

DINÂMICA DE REAÇÕES QUÍMICAS: DE BOLTZMANN À FEMTOQUÍMICA

Heloiza Helena R. Schor

UFMG - ICEX - Departamento de Química - 31270-901 - Belo Horizonte - MG

In the last thirty years a great amount of knowledge has been obtained about the detailed dynamics of elementary chemical reactions and Chemical Reaction Dynamics has emerged as major research field of Chemistry. In this paper, celebrating 150 years of the birth of L. Boltzmann, we briefly review the major theories and relevant experimental results in the field.

Keywords: reaction dynamics; chemical kinetics; potential surface; transition state.

BOLTZMANN E A CINÉTICA QUÍMICA

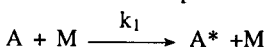
Além da sua contribuição importante no desenvolvimento da Mecânica Estatística, Boltzmann desenvolveu, concomitantemente com Maxwell, a formulação atual da Teoria Cinética dos Gases. Boltzmann especificamente provou que em um gás à temperatura e volume constantes, a fração de moléculas com energia E é proporcional ao termo $e^{-E/\kappa T}$, onde T é a temperatura na escala Kelvin, e κ uma constante universal conhecida como a *constante de Boltzmann*. A chamada *Lei da distribuição de energia entre moléculas*, obtida com base na dedução lógica, serviu de base para muitas teorias em Físico-Química. Em particular, Arrhenius^{1,2}, que recém-doutorado passou o ano de 1897 em Graz trabalhando com Boltzmann e o de 1888 com van't Hoff, mostrou, em 1889, que a constante de velocidade k de uma reação química depende da temperatura de acordo com a relação:

$$k = A e^{-E_0/\kappa T} \quad (1)$$

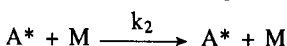
onde o fator pré-exponencial A depende fracamente da temperatura e E_0 é a *energia de ativação* da reação. Na interpretação de Arrhenius, uma colisão binária é necessária para que ocorra uma reação química. Experimentalmente, verifica-se que apenas uma fração das moléculas envolvidas em uma colisão binária reage. Essas moléculas são aquelas que possuem energia acima da chamada energia de ativação. A equação (1) pode ser derivada da teoria de colisões onde A corresponde ao número de colisões³.

No início do século vinte a equação de Arrhenius era utilizada em inúmeras reações gasosas e com os dados experimentais modelos cinéticos foram elaborados. Entre as reações de interesse na época, estavam as reações de pirólise de cetonas e aldeídos. Essas reações apresentavam cinética de primeira ordem e eram tidas como *unimoleculares*. Mais tarde verificou-se elas de fato eram de primeira ordem a altas pressões e de segunda ordem a baixas pressões. Não era possível então explicar como em reações de primeira ordem as moléculas adquiriam energia no processo de colisão bimolecular (ver por exemplo ref. 3).

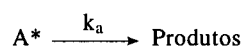
Christiansen⁴, em 1921, e Lindemann⁵, em 1922, abordaram esse problema expressando o mecanismo de reações de primeira ordem em duas etapas. Na primeira etapa as moléculas são ativadas por colisões bimoleculares



Moléculas ativadas podem ser desativadas por colisões com outras moléculas no processo reverso da reação acima.

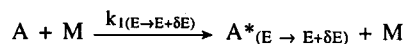


k_1 e k_2 representam as constantes de velocidade de cada processo, são consideradas independentes da energia, e calculadas a partir da teoria de colisões supondo que toda colisão da molécula ativada leva à desativação. Em seguida, as moléculas ativadas dissociam-se em um processo unimolecular, com constante de velocidade k_3 , independente da energia da molécula ativada



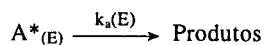
Supondo a condição de estado estacionário para as concentrações de A^* , é possível mostrar que a reação é de primeira ordem a altas pressões e de segunda ordem a baixas pressões com constante de velocidade igual a k_1 da reação de ativação bimolecular. Apesar da teoria de Christiansen e Lindemann prever a variação de ordem observada experimentalmente, a constante de velocidade k_1 calculada da teoria das colisões, não corresponde aos valores experimentais observados a baixas pressões. A razão do erro é o fato dessa teoria não considerar a energia interna das moléculas no cálculo do número de colisões Z .

Hinshelwood⁶, em 1927, propôs que a ativação bimolecular poderia advir principalmente da excitação vibracional e que o processo de ativação corresponderia à transferência de energia translação-vibração cuja constante de velocidade cresce com o número de graus de liberdade vibracionais disponíveis. Hinshelwood determinou a constante de velocidade da etapa de ativação bimolecular, k_1 , em função da energia,



a partir do cálculo do número de moléculas com energia entre E e $E + \delta E$ distribuída entre todos os graus de liberdade. Contudo, k_2 e k_3 foram considerados independentes da energia da molécula ativada, como nas teorias anteriores.

