

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**Distribuição Angular das Seções de Choque da  
Reação  $H + Li_2$ : um Estudo Convergado de  
Espalhamento Quântico Independente do Tempo**

Henrique Vieira Rivera Vila

Brasília, 23 de março de 2018

TESE DE DOUTORADO

**Distribuição Angular das Seções de Choque da  
Reação  $H + Li_2$ : um Estudo Convergado de  
Espalhamento Quântico Independente do Tempo**

Henrique Vieira Rivera Vila

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ricardo Gargano

COORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Guilherme Machado de Macedo

Brasília, 23 de março de 2018

**Distribuição Angular das Seções de Choque da Reação  $H + Li_2$ : um Estudo Convergido de Espalhamento Quântico Independente do Tempo**

Por

Henrique Vieira Rivera Vila

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Avaliado por:

Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano  
Universidade Estadual de Goiás

Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior  
Instituto de Física - Universidade de Brasília

Prof. Dr. Pedro Henrique de Oliveira Neto  
Instituto de Física - Universidade de Brasília

“O essencial é invisível aos olhos.”

*Antoine de Saint-Exupéry*

# Agradecimentos

Ao prof. Ricardo Gargano, meu orientador e amigo, pelo incentivo e pela paciência a mim sempre dispensados, e ao prof. Luiz Antônio Ribeiro Júnior, pela consultoria e pela disponibilidade constantes. Ao prof. Luiz Guilherme Machado de Macedo, meu coorientador, pela imensa contribuição à revisão deste trabalho.

Ao meu pai Francisco Carlos Tavares Rivera Vila e à minha mãe Bárbara Maria Vieira Rivera Vila, pelo apoio incondicional.

À minha noiva, Leda Emanuelle Araújo de Ávila, pela compreensão nos momentos dedicados a este projeto.

Ao meu Comandante no Grupamento de Busca e Salvamento, Tenente-Coronel Marcelo Teixeira Dantas, e ao chefe da Seção de Ensino e Instrução, Tenente Daniel Salomão Frazão Cardoso, pela amizade e pelo incentivo à minha especialização, seja ela acadêmica ou no âmbito do Corpo de Bombeiros Militar do Distrito Federal.

Ao prof. Marcelo Pessoa de Miranda, da Escola de Química da Universidade de Leeds (Reino Unido), pela disponibilidade, paciência e trabalho em colaboração durante o mês de novembro de 2017. A ele e sua família, Crina e Tom, pela amizade e pelo tempo que passamos juntos.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo, pela disponibilização dos recursos computacionais através do “proj634”: Cálculos de Alto Desempenho Aplicados a Eletrônica Molecular, sem os quais o presente trabalho não seria possível.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal, através do Edital nº 01/2017, pelo apoio a esta pesquisa.

# Resumo

Um estudo completo de espalhamento quântico independente do tempo é realizado em uma superfície referência de energia potencial para a reação  $\text{H}+\text{Li}_2$  no estado eletrônico fundamental. Seções de choque integrais e diferenciais são calculadas juntamente com os coeficientes térmicos até a convergência ser atingida. Nossos resultados mostram que as excitações vibracional e rotacional do reagente inibem a reatividade, embora para esta uma promoção considerável na reação tenha sido identificada conforme aumentamos o número quântico rotacional do reagente até o valor crítico de  $j = 4$ . Tal promoção então começa a retrair, eventualmente se tornando uma inibição para  $j$  maiores. Em uma maneira direta, o conceito da metodologia independente do tempo implementado neste estudo permitiu esta análise acurada estado-a-estado. Ademais, um comportamento aproximadamente isotrópico do espalhamento é percebido do ponto de vista angular. Notadamente, nosso protocolo computacional é idealmente desenvolvido para obter coeficientes térmicos convergidos, revelando um padrão não-Arrheniano e mostrando que a aproximação *J-shifting* falha em descrever esta reação em particular. Nossos resultados, quando comparados com outros prévios e independentes, reforçam as últimas publicações teóricas para futura validação no campo experimental.

# Abstract

A thorough time-independent quantum scattering study is performed on a benchmark potential energy surface for the H+Li<sub>2</sub> reaction at the fundamental electronic state. Integral and differential cross sections are calculated along with thermal rate coefficients until convergence is reached. Our findings show that vibrational and rotational excitations of the reactant hinder reactivity, though for the latter a considerable reaction promotion was spotted as we increase the reactant rotational quantum number until the critical value of  $j = 4$ . Such a promotion then begins to retract, eventually becoming an actual inhibition for larger  $j$ . In a straightforward manner, the concept of time-independent methods implemented in this study allowed this accurate state-to-state analysis. Furthermore, a nearly isotropic behaviour of the scattering is noted to take place from the angular point of view. Remarkably, our computational protocol is ideally suited to yield converged thermal rate coefficients, revealing a non-Arrhenius pattern and showing that J-shifting approach fails to describe this particular reaction. Our results, when compared to previous and independent ones, reinforce the latest theoretical reference for future validation in the experimental field.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>4</b>
2.1	O Problema Molecular . . . . .	4
2.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer e a Separação do Problema nas Partes Eletrônica e Nuclear . . . . .	6
2.3	Parte Nuclear: O Programa ABC . . . . .	9
2.4	Seções de Choque e Coeficientes Térmicos de Reação . . . . .	12
2.5	Recursos Computacionais . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Convergência dos Parâmetros de Entrada do Programa ABC</b>	<b>18</b>
3.1	SEP da Reação $H + Li_2$ . . . . .	18
3.2	Dados de entrada do Programa ABC . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>25</b>
4.1	Seções de Choque Integrais . . . . .	25
4.2	Seções de Choque Diferenciais . . . . .	29
4.3	Coeficientes Térmicos de Reação . . . . .	32
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>36</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>38</b>
<b>A</b>	<b>Artigos Redigidos e Publicados durante a Elaboração desta Tese</b>	<b>48</b>



## Lista de Abreviaturas e Siglas

BF *Body Fixed*

BO *Bond Order*

CC *Coupled Channel* ou *Closed Coupling*

CENAPAD Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho

CI *Configuration Interaction*

CPU *Central Processing Unit*

CTR Coeficientes Térmicos de Reação

DMBE-SEC *Double Many-Body Expansion - Scaled External Correlation*

Fig. Figura

FLOP *FLoating-point Operations Per Second*

FVCAS *Full Valence Complete Active Space*

MRCI *MultiReference Configuration Interaction*

PTCR Probabilidades Térmicas Cumulativas de Reação

QCT *Quasi-Classical Trajectories*

RAM *Random Access Memory*

Ref. Referência

SCI Seções de Choque Integrais

SEP Superfície de Energia Potencial

SF *Space Fixed*

SP São Paulo

SU *Service Units*

# Lista de Tabelas

3.1	Distâncias de equilíbrio, energias de dissociação, constantes espectroscópicas, ângulos e outras propriedades obtidas para os diátomos $\text{Li}_2/\text{LiH}$ e para a região de interação de três corpos na configuração global de mínimo. . . . .	20
3.2	Parâmetros de entrada do ABC usados para a reação $\text{H} + \text{Li}_2$ . . . . .	21

# Lista de Figuras

3.1	Testes de convergência realizados nas seções de choque integrais da reação $\text{H} + \text{Li}_2(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ para: a) a contribuição parcial de $J = 5$ fixando $j_{\text{max}} = 35$ e $k_{\text{max}} = 4$ ; b) a contribuição parcial de $J = 11$ fixando $e_{\text{max}} = 0.68$ e $k_{\text{max}} = 4$ ; c) a contribuição parcial de $J = 28$ fixando $e_{\text{max}} = 0.68$ e $j_{\text{max}} = 35$ ; e d) a soma sobre todas as contribuições do momento angular total de 0 a $J$ em cada curva ( $e_{\text{max}} = 0.68$ , $j_{\text{max}} = 35$ e $k_{\text{max}} = 4$ ). . . . .	23
4.1	Seções de choque integrais como uma função da energia de colisão para a reação $\text{H} + \text{Li}_2(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ . . . . .	26
4.2	Seções de choque integrais (somadas para todos os estados dos produtos) como uma função da energia de colisão para a excitação puramente vibracional (painel da esquerda) ou rotacional (painel da direita) da reação $\text{H} + \text{Li}_2(v, j) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ . . . . .	27
4.3	Seções de choque integrais estado-a-estado com diferentes energias totais $E$ para o estado inicial ( $v = 0, j = 0$ ). . . . .	28

4.4	Seções de choque diferenciais (somadas sobre todos os estados do produto e multiplicadas por $\sin \theta$ ) como uma função da energia de colisão e do ângulo de espalhamento para a excitação puramente vibracional da reação $\text{H} + \text{Li}_2(v, j = 0) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ : a) $v = 0$ (painel superior da esquerda); b) $v = 1$ (painel superior da direita); c) $v = 2$ (painel inferior da esquerda); e d) $v = 3$ (painel inferior da direita). Cada curva de nível representada difere da adjacente por $1\text{\AA}^2/\text{sr}$ . . . . .	31
4.5	Seções de choque diferenciais (somadas sobre todos os estados do produto e multiplicadas por $\sin \theta$ ) como uma função da energia de colisão e do ângulo de espalhamento para a excitação puramente rotacional da reação $\text{H} + \text{Li}_2(v = 0, j) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ : a) $j = 0$ (painel superior da esquerda); b) $j = 5$ (painel superior da direita); c) $j = 10$ (painel inferior da esquerda); e d) $j = 15$ (painel inferior da direita). Cada curva de nível representada difere da adjacente por $1\text{\AA}^2/\text{sr}$ . . . . .	32
4.6	Probabilidades térmicas cumulativas de reação como uma função da energia total. . . . .	34
4.7	Coeficientes térmicos de taxa da reação $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ revelando uma discrepância entre a previsão <i>J-shifting</i> e os cálculos quânticos independentes do tempo convergidos. . . . .	35

## Capítulo 1

# Introdução

Reações de três corpos do tipo  $A+BC$  possuem um papel central em Físico-Química, uma vez que fornecem informações mecânicas essenciais sobre reações químicas na fase gasosa. Longe de serem triviais, elas demandaram um grande esforço experimental desde que a técnica de feixes moleculares cruzados foi demonstrada pela primeira vez em 1953 por Taylor e Datz [1]. A importância em se estudar essa classe de reações pode ser destacada pelo Prêmio Nobel em Química de 1986, concedido a Herschbach, Lee e Polanyi por suas contribuições concernentes à dinâmica de processos químicos elementares [2].

Os primeiros experimentos de feixes cruzados foram realizados para reações químicas envolvendo átomos de hidrogênio (ou deutério) e diátomos homonucleares alcalinos ( $K_2$ ,  $Rb_2$  ou  $Cs_2$ ), revelando variações consideráveis de entalpia. Essas observações permitiram Lee, Gordon e Herschbach [3] inferirem uma analogia entre tais processos e a dinâmica do deuteron, um importante projétil em física nuclear. Por outro lado, reações envolvendo hidrogênio e metais alcalinos mais leves como o lítio têm atraído grande interesse de experimentalistas [4, 5, 6], o que justifica a modelagem de processos de espalhamento para o diátomo alcalino mais leve, a molécula  $Li_2$  [7, 8, 9].

Além do hidrogênio, o lítio é um elemento chave em cosmologia, na evolução das galáxias e em modelos estelares [10]. A reação entre hidrogênio e lítio forneceu provavelmente a primeira estrutura condensada no universo primitivo [11, 12], o

---

hidreto de lítio, que é também relevante para a blindagem de nêutron [13] e para o armazenamento de hidrogênio [14]. Ademais, a quimissorção de hidrogênio em aglomerados de lítio [11, 15, 16, 17] e a formação e depleção de LiH [18, 19, 20, 21, 22, 23] têm sido extensivamente investigados no campo teórico; é também nesse contexto que a importância de se estudar a reação  $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  está inserida.

Um estudo de espalhamento quântico independente do tempo [24] foi publicado em 2012 para o momento angular total nulo, com a Superfície de Energia Potencial (SEP) construída por Maniero et al. [25] para o estado eletrônico fundamental do  $\text{Li}_2\text{H}$ . Nesse trabalho [24], a distribuição energética dos produtos e as probabilidades de reação para a excitação puramente vibracional/rotacional da molécula do reagente também foram investigadas, bem como os Coeficientes Térmicos de Reação (CTR) por meio da aproximação do *J-shifting*. O comportamento dos CTR a temperaturas mais altas e as formas decrescentes das curvas probabilísticas aparentaram estar em sintonia com a SEP sem barreira e altamente exotérmica com a qual se estava lidando, o que também se mostrou de acordo com a ausência de um estado de transição. Esse estudo concluiu que a formação de moléculas de LiH ro-vibracionalmente excitadas por uma quantidade de energia comparável a  $-\Delta H$  (menos a variação de entalpia) na reação bimolecular de troca  $\text{H} + \text{Li}_2$  é de alguma forma favorecida, uma característica observada em reações similares envolvendo outros diátomos alcalinos tais como  $\text{K}_2$ ,  $\text{Rb}_2$  e  $\text{Cs}_2$  [3]. Além disso, foram investigados os efeitos isotópicos para a reação  $\text{H} + \text{Li}_2$  quando o hidrogênio é substituído por muônio, deutério ou trítio, e descobriu-se que resultados quasi-clássicos [26] e quânticos [27] concordavam com o fato que quanto maior a massa do isótopo, maior a seção de choque.

Em 2014, Song et al. [28] publicaram uma SEP com 3726 pontos calculados usando o método de interação de configuração multi-referência – *MultiReference Configuration Interaction* (MRCI), e subsequentemente investigaram as Seções de Choque Integrais (SCI) [29] bem como as seções de choque devido ao acoplamento de Coriolis [30]. Gao et al. descobriram nesses estudos que a rotação da molécula

---

$\text{Li}_2$  inibe a reação [29] e que o referido acoplamento apresenta grande importância no processo  $\text{H}+\text{Li}_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) [30]. Recentemente, Yuan et al. [31] construíram uma SEP com aproximadamente 30000 pontos empregando um método MRCI-F12 e observaram desvios no limite de baixas energias de colisão quando comparados aos resultados de Vila et al. [24], provavelmente por conta da aproximação *J-shifting* empregada por este bem como das diferentes SEP adotadas. Ainda no formalismo dependente do tempo e com a mesma SEP proposta na Ref. [28], Zhu, Dong e Li [32] propagaram pacotes de onda com um operador de separação de segunda ordem para obter as grandezas resolvidas estado-a-estado, tendo observado que os sinais para o espalhamento na direção à frente e para trás apresentavam picos nos dois ângulos extremos.

O propósito deste trabalho consiste em dar prosseguimento às investigações de espalhamento quântico independente do tempo para a reação  $\text{H}+\text{Li}_2$ , considerando agora tantos  $J > 0$  quantos necessários para se atingir uma convergência suficiente nas seções de choque. Os CTR também são calculados, e nossos resultados são comparados a resultados prévios tanto qualitativa como quantitativamente. Para este fim, o presente estudo está disposto da seguinte maneira: no capítulo 2, está brevemente exposta a metodologia empregada, enquanto que no capítulo 3, comentários acerca dos critérios de convergência adotados são feitos. Os resultados são trazidos no capítulo 4, seguidos por conclusões e perspectivas no capítulo 5.



## Capítulo 2

# Metodologia

### 2.1 O Problema Molecular

Um sistema físico no domínio quântico pode ter sua dinâmica de evolução temporal descrita a partir da solução da Equação de Schrödinger, abordagem essa que corresponde a uma das formulações possíveis para a Mecânica Quântica [33]. Nesse contexto, um sistema composto por átomos e moléculas caracterizados em  $t_0$  pelo estado  $|\alpha, t_0\rangle$  evolui no tempo de acordo com:

$$H |\alpha, t_0; t\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle. \quad (2.1)$$

Na expressão acima, o hamiltoniano  $H$  é o operador quântico responsável por gerar a evolução temporal, e, sendo ele independente do tempo (se ele se mantiver inalterado para qualquer valor que for designado ao parâmetro  $t$ ), teremos que

$$|\alpha, t_0; t\rangle = e^{-iE(t-t_0)/\hbar} |\alpha, t_0\rangle \quad (2.2)$$

e o problema da Eq. (2.1) claramente se resumirá à obtenção de autovetores e au-

tovalores:

$$H |\alpha, t_0\rangle = E |\alpha, t_0\rangle. \quad (2.3)$$

É válido frisar que os autovalores  $E$  corresponderão às energias totais do sistema, que se conservarão dada a simetria assumida com relação ao tempo, em conformidade com o Teorema de Noether [34].

