

Universidade Federal de Santa Catarina

Curso de Pós-Graduação em Física

**Aplicação do Método das Coordenadas Geradoras ao  
Processo de Tunelamento do Próton Intramolecular  
na Molécula de Malonaldeído**

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física

da Universidade Federal de Santa Catarina

para obtenção do grau de

**MESTRE EM FÍSICA**

André Campos Kersten Schmidt

Florianópolis, Agosto de 1995

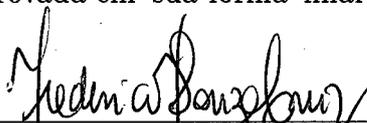
# Aplicação do Método das Coordenadas Geradoras ao Processo de Tunelamento do Próton Intramolecular na Molécula de Malonaldeído

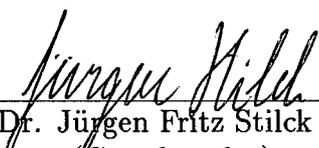
André Campos Kersten Schmidt

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

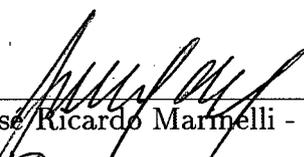
**MESTRE EM FÍSICA**

especialidade Física Teórica e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação.

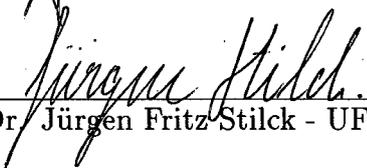
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Frederico Firmo de Souza Cruz - UFSC  
(Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck - UFSC  
(Coordenador)

Banca examinadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Ricardo Marinelli - UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sidney dos Santos Avancini - UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck - UFSC

# SUMÁRIO

<b>Agradecimentos</b>	<b>v</b>
<b>Resumo</b>	<b>vi</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 Isomerização da Molécula de Malonaldeído</b>	<b>5</b>
<b>3 Método das Coordenadas Geradoras</b>	<b>13</b>
<b>4 Aplicação do MCG ao Processo de Isomerização do Malonaldeído</b>	<b>18</b>
<b>5 RESULTADOS e DISCUSSÕES</b>	<b>24</b>
5.1 Massa Efetiva . . . . .	25
5.2 Potencial Efetivo . . . . .	28
5.3 <i>Splitting</i> de Tunelamento . . . . .	40
<b>6 CONCLUSÕES</b>	<b>48</b>



# Agradecimentos

Ao Prof. Frederico Firmo de Souza Cruz pela Orientação.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio e incentivo.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação.

Aos colegas de Pós-Graduação.

# Resumo

Os efeitos dos diversos modos vibracionais nos processos de isomerização em moléculas poliatômicas ou os efeitos de solvente nas taxas de reação constituem objeto de interesse atual. De forma geral tais fenômenos em sistemas de muitos corpos são multidimensionais, requerendo assim primeiramente uma redução dos graus de liberdades relevantes. Tratamos de investigar alguns aspectos do tunelamento do próton intramolecular na molécula de malonaldeído, empregando o Método das Coordenadas Geradoras. O modelo utilizado para descrever este processo foi o modelo chamado sistema-banho, onde o sistema é o grau de liberdade de reação e o banho são os graus de liberdade intrínsecos (modos vibracionais da molécula), os quais são descritos através de um banho de osciladores harmônicos acoplados linearmente ao sistema. A redução do problema multidimensional a um dimensional efetivo é realizada utilizando-se o princípio variacional que minimiza a energia com relação aos graus de liberdade intrínsecos. Obtivemos analiticamente a hamiltoniana efetiva onde de forma natural os efeitos dos graus de liberdade remanescentes se refletiam no surgimento de massas efetivas e modificações na forma da barreira de potencial. A analiticidade do método foi importante para que tivéssemos de forma clara os papéis dos diversos parâmetros físicos envolvidos.

# Abstract

The effects of different vibrational modes on the isomerization process of polyatomic molecules, or solvent's effects on reaction rates are object of up-to-date interest. In general, such many body phenomena are, in principle, multidimensional, and they first require a reduction of relevant degrees of freedom. In order to investigate, some aspects of the intra-molecular proton tunneling on a malonaldehyde molecule, we use the Generator Coordinate Method. The model used to describe such a process is the so-called System-Bath model, where the system is the reaction coordinate and the bath are the intrinsic degrees of freedom (vibrational modes of the molecule), which are described by a harmonic oscillator set linearly coupled to the system. The reduction of the multidimensional problem to the effective unidimensional one is done using an energy related variational principle on the intrinsic degrees of freedom. We obtained analytically an effective Hamiltonian where the effects of the various degrees of freedom reveal themselves in the appearance of an effective mass and in changes of the shape of the potential barrier. The analyticity of the method was crucial in identifying clearly the roles played by the different physical parameters involved.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Tunelamento multidimensional é um problema de ocorrência muito comum em diversas áreas da Física e Química. Em física nuclear o tratamento microscópico da fissão conduz a superfícies multidimensionais nas quais é necessário extrair o caminho de tunelamento. Teorias como Hartree Fock adiabática dependente do tempo, Hartree Fock com vínculos e caminhos de reação [4,5], nos dão meios para obter os caminhos de fissão. Entretanto, estas prescrições não são únicas e elas podem gerar diferentes potencias e inércias dependendo do caminho escolhido para o processo de interesse. Além disso o caminho não define um grau de liberdade exatamente desacoplado e a influência dos demais graus não é elevada em consideração em um cálculo unidimensional.

Para exemplificar tomemos um sistema de muitos corpos cuja dinâmica é governada pela hamiltoniana:

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.1)$$

onde  $P_i$ ,  $x_i$  e  $m_i$  são respectivamente momento, coordenada e massa da  $i$ -ésima partícula e  $n$  é o número de graus de liberdade.

Vamos supor que exista uma transformação canônica tal que seja possível reescrever a hamiltoniana da seguinte forma:

$$H = \left[ \frac{P_0^2}{2M_0} + V(Q_0) \right] + \sum_{\alpha=1}^{n-1} \left( \frac{P_\alpha^2}{2m_\alpha} + \phi(Q_1, \dots, Q_{n-1}) \right) + H_{Acop}(Q_0, Q_1, \dots, Q_{n-1}) \quad (1.2)$$

onde o termo entre colchetes está associado ao grau de liberdade relevante (fissão, fusão, isomerização, dissociação...) denominado daqui em diante como grau de liberdade de reação. O segundo termo está associado aos graus de liberdade restantes enquanto que  $H_{Acop}(Q_0, Q_1, \dots, Q_{n-1})$  é o termo de acoplamento.

A obtenção da hamiltoniana nesta forma permitiria analisar diretamente o termo de acoplamento possibilitando a redução do problema a um número menor de graus de liberdade relevantes.

Na prática a obtenção desta hamiltoniana não é possível e vários autores desenvolveram formas aproximadas. Nas teorias de “trajetórias de reação”, propõe-se prescrições (em geral em bases fenomenológicas) para a obtenção da hamiltoniana de reação. Isto é, propõe-se métodos para a obtenção de:

- $Q_0(x_1, x_2, \dots, x_n)$  (trajetória de reação)

A partir de  $Q_0$  pode-se obter o potencial  $V(Q_0)$  e a inércia  $M_0$  e assim construir a hamiltoniana de reação reduzindo-se o problema de muitos corpos a um problema unidimensional. Aperfeiçoamentos podem ser obtidos incorporando no potencial  $V(Q_0)$  algumas correções devido a presença dos outros graus de liberdade.

Posteriormente desenvolveu-se métodos para a obtenção de superfícies de reação. Isto é, seguindo a mesma filosofia das trajetórias de reação, se propõe prescrições para dois ou mais (3 no máximo) graus de liberdades  $\{Q_0, Q_1, Q_2\}$  coordenadas relevantes.

A partir daí obtém-se uma hamiltoniana restrita a estes graus de liberdade.

Devemos observar que o espírito dos métodos mencionados acima é sempre o de reduzindo o número de graus de liberdade, obter uma hamiltoniana efetiva para o sistema.

Quando as reações envolvem tunelamento, esta redução é crucial pois os métodos usualmente utilizados enfrentam muitas dificuldades no tratamento de sistemas multidimensionais. Assim vários métodos tem sido propostos com o objetivo de obter os efeitos dos outros graus de liberdade sobre a coordenada de tunelamento.

Em física molecular, estudos recentes, demonstram que cálculos puramente unidimensionais não são capazes de descrever o processo de isomerização e dissociação e que os efeitos dos modos vibracionais não são negligenciáveis.

Neste trabalho nós trataremos de investigar a aplicabilidade do Método das Coordenadas Geradoras (MCG) na descrição do processo de isomerização da molécula de malonaldeído. Utilizamos para descrever este processo o modelo anteriormente empregado por Miller [6,7,8] chamado Sistema-Banho, onde o sistema é o grau de liberdade de tunelamento (coordenada de reação) e o banho são os graus de liberdade intrínsecos (modos vibracionais da molécula), os quais serão descritos através de um banho de osciladores harmônicos acoplados linearmente ao sistema. Convém salientar que este método poderia

ser aplicado a hamiltonianas genéricas com acoplamento linear.

A principal vantagem do MCG sobre os outros métodos, tais como o método empregado por Makri e Miller (Método de Conjunto de Bases) [6], é que ele é um método analítico e assim nos possibilita obter de forma analítica os efeitos do acoplamento sobre o grau de liberdade de tunelamento.

No primeiro capítulo será dada uma visão geral das várias prescrições empregadas para descrever o processo de isomerização da molécula de malonaldeído. No segundo capítulo será discutido o Método das Coordenadas Geradoras de uma maneira geral, apresentando o seu formalismo e suas idéias básicas. A aplicação do MCG ao processo de isomerização será realizada no terceiro capítulo e no quarto serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através do MCG.

## CAPÍTULO 2

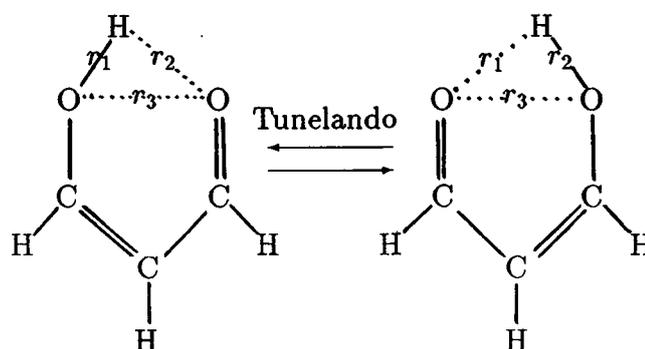
# Isomerização da Molécula de Malonaldeído

O tunelamento do próton é um dos mais interessantes e onipresentes processos em física, química e bioquímica. Dado o fato que estas reações envolvem movimento significativo de átomos leves, o fenômeno quântico de tunelamento é então proeminente. Este fenômeno é particularmente importante na transferência do próton intramolecular simétrico como uma consequência da indistinguibilidade dos dois estados entre os quais o sistema está transitando. O entendimento e modelamento das reações de transferência do próton é um importante desafio.

Um dos mais intimidantes aspectos para uma rigorosa descrição quantitativa da dinâmica desses processos é a alta dimensionalidade da superfície de energia potencial de Born-Oppenheimer para sistemas de  $N$  átomos, isto é, o potencial depende de  $3N - 6$

coordenadas internas independentes. Ainda que cálculos acurados de química quântica *ab initio* possam ser utilmente realizados para sistemas razoavelmente grandes, a possibilidade de mapear toda a superfície de energia potencial no espaço de configuração  $3N - 6$  dimensional, para  $N > 4$  ou mais parece tornar-se impossível. Por esta razão um número de diferentes abordagens aproximadas [3-13] têm sido usadas para descrever este fenômeno.

Malonaldeído (MA) e moléculas afins tem sido usadas como importante protótipo para a investigação teórica e experimental desses processos de tunelamento do próton em sistemas poliatômicos.