As evidências experimentais indicativas de que a constante de velocidade da etapa de conversão das moléculas ativadas em produtos depende da energia da molécula, levaram Rice e Ramsperger⁷ e Kassel⁸, quase simultaneamente, a derivarem, em 1928, a primeira expressão para a constante de velocidade da reação de decomposição dependente da energia $k_a(E)$,



Duas suposições foram feitas: a primeira, que para o sucesso da reação uma quantidade de energia E_0 deve estar localizada numa parte relevante da molécula, e a segunda, que k_a é proporcional à probabilidade de que, para uma molécula com energia $E \geq E_0$, esta energia esteja localizada nessa parte. Kassel, especificamente, desenvolveu um tratamento quântico no qual a constante de velocidade da etapa de excitação, k_1 , é

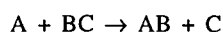
escrita como uma soma de processos envolvendo a excitação para um determinado estado quântico, em lugar da excitação para um determinado intervalo contínuo de energia. A constante de velocidade da reação resultante é obtida somando sobre todos os níveis de energia vibracionais da molécula. As teorias de Rice, Ramsperger e Kassel, conhecidas como as teorias RRK, prevêem valores para a constante de velocidade das reações de decomposição, tanto a baixas como a altas pressões, que reproduzem os resultados experimentais com razoável precisão. Também a equação de Arrhenius é obedecida mesmo a altas pressões. Mas, essa concordância é obtida após uma escolha arbitrária de parâmetros, em particular, o número de graus de liberdade vibracionais incluídos na excitação molecular e o diâmetro da colisão bimolecular.

A SUPERFÍCIE DE POTENCIAL E O ESTADO DE TRANSIÇÃO

Para que serve a energia de ativação? A resposta a essa pergunta foi dada por London, que mostrou como a energia de ativação é usada na quebra de uma ligação química e compensada na formação da nova ligação. Em 1927, Heitler e London⁹ realizaram o primeiro trabalho bem sucedido para a interpretação da valência. Eles calcularam a energia da molécula de H₂ no estado fundamental(+) e no estado excitado tripleto(-),

$$V(R_{AB}) = Q_{AB} \pm J_{AB} \quad (2)$$

onde R_{AB} representa a distância entre os dois núcleos de hidrogênio H_A e H_B, Q representa a integral de Coulomb, que determina a energia de atração entre o cada próton e cada elétron, e J representa a integral de troca ou ressonância, que corresponde ao efeito da não localização dos elétrons devido ao princípio da antissimetria da Mecânica Quântica. Essa energia cresce quando a distância internuclear se afasta da distância de equilíbrio da ligação química, e define uma *curva de potencial* mostrada na figura 1. Um ano depois, durante um simpósio em comemoração aos 65 anos de Sommerfeld, London¹⁰ propôs uma equação para a energia potencial, V(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) de uma reação bimolecular,



que representa uma forma de interpolação entre o potencial que descreve a molécula reagente BC e o produto AB. London usou a equação (2), que é válida apenas para moléculas diatômicas formadas de átomos monoelétrônicos no estado ²S, para representar o potencial das moléculas diatômicas BC e AB, e as funções de Troca J na interpolação. A equação resultante¹¹,

$$V(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} \pm [1/2(J_{AB} - J_{BC})^2 + 1/2(J_{BC} - J_{CA})^2 + 1/2(J_{CA} - J_{AB})^2] \quad (3)$$

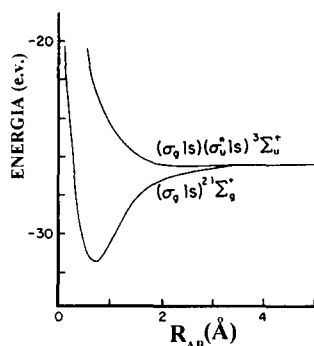


Figura 1. Curvas de potencial para o estado fundamental e o primeiro estado excitado da molécula de H₂.

é uma aproximação do potencial real e não pode ser obtida da solução da equação de Schrödinger para um sistema triatômico, mas representa a origem do entendimento, em nível molecular, das propriedades de uma reação química elementar.

Eyring e Polanyi¹², em 1931, calcularam a energia potencial para a reação H + H₂, a partir da equação de London, representando as integrais de Coulomb e de troca por funções empíricas elaboradas a partir de dados espectroscópicos para a molécula de hidrogênio. Em 1955, Sato¹³ introduziu mais um parâmetro na equação 3, que melhora a descrição do potencial na região onde os três átomos estão próximos, e esses potenciais passaram a ser conhecidos como LEPS em homenagem aos quatro pesquisadores. Essa metodologia ainda é empregada na determinação da energia potencial para reações triatômicas.

A superfície que representa a energia potencial entre os três átomos em função das distâncias entre os núcleos é chamada *superfície de potencial* (figura 2). Nessa superfície, *vales* representam configurações estáveis e *montanhas* representam configurações instáveis. No processo de transformação de reagentes em produtos o sistema segue o *caminho de reação* na superfície de potencial, passando por um *ponto de sela* que corresponde ao ponto de maior energia ao longo desse caminho, e define a barreira para a reação. O caminho de reação é orientado pela *curva de potencial mínimo* que liga os pontos de menor energia na superfície de potencial ao longo dos vales, de reagentes a produtos (figura 3). A configuração no ponto de sela corresponde à configuração de equilíbrio do estado de transição. Em 1935, Eyring¹⁴ desenvolveu a *Teoria do Estado de Transição*¹⁵, identificando a energia de ativação E₀ da equação de Arrhenius com a energia correspondente à configuração de equilíbrio do estado de transição, que é um ponto sem retorno na superfície de potencial. Quando o sistema atinge essa configuração, ele necessariamente prosseguirá formando os produtos. A decomposição do estado de transição em produtos é muito rápida, e a constante de velocidade da

