

# ESTUDO DO ESPALHAMENTO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO PELA MOLÉCULA DE ÁCIDO CLORÍDRICO NA PRESENÇA DE PULSOS CURTOS DE LASER

Vinícius Vaz da Cruz<sup>1</sup>, Freddy Fernandes Guimarães<sup>2</sup>

*Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CEP 74001-790, Goiânia – GO, Brasil.*

<sup>1</sup>[viniciusvacruz@gmail.com](mailto:viniciusvacruz@gmail.com), <sup>2</sup>[freddy@quimica.ufg.br](mailto:freddy@quimica.ufg.br)

Palavras-chave: Controle Quântico, DFT, Superfície de Energia Potencial, Pacotes de Ondas.

## Resumo

A proposta deste trabalho se concentra em estudos teóricos do espalhamento átomo/molécula do sistema  $H\cdots HCl$  na presença de pulsos curtos de laser. Este tipo de estudo desenvolve bases para o planejamento de experimentos, bem como, para o controle de reações químicas através da incidência de radiação eletromagnética. Para tais fins, primeiramente, é necessária a realização de estudos a cerca da estrutura eletrônica do sistema, e da construção da superfície de potencial eletrônico Born-Oppenheimer sob a qual se realiza a simulação da dinâmica da reação. Os resultados obtidos a partir deste tipo de estudo permitem entender e racionalizar experimentos de espalhamento na presença de campos eletromagnéticos, os quais são muito importantes para o conhecimento acerca do controle de reações químicas.

## Introdução

A modelagem de processos de espalhamento tem um papel fundamental dentro do entendimento da reatividade de sistemas atômicos e moleculares. O estudo de sua estrutura eletrônica permite a obtenção de diversas propriedades do sistema, como parâmetros espectroscópicos, caracterização de estados de transição e constantes de equilíbrio[1,2].

O primeiro passo para entender a dinâmica da reação é a aplicação de métodos de estrutura eletrônica para a construção da Superfície de Energia Potencial (PES) do sistema. A dificuldade em se construir a PES exige um nível de aproximação maior para o tratamento do sistema, de tal forma foram assumidas, neste trabalho, apenas as colisões colineares do sistema  $H + HCl$ . Estudos de um sistema menos idealizado pode ser tratado em todos os graus de liberdade através de aproximações clássicas[3], onde entretanto não serão observados efeitos quânticos como, por exemplo, tunelamento.

<sup>1</sup>Orientando, <sup>2</sup>Orientador, *revisado pelo orientador*

A interação luz-matéria pode ser tratada exatamente através da eletrodinâmica quântica, ou por uma aproximação semi-clássica onde a matéria é tratada pela mecânica quântica e a radiação pelas equações de Maxwell (clássicas), este tipo de aproximação é razoável para pulsos intensos e de baixa frequência onde o caráter descontínuo da radiação pode ser negligenciado.

A partir da obtenção da PES e utilizando a aproximação semi-clássica é possível aplicar o formalismo de pacotes de ondas para tratar o sistema reacional na presença de pulsos de laser. Neste estudo é feita a solução numericamente da equação de Schrödinger dependente do tempo na presença de uma radiação eletromagnética coerente. A solução de Rabi para sistemas de dois níveis leva a obtenção da teoria de pulso  $\pi$ [4]. Tal teoria prevê a duração de pulsos de laser que devem ser usados para construir superposições coerentes de estados quânticos (CSQS)

Neste trabalho objetivamos a construção de curvas e superfícies de energia potencial respectivamente para os sistemas HCl e H $\cdots$ HCl, com o intuito de estudar o espalhamento do átomo de H pela molécula de HCl na presença de pulsos curtos de laser. Na próxima seção é apresentado um detalhamento do método, o qual consiste em um tratamento quântico exato do sistema e permite a obtenção de efeitos quânticos. Em seguida são apresentados os resultados e por final é feito um sumário dos principais resultados obtidos.