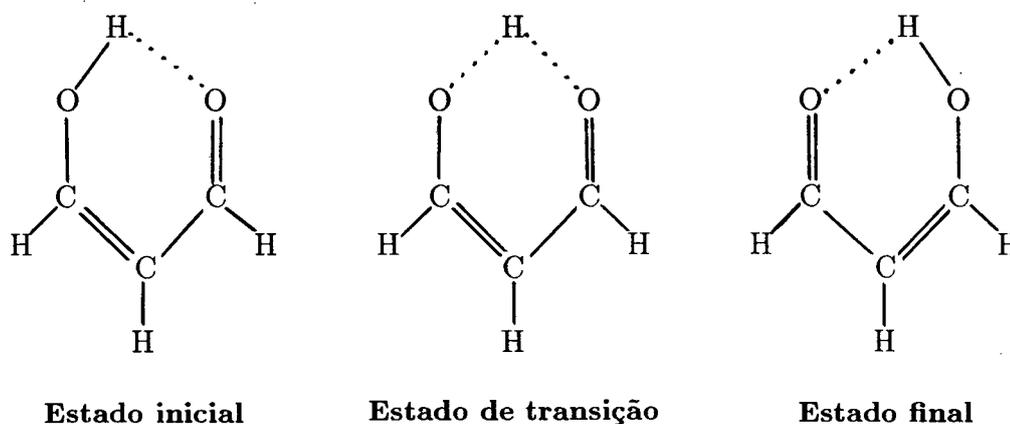
Molécula de malonaldeído

Figura 2.1

O tunelamento nuclear entre os dois isômeros da molécula de MA têm manifestações experimentais [14,15] na espectroscopia de microondas e infravermelho longo, as quais podem ser analisadas observando-se um *splitting* do estado fundamental de  $\sim 21\text{cm}^{-1}$ , devido ao tunelamento.

Uma das primeiras prescrições microscópicas utilizada para avaliar este efeito quântico foi introduzida por Fukui *et al* [4]. Esta prescrição denominada trajetória

intrínseca de reação (IRT) reduz todo o problema multidimensional a um cálculo essencialmente unidimensional. Esta trajetória é uma curva cujos pontos estão associados a configurações moleculares que passam por três pontos de equilíbrio. Estado inicial, estado de transição e estado final.



**Figura 2.2**

A curva no espaço  $(3N - 6)$  dimensional pode ser parametrizada por um parâmetro  $q$  identificado como coordenada de reação. Os pontos da IRT podem ser obtidos passo a passo a partir do estado de transição fazendo-se uma análise dos modos normais e escolhendo-se uma direção associada ao modo mais instável (o estado de transição deve ser um ponto de sela). Desloca-se o sistema para uma configuração próxima na direção mais instável. A partir deste segundo ponto da trajetória calcula-se a direção de máxima declinação, que é a linha cujo vetor tangente é o gradiente de potencial. Desloca-se o sistema mais um passo infinitesimal nesta direção e assim sucessivamente. Esta trajetória liga o estado de transição a um ponto de mínimo. Fazendo-se o mesmo procedimento no sentido oposto ao longo da direção mais instável obtêm-se a trajetória que liga ao outro ponto de mínimo. Geometricamente esta trajetória é uma linha de gradiente no espaço cartesiano de

$(3N - 6)$  dimensões.

Esta trajetória definida de forma única, seria a trajetória que o sistema seguiria se evoluísse “classicamente” de um ponto de mínimo passando pelo ponto de sela chegando ao outro ponto de mínimo.

Há muitas situações, todavia, para a qual uma descrição da trajetória intrínseca de reação é inadequada, uma dessas sendo a transferência de átomos leves (i.e.,H) entre dois centros pesados [9,12], pois neste caso a trajetória de reação inclui também movimento de átomos pesados, fazendo com que a dinâmica não fique totalmente confinada a movimentos de pequena amplitude ao redor da trajetória de reação.

Um avanço na teoria ocorreu com a introdução das superfícies de reação (Miller *et al* [9]). A superfície de reação parte em primeiro lugar de uma prescrição fenomenológica (baseada na intuição ou experiência), da escolha dos dois graus de liberdades mais relevantes. No caso da molécula de malonaldeído Carrington e Miller [9] escolheram as distâncias entre o hidrogênio e os dois oxigênios  $r_1$  e  $r_2$ . Outras escolhas poderiam ser feitas (como veremos).

A superfície de reação é definida pela minimização da energia potencial do sistema molecular sujeito ao vínculo dado por valores fixados de  $r_1$  e  $r_2$ .

Ao potencial obtido com esta minimização adiciona-se a energia de ponto zero dos graus de liberdade ortogonais à superfície de reação. Isto é, se  $V_0(r_1, r_2)$  é a energia de um ponto qualquer na superfície de reação então pode-se introduzir uma correção devido às vibrações de ponto zero dos graus de liberdade ortogonais.

Sinteticamente podemos escrever [9]:

$$V(\mathbf{r}) = V_0(r_1, r_2) + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\hbar\omega_i}{2}(r_1, r_2)$$

O  $V_0(r_1, r_2)$  pode ser considerado como uma energia de configuração dos diferentes átomos e que pode ser obtida através de cálculos *ab initio*. Correções eletrônicas podem também ser introduzidas.

Posteriormente Shida *et al* [10] descreveram este processo usando a mesma abordagem de superfície de reação, mas acrescentando mais um grau de liberdade relevante a coordenada de reação. Escolheram como coordenadas de reação as distâncias entre o hidrogênio e os dois oxigênios  $r_1$  e  $r_2$  (mesma escolha feita por Carrington [9]) e a distância entre os dois oxigênios  $r_3$  (vide figura 2.1). Construindo assim uma superfície de reação tridimensional.

Cálculos *ab initio* foram realizados para construir a superfície de energia potencial, a qual é dada pela seguinte expressão [10]:

$$V(\mathbf{r}) = V^{SCF}(\mathbf{r}) + CE(\mathbf{r}) + ZPE^{SCF}(\mathbf{r})$$

onde  $ZPE^{SCF}(\mathbf{r})$  é a energia de ponto zero das vibrações ortogonais a superfície de reação,  $CE(\mathbf{r})$  são os efeitos de correlação dos elétrons e  $V^{SCF}(\mathbf{r})$  é a energia de configuração dos diferentes átomos.

O *splitting* de tunelamento obtido por Shida com esta superfície de reação tridimensional é duas ordens de magnitude menor do que o valor experimental e está em discordância com o valor obtido por Carrington que superestima este valor por um fator 3. Shida também realizou cálculos de *splitting* unidimensionais, usando uma trajetória de tunelamento

análoga no subespaço de reação tridimensional, à aquela descrita anteriormente e designada de trajetória intrínseca de reação (IRT). A esta trajetória no subespaço de reação tridimensional dá-se o nome de trajetória de mínima energia (MET), a qual é definida como o caminho descendente mais íngreme que passa através do ponto de sela e termina nas geometrias de equilíbrio. Como no caso da IRT a MET seria a trajetória análoga a trajetória clássica. Entretanto Shida *et al* observam que o sistema quântico não necessariamente evolui ao longo desta trajetória. Então eles sugerem uma outra trajetória chamada de trajetória de valores esperados (EVT), onde efeitos quânticos são incorporados (ver detalhes em [10]). Cálculos de *splitting* para ambas trajetórias são realizados dando os respectivos valores 0 e  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ . A discrepância entre o cálculo unidimensional do *splitting* ao longo da EVT e o resultado tridimensional completo demonstram a necessidade de uma abordagem multidimensional.

A necessidade de uma abordagem multidimensional vem justificar a nossa escolha por um modelo onde as características multidimensionais são preservadas e nenhuma escolha de trajetória deve ser necessária.

Processos dinâmicos em moléculas poliatômicas podem ser descritos como um “sistema” de um ou dois graus de liberdade interessantes os quais caracterizam o processo, mais um “banho” de osciladores harmônicos representando os graus de liberdade remanescentes.

Este modelo denominado sistema-banho tem sido utilizado por vários autores para investigar os efeitos do banho sobre as probabilidades de tunelamento.

Em particular nos interessam os trabalhos do grupo de Miller que abordam este problema utilizando o método do campo auto consistente [7] e o método de conjunto

de bases [6]. Usaremos os resultados do grupo de Miller a fim de comparação.

Devemos ainda enfatizar que o método do conjunto de bases teve um papel importante na gestação do método que apresentaremos no próximo capítulo.

Abaixo apresentaremos a hamiltoniana do modelo sistema-banho. Esta hamiltoniana tem sido usada por vários autores anteriormente para descrever estes processos dinâmicos de transferência do átomo-H intramolecular, em particular na molécula de MA [6-8,11-13]:

$$H(q, p, x_i, \pi_i) = H_R(q, p) + H_O(x_i, \pi_i) + H_{int}(q, x_i) \quad (2.1)$$

onde,

$$H_R(q, p) = \frac{p^2}{2m} + V(q) \quad (2.2)$$

$$H_O(x_i, \pi_i) = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\pi_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 x_i^2 \right\} \quad (2.3)$$

$$H_{int}(q, x_i) = - \sum_{i=1}^n f_i(q) x_i + \Upsilon(q) \quad (2.4)$$

e,

$$\Upsilon(q) = \sum_{i=1}^n \frac{[f_i(q)]^2}{2m\omega_i^2} \quad (2.5)$$

O termo  $H_R$  na hamiltoniana representa o sistema, o qual é descrito pela coordenada de reação  $q$ . O potencial  $V(q)$  têm a topologia do processo de transferência do átomo de hidrogênio intramolecular que ficará caracterizado pelo potencial de poço duplo que segue,

$$V(q) = -\frac{1}{2} a_0 q^2 + \frac{1}{4} c_0 q^4 \quad (2.6)$$

Os outros dois termos que aparecem na hamiltoniana são:  $H_O$ , o qual consiste de um banho de osciladores harmônicos, e descreve as vibrações harmônicas ortogonais ao caminho de reação e  $H_{int}$  é o acoplamento entre os graus de liberdades de reação e os graus de liberdade intrínsecos. O termo  $\Upsilon(q)$  que aparece na hamiltoniana de interação em todos os casos de interesse físico é dado pela expressão (2.5) ou é zero. Nós analisaremos ambas as situações, mas á princípio vamos efetuar os cálculos para  $\Upsilon(q) = 0$  mostrando quais as modificações que surgem quando ele é diferente de zero. Sabemos que quando  $\Upsilon(q)$  é diferente de zero, este termo atua de maneira a impedir que a altura da barreira de potencial decresça em função da constante de acoplamento  $c$  ao quadrado, isto acontece quando não há nenhum efeito de renormalização da frequência (ou potencial) [16].

Como nosso objetivo é checar a eficiência deste método aplicado ao processo de tunelamento, vamos tratar apenas o caso do acoplamento linear,  $f(q) = cq$ , pois ele nos possibilita obter analiticamente hamiltoninas efetivas. as quais serão importantes para que possamos ter de forma clara os papéis dos diversos parâmetros envolvidos no problema. Os cálculos serão realizados para apenas um oscilador  $i = 1$ .

# CAPÍTULO 3

## Método das Coordenadas Geradoras

O Método das Coordenadas Geradoras (MCG) [1] em sua forma original foi introduzido com o objetivo de reduzir um problema de muitos graus de liberdade a um problema de pouco graus de liberdade (1 ou 2). No caso da física nuclear o MCG foi usado sobretudo para analisar a dinâmica de graus de liberdade coletivos.

Como pontos importantes neste método destacamos os seguintes:

a) Definição (através do *ansatz* de Griffin-Hill-Wheeler)

$$|\Psi\rangle = \int g(\alpha)|\Phi(\alpha)\rangle d\alpha \quad (3.1)$$

de um subespaço variacional.