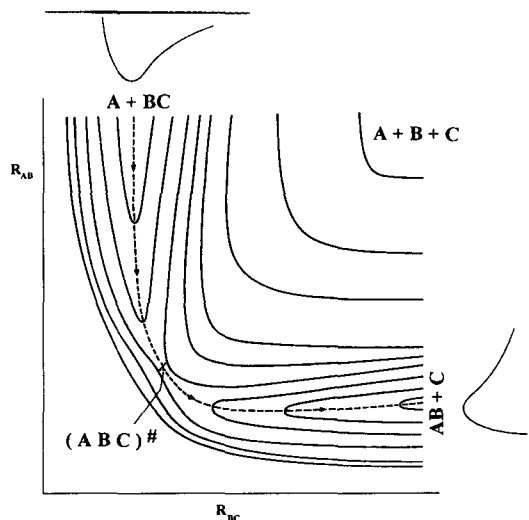


Figura 2. Superfície de potencial de uma reação colinear típica, A+BC → AB+C. A linha tracejada representa o caminho de menor energia ligando reagentes a produtos.

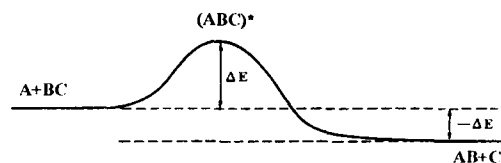


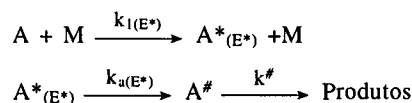
Figura 3. Caminho de uma reação exotérmica triatômica indicando o estado de transição ABC*.

reação k_r corresponde à constante de velocidade da etapa de formação do estado de transição. O cálculo de k_r é feito supondo que o estado de transição está em equilíbrio com os reagentes e determinando a constante de equilíbrio a partir das *funções partição* do estado de transição Q^\ddagger e dos reagentes Q^R ,

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q^R} e^{-E_a/kT} \quad (4)$$

No cálculo da função partição do estado de transição estão incluídos todos os graus de liberdade do estado de transição que correspondem aos movimentos de uma molécula estável. Não está incluído o grau de liberdade correspondente à coordenada do caminho da reação. Para qualquer escolha do caminho de reação, seja uma coordenada de translação, vibração ou rotação, a mesma constante kT/h é obtida na expressão para k_r . Uma estimativa para o valor de k_r pode ser feita a partir dessa constante. Para reações à temperatura de 300K o valor dessa constante é $6,25 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, o que corresponde ao tempo de duração do estado de transição de 10^{-13} s . Esse tempo é muito curto, o que torna inviável a observação experimental do estado de transição por via espectroscópica convencional.

Na década de 50 Marcus¹⁶ incorporou a Teoria de Estado de Transição à teoria RRK para reações unimoleculares produzindo a teoria RRKM, que é a mais realista e bem sucedida teoria para determinação da cinética de reações unimoleculares. Nessa teoria, a reação é escrita como uma seqüência de dois processos: o primeiro corresponde à ativação da molécula via colisões bimoleculares como nas teorias anteriores, mas o segundo processo é desmembrado em duas etapas,



onde é feita uma distinção entre a molécula ativada A^* e o estado de transição A^\ddagger . A molécula ativada A^* tem energia suficiente, distribuída entre os seus vários graus de liberdade vibracionais e rotacionais, para formar os produtos, e tem tempo de vida muito grande, de 10^{-4} a 10^{-9} s . Na etapa seguinte, após trocar energia entre os modos vibracionais e rotacionais produzindo uma população uniforme entre os níveis de energia, o sistema atinge a configuração do estado de transição, que se decompõe rapidamente nos produtos. Normalmente, ao contrário de uma colisão binária direta, existirão muitos estados quânticos possíveis para o estado de transição, devido às diferentes distribuições de energia entre os modos vibracionais e rotacionais estáveis e a coordenada de reação. A constante de velocidade da etapa de formação do estado de transição é calculada somando as contribuições de todos os estados de transição possíveis. A distinção entre a configuração da molécula ativada A^* e o estado de transição A^\ddagger é a essência da teoria RRKM.

A DINÂMICA QUÍMICA

A ligação estabelecida pela teoria de Eyring entre a topologia da superfície de potencial, uma propriedade microscópica, e a constante de velocidade térmica k_r da reação, uma propriedade macroscópica, determina a origem da Dinâmica Química. Contudo, o postulado fundamental da teoria de Eyring, da existência de equilíbrio entre reagentes e o estado de transição, torna desnecessário o estudo da dinâmica da colisão entre os reagentes na formação do estado de transição. Nas teorias estatísticas de Eyring e RRKM a constante de velocidade térmica k_r da reação é obtida a partir do cálculo das funções partição dos reagentes e do estado de transição. São necessários apenas o conhecimento da superfície de potencial e da configuração do estado de transição, propriedades estruturais que, em

princípio, poderiam ser determinadas com exatidão por métodos de Mecânica Quântica. Por mais de duas décadas pouco foi feito para examinar a validade desse postulado, ou da hipótese de que, tão logo formado, o estado de transição decompõe-se nos produtos sem a possibilidade de retorno¹⁷.