## **Metodologia**

### *A) Cálculos de Estrutura Eletrônica*

Foram realizados diversos cálculos de estrutura eletrônica, utilizando o pacote de química quântica GAMESS [5] a fim de definir o conjunto de funções de base a ser utilizado e o nível dos cálculos. Foi realizada uma comparação entre a Teoria do Funcional de Densidade a partir de uma referência restrita (RDFT) e não restrita (UDFT) utilizando o funcional híbrido X3LYP[6] e o método de Interação Configuracional Multi-Referencial (MRCI). Para os cálculos MRCI foi realizado um cálculo de interação multiconfiguracional em um espaço ativo completo (CAS) com 6 elétrons ativos em 11 orbitais. Foram utilizados os seguintes conjuntos de bases atômicas: aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ. Com estes três métodos e os conjunto de bases foram construídas 9 curvas de energia potencial para a molécula de HCl.

Com as curvas de energia potencial da molécula de HCl as autofunções e autoenergias do sistema foram computados com o programa eSPec [7]. Através da parametrização do

potencial de Morse foi possível calcular os parâmetros espectroscópicos do sistema. Os resultados relativos as constantes espectroscópicas são apresentados na Tab.1. Apesar dos resultados dos cálculos MRCI serem mais próximos dos dados experimentais, optamos por construir a PES com cálculos DFT devido ao menor custo computacional. A PES para estudos colisões colineares H...HCl foi construída no nível UDFT com a base aug-cc-pVTZ.

**Tabela 1.** Parâmetros espectroscópicos, distância de equilíbrio  $r_e$ , frequência harmônica  $\omega_e$ , frequência anarmônica  $\omega_e x_e$  e energia de dissociação  $D_0$ , para a molécula de HCl

	Base	$r_e/\text{Å}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$D_0/\text{eV}$
UDFT	aug-cc-pVDZ	1,289	2963,907	46,563	4,793
	aug-cc-pVTZ	1,285	2932,997	48,328	4,351
	aug-cc-pVQZ	1281	2931,658	47,900	4,370
MRCI	aug-cc-pVDZ	1,285	2988,465	51,913	4,285
	aug-cc-pVTZ	1,274	3010,365	51,687	4,378
	aug-cc-pVQZ	1,272	3013,257	51,362	4,396
	Experimental[8]	1,275	2989,740	52,050	4,430

### B) Controle de População com Laser

O controle quântico da reação consiste na preparação de estados vibracionais da molécula de HCl antes da colisão, a qual é tratada pela resolução numérica exata da equação de Schrödinger dependente do tempo, as soluções formam as CSQS que podem ser escritas na forma:

$$\Psi(t) = \sum_{i=0} c_i(t) \Psi_i \quad (1)$$

sendo que a probabilidade de o sistema estar em um dos respectivos estados é dada pelo módulo quadrado dos coeficientes:

$$P_i = |c_i|^2 = |\langle \Psi(t) | \psi_i \rangle|^2. \quad (2)$$

O pulso de laser utilizado para preparar as CSQS é descrito pela equação:

$$E(t) = \frac{2\sqrt{I(t)}}{c\epsilon_0} \cos(\omega t + \eta) \quad (3)$$

onde  $\omega$  é a frequência da radiação,  $\eta$  é a fase inicial da onda, e  $I(t)$  é a função intensidade, que determina o formato do pulso, a qual é modelada por:

$$I(t) = I_0 \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{t - t_0}{\tau} \right)^{2m} \right] \quad (4)$$

Esta forma para a intensidade leva a uma transição suave de um pulso gaussiano ( $m=1$ ) a um pulso retangular ( $m=\infty$ ), com intensidade máxima  $I_0$ , onde  $\tau$  é a meia largura a meia altura (HWHM), e  $t_0$  o máximo de interação.