Neste *ansatz*  $|\Phi(\alpha)\rangle$  é denominado estado gerador que forma uma base não ortonormal escolhida de acordo com a fenomenologia do problema, devendo conter os estados relevantes para a dinâmica do problema. A função  $g(\alpha)$  é denominada função peso

que pode ser determinada por meio de um princípio variacional que minimiza a energia:

$$\delta \left( \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right) = 0 \quad (3.2)$$

A variação com respeito a  $g(\alpha)$  nos da equação integral de Griffin-Hill-Wheeler,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \{ \langle \alpha | H | \alpha' \rangle - E \langle \alpha | \alpha' \rangle \} g(\alpha') d\alpha' = 0 \quad (3.3)$$

Trabalhos posteriores [1] mostraram que o *ansatz* de GHW gera um subespaço fechado e completo do espaço de Hilbert, e que é possível construir um projetor tal que a solução da equação de GHW é equivalente à solução da equação de Schrödinger para a hamiltoniana total do sistema projetado neste subespaço, que nós denominaremos de espaço efetivo.

Vamos definir uma representação no espaço efetivo S do MCG construindo uma base de estados em termos das autofunções do *kernel* de superposição (*overlap*)  $\langle \alpha | \alpha' \rangle$ . Obtemos estas autofunções da diagonalização do *overlap* através da seguinte equação,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle \alpha | \alpha' \rangle u_k(\alpha') d\alpha' = 2\pi \lambda_k u_k(\alpha) \quad (3.4)$$

onde  $u_k(\alpha)$  e  $\lambda_k$  são respectivamente autofunções e autovalores do *kernel* de superposição.

Determinada as autofunções e os autovalores do *overlap*, podemos então construir uma representação de momento no espaço efetivo da seguinte forma,

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int d\alpha \frac{u_k(\alpha) |\alpha\rangle}{\sqrt{\lambda(k)}} \quad (3.5)$$

onde a hamiltoniana efetiva na representação dos momentos é identificada como a projeção da hamiltoniana total no espaço efetivo S,

$$H_{ef} = \hat{S}^\dagger H \hat{S} \quad (3.6)$$

e o operador projeção  $\hat{S}$  que determina o espaço efetivo é dado por,

$$\hat{S} = \int dk |k\rangle\langle k| \quad (3.7)$$

A hamiltoniana efetiva também pode ser escrita como função dos operadores de momento e posição [1].

$$H_{ef} = \hat{S} \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2^m} : \tilde{P}^m \tilde{H}^m(\tilde{Q}) : \right\} \hat{S}^\dagger \quad (3.8)$$

onde  $: \tilde{P}^m \tilde{H}^m(\tilde{Q}) := \{ \tilde{P}, \{ \tilde{P} \dots \{ \tilde{P}, \tilde{H}^m(\tilde{Q}) \} \} \}$

Se tomarmos uma expansão até 2<sup>o</sup> ordem nos momentos efetivos teremos,

$$H_{ef} = \frac{1}{4} \left\{ \tilde{P}, \left\{ \tilde{P}, \frac{1}{2M_{ef}(\tilde{Q})} \right\}, \right\} + V_{ef}(\tilde{Q}) \quad (3.9)$$

O potencial e a massa efetiva ficam assim bem definidos,

$$V_{ef} = H^{(0)}(\tilde{Q}) \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{2M_{ef}} = H^{(2)}(\tilde{Q}) \quad (3.11)$$

onde,

$$H^{(m)}(x) = \int dk_0 \frac{e^{ik_0 x}}{m!} \frac{d^m}{dk^m} \frac{1}{2\pi} \int \frac{d\alpha d\alpha' u_{k_0}^*(\frac{\alpha+\alpha'}{2})(\alpha|H|\alpha')u_k^*(\alpha-\alpha')}{[\lambda(k+\frac{k_0}{2})\lambda(k-\frac{k_0}{2})]^{\frac{1}{2}}} \Bigg|_{k=0} \quad (3.12)$$

Na expressão acima,  $x$  é a coordenada efetiva, definida por  $\tilde{Q}|x\rangle = x|x\rangle$ ,

onde  $|x\rangle$  é a transformada de Fourier de  $|k\rangle$ .

Neste trabalho vamos utilizar as idéias básicas do MCG aplicando-as de forma modificada ao problema de tunelamento. Nós vamos considerar Hamiltonianas na forma genérica,

$$H(q, p, x_i, \pi_i) = H_1(q, p) + H_2(x_i, \pi_i) + H_{int}(q, x_i) \quad (3.13)$$

onde,

$$H_1(q, p) = \frac{p^2}{2m} + V(q) \quad (3.14)$$

está relacionado com o grau de liberdade de reação (ou tunelamento).

$$H_2(x_i, \pi_i) = \sum_{i=1}^n h(x_i, \pi_i) \quad (3.15)$$

está relacionado com os graus de liberdade intrínsecos. E o termo  $H_{int}(q, x_i)$  é o acoplamento entre o grau de liberdade de reação e os graus de liberdade intrínsecos. Neste caso o *ansatz* que descreve este sistema têm estados geradores, com duas coordenadas ;  $\alpha$  relacionado com o grau de liberdade de reação e  $\beta$  com os graus de liberdade intrínsecos, descritos da seguinte forma,

$$\Psi(q, x) = \int g(\alpha, \beta) |\Phi(q, \alpha)\rangle \prod_{i=1}^n |\phi(x_i, \beta)\rangle d\alpha d\beta \quad (3.16)$$

onde nós em particular escolhemos os estados geradores  $|\Phi(q, \alpha)\rangle$  e  $|\phi(x_i, \beta)\rangle$  como estados coerentes de oscilador harmônico [2]. Esta escolha como veremos adiante se mostrará apropriada para o nosso problema. Sabemos que estados coerentes nos fornecem uma base supercompleta, e que o espaço variacional definido pelo *ansatz* acima corresponde ao espaço de Hilbert do problema original.

Estamos interessados em descrever nosso sistema em função apenas de um único grau de liberdade. A redução a um único grau de liberdade é realizada com base em fundamentos físicos. Sabemos que em física molecular a descrição usual para o caminho de reação corresponde a dois vales conectados através do ponto de sela sob a barreira. Os graus de liberdade ortogonais são usualmente descritos como parábolas com curvaturas

pronunciadas, por isso as tomamos como osciladores harmônicos. Dentro desta descrição nós podemos supor que o movimento de tunelamento se acopla apenas com os estados de energia mais baixa dos graus de liberdade ortogonais. Esta condição nos possibilita reduzir nosso problema original a uma única coordenada geradora.

$$\delta\beta\langle\Phi(q,\alpha)\prod_{i=1}^n\phi(x_i,\beta)|H|\Phi(q,\alpha)\prod_{i=1}^n\phi(x_i,\beta)\rangle=0 \quad (3.17)$$

Isto é a condição acima permite-nos estabelecer uma relação de vínculo entre os graus de liberdade intrínsecos e de reação, e assim reescrevemos o *ansatz* da equação (3.16) da seguinte maneira,

$$|\Psi(q,x)\rangle=\int g(\alpha)|\alpha\rangle d\alpha \quad (3.18)$$

onde,

$$|\alpha\rangle=|\Phi(q,\alpha)\rangle\prod_{i=1}^{n-1}|\phi(x_i,\beta(\alpha))\rangle \quad (3.19)$$

Com a condição de vínculo invocada acima reduzimos nosso problema  $n$ -dimensional a um problema efetivo unidimensional. Podemos agora usar todo o ferramental do MCG para construir a hamiltoniana efetiva que descreve o processo, o que será feito no capítulo seguinte.

A hamiltoniana efetiva obtida pela projeção da hamiltoniana original no subespaço gerado por (3.19) também incorporará os efeitos do acoplamento entre os diversos graus de liberdade.

# CAPÍTULO 4

## Aplicação do MCG ao Processo de Isomerização do Malonaldeído

O estado gerador é produto de dois estados coerentes nas variáveis de reação e oscilador. Por conveniência vamos reescrever nossa hamiltoniana em termos de coordenadas adimensionais, fazendo as seguintes transformações:

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \hat{x} \quad , \quad \pi = \sqrt{\hbar m\omega} \hat{\pi} \quad (4.1)$$

$$q = \sqrt{\frac{\hbar}{m\Omega}} \hat{q} \quad , \quad p = \sqrt{\hbar m\Omega} \hat{p} \quad (4.2)$$

onde  $\omega$  é a frequência do banho de oscilador e  $\Omega$  é a frequência da reação.

A frequência do estado gerador é o parâmetro livre da nossa teoria e o critério usado para a escolha deste parâmetro está calcado sobre argumentos físicos.

Convém notar que a descrição de um pacote de onda genérico com uma

determinada largura associada, numa base do tipo gaussiana só será matematicamente viável se escolhermos pacotes gaussianos mais estreitos. Por esta razão escolhemos como frequência do estado gerador a maior frequência relacionada entre a frequência da reação e a do banho.

Para o banho de oscilador rápido à frequência da coordenada de reação é igual a frequência do banho de oscilador, já para o banho de oscilador lento temos duas possibilidades de escolha para a frequência da coordenada de reação, a frequência do fundo do poço ou a da barreira. Optamos pela segunda escolha pois estamos interessados no processo de tunelamento.

A frequência da barreira de potencial é dada pela seguinte expressão :

$$\Omega' = \left[ \frac{1}{m} \left( \frac{d^2V}{dq^2} \right)_{q=q_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

onde  $q_0$  é o valor da coordenada no topo da barreira.

Escrevendo em função das coordenadas adimensionais nossa hamiltoniana se transforma da seguinte maneira,

$$H = \hbar\Omega \left[ \frac{1}{2}\hat{p}^2 - \frac{1}{2}A_0\hat{q}^2 + \frac{1}{4}C_0\hat{q}^4 \right] + \hbar\omega \left[ \frac{\hat{\pi}^2 + \hat{x}^2}{2} \right] - \mathcal{K}\hat{q}\hat{x} \quad (4.4)$$

onde,

$$A_0 = \left[ \frac{a_0}{m\Omega^2} \right] \quad (4.5)$$

$$C_0 = \left[ \frac{c_0\hbar}{m^2\Omega^3} \right] \quad (4.6)$$

$$\mathcal{K} = c\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\sqrt{\frac{\hbar}{m\Omega}} \quad (4.7)$$

Na situação onde  $\Upsilon(q) = \frac{[f(q)]^2}{2m\omega^2}$ , o único termo que se modifica é o  $A_0$ , da seguinte maneira:

$$A_0 = \left[ \frac{a_0}{m\Omega^2} - \frac{c^2}{m^2\omega^2\Omega^2} \right] \quad (4.8)$$

Vamos definir operadores escada do tipo de oscilador harmônico como:

$$b = \frac{\hat{x} + i\hat{p}}{\sqrt{2}} \quad (4.9)$$

para o oscilador harmônico e

$$a = \frac{\hat{q} + i\hat{p}}{\sqrt{2}} \quad (4.10)$$

para a coordenada de reação.

Os estados coerentes definidos da seguinte maneira,

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_n \frac{\alpha^n}{(n!)^{\frac{1}{2}}} |n\rangle \quad , \quad |\beta\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\beta|^2} \sum_m \frac{\beta^m}{(m!)^{\frac{1}{2}}} |m\rangle \quad (4.11)$$

onde  $|\alpha\rangle$  é o estado coerente relacionado a coordenada de reação e  $|\beta\rangle$  é o estado coerente relacionado a coordenada do banho, satisfazem as seguintes relações,

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad , \quad b|\beta\rangle = \beta|\beta\rangle \quad (4.12)$$

O estado gerador o qual descreve o problema é o produto das coordenadas geradoras do banho e da reação,

$$|\alpha, \beta\rangle = |\alpha\rangle \otimes |\beta\rangle \quad (4.13)$$

A redução ao único grau de liberdade é obtida invocando a eq.(3.17), apresentada no capítulo anterior. A validade desta relação como vimos, esta condicionada

à suposição feita de que o movimento de tunelamento se acopla apenas aos estados de mais baixa energia dos graus de liberdades ortogonais. Assim temos,

$$\delta_{\beta}\langle\alpha, \beta|\hat{H}|\alpha, \beta\rangle = 0$$

Usando a relação acima obtemos o seguinte vínculo entre o estado coerente de reação e do banho,

$$\beta = \beta^* = \frac{\mathcal{K}}{2\hbar\omega}\langle\phi(q, \alpha)|\hat{q}|\phi(q, \alpha)\rangle \quad (4.14)$$

É possível provar que para estados coerentes os subespaços gerados por  $\alpha$  real ou imaginário são idênticos devido a supercompleteza e redundância [1]. Em tais casos nós podemos, sem perda de generalidade, assumir que  $\alpha$  é real (por consequência  $\beta$  é também real) e assim temos,

$$\beta = \chi\alpha \quad (4.15)$$

onde,

$$\chi = \frac{c}{\hbar\omega}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\sqrt{\frac{\hbar}{m\Omega}} \quad (4.16)$$

O *kernel* de superposição pode assim ser calculado em termos somente de  $\alpha$ ,

$$\langle\alpha|\alpha'\rangle = e^{-\frac{[1+\chi^2](\alpha-\alpha')^2}{2}} \quad (4.17)$$

lembrando que  $|\alpha\rangle = |\alpha\rangle \otimes |\beta(\alpha)\rangle$ .