Não considerando em  $H$  correções relativísticas ou acoplamento de spin-órbita, podemos demonstrar que a Eq. (2.3) implicará que, em unidades atômicas ( $\hbar = c = m_e = e = 1$ ), na representação das  $N$  coordenadas eletrônicas  $\vec{r}$  e das  $M$  nucleares  $\vec{R}$  [35],

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\|\vec{R}_A - \vec{r}_i\|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right] \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}), \quad (2.4)$$

onde os índices  $i$  e  $j$  dizem respeito a elétrons, enquanto que  $A$  e  $B$  a núcleos;  $m$  denota a massa e  $Z$  o número atômico.

Como os núcleos envolvidos possuem muito mais inércia que os elétrons, uma abordagem interessante, conhecida como expansão adiabática, consiste em considerar a função de onda total “separável” em uma parte nuclear, que depende exclusivamente do conjunto de coordenadas  $\{\vec{R}\}$ , e em uma eletrônica, que depende explicitamente do conjunto de coordenadas  $\{\vec{r}\}$  e apenas parametricamente de  $\{\vec{R}\}$ :

$$\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \chi(\{\vec{R}\}) \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}). \quad (2.5)$$

## 2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer e a Separação do Problema nas Partes Eletrônica e Nuclear

Com ampla aplicabilidade na Física Atômica e Molecular, a aproximação de Born-Oppenheimer [36] considera pouco sensível a variação espacial da função de onda eletrônica  $\phi$  com respeito às coordenadas nucleares  $\{\vec{R}\}$ , onde se assume que a dependência seja apenas paramétrica ( $\phi = \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ ):

$$\begin{aligned} \nabla_A^2 \left[ \chi(\{\vec{R}\}) \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \right] &= \\ \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \nabla_A^2 \chi(\{\vec{R}\}) &+ 2 \nabla_A \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \nabla_A \chi(\{\vec{R}\}) + \chi(\{\vec{R}\}) \nabla_A^2 \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \\ &\approx \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \nabla_A^2 \chi(\{\vec{R}\}). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Ao substituírmos a Eq. (2.5) na Eq. (2.4), se empregarmos a referida aproximação (Eq. (2.6)) e considerarmos que o operador laplaciano com respeito às coordenadas eletrônicas  $\nabla_i^2$  só opera em  $\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ , não atuando em  $\chi(\{\vec{R}\})$ , obtemos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\|\vec{R}_A - \vec{r}_i\|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|} \\ + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} = E + \frac{1}{2\chi(\{\vec{R}\})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \chi(\{\vec{R}\}) \equiv V(\{\vec{R}\}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Ressalta-se que, por construção, a “constante de separação” definida como  $V(\{\vec{R}\})$  só pode conter dependência com relação às coordenadas nucleares.

Portanto, a partir do emprego da aproximação de Born-Oppenheimer na equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema molecular, é pos-

sível tratar o problema separadamente em sua parte eletrônica:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\|\vec{R}_A - \vec{r}_i\|} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right] \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = V(\{\vec{R}\}) \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \quad (2.8)$$

e em sua parte nuclear:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 + V(\{\vec{R}\}) \right] \chi(\{\vec{R}\}) = E \chi(\{\vec{R}\}). \quad (2.9)$$

Na abordagem de interesse deste trabalho, busca-se resolver a Eq. (2.9) para uma “constante de separação”  $V(\{\vec{R}\})$  inserida na forma de uma função de energia potencial nuclear, uma vez que tenha sido previamente determinada pela resolução da Eq. (2.8) para diversas configurações nucleares pré-fixadas.

Na prática, a resolução da parte eletrônica fixados suficientes conjuntos de valores para  $\{\vec{R}\}$  permite que sejam conhecidas as distribuições eletrônicas de carga, e, ao ser proposta uma interpolação na forma de ajuste da SEP, é obtida uma forma funcional que viabiliza avaliarmos o comportamento de  $V$  para configurações nucleares em princípio não consideradas na solução da equação de Schrödinger eletrônica.

Assim, em posse de uma forma analítica para a função de energia potencial nuclear, tornamo-nos capazes de resolver a equação nuclear, de onde se obtêm por exemplo espectros ro-vibracionais, probabilidades de reação (propriedades dinâmicas) e coeficientes térmicos de reação (propriedades cinéticas).

Para os fins a que se propõe este estudo, empregamos a SEP do sistema  $\text{Li}_2\text{H}$  publicada por Maniero e colaboradores na Ref. [25], onde foram computadas via interação de configurações – *Configuration Interaction* (CI) 394 energias eletrônicas não-equivalentes através de um conjunto de base nível 6-311G (2df, 2pd) para o estado fundamental. Esses 394 pontos *ab-initio* foram especificamente escolhidos nas

áreas de interação mais importantes, de modo a permitir a caracterização correta e conveniente da reação, evitando assim uma descrição insuficiente ou excessiva a ponto de comprometer o comportamento esperado em outras regiões da superfície.

A notação do conjunto de base utilizado subentende que se aplicam 6 gaussianas primitivas para descrever cada orbital atômico mais interno e 3 funções de base para cada orbital mais externo (de valência), a primeira destas formada por uma combinação linear de 3 gaussianas primitivas, a segunda e a terceira por 1 cada; adiciona-se a polarização para reprodução das ligações químicas por meio de 2 funções “d” e 1 “f” nos átomos mais pesados (lítio), além de 2 “p” e 1 “d” no mais leve (hidrogênio). Um pseudo-potencial conservativo com respeito à norma foi usado para representar a parte mais interna do lítio [37].

Para a representação analítica da SEP em função das 3 distâncias internucleares, ajustou-se às energias eletrônicas um polinômio *Bond Order* (BO):

$$V(R_{\text{LiH}}, R_{\text{LiH}}, R_{\text{Li}_2}) = \sum_{i=0}^6 \sum_{j=0}^6 \sum_{k=0}^6 C_{ijk} \eta_{\text{LiH}}^i \eta_{\text{LiH}}^j \eta_{\text{Li}_2}^k \quad (2.10)$$

$$\eta_{\text{LiH}} = e^{-\beta_{\text{LiH}}(R_{\text{LiH}} - Re_{\text{LiH}})}; \quad \eta_{\text{Li}_2} = e^{-\beta_{\text{Li}_2}(R_{\text{Li}_2} - Re_{\text{Li}_2})}$$

de oitavo grau para os termos de três corpos e de quarto para os de dois, com o vínculo  $1 \leq i + j + k \leq 8$  igualmente estabelecido. As 2 distâncias de equilíbrio ( $Re_{\text{LiH}}$  e  $Re_{\text{Li}_2}$ ), as 2 constantes de alcance do potencial ( $\beta_{\text{LiH}}$  e  $\beta_{\text{Li}_2}$ ) e os 12 coeficientes lineares assintóticos foram previamente fixados, enquanto que os 134  $C_{ijk}$  remanescentes (parâmetros de três corpos) foram determinados pelo algoritmo de Powell [38].

Maiores detalhes sobre a superfície utilizada, assim como breves comparações com outras disponíveis na literatura, são trazidos mais adiante, mas pode-se antecipar que as propriedades reproduzidas por ela, como a ausência de barreira, a alta exotermicidade, a grande profundidade do poço de mínimo potencial, as ge-

ometrias e frequências ro-vibracionais estão muito bem descritas e de acordo com dados experimentais.

### 2.3 Parte Nuclear: O Programa ABC

A conveniente escolha de como expressar as coordenadas nucleares em uma reação química está longe de ser trivial, uma vez que a completa descrição do problema em geral requer um mapeamento de todo o espaço, o que leva a uma complexidade considerável, pois as coordenadas que mais bem descrevem os reagentes geralmente diferem daquelas que o fazem para os produtos. Revela-se vantajosa, portanto, a propriedade de transformação gradual das coordenadas à medida que a geometria do sistema se altera, o que é característica das hipersféricas.

No programa ABC [39], é realizada uma expansão simultânea da função de onda nuclear em termos das coordenadas hipersféricas na parametrização de Delves [40] para os três arranjos:  $A + BC$ ,  $B + AC$  e  $C + AB$ . Uma das possibilidades mais interessantes trazidas por tal descrição é podermos determinar quantidades nas quais tanto o estado do reagente quanto o do produto devem ser simultaneamente especificados. Uma desvantagem óbvia que surge com essa descrição, no entanto, é o inevitável acréscimo no tempo de execução do programa, o que, em se tratando de cálculos detalhados estado-a-estado, é agravado para reações que procedem sobre poços de potencial profundos. Na prática, observa-se a necessidade de um número razoavelmente grande de estados ro-vibracionais em termos dos quais a função de onda é expandida.

Redigido na representação das coordenadas hipersféricas na parametrização de Delves, em que  $\rho$  denota o hiperraio,  $\mu = \left[ \frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right]^{1/2}$  a massa reduzida do triátomo,  $\eta$  e  $\gamma$  os dois ângulos de Delves,  $\phi$ ,  $\theta$  e  $\psi$  os três ângulos de Euler, e  $\Delta$  o operador grande momento angular de Smith, o hamiltoniano nuclear assume a

forma [40]:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{\Delta^2}{2\mu\rho^2} + V \right] \chi = E\chi. \quad (2.11)$$

O programa ABC resolve essa equação para um sistema triatômico não-ligado dentro de uma superfície de energia potencial  $V$  expandindo  $\chi$  em termos de funções de base hipersféricas  $B$  com coeficientes  $g$  a serem determinados:

$$\chi^{JM} = \sum_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau} g_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}(\rho) B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM}(\rho, \phi_\tau, \theta_\tau, \psi_\tau, \gamma_\tau, \eta_\tau). \quad (2.12)$$

O índice  $J$  se refere ao momento angular total,  $M$  e  $K$  à sua projeção nos sistemas de coordenadas fixo no espaço e fixo no centro de massa – *Space/Body Fixed frame* (SF/BF),  $v$  e  $j$  aos números quânticos assintóticos vibracional e rotacional, e  $\tau$  ao arranjo.

As funções de base  $B$  que expandem  $\chi$  são construídas a partir dos elementos de matriz do operador de rotação de Wigner  $D$ , dos harmônicos esféricos  $Y$  e das funções “vibracionais”  $\varphi$ :

$$B_{\tau v_\tau j_\tau K_\tau}^{JM} = \frac{D_{MK_\tau}^J(\phi_\tau, \theta_\tau, 0) Y_{j_\tau K_\tau}(\gamma_\tau, \psi_\tau) \varphi_{v_\tau}(\eta_\tau)}{\rho^{5/2} \sin \eta_\tau \cos \eta_\tau}. \quad (2.13)$$

No que se refere à convergência do conjunto de base, o ABC necessita que seu usuário forneça parâmetros de entrada adequados (denotados **assim** neste trabalho), e os que mais contribuem para o número de funções  $B$  diferentes são **emax**, **jmax** e **kmax**, que rotulam nessa ordem a energia interna abaixo da qual todos os canais abertos são considerados, os números quânticos rotacional e de helicidade máximos.

A primeira grande tarefa do programa consiste portanto na determinação do conjunto de base. Neste passo, o ABC segmenta o intervalo de hiperraios em **mtr** grades igualmente espaçadas até  $\rho = \mathbf{rmax}$ , aproximando as funções como setor-adiabáticas, ou seja, considerando muito lenta sua variação nos setores. Usando os potenciais diatômicos de cada arranjo na superfície da hipersfera como potenciais

de referência, a parte  $\eta$ -dependente do hamiltoniano é então resolvida dentro de cada segmento por meio do método das diferenças finitas [41] para gerar as funções “vibracionais” adiabáticas  $\varphi$ .

Admitindo que a notação  $\bar{H}$  faça referência a todos os termos do hamiltoniano nuclear sem derivadas com respeito a  $\rho$ , e substituindo  $\chi$  pela Eq. (2.12) associada à Eq. (2.13), pode-se demonstrar que as equações *Coupled Channel/Close Coupling* (CC) assumem a forma:

$$\frac{d^2 \mathbf{g}}{d\rho^2} = \mathbf{O}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{g}, \quad (2.14)$$

onde a matriz  $\mathbf{g}$  é aquela formada pelos coeficientes de expansão,  $\mathbf{O}$  é a matriz overlap:

$$O_{\tau'v'j'_\tau K'_\tau}^{\tau v j_\tau K_\tau} = \langle B_{\tau'v'j'_\tau K'_\tau}^{JM} | B_{\tau v j_\tau K_\tau}^{JM} \rangle \quad (2.15)$$

e  $\mathbf{U}$  é a matriz de acoplamento potencial e cinético:

$$U_{\tau'v'j'_\tau K'_\tau}^{\tau v j_\tau K_\tau} = \langle B_{\tau'v'j'_\tau K'_\tau}^{JM} | 2\mu(\bar{H} - E) - \frac{1}{4\rho^2} | B_{\tau v j_\tau K_\tau}^{JM} \rangle. \quad (2.16)$$

A determinação das matrizes  $\mathbf{O}$  e  $\mathbf{U}$  é realizada através da uma quadratura de Gauss-Legendre para o ângulo  $\eta_\tau$ , uma regra trapezoidal para  $\gamma_\tau$  e uma integração analítica para os ângulos de Euler. As integrais mais complicadas envolvem elementos de matriz para os quais  $\tau \neq \tau'$ , uma vez que estes requerem a avaliação da base para um canal nos pontos da grade de outro canal (frequentemente essa é a parte que consome mais tempo de cálculo) [42].

Assim, as equações CC são resolvidas no programa ABC por meio do algoritmo log-derivativo com potencial de referência diagonal descrito na Ref. [43]. Após as integrações realizadas em cada setor, a função de onda nuclear é “costurada” entre setores vizinhos do limite inferior de hiperraios até  $r_{\max}$ , onde a projeção nas coordenadas de Jacobi permite a aplicação das condições de contorno do espalhamento



reativo a  $\chi$  na forma proposta pela Ref. [40].

Com isso, os elementos da matriz  $\mathbf{S}$  de espalhamento adaptados à paridade são fornecidos nos arquivos de saída para uma tripla  $(J, P, p)$  previamente especificada, onde  $P$  e  $p$  são respectivamente os autovalores de paridade triatômica e diatômica. Uma vez que a paridade é preservada tanto nos elementos de matriz entre canais quanto nas soluções assintóticas, os cálculos são desacoplados de modo que, para cada tripla diferente, requer-se uma execução independente do programa. Ao reunirmos suficientes arquivos de saída para garantir a convergência, esses elementos de matriz podem ser empregados no cálculo de propriedades observáveis da reação.

## 2.4 Seções de Choque e Coeficientes Térmicos de Reação

De uma maneira bastante sucinta, a seção de choque de uma reação química do tipo  $A + BC \rightarrow AB + C$  expressa em unidades de área uma medida de sua probabilidade de ocorrência. Experimentalmente, se essa reação se der a partir do cruzamento de feixes atômicos e moleculares, teremos ainda a possibilidade de conhecer a distribuição espacial do espalhamento se avaliarmos a seção de choque diferencial, que carrega consigo uma dependência angular com  $\theta$ , definido como o ângulo entre o feixe atômico incidente e o feixe atômico do produto espalhado. A integração da seção de choque diferencial no ângulo sólido  $d\Omega$  resulta na seção de choque integral.

Para a obtenção dessas grandezas, no entanto, recorre-se antes à conversão dos elementos de matriz adaptados à paridade (padrão de saída do ABC) em elementos de matriz na representação da helicidade, utilizando-se as fórmulas seguintes [39]:

$$S_{n'k',nk}^J = S_{n'-k',n-k}^J = \frac{\sqrt{(1 + \delta_{k'0})(1 + \delta_{k0})}}{2} \left[ S_{n'k',nk}^{J,P=+1} + S_{n'k',nk}^{J,P=-1} \right] \quad (2.17)$$

e

$$S_{n'-k',nk}^J = S_{n'k',n-k}^J = (-1)^J \frac{\sqrt{(1+\delta_{k'0})(1+\delta_{k0})}}{2} \left[ S_{n'k',nk}^{J,P=+1} - S_{n'k',nk}^{J,P=-1} \right], \quad (2.18)$$

onde  $n$  e  $n'$  são índices compostos para  $\tau v j$  e  $\tau' v' j'$ , e os números quânticos  $0 \leq k \leq \min(J, j, \mathbf{kmax})$  e  $0 \leq k' \leq \min(J, j', \mathbf{kmax})$ .