Foram aplicados laser de diversos tempos de duração procurando um regime que minimizasse a população do terceiro estado vibracional. Para o caso restrito de dois estados quânticos é obtida a solução analítica de Rabi,

$$P_0 = \cos^2 \frac{\theta(t)}{2}, P_1 = \sin^2 \frac{\theta(t)}{2} \quad (5)$$

para a qual a população dos estados depende apenas da área do pulso  $\theta(t)$  [4]. Para a forma do pulso descrita em (4) temos que a área do pulso para um instante posterior infinito, quando o laser deixou de atuar sobre o sistema, é dada por [9]:

$$\theta(\infty) = \frac{G_0 \tau}{m} \left( \frac{2}{\ln 2} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma \left( \frac{1}{2m} \right) \quad (6)$$

onde  $G_0 = E_0 d_{01} / \hbar$ , onde  $d_{01}$  é o momento de dipolo de transição, é a frequência de Rabi do sistema, e  $\Gamma$  é a função gamma.

Resolvendo as equações (5) e (6) podemos obter a duração do pulso que deve ser aplicado para obter uma composição exata do pacote de ondas final, para um sistema restrito entre dois níveis.

### C) Espalhamento Átomo-Molécula

O Hamiltoniano clássico que descreve um sistema de colisão do tipo:  $AB + C \rightarrow A + BC$  é escrito:

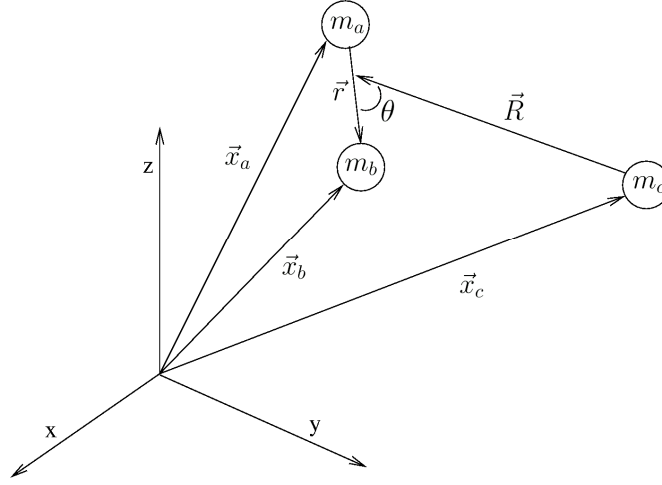
$$H = \frac{P_a^2}{2m_a} + \frac{P_b^2}{2m_b} + \frac{P_c^2}{2m_c} + V \quad (7)$$

onde o potencial depende da distância de separação entre cada uma das partículas, porém o sistema torna-se intratável computacionalmente devido a quantidade de variáveis e as dimensões do potencial, então se aplica uma transformação para coordenadas de Jacobi [8] as quais formam uma base ortogonal e permitem reescrever (7) em termos de coordenadas internas do sistema, como mostrado na Fig.1,

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \vec{x}_b - \vec{x}_a \\ \vec{R} &= \vec{x}_c - \frac{(m_a \vec{x}_a + m_b \vec{x}_b)}{m_a + m_b} \end{aligned} \quad (8)$$

Introduzindo:  $\mu_{ab} = m_a m_b / (m_a + m_b)$  e  $\mu_{c,ab} = m_c (m_a + m_b) / (m_a + m_b + m_c)$ , o Hamiltoniano para o caso colinear se torna,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{ab}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{c,ab}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(r, R) \quad (9)$$



**Figura 1.** Um conjunto de coordenadas de Jacobi para um sistema de três corpos

#### D) Condição inicial

A condição adequada para o estudos da colisão de um átomo com a uma molécula é que inicialmente o átomo não interfira no sistema molecular, ou seja, que o átomo de H esteja a uma distância infinita da molécula de HCl,

$$\lim_{R \rightarrow \infty} V(r, R) = V(r) \quad (10)$$

deste modo podemos resolver a equação de Schrödinger para o estado inicial utilizando uma separação de variáveis:

$$\Psi_0(r, R) = \chi_0(r)\Phi_0(R) \quad (11)$$

As soluções de  $\chi_0(r)$  são obtidas com o programa eSPec pela resolução numérica da equação de Schrödinger independente do tempo. As superposições de estados vibracionais (1) podem ser obtidas através da solução da equação de Schrödinger dependente do tempo na presença de um pulso de laser. Isto é feito através da resolução numérica da mesma através do método de propagação SOD[10].  $\Phi_0(R)$  corresponde a resolução da equação de Schrödinger para a partícula livre, onde escolhemos uma superposição de ondas planas formando um pacote de ondas gaussiano,