Na década de 50 foram desenvolvidas as técnicas dos feixes moleculares e da luminescência química no infravermelho que permitiram a obtenção de uma quantidade enorme de informação detalhada a respeito da dinâmica das reações químicas. O primeiro estudo de uma colisão molecular em feixes moleculares cruzados foi realizado por Taylor e Datz¹⁸ em 1955 com a reação $K + HBr$. Alguns anos mais tarde, Herschbach e colaboradores¹⁹ determinaram a distribuição angular do produto KI obtido da reação $K + CH_3I$. Essa distribuição é máxima em 180° , indicando o mecanismo de *repique* para a reação. Esses estudos empregavam feixes moleculares térmicos, mas os melhoramentos posteriores da técnica possibilitaram a seleção da velocidade inicial do feixe v_r , a determinação da velocidade final do produto, e conseqüentemente, a medida da *seção de choque da reação* $\sigma(v_r)$ a partir de reagentes no estado fundamental. Recentemente, experiências com feixes moleculares aproximadamente monocromáticos e com alta resolução na energia²⁰, e o emprego de laser para a preparação de reagentes em estados vibracionais específicos e na determinação do estado vibracional dos produtos²¹, tornou possível a determinação da *seção de choque da reação de estado para estado* $\sigma_{i \rightarrow f}(v_r)$, relacionada com $\sigma(v_r)$ pela equação,

$$\sigma(v_r) = \sum_i \sum_f F_i(T) \sigma_{i \rightarrow f}(v_r) \quad (5)$$

onde $F_i(T)$ é a fração dos reagentes no estado inicial i à temperatura T , e os índices i e f representam de forma genérica os estados vibracionais e rotacionais dos reagentes e produtos, respectivamente. A partir de $\sigma_{i \rightarrow f}(v_r)$, é definida a *constante de velocidade microscópica* $k_{i \rightarrow f}(v_r)$ ²²,

$$k_{i \rightarrow f}(v_r) = v_r \cdot \sigma_{i \rightarrow f}(v_r) \quad (6)$$

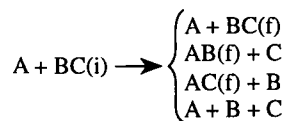
e determinada a constante de velocidade da reação $k(T)$, à temperatura T , para uma distribuição de Maxwell-Boltzmann de velocidades relativas ou energia translacional E_T ,

$$k(T) = \pi \mu \left(\frac{2}{\pi \mu kT} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_i \sum_f F_i(T) \int_0^\infty \sigma_{i \rightarrow f}(E_T) E_T e^{-E_T/kT} dE_T \quad (7)$$

A primeira investigação sobre a distribuição de energia nos produtos de uma reação exotérmica foi realizada por Cashion e J. Polanyi²³ em 1958. Esses autores detectaram a *luminescência química no infravermelho* oriunda de haletos de hidrogênio vibracionalmente excitados, formados de reações da série $H + X_2 \rightarrow HX + X$, com $X = Br$ e Cl . Apesar da importância dessas reações no desenvolvimento da técnica de luminescência química, os resultados obtidos indicaram que apenas uma modesta fração da energia liberada na reação é convertida em vibração do produto. Esses resultados, que não poderiam ser previstos pela teoria do estado de transição, foram explicados por J. Polanyi e colaboradores como conseqüência da topologia da superfície de potencial, que tem a barreira localizada no vale de saída, e portanto libera a energia quando os produtos estão se separando, ao longo da coordenada translacional. As superfícies com essas características foram chamadas de *repulsivas*. Conseqüentemente, para a reação inversa endotérmica, a energia translacional será mais efetiva que a energia vibracional em promover a reação. A partir desse estudo pioneiro, J. Polanyi e colaboradores investigaram sistematicamente a dinâmica de reações triatômicas, tanto experimentalmente, com o emprego da técnica de luminescência química, quanto teoricamente, simulando reações pela integração das

equações clássicas do movimento, em função da combinação de massas e energia dos reagentes, e da localização e altura da barreira na superfície de potencial. Esses estudos geraram modelos que constituem uma fonte importante de informação sobre a dependência da dinâmica da reação na energia e nos atributos da superfície de potencial²⁴.

A dinâmica de uma reação química é determinada resolvendo a equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos na superfície de potencial eletrônica. Para uma reação triatômica típica, A+BC(i), os possíveis produtos são,



e o operador Hamiltoniano que descreve o movimento relativo dos átomos, escrito em um dos três sistemas de coordenadas de Jacobi, representadas na figura 4, é

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \nabla_{r_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \nabla_{R_A}^2 + V(r_A, R_A, \gamma_A) \quad (8)$$

onde μ_{BC} e $\mu_{A,BC}$ são as massas reduzidas da molécula BC e do átomo A e da molécula BC. A solução da equação de Schrödinger, $H\Psi_i = E\Psi_i$ é sujeita às quatro condições assintóticas correspondentes aos possíveis produtos da reação. A partir de Ψ_i determina-se a seção de choque da reação de estado para estado para qualquer um dos produtos da reação²⁵. A solução desse problema é consideravelmente mais difícil que, por exemplo, a determinação de estados ligados para o sistema.