Dessa forma, somos capazes de expressar a seção de choque diferencial como [44]:

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega}(\theta, E) = \frac{\hbar^2}{8\mu_{A+BC}E_{col}(2j+1)} \sum_{v'} \sum_{j'} \sum_{k'=-\min(j', \mathbf{kmax})}^{\min(j', \mathbf{kmax})} \sum_{k=-\min(j, \mathbf{kmax})}^{\min(j, \mathbf{kmax})} |f_{nk,n'k'}(\theta, E)|^2$$

$$f_{nk,n'k'}(\theta, E) = \sum_{J=\max(|k|, |k'|)}^{J_{max}} (2J+1) d_{k'k}^J(\theta) S_{n'k',nk}^J(E) \quad (2.19)$$

e a integral como [45]:

$$\sigma_n(E) = \frac{\pi \hbar^2}{2\mu_{A+BC}E_{col}(2j+1)} \sum_{v'} \sum_{j'} \sum_{k'=-\min(j', \mathbf{kmax})}^{\min(j', \mathbf{kmax})} \sum_{k=-\min(j, \mathbf{kmax})}^{\min(j, \mathbf{kmax})} \sum_{J=0}^{J_{max}} |S_{n'k',nk}^J(E)|^2, \quad (2.20)$$

onde  $E_{col}$  denota a energia de colisão,  $\mu_{A+BC}$  é a massa reduzida do reagente, e  $d_{k'k}^J(\theta)$  são os elementos da matriz reduzida de Wigner.

Outra grandeza que merece destaque e pode ser calculada a partir dos elementos da matriz  $\mathbf{S}$  é o coeficiente de taxa térmica de reação, ou simplesmente Coeficientes Térmicos de Reação (CTR). De grande relevância para a dinâmica de fluidos, estudos de combustão e química atmosférica, dentre outros campos, essa medida cinética permite a avaliação da taxa em que se dá a reação em função da temperatura  $T$ .

O cálculo dos CTR se torna possível uma vez que sejamos capazes de truncar a seguinte série para as probabilidades cumulativas de reação [46]:

$$N(E) = \sum_{J=0}^{J_{max}} (2J+1)N^J(E), \quad (2.21)$$

que podem ser expressas a partir dos dados de saída com diferentes triplas  $(J, P, p)$  especificadas e dos pesos de spin-nucleares  $w_p$  se levarmos em conta que

$$\begin{aligned} N^J(E) = & w_{p=+1} [N^{J,P=+1,p=+1}(E) + N^{J,P=-1,p=+1}(E)] \\ & + w_{p=-1} [N^{J,P=+1,p=-1}(E) + N^{J,P=-1,p=-1}(E)] \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$N^{J,P,p}(E) = \sum_{nk} \sum_{n'k'} |S_{n'k',nk}^{J,P,p}(E)|^2.$$

No caso da reação  $H + Li_2$ , ao fator de spin nuclear  $w_j$  podem ser atribuídos dois valores distintos,  $w_{p=+1} = 6$  para estados iniciais caracterizados por  $j$  par e  $w_{p=-1} = 10$  para  $j$  ímpar [47]. Isso pode ser entendido pelo fato de o núcleo do  ${}^7Li$  apresentar 3 prótons e 4 nêutrons (cada uma dessas partículas com spin  $1/2$ ), de modo que o estado fundamental de spin nuclear possui  $s_{nuclear} = 3/2$ . Nota-se que, devido à distribuição de Boltzmann, outros estados que não o fundamental (excitados) não seriam de nosso interesse a temperaturas “normais” por apresentarem energias muito mais elevadas. Das 4 projeções possíveis para  $s_{nuclear} = 3/2$  ( $m_{nuclear} = \pm 3/2$  ou  $\pm 1/2$ ), no entanto, todas têm a mesma energia, devendo ser consideradas. Como cada núcleo de lítio pode estar em um desses estados, teremos um total de  $4 \times 4 = 16$  estados, dos quais 6 são anti-simétricos, mudando de sinal sob permutação dos núcleos idênticos, e 10 são simétricos, permanecendo inalterados sob as mesmas condições. Por terem spin semi-inteiro, os núcleos idênticos são férmions, de maneira que a função de onda total (rotacional-eletrônica-nuclear de spin) necessariamente deverá trocar de sinal com a permutação dos dois núcleos de lítio.

Como o estado eletrônico Sigma ( $g, +$ ) do diátomo do lítio é sempre par, e portanto simétrico com relação à permutação de núcleos, estados com paridade rotacional definida como par deverão ser associados a funções de spin nucleares anti-simétricas, e vice-versa.

Então, redigindo a função de partição translacional e ro-vibracional do reagente à temperatura  $T$  por unidade de volume como:

$$Q_R = Q_{trans} \cdot Q_{rovib},$$

onde

$$Q_{trans} = \left[ \frac{2\pi\mu_{A+BC}k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \quad (2.23)$$

é a fórmula com o comprimento de onda de Debye para o movimento relativo do átomo A do reagente com relação ao diátomo BC (no nosso caso, átomo de hidrogênio e molécula de lítio, respectivamente), e

$$Q_{rovib} = \sum_{vj} w_p(2j + 1)e^{-E(v,j)/k_B T}$$

é a expressão que leva em conta a discretização dos níveis de energia para a parte ro-vibracional dos reagentes, usando um fator de degenerescência de  $w_p = 6$  ou  $10$  (referente ao caso de  $j$  ser par ou ímpar, respectivamente) multiplicado por  $2j + 1$  (referente às possíveis helicidades, ou à quantidade de projeções do momento angular  $j$  ao longo do eixo do diátomo do reagente), os CTR podem ser calculados por meio da seguinte expressão:

$$k(T) = \frac{1}{hQ_R} \int_0^\infty e^{-E/k_B T} N(E) dE. \quad (2.24)$$

## 2.5 Recursos Computacionais

Um dos maiores desafios enfrentados por este projeto, esboçado anteriormente para os cálculos restritos ao momento angular total  $J = 0$ , acentuou-se a cada  $J$  acrescido até o ponto em que o truncamento do parâmetro **kmax** (definido mais adiante) estagnou o crescimento das funções de base dos estados ro-vibracionais do reagente e do produto, em termos das quais a função de onda nuclear era expandida: a partir de  $J = \mathbf{kmax}$ , cada momento angular total, que requer quatro execuções independentes do programa ABC (as paridades triatômica e a diatômica podem assumir dois valores distintos cada, de acordo com a Tabela 3.2), utilizaria um total de 3691, 3664, 2906 ou 2878 canais para esse propósito.

A logística computacional requerida para a exequibilidade destes cálculos não é simples: devido ao grande empenho no procedimento de derivadas logarítmicas, que pode responder por em média 77% do tempo total de execução [48], escrever todo o progresso parcial em arquivos que pudessem retomar as contas em caso de interrupção acidental (como queda de energia, por exemplo) demandaria não somente um considerável tempo adicional, como também um armazenamento de memória impraticável, em se tratando de um cluster de uso compartilhado (com cotas definidas para cada usuário).

Destarte, a única opção disponível que nos permitiria avançar até que a convergência desejada fosse alcançada se materializou nos computadores do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP), através do “proj634”: Cálculos de Alto Desempenho Aplicados a Eletrônica Molecular, com uma cota anual autorizada de 50000 unidades de serviço – *Service Units* (SU), quando o padrão é de 8000 (cada unidade corresponde a 4 horas de uso da unidade central de processamento – *Central Processing Unit* (CPU) nas máquinas IBM-P750).

A título de informação, o equipamento IBM do CENAPAD-SP é composto por 40 nós computacionais de processamento multi-simétrico modelo IBM P750, que

---

utilizam processadores Power7 de 3.55GHz. Denotando uma operação de ponto-flutuante por segundo – *Floating-Point Operation Per Second* por 1 FLOPS, cada nó computacional contém 32 núcleos de processamento, 128GB de memória RAM e 908.8 GFLOPS de desempenho teórico, totalizando 1280 cores, 5TB de memória de acesso randômico – *Random Access Memory* (RAM) e capacidade teórica de processamento de aproximadamente 37 TFLOPS.

Cada execução do programa ABC, otimizada com a opção de autoparelização do OpenMP implementada por padrão nas bibliotecas BLAS/LAPACK instaladas no ambiente e com o uso simultâneo de duas CPU, levou em média entre 5 e 14 dias para ser concluída, o que, em termos práticos, pode representar algo entre 60 e 168 SU. Um usuário, nessas condições, pode ter rodando seguramente ao mesmo tempo até 12 execuções divididas em 6 scripts sem que sejam ultrapassados os limites a ele disponibilizados.

É importante frisar que a convergência obtida com o conjunto de funções de base foi extensivamente estudada para  $J = 0$  através da criteriosa análise das curvas adiabáticas, razão pela qual apenas foi dada continuidade aos cálculos com a maioria dos parâmetros da Tabela 3.2 inalterados; a inserção do truncamento da helicidade, no entanto, além de ser necessário do ponto de vista operacional, foi motivado por análises realizadas a outros sistemas na literatura em que uma descrição suficientemente completa do problema era alcançada com  $k_{\max} \approx 4$ , argumento que ganhou um peso ainda maior pela previsão das Ref. [30, 32].

## Capítulo 3

# Convergência dos Parâmetros de Entrada do Programa ABC

A confiabilidade dos resultados trazidos pelo estudo aqui realizado está fortemente relacionada à qualidade dos dados de entrada empregados. Com isso, queremos dizer que nenhuma escolha de parâmetro de entrada se baseou em aleatoriedade ou mera conveniência.

### 3.1 SEP da Reação $\text{H} + \text{Li}_2$

Começamos esta seção enfatizando que, para a superfície de energia potencial do sistema em estudo, a saber, a SEP da reação  $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  que entra no problema formulado no capítulo anterior como a grandeza  $V$  na Eq. (2.11), os autores da Ref. [25] consideraram apenas pontos relevantes ao ajuste, não recorrendo, por exemplo, à prática de posicionar inúmeros pontos nas regiões assintóticas apenas para diminuir o valor do desvio quadrático médio  $\delta$  sem um ganho real e correspondente em qualidade: geometrias, energias, frequências ro-vibracionais, variação de entalpia e outras propriedades são muito bem reproduzidas por esta SEP, o que é reforçado por dados teóricos e experimentais independentes na literatura

[49, 50, 51, 52, 53, 54].

A Tabela 3.1 exemplifica o que queremos dizer, apesar de pequenas divergências que aparecem devido às diferentes metodologias envolvidas. Particularmente, Song e colaboradores [28] calcularam 3726 energias *ab-initio* no nível MRCI usando a função de referência *Full Valence Complete Active Space* (FVCAS) e o conjunto de base V5Z de Dunning. Uma correção foi implementada pelo método *Double Many-Body Expansion - Scaled External Correlation* (DMBE-SEC). De outra forma, Yuan et al. [31] empregaram o método MRCI-F12 com o conjunto de base aug-cc-pVTZ para calcular 30000 energias eletrônicas, realizando em seguida um ajuste de superfície baseado em redes neurais.

Muito embora os autores da Ref. [25] tenham feito uso de consideravelmente menos pontos *ab-initio* que os outros pesquisadores referenciados, não se pode inferir que a SEP empregada aqui é inferior: quando comparada à da Ref. [28], ela mostra resultados diatômicos ligeiramente melhores com respeito aos dados experimentais disponíveis, e uma concordância um pouco menos refinada no que concerne a configuração triatômica de mínimo; no caso da SEP da Ref. [31], por outro lado, tanto as comparações diatômicas quanto as triatômicas favorecem a Ref. [25]. Deve-se ressaltar, no entanto, que todas as três SEP representam acuradamente a reação em questão, e os resultados delas derivados devem ser comparados sempre que possível. Duas das características mais marcantes do processo de espalhamento, independentemente obtidas pelos três estudos, são o comportamento essencialmente sem barreira e sua alta exotermicidade (por volta de 34 kcal/mol).

De qualquer maneira, quando se trata da situação prática em que a SEP do  $\text{Li}_2\text{H}$  deve ser inserida na forma de uma subrotina nos cálculos independentes do tempo do programa ABC, dois aspectos devem ser avaliados. Primeiramente, o uso de formas analíticas mais elaboradas como aquelas contidas nas Refs. [28, 31] poderiam ter levado a uma maior complexidade às custas de recursos computacionais, que já foram exaustivamente explorados com o uso do polinômio BO da Ref. [25]. Em segundo lugar, os parâmetros de expansão ajustados das superfícies [28, 31] não



	Ref. [25]	Ref. [28]	Ref. [31]	Experimental
número de pontos ab-initio	394	3726	30000	
desvio quadrático médio (kcal/mol)	1	0.636	0.299	
		Li <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> )		
$R_e$ (bohr)	5.0512	5.0877	5.0531	5.0512[49]
$D_e$ (kcal/mol)	24.438	24.445	24.398	24.444[51]
$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	351.48	353.528	351.49	351.4[49]
$\omega_e x_e$ (cm <sup>-1</sup> )	2.652	2.655		2.595[49]
		LiH (X <sup>1</sup> Σ)		
$R_e$ (bohr)	3.151	3.0336	3.0160	3.0160[49]
$D_e$ (kcal/mol)	58.099	58.113	58.0203	58.112[50]
$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	1405.7	1387.886	1410.82	1405.6[49]
$\omega_e x_e$ (cm <sup>-1</sup> )	21.2	23.693		23.2[49]
		Li <sub>2</sub> H (X <sup>2</sup> A')		
$R_e$ (Li-Li) (bohr)	4.7366	4.7621	4.7205	4.7621[54]
$R_e$ (Li-H) (bohr)	3.2212	3.2474	3.2201	3.2409[54]
$\widehat{HLiLi}$ (°)	42.675	42.843	42.813	42.708[54]
Profundidade do mínimo relativo à assíntota H+Li+Li (kcal/mol)	86.9	87.91	85.16	87.9±3[53]

Tabela 3.1: Distâncias de equilíbrio, energias de dissociação, constantes espectroscópicas, ângulos e outras propriedades obtidas para os diátomos Li<sub>2</sub>/LiH e para a região de interação de três corpos na configuração global de mínimo.

estão disponíveis na literatura da maneira em que se encontra os da SEP [25], tornando impossível seu emprego a não ser que ao leitor interessado seja franqueado o devido acesso aos dados.

### 3.2 Dados de entrada do Programa ABC

Prosseguindo com a discussão para os dados de entrada descritos na Ref. [39], fornecemos ao programa os parâmetros da Tabela 3.2. Para diferentes escolhas da tripla ( $J, P, p$ ), tivemos de nos assegurar de que os valores designados para `rmax` e `mtr` eram tais que: a) o espalhamento seria estudado até que o comportamento assintótico se manifestasse; e b) o tamanho das grades nos permitiria tratar os

setores em uma aproximação adiabática. Mais precisamente, prestamos atenção às curvas adiabáticas da forma preconizada pela Ref. [24] para diferentes execuções do programa, e ambas as conclusões puderam ser tiradas pois essas curvas: a) estabilizam-se antes do máximo hiperradio considerado; e b) sofrem variações suaves o suficiente quando passamos de setor em setor. Além disso, fixar **rmax** e **mtr** em 25  $a_0$  e 300 revelou-se conveniente uma vez que inspecionamos cuidadosamente o impacto gerado pela variação desses parâmetros na convergência final das seções de choque, especialmente para a energia de colisão mais baixa estudada (0.21 meV para o estado  $\text{Li}_2(v = 0, j = 0)$ ), onde a mudança de **rmax** e **mtr** respectivamente para 30  $a_0$  e 400 representou um decréscimo de menos de 1.9 % nas SCI.

Parâmetro	Significado
<b>mass</b> = 1, 7, 7	Massas dos átomos em unidades de massa atômica.
<b>jtot</b> = 0, 1, 2, ..., 80	Momento angular total $J$ .
<b>ipar</b> = $\pm 1$	Autovalor de paridade triatômica $P$ .
<b>jpar</b> = $\pm 1$	Autovalor de paridade diatômica $p = (-1)^j$ .
<b>emax</b> = 0.68	Máxima energia interna em qualquer canal (eV).
<b>jmax</b> = 35	Máximo número quântico rotacional em qualquer canal ( $j$ ou $j'$ ).
<b>kmax</b> = 4	Parâmetro de truncamento da helicidade.
<b>rmax</b> = 25.0	Hiperradio máximo $\rho$ ( $a_0$ ).
<b>mtr</b> = 300	Número de setores log-derivativos.
<b>enrg</b> = 0.022	Energia total inicial (eV).
<b>dnrg</b> = 0.02	Incremento à energia total (eV).
<b>nng</b> = 20	Número de diferentes energias totais.
<b>nout</b> = 3	Valor máximo de $v$ de saída.
<b>jout</b> = 15	Valor máximo de $j$ de saída.

Tabela 3.2: Parâmetros de entrada do ABC usados para a reação  $\text{H} + \text{Li}_2$ .

Em seguida, tivemos de limitar os parâmetros **emax**, **jmax** e **kmax** uma vez que eles ditam o quão robusto nosso conjunto de base deve ser, levando em conta que quanto maior ele for, mais tempo os cálculos levarão e mais eles vão custar em termos computacionais. Considerando que estamos interessados no limite de baixas energias colisionais (até 0.4 eV), que para cálculos precedentes com  $J = 0$  a escolha dos dois primeiros parâmetros provou ser adequada para o problema, e que para reações lineares **kmax** não precisa ser muito maior que zero, investigamos os efeitos de modificar cada uma dessas quantidades independentemente.