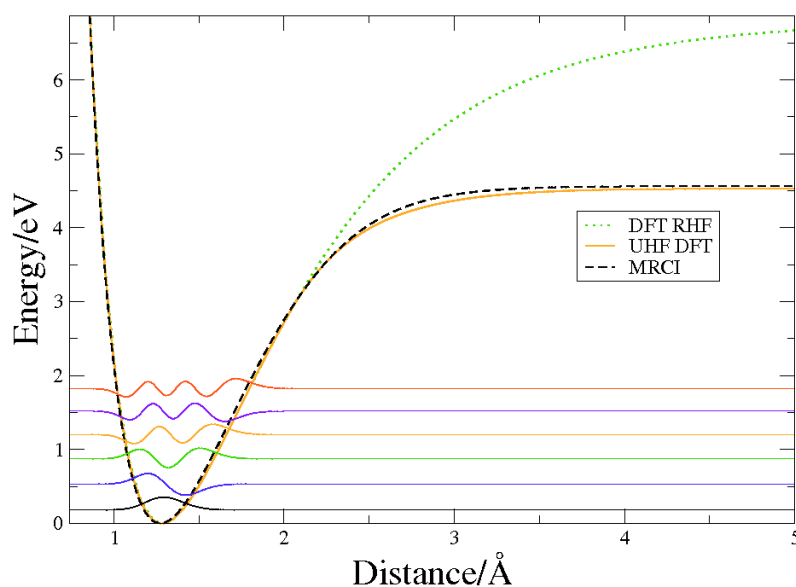
$$\Phi(R, t = 0) = \frac{1}{2\pi\delta^2} \exp\left[\frac{-(R - R_0)^2}{4\delta^2}\right] \exp(ik_0R) \quad (12)$$

onde  $\delta$  é a largura do pacote de ondas, e  $k_0 = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$  que está relacionado ao momento inicial do Hidrogênio que colide com a molécula de HCl.

A partir da condição inicial para o sistema o programa eSPec pode ser novamente empregado para obter resultados relativos reação  $H\cdots HCl$ .

## Resultados e Discussões

A Fig. 1 apresenta as curvas de energia potencial para a molécula de HCl e os 6 primeiras auto-funções vibracionais. Como pode ser observado na figura os cálculos restritos levam a uma superestimação da energia de dissociação sistema, este resultado é conhecido e bem descrito na literatura [12,13], pois neste método os elétrons se agrupam em pares não sendo permitida a localização orbitais eletrônicos com ocupação simples. Deste modo são obtidos neste método de cálculo apenas resultados razoáveis próximos da distância de equilíbrio. Os cálculos UDFT e MRCI apresentam uma energia de dissociação mais consistente com os valores experimentais. Isto pode ser visto através da comparação dos dados apresentados na Tab.1.