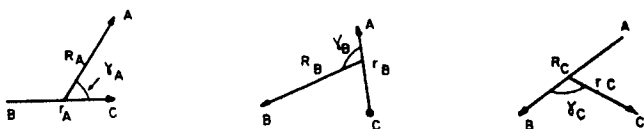


Figura 4. Sistemas de coordenadas de Jacobi que descrevem os arranjos de três átomos numa reação química.

A maioria das reações químicas ocorre em uma única superfície de potencial V e o comprimento de onda de de Broglie é pequeno, permitindo o uso da Mecânica Clássica no tratamento do movimento dos núcleos. A função Hamiltoniana correspondente ao operador da equação (8) é escrita nas coordenadas de Jacobi e as equações de Hamilton do movimento clássico dos núcleos sob ação do potencial V ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial t} &= \dot{Q} = \frac{\partial H}{\partial P_Q} \\ \frac{\partial P_Q}{\partial t} &= \dot{P}_Q = -\frac{\partial H}{\partial Q} = -\frac{\partial V}{\partial Q} \end{aligned} \quad (9)$$

onde Q representa as coordenadas do sistema triatômico, são integradas a partir de condições iniciais pré-estabelecidas, determinando a trajetória clássica do sistema²². Partindo de uma amostra aleatória de condições iniciais para a reação (Monte Carlo por exemplo), são determinadas as condições finais da reação. Amostras de milhares de eventos são processadas obtendo-se informações tais como, energia dos produtos, distribuição espacial dos produtos, seção de choque para reação de estado para estado e constante de velocidade térmica. Atualmente, cálculos de trajetória clássica são realizados rotineiramente permitindo a interpretação de resultados

experimentais da dinâmica de estado para estado em termos de propriedades da superfície de potencial.

Até a metade da década de setenta os estudos experimentais da dinâmica de reações químicas eram consideravelmente mais detalhados e precisos que os cálculos da solução da equação de Schrödinger para a reação, por métodos quânticos. Paralelamente às dificuldades na implementação de métodos quânticos nesse problema, é necessário conhecer *a priori* a superfície de potencial com exatidão de poucos KJ/mol, o que requer cálculos ab-initio de estrutura eletrônica que incluem a correlação ao longo de toda a superfície (essa dificuldade persiste até hoje e poucas superfícies de potencial exatas são conhecidas). Entre os métodos quânticos desenvolvidos até então, para o cálculo de seção de choque de processos de transferência de energia entre os graus de liberdade de rotação, vibração e eletrônicos de um sistema molecular, destaca-se o método dos canais acoplados²⁶. Nesse método, a equação de Schrödinger é resolvida expandindo a função de onda em ondas parciais, que dependem dos estados vibracionais e rotacionais da molécula incluídos no cálculo. A integração dessa equação gera um sistema de equações acopladas cuja solução é um problema computacional de grandes dimensões. O primeiro cálculo exato da reação $H + H_2$ pelo método dos canais acoplados foi realizado por Kuppermann e Schatz²⁷ e Elkowitz e Wyatt²⁸, independentemente, em 1975. Dez anos se passaram até que outros métodos fossem desenvolvidos, permitindo a realização de cálculos para outras reações com exatidão equivalente a do estudo pioneiro²⁹⁻³³. A grande dificuldade computacional desse tipo de cálculo é devido a sua própria dimensão, às instabilidades numéricas e, principalmente, à complexidade na formulação do rearranjo molecular que ocorre numa reação química. Essa dificuldade só foi ultrapassada após muitos anos de estudo da colisão reativa em dimensões reduzidas (colinear), que levou ao desenvolvimento de algoritmos mais eficientes e finalmente ao uso de supercomputadores.

A formulação do problema da colisão reativa em coordenadas hiperesféricas^{29,30} apresenta várias vantagens com relação aos métodos que empregam as coordenadas de Jacobi, tradicionais no estudo da dinâmica de processos inelásticos. A maior delas é o fato dos vários arranjos moleculares serem descritos de forma equivalente, eliminando a necessidade de emendar as soluções obtidas para as diferentes configurações moleculares. As coordenadas hiperesféricas, consistem de um hiperradio ρ , dois ângulos internos que definem os arranjos entre os átomos ω e γ , e três ângulos de Euler θ , ϕ e ψ , que determinam a orientação do sistema no espaço, definidas como,

$$\begin{aligned} \rho &= (r_\lambda + R_\lambda)^{1/2} \\ \omega_\lambda &= 2 \arctan \left(\frac{r_\lambda}{R_\lambda} \right) \\ \gamma_\lambda &= \ar \cos \left(\frac{R_\lambda \cdot r_\lambda}{R_\lambda r_\lambda} \right) \\ 0 &\leq \omega_\lambda; \gamma_\lambda \leq \pi \end{aligned} \quad (10)$$

onde r_λ e R_λ são as coordenadas de Jacobi para um arranjo λ particular dos três átomos (figura 4) escalonadas por um fator que depende das massas. Outras definições para o ângulo ω são frequentes³⁰. O operador Hamiltoniano nas coordenadas hiperesféricas é a soma do operador energia cinética na coordenada ρ e um operador Hamiltoniano de superfície h_λ que contém todos os operadores diferenciais nas coordenadas angulares e o potencial interatômico, e depende parametricamente da coordenada ρ . A solução da equação de Schrödinger nessas coordenadas é obtida expandindo a função de onda exata em funções de superfície, que são as auto funções do operador h_λ obtidas variacionalmente para valores fixos de ρ . As funções

de superfície são produtos de matrizes de rotação de Wigner³⁴, funções associadas de Legendre do ângulo interno γ_λ e funções do ângulo ω_λ que dependem parametricamente da coordenada ρ .

