção da energia de correlação.

Nas regiões onde se torna imprescindível ter em conta as interacções de natureza dispersiva (grandes distâncias inter-sistemas) revelam-se mais apropriadas as técnicas baseadas na teoria das perturbações. Através da sua combinação com informações experimentais é possível descrever de forma muito correcta (se bem que semi-empírica) a correlação dinâmica.

Contudo, o cálculo rigoroso de barreiras de energia potencial obriga a que se enverede extensivamente pela via da interacção de configurações, dos métodos autoconsistentes multiconfiguracionais ou das técnicas semi-empíricas que, de um modo ou de outro, darão conta da energia de correlação.

O objectivo desta secção é a descrição sucinta de alguns dos mais importantes métodos de cálculo de superfícies de energia potencial, embora sem o desejo de a tornar exaustiva.

Embora o cálculo exacto da superfície de energia potencial de um dado sistema exija, sem dúvida, a resolução da equação de Schrödinger (depois de admitida a aproximação de Born-Oppenheimer), dada a impossibilidade prática de se conseguir tal solução (a não ser no caso de sistemas modelo bastante simples ou de espécies hidrogenóides) torna-se imprescindível a opção por métodos aproximados de cálculo que possam, pelo menos fornecer estimativas dotadas de alguma fiabilidade. Estes métodos de cálculo aproximado podem ser convenientemente classificados em quatro níveis de

especialização: *ab-initio*, semi-teórico, semi-empírico e empírico. No âmbito deste trabalho apenas serão citados, e de forma muito sucinta, alguns dos métodos de carácter *ab-initio* e os de carácter semi-empírico que foram directamente utilizados no cálculo das superfícies de energia potencial que se apresentam; a razão desta escolha reside, por um lado no facto de os resultados dos primeiros, quando dotados de qualidade, permitirem, conjuntamente com resultados experimentais, se existirem, parametrizar e calibrar os métodos semi-empíricos, e por outro porque os métodos que utilizámos para a obtenção das superfícies de energia potencial dos trímeros de metais alcalinos são bem específicos e de natureza semi-empírica.

De uma forma geral nenhum método de cálculo tem igual eficácia na região de interacções fortes [caracterizada por pequenas distâncias inter-sistemas, onde a energia de interacção varia sensivelmente como $exp(-kR)$] e na região de interacções fracas (onde as distâncias inter-sistemas são muito grandes e a energia de interacção se pode representar convenientemente em termos de potências inversas dessa distância). No primeiro caso utilizam-se preferencialmente técnicas *ab-initio* ou técnicas semi-empíricas com a mesma origem, enquanto que no segundo caso se mostram mais eficazes as técnicas perturbacionais, quer sejam tratadas a nível

ab-initio quer o sejam ao nível semi-empírico. Tudo isto justifica que os métodos mais apropriados a cada caso sejam referidos separadamente.

2.2.1 Os Métodos de Cálculo *Ab-Initio*

Os métodos *ab-initio* de cálculo baseiam-se exclusivamente nos primeiros princípios da Mecânica Quântica e no conhecimento dos valores numéricos das constantes físicas fundamentais. São, por esta razão, os que podem permitir a obtenção de resultados mais rigorosos. Manifestam-se, no entanto, ainda hoje, diversas dificuldades que têm em grande parte dificultado a utilização de cálculos *ab-initio* na obtenção de superfícies de energia potencial. O problema do cálculo dos integrais moleculares multicêntricos, que ocorrem em qualquer cálculo em sistemas com três ou mais átomos, revela-se dos mais restritivos a nível computacional. Por outro lado, o número total de integrais moleculares é aproximadamente proporcional à quarta potência do número de electrões envolvidos (explosão N^4),[4-6] o que torna o cálculo a este nível proibitivo, a não ser para sistemas com um pequeno número de electrões. Finalmente, a obtenção de uma representação funcional da superfície de energia potencial

para um sistema poliatômico requer que se calcule a energia num número de pontos do espaço de configurações proporcional a X^K (explosão X^K), sendo K o número de graus de liberdade do sistema molecular e X o número de cálculos considerado suficiente para uma boa representação da superfície de energia potencial segundo uma das K coordenadas internas. Todos estes factores condicionam, ainda no momento actual, a utilização dos métodos de cálculo *ab-initio* na obtenção de superfícies de energia potencial. No entanto, como já referimos, os resultados de cálculos desta natureza, mesmo que em pequena quantidade, se forem de grande qualidade, são extremamente importantes na parametrização dos métodos semi-empíricos. As únicas aproximações introduzidas pelos métodos *ab-initio* são as que estão inerentes a cada modelo teórico adoptado e ao nível de representação da função de onda. Grande parte destas técnicas baseiam a sua formulação no método variacional de Rayleigh-Ritz, segundo o qual, escolhida uma função de teste representativa da função de onda do sistema, o valor espectável da energia que a partir dela se calcula constitui um majorante da energia exacta (não relativista) do estado electrónico fundamental do sistema em estudo no estado electrónico que se esteja a considerar. A ideia básica é, pois, escolher formas funcionais para a função de onda dotadas de grande flexibilidade, e variar os

parâmetros ajustáveis por forma a minimizar o valor espectável da energia. Consegue-se assim obter, dentro dos limites impostos pela forma funcional escolhida para o modelo de função de onda, a melhor aproximação à energia electrónica do sistema. Estas técnicas de cálculo têm aplicabilidade principalmente na chamada zona de interacções fortes da superfície de energia potencial - curtas distâncias inter-sistemas.

A diversidade dos métodos de cálculo deste tipo resulta dos diferentes modelos propostos para a função de onda molecular e para a sua conveniente optimização.

As técnicas de cálculo *ab-initio* mais correntemente utilizadas na região de interacções fortes baseiam-se na teoria das orbitais moleculares: os electrões de um sistema molecular ocupam orbitais moleculares (no máximo dois por cada orbital molecular, como exige o princípio da exclusão de Pauli) que se estendem (deslocalizam) por toda a molécula ou, pelo menos por extensas regiões englobando os átomos que a constituem. Assim, o método de Hartree-Fock adopta para modelo da função de onda um produto anti-simetrizado de spin-orbitais moleculares que pode ser convenientemente representado na forma de um determinante de Slater:

$$\Psi = \| \psi_1(1)\psi_2(2), \ldots, \psi_n(n) \| \qquad (11)$$

A inclusão de funções de spin nas orbitais moleculares é fundamental para que seja possível representar convenientemente a simetria de spin do estado electrónico considerado. A parte espacial das spin-orbitais moleculares é correntemente representada na forma de uma combinação linear de orbitais atómicas (LCAO):[7]

$$\varphi_i = \sum_{i}^{d} c_{ji} f_j \qquad (12)$$

o que permite que o modelo de função de onda adquira a flexibilidade necessária para que a sua optimização por intermédio do método variacional seja possível, proporcionando deste modo a melhor estimativa (com este modelo de função de onda) da energia do sistema. Consegue-se desta forma uma boa aproximação ao denominado limite de Hartree-Fock.

As funções que integram a expansão anterior são em geral escolhidas de entre duas classes de funções: as orbitais atómicas tipo Slater (STO), que têm comportamento essencialmente exponencial, ou funções do tipo gaussiano (GTO). A principal opção nos últimos anos foi a da utilização de funções gaussianas, já que permitem uma maior rapidez e eficiência no cálculo dos integrais moleculares bielectrónicos.

Contudo, o método de Hartree-Fock, embora forneça resultados aceitáveis na região de valência, não se revela muito apropriado para o cálculo da superfície de energia potencial em todo o espaço configuracional. De facto, dado que o modelo de Hartree-Fock encara cada electrão como se estivesse sujeito à influência do campo electrostático médio gerado pelos restantes electrões e pelos núcleos, não tem em linha de conta as interacções instantâneas entre os diversos pares de electrões. Por esta razão este método é incapaz de reproduzir a energia de correlação electrónica, que é importante a grandes distâncias inter-sistemas; isto tem como consequência que os erros de cálculo sejam diferentes a curtas e a longas distâncias inter-sistemas, e, portanto, não sejam correctamente descritas quer as barreiras de energia potencial, quer os limites assimptóticos de dissociação.

Para se obterem resultados mais satisfatórios neste domínio torna-se imprescindível ultrapassar as restrições do formalismo de Hartree-Fock.

Existem fundamentalmente duas técnicas alternativas ao nível *ab-initio*, ambas baseadas no modelo de Hartree-Fock: O método de interacção de configurações (CI) e o método autoconsistente multiconfiguracional (MC SCF).

No primeiro destes métodos utilizam-se as orbitais moleculares virtuais (as não ocupadas) da função de onda de

Hartree-Fock para representar configurações excitadas do sistema molecular, e procede-se de seguida à optimização, através do método variacional, dos coeficientes de todos os determinantes de Slater envolvidos na representação da função de onda. É possível, desta forma, ter em conta pelo menos parte da energia de correlação electrónica; no entanto, para se obter uma boa representação da energia de correlação é necessária a utilização de um grande número de configurações, o que torna o método extremamente dispendioso do ponto de vista computacional.

O método de interacção de configurações tem, no entanto, a grande desvantagem de fornecer funções de onda cuja utilização se revela posteriormente pouco confortável (o número de configurações é frequentemente muito elevado) e que não propiciam uma descrição qualitativa simples dos esquemas de ligações químicas que ocorrem no sistema em estudo.

Um modelo alternativo de cálculo *ab-initio*, denominado método autoconsistente multiconfiguracional, consiste na extensão lógica do método de interacção de configurações. Neste método selecciona-se um número razoavelmente pequeno de configurações e procede-se seguidamente à optimização da função de onda molecular, não apenas relativamente aos coeficientes dessas configurações na expansão, mas também relativamente a todas as orbitais moleculares com vista a

obter o melhor conjunto de orbitais moleculares compatíveis com a forma funcional escolhida para a função de onda. Recorre-se de facto a um duplo processo iterativo de cálculo. De uma forma geral inclui-se a configuração dominante de Hartree-Fock e algumas outras destinadas a dotar a função de onda de Hartree-Fock dos mais importantes tipos de flexibilidade que, por si só, não possui.

Uma das vantagens deste método de cálculo sobre o método de interacção de configurações é o facto de, em geral, permitir obter um igual nível de exactidão dos resultados através do recurso à utilização de um número muito menor de termos na expansão configuracional, o que simplifica drasticamente o problema da escolha das funções de estado configuracionais.

Os poucos resultados até agora obtidos por intermédio desta técnica têm-se revelado bastante encorajadores; conseguiu-se nomeadamente a garantia de um comportamento assimptótico correcto da superfície de energia potencial obtida num cálculo autoconsistente multiconfiguracional baseado em apenas duas funções de estado configuracionais, desde que estas sejam adequadamente escolhidas.[8]

O modelo de Hartree-Fock, no qual se baseiam todas as técnicas de cálculo *ab-initio* até aqui referenciadas, sofre de uma limitação muito grande: a restrição de cada orbital

molecular estar ou duplamente ocupada ou totalmente não ocupada. Esta restrição, além de limitar a aplicabilidade destes métodos a sistemas com camadas fechadas de electrões, tem certamente influência no erro de correlação.

Foram já propostas diversas técnicas destinadas a realizar a extensão do método de Hartree-Fock a sistemas que não possuem camadas fechadas de electrões,[9-15] embora se tenha constatado que as dificuldades de atingir a convergência do processo iterativo SCF são, nestes casos, superiores às que se deparam no caso de cálculos em sistemas com camadas fechadas de electrões.

Um dos processos utilizados consiste em levantar as restrições que a formulação tradicional do método de Hartree-Fock impõe às orbitais moleculares, permitindo consequentemente que as funções espaciais associadas às funções de spin α e β possam ter formas diferentes, o que conduz a equações diferenciadas para a obtenção de cada uma delas.[16] Este método, denominado método de Hartree-Fock não restrito (UHF), tem a desvantagem de a função de onda molecular a que conduz não ser função própria do operador de momento angular de spin electrónico do sistema, se bem que em certos casos quase o seja. Esta deficiência pode no entanto ser corrigida, se isso for julgado necessário, com o recurso a técnicas de projecção de estados próprios de spin.

No que respeita ao cálculo na região de interacções fracas (grandes distâncias inter-sistemas) a opção orienta-se de um modo geral para métodos de cálculo de outra natureza. De facto, embora a natureza das interacções seja a mesma que na região de interacções fortes, as energias de interacção caracterizam-se, nesta região, por representarem apenas cerca de 1-10% da energia associada a uma ligação química típica, por estarem em geral associadas a forças atractivas que tendem assimptoticamente para zero e por terem terem um comportamento que pode ser convenientemente descrito em termos de uma expansão em potências negativas da distância inter-sistemas relevante. O facto de a energia de interacção ser, nesta zona, muito pequena quando comparada com as energias dos sistemas isolados sugere que a situação é ideal para a utilização da teoria das perturbações. Notemos que esta teoria poucas vezes tem sido utilizada em cálculos na região de interacções fortes (considera-se nesse caso o átomo unido como sistema não perturbado).

De facto, a maioria dos progressos conseguidos neste domínio devem-se à teoria das perturbações, quer na sua formulação mais tradicional (Rayleigh-Schrödinger), quer em outras formulações mais apropriadas à zona de interacções intermédias, onde a sobreposição entre as orbitais não pode já ser considerada nula.

Quando a distância inter-sistemas é tão grande que se torna legítimo considerar nula a sobreposição entre as densidades electrónicas dos sistemas em interacção, é usual o recurso à teoria das perturbações de Rayleigh-Schrödinger. Isto conduz, além do mais, a uma factorização da energia de interacção em diversas componentes às quais se pode atribuir, sem ambiguidade, um significado físico preciso. Obtêm-se, fundamentalmente, três contribuições para a energia de interacção:

Energia Electrostática - resulta da interacção electrostática entre as distribuições de carga eléctrica dos sistemas não perturbados. Pode possuir características quer atractivas quer repulsivas.

Energia de Indução - tem origem na interacção entre os multipolos eléctricos permanentes de uma das distribuições de carga eléctrica e os correspondentes multipolos eléctricos induzidos na outra distribuição. Tem carácter atractivo.

Energia de Dispersão - é o resultado da interacção entre os multipolos eléctricos instantâneos e flutuantes de uma das distribuições de carga eléctrica e os correspondentes multipolos instantâneos induzidos na outra distribuição de carga eléctrica. É de natureza atractiva.

A energia de dispersão é a única contribuição sempre presente, independentemente da natureza das distribuições de

carga eléctrica envolvidas na interacção e é a parcela que determina a energia de interacção, a grandes distâncias, entre sistemas neutros (como por exemplo os átomos de gases raros). Dado que se trata de uma manifestação da correlação entre as flutuações das densidades electrónicas dos sistemas, a energia de dispersão é completamente ignorada pelo método de Hartree-Fock. É esta a razão que justifica que este método se mostre incapaz de explicar as interacções de van der Waals, cuja natureza é essencialmente dispersiva.

No caso de ser aceitável admitir que é nula a sobreposição entre as distribuições electrónicas dos sistemas em interacção, o procedimento mais usual consiste em considerar como aproximação de ordem zero à função de onda o produto das funções de onda dos sistemas individuais o que faz com que a respectiva aproximação de ordem zero à energia total seja a soma das energias individuais. De referir que, dado que as funções de onda exactas dos sistemas individuais são quase sempre desconhecidas, se torna imprescindível a utilização de funções de onda aproximadas; a opção mais generalizada consiste na utilização de funções de onda calculadas ao nível de Hartree-Fock.

De uma forma geral é possível obter resultados satisfatórios mesmo quando se trunca a expansão perturbacional nos termos de segunda ordem. Obtém-se assim, em primeira

ordem a energia electrostática (contribuição de Coulomb) e em segunda ordem as contribuições indutiva e dispersiva. Além da necessidade de garantir a validade da aproximação de sobreposição nula, outra dificuldade deste método de cálculo consiste na necessidade de se calcular a função de onda em primeira ordem ou, alternativamente, lidar com uma soma infinita na expressão tradicional para a correcção de segunda ordem à energia.

A truncagem da expansão perturbacional na segunda ordem pode também ocasionar que sejam desprezadas contribuições não aditivas importantes para a energia global. De facto, no caso das interacções entre sistemas neutros, a primeira contribuição não aditiva à energia de interacção surge na terceira ordem da expansão perturbacional[17-21] e pode ter bastante influência no cálculo das propriedades do sistema multicorpos.

As grandes dificuldades no tratamento perturbacional da energia de interacção entre sistemas ocorrem na região onde os integrais de sobreposição, embora pequenos, não podem ser completamente desprezados. A razão principal de tais dificuldades tem origem na simetria permutacional que a função de onda deve possuir. De facto, o operador hamiltoniano de um sistema molecular é simétrico relativamente às coordenadas electrônicas, o que implica que as funções de

onda por ele geradas, para serem fisicamente aceitáveis, tenham também que ser anti-simétricas em relação às mesmas coordenadas. A escolha óbvia para o operador hamiltoniano não perturbado é a soma dos hamiltonianos referentes aos sistemas isolados e tem como consequência que a aproximação de ordem zero à função de onda global seja um simples produto das funções de onda desses mesmos sistemas. Muito embora essas funções de onda sejam individualmente anti-simétricas, o seu produto não respeita o princípio de Pauli no que se refere à permuta de electrões entre os sistemas. Este facto tem como consequência que, partindo de uma função de onda de ordem zero com estas características, o operador de interacção coulombiana (perturbação) não permite obter uma função de onda completamente anti-simétrica em qualquer ordem finita da teoria das perturbações.

Torna-se pois claro que a teoria das perturbações, na sua formulação convencional, se revela completamente incapaz de permitir o cálculo das energias de permuta, cuja importância na região do mínimo de van der Waals é bem conhecida.[22]

A utilização, como base de funções de ordem zero, do conjunto dos produtos anti-simetrizados das funções de onda dos sistemas individuais, embora possa, à primeira vista, constituir a alternativa lógica, revela-se também infrutí-

fera. De facto pode demonstrar-se[23] que um tal conjunto de funções não é ortogonal, o que implica que as funções que o integram não são todas funções próprias do mesmo operador hamiltoniano. É pois impossível, nestas condições, definir um único hamiltoniano não perturbado por forma a que os diversos termos da série perturbacional possam ser correctamente calculados. Além disto, aquele conjunto de funções constitui um conjunto mais que completo de funções, isto é, é possível exprimir alguns dos seus elementos em termos dos restantes. Esta característica é, do ponto de vista da teoria das perturbações, ainda mais indesejável que o problema da não ortogonalidade.

Foram já feitas diversas tentativas para superar as dificuldades mencionadas e delas resultaram novas formulações da teoria das perturbações nas quais se força, por diferentes maneiras, a simetria da função de onda, mantendo no entanto a definição mais óbvia para o hamiltoniano não perturbado e partindo do conjunto dos produtos não simetrizados das funções de onda individuais.

A primeira formulação desta natureza, proposta por Eisenchitz e London em 1930,[24] foi mais tarde retomada e reformulada por van der Avoird[25,26] e por Hirschfelder.[27] Outras formulações surgiram entretanto, desenvolvidas por Murrell e Shaw,[28] Musher e Amos[29] e Jeziorski e

colaboradores.[30,31] De todas estas formulações, as de Eisenchitz-London-Hirschfelder-van der Avoird e de Jeziorski e colaboradores são as que proporcionam uma mais rápida convergência da série perturbacional; refira-se no entanto que a primeira fornece de um modo geral maus resultados em ordens baixas, em especial na segunda ordem.[31] As séries perturbacionais de Murrell-Shaw e de Musher-Amos são, por seu lado, divergentes, mas, quando restritas a ordens não muito elevadas, permitem obter energias de interacção francamente satisfatórias.

A utilização da teoria das perturbações na zona de interacções intermédias, onde não é lícito desprezar a sobreposição entre as distribuições electrónicas dos sistemas individuais, faz aparecer termos adicionais nas correcções de diversas ordens à energia de interacção, que é usual designar colectivamente por energia de permuta - são, de facto, representados por integrais de permuta electrónica. A energia de permuta, em especial o termo que ocorre na primeira ordem da teoria das perturbações, pode revelar-se, como já se afirmou, de extrema importância na determinação da energia de interacção na zona do mínimo de van der Waals. Dadas as enormes dificuldades que o seu cálculo exacto envolve foram já propostos métodos aproximados para a sua determinação nas regiões em que a sobreposição orbital é pequena.[32]

De notar ainda que a utilização, como base de funções de ordem zero, de funções de onda que não são funções próprias dos hamiltonianos envolvidos induz o aparecimento de um termo adicional no tratamento perturbacional, geralmente designado por energia de permuta de ordem zero ou termo complementar de permuta.[33] Dado que este termo deve ser nulo quando as funções de onda de ordem zero são as exactas ou atingem o limite de Hartree-Fock,[32] a sua minimização foi já proposta como critério de optimização da base de funções em cálculos perturbacionais da energia de interacção.[34-36] Note-se no entanto que, embora os resultados da utilização deste critério sejam encorajadores, a anulação deste termo de correcção não constitui, por si só, condição suficiente para garantir que a base de funções de ordem zero tenha qualidade de Hartree-Fock.

Refira-se por fim que, embora os cálculos perturbacionais possam ser realizados ao nível ab-initio, construindo as funções de onda de ordem zero a partir das funções de onda de Hartree-Fock dos sistemas individuais, tal procedimento não é o mais vulgarmente adoptado. Este processo levanta na realidade grandes dificuldades, relacionadas com a necessidade de se conhecerem as funções de onda dos estados fundamental e excitados dos sistemas em interacção, ao nível de Hartree-Fock, o que actualmente não é viável para a

maioria dos sistemas. Por outro lado, o cálculo da correcção de segunda ordem à energia de interacção exige já a adopção de técnicas que permitam aproximar a soma infinita que constitui a sua expressão ou o cálculo da correcção de primeira ordem à função de onda, acarretando em qualquer dos casos grandes dificuldades adicionais.[37] Além disto, um cálculo perturbacional efectuado completamente a nível *ab-initio* pode incluir erros muito importantes dado que, por um lado é imprescindível limitar a série perturbacional, por razões óbvias, a ordens finitas e de uma forma geral não muito elevadas, e por outro lado as funções de onda de Hartree-Fock não são funções próprias exactas dos hamiltonianos dos sistemas envolvidos na interacção, constituindo frequentemente aproximações bastante grosseiras das mesmas. Por estas razões a grande maioria dos cálculos nesta região da superfície de energia potencial têm enveredado pela via semi-empírica, utilizando informação de origem experimental, como sejam as polarizabilidades moleculares. Refira-se no entanto que mesmo neste caso o cálculo analítico exacto desempenha um papel fundamental na determinação das formas funcionais das diversas contribuições à energia de interacção, cujos parâmetros serão posteriormente ajustados à informação experimental.

2.2.2 Os Métodos de Cálculo Semi-Empíricos

2.2.2.1 O Método LEPS

A primeira explicação satisfatória da natureza da ligação química foi proposta por Heitler e London em 1927[38] e o método de cálculo então utilizado constitui a base da teoria *ab-initio* usualmente designada por teoria da ligação de valência (*valence bond*).

A importância actual desta teoria reside mais no facto de possibilitar a formulação de técnicas semiempíricas de cálculo com mérito amplamente reconhecido do que na própria proposta de cálculo exacto que apresenta. Isto deve-se, na realidade, às dificuldades extremamente grandes que ainda hoje limitam a realização de cálculos deste tipo ao nível *ab-initio*, na origem das quais se encontra a obrigatoriedade de utilização de funções de onda variacionais lineares constituídas por um grande número de termos (estruturas na linguagem da teoria da ligação de valência) e, principalmente, a problemas de não ortogonalidade entre esses termos.

O que à partida diferencia a teoria da ligação de valência da, mais vulgarmente utilizada, teoria das orbitais

moleculares é o facto de, à deslocalização dos electrões implícita na ideia de orbital molecular que esta preconiza, contrapôr e privilegiar a localização dos mesmos junto dos átomos que constituem a molécula, com base no argumento segundo o qual a estrutura electrónica dos átomos está grandemente preservada na molécula. Tal ponto de vista é, aliás, bem suportado pela fracção muitíssimo pequena que a energia de ligação representa relativamente à energia total do sistema molecular.

Na construção de um modelo de função de onda molecular segundo a teoria da ligação de valência as orbitais moleculares são pois substituídas por orbitais atómicas ou, de uma forma mais geral, por funções monoelectrónicas centradas num único átomo. De acordo com os requisitos gerais a que deve satisfazer a função de onda electrónica de um sistema real, o modelo mais geral de função de onda, adoptado pela teoria da ligação de valência, tem a forma:

$$\xi(r;R) = \sum c_i D_i \qquad (13)$$

sendo cada um dos termos, D_i, na expansão, uma combinação linear apropriada de funções com a forma:

$$\mathcal{A}\{\varphi_1(1)\varphi_2(2) \ldots \varphi_n(n)\} \qquad (14)$$

As funções $\{\varphi_i;\ i=1,2,\ldots,n\}$ são spin-orbitais atómicas, $\mathcal{A}$ é o operador que anti-simetriza o produto de funções sobre que actua relativamente à permuta das coordenadas de dois quaisquer electrões:

$$\mathcal{A} = (n!)^{-1/2} \sum (-1)^p P$$

sendo P um operador de permutação, p a respectiva paridade e n o número de electrões que constituem o sistema. Na expressão anterior a soma estende-se a todas as n! permutações das n partículas. As combinações lineares de funções (14) que constituem os termos D_i da expansão (13) são escolhidas, com base em critérios intuitivos, por forma a representarem esquemas plausíveis de ocorrência de ligações químicas entre os diversos átomos, compatíveis, como é óbvio, com a natureza do sistema molecular, e tornam possível a factorização da equação secular resultante da utilização do método variacional.

Os coeficientes c_i na expansão (13) e as energias respectivas são determinados por intermédio daquele método. Pode então pensar-se na existência de alguma equivalência entre um cálculo de ligação de valência a nível *ab-initio* e um cálculo de interacção de configurações realizado a nível semelhante.

A teoria de Heitler-London constitui precisamente a aplicação do método da ligação de valência ao caso de moléculas diatómicas. Considere-se, para simplificar a formulação, a molécula diatómica constituída pelos átomos A e B, cada um dos quais possui um único electrão de valência que se admite ser descrito por uma orbital atómica do tipo *s*. Supõr-se-á também que apenas estes electrões desempenham papel relevante na formação da ligação química A-B. Dado que a propriedade que mais interessa calcular é a energia de interacção, isto é, a energia do sistema diatómico relativamente à soma das energias dos átomos seus constituintes quando isolados, é conveniente utilizar na formulação o operador hamiltoniano de interacção:

$$H_{AB} = -\frac{Z_A}{r_{2A}} - \frac{Z_B}{r_{1B}} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} \qquad (15)$$

sendo Z_A e Z_B as cargas dos cernes (núcleo e electrões das camadas internas) dos átomos A e B, respectivamente, e r_{ij} e R_{ij} as distâncias entre as partículas i e j. Convencionou-se arbitrariamente que o electrão 1 faz parte do átomo A e que o electrão 2 faz parte do átomo B.

Se, na expansão (13), se utilizarem apenas termos que representem estruturas covalentes, isto é, nas quais os electrões são descritos por orbitais atómicas centradas em

átomos diferentes, a função de onda do estado singuleto da molécula A-B é representada por:

$$\xi^{-}(r;R) = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \qquad (16)$$

em que as funções φ_1 e φ_2 são:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \mathcal{A}\{\, a\bar{(}1)\ b(2)\,\} \\ \varphi_2 &= \mathcal{A}\{\, a(1)\ \bar{b}(2)\,\} \end{aligned} \qquad (17)$$

Nas expressões anteriores *a* e *b* são símbolos que representam as orbitais atómicas de valência dos átomos A e B, respectivamente, e uma barra sobre o símbolo de uma orbital atómica significa que a parte de spin da spin-orbital respectiva é a função de spin β, sendo a função de spin α nos casos em que tal barra não ocorra. De forma inteiramente análoga, a função de onda do estado tripleto da molécula A-B pode representar-se por:

$$\xi^{+}(r;R) \equiv \varphi_3 = \mathcal{A}\{\, a(1)\ b(2)\,\} \qquad (18)$$

A utilização do método variacional conjuntamente com as funções variacionais (16) e (18) permite obter as aproximações às energias electrónicas do estado singuleto ($^1V_{AB}$) e

do estado tripleto ($^3V_{AB}$) da molécula diatómica na forma:

$$^1V_{AB} = \frac{Q_{AB} + J_{AB}}{1 + (\Delta_{AB})^2}$$

$$^3V_{AB} = \frac{Q_{AB} - J_{AB}}{1 - (\Delta_{AB})^2} \qquad (19)$$

em que Q_{AB} é o integral de Coulomb:

$$Q_{AB} = \langle a(1)\, b(2) \mid H_{AB} \mid a(1)\, b(2) \rangle \qquad (20)$$

J_{AB} o integral de permuta electrónica (*exchange*):

$$J_{AB} = \langle a(1)\, b(2) \mid H_{AB} \mid b(1)\, a(2) \rangle \qquad (21)$$

e Δ_{AB} o integral de sobreposição:

$$\Delta_{AB} = \langle a(1) \mid b(1) \rangle \qquad (22)$$

No caso de ser possível considerar que as orbitais atómicas *a* e *b* são ortogonais, sendo pois nulo o integral ΔAB, a aproximação de Heitler-London (19) assume a forma mais simples:

$$^1V_{AB} = Q_{AB} + J_{AB}$$

$$^3V_{AB} = Q_{AB} - J_{AB} \qquad (22a)$$

e, embora não exista qualquer justificação plausível para se desprezar o integral de sobreposição, esta aproximação fornece frequentemente resultados mais satisfatórios que a aproximação (19).

Tomando como exemplo elucidativo o estado singuleto ($^1\Sigma_g^+$) da molécula de hidrogênio, constata-se que enquanto que a aproximação (19) prevê apenas cerca de 66% da energia de ligação, a aproximação mais drástica (22a) prevê já cerca de 98% do valor da mesma propriedade. É claro que a melhor concordância dos resultados da aproximação (22a) com a informação experimental deve considerar-se meramente fortuita, sendo sem dúvida devida a cancelamentos favoráveis dos erros introduzidos no cálculo.

Para sistemas não muito complexos, como é o caso dos sistemas constituídos por três átomos, cada um dos quais possui um único electrão de valência, descrito por uma orbital atómica *s*, é ainda relativamente simples escrever explicitamente uma expressão para a energia de interacção com base num tratamento *ab-initio* do tipo ligação de valência no qual se consideram apenas estruturas covalentes. É dessa

expressão que deriva, quando se aceitam aproximações adequadas, a equação de London.

Considere-se um sistema triatômico constituído pelos átomos A, B e C cada um dos quais possui um único electrão de valência numa orbital atômica *s*. Utilizar-se-á a notação *a*, *b* e *c* para simbolizar as orbitais atômicas de valência dos átomos A, B e C respectivamente. O operador hamiltoniano que deve considerar-se na formulação descreve a interacção entre os átomos A, B e C e define-se como:

$$H_{ABC} = -\frac{Z_A}{r_{2A}} - \frac{Z_B}{r_{1B}} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{Z_A}{r_{3A}} - \frac{Z_C}{r_{1C}} + \frac{Z_A Z_C}{R_{AC}} + \frac{1}{r_{13}} - \frac{Z_B}{r_{3B}} - \frac{Z_C}{r_{2C}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{Z_B Z_C}{R_{BC}} \equiv H_{AB} + H_{AC} + H_{BC} \qquad (23)$$

sendo Z_A, Z_B, Z_C as cargas dos cernes dos átomos A, B e C, respectivamente, e r_{ij} e R_{ij} as distâncias entre as partículas i e j. Considerou-se arbitrariamente que o electrão 1 faz parte do átomo A, o electrão 2 faz parte do átomo B e o electrão 3 faz parte do átomo C. A definição das parcelas diatômicas H_{AB}, H_{AC} e H_{BC} em (23) é completamente análoga à utilizada em (15).

Se apenas se desejarem calcular as energias do sistema triatômico em estados dupleto e se considerarem somente estruturas covalentes, a função de onda electrônica poderá representar-se apropriadamente por uma expansão como (13) com três termos, sendo as funções D_i definidas por:

$$D_1 = \mathcal{A}\{\bar{a}(1)\ b(2)\ c(3)\}$$

$$D_2 = \mathcal{A}\{a(1)\ \bar{b}(2)\ c(3)\} \qquad (24)$$

$$D_3 = \mathcal{A}\{a(1)\ b(2)\ \bar{c}(3)\}$$

Um cálculo variacional baseado numa função de onda como a anterior conduz evidentemente a uma equação secular de terceiro grau na energia, o que torna difícil qualquer tentativa de manipulação algébrica e de obtenção de expressões analíticas simples para as energias. O problema pode no entanto simplificar-se consideravelmente se se substituírem as funções (24) que constituem a expansão (13) por combinações lineares das mesmas que representem situações particulares de ocorrência de ligação química. Uma simples análise da estrutura das funções definidas em (24) permite de facto constatar que qualquer das funções D_1 ou D_2 pode representar um esquema de ligação química entre os átomos A e B. É então claro que a função de onda mais geral que representa esta situação se pode escrever como:

$$\Psi = p_1 D_1 + p_2 D_2 \qquad (25)$$

O carácter anti-simétrico desta função relativamente à permuta das variáveis de spin dos electrões 1 e 2 só fica assegurado se os coeficientes p_1 e p_2 forem tais que $p_1=-p_2$. Deste modo, a função que representa uma ligação química estável entre os átomos A e B pode escrever-se, em forma não normalizada, como:

$$\Psi_{AB} = D_1 - D_2 \qquad (26)$$

De forma inteiramente análoga se deduz a forma das funções de onda representativas de ligações químicas estáveis entre os átomos B e C e entre os átomos A e C:

$$\Psi_{BC} = D_2 - D_3$$

$$\Psi_{AC} = D_1 - D_3 \qquad (27)$$

Note-se por fim que qualquer das funções representadas em (26) e (27) se pode escrever como uma combinação linear das restantes, o que significa que apenas duas delas são linearmente independentes.

Escolhendo, por exemplo, o par linearmente independente Ψ_{AB} e Ψ_{BC}, a função de onda do sistema triatômico no seu estado dupleto poderá representar-se como:

$$\xi(r;R) = c_1\Psi_{AB} + c_2\Psi_{BC} \tag{28}$$

A função variacional (28) conduz, conjuntamente com o método variacional, a uma equação secular de segundo grau na energia cujas soluções (as aproximações à energia dos dois estados dupleto do sistema) facilmente se obtêm em forma analítica:

$$(^2V_{ABC})^{\pm} = H_{AA}S_{BB} + H_{BB}S_{AA} - 2H_{AB}S_{AB} \pm \left\{\left[H_{AA}S_{BB} - 2H_{AB}S_{AB}\right]^2 \right. \tag{29}$$

$$\left. -4\left[H_{AA}H_{BB} - (H_{AB})^2\right]\left[S_{AA}S_{BB} - (S_{AB})^2\right]\right\}^{1/2}$$

Os elementos da matriz do operador hamiltoniano definem-se como:

$$H_{AA} = \langle\Psi_{AB}|H_{ABC}|\Psi_{AB}\rangle = 2(Q_{AB}+Q_{AC}+Q_{BC}) - J_{BC} - J_{AC} + J_{AB} - 2J_{ABC}$$

$$H_{BB} = \langle\Psi_{BC}|H_{ABC}|\Psi_{BC}\rangle = 2(Q_{AB}+Q_{AC}+Q_{BC}) - J_{AB} - J_{AC} + J_{BC} - 2J_{ABC} \tag{30}$$

$$H_{AB} = \langle\Psi_{AB}|H_{ABC}|\Psi_{BC}\rangle = 2(Q_{AB}+Q_{AC}+Q_{BC}) - J_{AB} - J_{BC} + 2J_{AC} + J_{ABC}$$

enquanto que os da matriz de sobreposição têm a forma:

$$S_{AA}=\langle\Psi_{AB}|\Psi_{AB}\rangle= 2-(\Delta_{BC})^2-(\Delta_{AC})^2+2(\Delta_{AB})^2-2(\Delta_{AB}\Delta_{AC}\Delta_{BC})$$

$$S_{BB}=\langle\Psi_{BC}|\Psi_{BC}\rangle= 2-(\Delta_{AB})^2-(\Delta_{AC})^2+2(\Delta_{BC})^2-2(\Delta_{AB}\Delta_{AC}\Delta_{BC}) \qquad (30a)$$

$$S_{AB}=\langle\Psi_{AB}|\Psi_{BC}\rangle=-1-(\Delta_{AB})^2-(\Delta_{BC})^2+2(\Delta_{AC})^2+2(\Delta_{AB}\Delta_{AC}\Delta_{BC})$$

sendo os integrais de Coulomb, Q_{ij}, de permuta electrónica, J_{ij}, e de sobreposição, Δ_{ij}, iguais aos já definidos em (20-22) (são integrais bicêntricos), enquanto que J_{ABC} é o integral de dupla permuta electrónica (tricêntrico):[39]

$$J_{ABC} = \langle a(1)\,b(2)\,c(3)\,|\,H_{ABC}\,|\,c(1)\,a(2)\,b(3)\rangle \qquad (31)$$

A equação (29), que exprime a energia do sistema triatómico, é uma equação exacta, não incluindo aproximações de qualquer natureza a não ser as invocadas na aceitação do modelo (28) para a função de onda. Pode pois utilizar-se para o cálculo *ab-initio* da energia do sistema desde que seja possível obter os valores numéricos de todos os integrais que nela figuram. Tal procedimento não conduz no entanto, tal como no caso análogo do sistema diatómico, a resultados de modo algum satisfatórios; a utilização da equação (29) tem

sido por consequência feita principalmente de forma semi-empírica. A aproximação que mais usualmente se aceita consiste em se considerarem as orbitais atómicas *a*, *b* e *c* como mutuamente ortogonais, pelo que a referida equação se transforma em:

$$({}^{2}V_{ABC})^{\pm} = Q_{AB} + Q_{AC} + Q_{BC} \pm \sqrt{\tfrac{1}{2}\left[\left[J_{AB} - J_{BC}\right]^{2} + \left[J_{AB} - J_{AC}\right]^{2} + \left[J_{AC} - J_{BC}\right]^{2}\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (32)$$

A equação anterior exprime a energia do sistema triatómico à custa de integrais que envolvem apenas pares de átomos e denomina-se equação de London.

Comparando a expressão anterior com as correspondentes expressões para interacções em sistemas diatómicos (22a) de imediato se constata que a superfície de energia potencial definida pelo formalismo LEPS não constitui a soma de três potenciais diatómicos, ou seja, descreve a interacção entre os átomos da molécula triatómica como não possuindo natureza aditiva aos pares. Isto não é, de modo algum, surpreendente se se pensar que uma das características fundamentais das ligações químicas reside na alteração das propriedades dos átomos individuais quando em presença de outros nelas envolvidos.

2.2.2.2 Os Formalismos MBE e DMBE

A importância das interacções de natureza não aditiva aos pares é bem conhecida no caso de aglomerados de átomos ou de moléculas já que este tipo de interacção está na origem de grandes dificuldades na obtenção das correspondentes superfícies de energia potencial.

Vimos já que um dos processos mais vulgarizados de representar superfícies de energia potencial consiste na utilização de funções do tipo LEPS.

Embora estas funções tenham o grande mérito de descrever correctamente os limites assimptóticos (isto é, situções em que qualquer dos átomos está muito afastado da molécula diatómica formada pelos outros), têm falta de flexibilidade dada a inexistência de parâmetros ajustáveis, o que torna difícil a obtenção de um ajuste global da superfície de energia potencial. Revelou-se, por exemplo, extremamente difícil ajustar simultaneamente os pontos de sela para as estruturas HXX e XHX em sistemas em que X é um átomo de halogéneo.[40]

Foi no entanto proposta nos últimos anos uma forma de representação alternativa que permite incorporar a referida não aditividade aos pares da energia de interacção e torna mais preciso o ajuste da superfície de energia potencial de

sistemas poliatómicos pequenos; trata-se do método convencionalmente designado por expansão multicorpos (MBE).[41-44] Neste método a energia potencial de um sistema poliatómico é encarada como uma soma de termos que representam os sucessivos níveis de interacção e exprime-se na forma:

$$V_{ABC...N}(R) = \Sigma V_A^{(1)} + \Sigma V_{AB}^{(2)}(R_i) + \Sigma V_{ABC}^{(3)}(R_i, R_j, R_K) + \quad (33)$$

$$+ \ldots + V_{ABC...N}^{(n)}(R)$$

em que os somatórios se estendem a todos os termos de um dado tipo. Note-se que a expansão multicorpos, na forma apresentada, supõe que a superfície de energia potencial tem um único conjunto de fragmentos atómicos e moleculares como limites de dissociação. Deste modo, os estados electrónicos de tais fragmentos (determinados pelas regras de correlação de Wigner-Witmer[45,46]) são independentes da forma como ocorre a dissociação. Naquela expansão $V_A^{(1)}$ representa a energia do átomo **A** no estado electrónico em que se encontra quando ocorre a sua separação adiabática do agregado **AB...N**. $V_{AB}^{(2)}$ representa a energia de interacção a dois corpos (função da distância entre os átomos **A** e **B**) e tende assimptoticamente para zero quando a distância entre os

átomos envolvidos tende para infinito e $V_{ABC}^{(3)}$ representa a energia de interacção a três corpos (função das três distâncias interatómicas relevantes) que se anula quando qualquer dos átomos envolvidos é removido para infinito. O último termo na expansão multicorpos, $V_{ABC...N}^{(n)}$, representa a energia de interacção a n-corpos num agregado de n átomos e é função das 3n-6 coordenadas internas do sistema o que, aparentemente, não resulta em qualquer simplificação no cálculo da superfície de energia potencial. Se todos os termos da expansão multicorpos fossem rigorosamente calculados por intermédio de técnicas *ab-initio* a expansão multicorpos reproduziria exactamente a superfície de energia potencial do sistema em estudo. Contudo é precisamente o recurso a simplificações na representação dos diversos termos que torna a expansão multicorpos num método extremamente útil e flexível. De facto este método apenas se revela eficaz se ocorrer uma de duas condições: (a) a expansão apresentar convergência rápida, podendo portanto os termos de ordem mais elevada ser desprezados; (b) ser possível a definição de formas funcionais simples para os termos de ordem mais elevada.

O problema da convergência da expansão multicorpos depende essencialmente de dois factores distintos: por um lado a relação entre a grandeza de um termo de determinada

ordem e a grandeza do termo de ordem imediatamente superior condiciona obviamente a convergência, mas também há que considerar a relação entre as contribuições conjuntas de todos os termos de ordens sucessivas. Relativamente ao primeiro dos factores parece ser altamente provável que para a maioria das configurações com relevância em dinâmica química a convergência seja rápida a partir da terceira ordem.[47] O segundo factor relaciona-se com o facto de na expansão multicorpos da superfície de energia potencial de um aglomerado com n átomos ocorrerem $n!/r!(n-r)!$ termos a r corpos, o que implica que para aglomerados nos quais n seja relativamente elevado se deva ter muito cuidado quando se pretende truncar a expansão, já que, por exemplo, nestas condições a expansão multicorpos envolve aproximadamente $n^4/24$ termos de quarta ordem.[47]

Note-se que, com a excepção de aglomerados de átomos de gases raros, não é possível garantir uma rápida convergência da expansão multicorpos; em alguns casos, como por exemplo moléculas pequenas, tem-se revelado indispensável reter todos os termos da expansão. É pois óbvio que a utilização eficiente da expansão multicorpos só pode ser conseguida se para os termos de ordem mais elevada puderem ser encontradas formas funcionais bastante simples; há razões para acreditar que tal possa suceder. Por um lado as singularidades da

superfície de energia potencial devidas às repulsões nucleares estão automaticamente contidas nos termos a dois corpos[48] pelo que se prescinde da sua representação nos restantes termos; isto permite consequentemente simplificar a sua forma funcional. Por outro lado os estudos já realizados em algumas moléculas tetraatómicas[41,49,50] permitiram concluir que os termos determinantes das principais características da superfície de energia potencial são os termos a dois e três corpos, funcionando o termo a quatro corpos apenas como um elemento de "sintonia fina" que permite obter precisão "química". A este termo têm sido atribuídas formas funcionais bastante simples. Finalmente a expansão multicorpos consiste de facto em permitir descrever a superfície de energia potencial (com todos os limites assimptóticos correcta e automaticamente incorporados, o que é essencial para a realização de estudos de dinâmica molecular) de um sistema poliatómico a partir dos potenciais de todos os seus fragmentos. Estes, uma vez obtidos, poderão servir para o cálculo da superfície de energia potencial de outros sistemas que contenham os mesmos elementos muito embora possam ter um número diferente de átomos; este facto sugere, como sendo uma boa estratégia, a criação de bancos de dados que futuramente, utilizados em diversas combinações, permitam, no mínimo, obter uma primeira aproximação à

superfície de energia potencial de um determinado sistema.

Outra técnica directamente derivada da expansão multicorpos foi recentemente proposta,[51,52] baseando-se na partição da energia de interacção nas suas contribuições do tipo Extended Hartree-Fock (EHF) e correlação electrónica dinâmica. A contribuição EHF resulta em geral de cálculos baseados numa única configuração sendo por esta razão frequentemente corrigida[53] com vista a suprimir os erros motivados pela sobreposição da base de funções.[54] Embora a referida partição tenha em geral sido mais utilizada para a representação de interacções do tipo não ligante[55] tem-se mostrado útil também para interacções de carácter ligante. Para estas, de facto, sabe-se que o método de Hartree-Fock baseado numa única configuração é bastante instável conduzindo com frequência a descrições incorrectas dos limites assimptóticos de dissociação. Deste modo, é conveniente distinguir dois tipos de correlação electrónica; por um lado a correlação interna (também denominada não-dinâmica) que está relacionada com o rearranjo dos electrões entre orbitais de valência degeneradas ou quási-degeneradas, sendo pois essencial para uma correcta descrição da dissociação e formação de ligações químicas. O outro tipo de correlação electrónica, externa ou dinâmica, diz respeito às interacções instantâneas entre os electrões, quer pertençam a diferentes

fragmentos moleculares, quer pertençam ao mesmo fragmento.

Por estas razões, os termos da expansão multicorpos são expressos na forma do que se convencionou denominar por expansão dupla multicorpos (DMBE):[52,56,57]

$$V_A(1) = V_{A,EHF}(1) + V_{A,corr}(1)$$

$$V_{AB}^{(2)}(R_1) = V_{AB,EHF}^{(2)}(R_1) + V_{AB,corr}^{(2)}(R_1) \qquad (34)$$

$$V_{ABC}^{(3)}(R_1,R_2,R_3) = V_{ABC,EHF}^{(3)}(R_1,R_2,R_3) +$$

$$+ V_{ABC,corr}^{(3)}(R_1,R_2,R_3)$$

tendo os restantes termos da expansão representações funcionais idênticas.

Uma das razões que justificam a adopção do formalismo DMBE para a representação de superfícies de energia potencial é o facto de se esperar que a convergência da série seja diferente na região de interacções fortes (onde domina a energia de Hartree-Fock) e na região de interacções fracas (onde os termos dominantes na energia de interacção são os da energia de correlação); deste modo, em diferentes regiões da superfície de energia potencial, os termos das duas séries contribuem com pesos diferentes para a energia total de

interacção. Também o facto de os termos representativos da energia de Hartree-Fock e de correlação terem formas funcionais diferentes constitui uma outra vantagem do método DMBE sobre o método MBE. Finalmente, mesmo em casos em que a convergência das séries seja lenta, o formalismo DMBE permite fazer uma extrapolação válida da superfície de energia potencial para as regiões de interacções intermédias, nas quais a energia de correlação dinâmica tem um papel importante (em especial para interacções de van der Waals), desde que se conheçam as contribuições assimptóticas da energia de interacção a curtas e a grandes distâncias. Por outro lado, todas as vantagens referidas para o formalismo MBE se mantêm no caso do formalismo DMBE.

2.3 Método de Cálculo Utilizado

2.3.1 A Utilização da Equação de London ao Nível Semi-Empírico

O método de cálculo utilizado no presente trabalho pode considerar-se uma variante do conhecido método de London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS),[58,59] constituindo uma forma adequada de utilizar, de forma semi-empírica, a equação de London (32) para o cálculo das superfícies de energia potencial de sistemas triatómicos. A utilização de parametrizações adequadas permite, como já se disse, a obtenção de resultados frequentemente em melhor concordância com os resultados experimentais que os obtidos, por técnicas *ab-initio*, a partir da equação exacta (29).

No presente método começa por se aceitar que as orbitais atómicas de valência *a*, *b* e *c* constituem um conjunto ortonormalizado de funções, adoptando-se pois como ponto de partida a equação de London (32) e não a equação mais exacta (29) da qual ela deriva. Dado que a finalidade principal de tal método é o cálculo de superfícies de energia potencial, deve naturalmente exigir-se que o modelo que para estas se adopta satisfaça os requisitos gerais que caracterizam o comportamento de qualquer superfície de energia potencial realista. Deve pois, em particular, exigir-se que os

comportamentos assimptóticos sejam correctamente descritos, sem o que, a superfície de energia potencial, por mais cuidado que se ponha num rigoroso ajuste na região dos mínimos, será totalmente desprovida de qualquer utilidade quando utilizada em cálculos de dinâmica molecular ou mesmo de níveis de rotação-vibração com energia elevada.

A equação de London (32) reduz-se, em qualquer dos limites assimptóticos em que um dos átomos está infinitamente afastado dos outros dois, a:

$$(^2V_{XY})^{\pm} = Q_{XY} \mp J_{XY} \qquad (X,Y = A,B,C) \qquad (35)$$

expressões que têm a mesma forma funcional que as expressões das energias de interacção num sistema diatómico (22a) na aproximação de Heitler-London. É óbvio que em qualquer desses limites a energia de interacção, em qualquer estado electrónico do sistema triatómico, se reduz à energia de interacção no estado electrónico do sistema diatómico que com ele se correlaciona. Parece pois trivial a identificação da expressão (35) com a expressão (22a), identificação que é, naturalmente, rigorosa. Torna-se assim possível o cálculo dos integrais de Coulomb e de permuta electrónica a partir de:

$$Q_{XY} = \frac{1}{2} \left({}^1V_{XY} + {}^3V_{XY} \right)$$

$$J_{XY} = \frac{1}{2} \left({}^1V_{XY} - {}^3V_{XY} \right) \qquad (X,Y = A,B,C) \qquad (36)$$

em que ${}^1V_{XY}$ e ${}^3V_{XY}$ representam, respectivamente, as curvas de energia potencial do estado singuleto (${}^1\Sigma^+$) e do estado tripleto (${}^3\Sigma^+$) do fragmento diatômico XY. Utilizar-se-ão no presente método as equações (36), que se tomarão como válidas[60] para qualquer configuração geométrica do sistema triatômico. Assim, calculam-se os integrais Q_{XY} e J_{XY} a partir daquelas expressões, uma vez conhecida a forma analítica de ${}^1V_{XY}$ e de ${}^3V_{XY}$. Em geral a aproximação introduzida pode considerar-se equivalente à aceitação de que os integrais referidos não são alterados pela presença do terceiro átomo, ou seja, que as orbitais atômicas envolvidas não sofrem alterações motivadas pela interacção que se estabelece no sistema triatômico.