Podemos diagonalizar analiticamente este *overlap* gaussiano através da eq.(3.4), apresentada no capítulo anterior, obtendo assim suas autofunções e seus autovalores,

os quais são,

$$u_k(\alpha) = \frac{e^{ik\alpha}}{\sqrt{2\pi}} \quad , \quad \lambda_k = [2\pi(1 + \chi^2)]^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\frac{k^2}{(1+\chi^2)}} \quad (4.18)$$

e assim obtemos uma representação completa e fechada para o espaço efetivo S.

$$\hat{S} = \int dk |k\rangle \langle k|$$

onde,

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int \frac{e^{ik\alpha}}{\sqrt{2\pi\lambda_k}} |\alpha\rangle d\alpha \quad (4.19)$$

A hamiltoniana efetiva é a projeção da hamiltoniana original  $\hat{H}$  sobre este espaço.

$$\mathcal{H}_{ef} = \hat{S}^\dagger H \hat{S}$$

A hamiltoniana efetiva neste caso é a seguinte,

$$\mathcal{H}_{ef} = \frac{P^2}{2m\mathcal{M}_{ef}} + \mathcal{V}_{ef}(X) + cte \quad (4.20)$$

onde  $\mathcal{M}_{ef}$  e  $\mathcal{V}_{ef}$  são funções da constante de acoplamento, e  $P$  e  $X$  são operadores de momento e posição.

A massa efetiva e o potencial efetivo ficam definidos da seguinte maneira:

$$M_{ef} = m\mathcal{M}_{ef} \quad (4.21)$$

onde

$$\mathcal{M}_{ef} = \frac{(1 + \chi^2)^2}{(1 + \frac{\omega}{\Omega}\chi^2)} \quad (4.22)$$

e

$$\mathcal{V}_{ef}(X) = -\frac{1}{2}A_{0n}X^2 + \frac{1}{4}c_0X^4 \quad (4.23)$$

onde,

$$A_{0n} = \left[ a_0 - \frac{3 \hbar c_0}{2 m \Omega} \frac{\chi^2}{(1 + \chi^2)} + \frac{\omega}{\Omega} m \Omega^2 \chi^2 \right] \quad (4.24)$$

Quando a constante de acoplamento vai a zero, recuperamos a hamiltoniana original.

Os resultados do *splitting* conseguidos através do método das coordenadas geradoras serão apresentados e discutidos no capítulo seguinte.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS e DISCUSSÕES

Como já foi mencionado anteriormente, o método das coordenadas geradoras empregado neste trabalho, para o estudo da transferência do próton intramolecular simétrico (grau de liberdade de reação) na molécula de malonaldeído acoplado aos graus de liberdades intrínsecos (banho de osciladores harmônicos) nos possibilitou obter de maneira analítica expressões para a massa e potencial efetivos quando o acoplamento é linear.

Com o intuito de extrair o máximo de informações sobre qual o papel do acoplamento e do termo  $\Upsilon(q)$ , sobre estes parâmetros físicos, vamos analisa-los nas regiões de interesse.

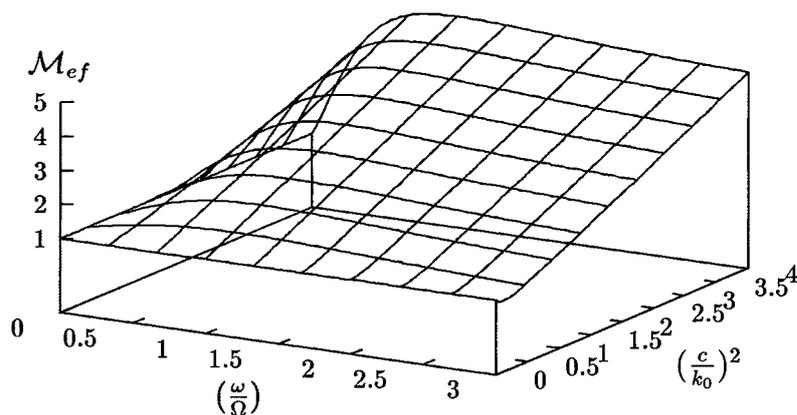
## 5.1 Massa Efetiva

Reescrevendo a massa efetiva de maneira que os parâmetros físicos envolvidos possam ser melhor visualizados, temos:

$$\mathcal{M}_{ef} = \frac{\left[1 + \frac{\omega}{\Omega} \left(\frac{c}{k_0}\right)^2\right]^2}{\left[1 + \left(\frac{\omega}{\Omega}\right)^2 \left(\frac{c}{k_0}\right)^2\right]} \quad (5.1)$$

onde  $k_0$  é a constante elástica do oscilador dada por,  $k_0 = m\omega^2$ .

Podemos observar da expressão acima, que a mesma depende da razão entre a frequência do banho e a frequência da coordenada de reação ( $\frac{\omega}{\Omega}$ ) e da razão entre a constante de acoplamento e a constante elástica do oscilador ( $\frac{c}{k_0}$ ), a qual nos fornece uma escala para o acoplamento. Vamos construir um gráfico da massa efetiva para melhor visualizar e entender seu comportamento em função destes parâmetros acima citados.



**Fig.5.1.1 - Massa Efetiva.**

Analizando a expressão da massa efetiva e seu respectivo gráfico (Fig.5-1.1) podemos observar que a massa efetiva têm um comportamento crescente com a constante de acoplamento e que a razão  $\frac{\omega}{\Omega}$  funciona como um termo ponderador. Sendo que a mesma

possui sua variação máxima na região onde a frequência da coordenada de reação é igual à do banho de oscilador. Podemos observar também que na região onde a frequência da coordenada de reação é menor que a do banho a mesma possui um ponto de inflexão (ponto de mínimo) localizado em  $\left(\frac{c}{k_0}\right)^2 = \frac{\frac{\omega}{\Omega} - 2}{\left(\frac{\omega}{\Omega}\right)^2}$  quando a razão  $\frac{\omega}{\Omega} > 2$ . Podemos visualizar melhor este comportamento através do gráfico abaixo.

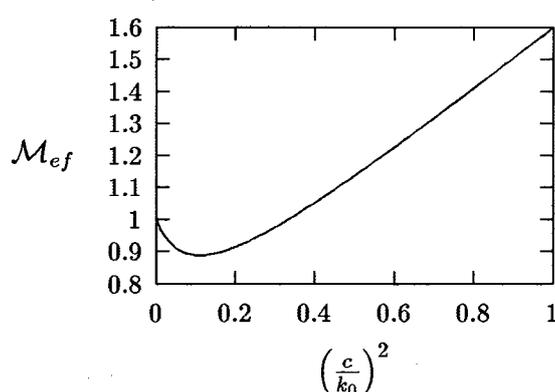


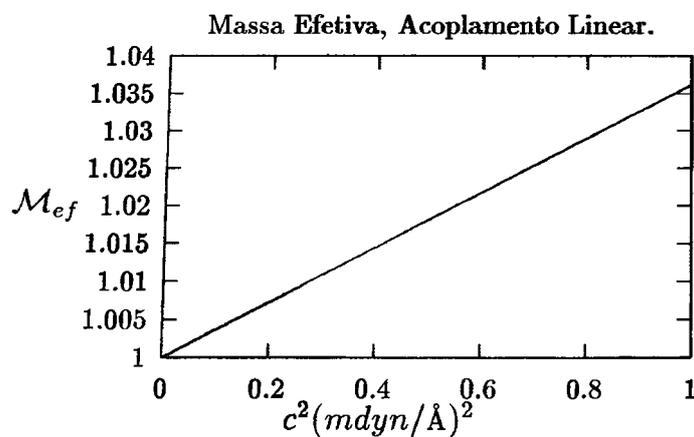
Fig.5.1.2

Como mencionado anteriormente o *splitting* de tunelamento será calculado para dois tipos de banho de oscilador, um rápido ( $\omega = 18723\text{cm}^{-1}$ ) e outro lento ( $\omega = 1872\text{cm}^{-1}$ ), sendo que escolhemos como frequência da coordenada de reação a maior frequência relacionada entre a reação e o banho.

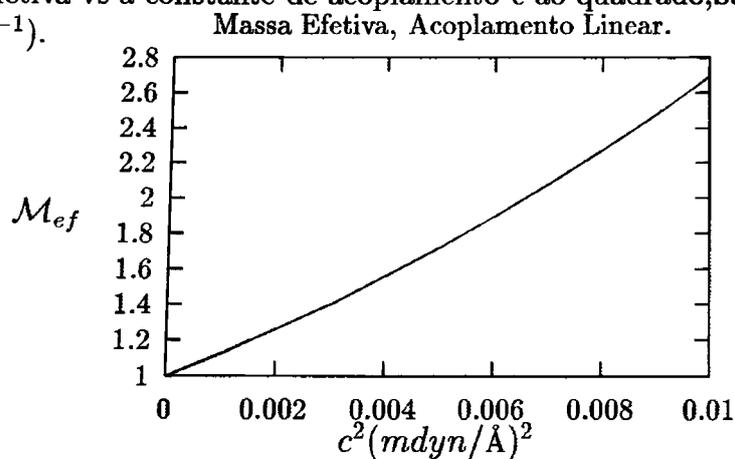
Para o banho de oscilador rápido a escolha da frequência do estado gerador é a mesma do que a do banho, caindo assim na região onde a razão de  $\frac{\omega}{\Omega} = 1$ . Já para o banho de oscilador lento temos duas escolhas possíveis, frequência da coordenada de reação igual a frequência do fundo do poço ou igual a da barreira, pois ambas as escolhas são maiores que a frequência do banho. Para frequência da coordenada de reação igual a frequência do fundo do poço a razão  $\frac{\omega}{\Omega} = 0.18$  e para a frequência do estado gerador igual

a frequência da barreira  $\frac{\omega}{\Omega} = 0.26$  como podemos notar através do gráfico (Fig.5.1.1) nesta região a massa efetiva tem um comportamento crescente sem apresentar qualquer ponto de inflexão.

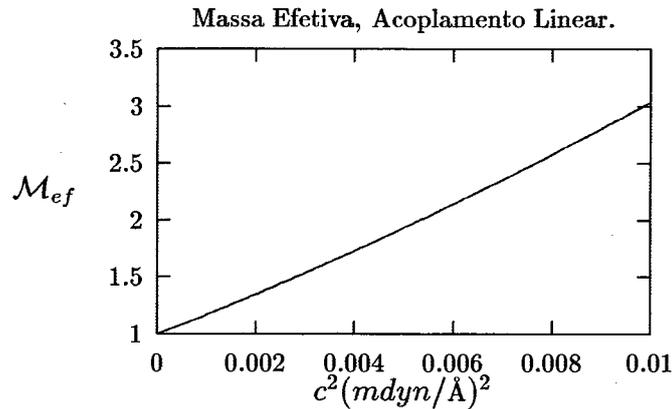
Podemos observar através dos gráficos que seguem (Fig.5.1.3, Fig.5.1.4 e Fig.5.1.5), que para ambos os banhos (lento e rápido) a massa efetiva tem um comportamento crescente, sendo que para o banho lento seu crescimento é bem maior. Com respeito a escolha da frequência da coordenada de reação (fundo do poço ou barreira) no caso do banho lento, podemos notar que a massa não se modifica significativamente conforme a escolha que for feita.