Os cálculos mais completos da dinâmica de uma reação química foram realizados recentemente por Wu e Kuppermann³⁵ para a reação $D + H_2 \rightarrow HD + H$. Esses cálculos prevêem corretamente as medidas de seção de choque da reação de estado para estado realizadas por Zare e colaboradores em experiências com feixes moleculares cruzados³⁶. A grande inovação teórica introduzida nesses cálculos foi a inclusão da fase geométrica na colisão, não considerada nos estudos anteriores, o que limita a exatidão do cálculo apenas à exatidão da superfície de potencial empregada. A inovação computacional é a *supercomputação distribuída* introduzida pelos pesquisadores, que distribuíram o cálculo entre dois supercomputadores de arquiteturas diferentes, a 150km de distância, ligados por uma rede de alta velocidade, reduzindo consideravelmente o tempo total de computação.

Atualmente, teoria e experimento estão aproximadamente no mesmo nível de desenvolvimento, e os novos métodos de cálculo permitem uma comparação detalhada entre os dois resultados, apesar de ainda existirem algumas discrepâncias. Com o emprego de laser é possível controlar o estado inicial eletrônico, vibracional e rotacional dos reagentes seletivamente, ou determinar a distribuição final nesses estados quânticos dos produtos, ou realizar as duas tarefas simultaneamente. Com o emprego de feixes moleculares supersônicos é possível controlar a velocidade inicial ou orientação dos reagentes e analisar os produtos de acordo com a distribuição angular e velocidade. Assistimos, nos últimos cinco anos, uma estimulante cooperação entre teóricos e experimentalistas, que investigando as reações químicas, $H + H_2$ e suas variantes isotópicas, $D + H_2$ e $H + D_2$, e $F + H_2$ ³⁷, está revelando detalhes relevantes da dinâmica dessas reações químicas.

O ESTADO DE TRANSIÇÃO E O CONTROLE DE REAÇÕES QUÍMICAS

A observação direta do estado de transição em uma colisão bimolecular por via espectroscópica sempre foi o interesse dos químicos, desde a introdução deste conceito por Eyring em 1935. Contudo, o tempo de vida dessa espécie é muito curto e a sua pequena concentração dificulta a realização do experimento³⁸.

A teoria prevê que a *Probabilidade de reação global*, que corresponde à soma sobre todos os estados quânticos das *probabilidades de reação de estado quântico para estado quântico*, em função da energia de colisão, exibe uma estrutura bem definida, crescendo com a energia de forma descontínua e apresentando picos em valores específicos de energia³⁹. Essa estrutura é indicativa da estrutura quântica do estado de transição onde os picos nas curvas de probabilidade de reação correspondem aos estados vibracionais dos estados de transição da reação. Esse efeito é difícil de ser observado experimentalmente em uma reação bimolecular pois a medida da probabilidade de reação de estado para estado envolveria a determinação simultânea dos estados vibracionais e rotacionais dos produtos e da sua distribuição angular.

Uma alternativa desenvolvida recentemente, é observar o estado de transição, não durante a colisão mas sim pela fotoexcitação de espécies estáveis. Newmark e colaboradores demonstraram que o estado de transição de várias reações de abstração de hidrogênio pode ser revelado observando o espectro fotoelétrico de íons estáveis⁴⁰. A primeira experiência foi feita com a reação $I + HI$,



O espectro fotoelétrico dos íons IHI^+ exibe picos que refletem o movimento de estiramento assimétrico do estado de transição,

que corresponde à coordenada de reação para a formação da molécula HI . Cálculos do espectro vibracional do estado de transição dessa reação corroboram a interpretação de Newmark⁴¹.

Outra questão relevante, levantada desde os estudos pioneiros de Polanyi¹⁸, é a dependência da velocidade da reação no modo como a energia é fornecida. Várias experiências realizadas com reações triatômicas bimoleculares, onde o laser é empregado para excitar vibracionalmente a molécula reagente, indicam que a quebra da ligação ocorre com maior eficiência do que quando a energia é fornecida como energia translacional²¹. No caso de reações unimoleculares de dissociação ou isomerização, ou reações envolvendo moléculas poli-atômicas em geral, a resposta a essa questão não é tão simples. Nessas reações, o objetivo é a utilização do laser para promover seletiva e controladamente a quebra de uma ligação da molécula poliatômica, pela excitação da vibração molecular localizada ao longo dessa ligação. Dessa forma, não seria necessária a formação do intermediário excitado pela colisão de duas moléculas de reagente, conforme proposto nas teorias estatísticas, pois a energia seria canalizada diretamente ao longo da coordenada de reação. O impedimento na realização dessas experiências se deve à expectativa de que qualquer excitação localizada seria dissipada por toda a molécula, rapidamente, em um intervalo de tempo mais curto que o tempo da reação. Esse processo conhecido como *redistribuição intramolecular de energia vibracional, IVR*⁴², é o análogo microscópico da redistribuição intermolecular de energia que leva um sistema macroscópico ao equilíbrio térmico. Entretanto, se um determinado modo de excitação vibracional puder ser sustentado por um tempo grande comparado com o tempo da reação, é possível vencer a IVR e obter o resultado desejado.