Ao nível considerado, e com as aproximações aceites, é pois possível calcular de forma relativamente simples as superfícies de energia potencial do sistema triatômico, desde que para o efeito se conheçam as curvas de energia potencial relativas aos estados singuleto e tripleto dos sistemas diatômicos, correspondentes a todos os possíveis canais assimptóticos de dissociação. Estas são, na realidade,

frequentemente conhecidas, quer teórica quer experimentalmente, com razoável rigor, pelo que a parametrização do método de cálculo não envolve, de uma forma geral, grandes dificuldades.

2.3.2 Parametrização

A parametrização, de acordo com a natureza do método de cálculo adoptado no presente trabalho, de uma superfície de energia potencial como a descrita pela equação de London (32) requer, segundo se especificou em (36), o conhecimento de representações suficientemente correctas das curvas de energia potencial relativas aos estados singuleto e tripleto, com menor energia, dos sistemas diatómicos relevantes. No que respeita ao estado singuleto fundamental ($^1\Sigma_g^+$) das moléculas diatómicas homonucleares dos metais alcalinos, as curvas de energia potencial são conhecidas com rigor a partir de resultados espectroscópicos e da técnica de inversão de Rydberg-Klein-Rees (RKR).[61-64] As curvas de energia potencial relativas ao estado tripleto de menor energia, ($^3\Sigma_u^+$) das moléculas diatómicas homonucleares dos metais alcalinos, exceptuando o seu carácter repulsivo e a atracção de van der Waals a grandes distâncias internucleares, não são

suficientemente bem conhecidas do ponto de vista experimental. Existem no entanto resultados de cálculos *ab-initio*, com inclusão de efeitos de correlação, bastante exactos, pelo menos para as moléculas Li_2 e Na_2 nos estados tripleto respectivos. Em qualquer dos casos as curvas de energia potencial são, quando muito, conhecidas apenas em pontos discretos, quer através de cálculos *ab-initio* rigorosos quer experimentalmente. Tal conhecimento não é obviamente suficiente, uma vez que, na prática, a utilização quer das curvas de energia potencial quer das superfícies de energia potencial que delas se podem obter requer, de um modo geral, a representação através de formas funcionais analíticas simples, isto é, que permitam um cálculo rápido em subsequentes estudos de dinâmica molecular.

Para a representação das curvas de energia potencial relativas ao estado singuleto, ($^1\Sigma_g^+$) dos dímeros homonucleares dos metais alcalinos utilizou-se, neste caso, a forma funcional híbrida[65] envolvendo a função de Rydberg[66] generalizada (hybrid extended Rydberg, HER):

$$^1V(R) = -\,^1D_e\left(1 + \sum_{i=1}^{5} a_i r^i\right) exp(-a_1 r) \qquad (R \leq R_0) \qquad (37a)$$

$$^1V(R) = -\sum_{m=3}^{5} C_{2m} R^{-2m} - A R^{\beta} exp(-\alpha R) \qquad (R > R_0) \qquad (37b)$$

na qual $r=R-{}^1R_e$ representa a distância internuclear (relativa à distância internuclear de equilíbrio, ${}^1R_e$) e ${}^1D_e$ a profundidade do mínimo na curva de energia potencial. Se bem que a representação (37a) seja bastante fiel quando a distância internuclear não é muito elevada, ela não pode, devido ao seu comportamento exponencial, descrever correctamente energias de interacção do tipo van der Waals, que são dominantes a grandes distâncias internucleares. É esta a razão que justifica a utilização de uma representação funcional híbrida, com formas funcionais diferentes em diferentes regiões da curva de energia potencial. A representação (37b), utilizada apenas a grandes distâncias internucleares, tem pois a finalidade de descrever as energias de interacção dominantes quando a distância internuclear é grande. A soma em (37b) é constituída pelos termos dominantes (dipolo induzido-dipolo induzido, dipolo induzido-quadrupolo induzido e quadrupolo induzido-quadrupolo induzido) na expansão multipolar da energia de dispersão, que seriam suficientes para representar correctamente a energia de interacção a grandes distâncias internucleares se a sobreposição entre as distribuições electrónicas dos dois átomos fosse rigorosamente nula. Isto só acontece, como se sabe, quando a distância internuclear é infinita. Para as distâncias internucleares de interesse, em particular na zona

do mínimo de van der Waals, a sobreposição não nula das orbitais atómicas tem como efeito o aparecimento de contribuições, por intermédio de mecanismos de permuta electrónica, à energia de interacção, designadas colectivamente por energia de permuta; tais contribuições são representadas, no modelo adoptado, pelo último termo da equação (37b). A distância internuclear R_0, que delimita as regiões de aplicabilidade de (37a) e (37b), representa o limite a partir do qual se pode considerar válida a expansão multipolar da energia de dispersão, e o seu valor numérico é estimado, em cada caso, com base no critério de Le Roy:[67]

$$R_0 = 2[\langle r_A^2 \rangle^{1/2} + \langle r_B^2 \rangle^{1/2}] \qquad (38)$$

em que $\langle r_X^2 \rangle$ é o valor médio do quadrado da distância do electrão de valência do átomo X ao núcleo respectivo. Os valores numéricos de todos os parâmetros que integram a representação funcional de $^1V(R)$ (37a,b), apresentados na tabela 1, foram obtidos por ajuste de resultados experimentais ou teóricos relativos às curvas de energia potencial relevantes, impondo como condições que estas possuam gradiente nulo à distância internuclear ^1R_e, e continuidade até à primeira derivada no ponto R_0. As curvas de energia potencial obtidas por este processo apresentam um

TABELA 1. Parâmetros (em unidades atômicas) das representações funcionais das curvas de energia potencial dos estados singuleto e tripleto (efectivo) dos dímeros dos metais alcalinos.

	Li_2	Na_2	K_2	Rb_2	Cs_2
$10^2 D_e$	3.8513	2.6827	1.9109	1.8117	1.6647
R_e	5.0512	5.8179	7.4134	7.7989	8.4376
$10 a_1$	7.9174	7.9642	7.4447	7.4182	6.4064
$10^2 a_2$	10.079	11.244	11.074	12.944	7.2104
$-10^3 a_3$	6.2081	9.1555	8.8490	2.2497	1.7420
$-10^3 a_4$	2.6819	3.0527	2.3615	4.5438	1.7711
$10^4 a_5$	2.6983	3.4357	3.2199	4.6929	1.6132
$10^{-3} C_6$	1.39	1.51	3.89	4.87	7.26
$10^{-5} C_8$	0.840	1.114	4.46	6.10	11.54
$10^{-8} C_{10}$	0.0721	0.1072	0.549	0.801	1.717
$10^2 A$	1.355	1.250	0.300	0.212	0.107
β	4.556	4.591	5.173	5.295	5.391
α	1.260	1.252	1.134	1.112	1.072
$10^{-1} R_o$	1.69	1.82	2.00	2.10	2.30
R_m	6.2726	7.5266	9.0320	9.3942	10.135

elevado grau de confiança quer em relação aos resultados que se obtêm experimentalmente a partir de dados espectroscópicos de rotação-vibração, quer em relação a resultados de cálculos *ab-initio* rigorosos.[65]

No que se refere às curvas de energia potencial do estado tripleto ($^3\Sigma_u^+$) dos dímeros homonucleares dos metais alcalinos optou-se por uma representação funcional com a forma:

$$^3V(R) = V_{HF}(R) + V_{inter/disp}(R) \qquad (39)$$

proposta recentemente.[68] Nesta representação funcional $V_{HF}(R)$ representa a contribuição dominante (o potencial de Hartree-Fock) a pequenas distâncias internucleares da energia de interacção entre átomos de metais alcalinos, no seu estado tripleto de menor energia, ($^3\Sigma_u^+$) Esta é, como se sabe, descrita de forma aproximada, mas suficientemente satisfatória, ao nível *ab-initio*, pela teoria de Hartree-Fock com base numa única configuração e tem um comportamento que se pode representar convenientemente por:

$$V_{HF}(R) = AR^{-1}exp[-b(R - {}^1R_e)] \qquad (40)$$

Uma vez que os cálculos *ab-initio* actualmente disponíveis

parecem sugerir que as curvas de energia potencial relativas aos possíveis dímeros dos metais alcalinos são muito aproximadamente paralelas nesta zona, julgou-se razoável considerar que os parâmetros A e b que figuram na forma funcional (40) têm carácter universal.[68] Os seus valores numéricos foram consequentemente determinados a partir de um ajuste dos resultados *ab-initio* relativos ao estado tripleto com menor energia da molécula Li_2 à expressão (40). O segundo termo na expressão (39) constitui uma representação da energia de interacção a grandes distâncias e deve portanto contemplar quer a energia de dispersão quer os efeitos da permuta electrónica nas regiões onde a sobreposição entre as orbitais atómicas, sendo embora muito pequena, não é, de modo algum, desprezável. A sua representação funcional tem pois a forma da expansão multipolar da energia de interacção a grandes distâncias internucleares, o que permite reproduzir a energia de dispersão, e cada termo nessa expansão é multiplicado por uma função cujo efeito é atenuar o seu contributo para a energia de interacção (a utilização de funções de amortecimento é formalmente equivalente a considerar-se que os coeficientes de dispersão são funções da distância inter-sistemas). Julga-se que deste modo se conseguem simular convenientemente os efeitos da permuta electrónica. De acordo com o especificado, o segundo termo na

expressão (39) tem a forma:

$$V_{inter/disp}(R) = -\sum_{m=3}^{5} C_{2m}\{1-exp[d_1^{(2m)} x(1+d_2^{(2m)} x)]\}^{2m} R^{-2m} \quad (41)$$

tendo-se utilizado as variáveis definidas por:

$$x = \frac{R}{\rho} \quad (42a)$$

$$\rho = \frac{1}{2}(R_m + \gamma R_o) \quad (42b)$$

O parâmetro γ em (42b) é considerado universal e o seu valor numérico é obtido por ajuste a resultados *ab-initio*, de forma a reproduzir-se a energia de correlação interatómica do estado tripleto de menor energia ($^3\Sigma_u^+$) da molécula Li_2. Os parâmetros $\{d_i^{(2m)}$ (i=1,2; m=3,4,5)$\}$ na função atenuadora, são determinados por ajuste a resultados *ab-initio* obtidos por técnicas variacionais-perturbacionais para o estado $^3\Sigma_u^+$ da molécula H2; são seguidamente tomados como universais para todas as interacções isotrópicas não ligantes a dois corpos. R_m representa a posição do mínimo de van der Waals, determinada por meio de um critério de convergência autoconsistente. Os parâmetros que integram as representações funcionais das curvas diatómicas de energia potencial dos estados singuleto

TABELA 2. Valores numéricos universais (em unidades atômicas) dos parâmetros que integram a representação funcional da curva de energia potencial para o estado tripleto dos dímeros alcalinos.

		m=3	m=4	m=5
A	0.083			
b	0.71253			
γ	2.05			
$d_1(2m)$		-3.07191423	-2.23815609	-1.67175753
$d_2(2m)$		2.87242898	3.19585930	3.57660642

fundamental e tripleto fundamental dos dímeros homonucleares dos metais alcalinos encontram-se sumariados na tabela 1. Na tabela 2 apresentamos os parâmetros universais que permitem definir a componente de Hartree-Fock da energia do estado tripleto de todos os dímeros de metais alcalinos.

As curvas de energia potencial obtidas pelo processo de ajuste atrás descrito revelam óptima concordância com os resultados de técnicas de cálculo dotadas de alto grau de exactidão.[68]

A escolha das representações funcionais referidas, para o cálculo de superfícies de energia potencial, está pois à partida justificada pelo bom nível de exactidão com que as mesmas descrevem as curvas de energia potencial dos estados electrónicos relevantes das moléculas diatómicas homonucleares dos metais alcalinos.

2.4 As Superfícies de Energia Potencial dos Trímeros dos Metais Alcalinos

Os trímeros de metais alcalinos constituem sistemas que suscitam grande interesse, quer a nível puramente científico, quer pela possibilidade da sua utilização prática.

Na realidade, como veremos, alguns destes sistemas foram já objecto de estudos dinâmicos, quer em colisões de feixes moleculares acelerados, quer através de cálculos teóricos utilizando o método de trajectórias quási-clássicas.

Por outro lado, algumas propriedades termofísicas dos fluidos respectivos foram já estimadas experimentalmente (caso do sódio, potássio e césio[69-71]) embora não de forma muito rigorosa.

Do ponto de vista prático, os fluidos de metais alcalinos desempenham, como fluidos de arrefecimento, um papel muito importante na tecnologia de produção da energia nuclear o que permite compreender que o conhecimento preciso das suas propriedades termofísicas tenha bastante relevância.

Por todas estas razões se justifica o grande interesse que despertam os cálculos teóricos cuja finalidade é a obtenção das suas superfícies de energia potencial. No entanto, a exiguidade de informações de confiança, quer

teóricas quer experimentais, sobre estes sistemas tem dificultado bastante tais cálculos.

De facto, por razões que envolvem fundamentalmente o custo dos projectos, só foi, até agora, possível obter resultados *ab-initio* rigorosos para as moléculas de Li_3[34,72-78] e de Na_3.[79] As principais conclusões de tais estudos referem o carácter extremamente plano das superfícies de energia potencial destes trímeros relativamente a variações do ângulo de ligação e a previsão de estruturas de equilíbrio com simetria C_{2v} e ângulo de ligação próximo de 70°. Mais recentemente,[80] foram realizados cálculos quânticos baseados em pseudopotenciais e na aproximação da densidade de spin local (*local spin density approximation*) para as moléculas de Li_3, Na_3 e K_3, cujos resultados confirmam as observações anteriormente citadas.

No que se refere a resultados experimentais não existem ainda informações relativas quer à geometria de equilíbrio quer à energia de dissociação dos trímeros alcalinos, com a excepção do sistema Li_3 cuja energia de dissociação (relativa ao processo $Li_3 \rightarrow Li_2+Li$) foi determinada com algum rigor através de técnicas de efusão de Knudsen,[81] tendo-se obtido o valor 66.9±23.0 KJ/mol. A existência dos agregados Na_3, K_3 e Cs_3 foi, por seu lado, confirmada em experiências com feixes moleculares[82] e a análise dos espectros de ESR das

espécies triatómicas Na_3[84] e K_3[85] permitiu concluir que se trata de espécies químicas estáveis e não apenas de meros complexos de van der Waals. Esta conclusão é aliás confirmada pelo facto de as secções eficazes para as reacções de permuta simétrica de Na_2,[86] Rb_2[87] e Cs_2[88] terem valores da ordem dos 100 $Å^2$, o mesmo ocorrendo para as reacções de permuta não simétrica átomo-dímero de Na com K_2, Rb_2 e Cs_2.[89] Deve pois esperar-se que as superfícies de energia potencial dos trímeros dos metais alcalinos sejam caracterizadas por um ou mais mínimos, situados a pequenas distâncias internucleares. Estes mínimos poderão eventualmente ser equivalentes por razões de simetria.

Por outro lado, os resultados de cálculos teóricos semi-empíricos[90-96] sobre as superfícies de energia potencial do trímero Li_3 permitem concluir que a descrição do mínimo de van der Waals que ocorre na curva de energia potencial do estado $^3\Sigma_u^+$ da molécula diatómica Li_2 é um factor determinante para a caracterização da superfície de energia potencial deste sistema; na realidade a posição desse mínimo é, como se constata dos resultados apresentados no apêndice A, o factor mais crítico na determinação da configuração de menor energia do trímero.

Dado o interesse que tem a utilização de superfícies de energia potencial realistas em estudos de dinâmica molecular

e para a previsão de propriedades moleculares, julgou-se útil generalizar os cálculos semi-empíricos já existentes a todos os trímeros alcalinos homonucleares M_3[97] e aos trímeros alcalinos mistos do tipo $M'M_2$[98] (M, M' = Li, Na, K, Rb, Cs). Os trímeros que envolvem os átomos mais pesados constituem, na realidade, ainda hoje, sistemas de difícil abordagem através de cálculos *ab-initio* não existindo ainda, por outro lado, resultados experimentais que possam ajudar a caracterizar as suas superfícies de energia potencial.

Cálculos semi-empíricos desta natureza, até agora grandemente comprometidos pela inexistência de representações funcionais adequadas para as curvas de energia potencial relativas ao estado tripleto de menor energia ($^3\Sigma_u^+$) das moléculas diatómicas relevantes, a não ser no caso da molécula de Li_2, tornaram-se possíveis com a utilização da representação funcional especificada em (39-41), a qual incorpora correctamente a informação experimental relativa à energia de interacção a grandes distâncias (interacção de van der Waals). A preocupação fundamental nesta fase do estudo foi pois o cálculo, com base na equação de London (32) e nas representações funcionais (37) e (39-41), de superfícies de energia potencial realistas e exactas para os trímeros homonucleares, M_3, e heteronucleares do tipo $M'M_2$, dos metais alcalinos. Descrevem-se na secção seguinte os resultados

obtidos para os sistemas homonucleares enquanto que na secção 2.4.2 se analizam em pormenor as características principais das superfícies de energia potencial obtidas para os trímeros heteronucleares dos metais alcalinos.

Finalmente, na secção 2.4.3 descreve-se uma superfície de energia potencial recentemente obtida para o sistema Li_3 a partir de resultados de cálculos *ab-initio* e do formalismo da expansão dupla multicorpos (DMBE) já referido anteriormente.

2.4.1 As Superfícies de Energia Potencial dos Trímeros Homonucleares dos Metais Alcalinos

Como referimos, um dos métodos de cálculo de superfícies de energia potencial utilizados no presente trabalho é um método LEPS modificado. Uma das diferenças entre esta variante e a formulação tradicional refere-se ao facto de serem utilizadas curvas diatómicas de energia potencial que julgamos serem exactas desde a região de valência até à região das interacções de van der Waals. Por outro lado, em cálculos desta natureza, e usando as curvas de energia potencial descritas na secção 2.3.2, o único parâmetro que não é inteiramente definido é o parâmetro γ, que integra a representação funcional da curva de energia potencial

relativa ao estado tripleto fundamental dos dímeros de metais alcalinos (ver equação 42b). Na realidade, quando se está interessado no estudo dinâmico das reacções de permuta átomo-dímero alcalinos a única superfície de energia potencial que importa estudar refere-se ao estado dupleto fundamental dos trímeros relevantes; ora, em sistemas como os estudados, nos quais cada átomo possui apenas um electrão de valência numa orbital *s*, essa superfície de energia potencial apenas apresenta canais de dissociação que originam moléculas diatómicas no estado electrónico singuleto fundamental; por esta razão, a curva de energia potencial relativa ao estado tripleto fundamental tem sido, tradicionalmente, utilizada para modelar a superfície de energia potencial do sistema triatómico, por forma a que esta possa reproduzir determinadas observações experimentais (a altura da barreira de reacção, geometrias relevantes e campos de força, por exemplo) que se julguem de interesse (ver, por exemplo, o caso de uma superfície de energia potencial para o sistema H_3[99]).

Assim, utilizámos nos cálculos aqui referidos dois valores numéricos para o parâmetro γ que figura na expressão 42b. O primeiro desses valores (γ=2.5) corresponde ao melhor ajuste para a descrição da energia de correlação interatómica do estado tripleto fundamental ($^3\Sigma_u^+$)

do Li_2,[68] enquanto que o segundo (y=2.05) foi optimizado em função da superfície de energia potencial do trímero Li_3 por forma a que esta reproduzisse mais exactamente a energia de dissociação termodinâmica desse sistema (aproximadamente 66.5 KJ/mol, tendo em conta a energia do ponto zero vibracional que, para o Li_3, tem o valor de cerca de 4.2 KJ/mol) da configuração molecular de energia mínima prevista através de cálculos *ab-initio*. Este valor numérico revelou-se igualmente de boa qualidade na descrição da geometria equivalente para o sistema Na_3, obtida também pela via *ab-initio*. Admitimos pois, com base nestes resultados, que este valor para o parâmetro y é aplicável a todos os trímeros de metais alcalinos. Para além das razões apontadas, julgou-se que a utilização deste valor optimizado para aquele parâmetro poderia, pelo menos em parte, conduzir à reprodução da contribuição de estruturas de valência iónicas que não estão incluídas na formulação do método LEPS. Uma vez que, nos átomos de metais alcalinos, as orbitais *p* não ocupadas estão energeticamente muito próximas das orbitais de valência *s* e, dada a alta polarizabilidade atómica dos mesmos, é de esperar que aquelas estruturas iónicas possam ter uma contribuição importante na descrição dos respectivos trímeros quando se utiliza o método de ligação de valência.

Na superfície de energia potencial dos trímeros homonucleares dos metais alcalinos as regiões que mais interesse merecem são constituídas pelos pontos do espaço de configurações que possuem simetria C_{2v} ou superior,[79,100] para os quais a equação de London e as suas derivadas parciais assumem formas particularmente simples; este facto permite o cálculo e a classificação dos pontos críticos da superfície de energia potencial de forma bastante simples e eficiente, como se pode verificar dos resultados apresentados no apêndice A. Podemos pois constatar a existência de um ponto crítico (de um modo geral um ponto de sela) na superfície de energia potencial, correspondente a configurações nucleares com simetria C_{2v} e geometria aguda (ângulo de ligação inferior a 60º); este ponto crítico está associado ao estado electrónico $^2A_1$ e ocorre mesmo no caso de a forma funcional da curva de energia potencial relativa ao estado tripleto fundamental ser monotonamente decrescente e repulsiva. Neste caso verifica-se a existência de um outro ponto crítico para configurações lineares e simétricas, associado ao estado electrónico $^2\Sigma_u^+$, constatando-se ser um mínimo; este ponto crítico ocorre precisamente quando a repulsão do estado tripleto entre os átomos terminais atinge o seu mínimo. Se, por outro lado, como no caso presente, a representação funcional da curva de energia potencial do estado tripleto

fundamental da molécula diatómica descrever correctamente o mínimo de van der Waals (que ocorre a grandes distâncias internucleares) a superfície de energia potencial do trímero apresenta um ponto crítico adicional (um mínimo) para configurações nucleares com simetria C_{2v} e ângulo de ligação superior a 60° (que neste contexto designamos por geometrias obtusas). Este ponto crítico, que corresponde ao estado electrónico $^2B_2$, correlaciona-se com o ponto crítico que ocorre em geral para configurações nucleares lineares e simétricas (com simetria $D_{\infty h}$), que é agora um ponto de sela.

Dado que as representações funcionais que utilizámos para as curvas de energia potencial quer do estado singuleto fundamental quer do estado tripleto fundamental dos dímeros homonucleares dos metais alcalinos possuem um único mínimo, a superfície de energia potencial dos correspondentes trímeros apresenta sempre três pontos críticos: dois pontos de sela (estados electrónicos $^2A_1$ e $^2\Sigma_u^+$, a que correspondem configurações nucleares com simetria C_{2v} e $D_{\infty h}$, respectivamente) e um mínimo (estado electrónico $^2B_2$ e simetria C_{2v}).

Apresentam-se na tabela 3 os resultados dos cálculos semi-empíricos relativos às geometrias e energias de ligação das estruturas mais relevantes dos trímeros mencionados, obtidos com cada um dos valores numéricos seleccionados para o parâmetro γ. Entretanto, na tabela 4 mostram-se também,

TABELA 3. Resultados dos actuais cálculos semi-empíricos para os trímeros homonucleares dos metais alcalinos; R é o comprimento de ligação característico ($R=R_1=R_2$) em unidades atómicas, α é o ângulo incluído e ΔE a energia de ligação relativamente à assímptota átomo-dímero (KJ/mol).

		y=2.50			y=2.05		
		R	α	ΔE	R	α	ΔE
Li_3	$^2\Sigma_u^+$	5.3	180	41.1	5.2	180	57.8
	$^2A_1$	6.3	47	36.3	5.7	52	69.2
	$^2B_2$	5.3	102	42.5	5.2	74	70.7
	$^2E'$	5.7	60	24.2	5.4	60	64.0
Na_3	$^2\Sigma_u^+$	6.1	180	25.5	6.0	180	35.6
	$^2A_1$	7.3	47	22.0	6.7	51	40.8
	$^2B_2$	6.1	101	26.5	6.0	77	42.4
	$^2E'$	6.6	60	11.0	6.3	60	35.6
K_3	$^2\Sigma_u^+$	7.8	180	18.8	7.6	180	27.1
	$^2A_1$	9.1	48	18.3	8.4	53	34.4
	$^2B_2$	7.8	88	20.6	7.7	72	35.1
	$^2E'$	8.3	60	10.3	8.0	60	30.8

TABELA 3. (cont.)

		γ=2.50			γ=2.05		
		R	α	ΔE	R	α	ΔE
Rb_3	$^2\Sigma_u^+$	8.2	180	18.2	8.0	180	26.3
	$^2A_1$	9.5	49	18.4	8.8	53	34.1
	$^2B_2$	8.2	86	20.4	8.1	71	34.6
	$^2E'$	8.7	60	11.1	8.4	60	30.9
Cs_3	$^2\Sigma_u^+$	8.9	180	17.2	8.7	180	24.9
	$^2A_1$	10.2	49	18.4	9.5	53	33.7
	$^2B_2$	8.9	83	19.6	8.7	70	33.9
	$^2E'$	9.4	60	11.6	9.1	60	30.7

TABELA 4. Resultados (R,α,ΔE) de cálculos *ab-initio* e semi-empíricos para os trímeros homonucleares dos metais alcalinos; R é o comprimento de ligação característico ($R=R_1=R_2$) em unidades atômicas, α é o ângulo incluído e ΔE a energia de ligação relativamente à assíntota átomo-dímero (KJ/mol).

		KH[73]	BCD[74,75]	GS[76]	GCDE[78]	MD[79]	C[91]	M[94-96]
Li_3	$^2\Sigma_u^+$	5.5; 180; 22.2					5.3; 180; 41.0	5.4; 180; 27.6
	$^2A_1$	5.8; 52; 38.5	5.8; 54; 38.5	5.7; 54; 39.3			6.4; 47; 36.8	7.1; 42; 19.2
	$^2B_2$	5.3; 69; 38.5	5.4; 71; 38.9	5.2; 71; 42.3	5.6; 74; 34.7		5.3; 101; 42.3	
	$^2E'$	5.7; 60; 33.5					5.7; 60; 24.3	
Na_3	$^2\Sigma_u^+$					6.4; 180; 23.0		6.2; 180; 20.1
	$^2A_1$					6.2; 52; 33.1		7.8; 44; 13.4
	$^2B_2$					6.2; 73; 35.6		
	$^2E'$					6.5; 60; 28.9		
K_3	$^2\Sigma_u^+$							7.8; 180; 13.8
	$^2A_1$							9.5; 46; 9.5
Rb_3	$^2\Sigma_u^+$							8.4; 180; 13.1
	$^2A_1$							10.3; 45; 9.1
Cs_3	$^2\Sigma_u^+$							8.9; 180; 12.0
	$^2A_1$							11.1; 45; 8.2

e para efeitos comparativos, alguns resultados obtidos por outros autores para os mesmos sistemas por intermédio de técnicas quer *ab-initio* quer semi-empíricas. A análise conjunta das duas tabelas permite tirar algumas conclusões interessantes sobre a qualidade dos resultados por nós obtidos com o método LEPS modificado. Notemos em primeiro lugar a grande concordância entre os resultados obtidos com y=2.5 e os correspondentes resultados obtidos por Companion[91] com o método semi-empírico DIM. Esta concordância resulta da grande semelhança entre as curvas diatómicas de energia potencial utilizadas nos dois estudos. Por outro lado, são de salientar as divergências assinaláveis entre os mesmos resultados e os obtidos por Mohammad[94-96] com base no formalismo LEPS. Deve notar-se que, em particular, as energias de ligação por nós calculadas, embora em boa concordância com as obtidas em cálculos *ab-initio*, são sistematicamente superiores às calculadas por aquele autor. Tal facto deve ser atribuído à forma funcional que Mohammad utilizou para representar as curvas de energia potencial do estado tripleto fundamental dos dímeros alcalinos. Na realidade essa representação funcional tem características puramente repulsivas, pelo que não permite reproduzir o mínimo de van der Waals.

As maiores divergências entre os resultados por nós obtidos e os dos cálculos *ab-initio* referenciados na tabela 4 referem-se, como se pode facilmente constatar, à ordenação relativa das energias de ligação correspondentes aos diversos pontos críticos e ao valor do ângulo incluído no caso da estrutura $^2B_2$. De facto, os resultados disponíveis ao nível *ab-initio* indicam para este ângulo um valor próximo de 70º. O problema da estabilidade relativa das diferentes estruturas é, no entanto, bastante mais ambíguo o que tem originado alguma controvérsia. Refira-se nomeadamente que Gole e colaboradores[78] concluiram dos seus cálculos *ab-initio* que a estrutura $^2\Sigma_u^+$ é um mínimo relativo na superfície de energia potencial do trímero Li_3 apenas cerca de 5 KJ/mol mais instável que a estrutura $^2B_2$, que é o mínimo absoluto. Isto mostra uma concordância semiquantitativa com a estimativa 1.4 KJ/mol por nós obtida com γ=2.5, embora neste caso a estrutura $^2\Sigma_u^+$ não seja um mínimo, mas um ponto de sela. Concordância análoga se pode verificar entre os resultados obtidos com o parâmetro γ=2.5 para o trímero Na_3 e os correspondentes resultados *ab-initio* de Martin e Davidson[79] embora a energia de ligação calculada seja cerca de 9 KJ/mol menor que o respectivo valor *ab-initio*. Devemos no entanto referir que os citados resultados *ab-initio* indicam explicitamente que as estruturas $^2A_1$ e $^2\Sigma_u^+$

correspondem a pontos de sela na superfície de energia potencial do trímero Na_3, em completa concordância com as previsões dos nossos cálculos semi-empíricos.

No que respeita aos resultados obtidos com a utilização do potencial efectivo (γ=2.05) para o estado tripleto fundamental dos dímeros alcalinos, constata-se a partir da análise conjunta das tabelas 3 e 4 uma boa concordância com os resultados *ab-initio* existentes, especialmente no que se refere à ordenação energética relativa das diversas estruturas e ao ângulo incluído. A concordância entre os comprimentos de ligação não é, no entanto, tão notável, sendo os nossos resultados tipicamente menores que os dos cálculos *ab-initio* por cerca de 0.3 a_0, o que é razoável, dadas as diferenças que também ocorrem entre os comprimentos de ligação dos dímeros nos dois níveis de cálculo. Na verdade as previsões *ab-initio* para esta propriedade são em geral superiores aos respectivos valores experimentais por cerca de 0.1-0.2 a_0.[72,73] Por outro lado, as superfícies de energia potencial dos trímeros são extremamente planas, facto que muito dificulta a caracterização rigorosa das configurações de energia mínima ao nível *ab-initio*.

No que se refere aos trímeros mais pesados, K_3, Rb_3 e Cs_3 verifica-se de uma forma geral o mesmo comportamento já descrito em relação aos trímeros Li_3 e Na_3. De referir que

neste caso os resultados obtidos com y=2.05 para as energias de ligação são sistematicamente superiores (cerca de 10 KJ/mol) em relação aos obtidos nos anteriores cálculos semi-empíricos.[94-96]

As energias de ligação dos trímeros previstas pelos nossos cálculos sugerem uma ordenação relativa em concordância aproximada com a sequência das energias de ligação referentes às curvas diatómicas de energia potencial do estado singuleto fundamental dos dímeros correspondentes.

De notar ainda a intrigante semelhança entre os valores previstos do ângulo incluído para os trímeros K_3, Rb_3 e Cs_3, que parece sugerir que um valor de aproximadamente 73° constitui uma característica dos trímeros alcalinos, independentemente do seu tamanho.

A figura 1 mostra uma representação, em coordenadas triangulares,[44] da superfície de energia potencial do trímero Li_3, para um perímetro molecular igual ao perímetro molecular de equilíbrio da estrutura $^2B_2$, enquanto que na figura 2 se apresenta um diagrama de contornos relativo à inserção, respeitando a simetria C_{2v}, de Li em Li_2. Em ambos os casos a superfície de energia potencial utilizada foi a correspondente ao valor 2.05 do parâmetro y. As descontinuidades que se podem observar nas duas representações gráficas, e que também ocorrem para os

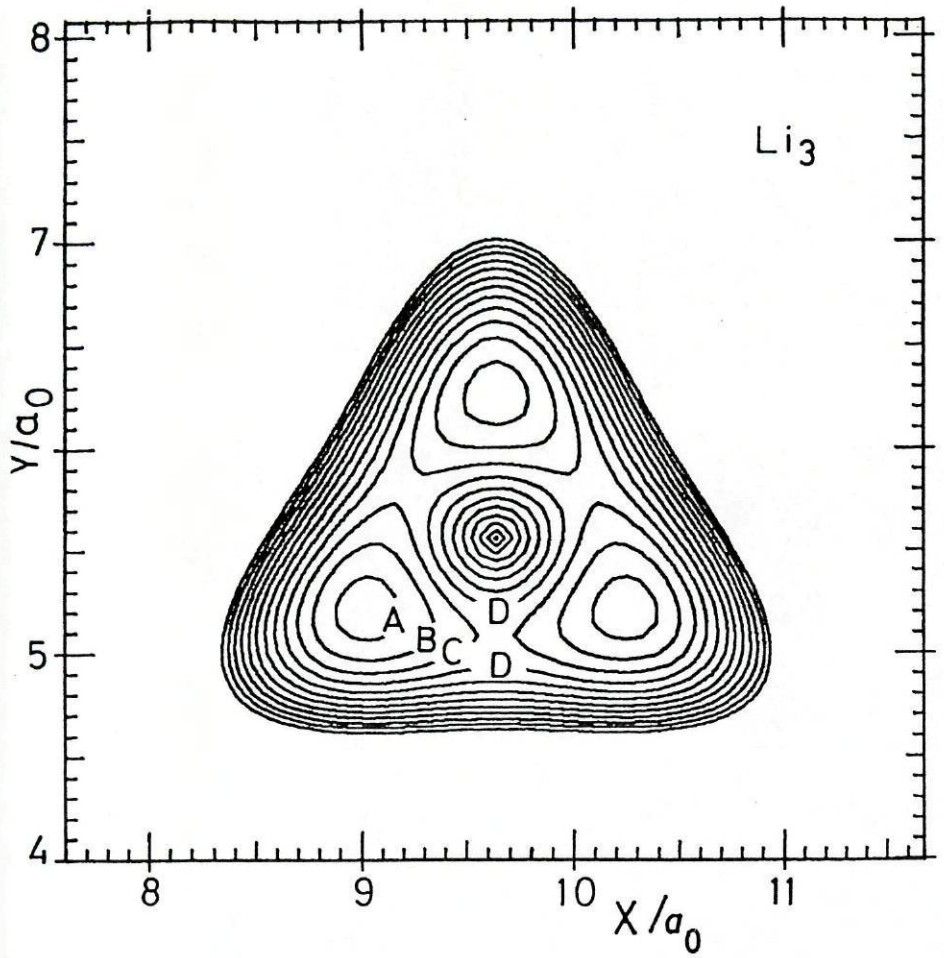


Figura 1 - Diagrama triangular da superfície de energia potencial do Li_3 para um perímetro molecular de 16.69 a_0. As coordenadas são definidas por $X=(2R_2+R_3)/\sqrt{3}$ e $Y=R_3$. O contorno A corresponde a -0.027 E_h (relativamente à assímptota átomo-dímero) e o intervalo entre contornos sucessivos é de $2.4 \cdot 10^{-4}$ E_h.

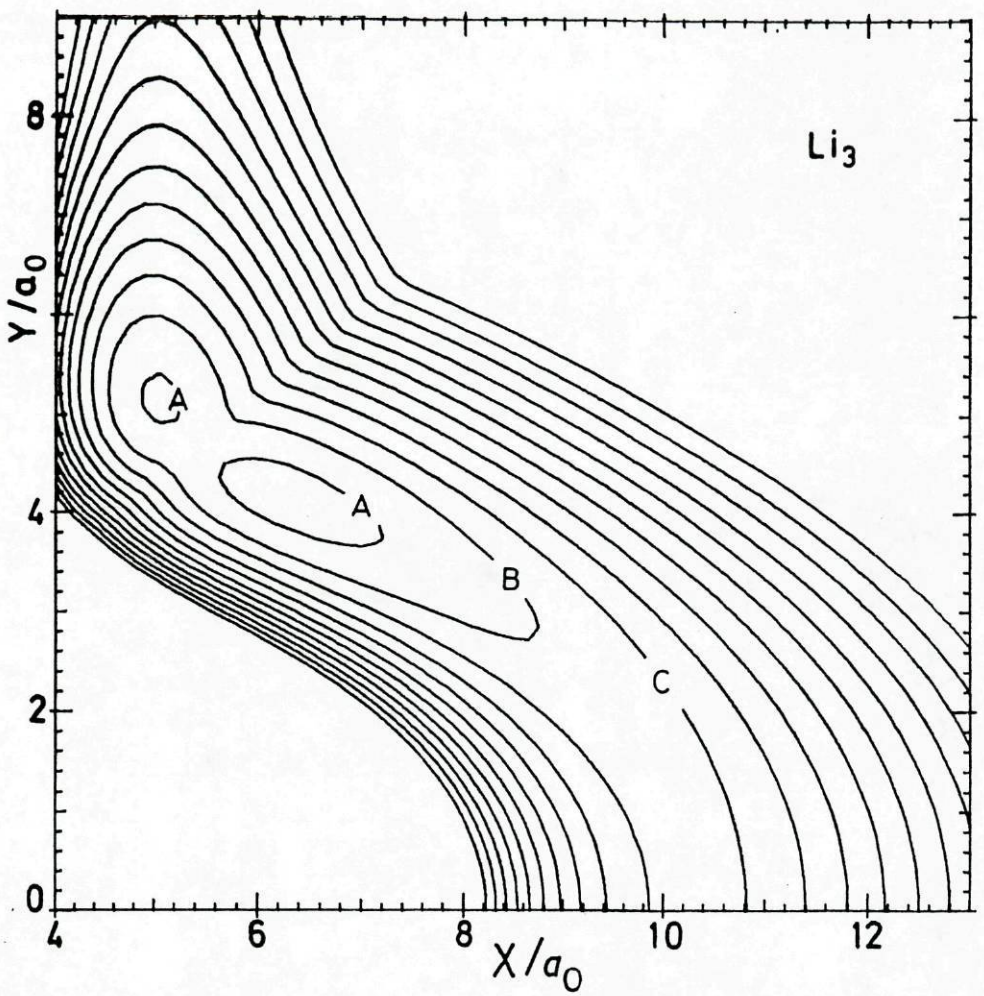


Figura 2 - Superfície de energia potencial para a inserção (simetria C_{2v}) de Li em Li_2. O contorno A corresponde a -0.026 E_h (relativamente à assímptota átomo-dímero) e o intervalo entre contornos sucessivos é de $2.4 \cdot 10^{-3}$ E_h.

restantes trímeros homonucleares, mostram claramente que se trata de sistemas Jahn-Teller[101,102] para geometrias com simetria D_{3h}, o que significa que as duas folhas de Riemann correspondentes aos estados dupleto inferior e superior apresentam, para essas configurações, uma intersecção cônica.

Comprova-se facilmente da figura 1 e da análise das tabelas 3 e 4 a natureza não rígida destes sistemas; com efeito a energia necessária para que ocorra um permutação dos três núcleos (por exemplo de $^7Li^7Li^6Li$ para $^7Li^6Li^7Li$) varia entre 1.5 KJ/mol e 0.2 KJ/mol para os trímeros Li_3 e Cs_3, respectivamente.

Apresentam-se ainda na tabela 5 as frequências fundamentais de vibração (ver referência [103] para pormenores do método de cálculo) referentes às estruturas de energia mínima de todos os trímeros de metais alcalinos cujo estudo é abordado neste trabalho. Note-se a grande semelhança entre as frequências fundamentais ν_2 (*bending*, simetria a_1) e ν_3 (*stretching* assimétrico, simetria b_2). A frequência de vibração ν_1 (*stretching* simétrico, simetria a_1) é essencialmente idêntica à frequência vibracional relativa ao estado singuleto do dímero correspondente. Para a estrutura com simetria D_{3h} ($^2E'$) as frequências normais de vibração ν_2 e ν_3 tornam-se as componentes de uma vibração duplamente degenerada, e', de modo que não é estranha a sua

TABELA 5. Frequências fundamentais (em cm^{-1}) e energias do ponto zero vibracional (em kJ/mol) calculadas para as estruturas C_{2v} mais estáveis dos trímeros homonucleares dos metais alcalinos.

Sistema	ν_1	ν_2	ν_3	E_{zp}
Li_3	345.00	140.00	210.00	4.16
Na_3	152.00	53.00	92.00	1.77
K_3	93.00	38.00	46.00	1.05
Rb_3	58.00	25.00	25.00	0.65
Cs_3	43.00	20.00	13.00	0.46

semelhança para o estado $^2B_2$. Um resultado anãlogo foi aliãs obtido também por intermédio de técnicas *ab-initio*[79] para o sistema Na_3, tendo-se obtido ν_1=147 cm^{-1}, ν_2=84 cm^{-1} e ν_3=89 cm^{-1}, em boa concordância com os nossos resultados para γ= 2.05, à excepção de ν_2 que de acordo com o nosso cálculo é cerca de 37% menor (para este sistema as frequências fundamentais de vibração obtidas experimentalmente através de técnicas de espectroscopia de emissão estimulada[104,105] são ν_1=139 cm^{-1}, ν_2=49 cm^{-1} e ν_3=87 cm^{-1}, o que mostra uma boa concordância com as nossas estimativas).

De referir por fim que as superfícies de energia potencial aqui descritas foram já utilizadas para obter estimativas do terceiro coeficiente do virial dos vapores puros dos metais alcalinos[106] e também em estudos de dinâmica inter- e intramolecular (cujos resultados descreveremos adiante).

Dado que no caso específico da reacção termoneutra $Li+Li_2$, cuja dinâmica será abordada na secção 4.2, pretendemos comparar os resultados obtidos em três superfícies de energia potencial, julgãmos útil fazer previamente uma comparação das principais caraterísticas das mesmas.

Assim, apresentamos resumidamente na tabela 6 algumas características importantes da nossa superfície de energia

TABELA 6. Comparação das principais características topográficas das superfícies de energia potencial utilizadas no presente trabalho entre elas e com as da superfície de energia potencial de Whitehead e Grice (para a geometria linear simétrica). R é o comprimento de ligação característico, em unidades atômicas, α é o ângulo incluído, ΔE é a energia de ligação relativa à assímptota átomo-dímero, em KJ/mol e ν_1, ν_2 e ν_3 são as frequências funddamentais de vibração em cm^{-1}.

	R	α	ΔE	ν_1	ν_2	ν_3
$^2\Sigma_u^+$	5.2	180	57.8	370	40*i*	225 [97]
	5.1	180	24.6	364	75*i*	206 [107]
	5.3	180	34.7	307	18	205 [83]
$^2A_1$	5.7	52.0	69.2	236	162*i*	365 [97]
	5.7	52.5	44.9	252	100*i*	367 [107]
$^2B_2$	5.2	74.0	70.7	140	210	345 [97]
	5.3	70.1	45.4	130	190	349 [107]
$^2E'$	5.4	60	64.8	-	-	- [97]
	5.4	60	40.2	-	-	- [107]

potencial comparadas com as mesmas caraterísticas para as superfícies de energia potencial de Thompson *et al.*[107] e de Whitehead.[83] De notar que, relativamente a esta última, apenas mencionamos as características relativas à configuração linear simétrica, uma vez que é esta a que corresponde ao mínimo absoluto da superfície.

Pode constatar-se a partir da análise dessa tabela que, do ponto de vista das propriedades evidenciadas, as superfícies de energia potencial por nós utilizadas nos cálculos de dinâmica molecular (a de Varandas-Morais[97] e a de Thompson *et al*[107]) são muito semelhantes. É então razoável prever-se que ambas originem dinâmicas moleculares de natureza muito semelhante. Isto significaria, sem dúvida, que essa dinâmica é representativa da dinâmica molecular em superfícies de energia potencial do tipo LEPS construídas para o sistema triatómico $Li+Li_2$.

2.4.2 As Superfícies de Energia Potencial dos Trímeros Heteronucleares de Metais Alcalinos

Dada a qualidade dos resultados obtidos para os trímeros homonucleares,[97] que se descreveram em 2.4.1, foi julgado útil estender os cálculos aos trímeros mistos do tipo $M'M_2$ (M', M = Li, Na, K, Rb, Cs).

Refira-se também que o interesse pelo conhecimento detalhado das superfícies de energia potencial destes sistemas se justifica por constituirem um requisito essencial para a realização de estudos da dinâmica das colisões mistas entre um átomo alcalino e um dímero também alcalino. Dos resultados dos estudos dinâmicos falaremos posteriormente (secção 4.2).

Por outro lado, também a nível experimental estes sistemas têm suscitado cada vez mais interesse devido, principalmente, ao desenvolvimento das técnicas de fluorescência induzida por "laser" (LIF) que permitem medir as distribuições de energia interna dos produtos da reacção.

No entanto, dado que não existe, tanto quanto sabemos, informação disponível de cálculos *ab-initio*, e sendo escassa a informação experimental os resultados que apresentaremos poderão ser considerados, tal como no caso dos trímeros homonucleares, com tendo um carácter de previsão.

Tentaremos, quando possível, comparar os resultados obtidos com os de cálculos semi-empíricos anteriores para os mesmos sistemas.[94]

As curvas diatômicas de energia potencial utilizadas nos cálculos são essencialmente análogas às descritas para os trímeros homonucleares (37a,b,39-41), havendo no entanto pequenas diferenças. Assim o potencial híbrido (37), utilizado para o estado singuleto fundamental, foi adaptado ao caso de dímeros heteronucleares passando a parte de interacções a grandes distâncias a ter a forma:[65]

$$^1V(R) = -\sum_{m=3}^{5} C_{2m}R^{-2m} - (j_0 + j_1R + j_2R^2)R^{\beta}exp(-\alpha R) \qquad (43)$$

Para a região de valência, mantêm-se a forma funcional (37a), mas agora o polinómio tem apenas três coeficientes, já que para estes sistemas apenas é conhecido o campo de forças quadrático.

Para as curvas de energia potencial do estado tripleto fundamental manteve-se na íntegra a representação anteriormente utilizada para os trímeros homonucleares (39-41).

Apresentam-se na tabela 7 os parâmetros que permitem calcular as curvas de energia potencial dos estados singuleto fundamental e tripleto fundamental dos dímeros heteronucleares dos metais alcalinos.

TABELA 7. Parâmetros (unidades atômicas) das representações funcionais das curvas de energia potencial dos estados singuleto e tripleto (efectivo) dos dímeros heteronucleares dos metais alcalinos.

	LiNa	LiK	LiRb	LiCs	NaK	NaRb	NaCs	KRb	KCs	RbCs
10^2D_e	3.2045	2.2270	1.7529	2.6459	2.3067	2.0250	1.5435	1.8546	1.7423	1.7750
R_e	5.31	6.18	6.67	6.70	6.78	6.79	7.56	7.69	8.09	8.12
10a1	4.8397	5.0815	5.4213	3.5056	4.4454	4.7044	5.3046	4.1046	3.9414	3.8093
10^2a_2	-9.1811	-8.5312	-9.0009	-6.9214	-8.3986	-8.1572	-8.9930	-7.1133	-6.5787	-6.2323
-10^3a_3	-4.1430	-4.0410	-5.0331	-2.9190	-3.7293	-3.6553	-5.0550	-2.9811	-2.6539	-2.4440
$10^{-3}C_6$	1.45	2.32	2.59	3.15	2.41	2.69	3.27	4.35	5.30	5.94
$10^{-5}C_8$	0.971	2.04	2.42	3.50	2.29	2.70	3.86	5.23	7.28	8.45
$10^{-8}C_{10}$	0.0883	0.207	0.254	0.376	0.246	0.3011	0.444	0.663	0.972	1.17
10^2j_0	1.315	0.630	0.530	0.375	0.610	0.515	0.360	0.250	0.180	0.150
-10^5j_1	0.013	1.70	2.00	2.35	1.48	1.75	2.25	0.22	0.155	0.50
10^6j_2	0.0148	1.43	2.01	2.30	1.48	1.72	2.03	0.21	0.12	0.04
β	4.573	4.866	4.929	5.048	4.884	4.946	5.066	5.234	5.352	5.413
α	1.256	1.197	1.186	1.166	1.193	1.182	1.162	1.123	1.103	1.092
$10^{-1}R_0$	1.724	1.862	1.897	1.983	1.894	1.930	2.016	2.068	2.154	2.19
R_m	6.873	7.661	8.270	9.0486	8.233	8.481	8.812	9.221	9.555	9.723

Os parâmetros a_1, a_2 e a_3 foram determinados por intermédio de um ajuste (descrito na ref. [65]) das primeira e segunda derivadas da equação (37a) a constantes espectroscópicas fornecidas por Huber e Herzberg[108] e, no caso do dímero Li-Rb, por Cavalière *et al.*[109] As constantes j_0, j_1, j_2, α e β foram retiradas da ref. [110]. Quanto ao parâmetro R_m, o seu cálculo realizou-se, tal como anteriormente, por um critério de autocoerência - R_m é introduzido na representação funcional do potencial do estado tripleto e é variado até que a distância internuclear a que ocorre o mínimo de van der Waals seja igual ao valor assumido por este parâmetro.

Quanto aos parâmetros universais que integram a representação funcional da componente de Hartree-Fock da energia do estado tripleto, os seus valores numéricos foram já apresentados na tabela 2.