**Fig.5.1.3** - Massa efetiva vs a constante de acoplamento  $c$  ao quadrado, banho de oscilador rápido ( $\omega = 18723 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Fig.5.1.4** - Massa efetiva vs a constante de acoplamento  $c$  ao quadrado, banho de oscilador lento ( $\omega = 1872 \text{ cm}^{-1}$ ), frequência da coordenada de reação igual a frequência do fundo do poço.



**Fig.5.1.5** - Massa efetiva vs a constante de acoplamento  $c$  ao quadrado, banho de oscilador lento ( $\omega = 1872 \text{ cm}^{-1}$ ), frequência da coordenada de reação igual a frequência da barreira.

## 5.2 Potencial Efetivo

Na discussão feita na secção anterior pode-se observar que em nenhum momento fizemos menção ao termo  $\Upsilon(q)$ , pois a presença ou não deste termo não afetava o comportamento da massa efetiva. Agora quanto a discussão do potencial efetivo devemos analisar a presença ou não do mesmo, pois modificações devem surgir no potencial.

O potencial efetivo na ausência do termo  $\Upsilon(q)$  é dado pela seguinte expressão:

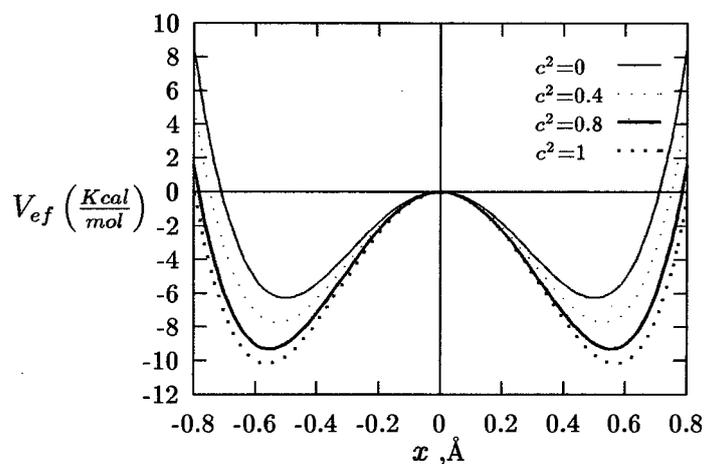
$$\mathcal{V}_{ef}(x) = -\frac{1}{2} \left\{ a_0 - \frac{3\hbar\omega c_0}{2k_0} \left(\frac{\omega}{\Omega}\right)^2 \left(\frac{c}{k_0}\right)^2 \left[ \frac{1}{1 + \frac{\omega}{\Omega} \left(\frac{c}{k_0}\right)^2} \right] + \left(\frac{c^2}{k_0}\right) \right\} x^2 + \frac{1}{4} c_0 x^4 \quad (5.2)$$

e na presença é:

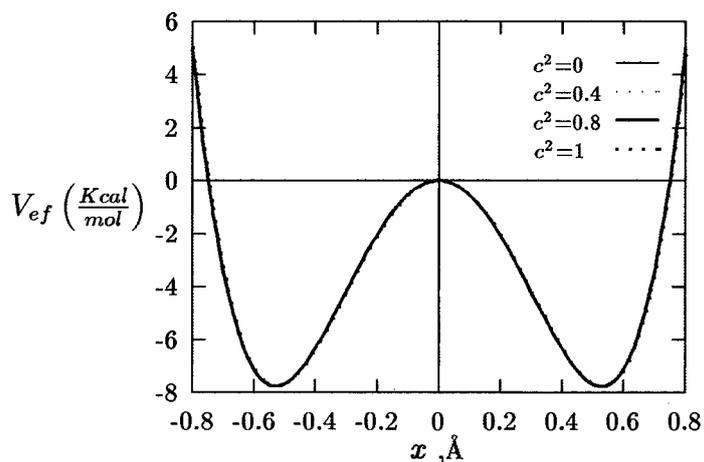
$$\mathcal{V}_{ef}(x) = -\frac{1}{2} \left\{ a_0 - \frac{3\hbar\omega c_0}{2k_0} \left(\frac{\omega}{\Omega}\right)^2 \left(\frac{c}{k_0}\right)^2 \left[ \frac{1}{1 + \frac{\omega}{\Omega} \left(\frac{c}{k_0}\right)^2} \right] \right\} x^2 + \frac{1}{4} c_0 x^4 \quad (5.3)$$

Como podemos observar a única diferença entre as duas expressões é que na presença de  $\Upsilon(q)$  o termo  $\frac{c^2}{k_0}$  na parte harmônica do potencial se anula.

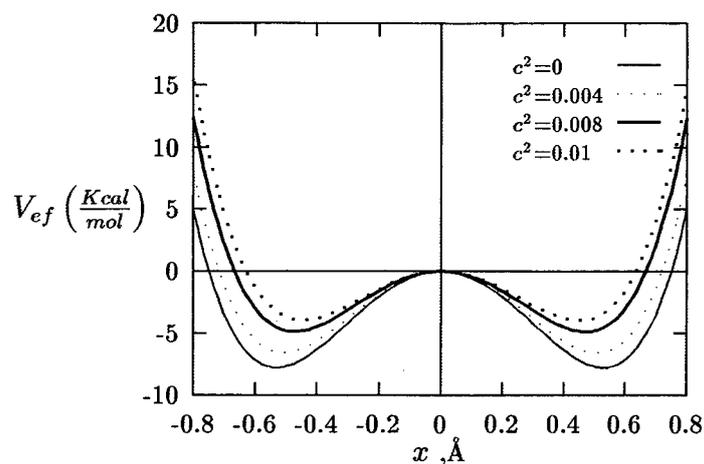
Com a finalidade de ilustrar o comportamento do potencial efetivo nas situações específicas tratadas por nós, vamos plotá-los para vários valores da constante de acoplamento  $c^2$ .



**Fig.5.2.1** - Gráfico do potencial efetivo, para  $c=0$  a altura da barreira é 6.3 kcal/mol e os mínimos estão localizados em  $x = \pm 0.502 \text{ \AA}$ . Este gráfico foi plotado para o banho de oscilador rápido ( $\omega = 18723 \text{ cm}^{-1}$ ), com a frequência da coordenada de reação igual a do banho e com  $\Upsilon(q) = 0$ .



**Fig.5.2.2** - Gráfico do potencial efetivo, para  $c=0$  a altura da barreira é 7.8 kcal/mol e os mínimos estão localizados em  $x = \pm 0.53 \text{ \AA}$ . Este gráfico foi plotado para o banho de oscilador rápido ( $\omega = 18723 \text{ cm}^{-1}$ ), com a frequência da coordenada de reação igual a do banho e com  $\Upsilon(q) = \frac{[f(q)]^2}{2m\omega^2}$ .



**Fig.5.2.3** - Gráfico do potencial efetivo, para  $c=0$  a altura da barreira é 7.8 kcal/mol e os mínimos estão localizados em  $x = \pm 0.53\text{Å}$ . Este gráfico foi plotado para o banho de oscilador lento ( $w = 1872\text{cm}^{-1}$ ), com a frequência da coordenada de reação igual a frequência da barreira e com  $\Upsilon(q) = \frac{[f(q)]^2}{2m\omega^2}$ .

Podemos observar melhor como o potencial efetivo se modifica na presença ou não do termo  $\Upsilon(q)$ , analisando alguns parâmetros relacionados, tais como, altura da barreira de potencial, distância entre os mínimos e sua curvatura. Vamos agora escrever as expressões para estes parâmetros.

A altura da barreira de potencial na ausência do termo  $\Upsilon(q)$  é dada pela seguinte expressão:

$$V_{ef} = V_0 \left\{ 1 - \frac{3\hbar\omega c_0}{2k_0 a_0} \left(\frac{\omega}{\Omega}\right)^2 \left(\frac{c}{k_0}\right)^2 \left[ \frac{1}{1 + \frac{\omega}{\Omega} \left(\frac{c}{k_0}\right)^2} \right] + \frac{1}{a_0} \left(\frac{c^2}{k_0}\right) \right\}^2 \quad (5.4)$$

e na presença é:

$$V_{ef} = V_0 \left\{ 1 - \frac{3\hbar\omega c_0}{2k_0 a_0} \left(\frac{\omega}{\Omega}\right)^2 \left(\frac{c}{k_0}\right)^2 \left[ \frac{1}{1 + \frac{\omega}{\Omega} \left(\frac{c}{k_0}\right)^2} \right] \right\}^2 \quad (5.5)$$

onde  $V_0 = \frac{a_0^2}{4c_0}$ , é a altura da barreira na ausência do acoplamento.

Como o *splitting* de tunelamento é calculado para dois banhos de osciladores diferentes, um rápido ( $w = 18723\text{cm}^{-1}$ ) e outro lento ( $w = 1872\text{cm}^{-1}$ ) vamos fazer uma análise com gráficos para os respectivos banhos na ausência e presença do termo  $\Upsilon(q)$ .

- Banho de Oscilador Rápido

– Altura da barreira de potencial

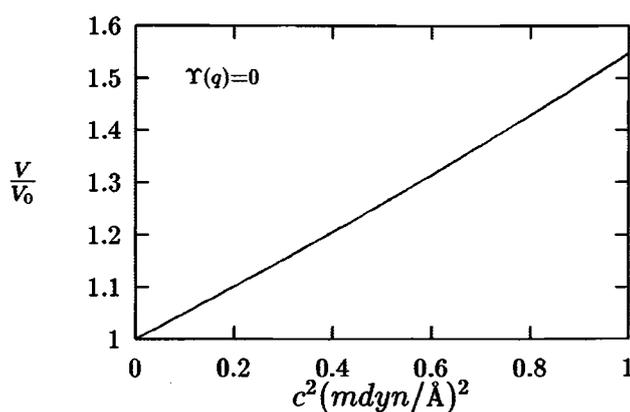


Fig.5.2.4

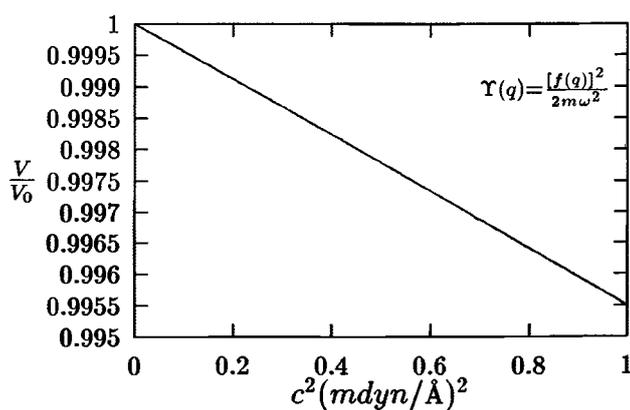


Fig.5.2.5

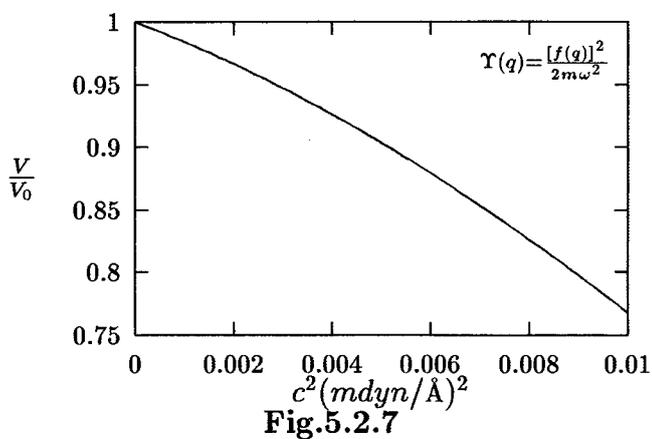
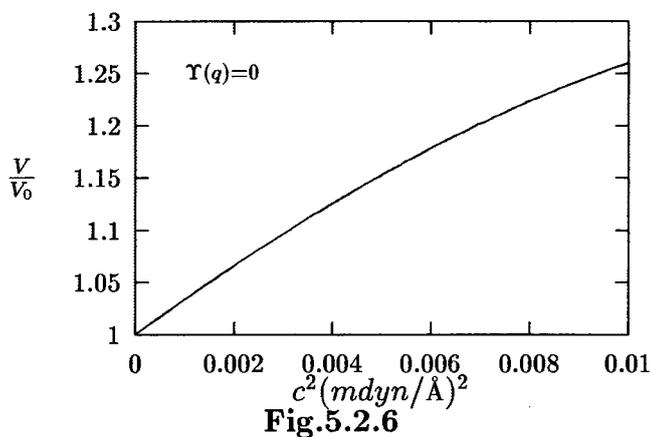
Podemos observar que na ausência de  $\Upsilon(q)$  temos uma variação grande na altura da barreira de potencial e que a mesma é crescente. Já na presença a variação é bem menor e decrescente.