Para esse propósito, variamos primeiramente o parâmetro **emax** mantendo os outros dois constantes de modo a visualizar a consequência às contribuições parciais das seções de choque integrais. A Fig. 3.1 (a) mostra um caso particular para um incremento de 0.05 eV na energia interna máxima variando de 0.58 a 0.73 eV. A título de ilustração, o número de canais considerados para o cálculo com ( $J = 5, P = -1, p = +1$ ) salta de 3286 para 3853 nesses limites, sendo igual a 3664 para **emax** = 0.68. Efetuados em uma máquina IBM P750 usando processadores Power7 com 3.55 GHz de frequência (contendo núcleos de 128 GB de memória RAM e 908.8 GFlops de performance teórica), os cálculos para **emax** = 0.68 levaram aproximadamente 12 dias.

A partir da análise da Fig. 3.1 (a), vemos que mais uma vez **emax** = 0.68 é uma boa escolha não somente para  $J = 0$ , uma vez que pouca variação é identificada entre diferentes curvas para o caso particular em que  $J = 5$  (uma característica também observada para outros valores de  $J$  não-triviais).

Verificando agora o resultado da variação de **jmax** mantendo **emax** e **kmax** fixos, percebemos uma convergência satisfatória para **jmax** = 35, como exemplifica a Fig. 3.1 (b) para a situação específica de  $J = 11$ . É de grande importância salientar, contudo, que outras contribuições parciais às seções de choque integrais também foram devidamente estudadas, embora apenas uma delas esteja representada aqui.

Passando à mesma análise para **kmax**, observamos pouca variação quando incrementamos esse parâmetro de 2 para 4, e menos ainda quando levamos em conta **kmax** = 6, de modo que não seria muito razoável explorar muito além desse limite. A Fig. 3.1 (c) traz um desses exemplos para um dado valor de  $J$  ( $J = 28$ ). Para a proposta deste trabalho, portanto, considerar o parâmetro de truncamento da helicidade **kmax** = 4 é suficiente para gerar os resultados desejados.

O último parâmetro que resta ser comentado tem a ver com o quão longe vamos com os valores de  $J$  até ser atendido algum tipo de critério. Nesse sentido, verificamos que trabalhar com  $J_{max} = 80$ , como sugerido pela Ref. [29], conduz a uma convergência razoável, pois  $(\sigma^{J=80} - \sigma^{J=79})/(\sigma^{J=80}) < 0.32\%$ . Essa é uma conclusão

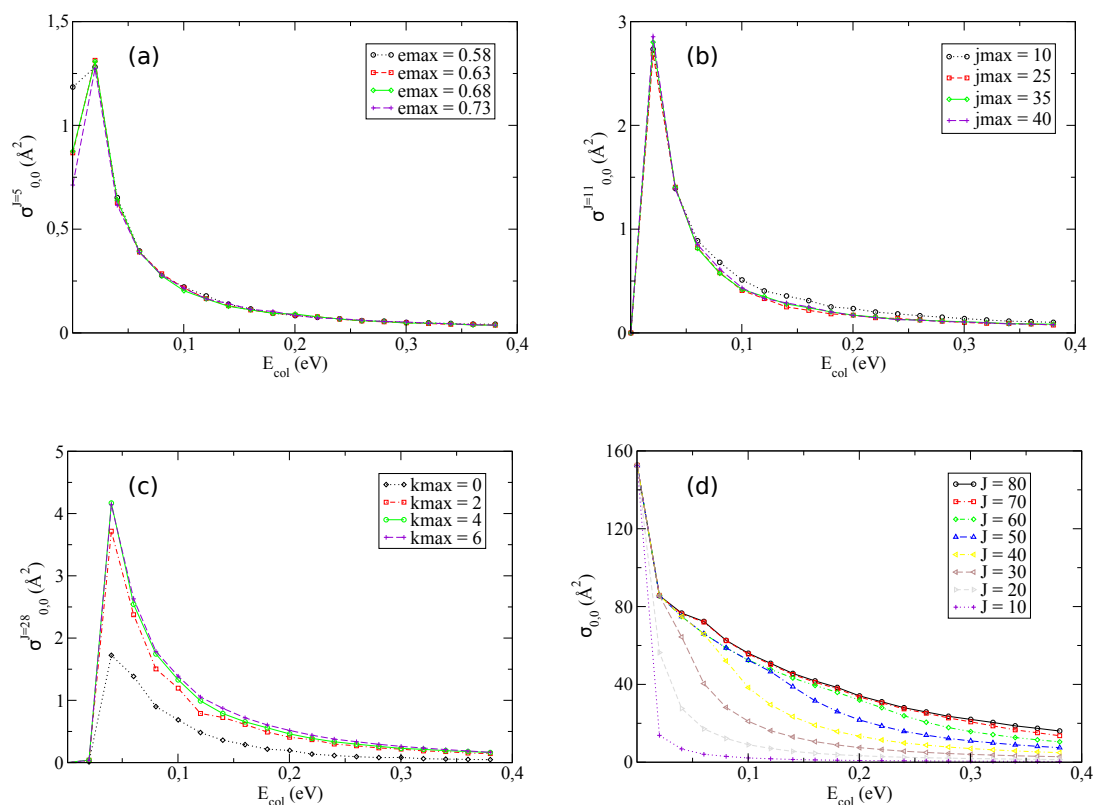


Figura 3.1: Testes de convergência realizados nas seções de choque integrais da reação  $\text{H} + \text{Li}_2(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  para: a) a contribuição parcial de  $J = 5$  fixando  $\text{jmax} = 35$  e  $\text{kmax} = 4$ ; b) a contribuição parcial de  $J = 11$  fixando  $\text{emax} = 0.68$  e  $\text{kmax} = 4$ ; c) a contribuição parcial de  $J = 28$  fixando  $\text{emax} = 0.68$  e  $\text{jmax} = 35$ ; e d) a soma sobre todas as contribuições do momento angular total de 0 a  $J$  em cada curva ( $\text{emax} = 0.68$ ,  $\text{jmax} = 35$  e  $\text{kmax} = 4$ ).

---

graficamente trazida pela Fig. 3.1 (d): já se esperava que uma grande quantidade de valores de  $J$  seriam necessários para a reação em questão, devido a suas peculiaridades intrínsecas, como a alta exotermicidade diretamente relacionada a um grande número de funções de base requeridos para expandir a função de onda nuclear. Essa abordagem quase impraticável ajuda a explicar o porquê de um tratamento quântico independente do tempo ter demorado tanto a acontecer.

Um tópico que particularmente merece nossa atenção, todavia, tem a ver com a confiabilidade do ABC no caso de reações indiretas como a que se estuda aqui, em que um poço de potencial profundo envolvendo uma espécie de complexo intermediário relativamente persistente separa reagentes e produtos. Em outras palavras, questionamentos podem surgir acerca da viabilidade de funções vibracionais dos diátomos dos três arranjos expandirem funções de superfície, que podem ser entendidas a partir do uso de um potencial de referência constante ao invés do potencial triatômico verdadeiro para um dado valor do hiperraio. Nesse sentido, enquanto o ceticismo pode parecer válido, deve-se ressaltar que um cuidado extremamente meticuloso foi empregado ao considerarmos uma quantidade suficientemente grande de autoestados para expandir a função de onda nuclear de modo a vencer esse obstáculo aparente. Dessa forma, a presente aplicação da metodologia evidencia bons resultados quando comparados a diferentes estudos, como será mostrado no próximo capítulo. Outros cálculos do ABC que obtiveram sucesso para espalhamentos procedendo sobre poços de potencial profundos já foram catalogados na literatura e podem ser encontrados nas Refs. [55, 56, 57, 58, 59].

## Capítulo 4

# Resultados e Discussões

### 4.1 Seções de Choque Integrais

Tendo rodado o programa ABC como indicado no capítulo anterior, tivemos como resultado diversos blocos de elementos de matriz  $\mathbf{S}$  resolvidos estado a estado na representação adaptada à paridade  $S_{n'k',nk}^{J,P,p}(E)$ . Então, visando a obtenção das seções de choque correspondentes, tivemos que externamente desenvolver um código na linguagem de programação FORTRAN que basicamente efetuasse as transformações descritas nas Eqs. (2.17) e (2.18) antes de proceder às somatórias presentes na Eq. (2.20). Para maiores detalhes acerca desse assunto, o leitor é convidado a consultar o material suplementar da Ref. [60]. Seleccionamos, pois, o estado inicial ( $v = 0, j = 0$ ) do reagente por simplicidade e de modo a comparar nossos resultados, representados por círculos pretos na Fig. 4.1, com outros disponíveis na literatura, fornecidos a partir da aplicação de diferentes métodos.

Com isso, pôde-se observar uma concordância teórica suficientemente próxima com a única exceção dos resultados originais publicados na Ref. [26], que trouxe dados muito abaixo da média, embora o uso de trajetórias quase clássicas – *Quasi-Classical Trajectories* (QCT) pudesse parecer aconselhável pelo fato de as características da SEP do  $\text{Li}_2\text{H}$  não sugerirem uma contribuição de tunelamento.

Em que pese o reforço desses cálculos QCT preliminares pela Ref. [25], a discrepância sistemática de uma ordem de magnitude aproximadamente 10 vezes menor com base em todos os demais resultados nos forçou a recheckar o trabalho original atrás de possíveis erros. Após uma depuração laborosa do código original cedido pelos autores, foi identificado e corrigido um procedimento incorreto de leitura a nível de interpretação dos coeficientes BO na subrotina da SEP. A curva revisada obtida neste trabalho agora concorda com o restante, como seria de se esperar.

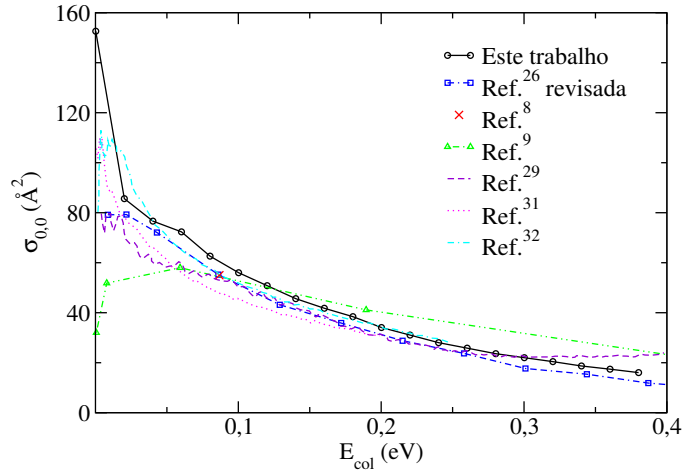


Figura 4.1: Seções de choque integrais como uma função da energia de colisão para a reação  $\text{H} + \text{Li}_2(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ .

Ademais, para os trabalhos baseados em SEP distintas, já era de se esperar que as menores diferenças com respeito à região de grande interação de três corpos – como a presença/ausência de uma barreira, a profundidade precisa do poço de potencial, as geometrias e frequências no caminho de mínima energia, por exemplo – ou a natureza do formalismo de espalhamento teórico envolvido levasse a resultados não necessariamente relacionáveis, conduzindo talvez a discrepâncias numéricas importantes, o que felizmente não foi o caso. No que se refere aos métodos quânticos de espalhamento, no entanto, pode-se em geral afirmar que enquanto cálculos dependentes do tempo (Ref. [29, 31, 32]) oferecem uma interpretação mais simples dos mecanismos microscópicos da reação quando comparados aos estudos independentes

do tempo, alguns problemas podem surgir naqueles quando se propagam pacotes de onda iniciais a baixas energias de colisão, sendo requerido portanto um cuidado adicional [61, 62]. As análises combinadas desses estudos independentes servirão como uma futura referência para comparação, eventualmente sendo sujeitas a validação ou confronto com resultados experimentais.

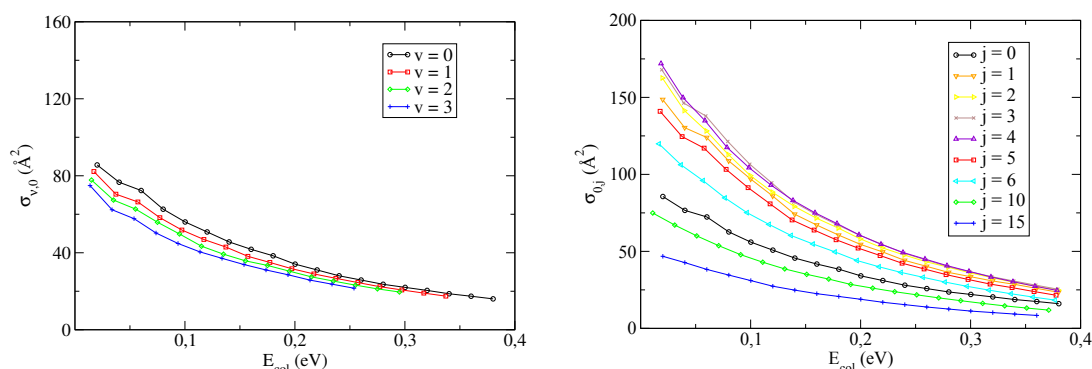


Figura 4.2: Seções de choque integrais (somadas para todos os estados dos produtos) como uma função da energia de colisão para a excitação puramente vibracional (painel da esquerda) ou rotacional (painel da direita) da reação  $\text{H} + \text{Li}_2(v, j) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ .

Examinando agora os efeitos devido à excitação puramente vibracional/rotacional na Fig. 4.2, vemos que em ambos os casos a reação  $\text{H} + \text{Li}_2$  é cada vez mais inibida com o crescimento dos valores de  $v$  ou  $j$ . Para o caso rotacional, identificamos uma considerável promoção da reação aumentando até  $j = 4$ , onde então começa a retrair, eventualmente se tornando uma inibição para  $j$  maiores. Além disso, todas as curvas revelam um comportamento de queda monotônico, uma constatação intimamente relacionada (como deveria) à ausência de barreira e à alta exotermicidade do espalhamento. A conclusão que a reatividade é inibida para os dois tipos de excitação e a tendência geral das seções de choque integrais para diferentes estados iniciais é consistente com as últimas publicações na literatura [24, 29].

Para elucidarmos ainda mais a dinâmica envolvida, também investigamos as seções de choque estado-a-estado com o escopo de avaliar a distribuição de produtos com relação aos números quânticos  $v'$  e  $j'$ , como mostrado na Fig. 4.3 para o estado



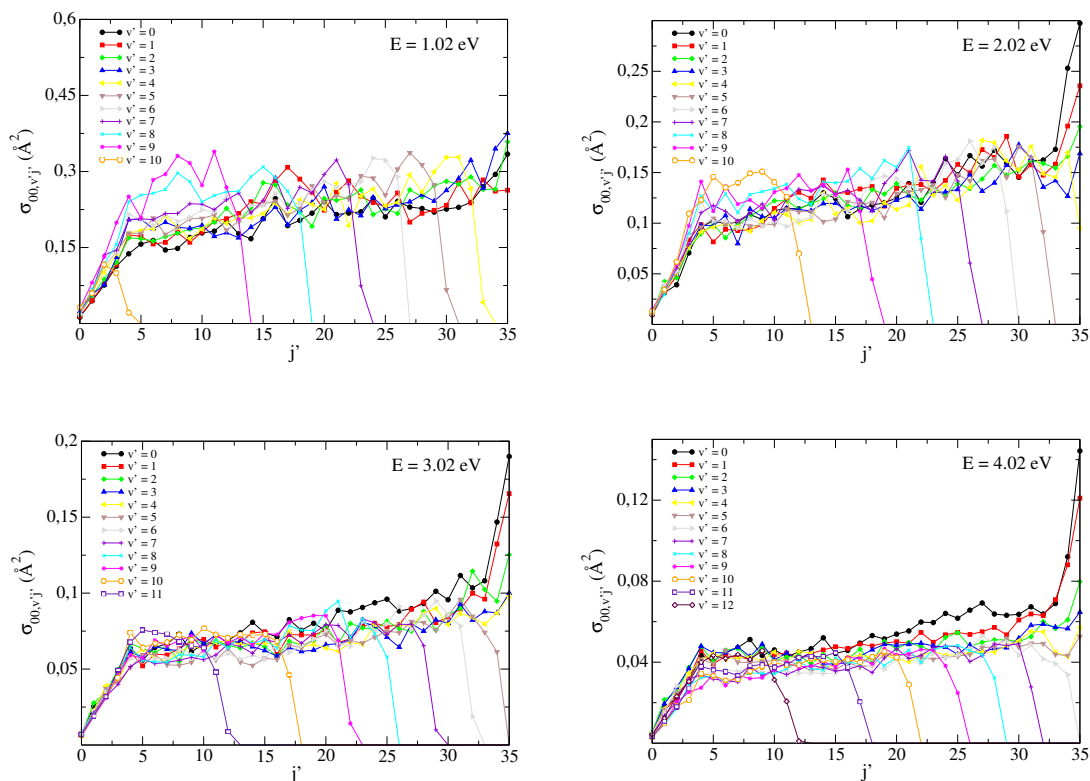


Figura 4.3: Seções de choque integrais estado-a-estado com diferentes energias totais  $E$  para o estado inicial ( $v = 0, j = 0$ ).

inicial ( $v = 0, j = 0$ ). Dessa análise, basicamente dois padrões também identificados na Ref. [32] são evidenciados. Primeiramente, para um dado número quântico vibracional (rotacional), percebemos que as seções de choque tendem a crescer até que os valores de  $j'$  ( $v'$ ) começam a se relacionar com energias ro-vibracionais proibitivas, experimentando, pois, uma queda abrupta daquele ponto em diante e revelando que os estados do produto mais prováveis de serem formados são aqueles que incorporam a maior parte da energia total na forma de excitação diatômica, reforçando as conclusões preliminares descritas na Ref. [24] sobre esse tópico. Ademais, a distribuição rotacional globalmente densa percebida na Fig. 4.3 sugere fortemente que o mecanismo de reação é substancialmente estatístico.