Tal como sucede com os trímeros homonucleares, também a determinação e caracterização dos pontos estacionários das superfícies de energia potencial dos trímeros mistos podem ser levadas a cabo por intermédio das expressões analíticas apresentadas no apêndice A, desde que esses pontos estacionários tenham simetria C_{2v}. Verifica-se, no entanto, neste caso a ocorrência de pontos críticos adicionais com simetria inferior, que só podem ser determinados utilizando métodos numéricos de cálculo (por exemplo o método Simplex);

estes métodos mostram-se, no entanto, bastante dispendiosos em termos computacionais mas permitem, por tentativas, conduzir à determinação de todos os pontos críticos.

Refira-se que as expressões analíticas apresentadas no apêndice A se baseiam no pressuposto de que os integrais de permuta electrónica obedecem às seguintes relações:

$$J_1 = J_2 > J_3 \qquad (44)$$

ou

$$J_1 = J_2 < J_3 \qquad (45)$$

onde os índices 1, 2 e 3 denotam os pares MM', M'M e MM, respectivamente.

No caso dos trímeros homonucleares a primeira condição simplifica-se (impondo apenas que o ângulo incluído seja inferior a 60°), e conduz directamente à geometria do ponto de sela "agudo" ($^1A_2$), enquanto que a segunda condição, equivalente a impor um ângulo incluído superior a 60°, determina a configuração do mínimo "obtuso", com estrutura $^2B_2$.

Para o caso dos trímeros mistos não é fácil determinar qual o valor do ângulo incluído que determina $J_1=J_2=J_3$, a não ser com o recurso a laboriosas técnicas de cálculo numérico. Por esta razão se optou por utilizar alternativamente os

critérios (44) e (45), mas apenas para os pontos estacionários com simetria C_{2v}. Para todos os restantes pontos estacionários recorreu-se à utilização de métodos numéricos de pesquisa.

Apresentamos na tabela 8 as geometrias e energias de ligação (calculada em relação à assímptota M + M'M) para todos os mínimos das superfícies de energia potencial dos trímeros $M'M_2$. Caracterizámos também os pontos de sela respectivos mas, por motivos de simplicidade, omitiremos os detalhes.

Como se pode constatar da análise conjunta das tabelas 3 e 8, surgem neste caso novos pontos estacionários que não têm correspondência no caso dos trímeros homonucleares.

Dado que estes resultados não são aparentemente enquadráveis num esquema geral tentaremos a sua racionalização com o recurso a uma análise simples, do tipo Hückel, das orbitais moleculares de um sistema triatómico com uma única orbital de valência (do tipo *s*) por átomo. Apresentamos pois na figura 3 o diagrama de Hückel das energias das orbitais moleculares. Estas estão, tal como os estados moleculares, classificadas de acordo com o grupo de simetria pontual C_{2v}. Mostra-se na mesma figura um diagrama tipo Walsh que representa a evolução da energia das orbitais moleculares em função do ângulo de abertura (α). Constata-se a partir desta

TABELA 8. Energias de ligação ΔE (relativas à assímptota átomo-dímero heteronuclear) (KJ/mol), comprimentos de ligação caracteristicos ($R=R_1,R_2$) (a_o) e ângulo incluído (α) (graus) para as estruturas estáveis e metastáveis dos trímeros alcalinos mistos.

Sistema	R_1	R_2	α	$-\Delta E$
Li + Na_2	5.50	5.50	86.2	51.7
+ K_2	6.40	6.40	89.9	40.2
+ Rb_2	6.91	6.91	85.7	32.9
+ Rb_2	8.27	6.90	63.6	34.3
+ Cs_2	6.97	6.97	92.0	45.5
Na + Li_2	6.13	6.13	48.7	71.9
+ K_2	7.01	7.01	80.2	38.7
+ Rb_2	7.04	7.04	83.7	35.9
+ Cs_2	7.81	7.81	79.9	29.3
K + Li_2	7.05	7.05	42.0	84.9
+ Na_2	7.01	7.01	64.9	30.0
+ Na_2	7.76	7.76	44.1	46.1
+ Rb_2	7.96	7.96	72.3	34.6
+ Cs_2	8.38	8.38	73.5	34.0
Rb + Li_2	7.65	7.65	38.6	87.1
+ Na_2	7.80	7.80	43.8	51.6
+ K_2	7.96	7.96	69.2	34.4
+ K_2	8.71	8.71	50.4	35.1
+ Cs_2	8.41	8.41	73.2	35.0
Cs + Li_2	7.72	5.05	38.2	76.7
+ Na_2	8.66	8.66	39.3	54.8
+ K_2	8.38	8.38	65.2	33.0
+ K_2	9.15	9.15	47.8	36.7
+ Rb_2	8.41	8.41	67.9	34.4
+ Rb_2	9.16	9.16	50.4	35.4

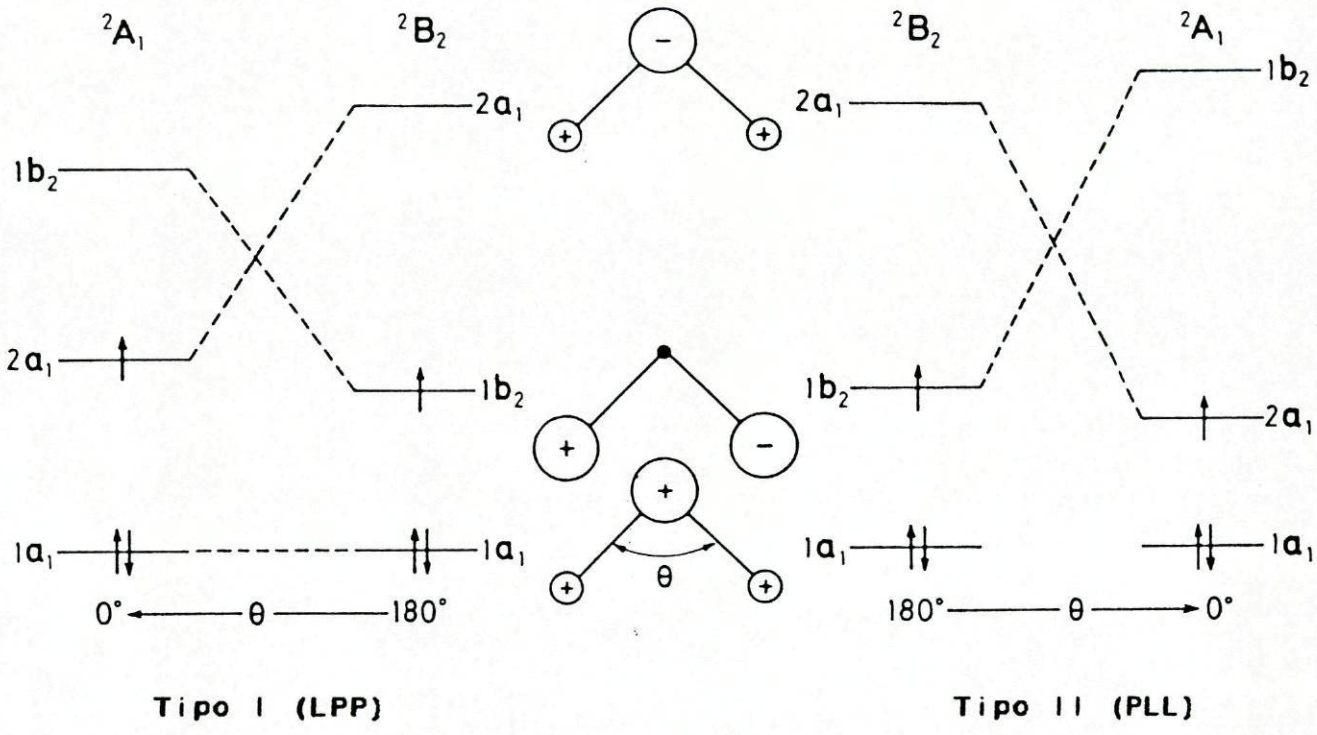


Figura 3 - Diagrama das orbitais moleculares para os trímeros de metais alcalinos, classificadas de acordo com o grupo de simetria C_{2v}.

figura a possibilidade de classificar os trímeros $M'M_2$ em duas categorias distintas. Os trímeros do tipo I serão deste modo aqueles que possuem um átomo leve (L = M') e dois mais pesados (P = M) enquanto que os trímeros do tipo II serão aqueles que são constituídos por um átomo pesado e dois leves.

No primeiro grupo é possível, através de argumentos simples sobre a natureza das orbitais moleculares, sugerir as suas energias relativas. A figura 3 mostra-as, com a orbital $2a_1$, que é ligante relativamente ao fragmento PP e antiligante relativamente aos fragmentos PL, posicionada energeticamente abaixo da orbital $1b_2$ (antiligante relativamente ao fragmento PP e não-ligante em relação aos fragmentos PL) para pequenos ângulos de abertura. Este posicionamento relativo inverte-se gradualmente à medida que o ângulo de abertura aumenta. O que parece pois resultar desta análise simples é a previsão de que a geometria nuclear mais estável tenderá a estar associada ao maior valor possível do ângulo de abertura (configuração linear) com o átomo mais leve a ocupar a posição central.

Sabe-se[34,77,79,91,97] no entanto que a introdução da energia de correlação altera as previsões simplistas desta análise, e conduz a uma estrutura angular com o maior ângulo de abertura possível, ou seja $^2B_2$. Estas previsões são de uma

forma geral confirmadas pelos resultados apresentados na tabela 8; notemos que esta estrutura se correlaciona com as estruturas lineares referidas por Mohammad.[94] Na figura 4 pode ver-se claramente um exemplo típico deste comportamento; o diagrama triangular de contornos para o $LiNa_2$ evidencia de facto um ponto de energia mínima com simetria C_{2v}. Uma excepção à citada previsão é fornecida pelo trímero $LiRb_2$, cuja estrutura mais estável não tem simetria C2v mas sim simetria C_s como o revela a figura 5; neste caso as estruturas mais estáveis correspondem a triângulos escalenos com $\alpha_{RbLiRb} \approx 64^\circ$. Na figura 6 verifica-se que o $LiCs_2$ apresenta um comportamento semelhante caso se utilizem os dados de Cavalière *et al*[109] (com $\alpha_{LiCsLi} \approx 61^\circ$). Este comportamento revela a importância determinante das características dos potenciais diatómicos utilizados para os cálculos em sistemas mistos. Refiramos que a profundidade do poço no potencial diatómico do singuleto decresce de forma aproximadamente monótona com as dimensões atómicas, constituindo uma excepção precisamente o caso do LiCs, como se pode verificar na tabela 7; no caso do potencial diatómico do estado tripleto tal regularidade não ocorre.[68]

Para os trímeros do tipo II, considerações semelhantes às invocadas para os do tipo I levam-nos a considerar que a orbital $2a_1$ baixa mais drasticamente relativamente à orbital

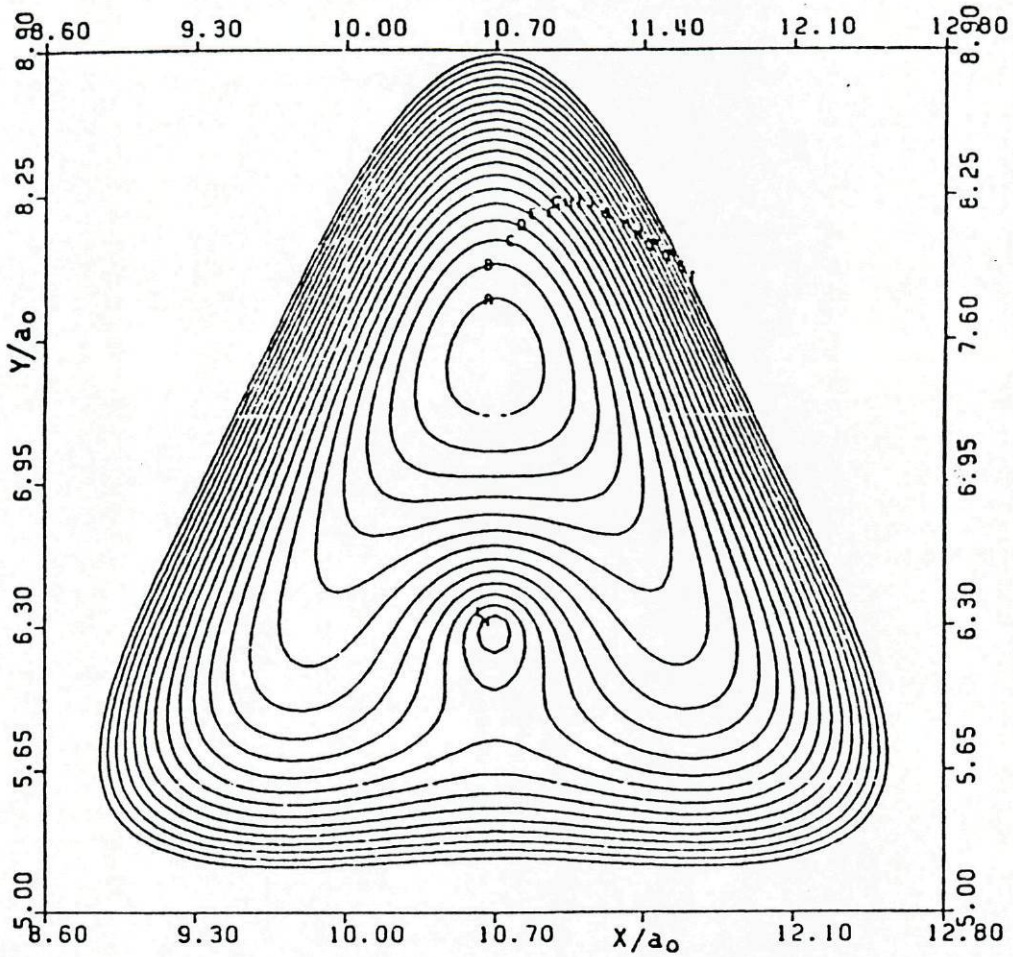


Figura 4 - Gráfico triangular da superfície de energia potencial para o $LiNa_2$ com um perímetro molecular fixo de 18.53 a_0. As coordenadas são definidas por $X=(2R_2+R_3)/\sqrt{3}$ e $Y=R_3$. O contorno A corresponde a -0.052 E_h (relativamente aos três átomos infinitamente separados) e o intervalo entre contornos sucessivos é de $3.7 \cdot 10^{-4}$ E_h.

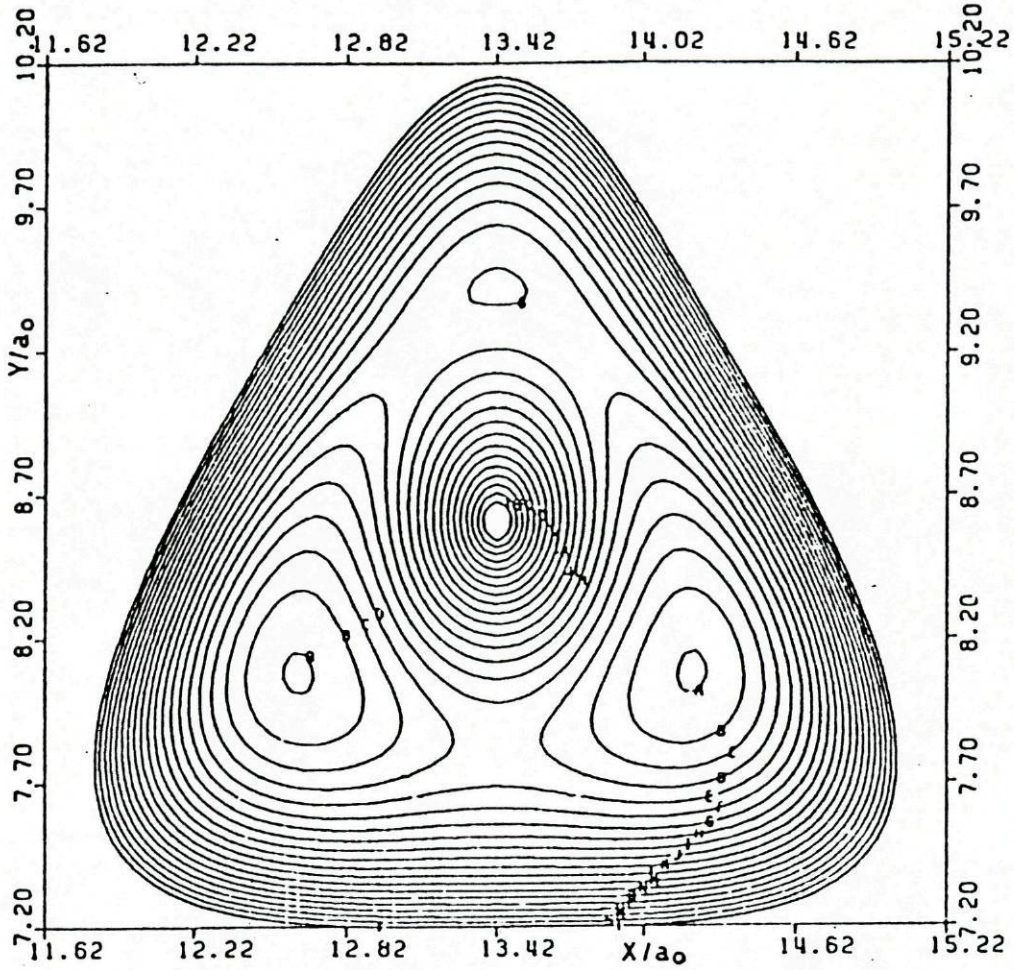


Figura 5 - Gráfico triangular da superfície de energia potencial para o $LiRb_2$ com um perímetro molecular fixo de 23.25 a_0. O contorno A corresponde a -0.031 E_h (relativamente aos três átomos infinitamente separados) e o intervalo entre contornos sucessivos é de $9.1 \cdot 10^{-5}$ E_h. A definição das coordenadas é a mesma da figura 4.

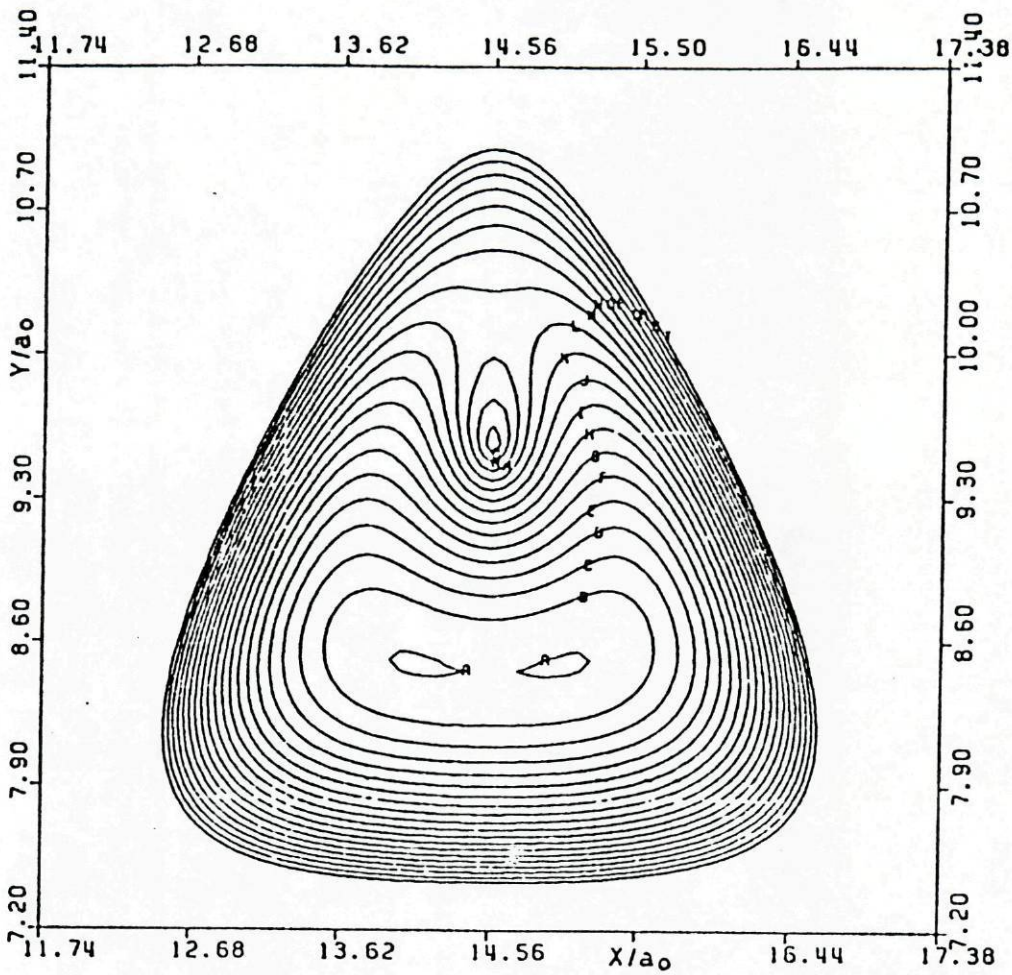


Figura 6 - Gráfico triangular da superfície de energia potencial para o $LiCs_2$ com um perímetro molecular fixo de 25.25 a_0. O contorno A corresponde a -0.026 E_h (relativamente aos três átomos infinitamente separados) e o intervalo entre contornos sucessivos é de $1.8 \cdot 10^{-4}$ E_h. A definição das coordenadas é a mesma da figura 4.

$1b_2$ na zona dos ângulos de abertura pequenos. Isto resulta do facto de a interacção entre os átomos terminais ter um mais marcado carácter ligante quando são ambos leves (vejam-se na tabela 7 as profundidades dos poços dos potenciais diatómicos do estado singuleto). A estrutura mais estável para os trímeros deste tipo corresponde consequentemente ao menor valor possível para o ângulo de abertura e o átomo mais pesado ocupando a posição central, o que corresponde à estrutura $^2A_1$. Também nesta categoria surgem excepções às previsões apontadas; é o caso dos sistemas RbK_2 e $CsRb_2$ para os quais as estruturas de menor energia têm simetria C_s, com ângulos de cerca de 51° e 50°, respectivamente para KRbK e RbCsRb. As considerações feitas para situações semelhantes ocorridas em trímeros do tipo I são aqui igualmente aplicáveis. Na figura 7 mostramos um caso típico em que o comportamento é o previsto, o caso do $NaLi_2$. Nota-se claramente que a estrutura de energia mínima tem simetria C_{2v} e corresponde a uma zona extremamente plana da superfície de energia potencial. As figuras 8 e 9 mostram gráficos semelhantes para os trímeros KNa_2 e $CsNa_2$; note-se que no caso do $CsNa_2$ apenas ocorre um mínimo.

Uma característica das funções tipo LEPS é a facilidade com que permitem apresentar e discutir o problema das intersecções cónicas tipo Jahn-Teller. De facto, se analisar-

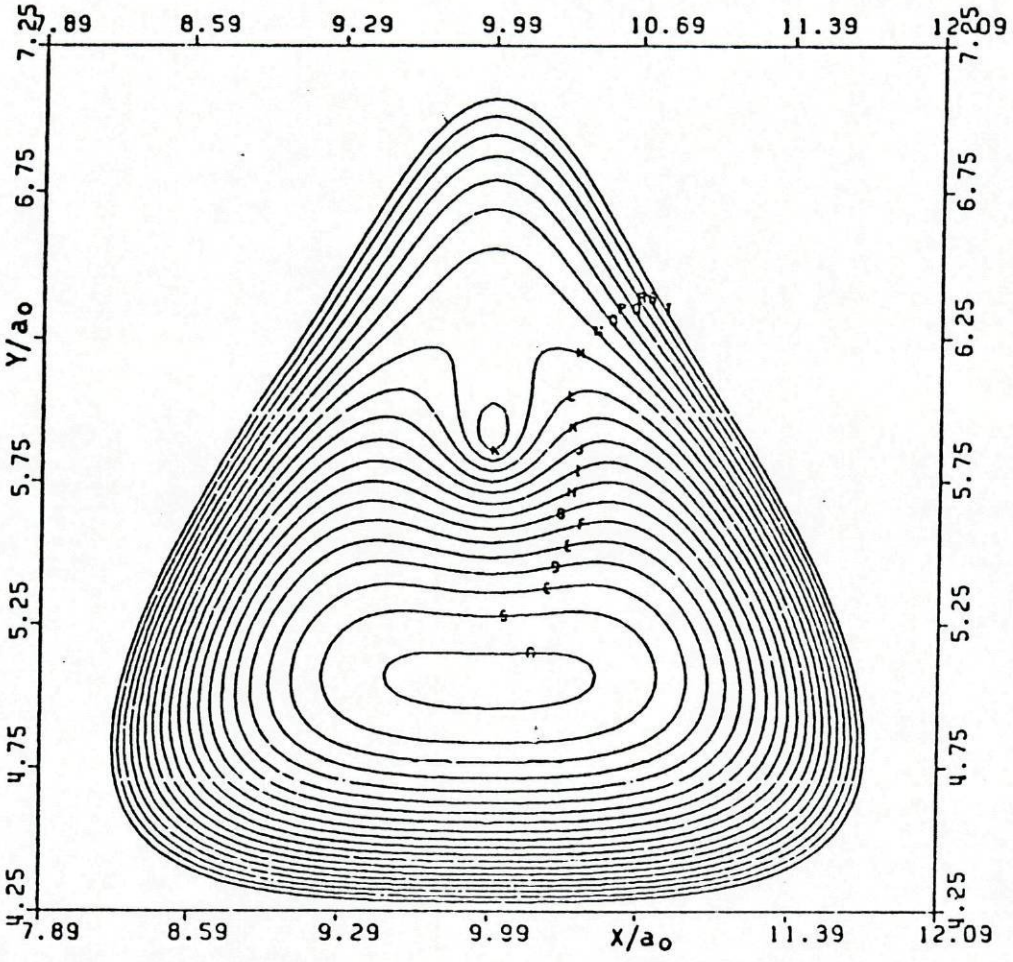


Figura 7 - Gráfico triangular da superfície de energia potencial para o $NaLi_2$ com um perímetro molecular fixo de 17.31 a_0. O contorno A corresponde a -0.059 E_h (relativamente aos três átomos infinitamente separados) e o intervalo entre contornos sucessivos é de $3.7 \cdot 10^{-4}$ E_h. A definição das coordenadas é a mesma da figura 4.

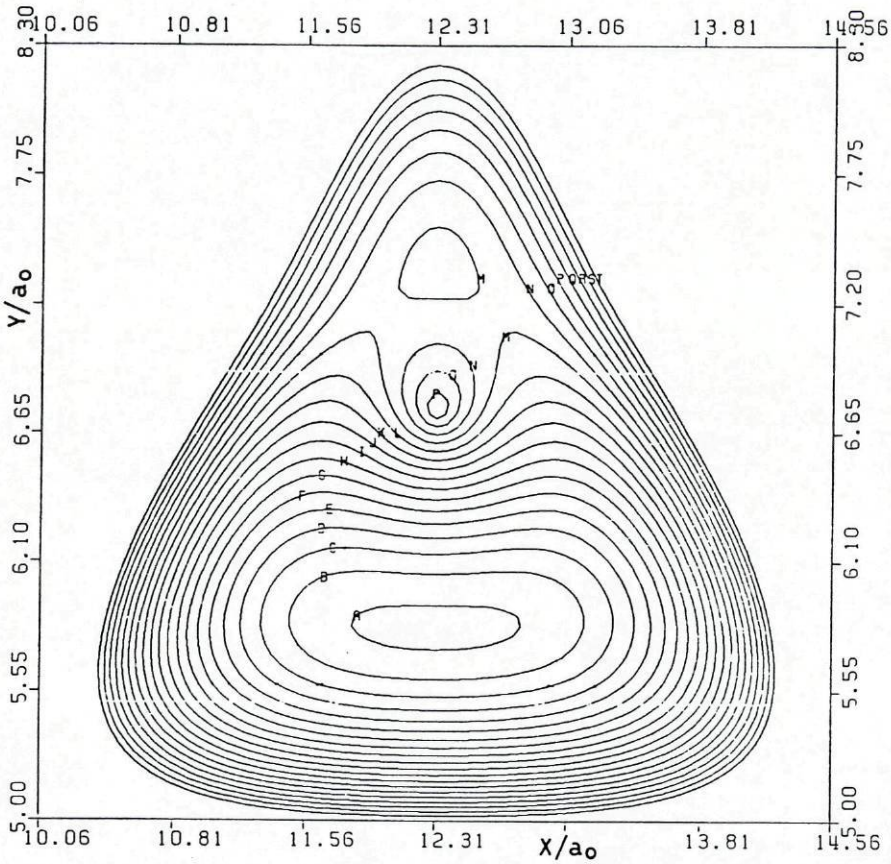


Figura 8 - Gráfico triangular da superfície de energia potencial para o KNa_2 com um perímetro molecular fixo de 21.23 a_0. O contorno A corresponde a -0.041 E_h (relativamente aos três átomos infinitamente separados) e o intervalo entre contornos sucessivos é de $2.6 \cdot 10^{-4}$ E_h. A definição das coordenadas é a mesma da figura 4.

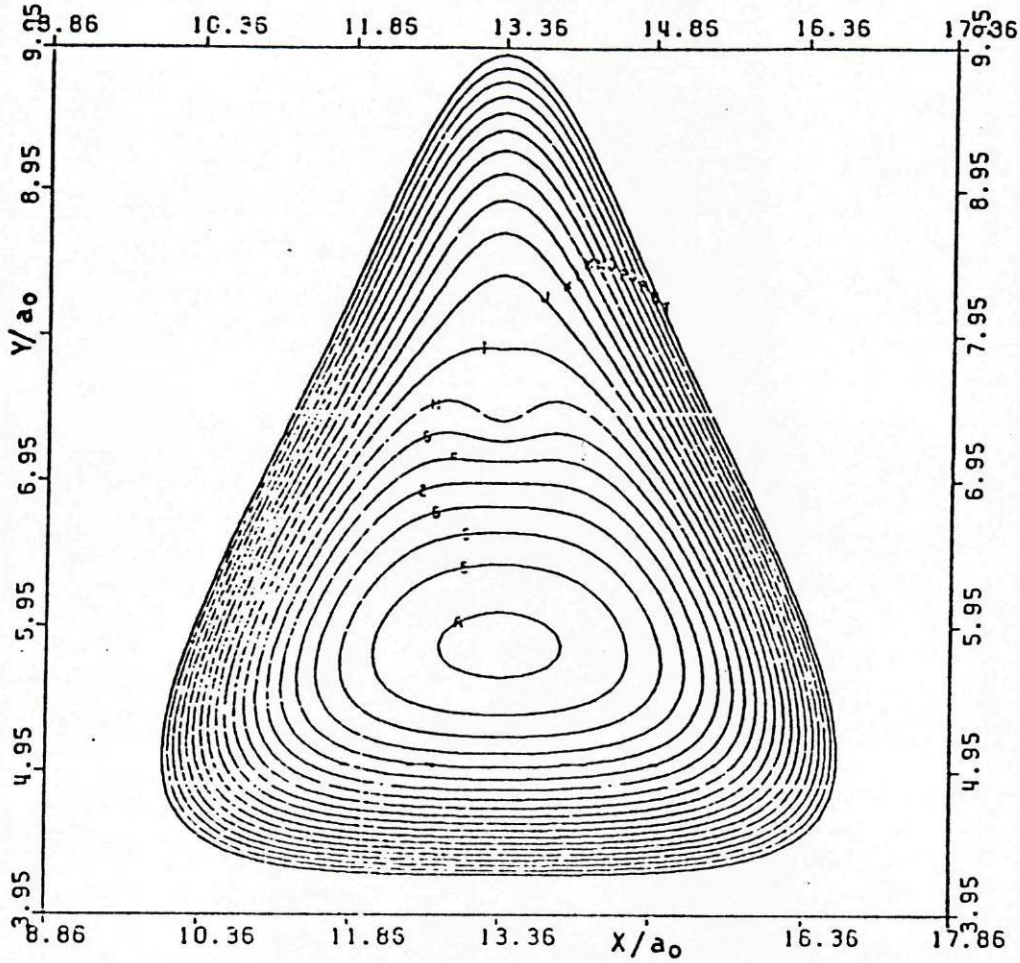


Figura 9 - Gráfico triangular da superfície de energia potencial para o $CsNa_2$ com um perímetro molecular fixo de 23.14 a_0. O contorno A corresponde a -0.036 E_h (relativamente aos três átomos infinitamente separados) e o intervalo entre contornos sucessivos é de $1.3 \cdot 10^{-3}$ E_h. A definição das coordenadas é a mesma da figura 4.

mos os gráficos triangulares das figuras 4-8 verificaremos a ocorrência do pico onde as folhas de Riemann superior e inferior da superfície de energia potencial se intersectam. No caso dos trímeros homonucleares este pico era, como vimos, central, correspondendo a estruturas com simetria D_{3h} (triângulos equiláteros) rodeadas pelos três mínimos equivalentes. Para os trímeros heteronucleares o pico passa a corresponder a estruturas com simetria C_{2v}.

Para os trímeros homonucleares o *locus* da intersecção é uma curva infinita coincidente com o eixo de grau 3 do grupo de simetria pontual D_{3h} enquanto que para os heteronucleares ele pode ter extensão finita ou infinita.[111,112] Se o *locus* da intersecção cónica num sistema desta natureza tiver extensão finita então existirá necessariamente uma gama infinita de perímetros moleculares para os quais a intersecção não ocorre no espaço configuracional fisicamente acessível. Tal facto resulta da própria estrutura analítica da equação de London (32), dado que, é condição necessária e também suficiente para a ocorrência de intersecção que o argumento da raiz quadrada que integra essa equação se anule. Ora, para que isto aconteça em trímeros do tipo a que nos estamos a referir é necessário que $J_1 = J_3$, uma vez que nestes casos, e para geometrias com simetria C_{2v}, está imediatamente garantido que $J_1 = J_2$. De um modo geral é

possível encontrar valores de R_1 e de R_3 que permitam satisfazer completamente as condições anteriores; no entanto, esses valores só corresponderão a pontos fisicamente acessíveis do espaço configuracional se satisfizerem também as regras de triangulação, $R_i \leq R_j + R_K$.

Mostra-se na figura 9 uma situação em que a intersecção cônica de superfícies de energia potencial está ausente para o perímetro de equilíbrio de 23.14 a_o do trímero $CsNa_2$. Obtivemos ainda outros exemplos deste comportamento nos trímeros $LiCs_2$ (com base nos dados da tabela 7), KLi_2 e $RbLi_2$, o que, aliás, está associado à ocorrência de um único mínimo nas correspondentes superfícies de energia potencial.

Se designarmos por "agudas" as estruturas para as quais $\alpha<60^o$ e por "obtusas" aquelas que são dotadas de um ângulo incluído (α) superior a 60° estaremos em condições de obter as seguintes correlacções para as energias de interacção relativas dos diversos pontos críticos da superfície de energia potencial dos trímeros mistos de metais alcalinos:

Tipo I

LPP(linear, 0°) > PLP("aguda") > PLP("obtusa") < PLP(linear, 180°)
(p.s.) (mín. ou p.s.) (mín.) (p.s.)

Tipo II

PLL(linear, 0°)>LPL("aguda")>LPL("obtusa")<LPL(linear,180°)

(p.s.) (mín.) (mín. ou p.s.) (p.s.)

As estruturas mais estáveis com simetria C_s nos três casos mencionados definem dois pontos estacionários numa zona de energia extremamente plana e a sua localização é simétrica em relação à estrutura C_{2v} óptima, que nestes casos é um ponto de sela, mas cuja energia é essencialmente igual à dos pontos mencionados. Se englobarmos estas estruturas nas definições de "aguda" e "obtusa" as correlacções mencionadas atrás não apresentarão qualquer excepção.

No que respeita às constantes de força harmónicas para as estruturas mais estáveis destes trímeros, constata-se, de uma forma geral, um comportamento essencialmente semelhante ao descrito para os trímeros homonucleares. Por exemplo, verificámos que a constante de força de "bending" para um dado M' tem um comportamento em geral decrescente com o aumento do número atómico de M.

Na tabela 9 apresentamos as frequências vibracionais relativas aos mínimos C_{2v} com menor energia dos trímeros

TABELA 9. Frequências fundamentais (em cm^{-1}) e energias do ponto zero vibracional (em kJ/mol) calculadas para as estruturas C_{2v} mais estáveis dos trímeros mistos dos metais alcalinos.

Sistema	ν_1	ν_2	ν_3	E_{zp}
Li + Na_2	291.91	92.89	215.12	3.59
+ K_2	243.51	84.42	159.27	2.91
+ Rb_2	227.52	85.00	79.35	2.34
+ Cs_2	214.16	80.55	166.36	2.76
Na + Li_2	197.81	115.64	8.05	1.92
+ K_2	130.14	48.34	87.77	1.59
+ Rb_2	123.53	47.09	71.84	1.45
+ Cs_2	116.95	46.82	38.66	1.18
K + Li_2	150.23	78.28	42.05	1.62
+ Na_2	104.77	41.93	47.16	1.16
+ Na_2	123.49	69.44	11.92	1.23
+ Rb_2	86.52	37.54	40.88	0.99
+ Cs_2	80.93	36.55	36.96	0.92
Rb + Li_2	101.23	47.17	25.91	1.04
+ Na_2	83.43	45.78	19.32	0.89
+ K_2	59.06	25.91	25.68	0.66
+ Cs_2	54.11	24.73	24.63	0.62
Cs + Li_2	81.22	39.25	18.16	0.83
+ Na_2	66.55	32.57	15.56	0.69
+ K_2	44.92	20.97	12.81	0.47
+ K_2	51.38	31.40	7.37	0.47
+ Rb_2	44.05	20.59	14.58	0.48

heteronucleares dos metais alcalinos. Embora não seja possível fazer qualquer comparação com os resultados de cálculos prévios,[94] é de esperar que os actuais resultados sejam tão exactos como os que obtivemos para os trímeros homonucleares.

Por fim, podemos fazer, tal como para os trímeros homonucleares, conjecturas acerca da possibilidade de distinguir experimentalmente os mínimos C_{2v} "agudos" e "obtusos". Para os trímeros homonucleares os resultados previstos por espectroscopia de E.S.R. diferem bastante nos dois casos. De facto as medições experimentais de densidade de spin [ρ_O=0.47 (para os átomos terminais) e, para o átomo central ρ_3=±0.06)] estão de acordo com os valores calculados a partir da teoria de Hückel no caso da geometria "obtusa" [ρ_O=0.50, ρ_3=0] mas mostram grandes discrepâncias relativamente às previsões daquela teoria para a geometria "aguda" (ρ_O=1/4 e ρ_3=1/2).[84,85,113] Tais discrepâncias, caso ocorram nos trímeros mistos do tipo $M'M_2$, poderão tornar possível observar diferenças nas densidades de spin entre os trímeros do tipo I e do Tipo II; no entanto, em trímeros pertencentes a um mesmo grupo tais diferenças não serão observáveis.

2.4.3 Uma Superfície de Energia Potencial para o Sistema Li_3 Baseada no Formalismo DMBE

Os modelos até aqui apresentados para as superfícies de energia potencial dos trímeros de metais alcalinos baseiam-se no formalismo LEPS. As funções de energia potencial deste tipo, embora proporcionem automaticamente a reprodução correcta de todos os limites assimptóticos de dissociação e das intersecções entre superfícies e sejam dotadas de uma forma funcional extremamente simples, carecem da flexibilidade suficiente para a reprodução fiel de todos os pormenores da superfície de energia potencial molecular.

Para uma mais perfeita reprodução da superfície de energia potencial de sistemas moleculares torna-se imprescindível a utilização de outras formas funcionais que, por diversas razões se mostram mais versáteis.

Assim, decidimos calcular uma nova função de energia potencial para o sistema Li_3, baseada no formalismo DMBE e em resultados de cálculos *ab-initio* já existentes. Refira-se que outras tentativas foram já feitas, para o mesmo sistema, embora com base em formalismos diferentes do agora adoptado.

Surgiram assim nos últimos anos algumas funções de energia potencial que tentam de alguma forma ultrapassar o âmbito e as limitações do formalismo LEPS. Destas referiremos

apenas, e a título de exemplo, as funções de potencial de Gerber e Schumacher[76] e de Thompson *et al.*[107]

Os primeiros autores utilizaram o método de cálculo *ab-initio* CEPA (coupled electron pair approximation) para obter pontos na superfície de energia potencial do estado dupleto fundamental do sistema Li_3. Procederam em seguida ao ajuste dos resultados assim obtidos a uma forma funcional simples, primeiramente utilizada por Murrell, Sorbie e Varandas no seu trabalho sobre o ozono.[114] Apesar de os resultados *ab-initio* serem aparentemente incorrectos,[77] uma vez que foram obtidos por intermédio de cálculos de interacção de configurações que não tratavam uma das mais importantes configurações, o bom ajuste conseguido revela a grande flexibilidade da forma funcional utilizada.

O trabalho de Thompson *et al*, foi, por seu lado, baseado em resultados prévios de cálculos *ab-initio*[74,77,80] para o sistema Li_3 e, além de descrever a superfície de energia potencial do estado dupleto inferior daquele sistema mostra que é também possível, por continuação analítica desta, descrever igualmente a folha de Riemann superior.

Uma das dificuldades com que se deparam trabalhos desta natureza é a tendência geral de os resultados de cálculos *ab-initio* se concentrarem em regiões muito restritas da superfície de energia potencial, pondo em causa uma correcta

cobertura de toda a superfície pela função de ajuste. Deste modo torna-se necessário recorrer aos resultados de diversas fontes para evitar extrapolações incorrectas que poderão originar comportamentos não físicos, como, por exemplo, barreiras espúrias para a dissociação átomo-molécula diatómica e mínimos abaixo do mínimo global a estabelecer.

A superfície de energia potencial por nós sugerida tem por base o formalismo DMBE e resultados de cálculos *ab-initio*. A utilização deste formalismo permite, como veremos, obter uma função de energia potencial que, além de proporcionar uma boa descrição da superfície de energia potencial na região de valência, incorpora também de forma correcta as forças de dispersão anisotrópicas em todos os limites de dissociação. Tem ainda a vantagem de permitir reproduzir as duas folhas de Riemann da superfície de energia potencial do estado dupleto do sistema Li_3.

2.4.3.1 Forma Funcional da Superfície de Energia Potencial

A superfície de energia potencial DMBE do Li_3 é representada como uma função LEPS modificada com a seguinte forma:[115,116]

$$V^{\pm} = X(2) + X(3) \pm \left[\!\left[\tfrac{1}{2}\left[Y(2) + Y(3) \right] \right]\!\right]^{\frac{1}{2}} + V^{(3)}_{corr} \qquad (46)$$

onde, para maior clareza foi suprimida a dependência funcional dos diversos termos nas coordenadas (R_1,R_2,R_3); continuaremos, até ao final desta secção a manter essa supressão.

Na expressão anterior os termos a dois corpos são definidos por:

$$X(2) = Q_1 + Q_2 + Q_3 \qquad (47)$$

$$Y(2) = (J_1 - J_2)^2 + (J_2 - J_3)^2 + (J_3 - J_1)^2 \qquad (48)$$

sendo Q_i e J_i (i=1,2,3) os integrais de Coulomb e de permuta electrónica, respectivamente, definidos em (20,21), que, no formalismo adoptado serão calculados da forma semi-empírica descrita pela expressão (36).

Os potenciais diatômicos utilizados têm, no contexto da expansão dupla multicorpos, a seguinte forma:

$$V^{(2)} = V^{(2)}_{EHF} + V^{(2)}_{corr} \qquad (49)$$

sendo a componente de correlação, que é comum aos potenciais do estado singuleto e do estado tripleto, definida por:

$$V^{(2)}_{corr} = \sum_{n=3}^{5} C_{2n} x_{2n}(R) R^{-2n} \qquad (50)$$

com:

$$x_{2n}(R) = [\ 1 - exp(-A_{2n}x - B_{2n}x^2\ )]^{2n} \qquad (51)$$

e

$$x = R/(\lambda + \gamma R_0) \qquad (52)$$

onde R_0 é o parâmetro de Le Roy (38).

De notar que as funções de amortecimento (51) têm a mesma forma funcional que as utilizadas em trabalhos anteriores,[68,117] apenas ocorrendo diferenças nos critérios utilizados para a respectiva calibração: enquanto que naqueles estudos se pretenderam reproduzir quer os efeitos da

sobreposição electrônica quer os efeitos de spin electrônico, agora apenas os efeitos da sobreposição electrônica foram tidos em conta na calibração. Assim, neste caso as funções de amortecimento são iguais para ambos os estados electrônicos da molécula diatômica, tendo os parâmetros que integram a definição da coordenada reduzida (52) os valores: $\lambda=5.5a_0$ e $\gamma=1.25$.

A componente "extended Hartree Fock" (EHF) apresenta igualmente a mesma forma funcional para os estados singuleto e tripleto:

$$V^{(2)}_{EHF}(R) = - DR^{-1}(1+\sum_{i=1}^{3} a_i r^i)\exp(-br) \qquad (53)$$

sendo r em cada caso a distância internuclear reduzida:

$$r = R - R_m \qquad (54)$$

e R_m as distâncias internucleares a que ocorre o mínimo nas curvas de energia potencial dos estados considerados. A única diferença que ocorre nas componentes EHF relativas aos dois estados electrônicos diz respeito aos valores numéricos dos parâmetros que integram as correspondentes formas funcionais (ver Tabela 13).

A energia de interacção a três corpos divide-se também em componentes do tipo EHF (que serão obtidas por ajuste directo a resultados de cálculos *ab-initio*) e em componentes de correlação dinâmica cuja finalidade é a descrição correcta da dependência dos coeficientes de dispersão anisotrópicos para a interacção entre um átomo de Li e uma molécula de Li_2, quer na distância internuclear desta, quer na orientação relativa do átomo e da molécula.

Os termos do tipo EHF foram concebidos por forma a corrigirem a média (termo X(3)) e a diferença (termo Y(3)) das duas folhas de Riemann da superfície de energia potencial do trímero, relativamente aos valores fornecidos pela equação de London. Tal correcção é conseguida através da introdução de factores multiplicativos a três corpos com decaimento exponencial nas distâncias internucleares:

$$Y^{(3)}(R_1,R_2,R_3)=Y^{(2)}(R_1,R_2,R_3)\{1+K\,exp[-\gamma_1(Q_1)^2]\} \qquad (55)$$

$$X^{(3)}(R_1,R_2,R_3)=\left[\sum_{i+2j+3K\leq 4}^{4}\sum^{2}\sum^{1} C_{ijK}(S_1)^i(S_2)^j(S_3)^K\right]$$

$$\times\left[1-tanh(\gamma_2 S_1)\right] \qquad (56)$$

sendo

$$S_1 = Q_1 \; ; \; S_2 = (Q_2)^2 + (Q_3)^2 \; ; \; S_3 = (Q_3)^3 - 3(Q_2)^2(Q_3)$$

As coordenadas (Q_1,Q_2,Q_3) são as usuais coordenadas de simetria do grupo pontual D3h:

$$Q_1 = (1/3)^{1/2}(R_{1,o}+R_{2,o}+R_{3,o})$$

$$Q_2 = (1/2)^{1/2}(R_{2,o}-R_{3,o}) \qquad (57)$$

$$Q_3 = (1/6)^{1/2}(2R_{1,o}-R_{2,o}-R_{3,o})$$

sendo

$$R_{i,o} = R_i - R_{ref} \qquad (i=1,2,3)$$

e R_{ref} é o comprimento de ligação correspondente à geometria de energia mínima do sistema Li_3 em configurações com simetria D_{3h}.

No contexto do formalismo DMBE o termo geral de correlação dinâmica tem a forma:

$$V^{(3)}_{corr} = -\sum_{i=1}^{3} \sum_{n=3}^{5} C_{2n}(Li_2)\{1-(1/2)[g^{(j)}_{2n}h^{(K)}_{2n}+g^{(K)}_{2n}h^{(j)}_{2n}]\}/R_i^{2n} \qquad (58)$$

em que:

$$h_n(i) = \tanh[\eta_1(n) R_i]\,\ell \qquad \ell = \eta_2(n) \tag{59}$$

$$g_n(i) = [C_n(LiLi2)/C_n(Li2)]\,[1 + x'(R)\,\Gamma_2(R_i)\,P_2^i(R)] - h_n(i) \tag{60}$$

e

$$x'(R) = 1 - \exp[-\gamma_3(\sum_{i=1}^{3} R_i) - R_\Sigma^0]^2 \qquad \sum_{i=1}^{3} R_i \geq R_\Sigma^0$$

$$x'(R) = 0 \qquad \sum_{i=1}^{3} R_i < R_\Sigma^0 \tag{61}$$

O coeficiente de dispersão para a interacção entre o átomo e a molécula diatómica é calculado como:

$$C_n(LiLi2) = \frac{C_n(LiLi)}{C_6(LiLi)}\,[\,2C_6(LiLi) + D_{max}\,(1+a'r)\exp(-\sum_{i=1}^{3} b_i' s^i)\,] \tag{62}$$

$$s = R - R_{max} \tag{63}$$

$$\Gamma_2 = D'_{max}\,(1+a''s)\exp[-\sum_{i=1}^{3} b_i' (s')^i\,] \tag{64}$$

$$s' = R - R'_{max} \tag{65}$$

$$P_2^i(R) = (1/2)[3\cos^2(\theta_i) - 1] \quad (66)$$

$$\cos(\theta_i) \simeq \frac{R_j - R_K}{R_i} \quad (67)$$

e R é um vector que designa colectivamente as coordenadas (R_1, R_2, R_3).

A expressão (59) evita, por meio da tangente hiperbólica, a ocorrência de dois termos distintos quando dois átomos formam o átomo unido, enquanto que a expressão (60) introduz a dependência do coeficiente de dispersão $C_n(LiLi_2)$ na coordenada interatómica R [ver (62)] e ainda em θ_i, devendo conduzir à anisotropia correcta. No entanto, e devido ao facto de se estar a utilizar um modelo "site-site", a anisotropia é sobreestimada se for introduzida na sua totalidade em (60) e sem recurso à função de amortecimento definida em (61).

2.4.3.2 Parametrização

O processo de parametrização da função de energia potencial descrita na secção anterior envolve a utilização de informação quer teórica quer experimental proveniente de diversas fontes, constituindo um trabalho bastante laborioso.

A curva diatômica de energia potencial do estado singuleto fundamental da molécula Li_2 foi parametrizada recorrendo ao ajuste da forma funcional para ela adoptada a pontos obtidos[118] por intermédio da técnica RKR a partir de dados espectroscópicos.