Crim e colaboradores⁴³ mostraram que moléculas de HOD , excitadas no modo vibracional correspondente ao terceiro sobretono ($4\nu_{OH}$) da vibração de estiramento da ligação $O-H$, reagem com átomos de H produzindo o produto OD com um rendimento 100 vezes maior que o do produto OH . Também a fotólise da molécula de HOD , excitada inicialmente no mesmo modo vibracional, produz quatro vezes mais OD que OH . Além da molécula de HOD vários complexos de van der Waals possuem modos vibracionais localizados ao longo de uma ligação, que podem ser excitados para promover a quebra seletiva dessa ligação.

Recentemente, os químicos passaram a investigar a possibilidade de empregar o laser não apenas para iniciar uma reação química mas também para influenciar as interações intermoleculares durante o curso da reação, na região do estado de transição. A descoberta dos pulsos de laser de alta intensidade e de duração de femtossegundos (10^{-15}) permitiu a realização de experiências inovadoras e o aparecimento de uma nova sub-área na Dinâmica Química denominada de *Femtoquímica*⁴⁴. A velocidade dos fragmentos em uma reação térmica é de 10^5 cm/s, e em um femtossegundo esses fragmentos percorrem uma distância de 0.01 angstrom. Conseqüentemente, a curta duração desses pulsos permite, essencialmente, fotografar o movimento dos átomos durante a reação, determinando a configuração do estado de transição e o mecanismo de quebra e formação da nova ligação. Zewail e colaboradores usaram esses pulsos ultra curtos para acompanhar a decomposição do estado de transição em produtos, em tempo real, em uma variedade de sistemas. Na figura 5 está representado o esquema da fotofragmentação do ICN , a primeira reação estudada por Zewail.

Motivados por essa nova descoberta, os químicos teóricos vêm sugerindo esquemas para o controle de reações fotoquímicas empregando seqüências de pulsos de laser ultra curtos. Brumer e Shapiro⁴⁵, explorando as propriedades de coerência do laser, propõem um esquema de duas rotas distintas de excitação molecular, com dois pulsos de laser aplicados em tempos distintos, gerando uma superposição coerente de dois

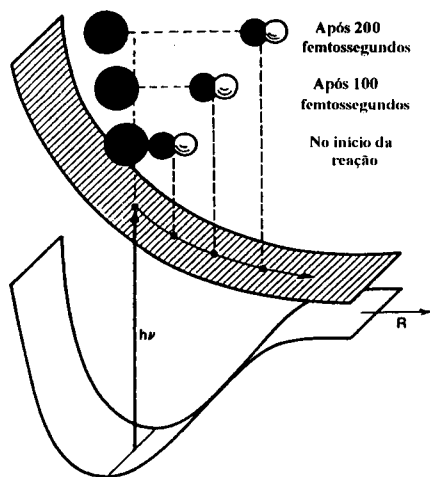


Figura 5. Esquema representativo da fotofragmentação de uma molécula triatômica tal como ICN. No início da reação o fóton $h\nu$ excita a molécula da superfície de potencial fundamental para a superfície excitada repulsiva. Após 200 femtossegundos os fragmentos estão completamente separados. Figura adaptada de Kosker, M., Dantus, M. e Zewail, A.; *Science*, (1988), 241, 1200.

estados quânticos degenerados. A probabilidade de formação de um determinado produto depende dos termos de interferência quântica entre as duas rotas e pode ser controlada manipulando a fase relativa e o tempo entre os dois pulsos. Outra estratégia consiste na otimização de pulsos de laser adaptando-os para dirigir a vibração molecular ao longo da coordenada de reação na direção da formação dos produtos. Entre os esquemas de otimização de pulsos propostos, um dos mais eficientes emprega pulsos com varredura de frequência em função do tempo. Esse tipo de controle foi demonstrado teoricamente na fotodissociação de moléculas diatômicas e triatômicas com grande eficiência^{46,47}. Recentemente, experiências têm sido realizadas onde o controle da reação é obtido empregando uma sequência de pulsos de laser, variando o tempo de atraso entre eles⁴⁴. A solução da equação de Schrödinger dependente do tempo dessas reações pela propagação de pacotes de ondas, permite a simulação do mecanismo de controle da reação, trazendo informação quântica análoga àquela obtida por Polanyi nas décadas de 60 e 70.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao CNPq e à FINEP pelo apoio financeiro e a Genilson Santana pela preparação das figuras.