## 4.2 Seções de Choque Diferenciais

Procedendo analogamente ao que fora feito para as seções de choque integrais, é possível avaliarmos as seções de choque diferenciais da reação  $\text{H} + \text{Li}_2$ , onde, ao invés de empregarmos a Eq. (2.20), levamos agora em conta a Eq. (2.19). Este cálculo, de grande valia para a área experimental uma vez que se pode facilmente detectar a dependência angular das seções de choque de espalhamento, resulta diretamente do formalismo independente do tempo implementado no ABC, desde que usemos adequadamente as expressões para os elementos de matriz reduzida de Wigner com o aumento dos valores de  $J$ .

Esse apontamento se baseia em investigações recentes acerca do referido tema, de acordo com as quais comportamentos erroneamente divergentes começam a ser evidenciados quando  $J$  se torna  $\gg 1$  se forem usadas as expressões mais comumente conhecidas para  $d_{k'k}^J(\theta)$ . No nosso caso, por exemplo, uma inconsistência repentina próxima a  $\theta = \pi/2$  se manifesta na forma de um grande pico para  $J > 56$  com a aplicação da seguinte equação [63]:

$$d_{k'k}^J(\beta) = \sqrt{(J+k)!(J-k)!(J+k')!(J-k')!} \\ \times \sum_t \frac{(-1)^t [\cos(\beta/2)]^{2J+k-k'-2t} [\sin(\beta/2)]^{2t+k'-k}}{(J+k-t)!(J-k'-t)!t!(t+k'-k)!}, \quad (4.1)$$

onde a somatória considera apenas os valores de  $t$  que não conduzem a fatoriais negativos.

Argumenta-se que uma séria perda de precisão acontece por causa da inclusão de grandes números que excedem a precisão de ponto flutuante para a fórmula originalmente atribuída a Wigner (Eq. 4.1) ou devido a instabilidades numéricas severas no caso de grandes valores de spin em relações de recorrência. Um exemplo esquemático de concepção relativamente simples baseado em recorrência utiliza 3 relações desse tipo para determinar  $d_{k'k}^J(\theta)$  uma vez que termos de ordens mais

baixas tenham sido calculados:

$$\begin{aligned}
d_{k',k}^J(\beta) &= \cos^2(\beta/2) \sqrt{\frac{(J+k)(J+k-1)}{(J+k')(J+k'-1)}} d_{k'-1,k-1}^{J-1}(\beta) \\
&\quad - 2 \sin(\beta/2) \cos(\beta/2) \sqrt{\frac{(J+k)(J-k)}{(J+k')(J+k'-1)}} d_{k'-1,k}^{J-1}(\beta) \\
&\quad + \sin^2(\beta/2) \sqrt{\frac{(J-k)(J-k-1)}{(J+k')(J+k'-1)}} d_{k'-1,k+1}^{J-1}(\beta)
\end{aligned} \tag{4.2}$$

$$\begin{aligned}
d_{k',k}^J(\beta) &= \sin^2(\beta/2) \sqrt{\frac{(J+k)(J+k-1)}{(J-k')(J-k'-1)}} d_{k'+1,k-1}^{J-1}(\beta) \\
&\quad + 2 \sin(\beta/2) \cos(\beta/2) \sqrt{\frac{(J+k)(J-k)}{(J-k')(J-k'-1)}} d_{k'+1,k}^{J-1}(\beta) \\
&\quad + \cos^2(\beta/2) \sqrt{\frac{(J-k)(J-k-1)}{(J-k')(J-k'-1)}} d_{k'+1,k+1}^{J-1}(\beta)
\end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned}
d_{k',k}^J(\beta) &= \sin(\beta/2) \cos(\beta/2) \sqrt{\frac{(J+k)(J+k-1)}{(J+k')(J-k')}} d_{k',k-1}^{J-1}(\beta) \\
&\quad + [\cos^2(\beta/2) - \sin^2(\beta/2)] \sqrt{\frac{(J+k)(J-k)}{(J+k')(J-k')}} d_{k',k}^{J-1}(\beta) \\
&\quad - \sin(\beta/2) \cos(\beta/2) \sqrt{\frac{(J-k)(J-k+1)}{(J-k')(J+k')}} d_{k',k+1}^{J-1}(\beta)
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Muito embora seja extremamente prático, o método começa a encontrar problemas de precisão com o aumento dos números quânticos [64]. Para resolver isso, Tajima [65] propôs uma expansão em séries de Fourier para os elementos de

matriz, introduzindo um método muito útil e eficiente para melhorar a estabilidade numérica e a precisão. Indo um pouco além, Feng et al. [66] aperfeiçoaram a ideia ao proporem o cálculo dos coeficientes de expansão pela diagonalização exata do operador momento angular  $J_y$  na base de auto-estados de  $J_z$ . Como a norma de cada coeficiente de Fourier não excede a unidade, problemas decorrentes de se utilizarem grandes números em operações de ponto flutuante são evitados, permitindo-nos computar a matriz  $d$  para spins da ordem de alguns milhares com uma precisão de cerca de  $10^{-14}$  (neste trabalho, paramos em  $J = 80$ ).

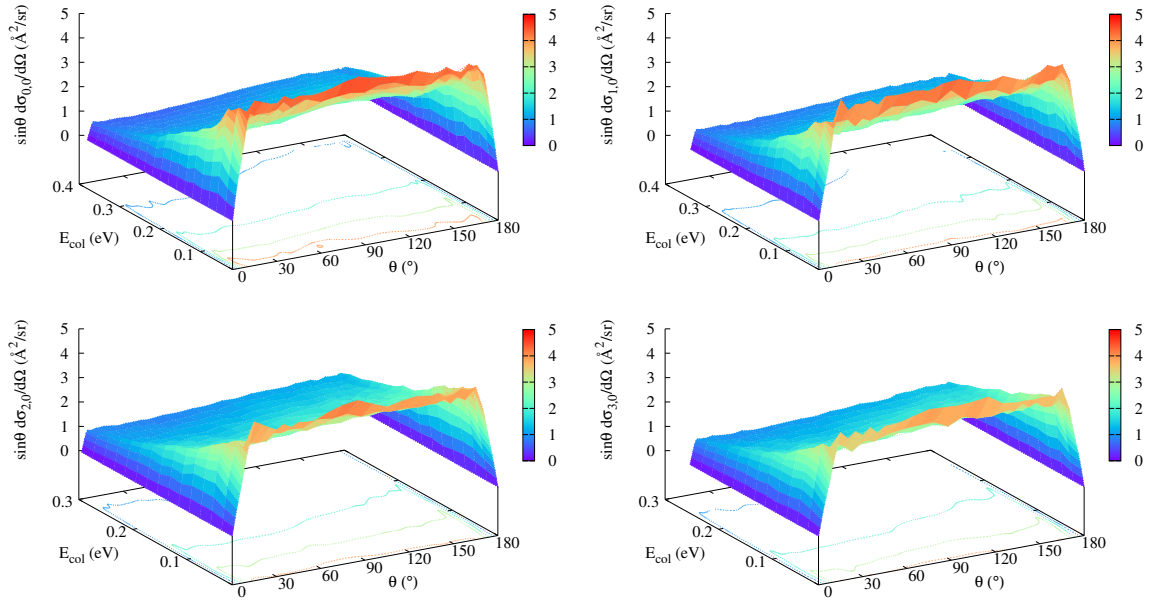


Figura 4.4: Seções de choque diferenciais (somadas sobre todos os estados do produto e multiplicadas por  $\sin \theta$ ) como uma função da energia de colisão e do ângulo de espalhamento para a excitação puramente vibracional da reação  $\text{H} + \text{Li}_2(v, j = 0) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ : a)  $v = 0$  (painel superior da esquerda); b)  $v = 1$  (painel superior da direita); c)  $v = 2$  (painel inferior da esquerda); e d)  $v = 3$  (painel inferior da direita). Cada curva de nível representada difere da adjacente por  $1 \text{ \AA}^2/\text{sr}$ .

Empregando essa sugestão, os cálculos das seções de choque diferenciais resultaram nos gráficos mostrados nas Figs. 4.4 e 4.5 (excitação puramente vibracional/rotacional, respectivamente): a mesma tendência de queda ao compararmos painéis distintos nos força a concluir da mesma forma que anteriormente para o caso integral, com uma análise adicional. Em que pese a Ref. [32] afirmar que os

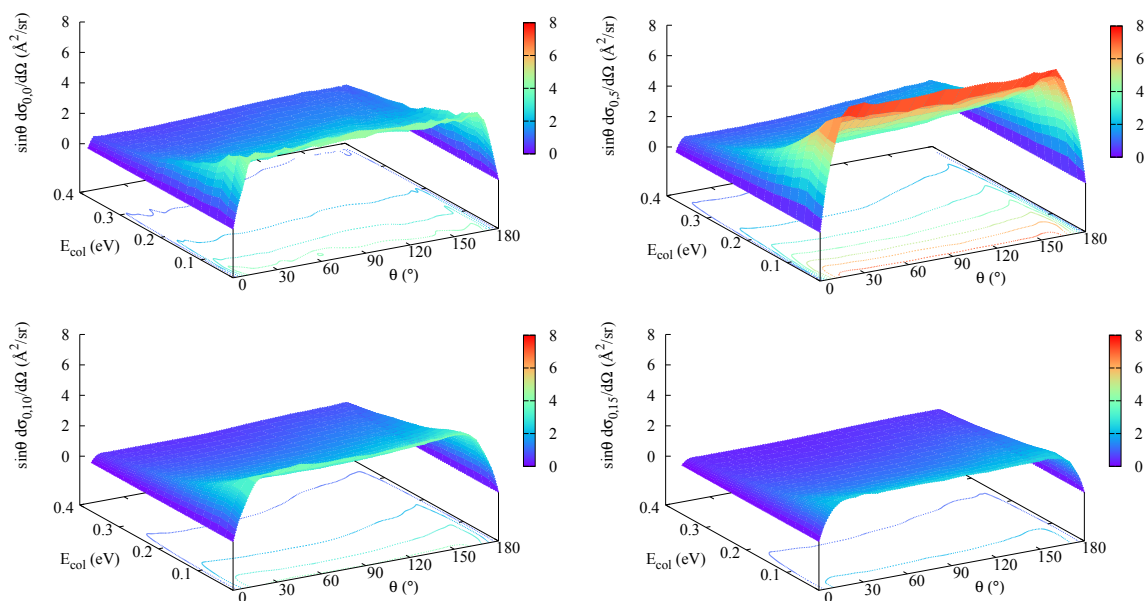


Figura 4.5: Seções de choque diferenciais (somadas sobre todos os estados do produto e multiplicadas por  $\sin \theta$ ) como uma função da energia de colisão e do ângulo de espalhamento para a excitação puramente rotacional da reação  $\text{H} + \text{Li}_2(v = 0, j) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ : a)  $j = 0$  (painel superior da esquerda); b)  $j = 5$  (painel superior da direita); c)  $j = 10$  (painel inferior da esquerda); e d)  $j = 15$  (painel inferior da direita). Cada curva de nível representada difere da adjacente por  $1 \text{ \AA}^2/\text{sr}$ .

picos encontrados próximo a  $\theta = 0$  e  $\theta = 180^\circ$  revelam que o espalhamento colinear apresenta a maior contribuição na dinâmica da reação, deve-se ter em mente que para chegar a essa conclusão, o fator multiplicativo de  $\sin \theta$  também deveria ter sido levado em consideração. Portanto, apesar de termos chegado basicamente aos mesmos gráficos da Ref. [32] num primeiro momento, multiplicamos as seções de choque diferenciais pelo referido fator e verificamos se tratar de um cenário isotrópico, correspondendo essencialmente a uma distribuição que não privilegia nenhum ângulo de espalhamento em particular.

### 4.3 Coeficientes Térmicos de Reação

Uma vez que cada execução do programa ABC gera uma saída para uma combinação diferente de  $(J, P, p)$ , contendo, no final de cada arquivo, as grandezas

$N^{J,P,p}(E)$  que aparecem na Eq. (2.22) para as `nnerg` energias totais começando em `enrg` com um passo de `dnrg` (como estabelecido nos parâmetros de entrada constantes na Tabela 3.2), somos capazes de calcular as Probabilidades Cumulativas de Reação (PCR) por meio da Eq. (2.21). Então, propondo um ajuste linear aos pontos mencionados acima, obtivemos um coeficiente de correlação de 0.9962319, de modo que pudemos descrever convenientemente  $N(E)$  em energias de interpolação e extração. No que se refere à função de partição  $Q_{rovib}$  na Eq.(2.23), cobrimos todos os estados, ímpares e pares, da molécula  $\text{Li}_2$  do reagente obedecendo  $E(v, j) < 5.0$  eV, portanto incluindo um total de 5885 e 5919 termos na soma sobre  $vj$  para  $p = -1$  e  $p = +1$ , respectivamente. Este grande número de estados é mais que suficiente para garantir a convergência no denominador aparecendo na Eq. (2.24), então o limite superior da integral desempenha o papel mais importante em ditar a acurácia com a qual estamos lidando.

No caso de uma reação sem barreira como a nossa, onde a energia total mais baixa para a qual os elementos de matriz  $\mathbf{S}$  foram computados é de 0.022 eV, pode parecer que um limiar fictício de reatividade está sendo inadvertidamente posicionado nessa energia, provavelmente atrapalhando a correta determinação de  $k(T)$ , uma vez que as seções de choque abaixo desse limite estariam sendo implicitamente consideradas nulas. Dessa forma, com o intuito de mostrar que nenhum rigor foi perdido em nossa abordagem, computamos as Probabilidades Térmicas Cumulativas de Reação (PTCR) da forma proposta na Ref. [67] e as plotamos na Fig. 4.6 para diferentes valores de temperatura, o que inclui o mínimo e o máximo valor de temperatura  $T$  com os quais trabalhamos. Como toda contribuição para a integral da PTCR se encontra do lado direito da linha vermelha pontilhada que indica  $E = 0.022$  eV, as constantes térmicas de taxa de reação obtidas pela integração das PTCR teriam sido identicamente aquelas calculadas seguindo os cálculos indicados, se não tivéssemos decidido desconsiderar, naquele caso, a área abaixo das curvas depois de  $E = 0.402$  eV, para mostrar melhor que os pontos das PCR antes desse limite foram suficientes para convergir satisfatoriamente nossos cálculos.

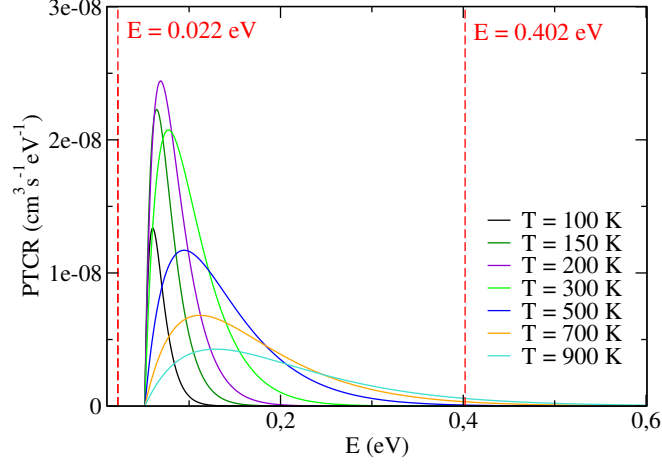


Figura 4.6: Probabilidades térmicas cumulativas de reação como uma função da energia total.