No caso da curva diatômica de energia potencial do estado tripleto fundamental do mesmo sistema optou-se por um ajuste aos resultados *ab-initio* "plus damped dispersion" obtidos por Rozenkrantz *et al.*[119] os quais incluem os resultados dos cálculos SCF de Olson e Konowalow.[120]

A energia de correlação dinâmica a três corpos é estimada de forma semi-empírica a partir dos coeficientes de dispersão relativos aos diversos limites assimptóticos de átomo unido e átomos separados, permitindo obter boas estimativas para os coeficientes de dispersão anisotrópicos de interacção átomo-molécula diatômica, incluindo a sua dependência na coordenada intramolecular da molécula diatômica.

Os parâmetros que integram as equações (62) e (64) resultam dos seguintes passos:

- estimar a dependência em R do coeficiente de dispersão $C_6(LiLi_2)$ para as orientações perpendicular e paralela a partir das respectivas polarizabilidades estáticas do átomo e

da molécula diatómica,[121] recorrendo à regra de Slater-Kirkwood, devidamente calibrada por forma a reproduzir o coeficiente de dispersão $C_6(Li_2)$;

- estimar $\Gamma_2(R)$, também para C_6, a partir dos coeficientes acima determinados;

- determinar os valores D_{max}, D'_{max}, R_{max} e R'_{max} por meio de um ajuste quadrático aos três pontos de maior valor $C_6(LiLi_2)$ e $\Gamma_2(R)$. Para este efeito admitiu-se que esta última função é comum a todos os termos com n=6,8,10;

- presumir um comportamento semelhante para $C_8(LiLi_2)$ e $C_{10}(LiLi_2)$, mas de maneira a reproduzir o comportamento assimptótico correcto quando R tende para infinito.

Quanto aos termos do tipo EHF a três corpos, que se destinam a corrigir a média e a diferença das duas folhas de Riemann da superfície de energia potencial, são calibrados com base em resultados de cálculos *ab-initio* de Gerber[77], Yardley e Balint-Kurti[72] e Bagus *et al*[74].

As tabelas 10 e 11 apresentam todos os dados *ab-initio* utilizados, relativos às folhas de Riemann inferior e superior da superfície de energia potencial do Li_3.

TABELA 10. Comparação das energias resultantes do ajuste com as energias *ab-initio* correspondentes, para a folha de Riemann inferior do estado dupleto fundamental do sistema Li_3; utilizam-se unidades atômicas e as energias estão multiplicadas pelo factor 10^5.

R_1	R_2	R_3	*ab-initio*[a)]	ajuste[b)]
6.89	4.96	4.96	-6549	-6556
6.63	5.04	5.04	-6712	-6745
6.37	5.13	5.13	-6829	-6867
6.11	5.23	5.23	-6881	-6911
5.85	5.34	5.34	-6853	-6870
5.16	5.69	5.69	-6886	-6856
4.90	5.83	5.84	-6838	-6824
4.64	5.99	5.99	-6620	-6588
5.63	4.75	4.75	-6458	-6476
5.89	5.01	5.01	-6796	-6822
6.32	5.44	5.44	-6820	-6861
6.58	5.70	5.70	-6604	-6640
6.84	5.96	5.96	-6272	-6281
7.10	6.21	6.21	-5860	-5847

TABELA 10. (cont.)

R_1	R_2	R_3	*ab-initio*[a]	ajuste[b]
7.36	6.47	6.47	-5308	-5357
5.52	5.21	5.81	-6870	-6863
5.52	5.81	5.21	-6870	-6863
5.54	4.99	6.04	-6854	-6868
5.54	6.04	4.99	-6854	-6868
5.58	4.78	6.27	-6713	-6732
5.58	6.27	4.78	-6713	-6732
5.62	4.57	6.51	-6435	-6425
5.62	6.51	4.57	-6435	-6425
5.37	4.49	4.49	-5791	-5714
7.41	4.85	4.85	-6149	-6094
7.15	4.90	4.90	-6355	-6336
5.59	5.47	5.47	-6723	-6728
5.42	5.55	5.55	-6775	-6733
5.51	5.43	5.58	-6767	-6734
5.51	5.58	5.43	-6767	-6734
5.40	5.40	10.80	-6180[74]	-6318
5.52	5.52	11.04	-6173[74]	-6225
5.57	5.57	11.14	-6174[74]	-6174
5.60	5.60	11.20	-6163[74]	-6136

TABELA 10. (cont.)

R_1	R_2	R_3	*ab-initio*[a]	ajuste[b]
5.62	5.62	11.24	-6150[74]	-6117
5.80	5.80	11.60	-6073[74]	-5879
5.56	5.57	11.13	-6178[74]	-6179
3.00	3.00	6.00	12692[72]	12688
4.00	3.00	7.00	7199[72]	7203

a) Na ausência de outras especificações os resultados de nível *ab-initio* foram retirados da referência [77].

b) O desvio quadrático médio do ajuste foi de 1 kJ/mol.

TABELA 11. Comparação das energias resultantes do ajuste com as energias *ab-initio* correspondentes, para a folha de Riemann superior do estado dupleto fundamental do sistema Li_3; utilizam-se unidades atômicas e as energias estão multiplicadas pelo factor 10^5.

R_1	R_2	R_3	*ab-initio*[a]	ajuste[b]
6.89	4.96	4.96	-4339	-4406
6.63	5.04	5.04	-4992	-4948
6.37	5.13	5.13	-5477	-5450
6.11	5.23	5.23	-5940	-5898
5.85	5.34	5.34	-6300	-6282
5.16	5.69	5.69	-6242	-6257
4.90	5.83	5.84	-5755	-5787
4.64	5.99	5.99	-5102	-5130
5.63	4.75	4.75	-5485	-5534
5.89	5.01	5.01	-5832	-5832
6.32	5.54	5.54	-5878	-5840
6.58	5.70	5.70	-5667	-5626
6.84	5.96	5.96	-5337	-5288
7.10	6.21	6.21	-4928	-4877

TABELA 11. (cont.)

R_1	R_2	R_3	*ab-initio*[a]	ajuste[b]
7.36	6.47	6.47	-4351	-4431
5.52	5.21	5.81	-6269	-6269
5.52	5.81	5.21	-6269	-6269
5.54	4.99	6.04	-5827	-5841
5.54	6.04	4.99	-5827	-5841
5.58	4.78	6.27	-5280	-5298
5.58	6.27	4.78	-5280	-5298
5.62	4.57	6.51	-4615	-4601
5.62	6.51	4.57	-4615	-4601
5.37	4.49	4.49	-4818	-4845

a) Todos os resultados de nível *ab-initio* foram retirados da referência [77].

b) O desvio quadrático médio do ajuste foi de 0.8 KJ/mol.

TABELA 12. Coeficientes de dispersão e coeficientes da função de amortecimento para a interacção entre dois átomos de Li (entre parêntesis indicam-se as potências de 10).

		n=6	n=8	n=10
C_n		1390.	84000.	7.21(6)
A_n		0.46547873(1)	0.38038890(1)	0.32525512(1)
B_n		0.96802180(1)	0.79933059(1)	0.66003615(1)
R_o	16.909			

TABELA 13. Parâmetros que definem a energia EHF para os estados singuleto e tripleto do Li_2 (entre parêntesis indicam-se as potências de 10).

	Singuleto	Tripleto
D	-0.11859747	0.20229717(-2)
a_1	1.3482156	0.30549995
a_2	0.43819934	0.38403689(-1)
a_3	0.4427247(-1)	0.20229717(-2)
b	0.83148285	0.90023417
R_m	5.0502951	7.5

TABELA 14. Valores numéricos dos coeficientes C_{ijk} da expansão (56) (entre parêntesis indicam-se as potências de 10).

i	j	k	C_{ijk}
0	0	0	-3.4303138(-2)
0	1	0	1.5753920(-3)
0	0	1	5.8507034(-5)
0	2	0	3.1483119(-4)
1	0	0	-2.8270049(-3)
1	1	0	8.6308472(-4)
1	0	1	-7.2579173(-4)
2	0	0	-3.6105863(-3)
2	1	0	-7.7933039(4)
3	0	0	-3.2528472(-4)
4	0	0	6.7588594(-4)

TABELA 15. Valores numéricos de alguns dos parâmetros que integram as expressões da energia de interacção a três corpos.

K	γ_1	γ_2	R_{ref}
-0.1625152	0.10	0.55	5.36

TABELA 16. Valores numéricos dos parâmetros que definem as expressões (58) e (59).

	n=6	n=8	n=10
$\eta_1^{(n)}$	1.0	1.0	1.0
$\eta_2^{(n)}$	6.0	6.0	6.0

TABELA 17. Valores numéricos das constantes b' e b''.
(Indicadas entre parêntesis as potências de 10).

	i=6	i=8	i=10
b_i^1	5.380223(-1)	9.9572072(-2)	5.59929296(-3)
$b_i^{1\prime}$	1.646222(-1)	3.5103159(-2)	1.97572697(-3)

TABELA 18. Valores numéricos de outras constantes que figuram na definição da forma funcional do termo de correlação a três corpos.
(As potências de 10 estão indicadas entre parêntesis).

Constante	Valor Numérico
D_{max}	284.613544
R_{max}	903.458621(-2)
D'_{max}	519.693544(-3)
R'_{max}	75.489134(-1)
a'	5.380223(-1)
a''	1.646222(-1)
γ_3	9.5(-4)
R^{o}_{Σ}	30.0

O ajuste da superfície de energia potencial DMBE a este conjunto de dados foi efectuado segundo o critério dos mínimos quadrados da forma que a seguir se descreve.

Em primeiro lugar retirámos à energia total de interacção as energias de interacção a dois corpos calculadas a nível *ab-initio*; a energia de interacção a três corpos assim obtida foi seguidamente ajustada à componente a três corpos da forma funcional DMBE. Finalmente, a superfície de energia potencial DMBE completa foi obtida adicionando ao termo a três corpos as melhores representações funcionais actualmente disponíveis para as curvas diatómicas de energia potencial. A superfície de energia potencial assim obtida é portanto uma superfície de energia potencial corrigida de forma semi-empírica e não um ajuste genuíno a resultados *ab-initio*.

2.4.3.3 Resultados

Obtivémos, através do formalismo DMBE, uma superfície de energia potencial para o sistema Li_3 que, além de descrever com rigor a região das interacções de valência (ver tabela 18 para alguns pormenores), incorpora também as forças de dispersão anisotrópicas em todos os limites assimptóticos.

Esta nova superfície de energia potencial apresenta também a particularidade de descrever simultaneamente as duas folhas de Riemann do estado dupleto fundamental do sistema considerado, como o demonstram os resultados dos ajustes que apresentamos nas tabelas 10 e 11 (note-se o desvio quadrático médio de 1 KJ/mol e 0.8 KJ/mol para as folhas inferior e superior, respectivamente).

Mostramos nas figuras 10 a 13 diagramas que permitem elucidar as principais características topográficas desta função de energia potencial. Assim, a figura 10 representa um diagrama triangular relaxado[122] no qual são bem patentes quer os três mínimos C_{2v} equivalentes, quer a intersecção cónica que ocorre para estruturas com simetria D_{3h}.

A figura 11 mostra um diagrama de contornos relativo à situação em que um átomo de Li se move em torno de uma molécula de Li_2 cujo comprimento de ligação foi parcialmente optimizado entre $4.0a_0$ e $7.0a_0$. Nele se podem ver também os pontos críticos já mencionados.

A figura 12 é um típico diagrama de contornos que representa a variação da energia potencial em função de duas das distâncias interatómicas mantendo fixo (neste caso no seu valor de equilíbrio) o ângulo incluído. Além do mínimo este diagrama mostra de forma bem clara os canais assimptóticos de dissociação átomo-molécula diatómica.

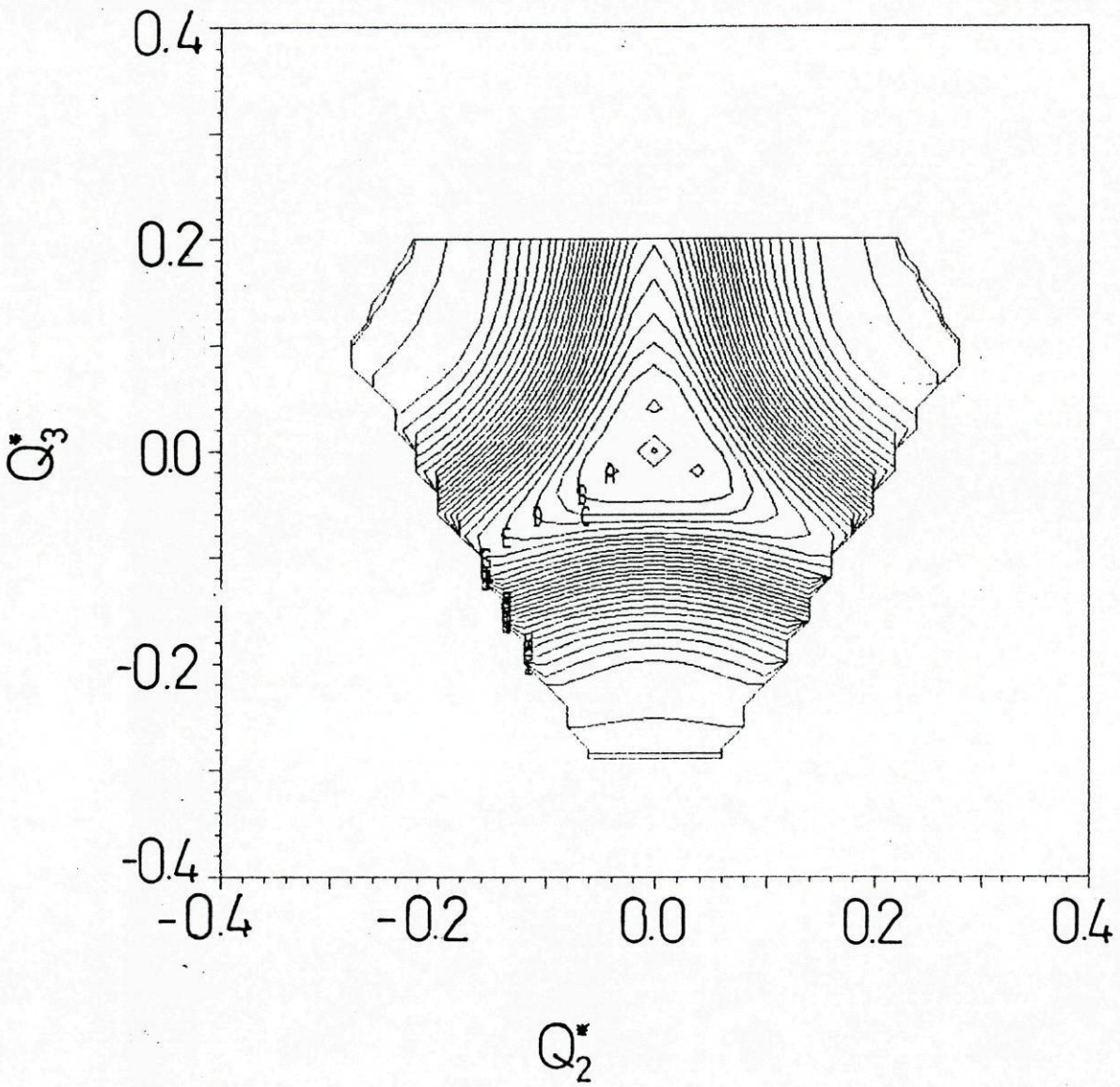


Figura 10 - Diagrama triangular relaxado da superfície de energia potencial do Li_3. As coordenadas são definidas por $Q_2^*X=(2s_1-s_2-s_3)/\sqrt{6}$, $s_i=R_i/\Sigma R_j$ (i,j = 1-3). O contorno A corresponde a -69 mE_h e o intervalo entre contornos sucessivos é de 1 mE_h.

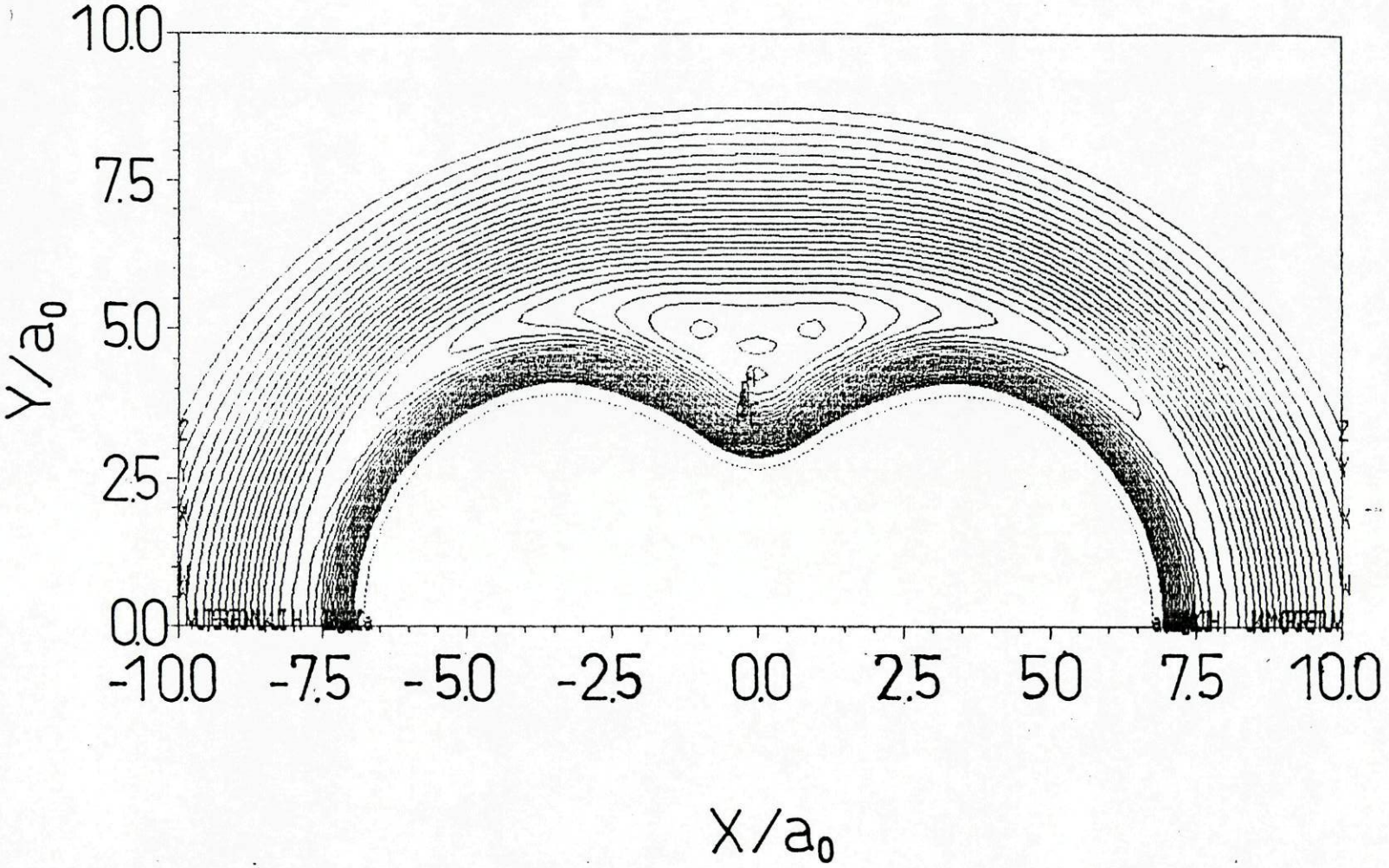


Figura 11 - Superfície de energia potencial do Li_3 com um átomo a mover-se em torno da molécula diatômica com comprimento de ligação parcialmente optimizado ($4.0<R<7.0a_0$). O contorno A corresponde a -69 mE_h e o intervalo entre contornos sucessivos é de 0.8 mE_h.

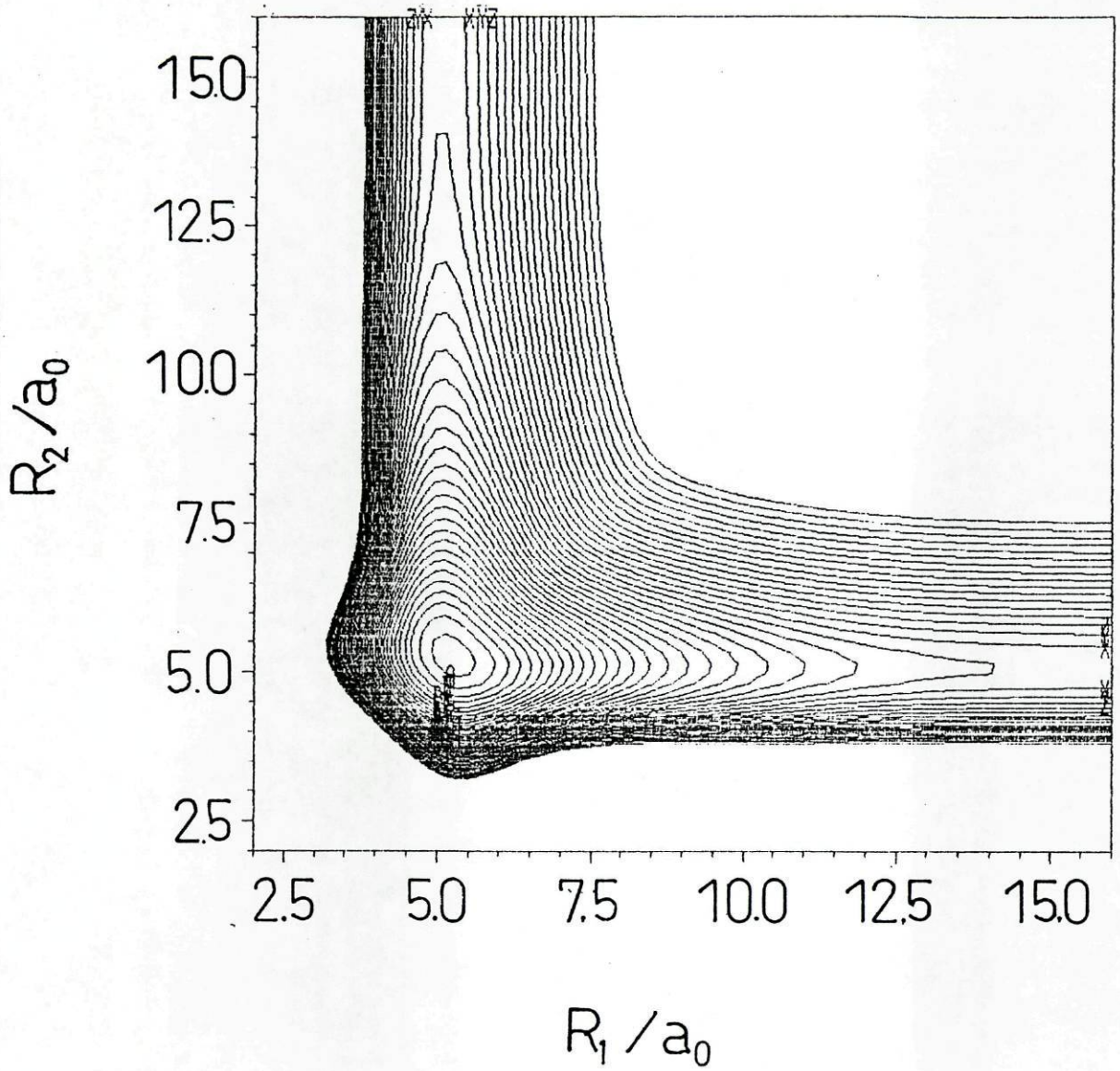


Figura 12 - Diagrama de contornos da superfície de energia potencial do Li_3 para a elongação segundo R_1 e R_2. O contorno A corresponde a -68.5 mE_h e o intervalo entre contornos sucessivos é de 1 mE_h.

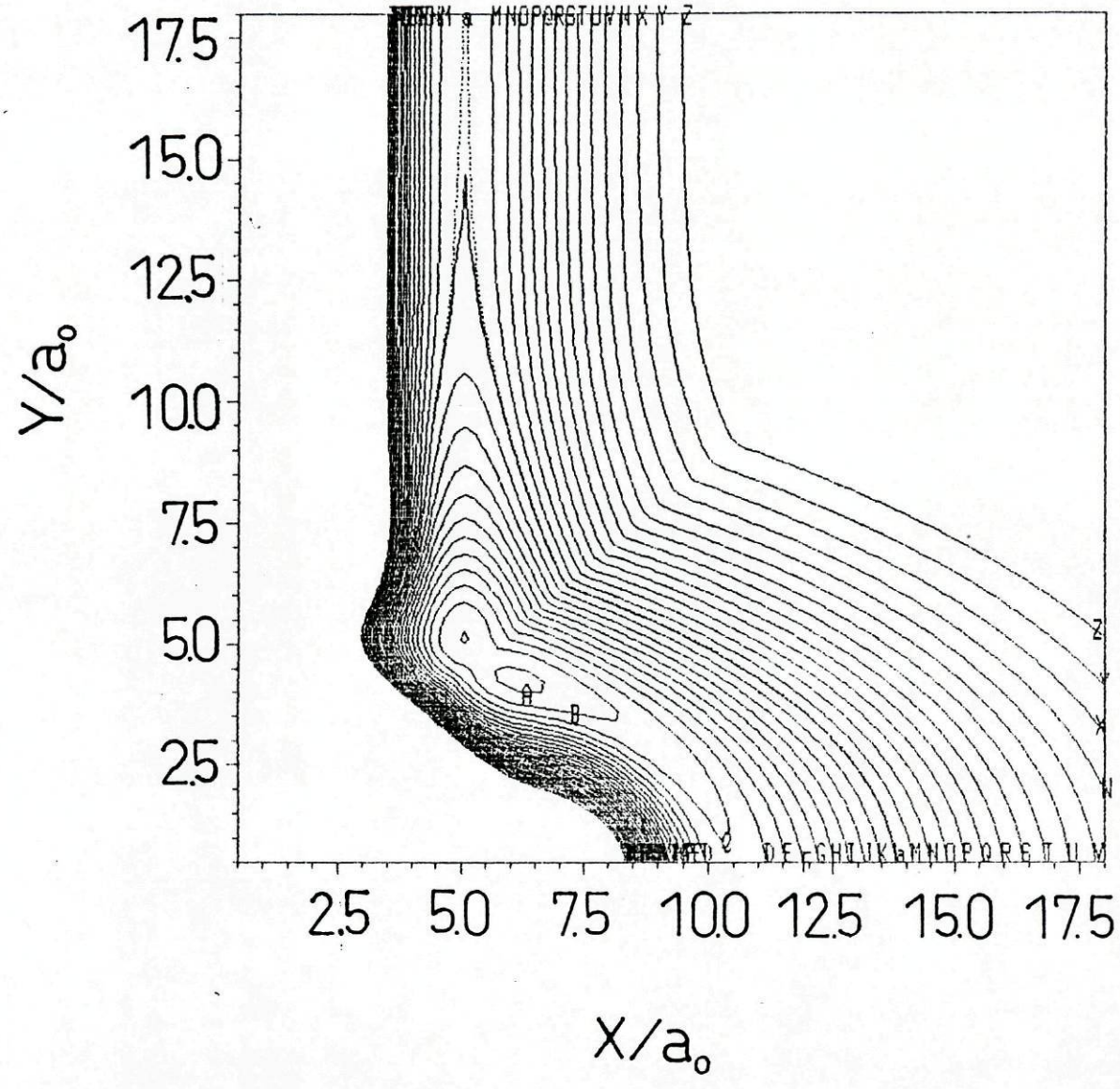


Figura 13 - Superfície de energia potencial para a inserção (simetria C_{2v}) de Li em Li_2. O contorno A corresponde a -68.5 mE_h e o intervalo entre contornos sucessivos é de 2.4 mE_h.

TABELA 19. Principais características topográficas e propriedades espectroscópicas da superfície de energia potencial do sistema Li_3 obtida com o formalismo DMBE, comparadas com os resultados de cálculos anteriores. Utilizam-se unidades atômicas para os comprimentos de ligação, KJ/mol para as energias de ligação (relativas à assíntota átomo-dímero) e cm^{-1} para as frequências fundamentais de vibração.

	R	α	ΔE	ν_1	ν_2	ν_3
$^2\Sigma_u^+$	5.1	180	24.6	364	75*i*	206 [107]
	5.3	180	34.7	307	18	205 [83]
	5.2	180	57.8	370	40*i*	225 [97]
	5.3	180	57.0	381	28*i*	300
$^2A_1$	5.7	52.5	44.9	100*i*	252	367 [107]
	5.7	52.0	69.2	162*i*	236	365 [97]
	5.7	92.6	70.3	164*i*	261	371
$^2B_2$	5.3	70.1	45.4	130	190	349 [107]
	5.2	74.0	70.7	140	219	345 [97]
	5.3	71.6	71.5	76	215	366
$^2E'$	5.4	60	40.2	-	-	- [107]
	5.4	60	64.8	-	-	- [97]
	5.4	60	65.3	-	-	-

A inserção de um átomo de Li numa molécula de Li_2 de acordo com um processo em que se respeita a simetria C_{2v} está representada, sob a forma de contornos de equipotencial, na figura 13. Nesta figura, além de outras características topográficas da função de energia potencial, ressalta a linha de intersecção cónica.

Finalmente, na tabela 19 descrevemos de forma resumida as principais características dos pontos estacionários desta superfície de energia potencial bem como as correspondentes propriedades espectroscópicas. Para efeitos de comparação incluimos também os resultados obtidos anteriormente para o mesmo sistema por Thompson *et al*,[107] Whitehead[83] e por Varandas e Morais.[97]

A utilização desta superfície de energia potencial em estudos de dinâmica molecular iniciou-se já, através de cálculos de trajectórias clássicas que se encontram em progresso.

3. Métodos de Trajectórias Clássicas

3.1 Introdução

Só recentemente começou a ser possível compreender, desde os primeiros princípios, uma pequena área do amplo domínio das colisões moleculares: a área das colisões átomo-molécula diatómica. Embora o campo mais vasto das colisões entre moléculas poliatómicas tenha muita importância e desperte um grande interesse por parte dos investigadores, mostra-se ainda demasiado complexo do ponto de vista das abordagens teóricas. No entanto, no caso de colisões envolvendo átomos e moléculas simples a teoria essencial está já bem desenvolvida e existem métodos computacionais suficientemente avançados para permitirem comparações favoráveis entre os resultados dos cálculos e as observações experimentais.

No método de trajectórias clássicas utiliza-se a descrição que a Mecânica Clássica faz da colisão molecular para obter informações quantitativas acerca de parâmetros moleculares, ou de grandezas características da reacção em causa, que tenham real interesse do ponto de vista químico. A essência do modelo é a hipótese de que a Mecânica Clássica

descreve adequadamente as colisões reactivas, isto é, que, dada a energia potencial de interacção entre as partículas (calculada quer por métodos *ab-initio* quer por outros de natureza empírica ou semi-empírica) o comportamento dinâmico das mesmas fica completamente determinado se se resolverem as correspondentes equações clássicas de movimento.

A dedução de critérios formais que justifiquem a validade da utilização da Mecânica Clássica no tratamento de colisões moleculares constitui um problema bastante complexo que aqui não abordaremos (ver por exemplo [123,124]).

Limitar-nos-emos a justificar a utilização da Mecânica Clássica através de critérios de validade aproximados análogos aos que sustentam a validade da óptica geométrica.

De facto, a hipótese de que a luz é constituída por partículas que se movem em linha recta é válida desde que as propriedades ópticas do meio não se alterem significativamente em regiões com a extensão de muitos comprimentos de onda. Analogamente, a Mecânica Clássica é válida se a energia potencial não variar apreciavelmente em regiões com a extensão de muitos comprimentos de onda de de Broglie.

Consideremos, para simplificar a exposição, o movimento unidimensional de uma partícula com massa m e energia E, sujeita à energia potencial V, e seja a um comprimento característico no qual o potencial se possa considerar

aproximadamente constante (vários Ångstrom no caso de potenciais moleculares, à excepção da região do estado de transição). O comprimento de onda de de Broglie para esta partícula será então:

$$\lambda = h/p = \frac{h}{[2m(E-V)]^{1/2}}$$

e a condição para a validade da descrição clássica:

$$\lambda << a$$

será satisfeita de forma tanto mais eficaz quanto maiores forem a massa da partícula e a sua energia.

A experiência até agora acumulada mostra que a Mecânica Clássica conduz a resultados qualitativamente (e em parte também quantitativamente) correctos mesmo no caso de núcleos leves como H, D e He (ver por exemplo a referência [125] para um estudo comparativo recente de resultados de trajectórias quási-clássicas com resultados quânticos rigorosos para a reacção D + H_2).

Nos casos concretos que nos propomos estudar, propriedades como a topografia do potencial de interacção, a massa das partículas envolvidas e o facto de as colisões com interesse terem natureza reactiva parecem sugerir que os

efeitos quânticos devem ser pequenos, pelo menos para as energias de colisão que utilizaremos. Por outro lado, as observações experimentais (que interessa comparar com os resultados dos cálculos) incidem sobre um tão grande número de sistemas idênticos que fornecem apenas valores médios, relativos a determinadas distribuições de níveis quânticos, de grandezas microscópicas elementares e tendem, por isso, a destruir os efeitos quânticos particulares. Podemos pois esperar que os resultados clássicos sejam, pelo menos, qualitativamente correctos, e talvez até mais exactos do que qualquer cálculo quântico que possa ser realizado na actualidade.

Evidentemente, não podemos esperar que estes cálculos não falhem em certos aspectos quânticos específicos, como sejam, por exemplo, o efeito túnel e os fenómenos de ressonância e de interferência. No entanto, no caso vertente tais efeitos serão considerados irrelevantes.

3.2 Formulação do Método de Trajectórias Clássicas

A formulação do método de trajectórias clássicas que seguidamente se apresenta diz respeito ao caso particular de colisões a três corpos (colisões átomo - molécula diatómica). Na realidade é esse o único tipo de colisão em que estaremos interessados uma vez que dispomos de superfícies de energia potencial realistas para alguns sistemas triatómicos; por outro lado, os detalhes essenciais envolvidos na formulação em sistemas mais complexos estão contidos na formulação que se segue, muito embora nestes casos as equações dinâmicas resultantes apresentem em geral tal complexidade que só à custa grandes (e por vezes drásticas) aproximações podem ser resolvidas.

Dado que existem já descrições muito completas do método de trajectórias clássicas (ver por exemplo [126-128]), tentaremos limitar-nos a fazer referência aos seus aspectos mais gerais.

3.2.1 Fundamentos de Mecânica Clássica Hamiltoniana

Considere-se pois como modelo a colisão entre um átomo A, com massa m_A, e uma molécula diatómica BC, cujos átomos constituintes, B e C, têm massas m_B e m_C, respectivamente.

Num sistema coordenado inercial a dinâmica de tal colisão é descrita pela evolução temporal dos três vectores de posição dos átomos A, B e C :

$$q_A = (q_1, q_2, q_3)$$

$$q_B = (q_4, q_5, q_6) \qquad (68)$$

$$q_C = (q_7, q_8, q_9)$$

e dos três momentos conjugados respectivos:

$$p_A = (p_1, p_2, p_3)$$

$$p_B = (p_4, p_5, p_6) \qquad (69)$$

$$p_C = (p_7, p_8, p_9)$$

Essa evolução temporal fica completamente especificada

desde que sejam conhecidas a forma do potencial de interacção entre os três átomos:

$$V(q_A, q_B, q_C) \tag{70}$$

e a função de Hamilton respectiva:

$$H'(q,p) = (p_A)^2/2m_A + (p_B)^2/2m_B + (p_C)^2/2m_C + V(q_A, q_B, q_C) \tag{71}$$

Esta função determina, conjuntamente com as equações hamiltonianas do movimento, todas as propriedades dinâmicas do sistema estudado.

No caso particular da colisão a três corpos as equações de Hamilton constituem um sistema de 18 equações diferenciais acopladas de primeira ordem que, juntamente com as respectivas condições iniciais, permitem resolver completamente o problema dinâmico. No entanto, nem todos os 9 graus de liberdade do sistema estão associados à sua dinâmica interna. É pois de esperar que se possa proceder a uma redução daquele número de equações diferenciais. Tal redução não conduzirá a qualquer perda no conteúdo informativo essencial, desde que se utilizem coordenadas generalizadas convenientemente escolhidas. Uma opção adequada consiste em utilizar como coordenadas generalizadas as usualmente denominadas

coordenadas de Jacobi (figura 14), definidas como:

$$Q_1 = q_C - q_B$$

$$Q_2 = q_A - C_{BC} \qquad (72)$$

$$Q_3 = C_{ABC}$$

onde C_{BC} é o vector de posição do centro de massa da molécula diatómica BC e C_{ABC} o vector de posição do centro de massa do sistema triatómico, ambos referidos ao referencial cartesiano original:

$$C_{BC} = (m_B q_B + m_C q_C)/(m_B + m_C)$$

$$C_{ABC} = (m_A q_A + m_B q_B + m_C q_C)/M \qquad (73)$$

sendo

$$M = m_A + m_B + m_C \qquad (74)$$

a massa total do sistema triatómico. Note-se que na definição das coordenadas generalizadas (72) Q_1 (denominada coordenada interna) é o vector de posição do átomo C tomando o átomo B

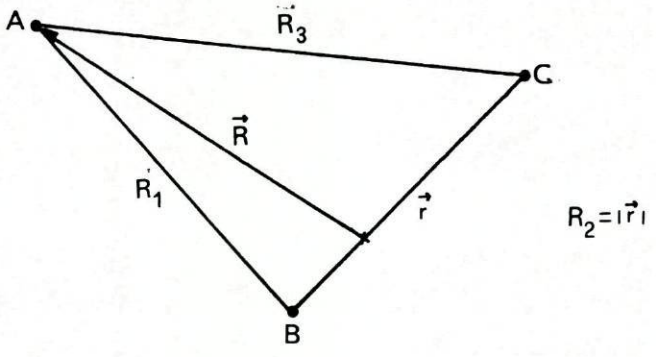


Figura 14 - Coordenadas de Jacobi.

como origem, Q_2 (denominada coordenada relativa) é o vector de posição do átomo A relativamente ao centro de massa da molécula diatómica BC, tomado como origem, e Q_3 é o vector de posição do centro de massa do sistema triatómico no referencial cartesiano primitivo. É claro que muitas outras escolhas alternativas, e equivalentes, poderiam ser adoptadas para as coordenadas generalizadas. As transformações inversas de (72) são, como facilmente se verifica:

$$\begin{aligned} q_A &= [(m_B+m_C)/M]\,Q_2+Q_3 \\ q_B &= -[m_C/(m_B+m_C)]\,Q_1-(m_A/M)\,Q_2+Q_3 \\ q_C &= [m_B/(m_B+m_C)]\,Q_1-(m_A/M)\,Q_2+Q_3 \end{aligned} \qquad (75)$$

e os momentos p_i podem escrever-se em função dos momentos generalizados P_j, conjugados das coordenadas generalizadas Q_j, como:

$$p_i = \sum_{j=1}^{3} P_j\,(\partial Q_j/\partial q_i) \qquad (i=A,B,C) \qquad (76)$$

ou explicitamente, depois de calculadas as diversas derivadas envolvidas:

$$p_A = P_2 + (m_A/M)P_3$$

$$p_B = -P_1 - [m_B/(m_B+m_C)]P_2 + (m_B/M)P_3 \qquad (77)$$

$$p_C = P_1 - [m_C/(m_B+m_C)]P_2 + (m_C/M)P_3$$

Assim, a função de Hamilton escrita em termos das novas coordenadas e momentos generalizados tem a forma:

$$H(Q,P) = H'[q(Q),p(P)] =$$

$$= (P_1)^2/2\mu_{BC} + (P_2)^2/2\mu_{A,BC} + (P_3)^2/2M + V(Q_1,Q_2) \qquad (78)$$

sendo

$$\mu_{BC} = (m_B m_C)/(m_B + m_C)$$

e (79)

$$\mu_{A,BC} = [m_A(m_B+m_C)]/M$$

as massas reduzidas correspondentes ao movimento interno e ao movimento relativo, respectivamente. Note-se que no

Hamiltoniano anterior (78) o potencial se escreveu como sendo apenas função das duas coordenadas generalizadas Q_1 e Q_2; assim teria que ser pois a energia potencial de interacção, sendo uma propriedade interna do sistema, só pode depender das distâncias interatômicas. Estas, como facilmente se verifica não dependem da coordenada generalizada Q_3:

$$R_1 \equiv R_{AB} = \sqrt{\{[m_C/(m_B+m_C)]Q_1+Q_2\}^2}$$

$$R_2 \equiv R_{BC} = \sqrt{[(Q_1)^2]} \qquad (80)$$

$$R_3 \equiv R_{AC} = \sqrt{\{[m_B/(m_B+m_C)]Q_1-Q_2\}^2}$$

As equações que governam a evolução temporal do sistema, equações de Hamilton, escrevem-se, em termos das coordenadas generalizadas, como:

$$\partial Q_j/\partial t = \partial H/\partial P_j$$

$$\partial P_j/\partial t = -\partial H/\partial Q_j = -\partial V/\partial Q_j \qquad (81)$$

No caso presente, depois de calculadas as derivadas parciais envolvidas, obtêm-se:

$$\partial Q_1/\partial t = P_1/\mu_{BC}$$

$$\partial Q_2/\partial t = P_2/\mu_{A,BC}$$

$$\partial Q_3/\partial t = P_3/M$$

$$-\partial P_1/\partial t = (\mu_C/R_1)(\mu_C Q_1 + Q_2)V_1 + (Q_1/R_2)V_2 + (\mu_B/R_3)(\mu_B Q_1 - Q_2)V_3 \qquad (82)$$

$$-\partial P_2/\partial t = (1/R_1)(\mu_C Q_1 + Q_2)V_1 - (1/R_3)(\mu_B Q_1 - Q_2)V_3$$

$$-\partial P_3/\partial t = 0$$

tendo-se utilizado a notação:

$$\mu_B = m_B/(m_B+m_C) \quad ; \quad \mu_C = m_C/(m_B+m_C)$$

$$V_i = \partial V/\partial R_i \qquad (i=1,2,3)$$

As equações de movimento (82) mostram claramente que P_3 é uma constante do movimento (na ausência de forças exteriores o movimento do centro de massa do sistema triatômico é uniforme e rectilíneo) pelo que a energia de translacção constitui

apenas um factor aditivo constante da energia total do sistema. Dado que o valor da energia de translacção do sistema como um todo é irrelevante no que respeita à dinâmica da interacção entre as suas partes constituintes, é legítimo atribuir-lhe um valor arbitrário. Esse valor pode ser então escolhido como sendo nulo, o que equivale a supôr o centro de massa em repouso (ou, equivalentemente, definir o sistema de coordenadas a mover-se com o movimento uniforme do centro de massa) e a assumir para a função de Hamilton a forma mais simplificada:

$$H(Q,P) = (P_1)^2/2\mu_{BC} + (P_2)^2/2\mu_{A,BC} + V(Q_1,Q_2) \qquad (83)$$

Deste modo a dinâmica da colisão é totalmente descrita, sem qualquer perda de informação, pela evolução temporal das coordenadas generalizadas Q_1 e Q_2 e dos respectivos momentos conjugados P_1 e P_2, induzida por apenas quatro das equações diferenciais atrás escritas (82); estas, evidentemente, equivalem a 12 equações diferenciais escalares acopladas, em termos das componentes cartesianas daqueles vectores. Há pois necessidade, para se definir completamente uma trajectória, de especificar 12 condições iniciais, isto é, os valores assumidos no início da trajectória por cada uma das 12 grandezas dinâmicas nelas envolvidas. Uma maneira, entre

muitas outras possíveis, de proceder a essa especificação é a que seguidamente se descreve.

É claro que é possível reduzir ainda mais o número de equações diferenciais envolvidas utilizando o facto de quer a energia total quer o momento angular total (três componentes) serem integrais do movimento. Reduzir-se-ia desse modo o número de equações diferenciais de 12 para 8, mas a forma das equações resultantes seria muito mais complicada. Por outro lado, a conservação destas quantidades pode servir, como se verá adiante, como um critério de avaliação do nível de exactidão do algoritmo utilizado na integração numérica das equações diferenciais.

3.2.2 O Método de Trajectórias Quási-Clássicas

O termo quási-classico é aqui utilizado para caracterizar o modo como as moléculas reagentes são preparadas antes da colisão, ou seja o modo como são especificadas as condições iniciais. No método de trajectórias quási-clássicas, as moléculas reagentes são preparadas em estados discretos de energia interna que correspondem aos estados quânticos da molécula. Assim que a trajectória se inicia, esta restrição quântica relaxa-se de modo que a evolução temporal do sistema

é governada exclusivamente pela mecânica clássica. Utiliza-se também com frequência uma técnica de quantificação semelhante a esta na análise dos estados internos das moléculas dos produtos da colisão.

De acordo com a definição adoptada para as coordenadas generalizadas, o vector P_2 é a quantidade de movimento de uma partícula com massa $\mu_{A,BC}$ que se move, relativamente ao centro de massa da molécula diatómica BC, com determinada velocidade, V_R, definida por:

$$P_2 = \mu_{A,BC} V_R \tag{84}$$

É perfeitamente possível, sem qualquer perda de generalidade, escolher o vector V_R de modo a ser coincidente com o eixo dos ZZ, tendo-se então:

$$[P_2]^o = \mu_{A,BC} |V_R| \vec{e}_Z \tag{85}$$

Tal escolha permite especificar 3 das condições iniciais:

$$[P_{2x}]^o = [P_{2y}]^o = 0 \quad ; \quad [P_{2z}]^o = \mu_{A,BC} |V_R| \tag{86}$$

Note-se a convenção de distinguir com o índice superior "o" os valores iniciais das coordenadas dinâmicas. Da infinidade

de maneiras que existem para fazer coincidir a velocidade relativa inicial, V_R, com o eixo dos ZZ, pode obviamente escolher-se aquela que coloca a partícula A e o centro de massa da molécula BC no plano YZ (figura 15). Pode então escrever-se:

$$[Q_2]^o = b\hat{e}_y - \sqrt{(\rho^2 - b^2)}\,\hat{e}_z \qquad (87)$$

em que b e ρ são duas constantes positivas. Estão pois especificadas mais 3 das condições iniciais requeridas:

$$[Q_{2x}]^o = 0 \; ; \; [Q_{2y}]^o = b \; ; \; [Q_{2z}]^o = -\sqrt{(\rho^2 - b^2)} \qquad (88)$$

A constante b, denominada parâmetro de impacto, representa, como facilmente se verifica, a menor distância a que passaria a partícula A do centro de massa da molécula BC se não houvesse interacção entre as partículas, enquanto que a constante ρ não é mais do que a distância inicial entre o átomo A e o centro de massa da molécula diatómica BC. As 6 condições iniciais que resta especificar determinam o estado dinâmico interno inicial da molécula diatómica BC. Se designarmos por R a distância interatómica inicial B-C e por θ e φ os ângulos que, em coordenadas esféricas determinam a orientação inicial da molécula BC, teremos:

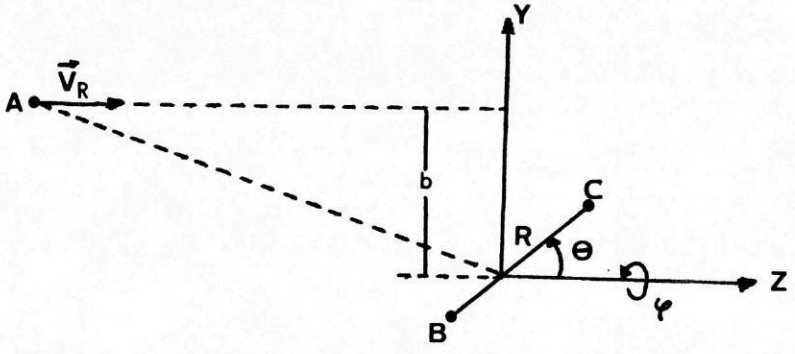


Figura 15 - Sistema de coordenadas utilizado para fixar os valores iniciais das grandezas dinâmicas que definem o início das trajectórias.

$$[Q_{1x}]^o = R\,sin(\theta)\,cos(\varphi)$$

$$[Q_{1y}]^o = R\,sin(\theta)\,sin(\varphi) \qquad (89)$$

$$[Q_{1z}]^o = R\,cos(\theta)$$

A fase de vibração da molécula diatômica BC pode ser escolhida por forma a simplificar a formulação do método, impondo que a distância interatômica B-C inicial, R, assuma apenas um dos dois valores R_+ ou R_-; estes são, respectivamente, a maior e a menor distância internuclear permitidas classicamente no estado de vibração-rotação caracterizado pelos números quânticos *v* e J. Com esta escolha para o valor inicial de R a velocidade do átomo C relativamente ao átomo B é inicialmente nula (àparte os efeitos da rotação da molécula diatômica) pelo que a quantidade de movimento da molécula BC se deve apenas ao seu movimento de rotação:

$$|[P_1]^o|^2 = J(J+1)\hbar^2/R^2 \qquad (90)$$

Fica assim determinada a grandeza do último vector a especificar como condição inicial. O vector P_1 é perpendicular ao eixo interatômico B-C pelo que, conhecida a sua grandeza, ficará completamente definido se se especificar o ângulo

η que ele faz com um outro vector perpendicular ao referido eixo e arbitrariamente escolhido. É conveniente escolher este vector como sendo $(R \times \vec{e}_Z)$, tendo o vector R a direcção e a grandeza do eixo interatômico B-C. As componentes cartesianas do vector $[P_1]^o$ serão pois:

$$[P_{1x}]^o = -|[P_1]^o|(sin\phi cos\eta + cos\phi cos\theta sim\eta)$$

$$[P_{1y}]^o = |[P_1]^o|(cos\theta cos\eta - sin\phi cos\theta sim\eta) \qquad (91)$$

$$[P_{1z}]^o = |[P_1]^o| sin\theta cos\eta$$

o que completa a especificação das 12 condições iniciais.