- Banho de Oscilador Lento

Para o banho de oscilador lento temos duas escolhas possíveis para a frequência da coordenada de reação, uma sendo a frequência do fundo do poço e a outra da barreira. Sendo assim vamos analisar também qual a diferença que surge no potencial dependendo da escolha que fizemos.

– Altura da barreira de potencial

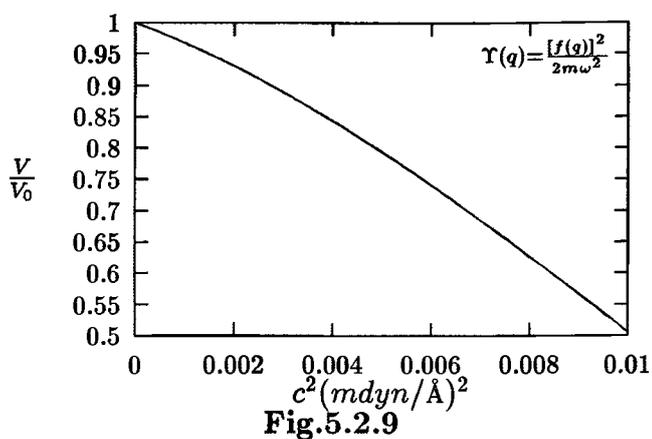
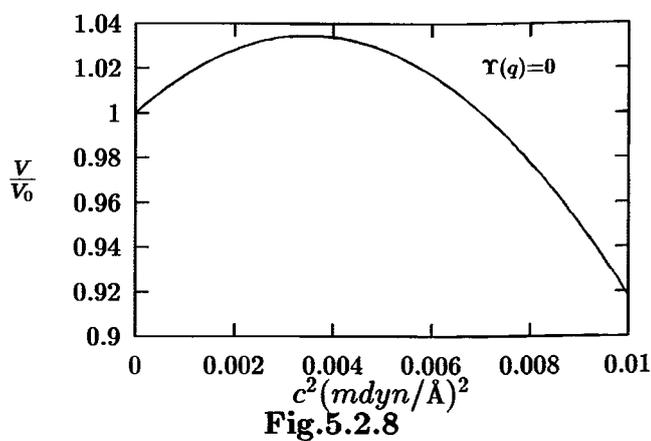
\* Frequência da coordenada de reação igual a do fundo do poço



Podemos observar comparando os gráficos que na presença ou não do termo

$\Upsilon(q)$  a variação na altura da barreira de potencial é praticamente a mesma sendo que numa é crescente e na outra decrescente.

\* Frequência da coordenada de reação igual a da barreira



Observamos comparando os gráficos que na presença do termo  $\Upsilon(q)$ , ocorre uma variação maior na altura da barreira de potencial e que a mesma é decrescente. Já na ausência de  $\Upsilon(q)$  temos um comportamento diferente da altura da barreira, sendo que a mesma cresce para valores pequenos da constante de acoplamento ao quadrado e decresce a medida que a intensidade do acoplamento aumenta.

A distância entre os mínimos na ausência do termo  $\Upsilon(q)$  é dada pela seguinte expressão:

$$a_{ef} = a \sqrt{\left\{ 1 - \frac{3\hbar\omega c_0}{2k_0 a_0} \left(\frac{\omega}{\Omega}\right)^2 \left(\frac{c}{k_0}\right)^2 \left[ \frac{1}{1 + \frac{\omega}{\Omega} \left(\frac{c}{k_0}\right)^2} \right] + \frac{1}{a_0} \left(\frac{c^2}{k_0}\right) \right\}} \quad (5.6)$$

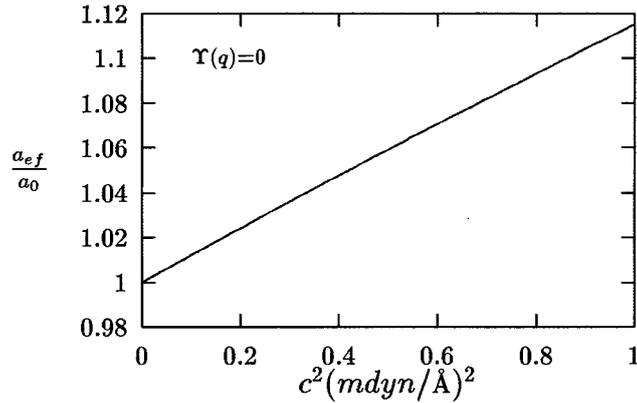
e na presença é:

$$a_{ef} = a \sqrt{\left\{ 1 - \frac{3\hbar\omega c_0}{2k_0 a_0} \left(\frac{\omega}{\Omega}\right)^2 \left(\frac{c}{k_0}\right)^2 \left[ \frac{1}{1 + \frac{\omega}{\Omega} \left(\frac{c}{k_0}\right)^2} \right] \right\}} \quad (5.7)$$

onde  $a = \sqrt{\frac{a_0}{c_0}}$  é a distância dos mínimos na ausência do acoplamento.

- Banho de Oscilador Rápido

– Distância entre os mínimos



**Fig.5.2.10**

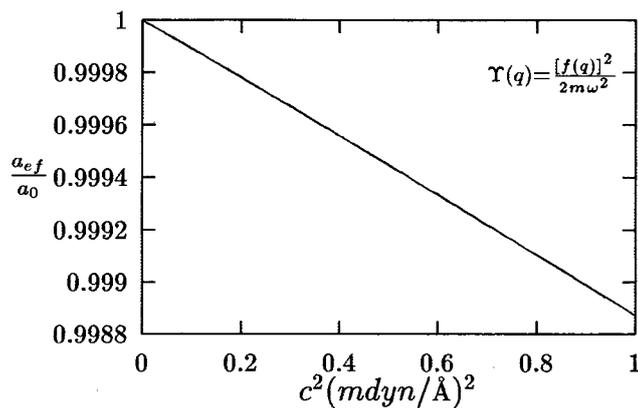


Fig.5.2.11

Podemos observar que na ausência de  $\Upsilon(q)$  temos uma variação grande na distância entre os mínimos e que a mesma é crescente. Já na presença a variação é bem menor e decrescente.

- Banho de Oscilador Lento

- Distância entre os mínimos

- \* Frequência da coordenada de reação igual a do fundo do poço

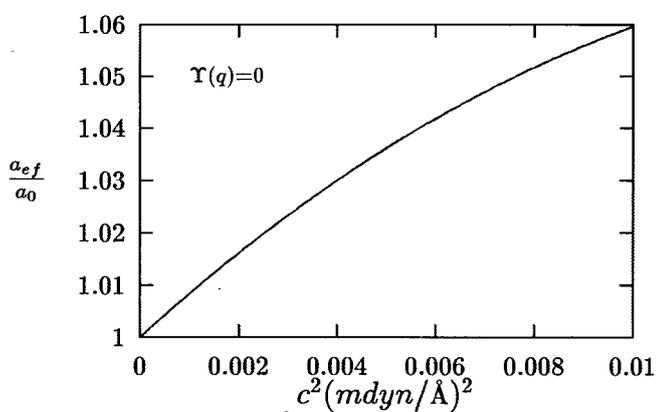


Fig.5.2.12

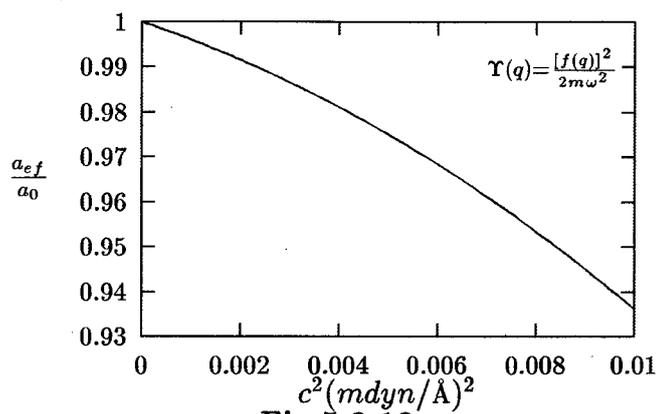


Fig.5.2.13

Podemos observar comparando os gráficos que na presença ou não do termo  $\Upsilon(q)$  a variação na distância entre os mínimos é praticamente a mesma sendo que numa é crescente e na outra decrescente.

\* Frequência da coordenada de reação igual a da barreira

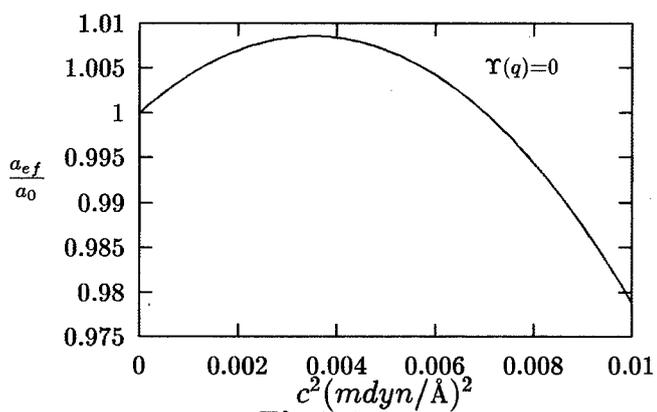


Fig.5.2.14

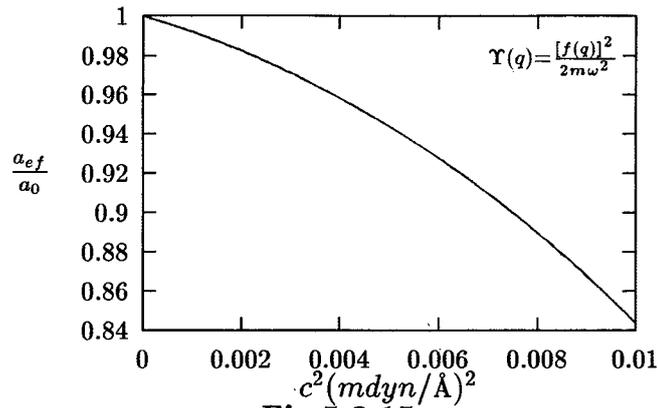


Fig.5.2.15

Observamos comparando os gráficos que na presença do termo  $\Upsilon(q)$ , ocorre uma variação maior na distância entre os mínimos e que a mesma é decrescente. Já na ausência de  $\Upsilon(q)$  temos um comportamento diferente na distância entre os mínimos, sendo que a mesma cresce quando a intensidade do acoplamento é pequena e decresce a medida que a intensidade do acoplamento aumenta.

Como a frequência do fundo do poço e da barreira possuem o mesmo comportamento analisaremos apenas um deles.