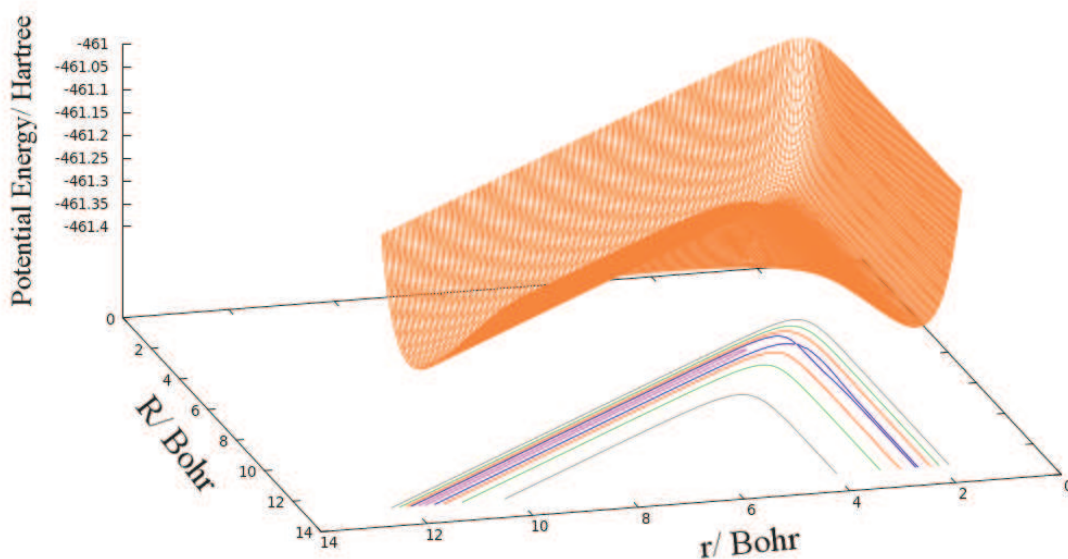


**Figura 2.** Curvas de Energia Potencial para a molécula de HCl em diferentes níveis de teoria na base aug-cc-pVTZ, e as 6 primeiras auto-funções vibracionais.

Com base nos dados da Tab. 1, levando-se em conta o tempo computacional e flexibilidade de se fazer estudos futuros comparativos com outras metodologias de cálculo de

dinâmica de núcleos atômicos construímos a PES em nível UDFT e base aug-cc-pVTZ. A PES calculada neste trabalho pode ser apreciada na Fig. 3. Superfícies de potencial baseados em ajustes de potenciais empíricos, considerando até forças de três corpos, podem ser encontradas na literatura [1,2]. A superfície aqui apresentada foi calculada ponto a ponto variando as distâncias  $r$  e  $R$  entre os átomos. Desta forma os potenciais podem ser calculados incluindo automaticamente as forças de interação entre todos os corpos do sistema. A análise das regiões assintóticas da PES (Fig. 3) mostram que os resultados teóricos são satisfatórios quando comparados com dados experimentais, considerando o nível de aproximação utilizado em nossos cálculos (Tab. 2).

O estado de transição da PES da Fig. 3 foi caracterizado pela identificação do ponto de sela da superfície, para o processo com coordenadas  $r = 1.347 \text{ \AA}$  e  $R = 2,553 \text{ \AA}$ , que correspondem a  $R_{\text{HCl}} = 1.347 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{H}_2} = 2.352 \text{ \AA}$ . A energia da barreira para o processo  $\text{Cl} \cdots \text{H}_2$  encontrada foi igual a  $0,225 \text{ eV}$  ( $5,19 \text{ kcal/mol}$ ), este valor está aquém do obtido por métodos de estrutura eletrônica mais sofisticados [1,2], porém nos permite descrever o sistema reacional, mesmo que qualitativamente, e permite uma futura comparação com simulações de dinâmica Born-Oppenheimer[3], (aplicando o programa BODY que é desenvolvido em nosso grupo de pesquisa), a qual fica inviabilizada quando utilizados métodos de estrutura eletrônica dispendiosos.