3.3 Condições Iniciais

A especificação concreta das condições iniciais exige que, em cada caso, se escolham valores para as variáveis já definidas anteriormente:

$$|V_R| \ , \ b \ , \ \rho \ , \ v \ , \ J \ , \ R \ , \ \theta \ , \ \varphi \ , \ \eta$$

A cada escolha particular de valores para estas variáveis, com a consequente definição das condições iniciais através

das relações apropriadas, corresponderá portanto a uma trajectória univocamente definida. Dado que um cálculo de trajectórias é, no fundo, uma experiência numérica cujos resultados se pretendem comparar com a realidade física é necessário escolher os valores a atribuir às variáveis anteriores de tal forma que as suas distribuições sejam tanto quanto possível semelhantes às distribuições com que as grandezas físicas que representam ocorrem na realidade. É portanto necessário em primeiro lugar conhecer as funções de distribuição apropriadas e em seguida fazer a selecção dos valores numéricos das variáveis em questão.

Utilizam-se de um modo geral três técnicas de selecção, bem como algumas variantes e combinações das mesmas: selecção sistemática, inversão e rejeição. As duas últimas técnicas de selecção fazem parte do grupo de técnicas designado por método de Monte Carlo.

Na técnica de selecção sistemática faz-se uma pré-selecção dos valores da variável em causa, no domínio de variação respectivo, e utilizam-se apenas os valores assim obtidos. Exemplifiquemos a utilização desta técnica na escolha dum ângulo φ, no domínio $[0,2\pi]$. Querem seleccionar-se n valores φ_i naquele domínio de tal modo que cada um dos valores φ_i represente um intervalo $\Delta\varphi_i$, e cada intervalo $\Delta\varphi_i$ tenha igual peso integrado.

Defina-se:

$$S_i = \sum_{j=1}^{i} \Delta\varphi_j \qquad ; \qquad S_o = 0 \tag{92}$$

e faça-se:

$$\int_{S_i}^{S_{i+1}} P(\varphi)\,d\varphi \quad = \quad (1/n) \int_{o}^{2\pi} P(\varphi)\,d\varphi$$

$$(i = 0, 1, \ldots, n-1) \tag{93}$$

sendo $P(\varphi)$ a função de distribuição do ângulo φ. Consegue-se assim atribuir um peso igual a cada intervalo $\Delta\varphi_i$. Escolhe-se então o valor φ_i no intervalo $[S_{i-1}, S_i]$ de tal forma que:

$$\int_{S_{i-1}}^{\varphi_i} P(\varphi)\,d\varphi \quad = \quad \int_{\varphi_i}^{S_i} P(\varphi)\,d\varphi \tag{94}$$

No caso de o ângulo φ ter, por exemplo, distribuição uniforme no intervalo $[0, 2\pi]$ será:

$$P(\varphi) = 1/2\pi$$

e

$$S_i = 2\pi i/n \quad ; \quad \Delta\varphi_i = 2\pi/n$$

pelo que os valores seleccionados de acordo com esta técnica serão:

$$\varphi_i = (\pi/n)(2i-1) \quad (i=1,\ldots,n)$$

A técnica de inversão permite seleccionar as variáveis aleatoriamente, de acordo com a distribuição de probabilidades prescrita. Para uma variável aleatória x com função de distribuição $P(x)$, e cujo domínio tem como extremos A e B, define-se a função de distribuição cumulativa como:

$$C(y) = \int_A^y P(x)\,dx \qquad (A \leq y \leq B) \qquad (95)$$

Pode demonstrar-se que os valores $C(y)$ estão uniformemente distribuídos no intervalo [0,1]. A técnica consiste pois em gerar números aleatórios, ζ, com distribuição uniforme no

intervalo [0,1] e calcular o valor de y através da equação:

$$\zeta = C(y) \tag{96}$$

É esta a técnica mais utilizada nos casos em que a função de distribuição cumulativa se pode obter explicitamente e é facilmente invertível. Se não for possível obter explicitamente essa função ou se a equação (96) não se puder inverter para fornecer $y = C^{-1}(\zeta)$, utiliza-se a técnica de rejeição de von Neumann. Seja x^* o valor mais provável da variável aleatória x e consideremos que apenas interessam valores dessa variável aleatória ocorrendo no domínio $[0,Kx^*]$ com $K \geq 1$ (embora o domínio real de variação da variável x possa ser $[0,+\infty]$). Denotaremos por ζ_j $(j=1,2...)$ uma sucessão de números aleatórios com distribuição uniforme no intervalo [0,1]. Selecciona-se, nesta técnica, o valor x_S da variável aleatória x:

$$x_S = \zeta_i K x^* \tag{97}$$

que será aceite se e só se:

$$\zeta_{i+1} < P(x_S)/P(x^*) \tag{98}$$

o que equivale a aceitar com probabilidade unitária o valor $x_S=x^*$. O processo é repetido até ocorrer aceitação de um valor de x, que é então utilizado. É evidente que, das três técnicas de selecção mencionadas, é a técnica de rejeição a que exige um maior consumo de números aleatórios. Este facto não é, no entanto, muito significativo se se atender a que o tempo gasto nesta fase de selecção é incomparavelmente menor do que o gasto em outras fases do cálculo, nomeadamente na integração das equações diferenciais.

Vejamos agora como se escolhem os valores iniciais de cada uma das 9 variáveis atrás mencionadas. No texto que se segue ξ denota um número aleatório uniformemente distribuído no intervalo [0,1], recém gerado, e que é portanto um número diferente de cada vez que é escrito.

3.3.1 Velocidade Relativa Inicial, $|V_R|$

A função de distribuição da velocidade de translacção relativa (em módulo) depende, como é óbvio, das condições experimentais particulares que se pretendam simular. O caso mais simples, no que diz respeito à selecção de valores iniciais, é o de experiências com feixes moleculares nos quais as velocidades relativas se restringem a gamas de

variação muitíssimo apertadas. Nestes casos é usual utilizarem-se para as velocidades relativas distribuições δ de Dirac:

$$P(V_R) = \delta\ (V_o - V_R) \tag{99}$$

em que V_o poderá ser escolhido, por exemplo, como o valor médio da distribuição das velocidades observada nas experiências.

No caso mais complexo de sistemas em equilíbrio térmico tem-se:

$$P(V_R) \propto (V_R)^2\ exp[-a(V_R)^2] \tag{99a}$$

e, dado que esta distribuição não é tratável através da técnica de inversão, tem que se utilizar a técnica de rejeição. O valor seleccionado:

$$V_R = k\zeta[V_R]^* \tag{100}$$

onde

$$[V_R]^* = \sqrt{[2KT(m_A+m_B+m_C)/m_A(m_B+m_C)]} \tag{101}$$

é aceite se:

$$\zeta < P(V_R)/P([V_R]^*) \qquad (102)$$

O extremo $K[V_R]^*$ do intervalo de variação de V_R deve ser escolhido por forma a que a probabilidade de ser:

$$V_R > K[V_R]^* \qquad (103)$$

possa, com segurança, considerar-se desprezável para os fins em vista.

3.3.2 Parâmetro de Impacto, b

O procedimento mais usual consiste em considerar o parâmetro de impacto como uma variável clássica contínua. Dado que se espera que a probabilidade de ocorrência de reacção tenda para zero quando o parâmetro de impacto se torna muito elevado, apenas se consideram os valores compreendidos no intervalo $[0,b_{max}]$, sendo b_{max} um valor de b teoricamente tão grande que não ocorram trajectórias reactivas para $b>b_{max}$. Uma função de distribuição muito utilizada é:

$$P(b) = 2b/(b_{max})^2 \qquad 0 \leq b \leq b_{max}$$

$$P(b) = 0 \qquad b > b_{max} \tag{104}$$

que, com a utilização da técnica de inversão permite seleccionar os valores:

$$b = b_{max}\sqrt{\zeta} \tag{105}$$

do parâmetro de impacto. Porém a função de distribuição (104) revela-se por vezes uma má escolha, já que atribui maior peso a valores grandes do parâmetro de impacto. Na simulação de condições experimentais para as quais as colisões reactivas tendem a ocorrer para valores baixos do parâmetro de impacto (é o caso mais usual) é mais conveniente utilizar-se uma distribuição uniforme para a variável b:

$$P(b) = 1/b_{max} \qquad 0 \leq b \leq b_{max}$$

$$P(b) = 0 \qquad b > b_{max} \tag{106}$$

Neste caso os valores seleccionados pela técnica de inversão são:

$$b = \zeta b_{max} \tag{107}$$

Pode também revelar-se útil considerar o parâmetro de impacto como uma variável quási-clássica, o que acontece, por exemplo, quando se pretende quantificar o momento angular orbital inicial, para uma dada velocidade relativa. Este método parece conduzir frequentemente a uma mais rápida convergência de alguns integrais dos quais se falará mais adiante. Neste caso o parâmetro de impacto será definido por:

$$b = \sqrt{[\ell(\ell+1)]}\hbar/\mu_{AB}v_R \qquad (108)$$

sendo ℓ o número quântico de momento angular orbital. O valor máximo de ℓ escolhe-se, de um modo geral, como o inteiro mais próximo da solução da equação:

$$b_{max} = \sqrt{[\ell_{max}(\ell_{max}+1)]}\hbar/\mu_{AB}v_R \qquad (109)$$

Os valores inteiros de ℓ, que determinam a grandeza do parâmetro de impacto, são, neste caso, escolhidos de uma distribuição uniforme no intervalo $[0,\ell_{max}]$:

$$\ell = \xi\ell_{max} \qquad (110)$$

3.3.3 Distância Inicial, ρ

A distância inicial, ρ, entre o átomo A e o centro de massa da molécula diatómica BC, deve, em princípio, ser superior a um valor estimado ρ_0, suficientemente grande para, em condições ideais, não haver interacção apreciável entre o átomo A e a molécula BC, mas não tão grande que prolongue desnecessariamente o tempo de cálculo da trajectória. Se se utilizar um método que permita simular adequadamente a fase de vibração da molécula diatómica BC, então é apropriado fixar-se o valor inicial de ρ em ρ_0. No caso mais vulgar de a fase inicial de vibração de BC estar efectivamente fixa, nomeadamente quando a distância interatómica B-C é inicialmente escolhida com um dos valores R_+ ou R_-, atrás definidos, a escolha do valor inicial de ρ pode ser feita de modo a simular-se uma distribuição aleatória da fase de vibração. A técnica consiste em gerar números aleatórios uniformemente distribuídos no intervalo $\{[(\rho_0)^2 - b^2], \sqrt{[(\rho_0)^2 - b^2]} + \tau v_R/2\}$:

$$s = \tau v_R \zeta/2 + \sqrt{[(\rho_0)^2 - b^2]} \qquad (111)$$

sendo τ o período de vibração da molécula diatómica BC; escolhem-se então os valores iniciais de ρ como:

$$\rho = \sqrt{(s^2 + b^2)} \qquad (112)$$

Consegue-se deste modo que a distância entre o átomo A e o centro de massa da molécula BC atinja o valor instantâneo ρ_0 ao fim do tempo $\tau\zeta/2$, o que simula de forma conveniente a distribuição adequada da fase de vibração.

3.3.4 Estado de Rotação-Vibração, (v,J)

Nos casos mais vulgares pode assegurar-se a separabilidade dos movimentos de rotação e de vibração:

$$E(v,J) = E(v) + E(J) \qquad (113)$$

em que $E(v,J)$ designa a energia de rotação-vibração e $E(v)$ e $E(J)$ as suas componentes vibracional e rotacional, respectivamente. Assumindo distribuições de Boltzmann para as energias de vibração e de rotação, podemos escrever:

$$P[E(J)] = (2J+1)\,exp[-E(J)/KT]/Q_r \qquad (114)$$

e

$$P[E(v)] = exp[-E(v)/KT]/Q_v \qquad (115)$$

onde Q_r e Q_v são as funções de partição relativas aos graus de liberdade de rotação e de vibração, respectivamente. Utiliza-se então a técnica de inversão para escolher os valores iniciais de J e de v, que serão os inteiros mais próximos das soluções das equações:

$$\sum_{J'=0}^{J} (2J'+1)\, exp[-E(J')/KT] = Q_r\zeta \qquad (116)$$

e

$$\sum_{v'=0}^{v} exp[-E(v')/KT] = Q_v\zeta \qquad (117)$$

respectivamente. Pode acontecer que o espaçamento entre os níveis de energia seja tão pequeno (isto tende a acontecer principalmente com os níveis de energia rotacional) que as somas possam, com boa aproximação ser substituídas por integrais, daí resultando ligeiras diferenças nas equações que fornecem os valores iniciais dos dois números quânticos v e J. As aproximações mais utilizadas para os níveis de energia rotacional são a do rotor rígido e a do oscilador de Morse em rotação. Para o cálculo dos níveis de energia rotacional é usual usarem-se como modelos das curvas de energia potencial o oscilador harmônico, o oscilador de Morse

ou uma expansão em série (série de Dunham) com utilização das frequências espectroscópicas.

3.3.5 Comprimento Inicial da Ligação B-C, R

Vimos já que fixar o valor inicial de R alternadamente nos seus valores máximo e mínimo (*turning points*) classicamente permitidos para o estado de rotação-vibração caracterizado pelos números quânticos *v* e J constitui uma técnica simples e muito utilizada. Esta opção exige, como atrás ficou exposto, uma escolha mais elaborada do parâmetro ρ e pode não se revelar conveniente, em especial nos casos em que o período de vibração da molécula diatómica é muito elevado. Com efeito, em tais casos a distância inicial entre o átomo A e o centro de massa da molécula BC pode tornar-se também demasiado elevada, o que tem como consequência um aumento desnecessário do tempo de cálculo da trajectória. Para estes casos existem métodos alternativos. O método mais usual consiste em se proceder à integração das equações de movimento relativas à vibração da molécula diatómica isolada armazenando as coordenadas e os momentos dos seus átomos constituintes, calculados a iguais intervalos de tempo entre 0 e τ/2. É então escolhido, de forma

aleatória, um tempo inicial, no intervalo $[0,\tau/2]$ e utilizam-se as coordenadas e momentos conjugados calculados no instante mais próximo do seleccionado, mantendo-se sempre a distância inicial ρ no valor estimado ρ_0. Esta técnica apresenta no entanto alguns inconvenientes quando aplicada ao caso de moléculas poliatómicas (das quais neste momento não tratamos), causados principalmente pelo carácter incomensurável das correspondentes frequências vibracionais (problema da dinâmica caótica em sistemas poliatómicos).

3.3.6 Orientação Inicial da Molécula BC, (θ,φ)

A escolha do ângulo φ constitui um problema bastante mais simples. Com efeito, este ângulo deve ter distribuição uniforme no intervalo $[0,2\pi]$, pelo que os valores que inicialmente pode assumir se seleccionam facilmente como:

$$\varphi = 2\pi\zeta \qquad (118)$$

Em relação ao ângulo θ a situação já não é tão simples. Dado que a probabilidade de a orientação inicial do eixo da molécula diatómica é, para cada ângulo sólido diferencial, dada por:

$$d\Omega = sin(\theta)d\theta d\varphi \qquad (119)$$

sendo independente de θ e φ, a distribuição de probabilidades para o ângulo θ é:

$$P(\theta) = cos(\theta) \qquad (120)$$

e, deste modo, escolhe-se $cos(\theta)$ de uma distribuição uniforme no intervalo [-1,+1], ou seja, os valores iniciais do ângulo θ são:

$$\theta = arcos(2\zeta - 1) \qquad (121)$$

3.3.7 Orientação Inicial do Plano de Rotação de BC, η

O ângulo η tem, tal como φ, distribuição uniforme no intervalo $[0,2\pi]$, seleccionando-se os seus valores iniciais de forma completamente análoga:

$$\eta = 2\pi\zeta \qquad (122)$$

3.4 Integração das Equações de Movimento

Depois de seleccionadas as condições iniciais por intermédio de algum dos processos anteriormente expostos, ou de outros análogos, e de convertidas as mesmas em coordenadas iniciais de posição e momentos conjugados correspondentes, a trajectória fica univocamente determinada e a sua forma explícita obtém-se por integração das equações hamiltonianas do movimento. Coloca-se então o problema da escolha de um algoritmo eficiente para a realização da integração numérica daquelas equações diferenciais. Dos muitos algoritmos propostos para a integração numérica de equações diferenciais de primeira ordem apenas um escasso número tem sido utilizado em estudos dinâmicos desta natureza. Uma das opções mais vulgarizadas consiste na utilização do método de Runge-Kutta-Gill[129] para iniciar a integração numérica das trajectórias. Neste método cada passo da integração é independente dos restantes e nele apenas se requerem e calculam as coordenadas e momentos conjugados, referentes ao valor actual da variável t. Trata-se pois de um método no qual é possível utilizar incrementos Δt da variável t, variáveis de passo para passo, o que, no entanto, parece não ser muito eficiente, a não ser em casos verdadeiramente excepcionais. Dado que existem métodos de cálculo bastante

mais rápidos do que o algoritmo de Runge-Kutta-Gill, mas que não podem ser utilizados imediatamente no início da integração, uma vez que requerem que já tenham sido executados alguns passos da integração, a estratégia vulgarmente utilizada é a seguinte. O algoritmo de Runge-Kutta-Gill (ou outro aproximadamente equivalente) é utilizado nos primeiros cinco ou seis ciclos da integração, no decorrer dos quais se elabora uma tabela dos valores calculados das coordenadas e momentos conjugados para os diversos valores da variável t. Pode então seguidamente utilizar-se um dos métodos do segundo tipo mencionado e completar a integração da trajectória de forma mais eficiente. De entre os métodos deste tipo o mais frequentemente utilizado é o algoritmo de Adams-Moulton.[130]

Nesta fase do cálculo tem importância crítica uma escolha adequada do valor do incremento Δt da variável t, tendo em conta imperativos que dizem respeito quer ao tempo total de computação gasto nas integrações numéricas, quer à exactidão com que se pretendem obter os respectivos resultados (um dos factores que afecta a exactidão do cálculo é precisamente a relação entre a rapidez com que variam as coordenadas e momentos conjugados e a grandeza do incremento utilizado para a variável t). Se bem que a escolha efectiva do incremento Δt seja altamente dependente da colisão

particular que se pretende estudar, pode dizer-se que no caso de colisões a três corpos (colisões átomo-molécula diatômica no caso que nos interessa) o valor óptimo desse incremento tem, de um modo geral, uma grandeza da ordem de 10^{-15}-10^{-16} segundos (dependendo da precisão do computador utilizado no cálculo), e que cada trajectória pode requerer um número de passos de integração (iterações) variável entre 1000 e 50000 aproximadamente. Assim cada trajectória representa tempos de interacção entre as partículas envolvidas que podem variar sensivelmente entre 10^{-13} e $5 \cdot 10^{-11}$ segundos. Note-se que apesar de os valores aproximados sugeridos para os parâmetros da integração serem geralmente os utilizados, a sua escolha efectiva depende sempre do modelo em estudo, e muito em especial das características do potencial de interacção utilizado; por estas razões deve a referida escolha ser em cada caso feita de modo absolutamente racional (através de cálculos prévios, por exemplo) se se quizer efectuar o cálculo de forma a aliar precisão e eficiência.

Um outro factor a ter em conta é a exactidão do cálculo. Os algoritmos de integração numérica não são, como se sabe, métodos exactos de cálculo. Assim cada cálculo surge afectado de incertezas que são, no entanto, em grande parte controláveis. A grandeza dessas inexactidões está, como já foi referido, relacionada com o valor do incremento Δt e a sua

relação com a rapidez de variação das coordenadas e momentos conjugados envolvidos. Pode pois, através de uma escolha adequada do valor desse incremento, minimizar-se o efeito de tais inexactidões.

Apesar disto é ainda necessário controlar a exactidão global da integração numérica, pois podem tornar-se relevantes outros efeitos ainda não tomados em conta explicitamente. A análise do grau de conservação de integrais de movimento, como a energia total ou o momento angular total, ao longo da trajectória, pode fornecer um bom critério de exactidão, se bem que haja casos excepcionais em que a conservação desses integrais não seja suficiente para garantir a exactidão da integração.

Um outro teste quase universalmente utilizado é a retro-integração (com troca de sinal de todos os momentos e do incremento de tempo Δt) da trajectória a partir do estado final para regenerar o estado inicial. Dada a reversibilidade temporal das equações de Hamilton, a sua integração, a partir do estado final, nas citadas condições, deverá conduzir novamente ao estado inicial; assim, a análise da concordância entre as coordenadas e momentos conjugados "iniciais" obtidas por retrointegração e o seu verdadeiro valor inicial constitui um bom critério para avaliar a exactidão do cálculo.

Alternativamente, ou em paralelo com os processos anteriores, a exactidão da integração numérica pode ser testada por comparação dos estados finais de trajectórias geradas a partir das mesmas condições iniciais mas em cuja integração numérica se utilizam incrementos de tempo com valor diferente.

3.5 Análise dos Resultados

A obtenção, a partir dos resultados dos cálculos de trajectórias clássicas, de grandezas directamente comparáveis com a evidência experimental exige que seja realizada uma análise estatística prévia desses resultados. Para tal é em primeiro lugar necessário proceder-se a uma classificação de cada trajectória de acordo com os seus estados inicial e final (na elaboração desta secção seguimos de perto a excelente exposição de Truhlar e Muckermann[126]).

O final de uma trajectória considera-se geralmente atingido quando ela penetra em qualquer das regiões do espaço de fase designadas por região dos reagentes ou região dos produtos da reacção, cujas fronteiras se definem em termos de distâncias entre átomos ou entre grupos de átomos.

No caso concreto de colisões a três corpos, que se tem vindo a considerar, uma trajectória inicia-se (a menos de pequenas correcções originadas pela necessidade de ter em conta a correcta distribuição da fase de vibração da molécula diatómica BC) com o átomo A a uma distância ρ_0 do centro de massa da molécula BC, e considera-se finalizada quando a distância entre qualquer dos átomos A, B ou C e o centro de massa do sistema constituído pelos outros dois for superior a determinado valor, estimado com base nos mesmos critérios que foram utilizados na estimativa de ρ_0. O teste de finalização da trajectória (e, consequentemente, da integração das equações de movimento) tem pois que ser feito em cada passo da integração por comparação de todas as distâncias interatómicas com o valor máximo que lhes é permitido atingir. Contrariamente ao que em primeira análise se possa supôr, este tipo de teste não prolonga significativamente o tempo de cálculo das trajectórias, pois todas aquelas distâncias interatómicas têm que estar previamente calculadas como o requer por exemplo o cálculo das derivadas da energia potencial.

Finalizada a integração da trajectória segue-se o trabalho de classificação que depende obviamente da reacção particular em estudo. Assim, se o processo estudado for, por exemplo, a reacção de substituição:

$$A + BC \text{ ---> } AB + C$$

só são classificadas como reactivas as trajectórias cuja finalização ocorra para valores das distâncias interatómicas A-C e B-C iguais ou superiores ao limite que lhes é permitido atingir e, simultaneamente, a distância interatómica A-B não tenha atingido o respectivo limite.

Dependendo do produto de reacção identificado ao completar-se a trajectória, é conveniente proceder-se à transformação das coordenadas generalizadas até então utilizadas, num novo conjunto de coordenadas generalizadas nas quais o Hamiltoniano seja assimptoticamente separável num termo representando a energia cinética do movimento relativo e num termo representando a energia interna da molécula diatómica formada. As coordenadas generalizadas apropriadas a cada um dos possíveis produtos da colisão são inteiramente análogas às definidas anteriormente em (72) e obtêm-se, em cada caso, por idênticos processos. As transformações inversas (75) permitem então obter com facilidade essas coordenadas em função das coordenadas generalizadas apropriadas aos reagentes, o que é imprescindível uma vez que foram estas as coordenadas utilizadas na integração da trajectória. As coordenadas generalizadas a utilizar para os canais dos produtos são definidas, deste modo, por:

$$[Q_1]' = -[m_C/(m_B+m_C)]Q_1 - Q_2$$

$$[Q_2]' = -[m_B M/(m_A+m_B)(m_B+m_C)]Q_1 + [m_A/(m_A+m_B)]Q_2 \qquad (123)$$

para os produtos AB + C, e

$$[Q_1]' = -[m_B/(m_B+m_C)]Q_1 - Q_2$$

$$[Q_2]' = -[m_C M/(m_A+m_C)(m_B+m_C)]Q_1 + [m_A/(m_A+m_C)]Q_2 \qquad (124)$$

para os produtos AC + B. Os momentos conjugados respectivos obtêm-se facilmente por intermédio das relações:

$$[P_1]' = \mu_2 \partial Q_1/\partial t$$

$$[P_2]' = \mu_{1,2} \partial Q_2/\partial t \qquad (125)$$

em que μ_2 é a massa reduzida da molécula diatômica em causa (μ_{AB}, μ_{BC} ou μ_{AC}) e, dependendo do canal assimptótico considerado, $\mu_{1,2}$ é $\mu_{C,AB}$, $\mu_{A,BC}$ ou $\mu_{B,AC}$. As colisões dissociativas (que geram os produtos A + B + C) são convenientemente analisadas no sistema de coordenadas generalizadas dos reagentes. Os valores das diversas grandezas físicas associadas aos produtos da colisão podem assim ser calculados

a partir dos valores finais das coordenadas generalizadas e momentos conjugados respectivos apropriados aos reagentes. As expressões para o cálculo de algumas delas apresentam-se seguidamente, simbolizando-se por R a distância internuclear da molécula diatómica relevante, e por $V(R)$ a curva de energia potencial (do estado fundamental) respectiva:

Energia Total

$$H' = [(P_1)'^2]/2\mu_2 + [(P_2)'^2]/2\mu_{1,2} + V[(Q_1)', (Q_2)'] \qquad (126)$$

Refira-se que a concordância entre o valor assim calculado para a energia total e o seu valor no início da trajectória (83) constitui, como já foi dito, um bom teste à exactidão da integração numérica da trajectória em causa.

Energia Interna

$$(\varepsilon_{int})' = \frac{[(P_2)']^2}{2\mu_{1,2}} + V(R) \qquad (127)$$

sendo $V(R)$ a curva de energia potencial relativa ao estado em que se encontra a molécula diatómica dos produtos.

Momento Angular Interno

$$(J_r)' = (Q_1)' \times (P_1)' \qquad (128)$$

Momento Angular Orbital

$$(J_{orb})' = (Q_2)' \times (P_2)' \qquad (129)$$

Momento Angular Total

$$J' = (J_r)' + (J_{orb})' = (Q_1)' \times (P_1)' + (Q_2)' \times (P_2)' \qquad (130)$$

Tal como para a energia total, o grau de conservação desta grandeza física é utilizado nos testes à exactidão da integração numérica da trajectória.

Velocidade Relativa

$$(V_{rel})' = \frac{(P_2)'}{\mu_{1,2}} \qquad (131)$$

Angulo de Espalhamento (Scattering)

$$\Theta = arcos\ [V_{rel} \cdot (V_{rel})'] / [V_{rel} (V_{rel})'] \qquad (132)$$

sendo a velocidade relativa inicial definida por:

$$v_{rel} = \frac{(P_2)^o}{\mu_{A,BC}} \hat{e}_z \qquad (133)$$

Energias Vibracional e Rotacional da Molécula Diatómica:

$$(\varepsilon_{rot})' = min\{V(R) + \frac{(J_r)' \cdot (J_r)'}{2\mu_2 R^2}\} - V(R_e)$$

$$(\varepsilon_{vib})' = (\varepsilon_{int})' - (\varepsilon_{rot})' \qquad (134)$$

onde R_e é a distância internuclear de equilíbrio e $V(R_e)$ o zero (clássico) da energia interna da molécula diatómica do produto. O mínimo do potencial efectivo é determinado por intermédio de técnicas numéricas, por exemplo o método de Newton-Raphson.

Número Quântico Rotacional do Produto:

$$J' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\left[1 + 4(J_r)' \cdot (J_r)'/\hbar^2\right]^{1/2} \qquad (135)$$

Número Quântico Vibracional do Produto:

$$v' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi\hbar}\int_{R-}^{R+} \{2\mu_1[(\varepsilon_{int})' - V(R) - \frac{(J_r)' \cdot (J_r)'}{2\mu_1 R^2}]\}^{1/2} dR \qquad (136)$$

sendo $R_{\pm}$ os "turning points" do potencial efectivo no estado vibracional-rotacional com energia interna $(\varepsilon_{int})'$.

Note-se que as grandezas $(\varepsilon_{int})'$, $(J_r)'$, $(J_{rel})'$, $(\varepsilon_{rot})'$, $(\varepsilon_{vib})'$, J' e v' embora se calculem classicamente como sendo contínuas, são de facto, em termos quânticos, grandezas quantificadas. Assim, os números quânticos J' e v' são em geral arredondados para o valor inteiro mais próximo, se bem que tal procedimento deva ser utilizado com extremo cuidado para evitar atribuir ao produto diatómico um estado fechado (isto é, energeticamente proibido).

3.6 Cálculo dos Atributos da Reacção

3.6.1 Funções de Reactividade

O limite do quociente entre o número de trajectórias reactivas e o número total de trajectórias, quando este tende para infinito, define, para determinados valores de alguns dos parâmetros iniciais, a probabilidade de reacção (função opacidade). Se, por exemplo, se quiser estudar a dependência da probabilidade de reacção na velocidade relativa inicial, no estado de rotação-vibração inicial da molécula BC e no parâmetro de impacto, ter-se-á:

$$P(V_R, J, v, b) = \lim_{N->\infty} N^r(V_R, J, v, b)/N(V_R, J, v, b) \qquad (137)$$

em que N^r é o número de trajectórias reactivas e N o número total de trajectórias.

3.6.2 Distribuições dos Estados Finais

Além da probabilidade de reacção há muitas outras grandezas relacionadas com o estado dinâmico dos produtos cujo cálculo pode ter interesse no final de cada trajectória reactiva; a escolha efectiva dessas grandezas depende evidentemente da natureza do estudo que se pretenda realizar. Assim, é usualmente importante saber-se se a molécula diatómica formada, por exemplo AB, se encontra num estado ligado, quási-ligado ou dissociado. Esta informação consegue-se facilmente à custa de considerações que envolvem a sua energia interna (energia de vibração e energia de rotação), o potencial de vibração que lhe corresponde, o estado de rotação em que se encontra e a distância final entre os seus átomos constituintes. A energia interna da molécula diatómica AB calcula-se facilmente tendo em conta que a energia total do sistema triatómico é um integral de movimento; basta então subtrair à energia total inicial do sistema a energia de translacção associada ao movimento do átomo C em relação ao centro de massa da molécula AB - esta obtém-se facilmente a partir do valor das coordenadas e momentos conjugados no final da trajectória. Mais difícil é em geral separar a energia interna nas suas componentes rotacional e vibracional, que podem, no entanto, ter bastante

interesse quando se pretende proceder a comparações com os resultados experimentais. A principal dificuldade quanto à separação destas componentes reside no facto de elas não serem na realidade perfeitamente separáveis, tendo de ter-se em conta, quase sempre, termos de interacção entre elas (a energia de Coriolis). O procedimento mais frequentemente adoptado consiste em calcular uma delas com base na hipótese de separabilidade e atribuir a totalidade do termo de interação à outra componente. A conservação do momento angular total permite, por seu lado, calcular quer o momento angular de rotação do produto AB quer o momento angular orbital de separação dos produtos (a sua soma é constante e igual ao momento angular total no início da trajectória). Outras grandezas normalmente analisadas relacionam-se com distribuições angulares, nomeadamente do ângulo entre o vector velocidade relativa inicial e o vector velocidade relativa final (ângulo de espalhamento) e do ângulo formado pelos vectores momento angular inicial e momento angular final. Note-se que, embora de um modo geral se utilizem técnicas quási-clássicas na escolha das condições iniciais, respeitando-se pois as regras quânticas, o que facilita a comparação com a experiência e com cálculos quânticos, as energias apenas correspondem a níveis quânticos no estado inicial da trajectória. Imediatamente a seguir a este estado, por força da natureza clássica das

equações de Hamilton, o sistema passa a ocupar um contínuo de estados; os processos de transferência de energia processam-se igualmente de forma contínua. É pois necessário tomarem-se certas precauções relativamente ao modo como se interpretam e ao significado que se atribui aos resultados finais. O cálculo de propriedades como as mencionadas atrás permite evidentemente adquirir um conhecimento mais detalhado dos processos envolvidos na colisão reactiva, nomeadamente no que se refere à incidência de transferências de energia de uns graus de liberdade para outros, e explicar a dependência que os vários tipos de transferência de energia têm, quer nas condições iniciais, quer nas características topológicas da superfície de energia potencial utilizada. Este tipo de informação é essencial se se quiserem correlacionar os resultados experimentais com as características da forma funcional adoptada para representar a energia de interacção molecular. Além dos processos de transferência de energia entre os diversos graus de liberdade (translacção-rotação, translação-vibração, rotação-vibração, e os processos inversos) é usual e importante, de um modo geral, analisar o modo como se particiona a energia libertada na reacção pelos graus de liberdade do sistema; esta distribuição processa-se basicamente entre a energia cinética associada ao movimento relativo e a energia interna da molécula diatómica formada na

colisão. Foi constatado em cálculos anteriores que a distribuição da energia de reacção depende muito da topologia da superfície de energia potencial que se utiliza.

Além do cálculo das propriedades mencionadas, que se faz directamente a partir das características finais de cada trajectória reactiva (com excepção da probabilidade de reacção) podem calcular-se outras grandezas mediante a utilização de métodos estatísticos apropriados. Dentre este tipo de grandezas salienta-se, pela sua importância, a secção eficaz de reacção que é invariavelmente estudada. A secção eficaz total de reacção define-se, de acordo com a definição dada de probabilidade de reacção, como:

$$\sigma^r(V_R, J, v) = 2\pi \int_0^{b_{max}} P(V_R, J, v, b)\, b\, db \qquad (138)$$

e, conjuntamente com a probabilidade de reacção, permite obter o coeficiente de velocidade da reacção, através, simplesmente, de soma ou integração sobre a função de distribuição, característica do sistema considerado, para as variáveis V_R, J e v. Uma vez que a probabilidade de reacção quase nunca pode ser obtida em forma analítica, os integrais que definem a secção eficaz e a velocidade da reacção têm que ser calculados

por métodos numéricos, o que dificulta ainda mais o cálculo (alguns deles são integrais multidimensionais). O método mais utilizado no cálculo destes integrais é o método de Monte Carlo, por ser o que menos tempo de computação requer e o de mais fácil aplicação dado que, neste caso, a selecção dos valores iniciais das variáveis dinâmicas se processa através de técnicas da mesma natureza.

No caso presente e dado que o número de trajectórias integradas é finito utilizaremos a aproximação que permite obter a secção eficaz de reacção como:

$$\sigma^r(v_R, J, v) \approx \pi(b_{max})^2 \frac{N^r(v_R, J, v, b)}{N(v_R, J, v, b)} \qquad (139)$$

e o erro que lhe está associado (assumindo o intervalo de confiança de 68%) será:

$$\Delta\sigma^r = \sigma^r(v_R, J, v) \left[\frac{(N-N^r)}{NN^r} \right]^{1/2} \qquad (140)$$

Do exposto facilmente se constata a grande importância e o vasto campo de aplicações dos cálculos de trajectórias clássicas. Com efeito, embora poucas tenham sido mencionadas, as suas aplicações são inúmeras e prendem-se com aspectos dinâmicos aparentemente tão distintos como os que dizem

respeito a tempos de relaxação, a tempos de vida de complexos de colisão, à química dos chamados "átomos quentes", a efeitos isotópicos e à elucidação de mecanismos de reacção, entre outros. Dado o progressivo acesso a técnicas cada vez mais sofisticadas muitos destes tópicos têm vindo a ser nos últimos tempos abordados do ponto de vista experimental o que amplia ainda mais o interesse pelos métodos de trajectórias clássicas.

4. Resultados dos Cálculos de Trajectórias Clássicas

As superfícies de energia potencial por nós obtidas para os trímeros de metais alcalinos serão agora testadas no campo da dinâmica molecular reactiva.

As reacções de permuta de átomos de metais alcalinos com dímeros de metais alcalinos, $M'+M_2$ --> $M'M+M$, constituíram já o objecto de alguns estudos, quer experimentais quer teóricos.[131] Trata-se na realidade de sistemas bastante interessantes quer pela sua alta reactividade quer por oferecerem a possibilidade de estudar reacções envolvendo muito poucas alterações ao nível das ligações químicas e balanços energéticos extremamente baixos.

Dada a grande polarizabilidade dos átomos dos metais alcalinos, a energia de interacção de van der Waals adquire um papel particularmente importante nas suas interacções mútuas e é natural que manifeste, de forma clara, a sua influência na dinâmica molecular respectiva. Na realidade, medições experimentais da secção eficaz das reacções exotérmicas com M'=Na, K e M=K, Rb e Cs e das reacções marginalmente endotérmicas com M'=Rb, Cs e M=K permitiram concluir que estas reacções têm secções eficazes muito elevadas($\sigma^r \geq 100$ $Å^2$),[132,133] o que revela que uma fracção maioritária das colisões capturadas pela atracção a grandes distâncias pode conduzir efectivamente a reacção.

Mais recentemente,[134] a técnica de fluorescência induzida por "laser" [LIF (Laser induced fluorescence)] permitiu estudar as distribuições de energia interna nos produtos das reacções de permuta $Li+Na_2$ e $Na+K_2$.

Foi então possível concluir, dada a distribuição não estatística da energia interna, que a primeira reacção seria de natureza directa e não conduziria a uma redistribuição completa da energia disponível, enquanto que, algo surpreendentemente dada a semelhança entre as respectivas superfícies de energia potencial, a segunda reacção poderia processar-se através da formação de complexos com grandes tempos de vida, a energias térmicas e teria pois carácter estatístico.

Do ponto de vista teórico, foram estudadas as reacções $Li+Na_2$ e $Na+Li_2$[135], bem como a reacção de permuta termoneutra $Li+Li_2$[83], por intermédio do método de trajectórias quási-clássicas utilizando as superfícies de energia potencial de Whitehead-Grice,[83,93] tendo-se concluído que o mecanismo de reacção envolve essencialmente complexos com grande tempo de vida e que a reacção se torna progressivamente mais directa à medida que aumenta a energia de colisão, como era de esperar. Não é no entanto possível comparar os resultados destes estudos com os obtidos por Breford *et al.*[134] com o auxílio da técnica LIF, uma vez que

não foram divulgadas as distribuições detalhadas da energia interna dos produtos da reacção.

Deste modo, a disponibilidade de superfícies de energia potencial realistas (descritas nas secções 2.4.1 e 2.4.2) para os sistemas mencionados, a conveniência de as testar no campo da dinâmica molecular e a necessidade de comprovar teoricamente as conclusões sugeridas pelos resultados das experiências de fluorescência induzida por "laser", constituíram boas razões para que se procedesse a novos estudos de trajectórias quási-clássicas nos sistemas referidos.

Descrevem-se seguidamente os resultados dos cálculos de trajectórias quási-clássicas nas superfícies de energia potencial dos sistemas $Li+Na_2$ (secção 4.1.1) e $Na+K_2$ (secção 4.1.2) e apresentam-se as conclusões relevantes.

O cálculo da evolução temporal das trajectórias foi realizado por intermédio do método de trajectórias quási-clássicas[126-128,131] já descrito (capítulo 3).

O algoritmo de integração numérica seleccionado baseia-se numa combinação do método de Runge-Kutta de quarta ordem e dum método preditor-corrector de Adams-Moulton de décima primeira ordem;[137] utilizou-se como critério para a escolha da grandeza do passo da integração numérica a conservação, pelo menos até à quarta casa decimal, quer da

energia total quer do momento angular total.

Integraram-se em cada caso grupos de 2500 trajectórias nas quais a molécula diatómica reagente estava inicialmente preparada no estado vibracional v=0 e no estado rotacional J=10. Esta escolha simula aproximadamente as condições internas observadas em experiências com feixes moleculares supersónicos[138] e foi já a adoptada em estudos prévios de trajectórias quási-clássicas para os mesmos sistemas, facilitando futuramente possíveis comparações entre os resultados. Os valores do parâmetro de impacto máximo para as colisões $Li+Na_2$ e $Na+K_2$ (8.0 e 9.8 Å, respectivamente) foram escolhidos através de testes prévios envolvendo a integração de grupos de 50 trajectórias, para cada sistema reactivo, com o parâmetro de impacto assumindo um valor fixo; escolheu-se então para valor máximo do parâmetro de impacto o menor dos valores do parâmetro de impacto para o qual não foi integrada qualquer trajectória reactiva. As energias de colisão (15 e 9.6 kJ/mol, respectivamente para os sistemas $Li+Na_2$ e $Na+K_2$) foram escolhidas por forma a corresponderem às observadas nas experiências de fluorescência induzida por "laser".[134]

A separação da energia interna nas suas componentes rotacional e vibracional foi conseguida através do método de Muckermann,[139] utilizando os dados espectroscópicos existentes na literatura.[97,98].

Os resultados dos cálculos de trajectórias clássicas para os sistemas $Li+Na_2$ e $Na+K_2$ por nós obtidos, os quais serão comparados, sempre que possível, com resultados experimentais ou com resultados anteriores obtidos a partir da mesma metodologia (sendo no entanto substancialmente diferentes as representações funcionais da energia de interacção nos dímeros relevantes); na secção 4.3 apresentamos os resultados dinâmicos obtidos para o sistema termoneutro $Li+Li_2$, em duas superfícies de energia potencial distintas, sendo um dos objectivos a determinação do grau de adequação de funções de energia potencial do tipo LEPS à correcta descrição da dinâmica molecular reactiva. Faremos também nessa secção a comparação dos resultados obtidos com resultados já existentes, baseados em funções com a mesma forma funcional, mas com profundas diferenças no que respeita às representações das curvas diatómicas de energia potencial dos fragmentos.

A existência comprovada de pelo menos um mínimo na superfície de energia potencial dos trímeros alcalinos, produzido pelas interacções de natureza dispersiva a grandes distâncias que neste caso são especialmente importantes dada a grande polarizabilidade dos átomos envolvidos, sugere que a dinâmica das reacções de permuta deverá desenvolver-se de preferência através da formação e subsequente decomposição de

complexos triatômicos com grandes tempos de vida perdurando por diversos períodos vibracionais. Isto pode explicar a distribuição estatística da energia disponível pelos diversos graus de liberdade dos produtos e as distribuições angulares aproximadamente simétricas obtidas nos poucos cálculos de trajectórias clássicas até agora realizados para estes sistemas.

Dois factores principais podem afectar a exactidão da integração das equações de Hamilton para estes sistemas; por um lado as trajectórias são de uma forma geral muito longas, envolvendo com frequência mais de 18000 passos de integração, o, que pode levar à acumulação de pequenos erros de truncatura, que são inevitáveis, e à sua amplificação no decurso do processo de cálculo; por outro lado as trajectórias apresentam-se altamente sensíveis a pequenas alterações das condições iniciais, o que implica que estes sistemas apresentem frequentemente instabilidade dinâmica.

4.1 As Reacções de Permuta Não-Simétrica

4.1.1 A Reacção Li + Na_2 --> LiNa + Na[140]

Procedeu-se à integração de 2500 trajectórias quási-clássicas para este sistema reactivo. A secção eficaz de reacção calculada à energia de colisão utilizada, 68.44±1.91 $Å^2$, está em boa concordância com o valor obtido a partir dos resultados de Whitehead[135] por interpolação linear para a mesma energia de colisão ($\sigma^r \approx 64$ $Å^2$). A figura 16 mostra a dependência da probabilidade de reacção no parâmetro de impacto (funcão opacidade); embora a sua variação com o parâmetro de impacto pareça ser aproximadamente linear, pode notar-se uma ligeira tendência para uma distribuição bimodal.

Mostra-se na figura 17 a secção eficaz diferencial para o sistema reactivo Li+Na_2; o facto de maior relevância que se pode observar é, sem dúvida, a forma quase perfeitamente simétrica da secção eficaz diferencial relativamente ao ângulo de espalhamento $\Theta=90^o$, evidenciando claramente dois picos bem pronunciados a $\Theta=180^o$ e $\Theta=0^o$. Este comportamento é previsível, tal como foi sugerido por Whitehead,[83] a baixas energias de colisão em sistemas para os quais o valor máximo

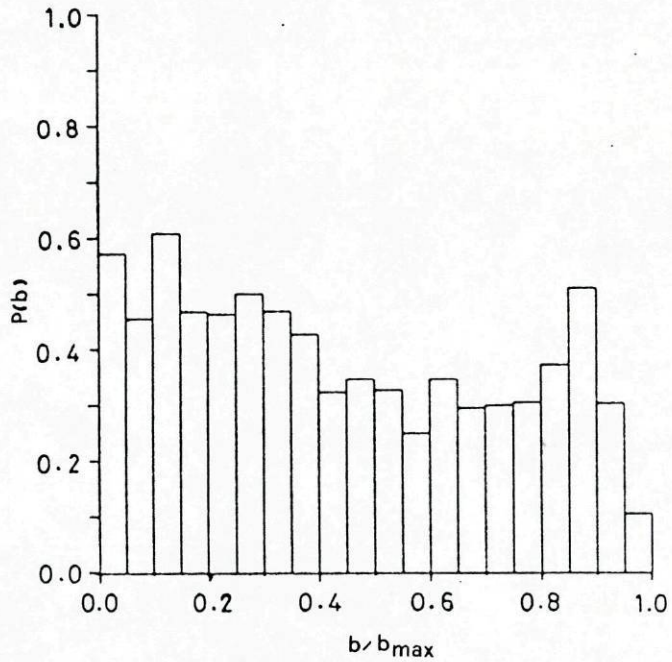


Figura 16 - Função opacidade mostrando a dependência da probabilidade da reacção P(b) no parâmetro de impacto reduzido (b/b_{max}) para a reacção $Li+Na_2$.

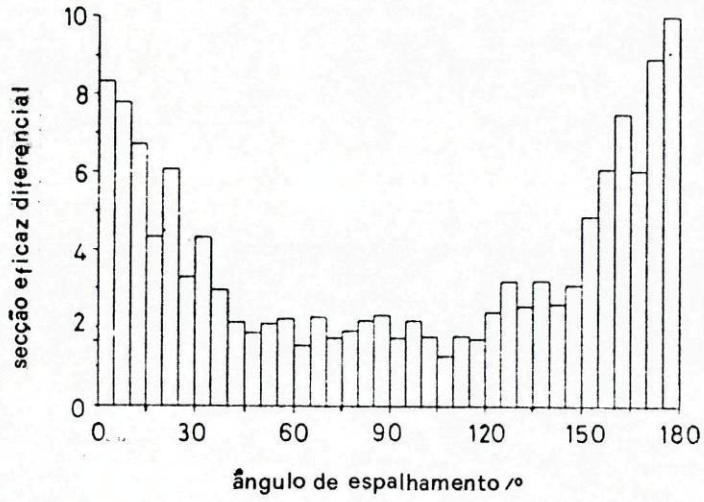


Figura 17 - Secção eficaz diferencial (no sistema de coordenadas do centro de massa) para a reacção $Li+Na_2$.

do momento angular orbital é muito superior ao momento angular interno (J=10$\hbar$ no caso presente). A forma da distribuição neste regime osculante pode obter-se[141] a partir da razão entre o tempo de vida do complexo e o seu período rotacional:

$$\tau = 2\pi(I/L) \qquad (141)$$

sendo I o momento de inércia do complexo e L o seu momento angular. A partir desta expressão Whitehead obteve uma estimativa de cerca de 1 ps para o período rotacional do sistema $Li+Na_2$. Um cálculo semelhante agora efectuado para o mesmo sistema permitiu obter τ=1.98 ps, valor que compara bem com o tempo de vida médio do complexo de 0.82 ps, obtido a partir da análise das trajectórias; admitiu-se para esse fim que o tempo de vida do complexo pode definir-se[83] como o tempo durante o qual os três átomos podem ser circunscritos por um círculo com 6.5 Å de diâmetro. A representação por histogramas dos tempos de vida dos complexos à energia de colisão seleccionada estão apresentados na figura 18, na qual é bem patente o decaimento exponencial característico de uma distribuição estatística dos tempos de vida. Na figura 19 os tradicionais gráficos das distâncias interatómicas em função do tempo mostram duas colisões reactivas típicas: do tipo

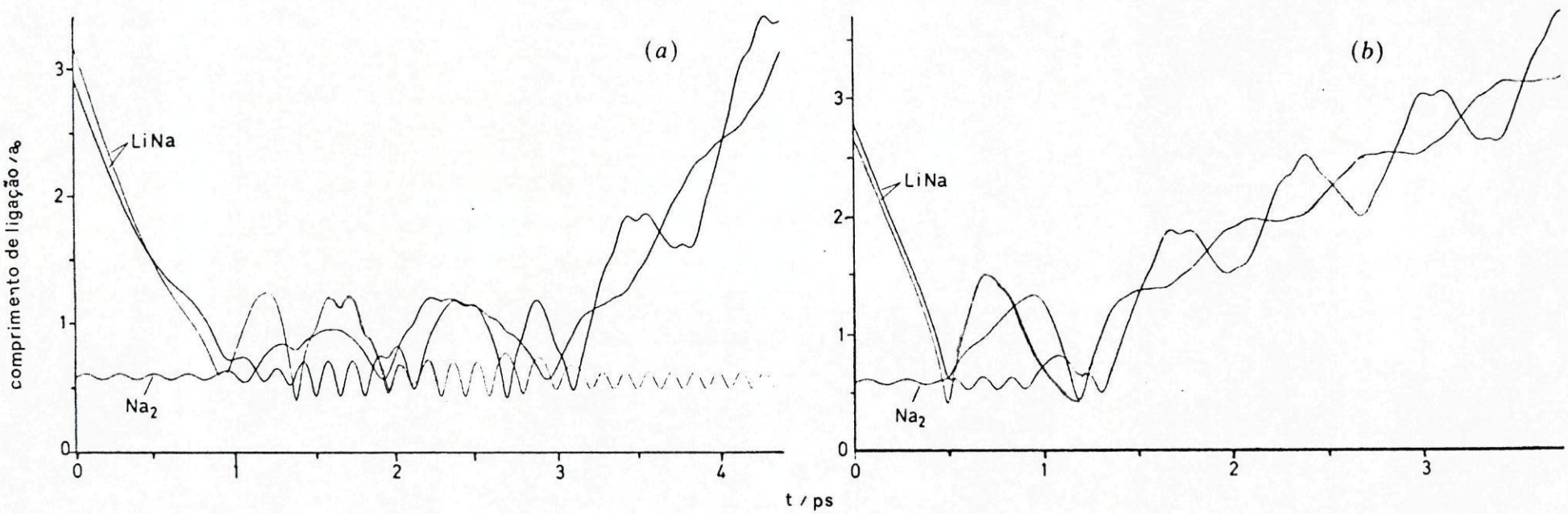


Figura 19 - Variação dos comprimentos de ligação com o tempo para uma trajectória do tipo indirecto (a) e do tipo directo (b), para o sistema $Li+Na_2$.