A frequência do fundo do poço na ausência do termo  $\Upsilon(q)$  é dada pela seguinte expressão:

$$\Omega_{ef}^p = \Omega_0^p \sqrt{\frac{\left\{ 1 - \frac{3}{2} \frac{\hbar \omega c_0}{k_0 a_0} \left( \frac{\omega}{\Omega} \right)^2 \left( \frac{c}{k_0} \right)^2 \left[ \frac{1}{1 + \frac{\omega}{\Omega} \left( \frac{c}{k_0} \right)^2} \right] + \frac{1}{a_0} \left( \frac{c^2}{k_0} \right) \right\}}{\mathcal{M}_{ef}}} \quad (5.8)$$

e na presença é:

$$\Omega_{ef}^p = \Omega_0^p \sqrt{\frac{\left\{ 1 - \frac{3}{2} \frac{\hbar \omega c_0}{k_0 a_0} \left( \frac{\omega}{\Omega} \right)^2 \left( \frac{c}{k_0} \right)^2 \left[ \frac{1}{1 + \frac{\omega}{\Omega} \left( \frac{c}{k_0} \right)^2} \right] \right\}}{\mathcal{M}_{ef}}} \quad (5.9)$$

onde  $\Omega_0 = \sqrt{\frac{2a_0}{m}}$  é a frequência do fundo do poço na ausência do acoplamento.

• Banho de Oscilador Rápido

– Frequência do fundo do poço

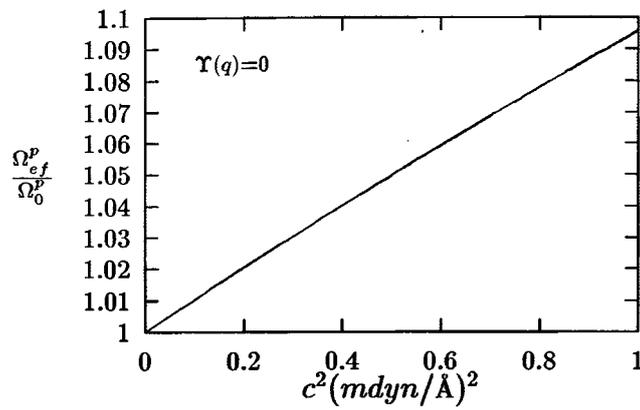


Fig.5.2.16

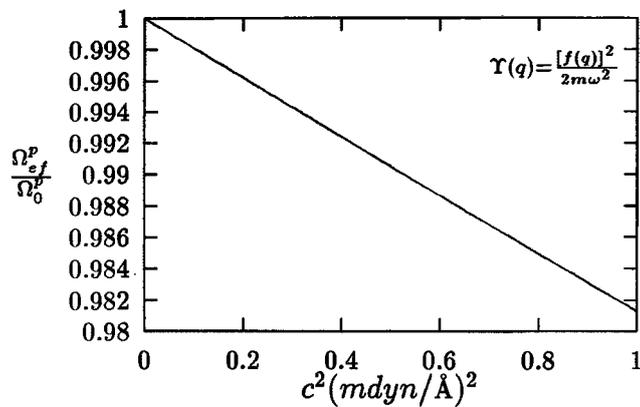


Fig.5.2.17

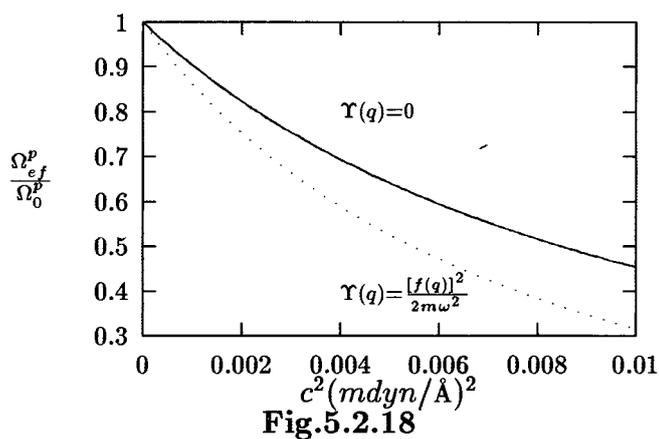
Podemos observar que na ausência de  $\Upsilon(q)$  temos uma variação grande na frequência do fundo do poço e que a mesma é crescente. Já na presença a variação

é bem menor e decrescente.

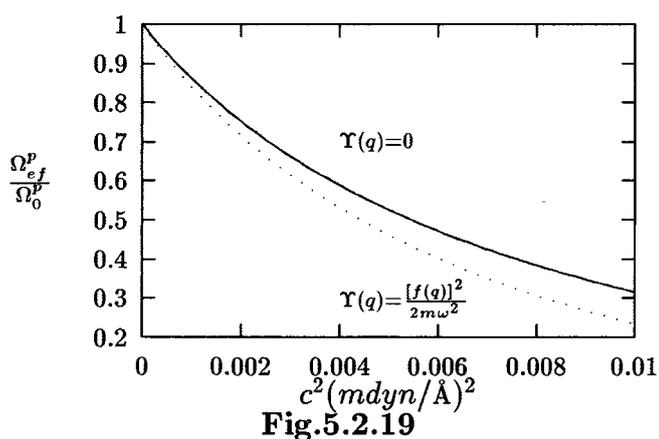
- Banho de Oscilador Lento

- Frequência do fundo do poço

- \* Frequência da coordenada de reação igual a do fundo do poço



- \* Frequência da coordenada de reação igual a da barreira



Podemos observar que a variação da frequência do fundo do poço na presença ou não de  $\Upsilon(q)$  para ambas as escolhas da frequência da coordenada de reação

decrece com o aumento da intensidade do acoplamento e que o decrescimento é maior na presença de  $\Upsilon(q)$

Para uma análise qualitativa dos parâmetros físicos estudados nas secções anteriores sobre o *splitting* de tunelamento vamos abordá-lo através da aproximação de WKB, fazendo uma aproximação parabólica na barreira de potencial. A expressão de WKB para o *splitting* é a seguinte [17]:

$$\Delta E = \frac{2a_{ef}\hbar^2}{M_{ef}\sqrt{\pi}}\alpha^{\frac{3}{2}}e^{-\alpha a_{ef}^2} \quad (5.10)$$

onde  $\alpha = \frac{\Omega_{ef}M_{ef}}{\hbar}$ . Como podemos observar nesta aproximação o *splitting* de tunelamento depende de  $a_{ef}$ , onde  $2a_{ef}$  é a distância entre os mínimos, da frequência do fundo do poço ( $\Omega_{ef}^p$ ) e da massa efetiva ( $M_{ef}$ ). Para  $c = 0$ ,  $\Delta E = \Delta E_0$ . Como podemos observar através dos gráficos na presença do termo  $\Upsilon(q)$  a variação dos parâmetros analisados (altura da barreira, distância entre os mínimos e curvatura) decrescem. Podemos concluir então que a presença deste termo favorece o tunelamento.

### 5.3 *Splitting* de Tunelamento

Nesta secção vamos apresentar e discutir os resultados do *splitting* de tunelamento obtidos, com o emprego do método das coordenadas geradoras, para o banho de oscilador rápido e lento comparando-os com os resultados numéricos exatos e com os obtidos por Makri e Miller [6,7].

Makri e Miller desenvolveram em dois artigos [6,7] métodos aproximativos

para tunelamento no modelo sistema-banho: o método do campo auto consistente dependente do tempo com múltipla configuração - “Multi Configuration-Time Dependent Self Consistent Field” - MC-TDSCF [7] e o método de conjunto de bases localizadas - “Set Basis Method” [6].

A idéia básica do TDSCF consiste basicamente em considerar o banho exercendo uma força média sobre o sistema. Para o cálculo desta força média considera-se o sistema congelado numa dada configuração. Posteriormente a configuração é recalculada utilizando a força média obtida num primeiro passo. A configuração obtida no segundo passo é utilizada para gerar uma nova força média que é usada para a obtenção de uma nova configuração até que a auto consistência seja alcançada. Makri e Miller propõe neste artigo um refinamento deste método utilizando múltiplas configurações.

No que concerne nosso trabalho, o método de conjunto de bases é mais importante pois desempenhou papel importante na gestação de nosso enfoque. Por essa razão vamos descrevê-lo com um pouco mais de detalhes.

Para que o leitor compreenda as diferenças entre o método de Makri e Miller [6] e o de coordenadas geradoras vamos esboçar rapidamente os desenvolvimentos do mesmo.

Partindo da mesma hamiltoniana (2.1):

$$H(q, p, x_i, \pi_i) = H_R(q, p) + H_O(x_i, \pi_i) + H_{int}(q, x_i)$$

Makri e Miller propõe uma solução tentativa da seguinte forma:

$$|\psi_{in}\rangle = |\chi_i(q)\rangle |\phi_n(x - \lambda^i)\rangle$$

onde

$$\lambda^i = \frac{\langle \chi_i | f(q) | \chi_i \rangle}{m\omega^2}$$

$|\phi_n(x - \lambda^i)\rangle$  é a função de onda de oscilador harmônico deslocado, cujo deslocamento  $\lambda^i$  depende do valor médio do termo de acoplamento  $f(q)$  nas funções de onda  $|\chi(q)\rangle$  associadas ao grau de liberdade de tunelamento.

Desta forma as funções de onda de oscilador associadas ao banho dependem do acoplamento.

Partindo deste *ansatz* Makri e Miller constroem o elemento de matriz da hamiltoniana:

$$H_{i'n',in} = \langle \psi_{i'n'} | H | \psi_{in} \rangle$$

Em princípio esta solução seria exata. Como primeira aproximação sugerem uma hamiltoniana efetiva da seguinte forma:

$$H_{i'i}^{ef} = H_{i'n,in}$$

isto é consideram apenas o termo diagonal. Mais do que isso terminam considerando apenas o estado fundamental do oscilador harmônico deslocado  $\phi_0(x - \lambda^i)$ , gerando assim uma *hamiltoniana efetiva do sistema* de ordem zero **HES** (vide resultados nas figuras Fig.5.3.2 e Fig.5.3.3).

Pode-se observar que a hamiltoniana efetiva depende de uma particular escolha das funções da base  $|\chi(q)\rangle$  através do parâmetro  $\lambda^i$ . Esta dependência faz com que a escolha da base  $|\chi(q)\rangle$  seja crucial e que transformações lineares desta base levam a outras hamiltonianas efetivas obtidas a partir da primeira através da mesma transformação

unitária. Isto é se

$$\bar{\chi}_i = \sum \chi_j U_{ji}$$

$$\bar{H}_{ij}^n \neq \sum U_{ii}^\dagger H_{ik}^n U_{kj}$$

Esta patologia faz com que a escolha da base  $|\chi_i\rangle$  seja crucial no método.

Makri e Miller escolhem neste caso uma base não ortogonal formada por gaussianas flutuantes localizadas.

$$\chi_i(q_0) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{\alpha}{2}(q_0^0 - q_i^0)^2\right]$$

onde  $q_i^0$  é o ponto onde está centrada a gaussiana e caracteriza a função de onda e  $\alpha$  é a largura da gaussiana.

O método também pode levar em conta (segunda ordem de aproximação) a influência de outros estados excitados do oscilador deslocado.

Os pontos críticos do método de Makri e Miller são: a arbitrariedade da escolha da base, a perda de linearidade, a necessidade de critérios adicionais para a escolha dos pontos de localização  $q_i^0$  e da largura da gaussiana  $\alpha$ . Apesar disto os autores conseguem resultados bons através de uma escolha criteriosa de  $\alpha$  e dos  $q_i^0$ .

O método de coordenadas geradoras utilizado por nós não sofre das patologias acima, as transformações lineares entre bases do subespaço efetivo são dadas por transformações unitárias sendo que a hamiltoniana é transformada de forma equivalente.