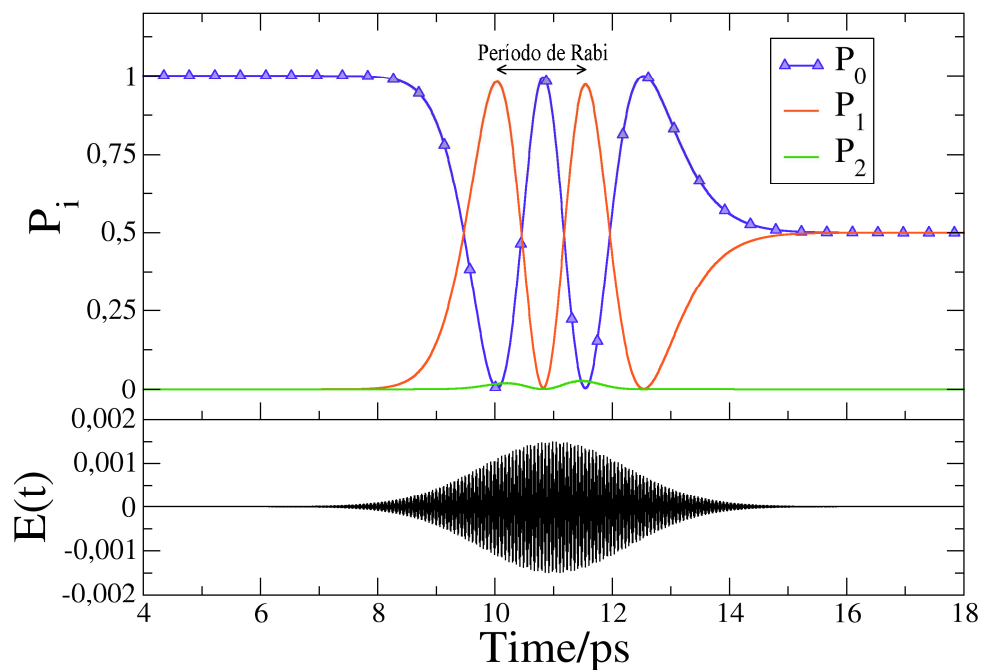


**Figura 3.** Superfície de energia Potencial para colisões colineares do sistema  $\text{H} \cdots \text{HCl}$ , em coordenadas de Jacobi, alguns contornos são mostrados para ilustrar os canais de reação.

**Tabela 2.** Caracterização das regiões de mínimo da PES através dos parâmetros espectroscópicos do HCl e H<sub>2</sub>

		$r_e/\text{Å}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$D_0/\text{eV}$
HCl	PES	1,285	2932,997	48,328	4,351
	Exp.[8]	1,275	2989,740	52,050	4,430
H <sub>2</sub>	PES	0,7420	4389,7	106,04	4,445
	Exp[8]	0,7416	4395,2	117,99	4,476

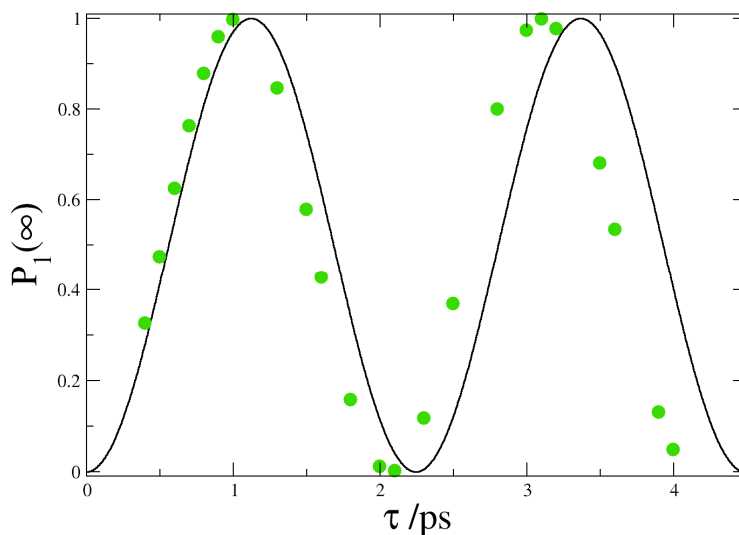
Utilizando as curvas de potencial para o HCl, e as curvas de variação do momento de dipolo com a distância, foram realizadas diversas simulações de população de estados vibracionais, através da aplicação de um pulso de laser na região do infravermelho. Os resultados dessas simulações são expostos nas Figs 4 e 5. Na Fig. 4 é ilustrada uma dinâmica de população, com a preparação de um estado com 50%  $\Psi_0$  e 50%  $\Psi_1$ , o período de Rabi para este sistema equivale aproximadamente 1,51 ps e a respectiva frequência de Rabi,  $G_0 = 4,08$  THz.