Explorando ainda mais esse assunto, para uma melhor compreensão, verificamos que para limites mais baixos da temperatura ( $T = 500$  K,  $T = 700$  K, e  $T = 900$  K), o truncamento da integração das PTZR em  $E = 0.402$  eV foi responsável por 99.7%, 98% e 94% da contribuição final em  $k(T)$ , respectivamente. Devemos considerar, pois, que quanto menor a temperatura, mais convergidos estão nossos cálculos dos CTR, mostrados na Fig. 4.7 juntamente com a integração das PTZR entre  $E = 0.022$  e 0.402 eV, com os resultados prévios usando a aproximação *J-shifting* [24] e com os resultados dependentes do tempo da Ref [31].

A partir da comparação das diferentes curvas ilustradas na Fig. 4.7, percebemos que, dada uma mesma SEP, a aproximação *J-shifting* falha gravemente em prever os termos  $N^{J,P,p}(E)$  baseando-se exclusivamente no comportamento para  $J = 0$  em conformidade com a Ref. [46]: com o cálculo de  $N^{J=0}$  deslocado de  $E$  por uma contribuição devido às geometrias envolvidas nos estados de transição *J*-dependentes (que aparecem por causa da adição do potencial centrífugo ao caminho de mínima energia),  $N(E)$  foi determinado como quadrático, enquanto que o cálculo quântico independente do tempo mais completo (contido neste trabalho) identificou uma resposta linear ao aumento de energia. Por essa razão, nossos resultados es-

tão posicionados consideravelmente abaixo daqueles provenientes da aplicação do formalismo *J-shifting*, embora mais uma vez os CTR revelem um crescimento até determinado ponto na temperatura ( $T \sim 350$  K) e então um decréscimo com o aumento de  $T$ , mostrando um comportamento que não obedece o padrão de Arrhenius, o que já fora descrito na literatura para outras reações altamente exotérmicas [68].

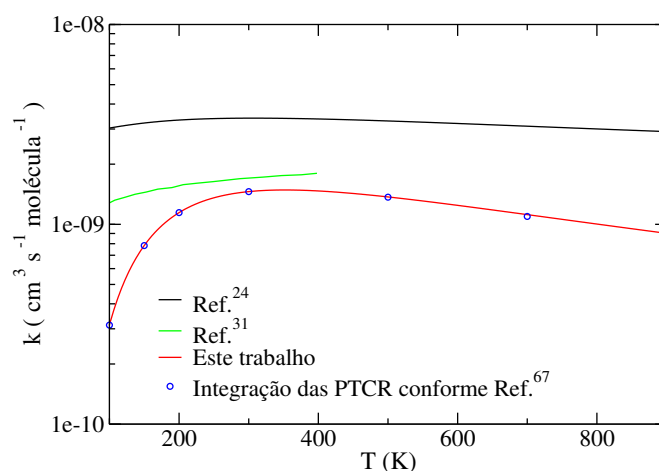


Figura 4.7: Coeficientes térmicos de taxa da reação  $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  revelando uma discrepância entre a previsão *J-shifting* e os cálculos quânticos independentes do tempo convergidos.



## Capítulo 5

# Conclusões e Perspectivas

Este trabalho teve o objetivo de apresentar convergidos os cálculos quânticos independentes do tempo para a reação  $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ , através do uso do programa ABC [39] combinado com a SEP da Ref. [25]. Para tanto, tivemos que desenvolver um código FORTRAN que interpretasse corretamente os arquivos de saída do programa e calculasse as seções de choque integrais, diferenciais e os coeficientes térmicos de taxa de reação. Com essa metodologia, tivemos êxito em identificar um decréscimo na seção de choque com o aumento da energia, como se esperava de antemão por se tratar de uma reação altamente exotérmica e sem barreira. Uma boa concordância, tanto qualitativa como quantitativa, foi observada com relação a estudos teóricos prévios, enrobustecendo nossos resultados e disponibilizando-os para futura validação ou confronto com dados experimentais de que ainda carece a literatura.

Tendo calculado as seções de choque diferenciais para a avaliação da dependência angular do espalhamento, identificamos na reação um comportamento essencialmente isotrópico, o que contradiz as predições da Ref. [32], onde se observou que o autor deixou de contabilizar o fator multiplicativo senoidal oriundo do elemento de área do ângulo sólido. Além dessa análise, obtivemos que a excitação puramente vibracional/rotacional dos reagentes inibe a reação, algo observado mais intensamente no caso rotacional, em que se reporta uma promoção significativa que

---

aumenta até  $j = 4$  e depois começa a se retrair, eventualmente se tornando uma inibição para  $j$  maiores.

Por fim, nossos resultados foram plotados e comparados àqueles provenientes de pesquisas independentes. Muito embora se tenha uma certa similaridade no comportamento dos coeficientes térmicos de reação, principalmente no que diz respeito à fuga ao padrão de Arrhenius, com o crescimento da curva até temperaturas ambientes seguido por um decréscimo quando  $T$  aumenta, a discrepância considerável com a aproximação *J-shifting* nos leva a concluir que a aplicação desta provavelmente conduz a erros para a reação em destaque.

Esperamos que os resultados aqui obtidos sirvam de referência para estudos futuros, sobretudo os de cunho experimental ainda pendentes na literatura. Muito embora seja difícil de se esperar algum resultado estereodinâmico particularmente relevante para uma reação estatística como a nossa, trabalhos que estão sendo conduzidos em colaboração com outros grupos de pesquisa buscam ainda assim encontrar padrões de comportamento, como concentrações privilegiadas das representações geométricas de Majorana na esfera para momentos angulares, ou projeções vetoriais desses momentos em direções especialmente importantes.

## Referências Bibliográficas

- [1] TAYLOR, E. H.; DATZ, S. Study of chemical reaction mechanisms with molecular beams. The reaction of K with HBr\*. *J. Chem. Phys.*, v. 23, n. 9, p. 1711–1718, 1955.
- [2] ANDERSEN, P. H. Herschbach, Lee and Polanyi receive 1986 Chemistry Nobel. *Physics Today*, v. 40, n. 3, p. 17–20, 1987.
- [3] LEE, Y. T.; GORDON, R. J.; HERSCHBACH, D. R. Supersonic molecular beams of alkali dimers. *J. Chem. Phys.*, v. 54, n. 6, p. 2393–2409, 1971.
- [4] ANTOINE, R.; DUGOURD, P.; RAYANE, D.; ALLOUCHE, A.-R.; AUBERT-FRÉCON, M.; BROYER, M. On the optical absorption spectrum of Li<sub>2</sub>H. *Chem. Phys. Lett.*, v. 261, p. 670–676, 1996.
- [5] WU, C. H.; IHLE, H. R. Binding energies of Li<sub>2</sub>H and Li<sub>2</sub>H<sup>+</sup> and the ionization potential of Li<sub>2</sub>H. *J. Chem. Phys.*, v. 66, n. 10, p. 4356–4359, 1977.
- [6] VEZIN, B.; DUGOURD, P.; RAYANE, D.; LABASTIE, P.; BORDAS, C.; BROYER, M. Optical absorption of Li<sub>n</sub>H clusters. *Z. Phys. D*, v. 26, p. 290–292, 1993.
- [7] ENGLAND, W. B.; SABELLI, N. H.; WAHL, A. C. A theoretical study of Li<sub>2</sub>H. I. Basis set and computational survey of excited states and possible reaction paths. *J. Chem. Phys.*, v. 63, n. 11, p. 4596–4605, 1975.

- 
- [8] SHUKLA, C. P.; SATHYAMURTHY, N.; KHULLER, I. P. On the possibility of vibrational inhibition in a bimolecular exchange reaction. *J. Chem. Phys.*, v. 87, n. 5, p. 3251, 1987.
- [9] KIM, S. K.; JEOUNG, S. C.; TAN, A. L.-C.; HERSCHBACH, D. R. Vibrational and rotational inhibition of the  $\text{H} + \text{Li}_2$  bimolecular exchange reaction. *J. Chem. Phys.*, v. 95, n. 5, p. 3854–3856, 1991.
- [10] SIGNORE, M.; VEDRENNE, G.; DE BERNARDIS, P.; DUBROVICH, V.; ENCRENAZ, P.; MAOLI, R.; MASI, S.; MASTRANTONIO, G.; MELCHIORRI, B.; MELCHIORRI, F.; TANZILLI, P. E. The lithium problem with Iram, Osse, and Integral. *J. Suppl. Series*, v. 92, n. 2, p. 535–537, 1994.
- [11] VON RAGUÉ SCHLEYER, P.; POPLE, J. A. The reaction of lithium with hydrogen. A model ab initio study. *Chem. Phys. Lett.*, v. 129, n. 5, p. 475–480, 1986.
- [12] ROY, T.; MAHAPATRA, S. Quantum dynamics of  $\text{H} + \text{LiH}$  reaction and its isotopic variants. *J. Chem. Phys.*, v. 136, p. 174313, 2012.
- [13] WANG, W.; LI, Q.; LI, Q.; YANG, X.; LE, G. A review of irradiation stability of lithium hydride neutron shielding material. *Materials Science and Technology*, v. 32, n. 5, p. 434–437, 2016.
- [14] GISLON, P.; PROSINI, P. Devices for producing hydrogen via  $\text{NaBH}_4$  and  $\text{LiH}$  hydrolysis. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v. 36, p. 240–246, 2011.
- [15] RAVENEK, W.; GEURTS, F. M. M. Hartree-Fock-Slater-LCAO implementation of the moderately large-embedded-cluster approach to chemisorption. Calculations for hydrogen on lithium (100). *J. Chem. Phys.*, v. 84, p. 1613, 1986.
- [16] STOLL, H.; PREUSS, H. On the chemisorption of hydrogen on lithium clusters. *Surf. Sci.*, v. 65, n. 1, p. 229–234, 1977.

- 
- [17] MUSCAT, J. P.; NEWNS, D. Simple model of hydrogen and lithium chemisorption on jellium substrates. *Phys. Rev. B*, v. 19, n. 2, p. 1270–1282, 1979.
- [18] KIM, K. H.; LEE, Y. S.; ISHIDA, T.; JEUNG, J. H. Dynamics calculations for the  $\text{LiH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{Li} + \text{H}_2$  reactions using interpolations of accurate ab initio potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.*, v. 119, n. 9, p. 4689–4693, 2003.
- [19] HE, X.; LV, S.; HAYAT, T.; HAN, K. Potential energy surfaces for the first two lowest-lying electronic states of the  $\text{LiH}_2^+$  system, and dynamics of the  $\text{H}^+ + \text{LiH} \rightleftharpoons \text{H}_2^+ + \text{Li} +$  reactions. *J. Phys. Chem. A*, v. 120, n. 15, p. 2459–2470, 2016.
- [20] STANCIL, P. C.; LEPP, S.; DALGARNO, A. The lithium chemistry of the early universe. *Astrophys. J.*, v. 458, p. 401–406, 1996.
- [21] GIANTURCO, F. A.; GIORGI, P. G. Radiative association of  $\text{LiH} (X^1\Sigma^+)$  from electronically excited lithium atoms. *Phys. Rev. A*, v. 54, p. 4073–4077, 1996.
- [22] BOVINO, S.; TACCONI, M.; GIANTURCO, F. A.  $\text{LiH}$  destruction by protons: a comparison of quantum models for an important astrochemical process. *Phys. Scr.*, v. 84, p. 028103, 2011.
- [23] GIANTURCO, F. A.; KUMAR, S.; PATHAK, S. K.; RAIMONDI, M.; SIRONI, M. Interaction forces and energy transfer dynamics of  $\text{LiH} ({}^1\Sigma^+)$  and helium atoms II. Rotationally inelastic collisions and excitation efficiency. *Chem. Phys.*, v. 215, p. 239–252, 1997.
- [24] VILA, H. V. R.; LEAL, L. A.; MARTINS, J. B. L.; SKOUTERIS, D.; E SILVA, G. M.; GARGANO, R. The  $\text{H} + \text{Li}_2$  bimolecular exchange reaction: dynamical and kinetical properties at  $J = 0$ . *J. Chem. Phys.*, v. 136, p. 134319, 2012.

- 
- [25] MANIERO, A. M.; ACIOLI, P. H.; SILVA, G. M.; GARGANO, R. Theoretical calculations of a new potential energy surface for the  $\text{H} + \text{Li}_2$  reaction. *Chem. Phys. Lett.*, v. 490, p. 123–126, 2010.
- [26] DA CUNHA, W. F.; LEAL, L. A.; DA CUNHA, T. F.; E SILVA, G. M.; MARTINS, J. B. L.; GARGANO, R. A detailed reactive cross section study of  $\text{X} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{LiX}$ , with  $\text{X} = \text{H}, \text{D}, \text{T}$ , and  $\text{Mu}$ . *J. Mol. Model.*, v. 20, p. 2315, 2014.
- [27] DA CUNHA, T. F.; VILA, H. V. R.; DA CUNHA, W. F.; DE MACEDO, L. G.; GARGANO, R. Quantum isotope effects on the  $\text{H} + \text{Li}_2$  reaction. *J. Mol. Model.*, v. 23, p. 116, 2017.
- [28] SONG, Y.-Z.; LI, Y.-Q.; GAO, S.-B.; MENG, Q.-T. Accurate ab initio-based DMBE potential energy surface for  $\text{HLi}_2$  ( $\text{X}^2 \text{A}'$ ) via scaling of the external correlation. *Eur. Phys. J. D*, v. 68, n. 1, p. 3, 2014.
- [29] GAO, S.; ZHANG, J.; SONG, Y.; MENG, Q.-T. Cross sections for vibrational inhibition at low collision energies for the reaction  $\text{H} + \text{Li}_2$  ( $\text{X}^1 \Sigma_g^+$ )  $\rightarrow$   $\text{Li} + \text{LiH}$  ( $\text{X}^1 \Sigma^+$ ). *Eur. Phys. J. D*, v. 69, p. 111, 2015.
- [30] GAO, S.; ZHANG, L.; SONG, Y.; MENG, Q. Coriolis coupling effects in the  $\text{H} + \text{Li}_2$  ( $\text{X}^1 \Sigma_g^+$ )  $\rightarrow$   $\text{LiH}$  ( $\text{X}^1 \Sigma^+$ ) +  $\text{Li}$  reaction: A time-dependent wave packet investigation. *Chem. Phys. Lett.*, v. 651, p. 233–237, 2016.
- [31] YUAN, M.; LI, W.; CHEN, M. Global  $\text{X}^2 \text{A}'$  potential energy surface of  $\text{Li}_2\text{H}$  and quantum dynamics of  $\text{H} + \text{Li}_2$  ( $\text{X}^1 \Sigma_g^+$ )  $\rightarrow$   $\text{Li} + \text{LiH}$  ( $\text{X}^1 \Sigma^+$ ) reaction. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 117, n. 14, p. e25380, 2017.
- [32] ZHU, Z.; DONG, B.; LI, W. Quantum wave packet dynamics of the  $\text{H} + \text{Li}_2$  reaction at state-to-state level of theory. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 115, p. 248–252, 2017.

- 
- [33] SAKURAI, J. J. *Modern quantum mechanics*. Revised. ed. USA: Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [34] NOETHER, E. Invariant variation problems. *Transp. Theory Statist. Phys.*, v. 1, n. 3, p. 186–207, 1971.
- [35] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Mineola, New York: Dover Publications, 1996.
- [36] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457, 1927. Tradução realizada em 1998 por S. M. Blinder com emendas por B. Sutcliffe e W. Geppert disponível no site <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/manby/papers/bornop.pdf>.
- [37] MANIERO, A. M.; ACIOLI, P. H. Full configuration interaction pseudopotential determination of the ground-state potential energy curves of Li<sub>2</sub> and LiH. *Int. J. of Quantum Chem.*, v. 103, p. 711–717, 2005.
- [38] POWELL, M. J. D. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *The Comp. Jour.*, v. 7, n. 2, p. 155–162, 1964.
- [39] SKOUTERIS, D.; CASTILLO, J. F.; MANOLOPOULOS, D. E. ABC: a quantum reactive scattering program. *Comp. Phys. Comm.*, v. 133, p. 128–135, 2000.
- [40] PACK, R. T.; PARKER, G. A. Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical (APH) coordinates. Theory. *J. Chem. Phys.*, v. 87, n. 7, p. 3888–3921, 1987.
- [41] DE SOUSA, N. *Métodos de diferenças finitas: conceitos e interpretações*. Campinas, São Paulo: Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Estadual

---

de Campinas, Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, 2009.