Diagonalizamos a hamiltoniana efetiva calculada no capítulo anterior numa base de oscilador harmônico para o banho de oscilador rápido ( $\omega = 18723\text{cm}^{-1}$ ) e lento ( $\omega = 1872\text{cm}^{-1}$ ) e obtivemos seus autovalores de energia e seus respectivos *splitting*, os quais

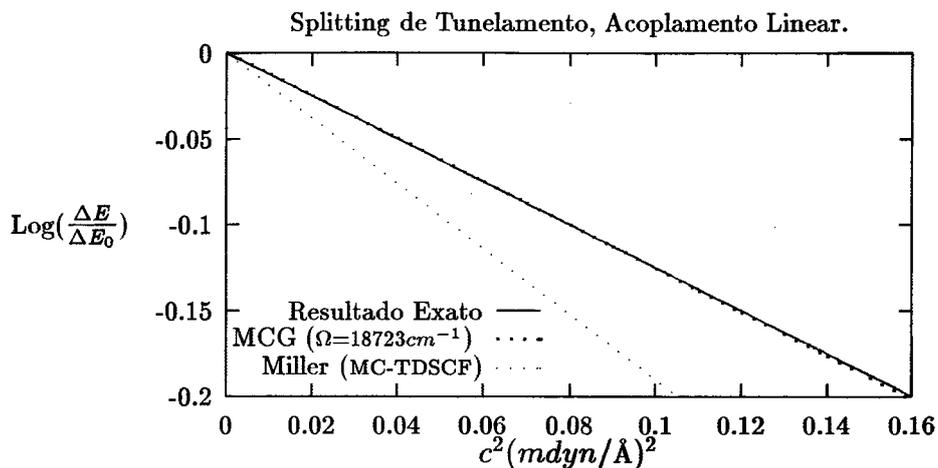
serão apresentados e discutidos agora.

Vamos começar analisando o banho de oscilador rápido na ausência do termo  $\Upsilon(q)$  (Fig.5.3.1). Nesta situação como podemos ver, a massa efetiva (Fig.5.1.3), a distância entre os mínimos (Fig.5.2.10) e a curvatura (Fig.5.2.16) têm um crescimento com o aumento da intensidade do acoplamento. Como podemos observar através da expressão (5.10) o crescimento destes parâmetros faz com que o *splitting* de tunelamento caia mais rapidamente. Podemos observar também que o *splitting* de tunelamento calculado através do MCG dá melhores resultados que o método empregado por Miller [7] (MC-TDSCF), o qual não dá neste caso resultados tão acurados quanto o modelo de conjunto de bases localizadas [6].

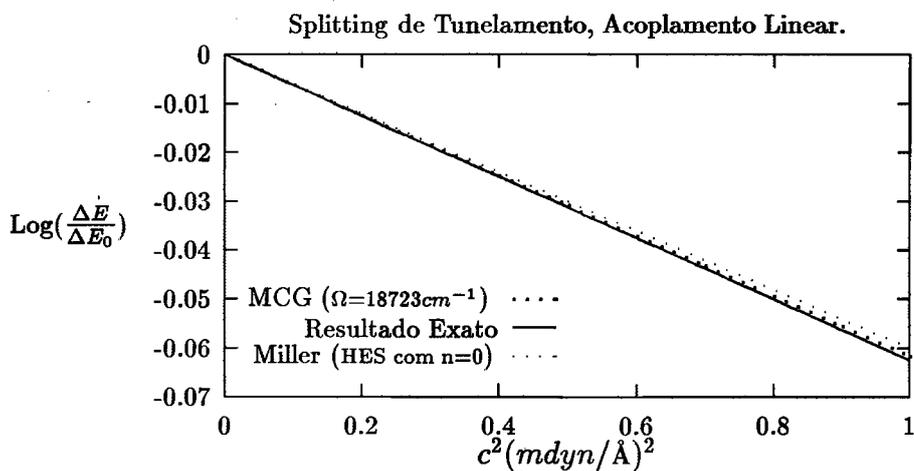
Para o banho de oscilador rápido na presença de  $\Upsilon(q)$  (Fig.5.3.2), a massa efetiva (Fig.5.1.3) está crescendo, a distância entre os mínimos (Fig.5.2.11) e a curvatura (Fig.5.2.17) estão diminuindo. Com este comportamento era de se esperar um queda no *splitting* de tunelamento bem mais suave que no caso anterior, e realmente é isto que acontece. Podemos concluir desta forma que a presença do termo  $\Upsilon(q)$  faz com que haja uma dependência mais fraca do *splitting* de tunelamento com o aumento da intensidade do acoplamento. Podemos observar também que o *splitting* de tunelamento calculado através do MCG está em excelente concordância com o resultado numérico exato e com o método empregado por Makri e Miller [6], sendo que o MCG propicia resultados melhores que este. O MCG têm algumas vantagens sobre este por ser um método analítico onde de forma natural podemos observar as mudanças ocorridas na hamiltoniana efetiva devido o acoplamento e no qual os parâmetros livres são em número menor (apenas um) e são escolhidos, como mencionado

com base nas características do sistema.

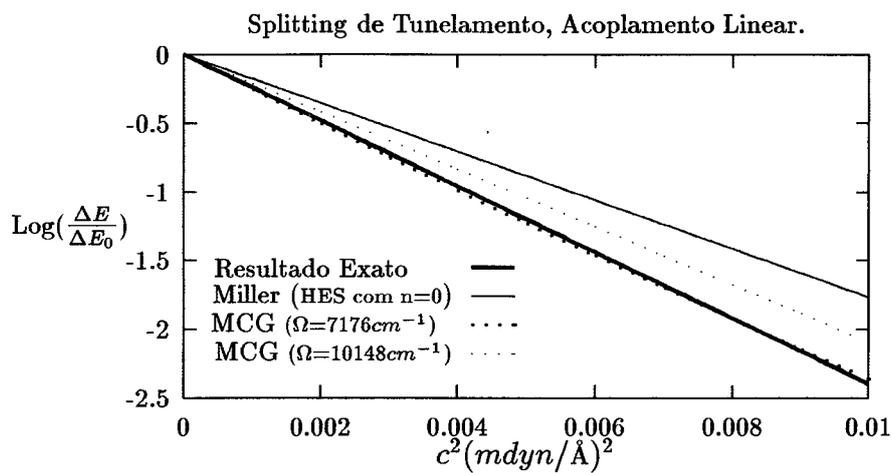
Para o banho de oscilador lento na presença do termo  $\Upsilon(q)$  (Fig.5.3.3) como podemos observar, plotamos o *splitting* de tunelamento para dois valores diferentes para a frequência da coordenada de reação, um sendo frequência da coordenada de reação igual a do fundo do poço e a outra sendo igual a da barreira. Podemos observar que a que mais se aproxima do resultado numérico exato é a frequência da coordenada de reação igual a da barreira (frequência de Ressonância). Fazendo uma analogia entre esta situação e o banho de oscilador rápido podemos observar que neste caso temos uma queda bem mais acentuada no *splitting* de tunelamento. Isto se deve à variação da massa efetiva (Fig.5.1.5) ser bem maior neste caso do que no anterior, pois a distância entre os mínimos (Fig.5.2.15) e a curvatura (Fig.5.2.19) está diminuindo, assim indo na direção de facilitar o tunelamento. Podemos então concluir que neste caso a massa é o único parâmetro responsável pela diminuição no *splitting* de tunelamento. Nossos resultados com a escolha da frequência da coordenada de reação igual a da barreira está em excelente concordância com o resultado numérico exato [6] e bem melhor que o resultado calculado por Makri e Miller [6].



**FIG.5.3.1** - Splitting de tunelamento para o 1<sup>o</sup> dubleto no caso do banho de oscilador rápido ( $\omega = 18723\text{cm}^{-1}$ ) vs a constante de acoplamento  $c$  ao quadrado, com  $\Upsilon(q) = 0$ .  $\Delta E_0$  é o splitting de tunelamento em  $c = 0$ .



**Fig.5.3.2** - Splitting de tunelamento para o 1<sup>o</sup> dubleto no caso do banho de oscilador rápido ( $\omega = 18723\text{cm}^{-1}$ ) vs a constante de acoplamento  $c$  ao quadrado, com  $\Upsilon(q) = \frac{[f(q)]^2}{2m\omega^2}$ .  $\Delta E_0$  é o splitting de tunelamento em  $c=0$ .



**Fig.5.3.3** - Splitting de tunelamento para o 1<sup>o</sup> dubleto no caso do banho de oscilador lento ( $\omega = 1872\text{cm}^{-1}$ ) vs a constante de acoplamento ao quadrado, com  $\Upsilon(q) = \frac{[f(q)]^2}{2m\omega^2}$ .  $\Delta E_0$  é o splitting de tunelamento em  $c=0$ .

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES

Tratamos de investigar a aplicabilidade do Método das Coordenadas geradoras (MCG) na descrição do processo de isomerização da molécula de Malonaldeído, utilizando o modelo anteriormente empregado por Miller [6,7,8] designado Sistema-Banho, onde o sistema é associado ao grau de liberdade de tunelamento e o banho aos graus de liberdade intrínsecos (modos vibracionais da molécula), os quais eram descritos através de um banho de osciladores harmônicos acoplados linearmente ao sistema.

Como já mencionado anteriormente a necessidade de uma abordagem multidimensional veio justificar a nossa escolha por um modelo onde as características multidimensionais eram preservadas e nenhuma escolha de trajetória era necessária.

A principal vantagem do MCG sobre os outros métodos, tais como o método empregado por Makri e Miller [6,7,8] é que ele é um método analítico e assim nos possibilitou obter de forma analítica os efeitos do acoplamento sobre o grau de liberdade de tunelamento. Além disso ele não sofre das patologias sofridas pelos outros métodos tais como:

arbitrariedade da escolha da base, perda de linearidade, necessidade de critérios adicionais para a escolha dos pontos de localização  $q_i^0$  e da largura da gaussiana  $\alpha$ . No caso do MCG as transformações lineares entre bases do subespaço efetivo são dados por transformações unitárias sendo que a hamiltoniana é transformada de forma equivalente.

Pode-se argumentar que a escolha dos estados geradores depende da escolha de um parâmetro, largura do estado coerente, entretanto não ajustamos este parâmetro para obter concordância com os resultados numéricos exatos e buscamos uma escolha com base nas características do sistema. Em resumo o método empregado por nós possui um formalismo quântico bem estruturado, tornando assim a resolução do problema mais simples.

Como pode ser observado através dos gráficos (Fig.5.3.1, Fig.5.3.2 e Fig.5.3.3) nossos resultados do *splitting* de tunelamento estão em excelente concordância com o resultado numérico exato.

Todo o tratamento feito neste trabalho utilizou somente um único modo para o banho harmônico, de maneira que pudessemos comparar com os valores exatos, mas é claro que o MCG seria aplicável no caso de muitos modos exigindo talvez um esforço um pouco maior.

# REFERÊNCIAS

# BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. J. de Passos, F. F. de Souza Cruz, *Phys. Rev. C*, **24**(2), 690 (1981).
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Capítulo 5, John Wiley & Sons, Nova Iorque, (1977).
- [3] J. Bicerano, H. F. Schaefer III, e W. H. Miller, *J. Am. Chem. Society*, **105**(9), 2550 (1983).
- [4] K. Fukui, *J. Phys. Chem.*, **74**(23), 4161 (1970).
- [5] E. M. Fluder e J. R. de la Vega, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5265 (1978).
- [6] N. Makri e W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **86**(3), 1451 (1987).
- [7] N. Makri e W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **87**(10), 5781 (1987).
- [8] N. Makri e W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **91**(7), 4026 (1989).
- [9] T. Carrington e W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **84**(8), 4364 (1986).

- [10] N. Shida, P. F. Barbara e J. E. Almlöf, *J. Chem. Phys.*, **91**(7), 4061 (1989).
- [11] N. R. Walet , A. Klein e G. Do Dang, *J. Chem. Phys.*, **91**(5), 2848 (1989).
- [12] E. Bosch, M. Moreno, J. M. Lluch e J. Bertrán, *J. Chem. Phys.*, **93**(8), 5685 (1990).
- [13] N. Rom e N. Moiseyev, *J. Chem. Phys.*, **95**(5), 3562 (1991).
- [14] S. L. Baughcum, R. W. Duerst, W. F. Rowe, Z. Smith, e E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6296 (1981).
- [15] S. L. Baughcum, Z. Smith, E. B. Wilson, e R. W. Duerst, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2260 (1984).
- [16] A. O. Caldeira e A. J. Leggett, *Annals of Physics*, **149**, 374 (1983).
- [17] R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman e Hall, Londres e Nova Iorque, (1980).