REFERÊNCIAS

1. The Nobel Foundation, *Nobel Lectures. Chemistry*, vol 1; Elsevier, Amsterdam, (1966).
2. Arrhenius, S.; *Zeit. Phys. Chem.*, (1889), 4, 226.
3. Robinson, P. J.; Holbrook, K. A.; *Unimolecular Reactions*, Wiley-Interscience, 1972.
4. Christiansen, J. A.; Kramers, H. A.; *Zeit. Phys. Chem.*, (1923), 104, 451.
5. Lindemann, F. A.; *Trans. Faraday Soc.*, (1922), 17, 598.
6. Hinshelwood, C. N.; *Proc. Roy. Soc. (A)*, (1927), 113, 230.
7. Rice, O. K.; Ramsperger, H. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1927), 49, 1617.
8. Kassel, L. S.; *J. Phys. Chem.*, (1928), 32, 225.
9. Heitler, W.; London, F.; *Zeit. Phys.*, (1927), 44, 455.
10. London, F.; *Probleme der Modernen Physik. Sommerfeld*

- Festschrift*, (1928), 104; *Z. Electrochem.*, (1929), 35, 552.
11. Levine, R. D.; Bernstein, R. B.; *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford U. Press, 1987.
12. Eyring, H.; Polanyi, M.; *Zeit. Phys. Chem. B*, (1931), 12, 279.
13. Sato, S.; *J. Chem. Phys.*, (1955), 23, 2465.
14. Eyring, H.; *J. Chem. Phys.*, (1935), 3, 107.
15. Rapp, D.; *Statistical Mechanics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1972, 237.
16. Marcus, R.; *J. Chem. Phys.*, (1952), 20, 359.
17. Hirshfelder, J. O.; Wigner, E.; *J. Chem. Phys.*, (1939), 7, 616.
18. Taylor, E. H.; Datz, S.; *J. Chem. Phys.*, (1955), 23, 1711.
19. Herschbach, D. R.; Kwei, G. H.; Norris, J. A.; *J. Chem. Phys.*, (1961), 34, 1842.
20. Lee, Y. T.; Shen, Y. R.; *Physics Today*, (1980), 52.
21. Zare, R. N.; Bernstein, R. B.; *Physics Today*, (1980), 43.
22. Karplus, M., Porter, R. M.; Sharma, R. D.; *J. Chem. Phys.*, (1965), 43, 3259.
23. Cashion, J. K.; Polanyi, J. C.; *J. Chem. Phys.*, (1958), 29, 455.
24. Polanyi, J. C.; *Science*, (1987), 236, 680.
25. Hood, D. M.; Kuppermann, A., *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, Editor, Clary, D. C., D. Reidel, Boston, (1986), pág. 193.
26. Lester Jr., W. A., *Dynamics of Molecular Collisions, Part A*, Editor, Miller, W. H., Plenum, NY, (1976), pág. 1.
27. Kuppermann, A.; Schatz, G. C.; *J. Chem. Phys.*, (1975), 62, 2502.
28. Elkovitz, A. B.; Wyatt, R. E.; *J. Chem. Phys.*, (1975), 62, 2504.
29. Kuppermann, A.; Hipes, P. G.; *J. Chem. Phys.*, (1986), 84, 5962.
30. Pack, R. T.; Parker, G. A.; *J. Chem. Phys.*, (1987), 87, 3888.
31. Scwenke, D. W.; Haug, K.; Truhlar, D. G.; Sun, Y.; Zhang, J. Z. H.; Kouri, D. J.; *J. Phys. Chem.*, (1987), 891, 6080.
32. Zhang, J. Z. H.; Miller, W. H.; *Chem. Phys. Lett.*, (1987), 140, 329.
33. Webster, F.; Light, J. C.; *J. Chem. Phys.*, (1988), 90, 300.
34. Davidov, A. S.; *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, NY, (1976), pág. 167.
35. Wu, Y. S. M.; Kuppermann, A.; no prelo.
36. Kliner, D. A. V.; Adelman, D. E.; Zare, R. N.; *J. Chem. Phys.*, (1991), 95, 1648.
37. Bradforth, S. E., Arnold, D. W.; Newmark, D. M.; *J. Chem. Phys.*, (1993), 99, 6345.
38. Arrowsmith, P.; Bartoszek, P.; Bly, S. H.; Carrington, T., Jr., Charters, P. E.; Polanyi, J. C.; *J. Chem. Phys.*, (1980), 73, 5895.
39. Chatfield, D. C., Friedman, R. S., Truhlar, D. G., Garret, B. C.; Schwenke, D. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1991), 113, 486.
40. Neumark, D. M.; *Acc. Chem. Res.*, (1993), 26, 33.
41. Manz, J.; Meyer, R.; Schor, H. H. R.; *J. Chem. Phys.*, (1984), 80, 1562.
42. Ver por exemplo ref 11, pág. 430.
43. Crim, F. F.; *Science*, (1990), 249, 1387.
44. Zewail, A. H.; *J. Phys. Chem.*, (1993), 97, 12427.
45. Brumer, P.; Shapiro, M.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, (1992), 43, 257.
46. Chelkowski, S.; Bandrauk, A. D.; *J. Chem. Phys.*, (1993), 99, 4279.
47. Schor, H. H. R.; Marques da Silva, F. C.; Xavier Jr., I. M.; *Chem. Phys. Lett.* (1994), 227, 676.