- [42] SKOUTERIS, D.; COSTANTINI, A.; LAGANÀ, A.; SIPOS, G.; ÁKOS BALASKÓ; KACSUK, P. Implementation of the ABC quantum mechanical reactive scattering program on the EGEE grid platform. *ICCSA 2008, Part I, LNCS*, v. 5072, p. 1108–1120, 2008.
- [43] MANOLOPULOS, D. E. An improved log derivative method for inelastic scattering. *J. Chem. Phys.*, v. 85, p. 6425–6429, 1986.
- [44] RUSIN, L. Y.; SEVRYUK, M. B.; TOENNIES, J. P. The special features of rotationally resolved differential cross sections of the  $F + H_2$  reaction at small scattering angles. *Russ. J. Phys. Chem. B*, v. 1, n. 5, p. 452–464, 2007.
- [45] GARCIA, E.; SÁNCHEZ, C.; SARACIBAR, A.; LAGANÀ, A.; SKOUTERIS, D. A detailed comparison of centrifugal sudden and J-shift estimates of the reactive properties of the  $N + N_2$  reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 11, p. 11456–11462, 2009.
- [46] BOWMAN, J. M. Reduced dimensionality theory of quantum reactive scattering. *J. Chem. Phys.*, v. 95, n. 13, p. 4960–4968, 1991.
- [47] SINDHU, P. S. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. 1. ed. Delhi, India: New Age International, 2006.
- [48] BARAGLIA, R.; BRAVI, M.; CAPANNINI, G.; LAGANÀ, A.; ZAMBONINI, E. A parallel code for time independent quantum reactive scattering on CPU-GPU platforms. *ICCSA 2011, Part III, LNCS*, v. 6784, p. 412–427, 2011.
- [49] RADZIG, A. A.; SMIRNOV, B. M. *Reference data on atoms, molecules and ions*. 1. ed. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1985.



- 
- [50] ORTH, F.; STWALLEY, W. New spectroscopic analyses of the  $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$  bands of  ${}^7\text{LiH}$ . *J. Mol. Spectrosc.*, v. 76, p. 17–38, 1979.
- [51] BARAKAT, B.; BACIS, R.; CARROT, F.; CHURASSY, S.; CROZET, P.; MARTIN, F.; VERGES, J. Extensive analysis of the  $X^1\Sigma_g^+$  ground state of  ${}^7\text{Li}_2$  by laser-induced fluorescence Fourier transform spectrometry. *J. Chem. Phys.*, v. 102, p. 215–227, 1986.
- [52] FANG, W.-H.; YOU, X.-Z.; YIN, Z. A theoretical study on the low-lying electronic states of the  $\text{Li}_2\text{H}$  molecule. *Chem. Phys. Lett.*, v. 233, p. 237–242, 1995.
- [53] KIM, S.; HERSCHBACH, D. Angular momentum disposal in atom exchange reactions. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, v. 84, p. 159–169, 1987.
- [54] VEZIN, B.; DUGOURD, P.; RAYANE, D.; LABASTIE, P.; BROYER, M. First observation of an excited state of  $\text{Li}_2\text{H}$ . *Chem. Phys. Lett.*, v. 202, p. 209–215, 1993.
- [55] WERFELLI, G.; HALVICK, P.; HONVAULT, P.; KERKENI, B.; STOECKLIN, T. Low temperature rate coefficients of the  $\text{H} + \text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  reaction: new potential energy surface and time-independent quantum scattering. *J. Chem. Phys.*, v. 143, p. 114304, 2015.
- [56] WARMBIER, R.; SCHNEIDER, R. Ab initio potential energy surface of  $\text{CH}_2^+$  and reaction dynamics of  $\text{H} + \text{CH}^+$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 10285–10294, 2011.
- [57] LIQUE, F.; JORFI, M.; HONVAULT, P.; HALVICK, P.; LIN, S. Y.; GUO, H.; XIE, D. Q.; DAGDIGIAN, P. J.; KOS, J.; ALEXANDER, M. H.  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ : a key reaction for interstellar chemistry. New theoretical results and comparison with experiment. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 221104, 2009.

- 
- [58] DE FAZIO, D.; DE CASTRO-VITORES, M.; AGUADO, A.; AQUILANTI, V.; CAVALLI, S. The  $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  reaction: ab initio studies of the potential energy surface, benchmark time-independent quantum dynamics in an extended energy range and comparison with experiments. *J. Chem. Phys.*, v. 137, p. 244306, 2012.
- [59] VERA, M. H.; WESTER, R.; GIANTURCO, F. A. The  $\text{H}_2^+ + \text{He}$  proton transfer reaction: quantum reactive differential cross sections to be linked with future velocity mapping experiments. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 51, p. 014004, 2018.
- [60] VILA, H. V. R.; RIBEIRO, L. A.; MACEDO, L. G. M.; GARGANO, R. On the angular distribution of the  $\text{H} + \text{Li}_2$  cross sections: a converged time-independent quantum scattering study. *Sci. Rep.*, v. 8, p. 1044, 2018.
- [61] GAMALLO, P.; GONZÁLEZ, M.; HUARTE-LARRAÑAGA, F. Performance analysis of two quantum reaction dynamics codes: time-dependent and time-independent strategies. *Procedia Computer Science*, v. 18, p. 835–844, 2013.
- [62] BALINT-KURTI, G. G.; GÖGTAS, F.; MORT, S. P.; OFFER, A. R.; LAGANÀ, A.; GERVASI, O. A comparison of time-dependent and time-independent quantum reactive scattering –  $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$  model calculations. *J. Chem. Phys.*, v. 99, n. 12, p. 9567–9584, 1993.
- [63] BRINK, D. M.; SATCHLER, G. R. *Angular momentum*. 2. ed. Oxford, UK: Clarendon Press, 1968.
- [64] GIMBUTAS, Z.; GREENGARD, L. A fast and stable method for rotating spherical harmonic expansions. *J. Comp. Phys.*, v. 228, p. 5621–5627, 2009.
- [65] TAJIMA, N. Analytical formula for numerical evaluations of the Wigner rotation matrices at high spins. *Phys. Rev. C*, v. 91, p. 014320, 2015.

- [66] FENG, X. M.; WANG, P.; YANG, W.; JIN, G. R. High-precision evaluation of Wigner's d-matrix by exact diagonalization. *Phys. Rev. E*, v. 92, p. 043307, 2015.
- [67] ALDEGUNDE, J.; JAMBRINA, P. G.; GARCÍA, E.; HERRERO, V. J.; SÁEZ-RÁBANOS, V.; AOIZ, F. J. Understanding the reaction between muonium atoms and hydrogen molecules: zero point energy, tunnelling, and vibrational adiabaticity. *Mol. Phys.*, v. 111, n. 21, p. 3169–3181, 2013.
- [68] CLARY, D. C. Theoretical studies on bimolecular reaction dynamics. *PNAS*, v. 105, n. 35, p. 12649–12653, 2008.

# Apêndice

## Anexo A

### Artigos Redigidos e Publicados durante a Elaboração desta Tese

# Quantum isotope effects on the H+Li<sub>2</sub> reaction

Thiago Ferreira da Cunha<sup>1</sup> · Henrique Vieira Rivera Vila<sup>1</sup> ·  
William Ferreira da Cunha<sup>1</sup> · Luiz Guilherme M. de Macedo<sup>2</sup> · Ricardo Gargano<sup>1</sup>

Received: 2 December 2016 / Accepted: 20 February 2017  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

**Abstract** This work presents a detailed study concerning the quantum isotope effects on the  $\text{H}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  reaction, when the hydrogen is replaced by muonium, deuterium, and tritium. To verify such effects on these isotope reactions, it was applied an accurate time-independent quantum scattering approach to determine the dynamic properties, such as state-to-state probabilities as a function of the total energy, the product energetic distribution, and the contribution of the ro-vibrational excitation on the reaction probabilities. From the obtained results, it was possible to observe a significant increase on the promotion of the H+Li<sub>2</sub> reaction when hydrogen is replaced by tritium. This fact shows the importance of the isotopic substitution in the making and breaking of the chemical bonds in the reactive systems.

**Keywords** Isotope reaction · Quantum scattering · H+Li<sub>2</sub> reaction · Reaction probabilities

## Introduction

Isotopic substitutions are very important in the making and breaking of chemical bonds in chemical reactions. Their

effects on reaction dynamics and molecular properties play an important role in chemistry [1–3]. Isotope substitutions can also modify the nature of chemical bondings as reported by Fleming et al. [1] using an accurate quantum calculation.

Isotope effects also appear in the photodissociation of small molecules and this can be explained by different mechanisms [2]. One of them can be noted when shifts in the ro-vibrational energies of both ground and electronically excited states happen. This feature yields shifts in the transition energies that connect a specific ground and excited state on isotopic substitution. On the other hand, if isotopic substitution yields a loss of symmetry, some forbidden transitions in the normal molecule may become possible in the isotope form. This fact indicates that substituted form may have additional transitions that are not found in the unsubstituted molecule.

Due to the great importance of the isotope effects in the chemical reactivity, we present in this work a detailed study about the isotopic variants of the H+Li<sub>2</sub> reaction. More precisely, we have investigated the reactions formed when the hydrogen is replaced by the following isotopes: muonium ( $\text{Mu}=\mu^+e^-$ ), an ultralight isotope of hydrogen with a mass of 0.114 a.m.u ( $m_{\text{Mu}}/m_{\text{H}}=1/9$ ) [4, 5], deuterium (D), which is twice as heavy as hydrogen [6], and tritium (T) that is three times as heavy as hydrogen. The H+Li<sub>2</sub> reaction has been chosen due to its importance in investigating chemisorption phenomena [7–12]. Furthermore, H+Li<sub>2</sub> reaction and their isotopic variants have been of great interest to both theoreticians [13–17] and experimentalists [18–20].

To perform this study, we have considered the approach of the time-independent quantum mechanics, implemented on ABC program [21], with the total angular momentum  $J = 0$ . Furthermore, we have used an accurate potential

---

This paper belongs to Topical Collection VI Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – VI SeedMol

---

✉ Thiago Ferreira da Cunha  
thiagofc88@hotmail.com

<sup>1</sup> Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil

<sup>2</sup> Universidade Federal do Pará, Belém, Brazil

energy surface (PES) built by our research group [22, 23]. The quality of this PES has been demonstrated in previous studies [24, 25].

## Methods

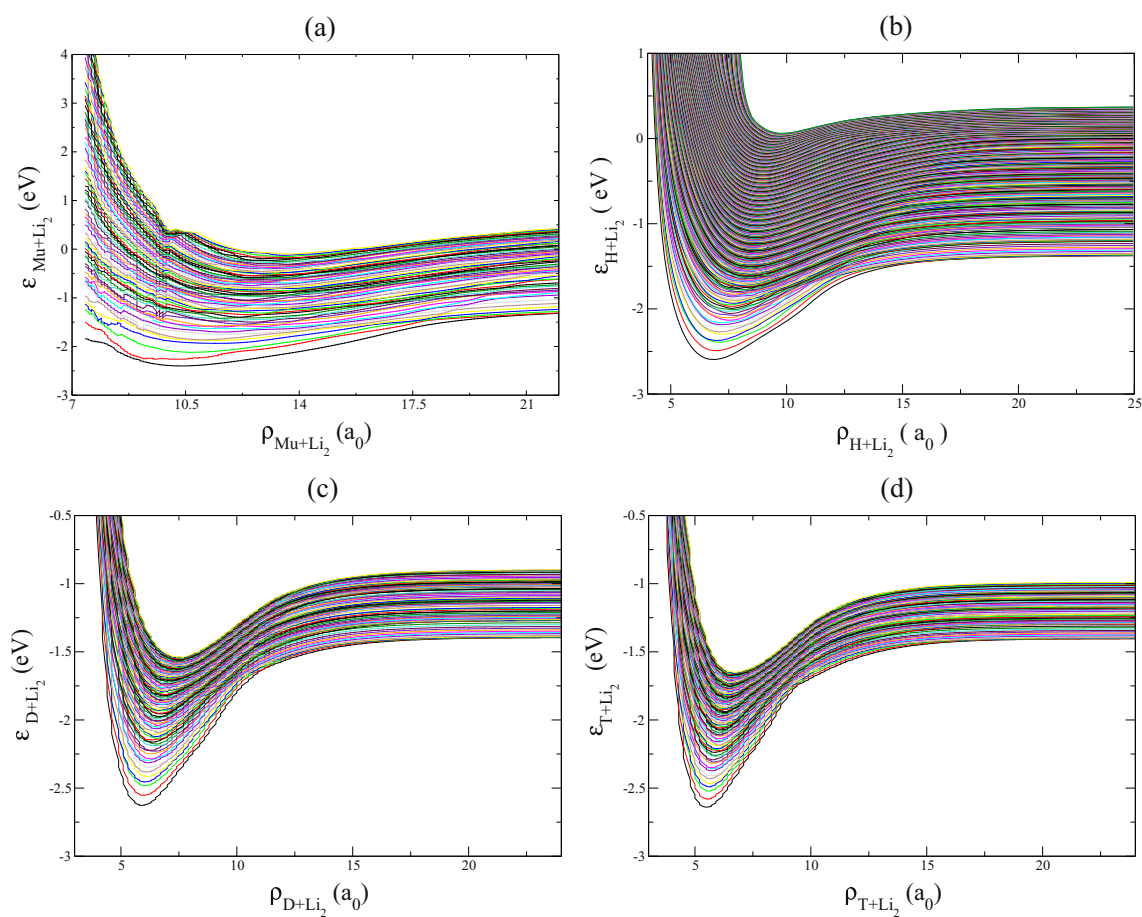
To obtain the dynamical and kinetic properties of a reactive scattering, it is necessary to solve the nuclear Schrödinger equation. In general, the solution of this equation is not an easy task because the coordinates that define the reactant usually do not define the product so well and vice versa. Thus, the first step in solving this equation is the appropriate choice of the coordinates that define accurately all reactive collisional process. Several studies have shown that the hyperspherical coordinates are the more appropriate coordinate system to describe a reactive process. In the literature, there are several hyperspherical parametrization schemes (such as Delves [26], APH [26], Smith [26]) to describe the hyperangles. In the present work, the Delves

parametrization [26], which is implemented in the ABC program, is adopted. A major advantage of choosing this coordinate system lies in the fact that it is able to simultaneously describe the three arrangements of triatomic reactive collisional process such  $A+BC \rightarrow AC+B$  or  $A+BC \rightarrow AB+C$ , where, in the present work,  $A=Mu$  (muonium),  $D$  (deuterium) or  $T$  (tritium) and  $B=C=Li$ .

To solve the time independent nuclear Schrödinger equation for the  $X+Li_2$  (with  $X=Mu, D$  and  $T$ ) reactive process with the potential energy surface described in Ref. [22], the nuclear wave function  $\chi$  is expanded in terms of hyperspherical basis functions  $B$  (coefficients  $g$  yet to be determined):

$$\chi^{JM} = \sum_{\lambda\nu_\lambda j_\lambda K_\lambda} g_{\lambda\nu_\lambda j_\lambda K_\lambda}(\rho) B_{\lambda\nu_\lambda j_\lambda K_\lambda}^{JM} \times (\rho, \phi_\lambda, \theta_\lambda, \psi_\lambda, \gamma_\lambda, \eta_\lambda), \quad (1)$$

where  $\lambda$  is the channel arrangement index,  $J$  the total angular momentum number,  $M$  and  $K$  are projections on the



**Fig. 1** Adiabatic vibrational function eigenvalues as a function of the hyperradius of the  $Mu+Li_2$  (a),  $H+Li_2$  (b),  $D+Li_2$  (c), and  $T+Li_2$  (d) systems for the even case

**Table 1** Asymptotic vibrational energies (eV) calculated through both ABC program and DVR methods

Diatom	( $\nu, j$ )	ABC program	DVR
Li <sub>2</sub>	( $\nu = 0, j = 0$ )	0.02179	0.02179
	( $\nu = 1, j = 0$ )	0.06478	0.06478
	( $\nu = 2, j = 0$ )	0.10694	0.10695
	( $\nu = 3, j = 0$ )	0.14827	0.14828
LiMu	( $\nu' = 0, j' = 0$ )	0.24260	0.24262
	( $\nu' = 1, j' = 0$ )	0.69745	0.69757
	( $\nu' = 2, j' = 0$ )	1.10969	1.11002
	( $\nu' = 3, j' = 0$ )	1.47540	1.47610
LiH	( $\nu' = 0, j' = 0$ )	0.08673	0.08674
	( $\nu' = 1, j' = 0$ )	0.25658	0.25662
	( $\nu' = 2, j' = 0$ )	0.42165	0.42171
	( $\nu' = 3, j' = 0$ )	0.58173	0.58180
LiD	( $\nu' = 0, j' = 0$ )	0.06521	0.06522
	( $\nu' = 1, j' = 0$ )	0.19361	0.19364
	( $\nu' = 2, j' = 0$ )	0.31936	0.31942
	( $\nu' = 3, j' = 0$ )	0.44237	0.44244
LiT	( $\nu' = 0, j' = 0$ )	0.05619	0.05623
	( $\nu' = 1, j' = 0$ )	0.16709	0.16720
	( $\nu' = 2, j' = 0$ )	0.27604	0.27622
	( $\nu' = 3, j' = 0$ )	0.38297	0.38322

coordinate system in space and fixed body frame, respectively,  $\nu$  and  $j$  are vibrational and rotational quantum numbers, respectively,  $\rho$  is the hyperradius and  $\phi_\lambda, \theta_\lambda, \psi_\lambda, \gamma_\lambda, \eta_\lambda$  are the three Euler's angles and the two interior angles of Delves, respectively [26]. For the present study, the total momentum angular is fixed to zero.