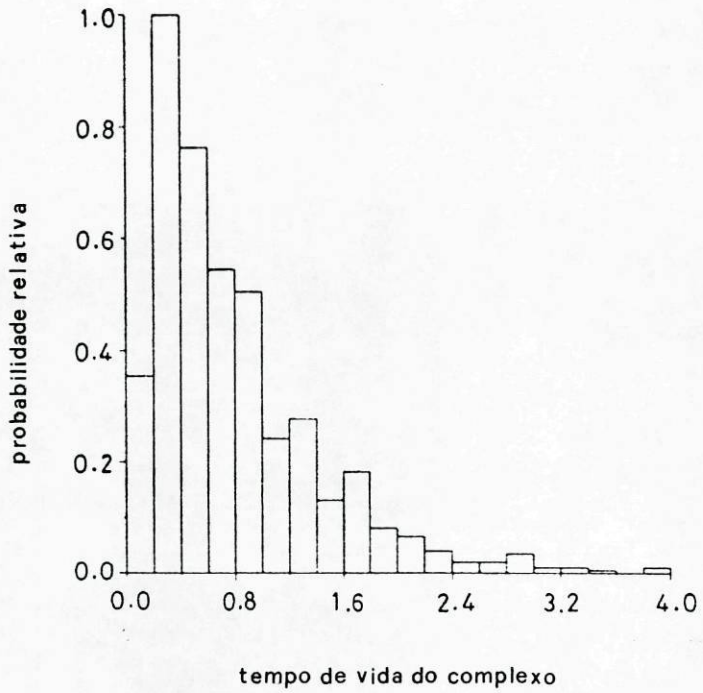


Figura 18 - Representação histogramática do tempo de vida do complexo para a reacção $Li+Na_2$.

directo (a) e do tipo indirecto (b); o carácter migratório das trajectórias pode atribuir-se à natureza extremamente plana da superfície de energia potencial relativamente a variações do ângulo de ligação, já referida anteriormente.

Numa tentativa de correlacionar o tipo de colisão com o parâmetro de impacto fizeram-se também representações histogramáticas da probabilidade de reacção em função do parâmetro de impacto para as trajectórias com tempo de vida do complexo (tal como foi definido anteriormente) superior a 1 ps (consideradas estatísticas ou de mecanismo indirecto) e para as trajectórias caracterizadas por um tempo de vida do complexo inferior a 1 ps (directas). Os resultados estão representados na figura 20 na qual se verifica que as trajectórias reactivas do tipo indirecto têm a sua origem preferencialmente em colisões com parâmetro de impacto médio ou elevado. Conclui-se pois que as trajectórias de tipo indirecto provêm de complexos capturados pela barreira centrífuga do potencial efectivo. Por outro lado, as trajectórias do tipo directo têm preferencialmente origem em colisões com baixo parâmetro de impacto. A distribuição correspondente apresenta o máximo para b=0 Å e um pico (máximo relativo) para $b/b_{max}=0.9$.

A distribuição de energia dos produtos da reacção, obtida a partir dos resultados dos cálculos de trajectórias

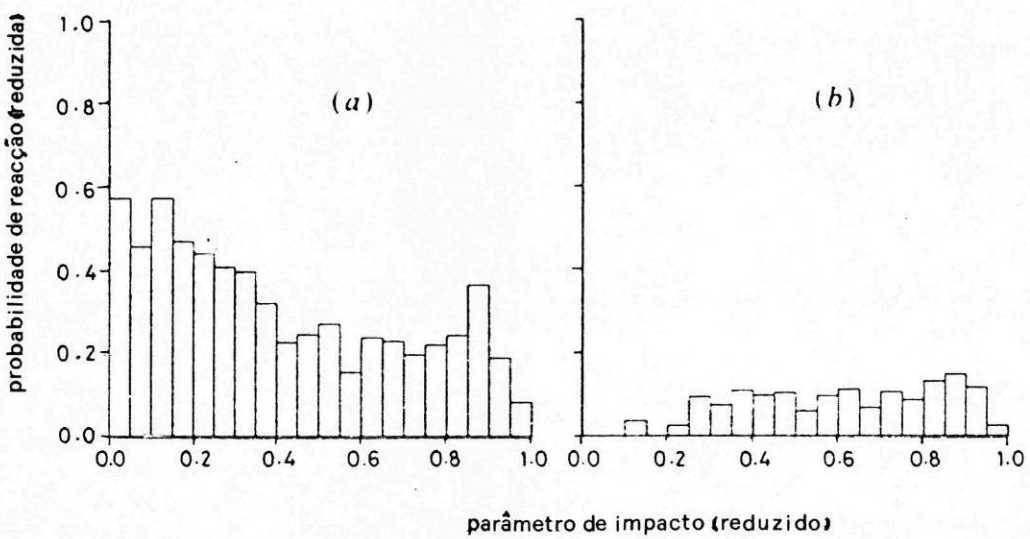


Figura 20 - Dependência da probabilidade de reacção no parâmetro de impacto para a reacção Li+Na2; evidenciam-se separadamente as trajectórias reactivas com tempo de vida do complexo inferior (a) e superior (b) a 1 ps.

clássicas, está representada na figura 21, onde também se apresentam, para efeitos comparativos, as previsões de um modelo estatístico [142,143] para as mesmas distribuições. De acordo com este modelo, para potenciais cujo comportamento a grandes distâncias interatômicas é do tipo $-C_6/R^6$ e grande momento angular de colisão, as distribuições de energia dos produtos originados em complexos triatômicos não rígidos têm a forma:

$$P(E'_t) = (E'_t/B'_m)^{2/3}(E'-E'_t) \qquad E'_t < B'_m \qquad (142a)$$

$$= (E'-E'_t) \qquad E'_t > B_m \qquad (142b)$$

no caso da translação, e

$$P(E'_X) = [E'-E'_X-(2/5)B'_m](B'_m)^{2/3} \qquad E'_X \leq E'-B'_m \qquad (143a)$$

$$= (3/5)(E'-E'_X)^{5/3} \qquad E'_X > E'-B'_m \qquad (143b)$$

para a energia de vibração e de rotação, sendo, nas equações anteriores (142-143), o valor máximo da barreira centrífuga definido por:

$$B'_m = (\mu/\mu')^{3/2}(C_6/C'_6)^{1/2}E_t \qquad (144)$$

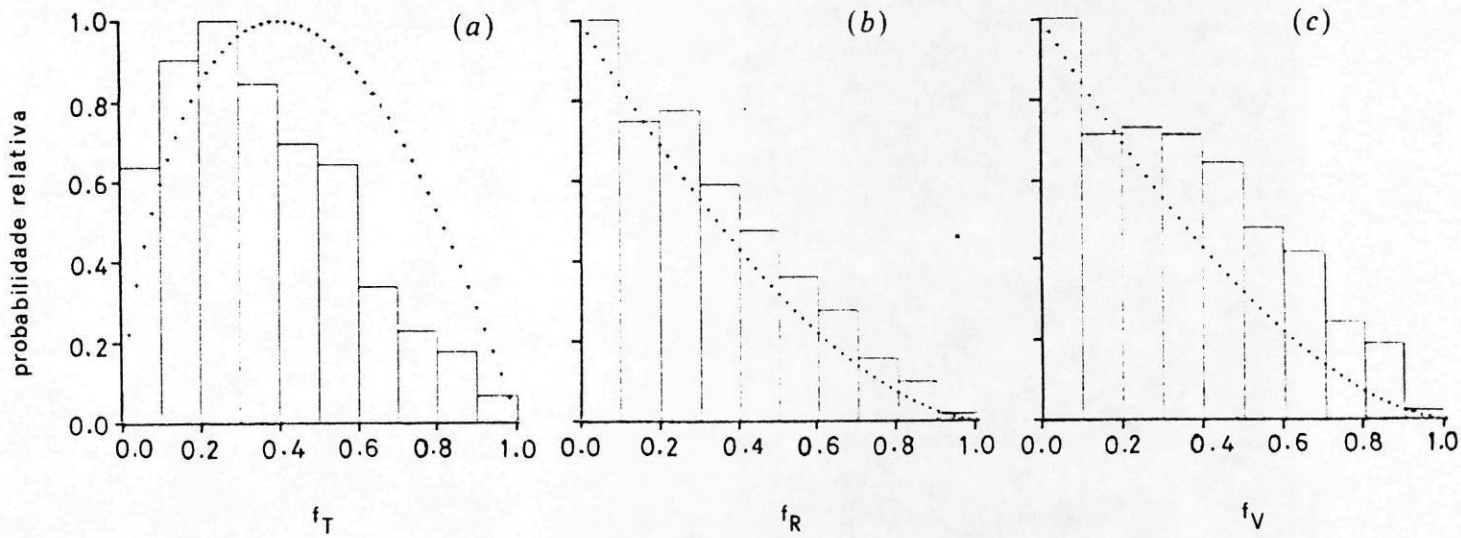


Figura 21 - Distribuição fraccional da energia disponível pelos produtos da reacção para a reacção $Li+Na_2$. Para efeitos de comparação apresentam-se também as respectivas previsões de um modelo estatístico.

E e E'_t são as energias de translação dos reagentes e produtos, respectivamente, E'_X é a energia de rotação ou de vibração dos produtos, E' é a energia total disponível aos produtos, μ e μ' são as massas reduzidas dos reagentes e dos produtos, respectivamente, e C_6 e C'_6 são os coeficientes de van der Waals dos termos dominantes na expansão assimptótica da energia de interacção a grandes distâncias nos canais de entrada e saída, respectivamente. Dada a inexistência na literatura de valores exactos para estes coeficientes, julgou-se razoável considerá-los como a soma das constantes de van der Waals para as interacções entre o átomo isolado e os átomos terminais da molécula diatómica relevante, isto é, $C_6(A\text{-}BC) \simeq C_6(A\text{-}B) + C_6(A\text{-}C)$. O valor médio da fracção da energia total disponível que aparece depositada em cada um dos modos de movimento dos produtos, obtido a partir dos cálculos de trajectórias clássicas, apresenta uma razoável concordância com os resultados estatísticos e um grau menor de concordância com os resultados experimentais de LIF:

$$f(vib) : f(rot) : f(trans) = 30(32) : 34(52) : 36(16)$$

Os valores entre parêntesis são os obtidos por intermédio

da técnica de LIF e os valores estatísticos correspondem a uma equipartição da energia total pelos três modos de movimento acessíveis aos produtos da reacção. Constata-se, novamente, que os resultados obtidos para as distribuições de energia parecem sugerir que a reacção se processa através de um mecanismo essencialmente de tipo indirecto com a formação de um complexo triatómico não linear e não rígido com grande tempo de vida. Estas conclusões corroboram, de um modo geral, os resultados obtidos anteriormente por Whitehead para o mesmo sistema, apesar das diferenças significativas entre as superfícies de energia potencial utilizadas nos dois estudos.

A distribuição dos estados vibracionais do produto LiNa formado na reacção em estudo é a representada na figura 22, onde também se mostram, para efeitos comparativos, os pontos experimentais obtidos por Breford *et al.*[134] e a distribuição vibracional estatística de Maxwell-Boltzmann admitindo uma temperatura de 300 K. No cálculo da distribuição vibracional de Maxwell-Boltzmann utilizaram-se níveis vibracionais obtidos a partir da resolução da equação de Schrödinger para os movimentos nucleares com as curvas de energia potencial descritas anteriormente (37a,b). Note-se que, de acordo com os resultados dos cálculos de trajectórias clássicas, o produto LiNa pode ocupar níveis vibracionais até $v''=9$, o que se revela consistente com a observação

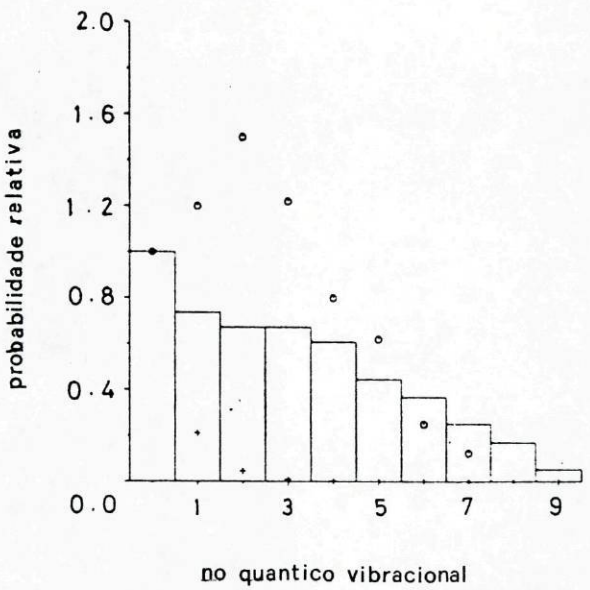


Figura 22 - Distribuição do número quântico vibracional dos produtos para a reacção $Li+Na_2$. Para efeitos de comparação apresentam-se também os resultados experimentais de Breford *et al*[134] e a distribuição de Boltzmann (+) para um equilíbrio térmico a T=300 K.

experimental de $v''=7$.

4.1.2 A Reacção Na + K_2 --> NaK + K[140]

Também para este sistema reactivo se integraram 2500 trajectórias quási-clássicas, tendo-se obtido o valor de $\sigma^r=134.57\pm3.00$ $Å^2$ para a secção eficaz de reacção à energia de colisão considerada. Este valor é cerca de duas vezes superior ao valor médio da secção eficaz de reacção citado na referência 132 ($<\sigma^r>=65$ $Å^2$), mas está, no entanto, muito próximo do valor da secção eficaz de captura ($\sigma_{cap}=140$ $Å^2$) calculado na mesma referência com base simplesmente num potencial de van der Waals. Esta concordância justifica claramente a conclusão de que uma fracção bastante elevada das colisões que, devido á atracção de van der Waals, atingem a região das pequenas distâncias internucleares, têm como resultado a ocorrência de reacção química. A figura 23 mostra a dependência da probabilidade de reacção no parâmetro de impacto (funcão opacidade). Contrastando com o que se verificou em relação ao sistema Li+Na_2, verifica-se neste caso que a probabilidade de reacção tem um comportamento uniformemente decrescente, desde um valor máximo ocorrendo próximo do valor zero do parâmetro de impacto até quase se

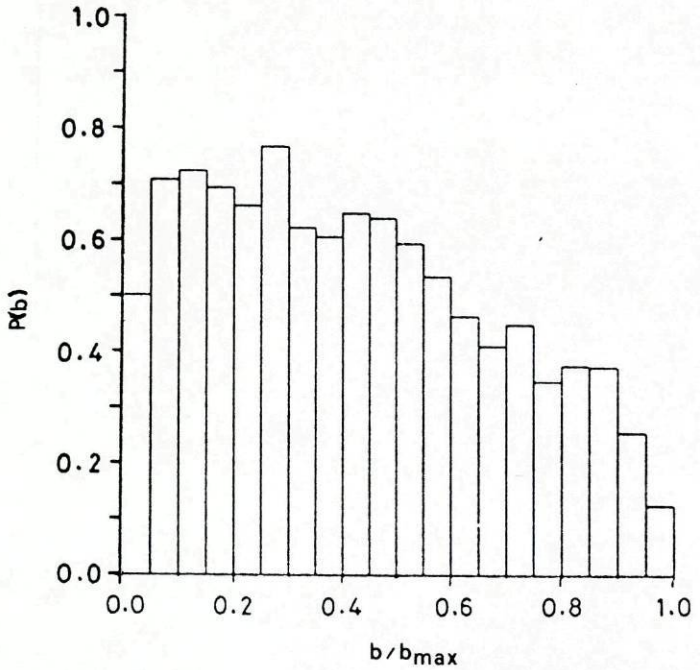


Figura 23 - Função opacidade mostrando a dependência da probabilidade da reacção P(b) no parâmetro de impacto reduzido (b/b_{max}) para a reacção $Na+K_2$.

anular para o valor máximo da mesma variável. Dada a grande semelhança entre as energias de colisão utilizadas nos dois casos, a diferença de comportamento das respectivas funções opacidade deve ser atribuída ao valor máximo do momento angular orbital (L_m), que é muito superior no caso do sistema $Na+K_2$ (L_m=285 $\hbar$ para este sistema *vs.* L_m=167 $\hbar$ para o sistema $Li+Na_2$), contrariando portanto mais efectivamente a natureza atractiva da sua superfície de energia potencial a qual, por outro lado, apresenta um mínimo menos profundo que a superfície de energia potencial do sistema $Li+Na_2$.

A figura 24 representa a secção eficaz diferencial para o sistema reactivo $Na+K_2$. A simetria quase perfeita da secção eficaz diferencial relativamente ao ângulo de espalhamento Θ=90° e a clara existência de dois picos bem pronunciados a Θ=180° e Θ=0° são de novo bem patentes. Tal como no caso da reacção $Li+Na_2$ este comportamento é previsível[83] a baixas energias de colisão em sistemas para os quais o valor máximo do momento angular orbital é muito superior ao momento angular interno (J=10$\hbar$ no caso presente). A expressão (141) para o cálculo do período rotacional do complexo triatómico permitiu obter a estimativa de τ=5.36 ps que pode ser comparada com o tempo médio de vida do mesmo, 0.82 ps, obtido a partir da análise das trajectórias; admitiu-se, novamente, que o tempo de vida do complexo pode definir-se[83] como o

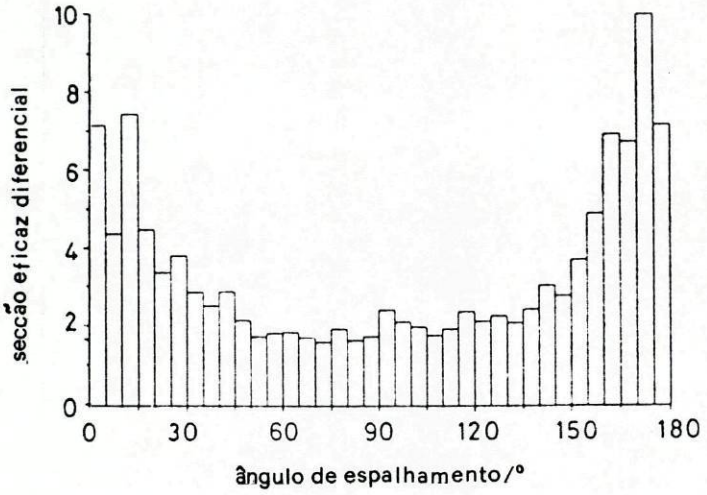


Figura 24 - Secção eficaz diferencial (no sistema de coordenadas do centro de massa) para a reacção $Na+K_2$.

tempo durante o qual os três átomos podem ser circunscritos por um círculo com 6.5 Å de diâmetro. A representação por histogramas dos tempos de vida dos complexos à energia de colisão seleccionada estão apresentados na figura 25, na qual é bem patente o decaimento exponencial característico de uma distribuição estatística dos tempos de vida. A figura 26 apresenta gráficos das distâncias interatómicas em função do tempo para duas colisões reactivas típicas: do tipo directo (a) e do tipo indirecto (b); o carácter migratório das trajectórias pode atribuir-se à natureza extremamente plana da superfície de energia potencial relativamente a variações do ângulo de ligação, a que já anteriormente se fez referência.

A busca de correlações entre a natureza das colisões e o parâmetro de impacto foi efectuada como no caso anterior concebendo-se representações histogramáticas da probabilidade de reacção em função do parâmetro de impacto para as trajectórias com tempo de vida do complexo (de acordo com a definição adoptada) superior a 1 ps (consideradas estatísticas ou de mecanismo indirecto) e para as trajectórias caracterizadas por um tempo de vida do complexo inferior a 1 ps (directas). Os resultados estão representados na figura 27 na qual se verifica que as trajectórias reactivas do tipo indirecto têm a sua origem preferencialmente em colisões com parâmetro de

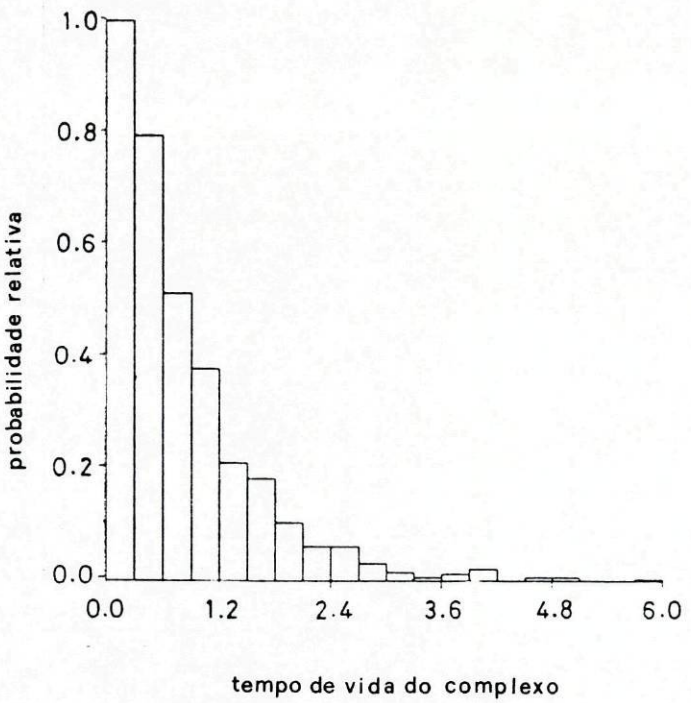


Figura 25 - Representação histogramática do tempo de vida do complexo para a reacção $Na+K_2$.

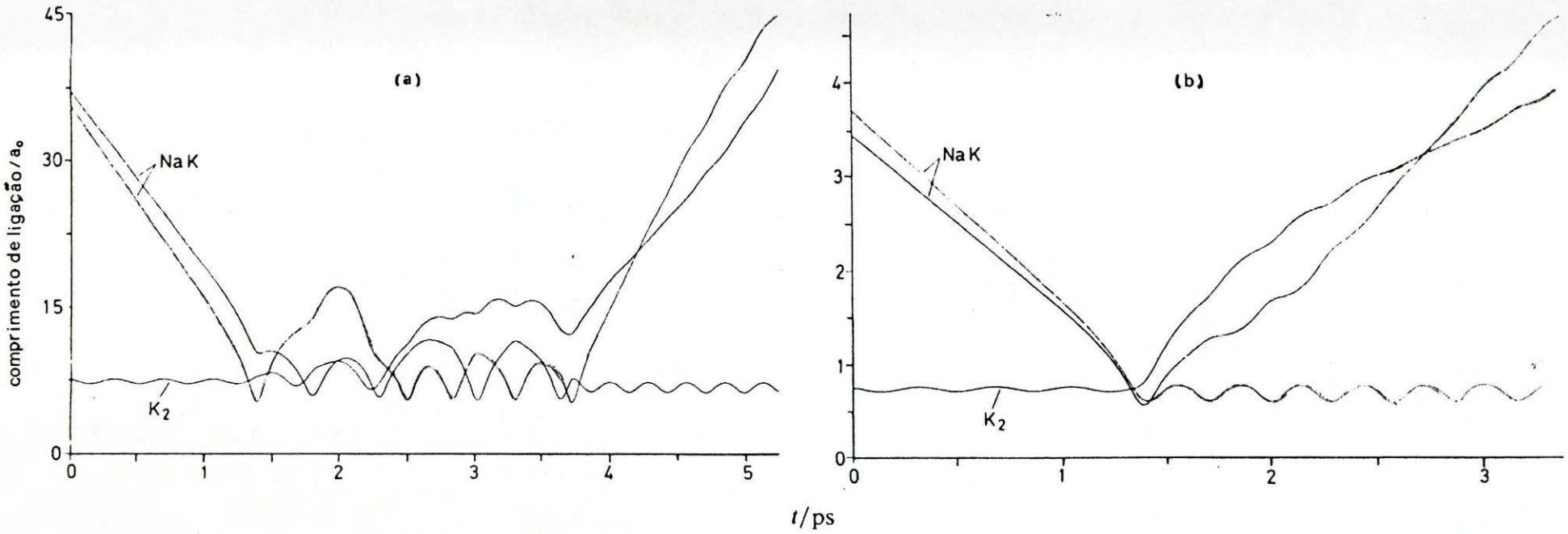


Figura 26 - Variação dos comprimentos de ligação com o tempo para uma trajectória do tipo indirecto (a) e do tipo directo (b), para o sistema $Na+K_2$.

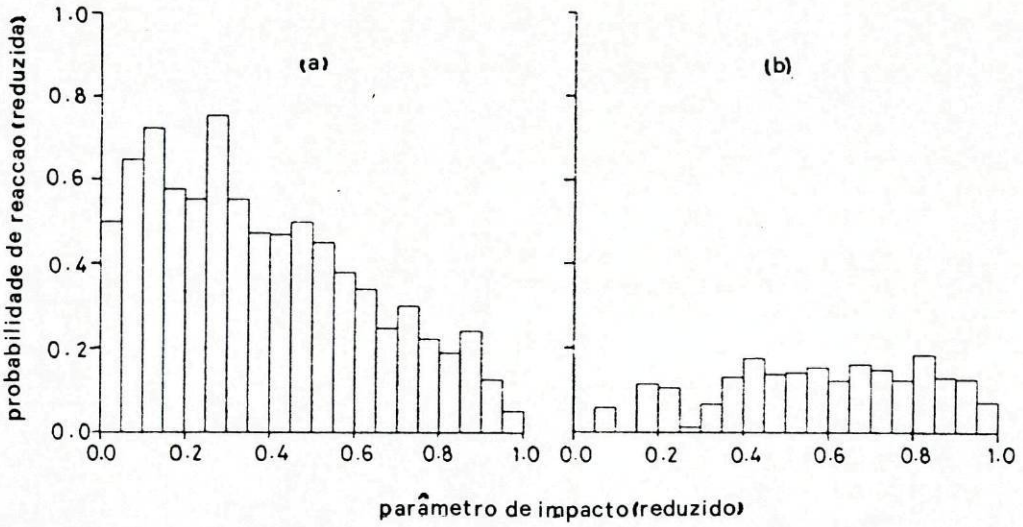


Figura 27 - Dependência da probabilidade de reacção no parâmetro de impacto para a reacção $Na+K_2$; evidenciam-se separadamente as trajectórias reactivas com tempo de vida do complexo inferior (a) e superior (b) a 1 ps.

impacto médio ou elevado. Uma vez mais, a conclusão relevante é a de que as trajectórias de tipo indirecto provêm de complexos capturados pela barreira centrífuga do potencial efectivo, originando, por seu lado, preferencialmente trajectórias do tipo directo as colisões caracterizadas por valores baixos do parâmetro de impacto. Contrariamente ao verificado para o sistema $Li+Na_2$, a distribuição correspondente apresenta agora um único máximo para $b/b_{max} \approx 0.3$.

A distribuição de energia dos produtos da reacção, obtida a partir dos resultados dos cálculos de trajectórias clássicas, está representada na figura 28, onde também se apresentam, para efeitos comparativos, as previsões de um modelo estatístico[142,143] para as mesmas distribuições [eq. (142) e (143)]. Os valores numéricos dos coeficientes de van der Walls requeridos, dada a carência de resultados exactos na literatura, foram estimados com base na aproximação citada na secção anterior. O valor médio da fracção da energia total disponível que aparece depositada em cada um dos modos de movimento dos produtos, obtido a partir dos cálculos de trajectórias clássicas são:

$$f(vib) : f(rot) : f(trans) = 33(27) : 27(55) : 40(15)$$

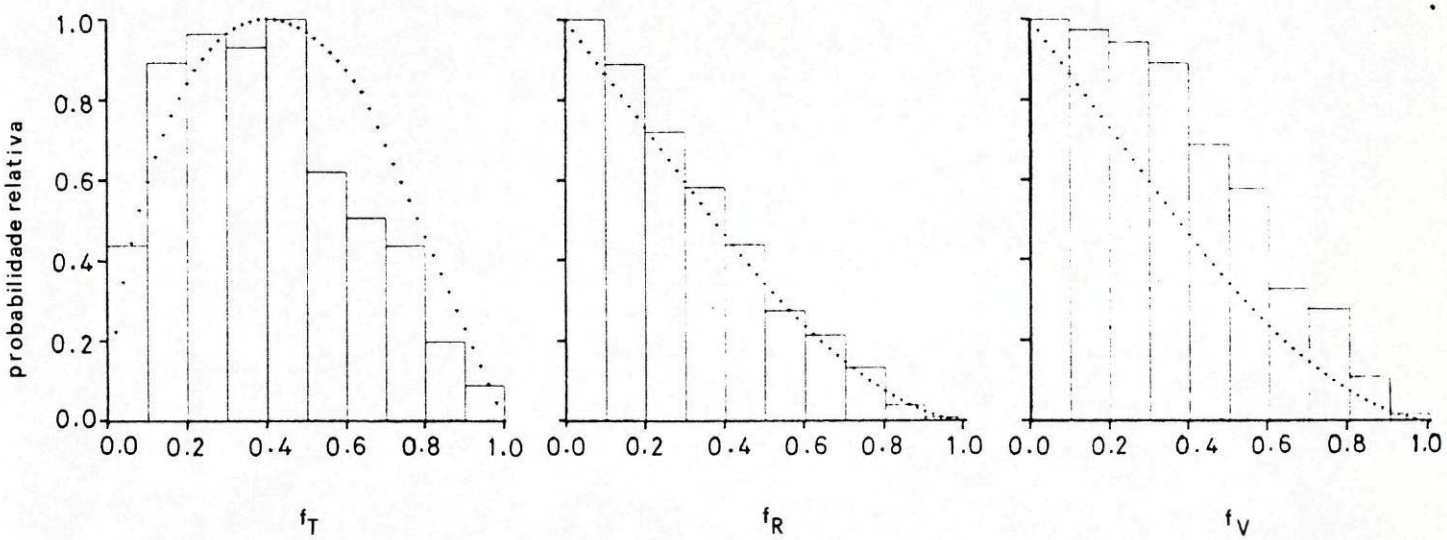


Figura 28 - Distribuição fraccional da energia disponível pelos produtos da reacção para a reacção $Na+K_2$. Para efeitos de comparação apresentam-se também as respectivas previsões de um modelo estatístico.

estando os valores experimentais de Breford *et al.* indicados entre parêntesis. Os correspondentes valores estatísticos equivalem a uma equidistribuição da energia disponível pelos graus de liberdade dos produtos da reacção. Uma vez mais se constata uma boa concordância das distribuições da energia de translação e de rotação obtidas a partir dos cálculos e do modelo estatístico. No entanto, a distribuição da energia de vibração calculada a partir da análise das trajectórias não revela, neste caso, concordância com o modelo estatístico. Os resultados obtidos para as distribuições de energia parecem sugerir, novamente, que a reacção se processa através de um mecanismo essencialmente de tipo indirecto com a formação de um complexo triatómico não linear e não rígido com grande tempo de vida.

A distribuição dos estados vibracionais do produto NaK formado na reacção em estudo é a representada na figura 29, onde também se mostram, para efeitos comparativos, os pontos experimentais obtidos por Breford *et al.*[134] e a distribuição vibracional estatística de Maxwell-Boltzmann admitindo uma temperatura de 300 K. No cálculo da distribuição vibracional de Maxwell-Boltzmann utilizaram-se níveis vibracionais obtidos a partir da resolução da equação de Schrödinger para os movimentos nucleares com as curvas de energia potencial descritas anteriormente (37a,b). Note-se

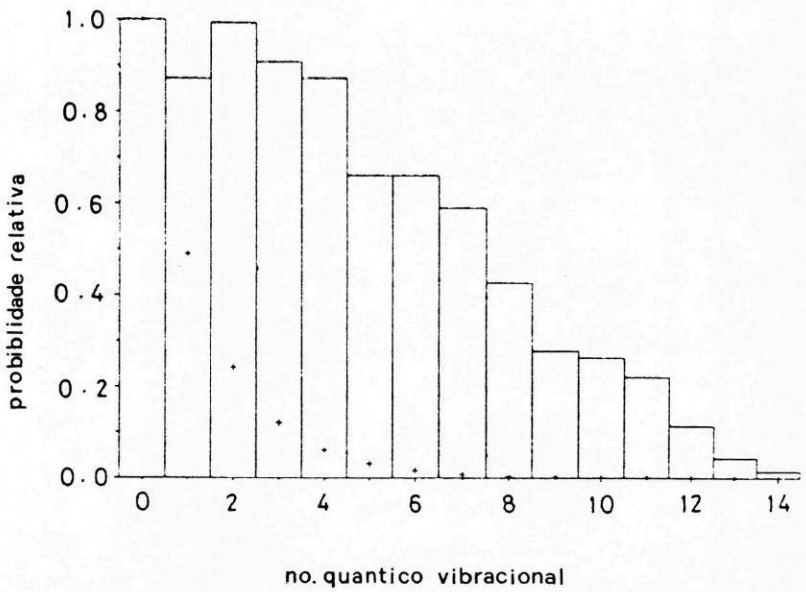


Figura 29 - Distribuição do número quântico vibracional dos produtos para a reacção $Na+K_2$. Para efeitos de comparação apresentam-se também os resultados experimentais de Breford *et al*[134] e a distribuição de Boltzmann (+) para um equilíbrio térmico a T=300 K.

que, de acordo com os resultados dos cálculos de trajectórias clássicas, o produto NaK pode ocupar níveis vibracionais até $v''=14$, enquanto que a observação experimental permitiu observar o valor máximo de apenas $v''=7$. É também importante notar-se a natureza claramente não térmica da distribuição dos estados vibracionais, apresentando um patamar bem definido na zona do nível $v''=2$.

As discrepâncias encontradas em ambos os casos entre os resultados dos cálculos de trajectórias clássicas e as observações experimentais justificam uma breve nota crítica a este método. Uma vez que o método de trajectórias quási-clássicas só na fase de escolha das condições iniciais admite alguma forma de quantificação, perdendo-se de seguida qualquer referência a estados e efeitos quânticos, tais como os efeitos de túnel, de ressonância e de interferência, pode colocar-se a questão de as citadas discrepâncias serem genuínas ou apenas o resultado da formulação clássica do método. Uma resposta definitiva a esta questão só poderia, obviamente, ser dada através da resolução exacta das equações dinâmicas, no contexto da dinâmica quântica, para as reacções em causa. Esta é no entanto uma tarefa impossível de concretizar na actualidade, a não ser para os sistemas e modelos mais simples. Entre os sistemas reais, a reacção em estado fundamental $H+H_2$ é de longe a mais estudada. Os

estudos prévios desta reacção [por exemplo, ref. (144) e referências aí citadas] mostram que a dinâmica quási-clássica fornece resultados geralmente concordantes, em sentido de médias, com os resultados quânticos, excepto para energias de colisão próximas da barreira de reacção. Por outro lado a maior massa dos núcleos em colisão permite prever que o método quási-clássico seja ainda mais digno de confiança para estudar as reacções entre átomos e dímeros de metais alcalinos. Note-se contudo que esta previsão só poderá ter alguma validade se houver garantia de que a informação obtida a partir da dinâmica em superfícies com barreiras de energia potencial (tal como $H+H_2$) puder ser transferível aos casos em que tal barreira de energia potencial não existe, e não é possível evidenciar tal garantia. Em resumo, do ponto de vista teórico, poder-se-á admitir que as discrepâncias entre os resultados dos cálculos de trajectórias quási-clássicas e as observações experimentais poderão ter origem quer nas inexactidões da formulação dinâmica quer nas próprias características das funções de energia potencial utilizadas.

Os resultados apresentados para ambos os sistemas mostram que, em alguns aspectos é aceitável a hipótese de um mecanismo indirecto, enquanto que outras características são típicas de mecanismos directos. Tendo em consideração que estes dois mecanismos correspondem a situações ideais

extremas, não deve constituir surpresa o facto de os resultados dos cálculos de trajectórias clássicas favorecerem a hipótese de um mecanismo indirecto, embora mostrem uma contribuição significativa de colisões de tipo directo. Visto que as medições experimentais da distribuição de energia interna referidas por Breford *et al.* não são específicas relativamente ao estado rotacional-vibracional das moléculas reagentes, só a realização de posteriores cálculos de trajectórias clássicas permitirá simular de forma conveniente as condições experimentais utilizadas, e responder satisfatoriamente às questões atrás colocadas.

4.2 A Reacção Termoneutra de Permuta Li + Li_2 --> Li_2 + Li

Como vimos nas secções anteriores, os resultados dos cálculos de trajectórias clássicas para as reacções de permuta não simétrica entre átomos e dímeros de metais alcalinos, não permitem formular uma resposta definitiva à questão da natureza da dinâmica de tais sistemas reactivos. De facto observámos que alguns atributos dinâmicos poderiam ser descritos de forma adequada em termos de um mecanismo indirecto ou estatístico (a distribuição dos tempos de vida do complexo triatómico, por exemplo) enquanto que outros

teriam carácter fundamentalmente não estatístico (caso das distribuições de níveis vibracionais). Levanta-se por outro lado a questão de saber qual a influência que a forma específica da função de energia potencial utilizada tem nos resultados finais e na caracterização do tipo de dinâmica molecular por ela induzida. Numa tentativa de aclarar estas questões, estudou-se[145] a dinâmica molecular do sistema $Li+Li_2$ em duas superfícies de energia potencial recentemente obtidas para este sistema e descritas anteriormente - a superfície de energia potencial de Varandas-Morais[97] e a superfície de energia potencial de Thompson *et al.*[107] - e tentou-se, quando possível, uma comparação dos resultados obtidos com os obtidos anteriormente por Whitehead[83] utilizando a superfície de energia potencial de Whitehead e Grice.[93]

Integraram-se 2500 trajectórias em cada uma das superfícies de energia potencial mencionadas utilizando as mesmas técnicas de cálculo e algoritmo de integração numérica referenciados nas secções anteriores. A molécula diatómica reagente foi, tal como anteriormente, preparada no estado vibracional fundamental (v=0) e no estado rotacional caracterizado pelo número quântico rotacional J=10 dado serem estas aproximadamente as condições observadas em experiências com feixes moleculares supersónicos.[138] Escolheu-se o passo

de integração a utilizar pelo algoritmo de integração numérica impondo a condição de que quer a energia total quer o momento angular total fossem conservados pelo menos até à quarta casa decimal.

Apresentam-se na tabela 20 os resultados mais relevantes dos cálculos efectuados comparados também com a informação obtida a partir dos resultados dos cálculos de trajectórias clássicas levados a cabo por Whitehead[83] na superfície de energia potencial de Whitehead.[93] Nesta tabela designou-se por E a energia de colisão, por N o número de trajectórias integradas, por N^r o número de trajectórias reactivas e por bmax o valor máximo do parâmetro de impacto. A secção eficaz de reacção, σ^r, e erro que lhe está associado (intervalo de confiança de 68%), $\Delta\sigma^r$, foram calculados através das expressões (139-140). Na última coluna da tabela apresentam-se os tempos médios de vida do complexo triatómico, definidos como o tempo durante o qual os três átomos de Li podem ser circunscritos por um círculo com o diâmetro de 6.5 Å. Pode verificar-se facilmente que a superfície de energia potencial de Varandas-Morais é, de entre as utilizadas nos cálculos de trajectórias clássicas referidos, a que conduz ao valor mais elevado para a reactividade: a secção eficaz de reacção nela obtida é cerca de 30% maior que a da superfície de energia potencial de

TABELA 20. Sumário dos cálculos de trajectórias clássicas. As unidades de energia, comprimento e tempo utilizadas na tabela são kJ/mol, Å e ps, respectivamente.

Potencial	E	N	N^r	b_{max}	σ^r	$\langle\tau\rangle$
Varandas-Morais[97]	15	2500	943	8.0	75.8±1.9	4.30
Thompson *et al.*[107]	15	2500	808	7.5	57.1±1.7	2.13
Whitehead[93]	17[a]	1000	251	7.5	44.4±2.4	1.09

[a] Ver a referência original ([83]) para resultados referentes a outras energias de colisão.

Thompson *et al.* e aproximadamente 71% maior que a da superfície de energia potencial de Whitehead e Grice. Uma comparação com observações experimentais, indispensável para estabelecer a utilidade de cada uma das superfícies de energia potencial em cálculos de dinâmica molecular, revela-se no entanto impossível dada a inexistência de resultados dessa natureza. É entretanto interessante notar a correlação aproximadamente linear entre as secções eficazes de reacção calculadas e a profundidade do mínimo nas superfícies de energia potencial respectivas. Esta correlação poderá talvez constituir um critério na calibração das funções de energia potencial desde que se disponha de valores de confiança para as secções eficazes de reacção. Dado que a superfície de energia potencial de Varandas-Morais é a que apresenta uma maior profundidade no mínimo, parece razoável admitir-se que o correspondente valor para a secção eficaz de reacção constitua um limite superior próximo do valor real dessa propriedade. Esta conjectura é também corroborada pelo facto de essa superfície de energia potencial ter um carácter demasiado atractivo a grandes distâncias entre o átomo e a molécula diatómica, devido em parte a não se terem em conta na formulação os termos a três corpos na energia de dispersão.

A figura 30 mostra comparativamente a função opacidade

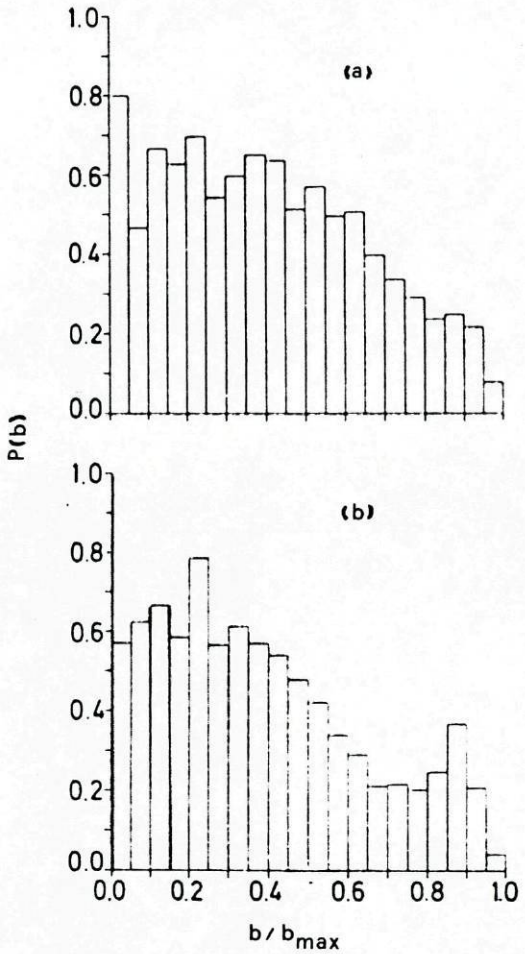


Figura 30 - Funções opacidade mostrando a dependência da probabilidade da reacção P(b) no parâmetro de impacto reduzido (b/b_{max}) calculadas com as superfícies de energia potencial de Varandas-Morais (a) e de Thompson *et al* (b).

para a reacção em estudo obtida nas duas superfícies de energia potencial utilizadas. Nota-se claramente uma grande semelhança entre as duas, não obstante haver pequenas diferenças para os valores extremos do parâmetro de impacto. A figura 31 mostra também a dependência da probabilidade de reacção no parâmetro de impacto para as duas superfícies de energia potencial, mas separando as colisões reactivas com tempo de vida do complexo triatómico superior a 1 ps (consideradas de natureza estatística) daquelas para as quais aquele atributo tem valores inferiores a 1 ps (directas). Uma comparação com os resultados anteriormente apresentados para os sistemas $Li+Na_2$ e $Na+K_2$ permite concluir que a fracção de trajectórias estatísticas é agora substancialmente superior.

A figura 32 representa a secção eficaz diferencial calculada nas mesmas superfícies de energia potencial. Uma vez mais é patente a simetria relativamente ao ângulo de espalhamento de 90º e a existência de dois picos pronunciados nos extremos limites de variação desse mesmo ângulo, comportamento previsível a baixas energias para sistemas cujo momento angular orbital máximo é muito superior ao momento angular interno (J=10 $\hbar$, no caso presente). Com base nas geometrias de equilíbrio previstas pelas duas superfícies de energia potencial utilizadas neste trabalho e na expressão (141) estimou-se o período rotacional do complexo triatómico

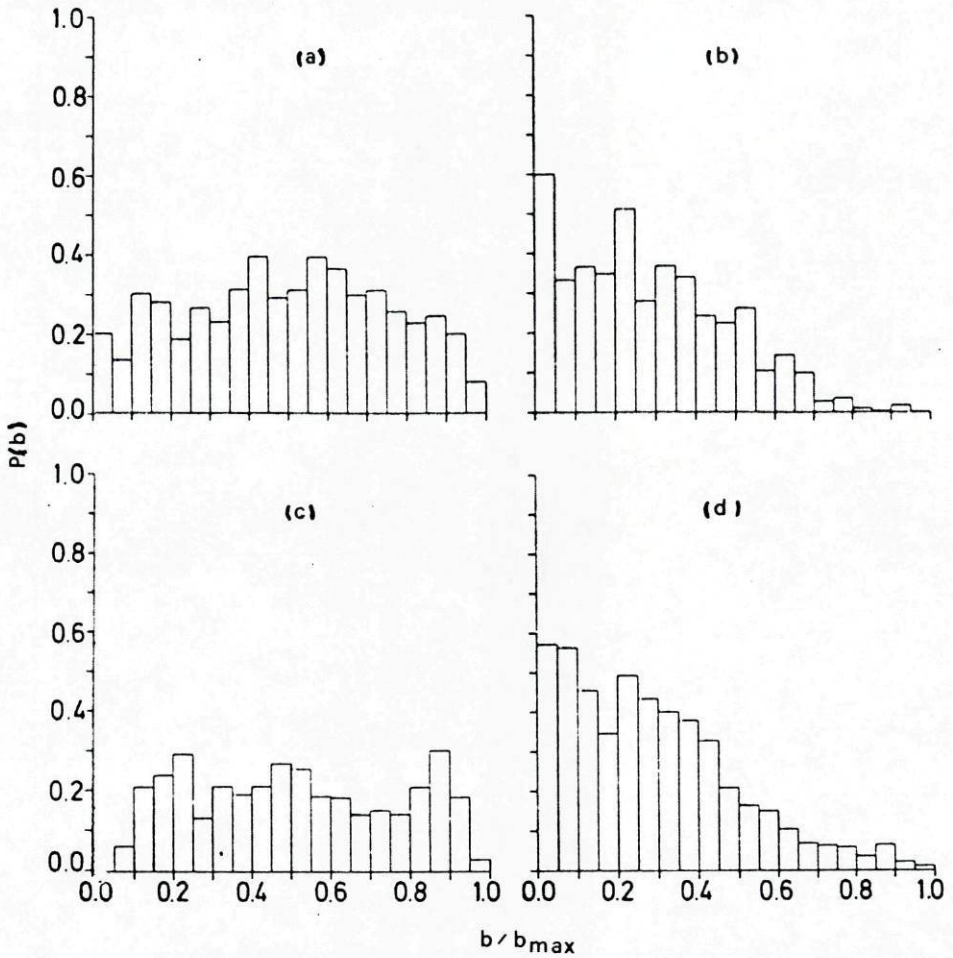


Figura 31 - Dependência da probabilidade de reacção no parâmetro de impacto calculada com as superfícies de energia potencial de Varandas-Morais[(a),(b)] e de Thompson *et al*[(c),(d)]. Consideram-se separadamente as trajectórias reactivas com tempo de vida do complexo superior[(a),(c)] e inferior[(b),(d)] a 1 ps.