**Figura 4.** Dinâmica de população de estados vibracionais da molécula de HCl inicialmente no estado fundamental ( $v=0$ ), para um laser com  $I_0=5,0 \cdot 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>,  $\tau=1,45$  ps, a composição final do pacote de ondas:  $P_0(\infty) = 50\%$  e  $P_1(\infty) = 50\%$ .



Na Fig. 5 pode ser observado que há uma redução no período da solução numérica para um sistema não restrito a dois estados, em relação a solução das equações (5) e (6), porém podemos observar que o comportamento da curva é o mesmo. A diferença entre o resultado analítico e o numérico no período se deve a população do terceiro estado durante a dinâmica. Isto ocorre mesmo que a composição final do pacote de ondas não apresente contribuição significativa do terceiro estado.



**Figura 5.** População do estado  $v=1$ , para diferentes tempos de pulso, a curva sólida corresponde a solução analítica para um sistema de dois estados, os pontos correspondem a dinâmica considerando a população de três estados, para um laser com  $I_0=2,5 \cdot 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> e  $G_0=0,928$  THz.

## Conclusões

Neste trabalho são apresentadas as bases para a realização da dinâmica da reação do sistema H<sub>2</sub>Cl. Como enfatizado, os cálculos em nível UDFT não apresentam a mesma qualidade de superfícies em níveis de cálculo mais sofisticados, porém, devido ao seu menor custo computacional nos permitem obter diversas informações, mesmo que semi-quantitativas do sistema tratado.

A aplicação de um pulso de laser nos permite construir superposições coerentes de estados da molécula considerada, com a composição desejada, utilizando o conceito de pulso  $\pi$ , e seguindo as idéias que advém das soluções para um sistema idealizado, restrito a dois estados, a qual se mostra aplicável, em condições favoráveis, para prever a composição do pacote de ondas mesmo em uma simulação onde vários níveis vibracionais são incluídos na

dinâmica.

A PES construída servirá para cálculos futuros de dinâmica de espalhamento colineares. A teoria para tais estudos incluindo a condição inicial foram apresentadas nas subseções C e D da metodologia. Como condição inicial serão utilizadas tanto autoestados da molécula de HCl quanto CSQS construídas pelos métodos descritos na subseção B. Isto permitirá a investigação da influência de lasers atuando antes e durante a colisão átomo/molécula. Estudos sistemáticos de espalhamento sob a ação de pulsos de laser podem fornecer subsídios essenciais para a racionalização da influência da ação da radiação eletromagnética no direcionamento das reações químicas.

## Referências

- [1] Thomas C. Allison, Gillian C. Lynch, Donald G. Truhlar, Mark S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 100, 13575-13587 (1996).
- [2] W. Bian, H. Werner, *J. Chem. Phys.* 112, 220 (2000).
- [3] H. Tachicawa, *J. Phys. Chem. A*, 106, 6915-6921 (2002).
- [4] Holthaus M and Just B *Phys. Rev. A* 49 1950 (1994).
- [5] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery. *J. Comput. Chem.*, 1347-1363 (1993).
- [6] X. Xu, W. A. Goddard III, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* , 101,2673–2677 (2004).
- [7] F. F. Guimarães, Programa para resolução numérica da Eq. de Schrödinger dependente do tempo, o programa pode ser obtido entrando em contato com o autor principal no e-mail: [freddy@quimica.ufg.br](mailto:freddy@quimica.ufg.br).
- [8] Herzberg, G.F.R.S. *Molecular Spectra And Molecular Structure I Spectra Of Diatomic Molecules*, New York, (1950).
- [9] J. Liu, V. C. Felicíssimo, F. F. Guimarães, C. Wang, F. Gel'mukhanov, *J. Phys. B*. 41, (2008).
- [10] R. T. Pack, *J. Chem. Phys.* 60, 633 (1974).
- [11] F. F. Guimarães, *Doctoral Thesis in Biotechnology*, KTH, Stockholm, Sweden (2006).
- [12] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd Edition (2006).
- [13] A. Szabo, N. S. Ostlung, *Modern Quantum Chemistry – Introduction to advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York, (1989).