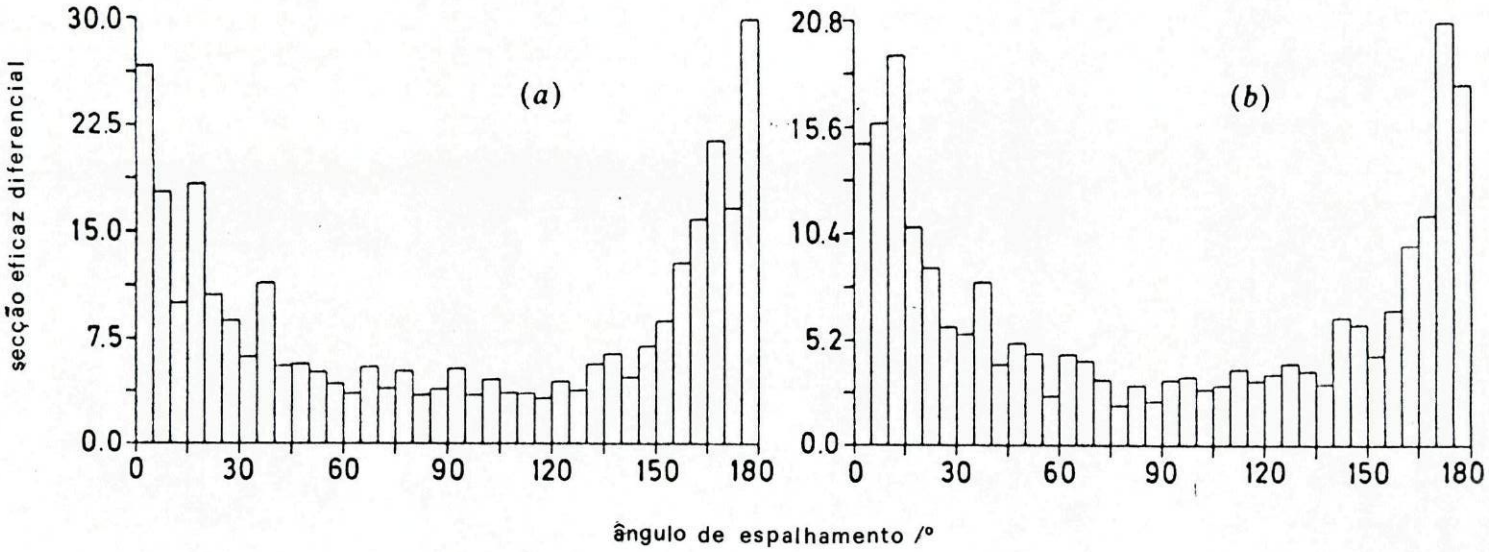


Figura 32 - Secção eficaz diferencial (no sistema de coordenadas do centro de massa) para a reacção $Li+Li_2$, obtida com as superfícies de energia potencial de Varandas-Morais (a) e de Thompson *et al* (b).

em cerca de 0.4 ps. O valor desta estimativa confere maior credibilidade à conjectura atrás admitida segundo a qual as trajectórias reactivas neste sistema dinâmico são maioritariamente estatísticas. Uma das trajectórias desta natureza está apresentada na figura 33, na forma de um diagrama triangular relaxado[122]. Para efeitos comparativos mostra-se também na figura 34 um gráfico convencional das distâncias internucleares em função do tempo para a mesma trajectória. Pode ver-se no diagrama triangular que a trajectória se dispersa pelos três mínimos equivalentes que correspondem à geometria de equilíbrio do complexo Li_3 antes de se tornar definitivamente reactiva ao sair pelo canal dos produtos da reacção. Também se pode observar claramente para esta trajectória específica o movimento rotacional da molécula diatómica formada na reacção, representado no diagrama triangular relaxado pelas linhas no canto superior direito e aproximadamente paralelas a um dos lados do triângulo que delimita a região fisicamente aceitável nas coordenadas utilizadas. Nota-se também o perfil oscilatório dessas linhas que está associado ao movimento vibracional do produto diatómico. A natureza aproximadamente estatística da dinâmica reactiva do sistema $Li+Li_2$ é também confirmada pelo decaimento exponencial do tempo de vida do complexo triatómico, mostrado na figura 35. Os valores médios do tempo

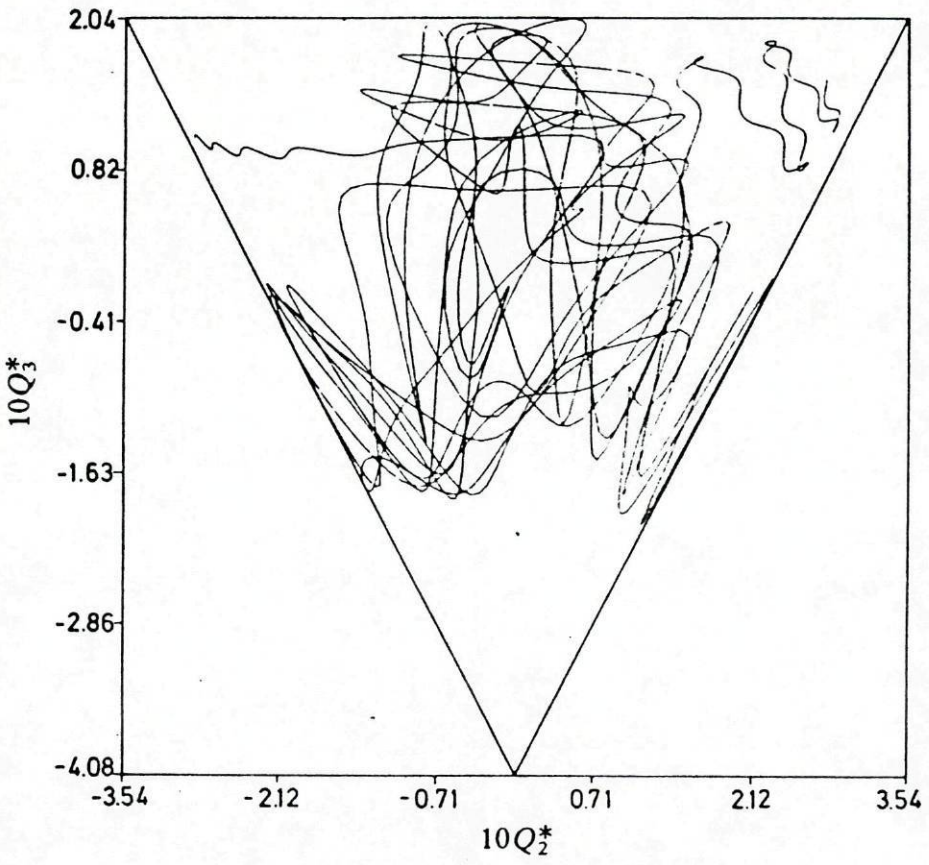


Figura 33 - Gráfico triangular relaxado de uma trajectória reactiva com grande tempo de vida.

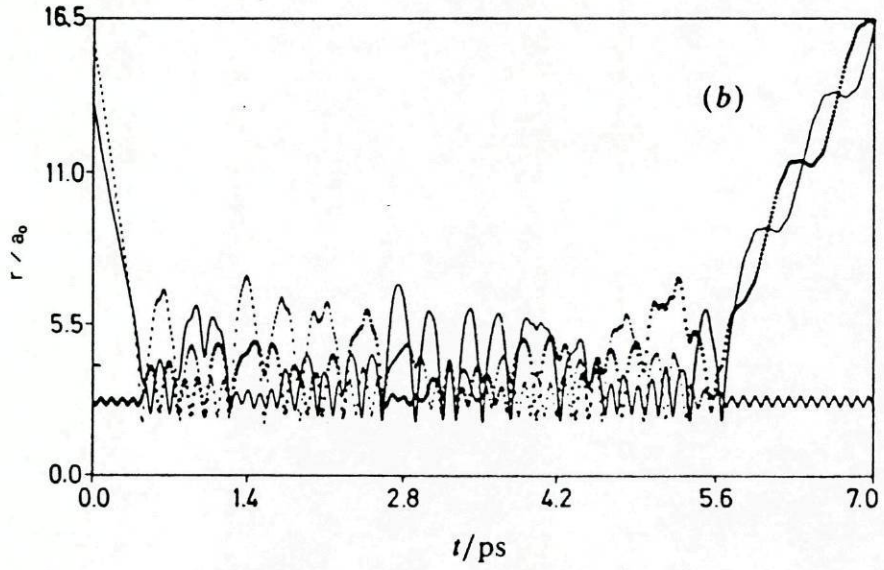


Figura 34 - Gráfico das distâncias internucleares em função do tempo para a trajectória representada na figura 33.

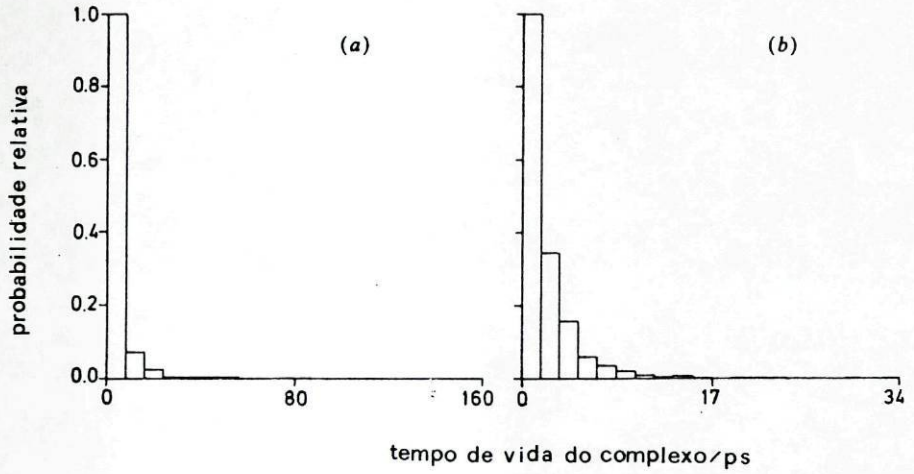


Figura 35 - Representação histogramática do tempo de vida do complexo Li_3^* nas superfícies de energia potencial de Varandas-Morais (a) e de Thompson *et al* (b).

de vida desse complexo obtidos a partir dos resultados dos cálculos de trajectórias clássicas são de 4.3 ps e 2.1 ps para as superfícies de energia potencial de Varandas-Morais e Thompson *et al.*, respectivamente, representando cerca de 10 e 5 vezes o correspondente valor do período rotacional. Parece pois forçoso concluir-se que dos três sistemas reactivos estudados é sem dúvida o sistema $Li+Li_2$ aquele que apresenta uma dinâmica molecular dotada de carácter mais marcadamente estatístico. A distribuição da energia disponível pelos graus de liberdade dos produtos da reacção é mostrada na figura 36 na forma de histogramas. Contrastando com o observado nas outras reacções estudadas verifica-se agora uma grande semelhança entre os resultados dos cálculos de trajectórias clássicas e as previsões (equações 142-143) do modelo estatístico adoptado. Os valores médios destas distribuições são comparados entre si, e com os obtidos por Whitehead,[83] na tabela 21. Pode verificar-se a boa concordância entre os diversos resultados, embora seja patente a sensibilidade destes atributos aos detalhes topográficos da superfície de energia potencial.

A distribuição dos estados vibracionais dos produtos obtida a partir dos cálculos de trajectórias clássicas para as duas superfícies de energia potencial estudadas é comparada com a correspondente distribuição estatística de

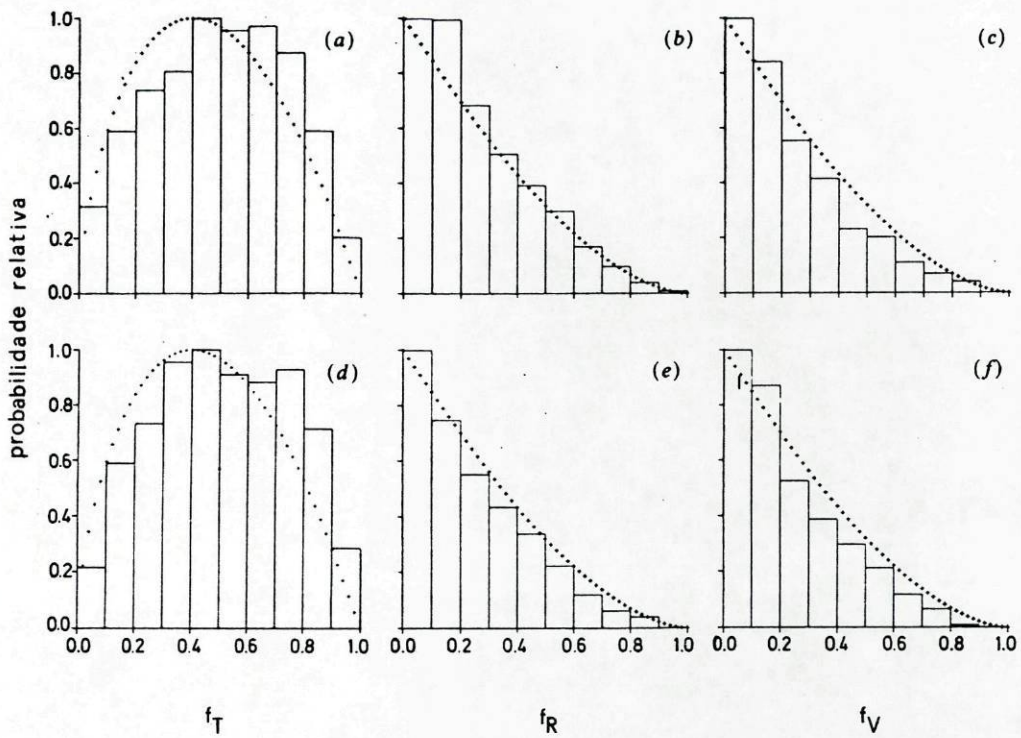


Figura 36 - Distribuição fraccional da energia disponível pelos produtos da reacção obtida com as superfícies de energia potencial de Varandas-Morais (a-c) e de Thompson *et al* (d-f). Para efeitos de comparação apresentam-se também as respectivas previsões de um modelo estatístico.

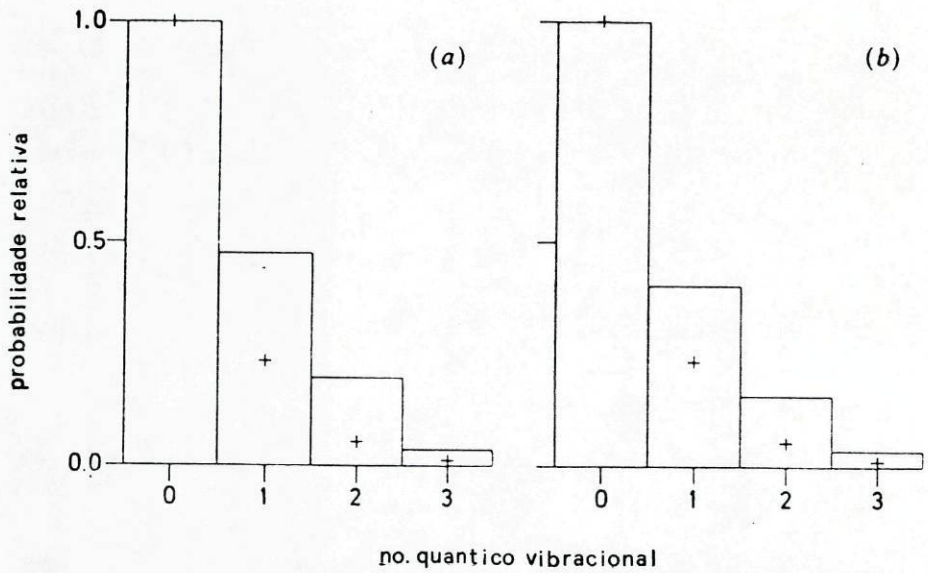


Figura 37 - Distribuição do número quântico vibracional dos produtos obtida com as superfícies de energia potencial de Varandas-Morais (a) e de Thompson *et al.* Apresentam-se também as correspondentes distribuições de Boltzmann (+) para um equilíbrio térmico a T=300 K.

TABELA 21. Valores médios da distribuição da energia disponível pelos produtos da reacção $Li+Li_2$.

Potencial	$\langle f_{vib} \rangle$	$\langle f_{rot} \rangle$	$\langle f_{trans} \rangle$
Varandas-Morais[97]	23.8	26.2	50.0
Thompson *et al.*[107]	23.6	24.8	51.6
Whithead-Grice[93]ª	26.3	25.3	48.5

ª Interpolados a partir dos dados do trabalho original([83]).

Maxwell-Boltzmann à temperatura de 300 K, na figura 37. Pode comprovar-se que estas distribuições são bastante mais concordantes com a distribuição estatística do que as correspondentes distribuições nos sistemas $Li+Na_2$ e $Na+K_2$, e que podem ser convenientemente descritas por uma temperatura.

Apêndice A - Localização e Caracterização dos Pontos Críticos na Superfície de Energia Potencial.

A escolha de um conjunto de coordenadas para definir a geometria de sistemas poliatômicos constitui um problema com múltiplas soluções, uma vez que nenhum dos sistemas de coordenadas conhecidos se revela completamente eficiente em todos os tipos de cálculos dinâmicos.

Não descreveremos aqui os diversos sistemas de coordenadas que são usualmente utilizados nos domínios científicos relacionados com o tema superfícies de energia potencial, uma vez que apenas nos interessa a representação global da superfície de energia potencial de sistemas triatômicos e a sua caracterização, quer através dos seus pontos críticos, quer através da comparação do campo de forças que ela fornece com o obtido experimentalmente. Deste modo, descreveremos simplesmente os sistemas de coordenadas constituídos pelas três distâncias internucleares (R_1,R_2,R_3) e por duas daquelas distâncias internucleares e o ângulo incluído respectivo ($\rho 1$, $\rho 2$, $\rho 3$), bem como as equações requeridas para as transformações de coordenadas entre os mesmos.

O conjunto das três distâncias internucleares R_1, R_2 e R_3, embora se mostre bastante útil quando usado na representação analítica global de superfícies de energia potencial, não é, no entanto, o mais indicado para a localização e caracterização dos pontos críticos das mesmas, nem para o cálculo do campo de forças respectivo. De facto as variáveis que o integram não são totalmente independentes, uma vez que, para representarem pontos do espaço físico devem satisfazer as regras de triangulação:

$$R_i \leq R_j + R_K \qquad (A.1)$$

Desta forma elas não podem ser variadas independentemente, o que torna difícil a pesquisa dos pontos críticos da superfície de energia potencial, quer se utilizem métodos analíticos de cálculo quer técnicas numéricas.

A outra alternativa por nós utilizada para proceder de forma eficaz a essa pesquisa consiste na utilização das já mencionadas coordenadas (ρ_1,ρ_2,ρ_3), usualmente designadas coordenadas de valência, as quais, incorporam já as restrições (A.1), e podem pois ser variadas de forma completamente independente.

As novas coordenadas por nós escolhidas são as mais usualmente utilizadas em espectroscopia e são definidas,

relativamente às primeiras por:

$$R_1 = \rho_1$$

$$R_2 = \rho_2 \qquad (A.2)$$

$$R_3 = [(\rho_1)^2 + (\rho_2)^2 - 2\rho_1\rho_2 cos\rho_3]^{1/2}$$

Além da determinação e caracterização dos pontos críticos da superfície de energia potencial é também importante calcular o respectivo campo de forças e as frequências vibracionais. A comparação destas grandezas com os resultados experimentais (de origem espectroscópica) exige a transformação entre derivadas parciais nos dois sistemas de coordenadas mencionados. Estas transformações, embora triviais do ponto de vista algébrico, são em alguns casos extremamente elaboradas, razão pela qual as apresentamos neste apêndice.

Por razões de clareza na exposição é conveniente distinguir funcionalmente a superfície de energia potencial nos dois sistemas de coordenadas fazendo a identificação:

$$V(R_1, R_2, R_3) = W(\rho_1, \rho_2, \rho_3) \qquad (A.3)$$

O problema da localização e caracterização dos pontos críticos, isto é, dos pontos onde a energia potencial é estacionária relativamente a pequenas variações arbitrárias das coordenadas, simplifica-se de forma considerável com a introdução das coordenadas de valência. Na realidade, os pontos críticos são, por definição, os pontos do espaço de configurações que constituem as soluções do sistema de equações:

$$W_i \equiv \frac{\partial W(\rho_1, \rho_2, \rho_3)}{\partial \rho_i} = 0 \qquad (i=1,2,3) \qquad (A.4)$$

e a sua natureza (máximos, mínimos ou pontos de sela) é determinada pelo número de valores próprios positivos, negativos ou nulos, da matriz das constantes de força harmônicas,[146,147] cujos elementos se definem como:

$$W_{ij} \equiv \frac{\partial^2 W(\rho_1, \rho_2, \rho_3)}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \qquad (i,j=1,2,3) \qquad (A.5)$$

Grande parte dos pontos críticos das superfícies de energia potencial descritas no presente trabalho correspondem, tal como já referimos, a estruturas com simetria C_{2v} ou mesmo superior,[79,100] de modo que o problema da sua localização fica consideravelmente simplificado, podendo esta ser realizada analiticamente. Os restantes pontos críticos, que apenas ocorrem nas superfícies de energia potencial de alguns dos

trímeros mistos de metais alcalinos, correspondem a estruturas com simetria C_s, apenas podendo ser determinados através de técnicas numéricas. Consequentemente consideraremos neste apêndice apenas as configurações nucleares para as quais pelo menos dois dos lados do triângulo (que designamos de forma arbitrária por R_1 e R_2) são iguais, as quais possuem simetria C_{2v}, D_{3h} (apenas para os trímeros homonucleares) ou $D_{\infty h}$. No caso dos trímeros mistos R_1 e R_2 representam as distâncias do heteroátomo (átomo central) aos restantes átomos. As equações (A.4) e (A.5) são em tais casos:

$$W_1 = W_2 = V_1 + \gamma_1^3 V_3$$

$$W_3 = \gamma_3^3 V_3 \qquad \text{(A.6)}$$

e:

$$W_{11} = W_{22} = V_{11} + 2\gamma_1^3 V_{13} + (\gamma_1^3)^2 V_{33} + \gamma_{11}^3 V_3$$

$$W_{12} = W_{21} = V_{12} + \gamma_1^3 (V_{13}+V_{23}) + (\gamma_1^3)^2 V_{33} + \gamma_{12}^3 V_3$$

$$W_{13} = W_{23} = W_{31} = W_{32} = \gamma_3^3 V_{13} + \gamma_1^3 \gamma_3^3 V_{33} + \gamma_{13}^3 V_3 \qquad \text{(A.7)}$$

$$W_{33} = (\gamma_3^3)^2 V_{33} + \gamma_{33}^3 V_3$$

tendo-se utilizado as notações:

$$V_i \equiv \frac{\partial V(R_1, R_2, R_3)}{\partial R_i} \qquad (i=1,2,3)$$

$$V_{ij} \equiv \frac{\partial^2 V(R_1, R_2, R_3)}{\partial R_i \partial R_j} \qquad (i,j=1,2,3) \qquad (A.8)$$

$$y_j{}^K \equiv \frac{\partial R_K}{\partial \rho_j} \qquad (j,K=1,2,3)$$

$$y_{jl}{}^K \equiv \frac{\partial^2 R_K}{\partial \rho_j \partial \rho_l} \qquad (j,K,l=1,2,3)$$

As derivadas V_i e V_{ij} da energia potencial nas coordenadas (R_1,R_2,R_3) apenas podem ser definidas analiticamente e de forma não ambígua quando seja conhecida a configuração nuclear (e desde que esta não corresponda à intersecção cónica). Para as configurações nucleares com simetria C_{2v} essas derivadas têm a forma:

Geometria Aguda ($\rho_3<60^o$) - Estado Electrónico $^2A_1$

$$V_1 = V_2 = (Q_1)' - (J_1)'/2$$

$$V_3 = (Q_3)' + (J_3)'$$

$$V_{11} = V_{22} = (Q_1)'' - (J_1)''/2 - (3/4)[(J_1)']^2/(J_1 - J_3) \qquad (A.9)$$

$$V_{33} = (Q_3)'' + (J_3)''$$

$$V_{12} = V_{21} = (3/4)[(J_1)']^2/(J_1 - J_3)$$

$$V_{13} = V_{23} = V_{31} = V_{32} = 0$$

Geometria Obtusa ($\rho_3 > 60^\circ$) - Estado Electrónico $^2B_2$

$$V_1 = V_2 = (Q_1)' + (J_1)'/2$$

$$V_3 = (Q_3)' - (J_3)'$$

$$V_{11} = V_{22} = (Q_1)'' + (J_1)''/2 - (3/4)[(J_1)']^2/(J_3 - J_1) \qquad (A.10)$$

$$V_{33} = (Q_3)'' - (J_3)''$$

$$V_{12} = V_{21} = (3/4)[(J_1)']^2/(J_3 - J_1)$$

$$V_{13} = V_{23} = V_{31} = V_{32} = 0$$

Nas expressões anteriores utilizou-se a notação:

$$Q_i \equiv Q(R_i) \qquad (A.11)$$

$$J_i \equiv J(R_i)$$

com definições análogas para $(Q_i)'$, $(Q_i)''$, $(J_i)'$ e $(J_i)''$.

As expressões das primeiras e segundas derivadas da energia potencial nas coordenadas (R_1,R_2,R_3), para configurações nucleares com simetria $D_{\infty h}$ (estado electrónico $^2\Sigma_u^+$) podem obter-se das correspondentes expressões (A.10), para o caso particular de ser $\rho_3=180°$. No caso de configurações nucleares com simetria D_{3h} (estado electrónico $^2E'$) não é possível definir analiticamente as derivadas da energia potencial, uma vez que esta é descontínua nesses pontos. A localização dos pontos críticos pode, no entanto, fazer-se neste caso desde que se considere o problema com apenas uma dimensão, impondo a condição $R_1=R_2=R_3$.

Apêndice B - Dinâmica Intramolecular : Alguns Resultados Preliminares

B1. Introdução

Pretende-se com este apêndice apresentar alguns resultados preliminares que obtivêmos em cálculos da dinâmica da transferência intramolecular de energia vibracional para o trímero Na_3. Referiremos também, embora de forma sucinta os métodos de cálculo utilizados.

Um dos pormenores mais interessantes da dinâmica clássica de sistemas de osciladores não lineares é a ocorrência de mudanças drásticas nas características das suas trajectórias para uma determinada energia crítica, ou, pelo menos, numa gama relativamente estreita de energias.

Diversos estudos numéricos têm mostrado que a grande maioria dos sistemas de osciladores não lineares acoplados apresentam um comportamento quási-periódico a baixas energias, e evoluem para um comportamento de natureza

estocástica (caótica) quando a energia aumenta por forma a ultrapassar um determinado valor crítico.

A distinção entre os dois regimes não é, no entanto, perfeitamente clara; sabe-se, com efeito, que mesmo a baixas energias podem existir pequenas regiões de instabilidade no espaço de fase, enquanto que, por outro lado, a altas energias é possível a persistência de uma pequena fracção do espaço de fase ocupada por trajectórias quási-periódicas (ver refs. (148,167-169) para uma discussão mais detalhada deste problema). Apesar disto, pode ser definida uma transição entre o regime predominantemente quási-periódico e o regime predominantemente estocástico, razão pela qual faz sentido falar em gama de energias quási-periódicas e gama de energias estocásticas. Embora a natureza da transição entre os dois domínios não esteja ainda perfeitamente esclarecida, aceita-se que ela se processa de forma abrupta[148] e foram já propostos critérios para estimar a respectiva energia crítica.[149-155,174] Refira-se que estes critérios, baseados na estabilidade local das trajectórias, constituem apenas formas aproximadas de tentar resolver o problema.[156,157]

As trajectórias estocásticas têm sido consideradas como a principal causa do comportamento estatístico,[158,159] sendo pois natural que teorias estatísticas como a teoria de RRKM[160,161] assentem, entre outras hipóteses, no carácter

estocástico da dinâmica molecular à energia de dissociação respectiva. Justifica-se pois a importância do conhecimento da energia de transição entre os dois regimes dinâmicos, bem como da velocidade a que se processa a redistribuição da energia pelos diversos graus de liberdade.

As moléculas triatómicas constituem os sistemas moleculares mais simples onde é possível observar o caos vibracional. No entanto, é ainda hoje impossível estudar exactamente o seu comportamento dinâmico, quer a nível quântico quer mesmo a nível clássico. Isto deve-se à inexistência de soluções para o célebre problema dos três corpos; de facto, embora as soluções do problema dos N corpos possam obter-se explicitamente para N=2, muito pouco é ainda conhecido para $N \geq 3$, não obstante os esforços de muitos astrónomos e matemáticos que têm atacado este problema, dada a sua grande importância em astronomia e em muitos outros ramos da Ciência (veja-se por exemplo [181]). As dificuldades que este problema levanta devem-se sobretudo a problemas de instabilidade intrínseca das soluções das equações diferenciais que envolve.

Por estas razões a grande maioria dos estudos numéricos até agora realizados no domínio da Dinâmica Intramolecular e da redistribuição intramolecular da energia vibracional têm sido baseados em Hamiltonianos modelo, por vezes muito

simplificados na parte que diz respeito à energia potencial, ou em expansões em série de Taylor da superfície de energia potencial, cuja validade é limitada a regiões próximas da configuração de equilíbrio.

Deste modo, um estudo dinâmico utilizando superfícies de energia potencial realistas como as que apresentámos anteriormente (2.4.1) poderá revelar-se bastante útil como um teste aos conceitos da teoria ergódica e à validade das aproximações estatísticas quando aplicadas a sistemas moleculares reais.

B2. Equações Canónicas do Movimento

Admitiremos que, dada uma superfície de energia potencial, a mecânica clássica permite descrever satisfatoriamente os movimentos nucleares - não nos preocuparemos pois com possíveis efeitos quânticos.

Tal como anteriormente o movimento do centro de massa do sistema será ignorado e, dado que a rotação do sistema molecular como um todo não influencia as transferências de energia vibracional, adoptaremos como modelo um Hamiltoniano que não inclui os graus de liberdade translaccional e rotacional. Estaremos pois perante um problema dinâmico com

três graus de liberdade.

Consideremos uma molécula triatômica, constituída pelos átomos A, B e C, com massas m_A, m_B e m_C e sejam Q_1 e Q_2 as distâncias A-C e B-C, respectivamente, e Q_3 o ângulo por elas incluído. Em termos destas coordenadas e dos momentos conjugados correspondentes (P_1,P_2,P_3) o Hamiltoniano para o sistema com momento angular total nulo pode escrever-se como: [162,163]

$$H = \frac{m_A + m_C}{2m_A m_C} (P_1)^2 + \frac{m_B + m_C}{2m_B m_C} (P_2)^2 + \frac{P_1 P_2 \cos Q_3}{m_C} \qquad (B1)$$

$$+ A \frac{(P_3)^2}{2m_A m_B m_C (Q_1 Q_2)^2} - \frac{P_3 \sin Q_3}{m_C} (P_1/Q_2 + P_2/Q_1) + V(Q_1,Q_2,Q_3)$$

sendo A um factor numérico definido por:

$$A = m_A(m_B+m_C)(Q_1)^2 + m_B(m_A+m_C)(Q_2)^2 - 2m_A m_B Q_1 Q_2 \cos Q_3 \qquad (B2)$$

Notemos que com a escolha de coordenadas adoptada a energia cinética escrita em termos dos momentos (P_1,P_2,P_3) é uma expressão quadrática cujos coeficientes não são constantes o que implica que apenas se possam definir modos normais de vibração para afastamentos estritamente infinitesimais relativamente à estrutura de equilíbrio da molécula.

As equações canônicas do movimento (81) são então:

$$\partial P_1/\partial t = \{[(m_A + m_C)Q_2 - m_A Q_1 cosQ_3](P_3)^2/[m_A m_C (Q_1)^3 Q_2]\}$$

$$- \{P_2 P_3 sinQ_3/[m_C (Q_1)^2]\} - V_1$$

$$\partial P_2/\partial t = \{[(m_B + m_C)Q_1 - m_B Q_2 cosQ_3](P_3)^2/[m_B m_C Q_1 (Q_2)^3]\}$$

$$- \{P_1 P_3 sinQ_3/[m_C (Q_2)^2]\} - V_2$$

$$\partial P_3/\partial t = \{[Q_1 Q_2 P_1 P_2 - (P_3)^2] sinQ_3 + (Q_1 P_1 + Q_2 P_2) P_3 cosQ_3 \quad (B3)$$

$$- m_C Q_1 Q_2 V_3\}/(m_C Q_1 Q_2)$$

$$\partial Q_1/\partial t = [(m_A + m_C)P_1/(m_A m_C)] + P_2 cosQ_3/m_C - [P_3 sinQ_3/(m_C Q_2)]$$

$$\partial Q_2/\partial t = [(m_B + m_C)P_2/(m_B m_C)] + P_1 cosQ_3/m_C - [P_3 sinQ_3/(m_C Q_1)]$$

$$\partial Q_3/\partial t = - [P_1 sinQ_3/(m_C Q_2)] - [P_2 sinQ_3/(m_C Q_1)]$$

$$+ \{AP_3/[m_A m_B m_C (Q_1)^2 (Q_2)^2]\}$$

tendo-se utilizado a notação:

$$V_i = \partial V(Q_1, Q_2, Q_3)/\partial Q_i \qquad (i=1,2,3)$$

B3. Escolha das Condições Iniciais

As soluções do anterior sistema de equações diferenciais determinam de forma unívoca a trajectória do sistema no espaço de fase e, consequentemente, a sua dinâmica interna. Para as obter explicitamente é, no entanto, necessário conhecer os valores iniciais correspondentes.

Dentre os diversos métodos que permitem escolher os valores iniciais das variáveis dinâmicas envolvidas optámos pela utilização da metodologia que em seguida se descreve, baseada no recurso à descrição através de modos normais de vibração.

Embora se saiba que a descrição por modos normais de vibração só é estritamente válida para a geometria de equilíbrio, a sua utilização permite a especificação de estados vibracionais iniciais e de pseudo-estados vibracionais no decurso da trajectória. Por outro lado, dado que a linguagem dos modos normais de vibração tem carácter universal, a sua utilização permite compreender facilmente a natureza do estado vibracional inicial e simplifica a racionalização dos resultados dos cálculos em função desse estado; obter-se-ão deste modo resultados mais directamente comparáveis quer com os resultados espectroscópicos, quer com os resultados de outros cálculos teóricos.

Em termos das coordenadas e momentos normais as energias dos osciladores individuais escrevem-se como:

$$E_i = h\nu_i(v_i + 1/2) = 1/2(\lambda_i \xi_i^2 + \Pi_i^2) \qquad (B4)$$

$$\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2 \qquad (B5)$$

$$\nu_i = c\omega_i \qquad (B6)$$

sendo (ξ_i, Π_i) as coordenadas e os momentos normais, ω_i as frequências vibracionais harmónicas, v_i o número quântico vibracional do oscilador i no estado vibracional com energia E_i e c a velocidade da luz.
Escolhendo para configuração inicial da molécula a que corresponde à geometria de equilíbrio, teremos:

$$\xi_i = 0 \qquad (i=1,2,3) \qquad (B7)$$

$$2h\nu_i(v_i + 1/2) = 2E_i = (\Pi_i)^2 \qquad (B8)$$

ou

$$\Pi_i = \pm (2E_i)^{1/2} = \pm [2h\nu_i(v_i + 1/2)]^{1/2} \qquad (B9)$$

Portanto, feita a escolha mencionada para a configuração inicial, e conhecidas as frequências vibracionais harmónicas (obtidas através de uma análise harmónica prévia), os valores iniciais dos momentos normais ficam completamente determinados pela especificação do estado vibracional da molécula triatómica (v_1,v_2,v_3).

Seleccionados os valores iniciais das coordenadas e momentos normais, a etapa seguinte consiste em obter os correspondentes valores iniciais para as coordenadas e momentos internos a partir dos anteriores; para isso basta utilizar as transformações de coordenadas e momentos normais para coordenadas e momentos internos (ver por exemplo ref. 103 p. 149, 169 e ref. 170 p. 69).

Procede-se em seguida à integração das equações de movimento, em coordenadas internas, durante um tempo considerado suficiente para permitir uma análise detalhada das características da dinâmica do sistema molecular.

A análise do comportamento dinâmico da trajectória torna-se mais universal e mais facilmente racionalizável se se utilizarem coordenadas e momentos normais em vez das correspondentes coordenadas e momentos internos, que são o resultado directo do processo de integração numérica. Torna-se pois necessário, no decorrer da integração da trajectória, proceder a uma amostragem periódica das

coordenadas e momentos internos actuais a partir dos quais se obtêm, por intermédio das transformações já referidas, as coordenadas e momentos "normais" actuais (estas coordenadas e momentos "normais" não são, pelos motivos já apontados, verdadeiramente normais, no sentido de diagonalizarem a energia cinética e a energia potencial).

O conjunto de todas estas coordenadas e momentos "normais" permite, no final da trajectória, fazer a análise do seu comportamento no espaço de fase (através de projecções bidimensionais adequadas) e obter o espectro de potência das diversas variáveis dinâmicas, ajudando assim a classificar as trajectórias como quási-periódicas ou como caóticas.

B4. Alguns Resultados Preliminares

No estudo do comportamento dinâmico de sistemas com três ou mais graus de liberdade revela-se difícil a utilização das técnicas mais universalmente divulgadas para sistemas mais simples, como sejam a análise visual das superfícies de secção de Poincaré,[164] ou mesmo a análise da correlação espacial das trajectórias.[165] Torna-se pois imprescindível o recurso a técnicas alternativas de análise, como sejam, por exemplo o estudo do espectro de potência das variáveis

dinâmicas, do espectro dos expoentes característicos de Lyapunov e da evolução temporal da separação entre trajectórias inicialmente muito próximas.

As trajectórias de um sistema com N graus de liberdade são consideradas quási-periódicas se a evolução temporal das coordenadas e dos momentos conjugados que a definem puder ser representada como uma série de Fourier, convergente e envolvendo no máximo N frequências fundamentais independentes.[166] Esta propriedade implica que o espectro de potência (transformada de Fourier) das variáveis dinâmicas seja, no caso do regime quási-periódico, um espectro discreto, apresentando linhas bem demarcadas correspondentes às frequências fundamentais de vibração do sistema dinâmico (e, eventualmente a alguns harmónicos e outras combinações das mesmas). Em termos de distribuição pelo espaço de fase pode equivalentemente dizer-se que as trajectórias quási-periódicas de um tal sistema se localizam em hipersuperfícies N-dimensionais, que são denominadas toróides invariantes.

Quando se abandona o regime quási-periódico e se estabelece o regime ergódico o espectro de potência passa a ser difuso,[171] estendendo-se por um contínuo de frequências (neste caso as trajectórias tendem a varrer, ao fim de um tempo suficientemente longo, toda a hipersuperfície

(2N-1)-dimensional $H(\underline{Q},\underline{P})=E$ do espaço de fase). De uma forma geral o espectro de potência é tanto mais difuso quanto maior for a energia do sistema.

Outra característica das trajectórias quási-periódicas é não varrerem integralmente toda a região do espaço de fase que lhes é energeticamente acessível.

Como teste preliminar ao estudo da dinâmica intramolecular dos trímeros de metais alcalinos e à eficácia dos programas de cálculo para esse efeito elaborados procedemos à integração de algumas trajectórias, e ao cálculo dos respectivos espectros de potência de variáveis dinâmicas seleccionadas, para o sistema Na_3 na superfície de energia potencial descrita anteriormente (2.4.1) utilizando o valor 2.5 para o parâmetro y.

Uma vez que é conhecido o carácter extremamente plano das superfícies de energia potencial dos trímeros de metais alcalinos (trata-se de facto de sistemas não rígidos; ver por exemplo ref. 172) optámos, de momento, por considerar o sistema em estudo preparado em estados com baixa energia vibracional. Deste modo considerámos apenas os estados vibracionais caracterizados por (v_1,v_2,v_3) = (0.0,0.0,0.0) ; (0.2,0.2,0.2) e (0.5,0.5,0.5). Para a integração numérica das trajectórias utilizámos o mesmo algoritmo que no caso da dinâmica molecular reactiva, ou seja, um método

preditor-corrector de Adams-Moulton de décima primeira ordem inicializado por um algoritmo de Runge-Kutta de quarta ordem[137] sendo, em qualquer dos casos, o passo da integração numérica 10^{-15} s.

A resolução do espectro de potência depende evidentemente da frequência com que se faz a amostragem e do tempo durante o qual se integra a trajectória. Este, por seu lado, se excessivamente longo pode condicionar a estabilidade do algoritmo de integração numérica, além de tornar o cálculo muito moroso do ponto de vista computacional. Optámos, como solução de compromisso entre estes dois factores limitativos e antagónicos, por fazer a amostragem das trajectórias em 8192 pontos, igualmente espaçados no tempo. O tempo de integração das trajectórias foi de 245.73 ps e a transformada de Fourier discreta foi calculada para 257 valores da frequência.

Os resultados, embora escassos, reflectem de uma forma geral o comportamento que seria de esperar com base apenas nas características topográficas da superfície de energia potencial utilizada. De facto, os espectros de Fourier relativos à molécula no seu estado vibracional fundamental (Figuras B1-B3) apresentam-se discretos e mostram claramente os picos de absorção dominantes que podem, sem ambiguidade, ser associados às frequências harmónicas fundamentais ν_1,

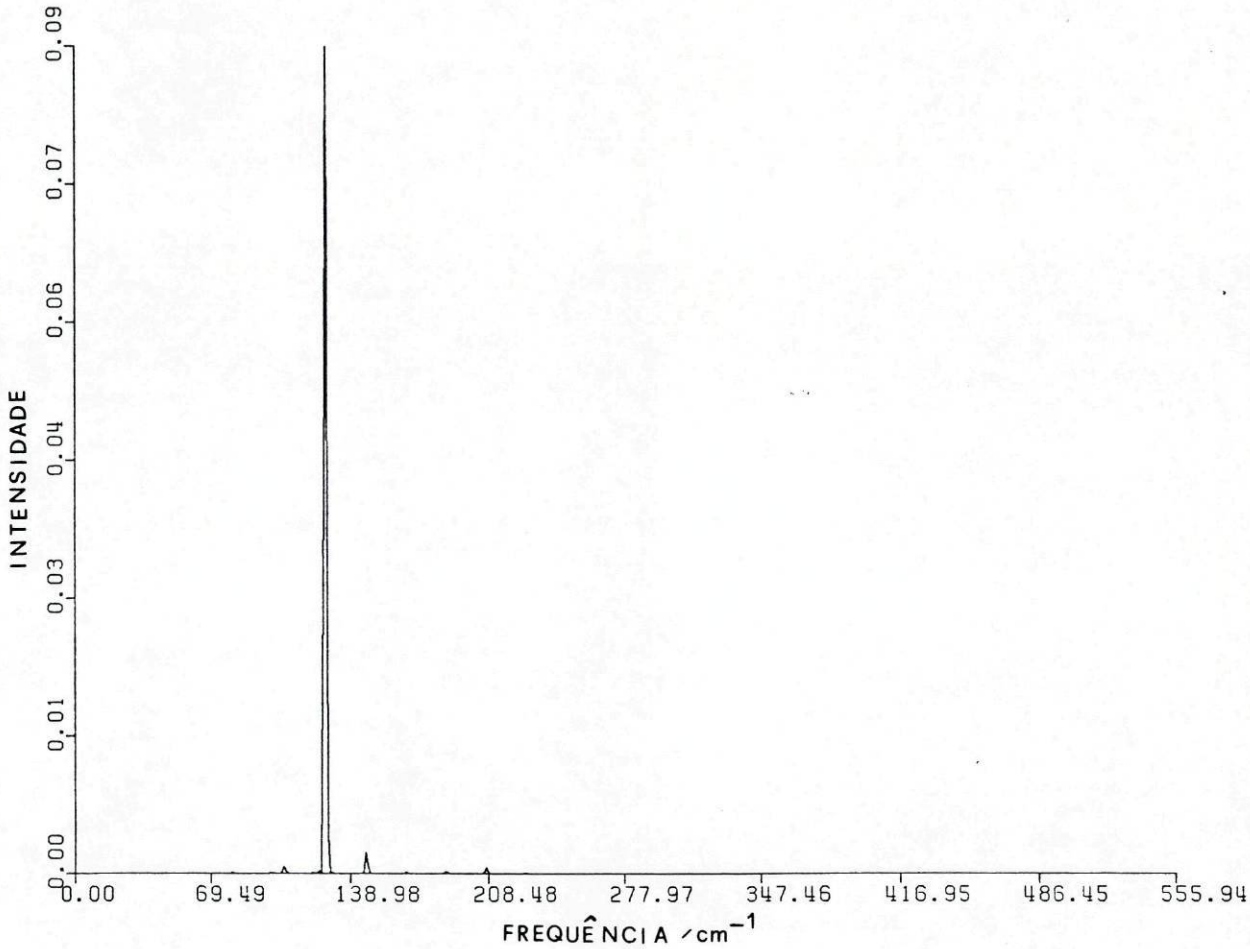


Figura B1 - Espectro de potência do momento normal Π_1 para a molécula de Na_3 no estado vibracional (0.0,0.0,0.0).

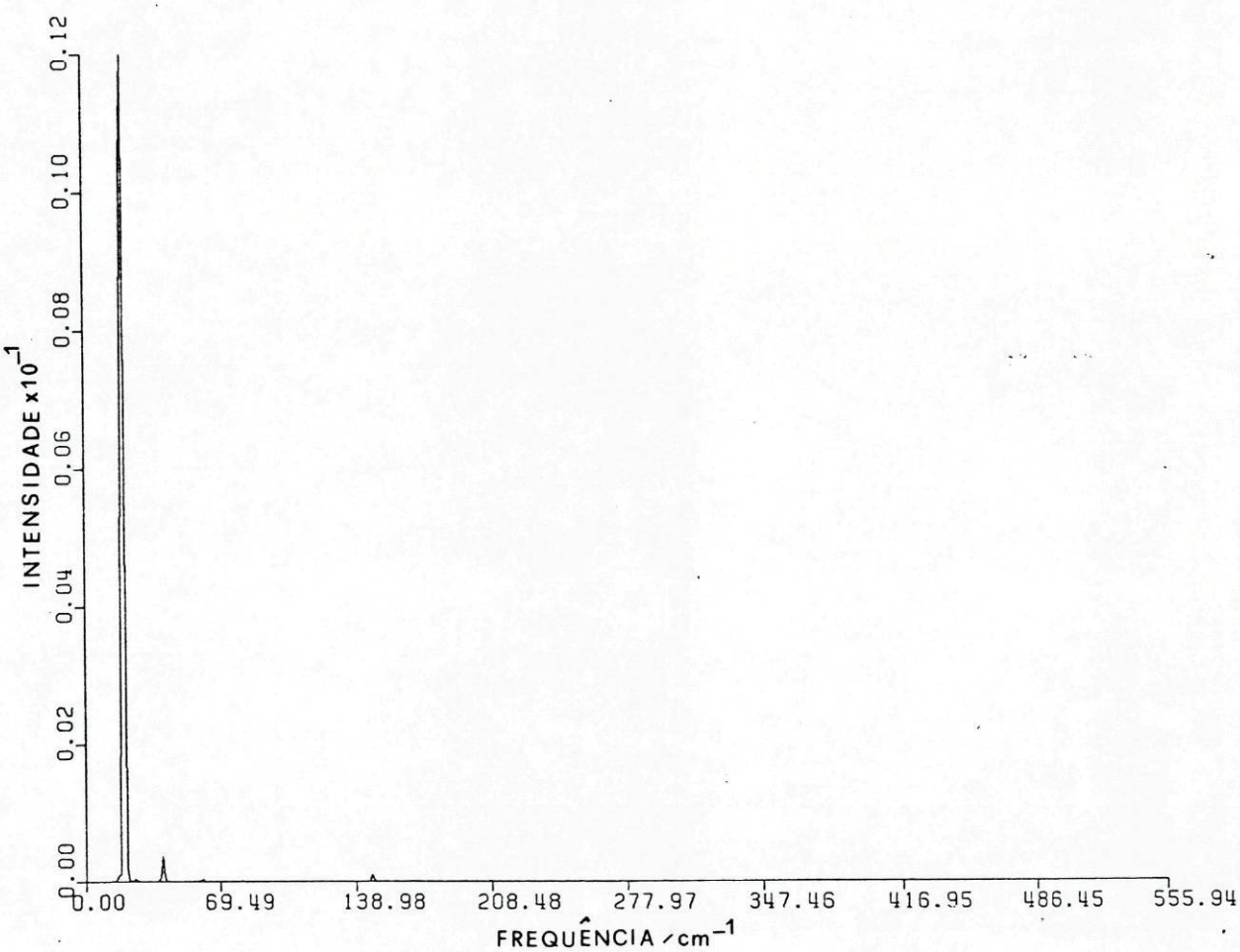


Figura B2 - Espectro de potência do momento normal Π_2 para a molécula de Na_3 no estado vibracional (0.0,0.0,0.0).

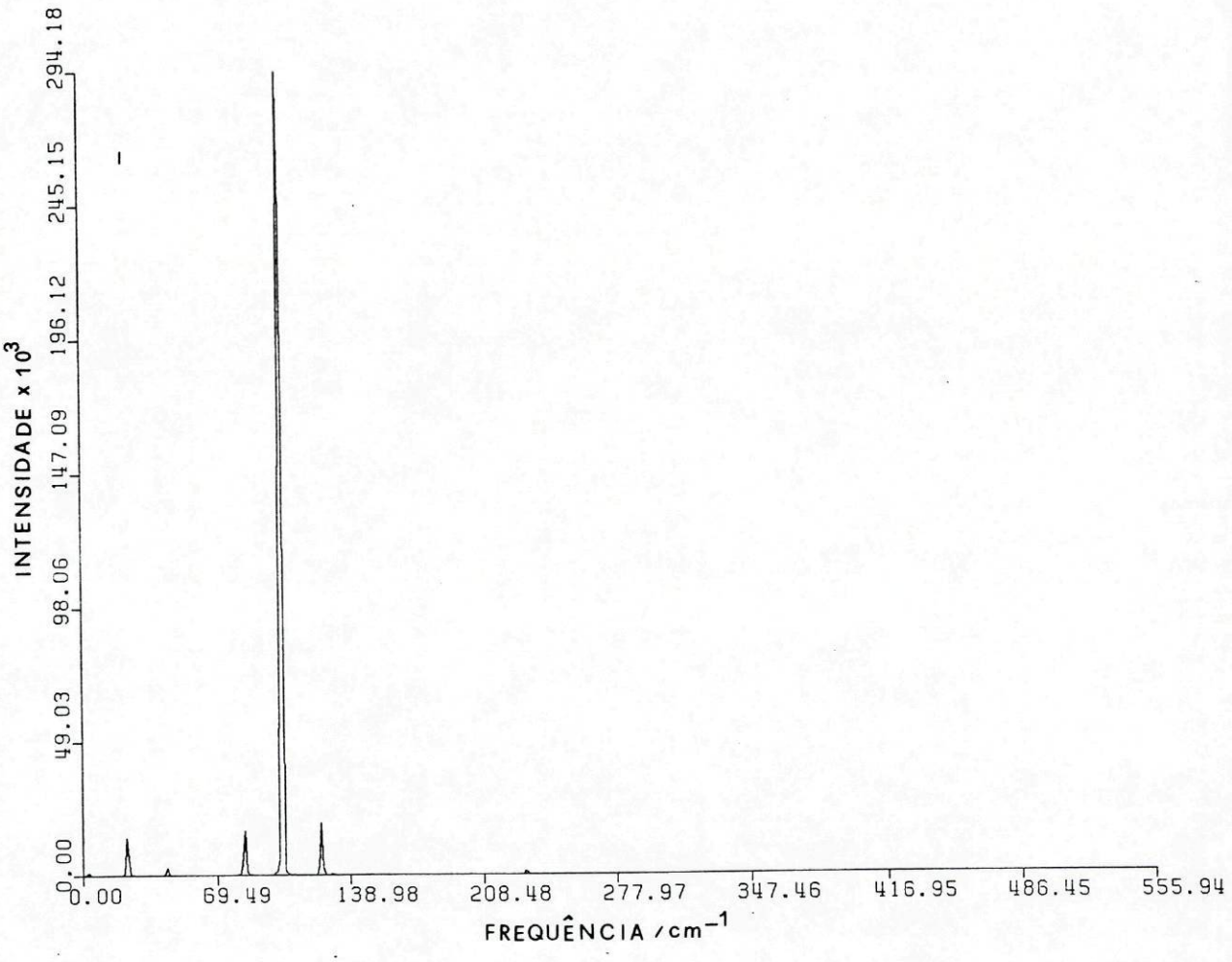


Figura B3 - Espectro de potência da coordenada normal ξ_3 para a molécula de Na_3 no estado vibracional (0.0,0.0,0.0).

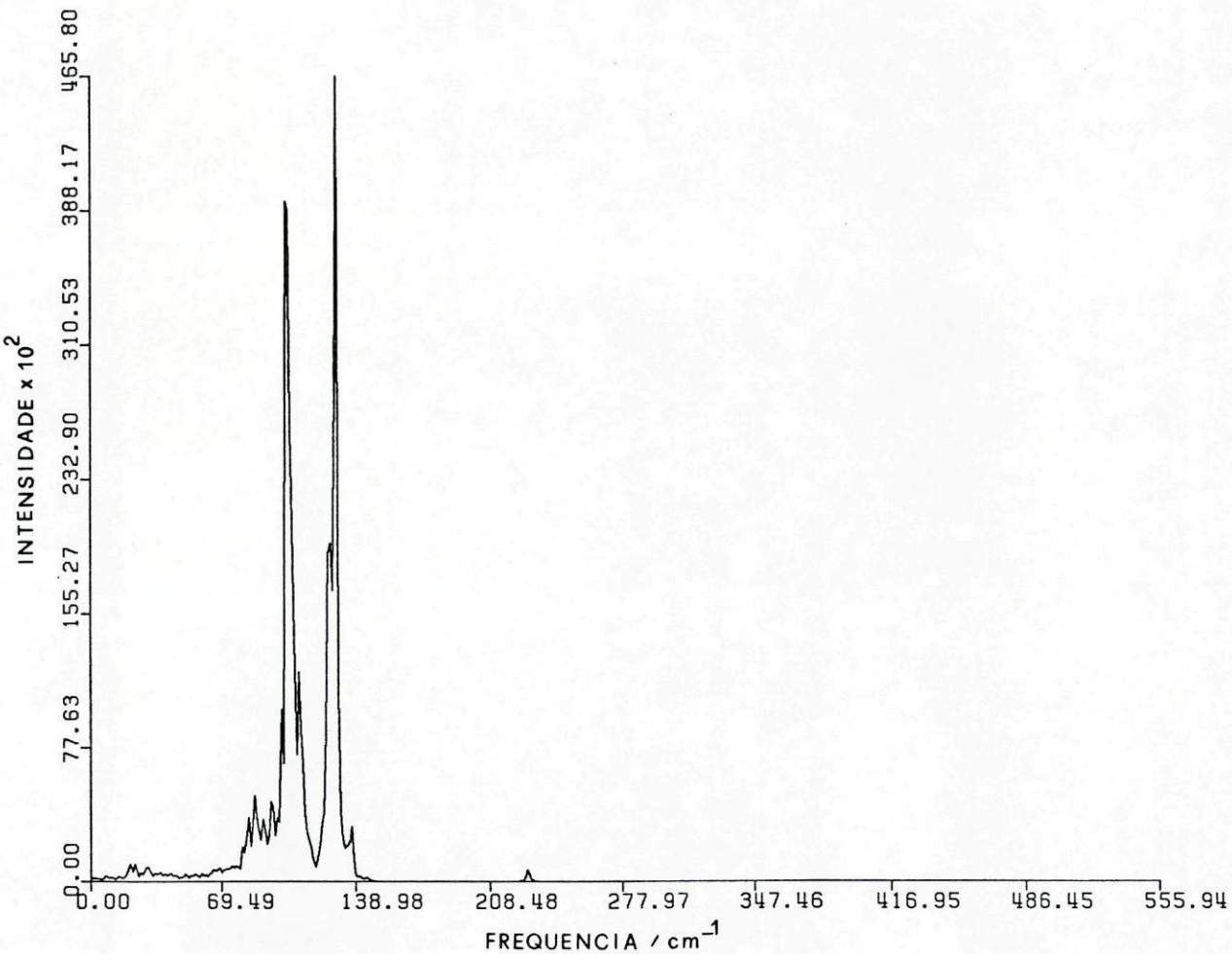


Figura B4 - Espectro de potência da coordenada normal ξ_3 para a molécula de Na_3 no estado vibracional (0.2,0.2,0.2).

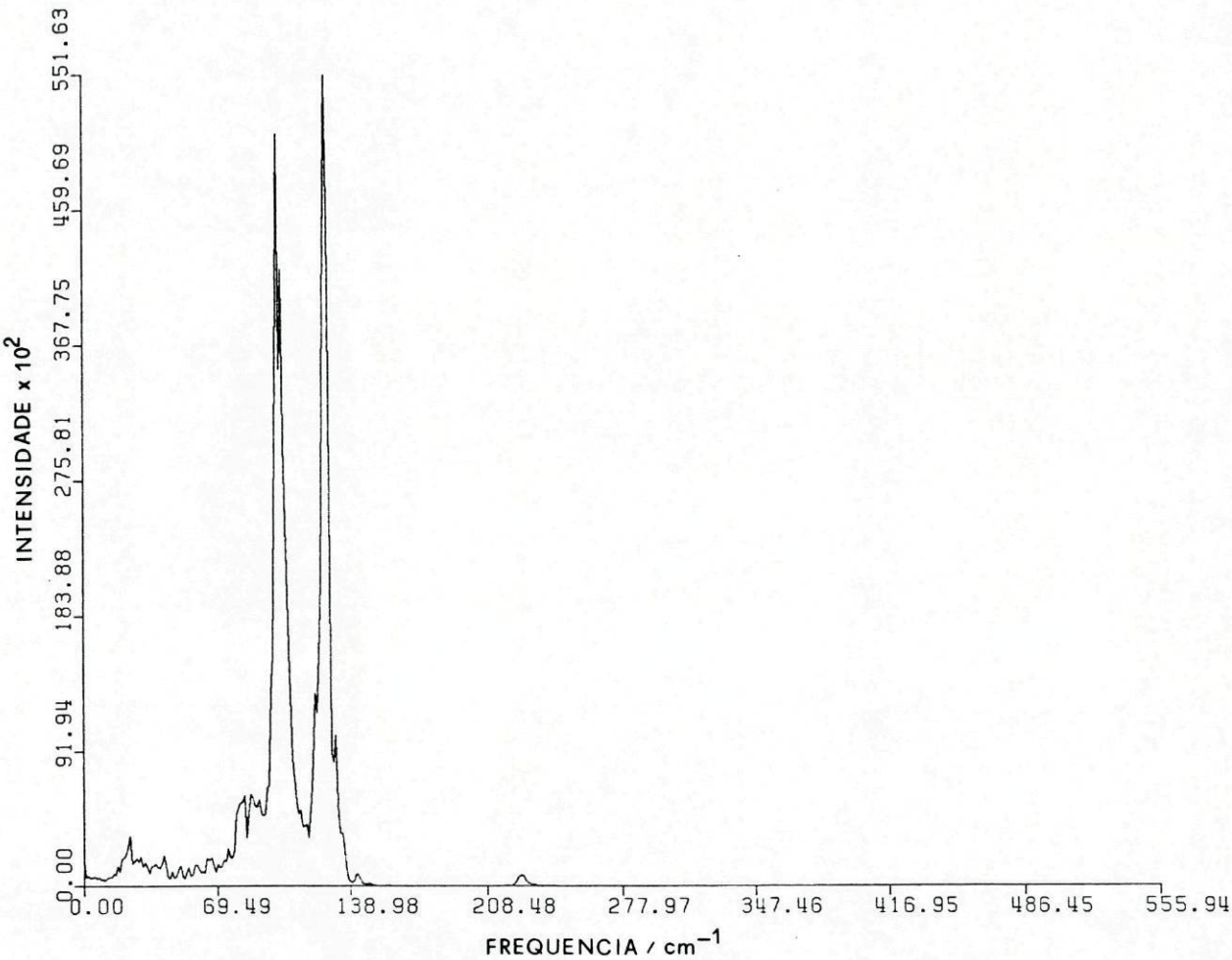


Figura B5 - Espectro de potência da coordenada normal ξ_3 para a molécula de Na_3 no estado vibracional (0.5,0.5,0.5).

ν_2 e ν_3. Este resultado é de esperar para os espectros de Fourier de trajectórias quási-periódicas iniciadas com um conjunto inteiro de números quânticos vibracionais.[173] Por outro lado, como seria de prever para superfícies de energia potencial tão planas como a utilizada, esses mesmos espectros tornam-se progressivamente mais difusos com o aumento da excitação vibracional, embora nestes casos continue a evidenciar-se a predominância das riscas associadas às frequências harmónicas fundamentais de vibração e aos seus harmónicos (ver figuras B4 e B5).

Também os gráficos das projecções de trajectórias em planos seleccionados do espaço de fase mostram, em geral, o mesmo tipo de comportamento, ocupando as trajectórias uma fracção progressivamente superior da área que energeticamente lhes está permitida, à medida que a energia aumenta.

As figuras B6 e B7 representam projecções nos planos (ξ_1, Π_2) e (ξ_1, ξ_2), respectivamente, para trajectórias iniciadas com a molécula no estado vibracional fundamental [B6(a) e B7(a)] e no estado vibracional excitado (0.5,0.5,0.5) [B6(b) e B7(b)].

Pode ver-se claramente que quando a excitação vibracional é mínima as trajectórias não cobrem toda a área que lhes é energeticamente acessível, enquanto que para uma excitação vibracional superior a fracção dessa área varrida

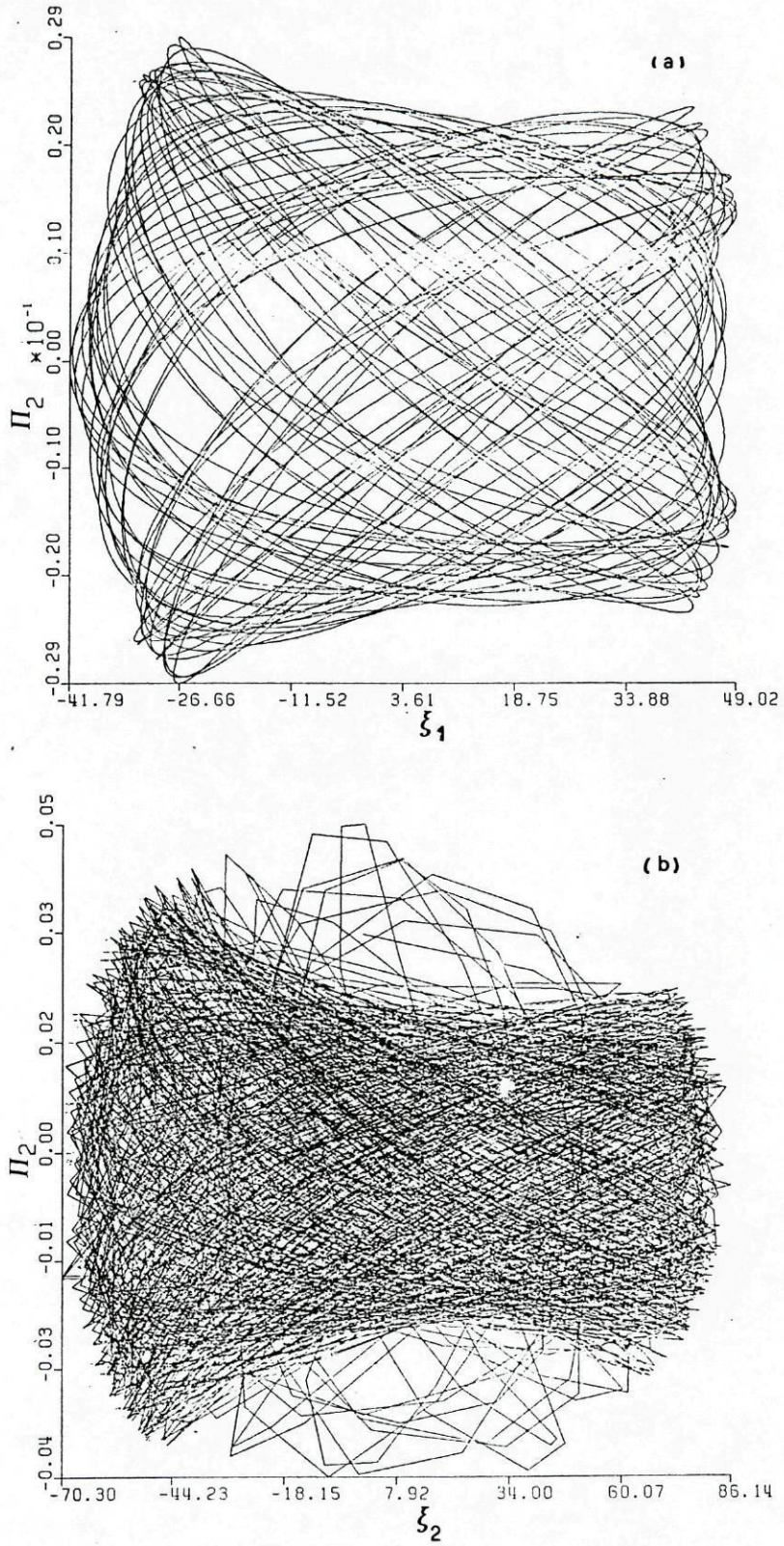


Figura B6 - Projecção de trajectórias no plano (ξ_1,Π_2) para a molécula de Na_3 preparada nos estados vibracionais: (a) (0.0,0.0,0.0) e (b) (0.5,0.5,0.5).

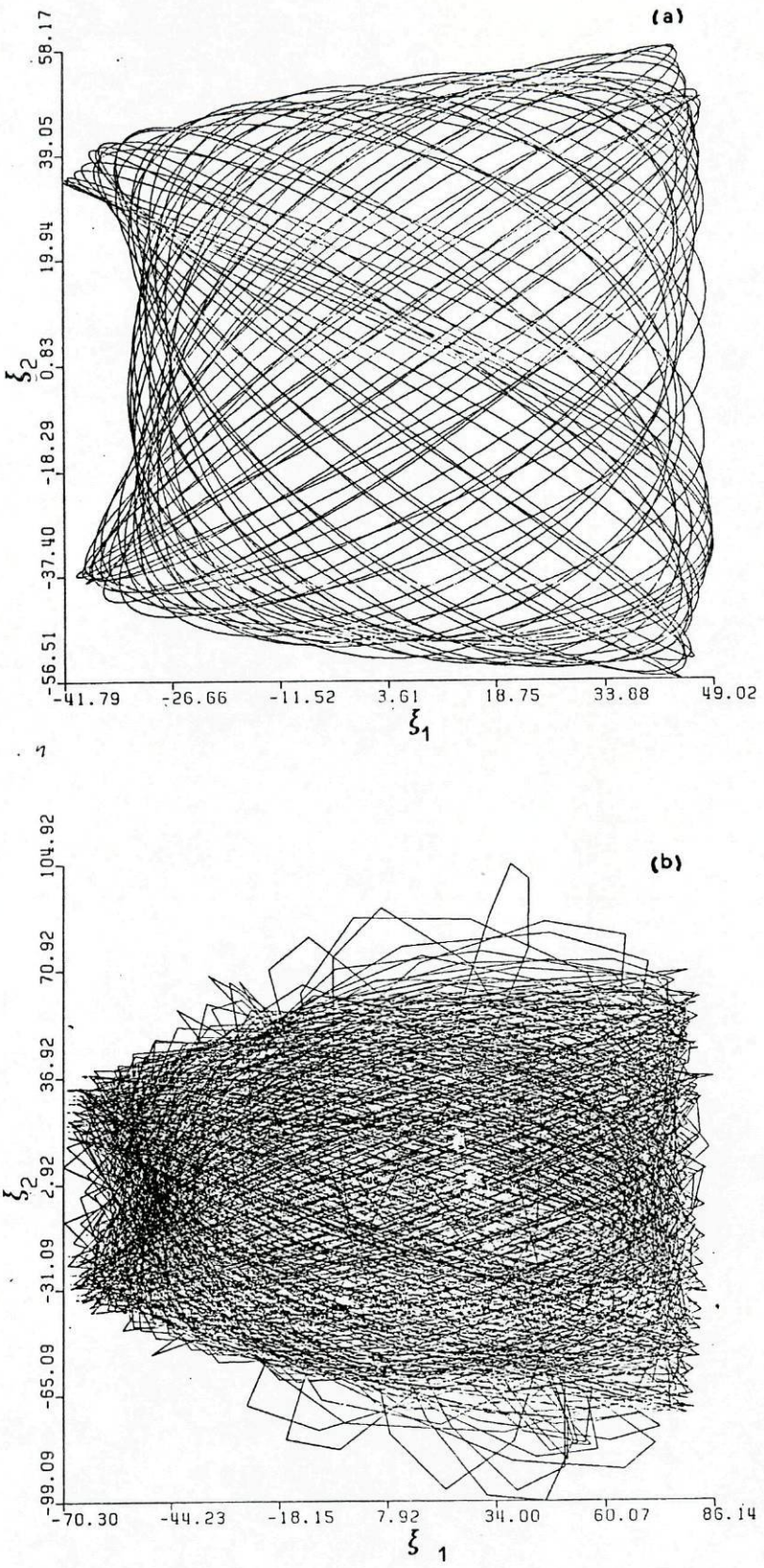


Figura B7 - Projecção de trajectórias no plano (ξ_1,ξ_2) para a molécula de Na_3 preparada nos estados vibracionais: (a) (0.0,0.0,0.0) e (b) (0.5,0.5,0.5).

pela trajectória é já consideravelmente grande. Em qualquer dos casos as trajectórias são reflectidas pelas "cáusticas", isto é, pelas linhas que correspondem a uma energia potencial igual à energia total.

Deste estudo prliminar parece ressaltar que a transição para o regime dinâmico caótico ocorre a energias relativamente baixas; isto implica que a redistribuição de energia vibracional deva ser bastante rápida para este sistema molecular. No entanto, e como dissémos, os resultados aqui apresentados são apenas preliminares e deverão ser complementados por outros, por forma a poderem obter-se conclusões mais seguras.

A fase seguinte do projecto envolve, além do estudo de trajectórias iniciadas em estados com excitações vibracionais diferentes nos diversos modos normais de vibração, a análise da evolução temporal da distância entre trajectórias inicialmente adjacentes. Como se sabe, esta evolução é linear no regime dinâmico quási-periódico e passa a ter comportamento exponencial no regime caótico. Os resultados destes estudos poderão permitir caracterizar de forma mais rigorosa a natureza da dinâmica intramolecular nos trímeros dos metais alcalinos.

Apêndice C - Distribuição da Energia nos Produtos da Reacção

Apresentam-se neste apêndice as distribuições de energia de translacção e de energia interna (rotação e vibração) dos produtos de colisões moleculares, com especial ênfase para o caso particular que mais nos interessa das colisões átomo-molécula diatômica.

O formalismo adoptado tem por base a teoria de RRKM de reacções unimoleculares[175-177] e é aplicável a reacções que se processam através da formação de complexos de colisão persistentes (com grande tempo médio de vida quando comparado com os seus períodos rotacionais e vibracionais).

De acordo com a teoria mencionada, as distribuições em causa são principalmente determinadas pelas densidades estatísticas de estados rotacionais e vibracionais na configuração crítica.

Consideremos então um sistema reactivo com os parâmetros energéticos representados na figura C.1.

A energia cinética relativa de decomposição dos produtos da reacção é dada por:

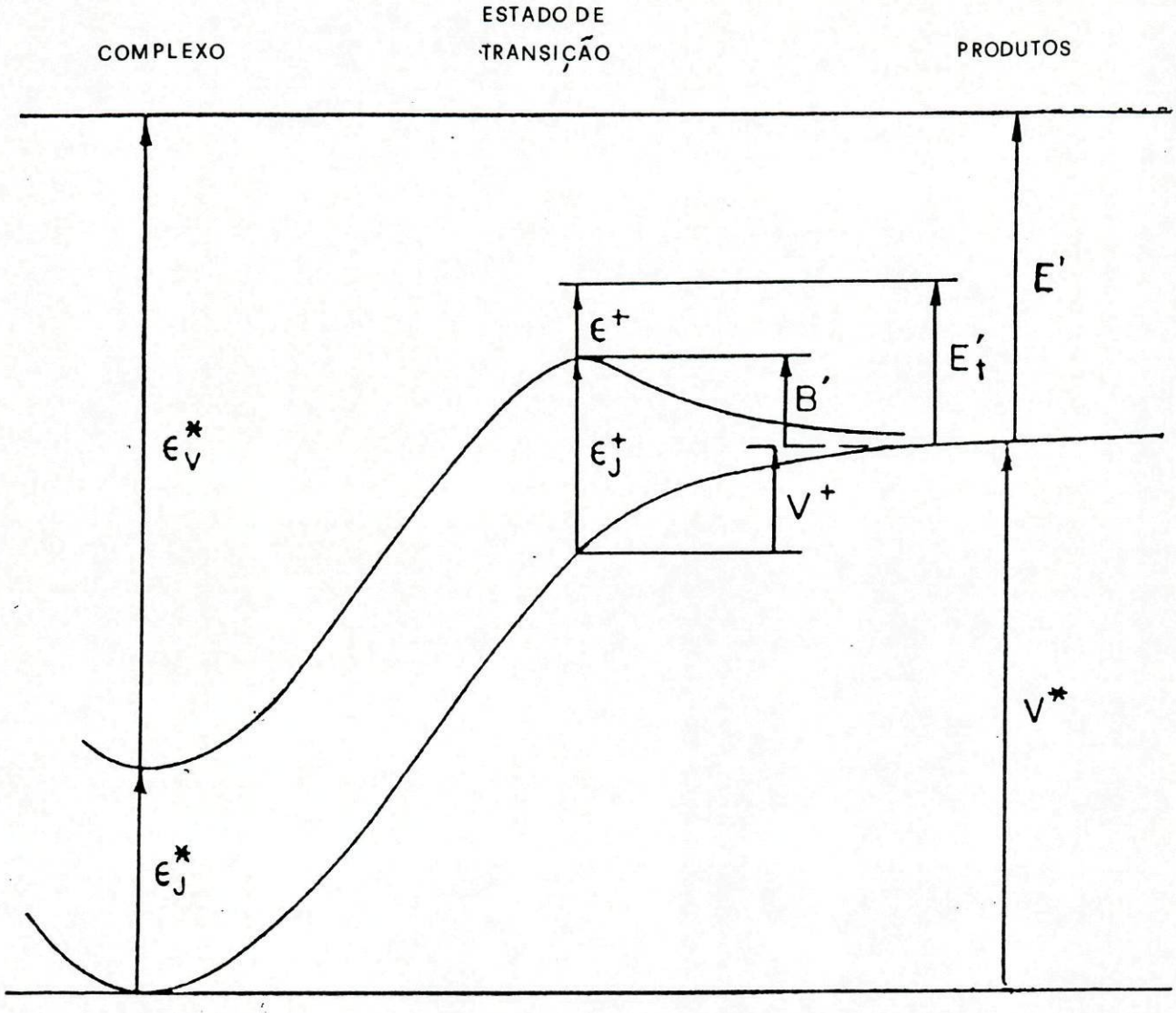


Figura C1 - Representação esquemática das grandezas energéticas utilizadas no apêndice. A curva inferior representa a energia potencial e a curva superior a energia potencial efectiva. Não estão representadas energias do ponto zero vibracional.

$$E't = \varepsilon^+ + B' \qquad (C1)$$

em que ε^+ é a energia de translacção segundo a coordenada de reacção na configuração crítica e B' a energia potencial (que pode ser radial, V^+, e centrífuga, ε^+_J) libertada ao passar do ponto crítico para os produtos da reacção.

A distribuição de probabilidades da energia translaccional é pois:

$$P(E'_t) = \int_0^{E'_t} P(\varepsilon^+)P(B')dB' \qquad (C2)$$

A probabilidade de se formarem produtos a partir da configuração crítica com energia ε^+ na coordenada de reacção é dada por:

$$P(\varepsilon^+) = \frac{K_\alpha(\varepsilon^+)}{\sum_\alpha \int_0^{E'-B'} K_\alpha(\varepsilon^+)d\varepsilon^+} \qquad (C3)$$

sendo a soma estendida a todos os possíveis canais (α) de

decomposição, incluindo aquele que regenera os reagentes. Na expressão anterior $K_\alpha(\varepsilon^+)$ representa a velocidade específica para a decomposição do complexo, a qual, de acordo com a teoria de RRKM é definida por[115-117,125,175-177]:

$$K_\alpha(\varepsilon^+) = \frac{f(\varepsilon^+)N^+(\varepsilon^+)N^+_{VR}(E'-B'-\varepsilon^+)}{N^*(\varepsilon^*_\nu)} \qquad (C4)$$

sendo $f(\varepsilon^+)$ a frequência de cruzamento da região crítica, $N^+(\varepsilon^+)$ a densidade de estados translaccionais na região crítica e $N^+_{VR}(E'+V^+-\varepsilon^+_J-\varepsilon^+)$ a densidade de estados associados aos restantes modos internos activos do estado de transição. A energia distribuída por estes estados é menor que a energia total disponível, $E'+V^+$, uma vez que uma parte desta $(\varepsilon^+_J+\varepsilon^+)$ se encontra na forma de energia centrífuga e de energia de translacção segundo a coordenada de reacção na configuração crítica. O factor $N^*(\varepsilon^*_\nu)$ representa a densidade de modos activos (incluindo a coordenada de reacção) na configuração mais estável do complexo. A energia a distribuir por estes modos é também reduzida pela energia relativa ao movimento centrífugo.

Cálculos numéricos[142] demonstraram que a soma no denominador da expressão (C3) é apenas fracamente dependente da energia centrífuga, para uma vasta gama de condições.

Deste modo, desprezando por completo tal dependência, atendendo a que $f(\varepsilon^+)N^+(\varepsilon^+)$ é constante[175-177] e utilizando a equação (C1), obtém-se a partir de (C2):

$$P(E't) = N^+ vr(E'-E't)A(E't) \qquad (C5)$$

em que $A(E't)$ é um factor que tem em conta a energia centrífuga associada à separação dos produtos, dependente portanto do momento angular do complexo e da forma da energia potencial radial no canal de saída, sendo definido por:

$$A(E'_t) = \int_0^{E'_t} P(B')\,dB' \qquad (C6)$$

Note-se que no caso de a energia de translacção final ser superior ao valor máximo de B' no canal de saída (B'_m) será $A(E'_t) = 1$; no caso contrário será $A(E'_t) < 1$.

A distribuição $P(B')$ é facilmente obtida para qualquer modelo no qual a separação dos produtos seja governada por um potencial central a dois corpos desde que o momento angular orbital de separação dos produtos seja especificado. Iremos exemplificar o seu cálculo para o caso particular de reacções nas quais o momento angular rotacional dos reagentes e

produtos individuais é muito menor que o momento angular orbital de colisão, ou seja:

$$\underline{J} << \underline{L} \qquad (C7)$$

e

$$\underline{J}' << \underline{L}' \qquad (C8)$$

Neste caso, o momento angular do complexo, J, e o momento angular orbital dos produtos e dos reagentes são aproximadamente iguais:

$$L \approx J \approx L' \qquad (C9)$$

A probabilidade de formação de um complexo pode então ser escrita como:[178,179]

$$P(L) = 2L/(L_m)^2 \qquad L < L_m$$

$$P(L) = 0 \qquad L > L_m \qquad (C10)$$

em que L_m representa o valor máximo do momento angular permitido para a formação de complexos. Notemos que L_m é

função da energia de colisão (energia de translacção relativa) inicial dos reagentes, E_t.

Nestas condições teremos então:

$$P(B')dB' \approx P(L')dL' \approx P(L)dL \qquad (C11)$$

pelo que a integração da equação (C6) conduz a:

$$\begin{aligned} A(E'_t) &\approx (L'_m/L_m)^2 && L'_m < L_m \\ A(E'_t) &\approx 1 && L'_m \geq L_m \end{aligned} \qquad (C12)$$

em que L'_m é o valor máximo do momento angular com o qual o complexo se pode decompor quando a energia de translacção final dos produtos é E'_t.

Se nos restringirmos a reacções sem energia de activação e se definirmos o complexo por intermédio das barreiras centrífugas associadas a atracção a grandes distâncias do tipo $-C_n/R^n$ (caso das reacções de permuta estudadas), teremos:

$$(L_m)^2 = (2\mu E_t)\left(\frac{n}{n-2}\right)^{(n-2)/n}\left(\frac{nC_n}{2E_t}\right)^{2/n} \qquad (C13)$$

sendo μ a massa reduzida dos reagentes. A expressão anterior é também aplicável ao canal dos produtos com os parâmetros correspondentes.

Teremos então finalmente:

$$A(E'_t) \propto \left(\frac{E'_t}{B'_m}\right)^{(n-2)/n} \qquad E'_t < B'_m$$
$$A(E'_t) \propto 1 \qquad E'_t > B'_m \tag{C14}$$

com o máximo da barreira centrífuga no canal de saída definido por:

$$B'_m = (\mu/\mu')^{n/(n-2)} (C_n/C'_n)^{2/(n-2)} E_t \tag{C15}$$

A densidade de níveis, N^+_{vr}, é aproximada no limite clássico por:

$$N^+_{vr}(E'-E'_t) \propto (E'-E'_t)^{s+r/2-2} \tag{C16}$$

sendo s e r, respectivamente, os números de vibrações e de rotações activas do complexo, que, para complexos triatómicos têm os valores: s=3, r=1 (no caso de complexos rígidos e não lineares) e s=2, r=2 (no caso de complexos não-rígidos). Em qualquer dos casos duas das rotações globais não são activas

(são adiabáticas), uma vez que correspondem à especificação da grandeza e projecção do vector de momento angular orbital dos produtos, $\underline{L}'$.

As distribuições de energia interna dos produtos da reacção podem obter-se por procedimentos análogos.

Designando por E'_X a energia interna dos produtos em qualquer dos seus modos (rotacionais ou vibracionais), por N_X a densidade dos níveis de energia dos modos activos do estado de transição que irão contribuir para as rotações ou para as vibrações dos produtos e por W^* a função de estado total para os modos activos do estado de transição, não incluindo os que estão contidos em N_X e na coordenada de reacção, poderemos escrever a distribuição de probabilidades de E'_X na forma:

$$P(E'_X) = N_X(E'_X) \int_0^a W^*(E'-B'-E'_X) P(B') dB' \qquad (C17)$$

com

$$\begin{aligned} a &= B'_m & E'_X &\leq E'-B'_m \\ a &= E'-E'X & E'X &> E'-B'm \end{aligned} \qquad (C18)$$

Utilizando densidades de níveis de energia calculadas

classicamente,[180] obtêm-se, para complexos triatômicos não-rígidos:

$$P(E'_X) = (E'-E'_X - \frac{2}{5} B'_m)(B'_m)^{2/3} \qquad E'_X \leq E'-B'_m \qquad (C19)$$

$$P(E'_X) = \frac{3}{5}(E'-E'_X) \qquad E'_X > E'-B'_m$$

Referências

[1] Glasstone, S.; Laidler, K. J. e Eyring, H., *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Company, New York (1941).

[2] Shavitt, I.; Stevens, R. M.; Minn, F. L. e Karplus, M., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2700 (1968).

[3] Born, M., *Nachr. Akad. Wiss. Gottingen*, 1 (1951). Born, M. e Huang, K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, London (1954).

[4] Davidson, E. R., in *Algorithms for Chemical Computations*, Christoffersen, R. E., Ed. (ACS Symp. Series, Vol. 46), American Chemical Society, Washington, DC, 1977, p. 21.

[5] Szabo, A. e Ostlund, N. E., *Modern Quantum Chemistry*, McMillan, 1982.

[6] Schaefer III, H. F., *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison-Wesley, Reading, Massachussets, 1972.

[7] Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69 (1951).

[8] Das, G. e Wahl, A. C., *J. Chem. Phys.*, **44**, 876 (1966).

[9] Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, 32, 179 (1960).

[10] Huzinaga, S., *Phys. Rev.*, 122, 131 (1961).

[11] Nesbet, R. K., *Rev. Mod. Phys.*, 33, 28 (1961).

[12] Hunt, W. J.; Dunning, T. H., Jr. e Goddard III, W. A., *Chem. Phys. Lett.*, 3, 606 (1969).

[13] McWeeny, R. e Sutcliffe, B. T., *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press (1969).

[14] Davison, E. R., *Chem. Phys. Lett.*, 21, 565 (1973).

[15] Segal, G. A., *J. Chem. Phys.*, 52, 3530 (1970).

[16] Pople, J. A. e Nesbet, R. K., *J. Chem. Phys.*, 22, 571 (1954).

[17] Axilrod, B. M. e Teller, E., *J. Chem. Phys.*, 11, 299 (1943).

[18] Axilrod, B. M., *J. Chem. Phys.*, 17, 1349 (1949).

[19] Axilrod, B. M., *J. Chem. Phys.*, 19, 719 (1951).

[20] Muto, Y., *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 17, 629 (1943).

[21] Midzuno, Y. e Kihara, T., *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1045 (1956).

[22] Claverie, P., in *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, B. Pullmann (ed.), John Wyley and Sons, Ltd., 1978, p.69.

[23] Murrell, J. N., in *Orbital Theories of Molecules and Solids*, N. H. March (ed.), Oxford Univ. Press (Clarendon), London, p. 311.

[24] Eisenchitz, R. e London, F., *Z. Physik*, **60**, 491 (1930).

[25] van der Avoird, A., *Chem. Phys. Lett.*, 1, 24 (1967).

[26] van der Avoird, A., *J. Chem. Phys.*, **47**, 3649 (1967).

[27] Hirschfelder, J. O., *Chem. Phys. Lett.*, 1, 325,363 (1967).

[28] Murrell, J. N. e Shaw, G., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1768 (1967).

[29] Musher, J. I. e Amos, A. T., *Phys. Rev.*, **164**, 31 (1967).

[30] Jeziorski, B. e Kolos, W., *Int. J. Quant. Chem.*, XIIS, 91 (1977).

[31] Jeziorski, B.; Szalewicz, K. e Charasinski, G., *Int. J. Quant. Chem.*, XIV, 271 (1978).

[32] Murrell, J. N. e Varandas, A. J. C., *Mol. Phys.*, **30**, 223 (1975).

[33] Conway, A. e Murrell, J. N., *Mol. Phys.*, **27**, 873 (1974).

[34] Beckmann, H. O., *Chem. Phys. Lett.*, **93**, 240 (1982).

[35] Varandas, A. J. C., *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 222 (1980).

[36] Sokalski, W. A.; Hariharan, P. C. e Kaufman, J. J., *J. Comp. Chem.*, **4**, 506 (1983).

[37] Amos, A. T. e van der Berghe, C. S., *Mol. Phys.*, **47**, 897 (1982).

[38] Heitler, W. e London, F., *Z. Physik*, **44**, 455 (1927).

[39] Porter, R. N. e Karplus, M., *J. Chem. Phys.*, 40, 1105 (1964).

[40] Connor, J. N. L., *Computer Phys. Comm.*, 17, 117 (1979).

[41] Varandas, A. J. C., e Murrell, J. N., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 62, 92, (1977).

[42] Murrell, J.N., *Isr. J. Chem.*, 19, 238 (1980).

[43] Carter, S.; Mills, I. M. e Murrell, J. N., *Mol. Phys.*, 39, 203 (1980).

[44] Sorbie, K. S. e Murrell, J. N., *Mol. Phys.*, 29, 1387 (1975).

[45] Wigner, E. P. e Witmer, E. E., *Z. Physik*, 51, 1859 (1928).

[46] Herzberg, G., *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Vol. III, Van Nostrand, 1966, p. 745.

[47] Murrell, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P. e Varandas, A. J. C., *Molecular Potential Energy Functions*, Wyley, Chichester (1984).

[48] Vance, R. L. e Gallup, G. A., *J. Chem. Phys.*, 69, 736 (1978).

[49] Carter, S.; Mills, I. M. e Murrell, J. N., *Mol. Phys.*, 39, 455 (1980).

[50] Carter, S.; Mills, I. M. e Murrell, J. N., *Mol. Phys.*, **41**, 191 (1980).

[51] Varandas, A. J. C., *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)*, **120**, 401 (1985).

[52] Varandas, A. J. C., *Mol. Phys.*, **53**, 1303 (1984).

[53] Boys, S. F. e Bernardi, F., *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).

[54] Kestner, N. R., *J. Chem. Phys.*, **48**, 252 (1967).

[55] Jeziorski, B. e Kolos, W., in *Molecular Interactions*, Vol. 3, Ratajczac, H. e Orville-Thomas, W. J., Eds., Wiley, Chichester, 1982, p. 1.

[56] Varandas, A. J. C., Brown, F. B., Mead, C. A., Truhlar, D. G. e Blais, N. C., *J. Chem. Phys.*, **86**, 6258 (1987).

[57] Varandas, A. J. C., *Adv. Chem. Phys.*, **74**, 255 (1988).

[58] Sato, S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 450 (1955).

[59] Sato, S., *J. Chem. Phys.*, **23**, 592, 2456 (1955).

[60] Cashion, J. K. e Herscbach, D. R., *J. Chem. Phys.*, **40**, 2358 (1964).

[61] Vanderslice, J. T., Mason, E. A., Maisch, W. G. e Lippincott, E. R., *J. Mol. Spectrosc.*, **3**, 17 (1959).

[62] Vanderslice, J. T., Mason, E. A., Maisch, W. G. e Lippincott, E. R., *J. Mol. Spectrosc.*, **5**, 83 (1960).

[63] Richards, W. G. e Barrow, R. F., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 797 (1964).

[64] Richards, W. G. e Barrow, R. F., *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 1045 (1964).

[65] Varandas, A. J. C., *J. Chem. Soc. Faraday* II, **76**, 129 (1980).

[66] Rydberg, R., *Z. Phys.*, **73**, 371 (1931).

[67] Le Roy, R. J., *Molecular Spectroscopy* (Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London), vol.1, pg. 113, 1973.

[68] Varandas, A. J. C. e Brandão, J., *Mol. Phys.*, **45**, 857 (1982).

[69] Ewing, C. T.; Stone, J. P.; Spann, J. R. e Miller, R. R., *J. Chem. Eng. Data*, 11, 460, 468, 473 (1966).

[70] Stone, J. P.; Ewing, C. T.; Spann, J. R.; Steinkuller, E. W.; Williams, D. D. e Miller, R. R., *J. Chem. Eng. Data*, 11, 309, 315, 320 (1966).

[71] Ewing, C. T.; Spann, J. R.; Stone, J. P. e Miller, R. R., *J. Chem. Eng. Data*, 16, 27 (1971).

[72] Yardley, R. N. e Balint-Kurti, G. G., *Chem. Phys.*, **16**, 287 (1976).

[73] Kendrick, J. e Hillier, I. H., *Mol. Phys.*, **33**, 635 (1977).

[74] Bagus, P. S.; del Conde, G. e Davies, D. W., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **62**, 321 (1977).

[75] Davies, D. W. e del Conde, G., *Chem. Phys.*, 12, 45 (1976).

[76] Gerber, W. H. e Schumaker, E., *J. Chem. Phys.*, 69, 1692 (1978).

[77] Gerber, W. H., *Theorie des Dynamischen Jahn-Teller Effect in Li3 und Untersuchung von Lithium-Molekularstrahlen*, Dissertation, Universitat Bern (1981).

[78] Gole, J. L.; Childs, R. H.; Dixon, D. A. e Eades, R. A., *J. Chem. Phys.*, 72, 6368 (1980).

[79] Martin, R. L. e Davidson, E. R., *Mol. Phys.*, 35, 1713 (1978).

[80] Martins, J. L.; Car, R. e Buttet, J., *J. Chem. Phys.*, 78, 5646 (1983).

[81] Wu, C. H., *J. Chem. Phys.*, 65, 3181 (1976).

[82] Foster, P. J.; Leckenby, R. E. e Robbins, E. R., *J. Phys. B*, 2, 478 (1969).

[83] Whitehead, J. C., *Mol. Phys.*, 29, 177 (1975).

[84] Thompson, G. A. e Lindsay, D. M., *J. Chem. Phys.*, 74, 959 (1981).

[85] Lindsay, D. M.; Herschbach, D. R. e Kwiram, L. A., *Mol. Phys.*, 32, 1199 (1976).

[86] Huber, R. e Weber, H., *Chem. Phys.*, 37, 173 (1979).

[87] Gupta, R.; Happer, W.; Moe, G. e Parker, W., *Phys. Rev. Lett.*, 32, 574 (1974).

[88] Weber, H. G.; Glas, H. J.; Huber, R.; Kompitsas, M.; Schmidt, G. e zu Putlitz, G., *Z. Phys.*, 268, 91 (1974).

[89] Whitehead, J. C. e Grice, R., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 62, 255 (1977).

[90] Companion, A. L.; Steible, D. J. e Starshak, A. J., *J. Chem. Phys.*, 49, 3637 (1968).

[91] Companion, A. L., *Chem. Phys. Lett.*, 56, 500 (1978).

[92] Pickup, B. T., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A333, 69 (1973).

[93] Whitehead, J. C. e Grice, R., *Mol. Phys.*, 26, 267 (1973).

[94] Mohammad, S. N., *Z. Naturforsch.*, 33a, 18 (1977).

[95] Mohammad, S. N., *Int. J. Quant. Chem.*, XIII, 429 (1978).

[96] Mohammad, S. N., *Physica*, 95C, 418 (1978).

[97] Varandas, A. J. C. e Morais, V. M. F., *Mol. Phys.*, 47, 1241 (1982).

[98] Varandas, A. J. C.; Morais, V. M. F. e Pais, A. A. C. C., *Mol. Phys.*, 58, 285 (1986).

[99] Varandas, A. J. C., *J. Chem. Phys.*, 70, 3786 (1979).

[100] Varandas, A. J. C. e Murrell, J. N., *Chem. Phys. Lett.*, 84, 440 (1981).

[101] Jahn, H. A. e Teller, E., *Proc. Roy. Soc.*, 161A, 220 (1937).

[102] Moffitt, W e Liehr, A. D., *Phys. Rev.*, 106, 1195 (1957).

[103] Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol.II, (Van Nostrand), p. 148.

[104] Broyer, M.; Delacrētaz, G.; Ni, G.-Q; Whetten, R. L.; Wolf, J.-P e Woste, L., *J. Chem. Phys.*, 90, 4620 (1989).

[105] Broyer, M.; Delacrētaz, G.; Ni, G.-Q; Whetten, R. L.; Wolf, J.-P e Woste, L., *Phys. Rev. Lett.*, 62, 2100 (1989).

[106] Morais, V. M. F. e Varandas, A. J. C., *Chem. Phys. Lett.*, 113, 192 (1985).

[107] Thompson, T. C., Izmirlian Jr, G., Lemon, S. J., Truhlar, D. G. e Mead, C. A., *J. Chem. Phys.*, 82, 5597 (1985).

[108] Huber, K. P. e Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. IV, Van Nostrand Reinhold (1979).

[109] Cavaliēre, P., Ferrante, G. e Lo Cascio, L, *J. Chem. Phys.*, 62, 4753 (1975).

[110] Smirnov, B. M. e Chibisov, M. I., *Sov. Phys. JETP*, 21, 624 (1965).

[111] Carrington, T., *Faraday Discuss. chem. Soc.*, 53, 27 (1972).

[112] Carrington, T., *Acta chem. Res.*, 7, 20 (1974).

[113] Lindsay, D. M.; Herschbach, D. R. e Kwiram, L. A., *Mol. Phys.*, 39, 529 (1980).

[114] Murrell, J. N., Sorbie, K. S. e Varandas, A. J. C., *Mol. Phys.*, 32, 1359 (1976).

[115] Murrell, J. N. e Varandas, A. J. C., *Mol. Phys.*, 57, 415, (1986).

[116] Varandas, A. J. C., *Int. J. Quant. Chem.*, XXXII, 563 (1987).

[117] Varandas, A. J. C., *Mol. Phys.*, 60, 527 (1987).

[118] Krupenie, P. H.; Mason, E. A. e Vanderslice, J. T., *J. Chem. Phys.*, 39,2399 (1963).

[119] Rozenkrantz, M. E.; Regan, R. M. e Konowalow, D. D., *J. Chem. Phys.*, 89, 2804 (1985).

[120] Olson, W. L. e Konowalow, D. D., *Chem. Phys.*, 21, 393 (1977).

[121] Muller, W. e Meyer, W., *J. Chem. Phys.*, 85, 953 (1986).

[122] Varandas, A. J. C., *Chem. Phys. Lett.*, 138, 455 (1987).

[123] Messiah, A., *Quantum Mechanics*, vol. I,II, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1962).

[124] Landau, L. D. e Lifshitz, E. M., *Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory*, 2ª Ed., Addison Wesley, Reading, Mass. (1965).

[125] Blais, N. C.; Zhao, M.; Mladenovic, M.; Truhlar, D. G.; Schwenke, D. W.; Sun, Y. e Kouri, D. J., *J. Chem. Phys.*, 91, 1038 (1989).

[126] Truhlar, D. G. e Muckermann, in *Atomic-Molecular Collision Theory*, Bernstein, R. B. (ed.), Plenum Press, New York, 1981, p.475.

[127] Bunker, D. L., in *Methods in Computational Physics*, 10, 287 (1971).

[128] Porter, R. N. e Raff, L. M., in *Modern Theoretical Chemistry*, 2B, 1 (1976).

[129] Gill, S., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 47, 96 (1951).

[130] Scarborough, J. H., *Numerical Mathemathical Analisys*, p.318, Johns Hopkins Press, Baltimore, Maryland.

[131] Levy, M. R., *Prog. React. Kinet.*, 10, 86 (1972).

[132] Whitehead, J. C. e Grice, R., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 55, 324, 374 (1973).

[133] Mascord, D. J., Gorry, P. A. e Grice, R., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 62, 16 (1976).

[134] Breford, E. J.; Engelke, F. e Ennen, G., *Chem. Phys. Lett.*, 100, 499 (1983).

[135] Whitehead, J. C., *Mol. Phys.*, 31, 549 (1976).

[136] Karplus, M.; Porter, R. N. e Sharma, R. D., *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965).

[137] Muckermann, J. T., *Quantum Chemistry Program Exchange* nº 229 (Indiana University, Bloomington, Indiana, 1973).

[138] Sinha, M. P.; Schultz, A. e Zare, R. N., *J. Chem. Phys.*, **58**, 549 (1973).

[139] Muckermann, J. T., *J. Chem. Phys.*, **54**, 1155 (1971).

[140] Morais, V. M. F. e Varandas, A. J. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **83**, 2247 (1987).

[141] Fisk, G. A.; McDonald, J. D. e Herschbach, D. R., *Discuss. Faraday Soc.*, **44**, 228 (1967).

[142] Safron, S. A.; Weinstein, N. D.; Herschbach, D. R. e Tully, J. C., *Chem. Phys. Lett.*, **12**, 564 (1972).

[143] Dagdigian, P. J.; Cruse, H. W.; Shultz, A. e Zare, R. N., *J. Chem. Phys.*, **61**, 4450 (1974).

[144] Varandas, A. J. C., *Chem. Phys.*, **69**, 295 (1982).

[145] Morais, V. M. F. e Varandas, A. J. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **85**, 1 (1989).

[146] McIver, J. W. e Komornicki, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1972).

[147] Scharfenberg, P., *Theoret. Chim. Acta*, **58**, 73 (1980).

[148] Ford, J., *Adv. Chem. Phys.*, **24**, 155 (1973).

[149] Mo, K. C., *Physica*, **57**, 445 (1972).

[150] Toda, M., *Phys. Rev. Lett.*, **A48**, 335 (1974).

[151] Brumer, P., *J. Comput. Phys.*, **14**, 391 (1974).

[152] Brumer, P. e Duff, J. W., *J. Chem. Phys.*, **65**, 3566 (1976).

[153] Duff, J. W. e Brumer, P., *J. Chem. Phys.*, **67**, 4898 (1977).

[154] Hansel, K. D., *J. Chem. Phys.*, **70**, 1830 (1979).

[155] Zaslavskii, G. W. e Chirikov, B. W., *Soviet. Phys. Usp.*, **14**, 549 (1972).

[156] Ford, J., in "Lectures in Statistical Physics", (W. C. Schieve e J. S. Turner, eds.), *Lecture Notes in Physics*, vol. 28, Springer, Berlin, 1974.

[157] Benettin, G., Galgani, L. e Strelcyn, J.-M., *Phys. Rev.*, **A14**, 2338 (1976).

[158] Sinai, Ya. G., *Introduction to Ergodic Theory*, (Princeton University Press, Princeton, 1976).

[159] Krylov, N. S., *Works on the Foundations of Statistical Physics* (Princeton University Press, Princeton, 1979).

[160] Robinson, P. J. e Holbrook, K. A., *Unimolecular Reactions*, (Wiley, New York, 1972).

[161] Forst, W., *Theory of Unimolecular Reactions*, (Academic Press, New York, 1973).

[162] Bunker, D. L., *J. Chem. Phys.*, **37**, 393 (1962).

[163] Cross, P. C. e Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.*, 1, 350 (1933).

[164] Lichtenberg, A. J. e Lieberman, M. A., *Regular and Stochastic Motion*, Springer Verlag, Berlim (1983).

[165] Russel, D. A.; Hanson, J. D. e Ott, E., *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1175 (1980).

[166] Percival, I. C., *Advan. Chem. Phys.*, **36**, 1 (1977).

[167] Galgani, L. e Scotti, A., *Riv. Nuovo Cimento*, **2**, 189 (1972).

[168] Ford, J., in *Fundamental Problems in Statistical Mechanics*, Vol. 3, ed. E. D. G. Cohen (North Holland, Amsterdam, 1975), p.215.

[169] Contopoulos, G.; Galgani, L. e Giorgilli, A., *Phys. Rev.*, **A18**, 1183 (1978).

[170] Wilson, Jr., E. B., Decius, J. C. e Cross P. C., *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1955.

[171] Percival, I. C., *J. Phys.*, **B6**, L229 (1973).

[172] Varandas, A. J. C. e Morais, V. M. F., *Reliable Semiempirical Potential Energy Surfaces for Alkali Trimeric Molecules*, Comunicação apresentada à Conferência: "Symmetries and Properties of Non-Rigid Molecules", Paris, 1982.

[173] Noid, D. W.; Koszykowski, M. L. e Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.*, **67**, 404 (1977).

[174] Oxtoby, D. W. e Rice, S. A., *J. Chem. Phys*, **65**, 1676 (1976).

[175] Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2658 (1965).

[176] Bunker, D. L. e Pattengill, M., *J. Chem. Phys.*, **48**, 772 (1968).

[177] Rabinovitch, B. S. e Waage, E. V., *Chem. Rev.*, **70**, 377 (1970).

[178] Miller, W. B., Safron, S. A. e Herschbach, D. R., *Discuss. Faraday Soc.*, **44**, 108 (1967).

[179] Pechukas, P., Light, J. C. e Rankin, C., *J. Chem. Phys.*, **44**, 794 (1966).

[180] Forst, W., *Chem. Rev.*, **71**, 339 (1971).

[181] Varandas, A. J. C., *Boletim da Soc. Port. Quím. (Série II)*, **22**, 25 (1985).