The basis functions  $B$  presented in Eq. 1 are used to obtain a relation with the matrix elements of the Wigner's rotation operator  $D$ , the spherical harmonics  $Y$  and the vibrational functions  $\varphi$ . These basis functions are given by:

$$B_{\lambda\nu_\lambda j_\lambda K_\lambda}^{JM} = \frac{D_{MK_\lambda}^J(\phi_\lambda, \theta_\lambda, 0) Y_{j_\lambda K_\lambda}(\gamma_\lambda, \psi_\lambda) \varphi_{\nu_\lambda}(\eta_\lambda)}{\rho^{5/2} \sin \eta_\lambda \cos \eta_\lambda}. \quad (2)$$

**Table 2** Fundamental harmonic vibrational frequency ( $\omega_e$ ), anharmonic vibrational frequencies ( $\omega_e x_e$  and  $\omega_e y_e$ ), rotor-vibrating coupling constants ( $\alpha_e$  and  $\gamma_e$ ) of the LiMu, LiD, and LiT molecules determined through DVR and Dunham methods

Molecule	Method	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
LiMu	DVR	3982.45216	148.09638	5.18250	3.58970	0.26855
	Dunham	3976.28314	143.98280	6.73523	3.48657	0.36091
LiD	DVR	1056.57474	10.17568	0.11938	0.06556	0.00161
	Dunham	1056.52843	10.15180	0.12634	0.06535	0.00179
	exp [32]	1055.00696	13.05489	0.07453	0.09149	0.00066
LiT	DVR	910.42311	7.55077	0.07706	0.04191	0.00090
	Dunham	910.40108	7.53763	0.08083	0.04181	0.00099

All spectroscopic constants are given in  $\text{cm}^{-1}$

When the number of required basis functions is reached, the truncation parameters are provided to the ABC program for the maximum internal energy (0.68eV and with a step of 0.005eV) less than that of all open channels on maximum rotational quantum number considered ( $j=25$ ).

In the current study, the program divided the hyperradius in sections from  $\rho_{\min}=4.54$  bohr (for H), 7.46 bohr (for Mu), 3.88 bohr (for D) and 3.57 bohr (for T) bohr until  $\rho_{\max}=25$  bohr into 300 equally spaced sectors and following that the functions into each sector can be considered approximately adiabatic.

The vibrational functions are calculated inside each section through the diagonalization of the part of full Hamiltonian responsible for describing the  $\eta$ -dependent motions, in which it is used the potential energy curves for each arrangement considered (Li<sub>2</sub>, LiMu, LiD and LiT) on a surface of the hypersphere. Once all considered eigenvalues ( $\epsilon_{\nu_\lambda}$ ) of  $\varphi$  are obtained, the complete behavior of the basis functions  $B$  can be determined.

The ABC program solves the matrix CC equations (named propagation) by means of a logarithmic derivative method developed by Johnson [27]. The integrals of each sector are determined and the nuclear wave functions ( $\chi$ ) are obtained for all sectors and matched between the sectors, propagating from the  $\rho_{\min}$  (strong region) to the  $\rho = 25.0$  bohr (asymptotic region). In this region, after projecting  $\chi$  in Jacobi coordinates, one can set the appropriate scattering boundary conditions [26]. Lastly, ABC program determines the scattering matrix which is used to calculate the dynamical (state-to-state reaction probabilities for example) and kinetic properties (thermal rate constants).

## Results and discussion

### Ro-vibrational spectroscopy constants and adiabatic curves

To verify the reliability of the reaction probabilities and ro-vibrational distribution an analysis on whether if there

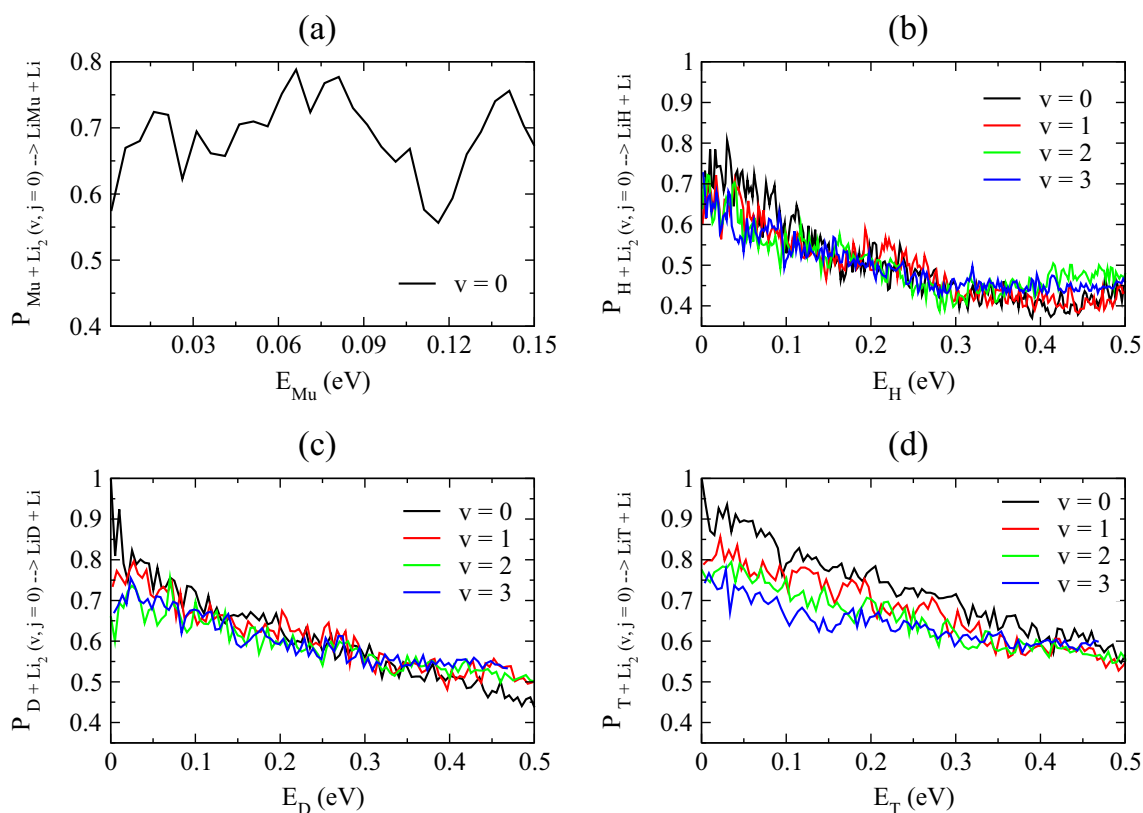


is sufficient convergence for the expansion of the nuclear wave function  $\chi$  should be carried out. In other words, one needs to establish a criteria to provide a basis set completeness. The first step on doing this is to depict the adiabatic vibrational function eigenvalues ( $\varphi$ ) as a function of the hyperradius ( $\rho$ ), as shown in Fig. 1. It is important to verify the absence of discontinuities and divergent points at these adiabatic energy curves. These facts give more reliability to the basis set applied to the reaction systems studied in the present work. Figure 1 shows adiabatic vibrational function eigenvalues of the Mu+Li<sub>2</sub>, H+Li<sub>2</sub>, D+Li<sub>2</sub>, and T+Li<sub>2</sub> reactions for the even case. Due the reactant molecule being homonuclear (Li<sub>2</sub>), the angular functions in Eq. 2 can generate diatomic parity eigenfunctions. Then, to estimate the reaction probabilities to the initial ro-vibrational state ( $v, j$ ), the problem is divided into two independent parts in the ABC program. Such independence is specified on ABC input as even (+1) or odd (-1) with diatomic parity eigenvalue given by  $p = (-1)^j = \pm 1$  [28]. The second step in order to ensure the reliability of the reaction probabilities and ro-vibrational distribution is to verify the quality of the ABC ro-vibrational energies (Fig. 1) in the asymptotic region (for  $\rho=25$  bohr) for each channels (Li<sub>2</sub>, LiMu, LiD and LiT). Accordingly, it was used the Discrete

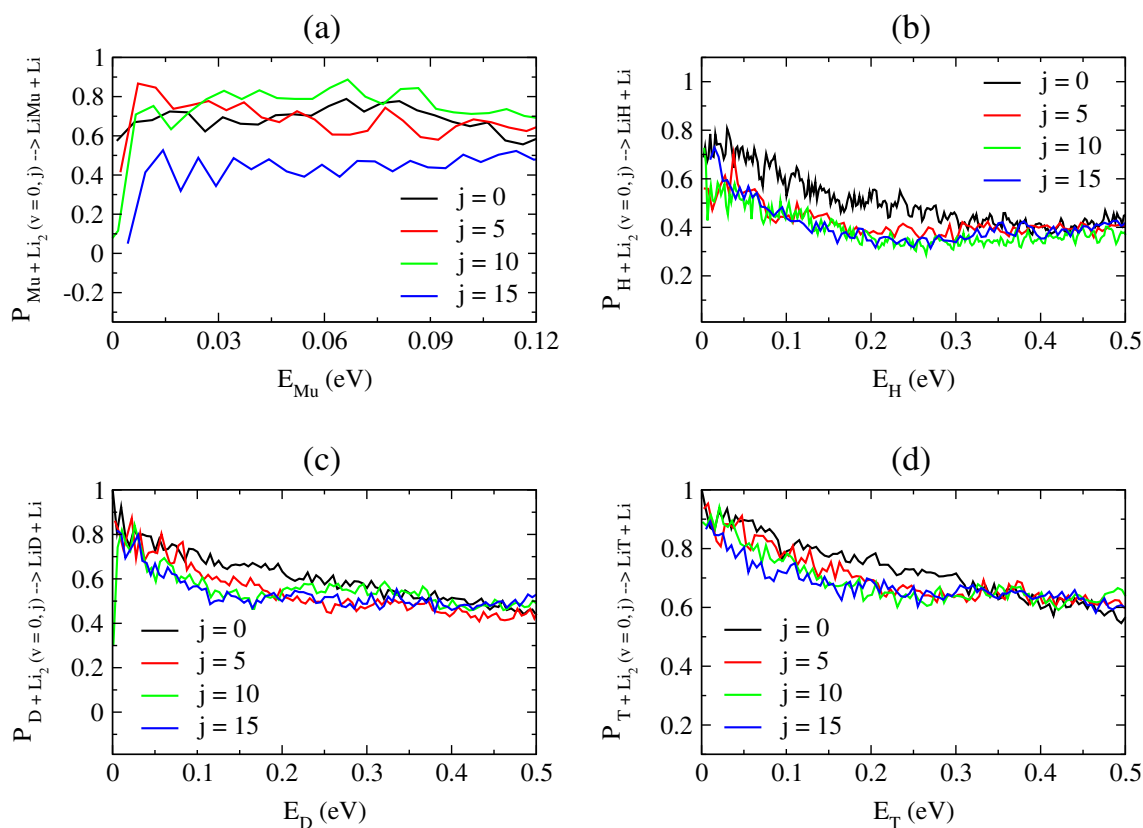
Variable Representation method (DVR) [29] to determine only these asymptotic energies using the same potential energy surface. The obtained values were compared with the ones obtained with ABC program as shown in the Table 1. One can see a great agreement between the ABC and DVR values. This feature evidences the quality the adiabatic curves shown in Fig. 1. Furthermore, it was also determined the spectroscopic constants of the diatomic molecules for the each isotope channel (LiMu, LiD and LiT) using both DVR [30] and Dunham methods [31] (See Table 2). From this Table, it is possible to see that the obtained results of these two methods are also in a good agreement. Also, experimental data found from literature (LiD molecule) are significantly close both Dunham and DVR methods, demonstrating an excellent reliability for the energies levels of the diatomic molecules discussed in this work.

### Contribution of the ro-vibrational excitation on the reaction probabilities

Once demonstrated the quality of the adiabatic curves, the matrix CC equations can be solved. The S-matrix elements for total energy equal to 0.68 eV (with a step of 0.005 eV) are obtained at each initial ro-vibrational state of the



**Fig. 2** Reaction probabilities as a function of the translational energy of reactant muonium (a), hydrogen [24] (b), deuterium (c) and tritium (d), considering the Li<sub>2</sub> molecule in a pure vibrational state

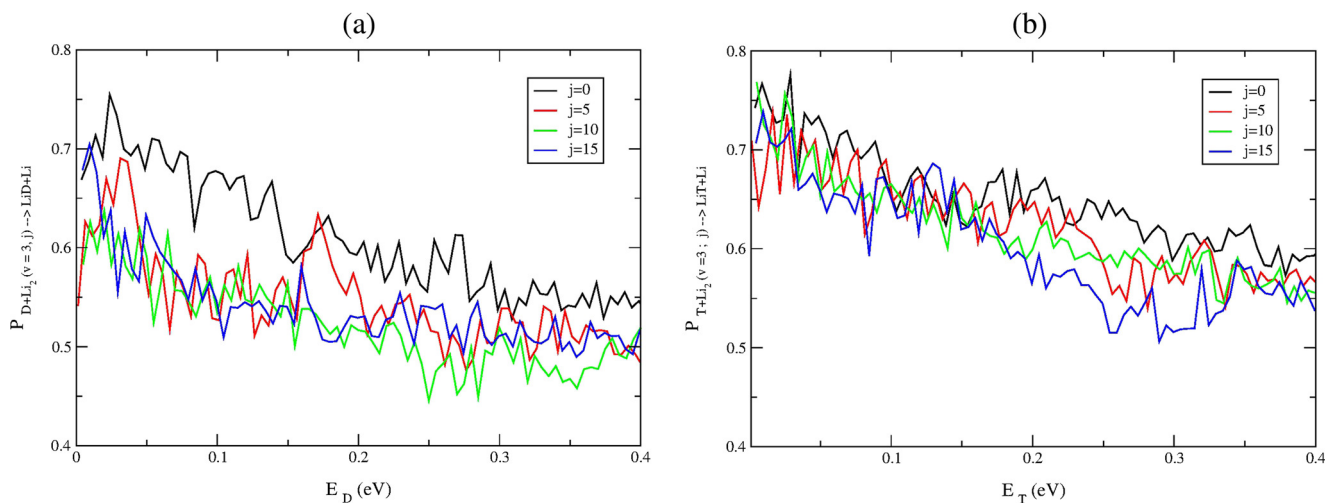


**Fig. 3** Reaction probabilities as a function of the translational energy of reactant muonium (a), hydrogen [24] (b), deuterium (c) and tritium (d), considering the  $\text{Li}_2$  molecule in a pure rotational state

reactants, and adding the reaction probabilities corresponding to the all possible open channels of the products.

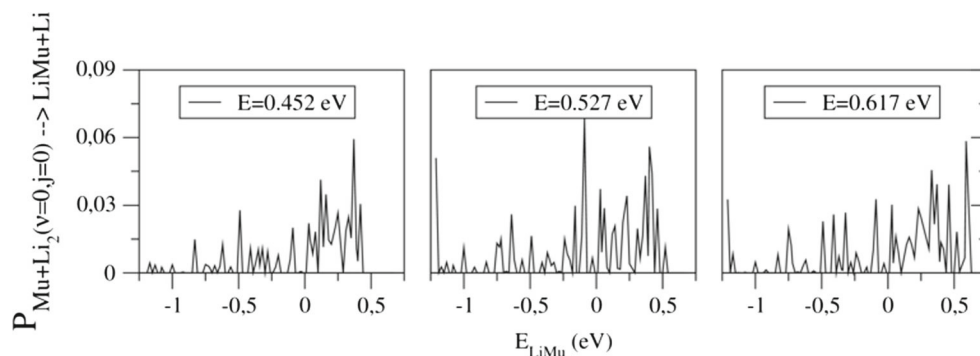
Figure 2 shows the reactive probabilities of the collisional process  $\text{H}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH}+\text{Li}$  and its isotopic collisional process  $\text{X}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiX}+\text{Li}$  ( $\text{X}=\text{Mu}, \text{D}$  or  $\text{T}$ ) as a function of the

translation energy of the respective reactant atom and considering the  $\text{Li}_2$  reactant in the vibrational pure states  $\nu=0, 1, 2,$  and  $3$ . In the case of the  $\text{Mu}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiMu}+\text{Li}$  reaction, the  $\text{Li}_2$  was considered only at  $\nu=0$ . This was due to the fact of the reduced mass of diatom  $\text{LiMu}$  being smaller when



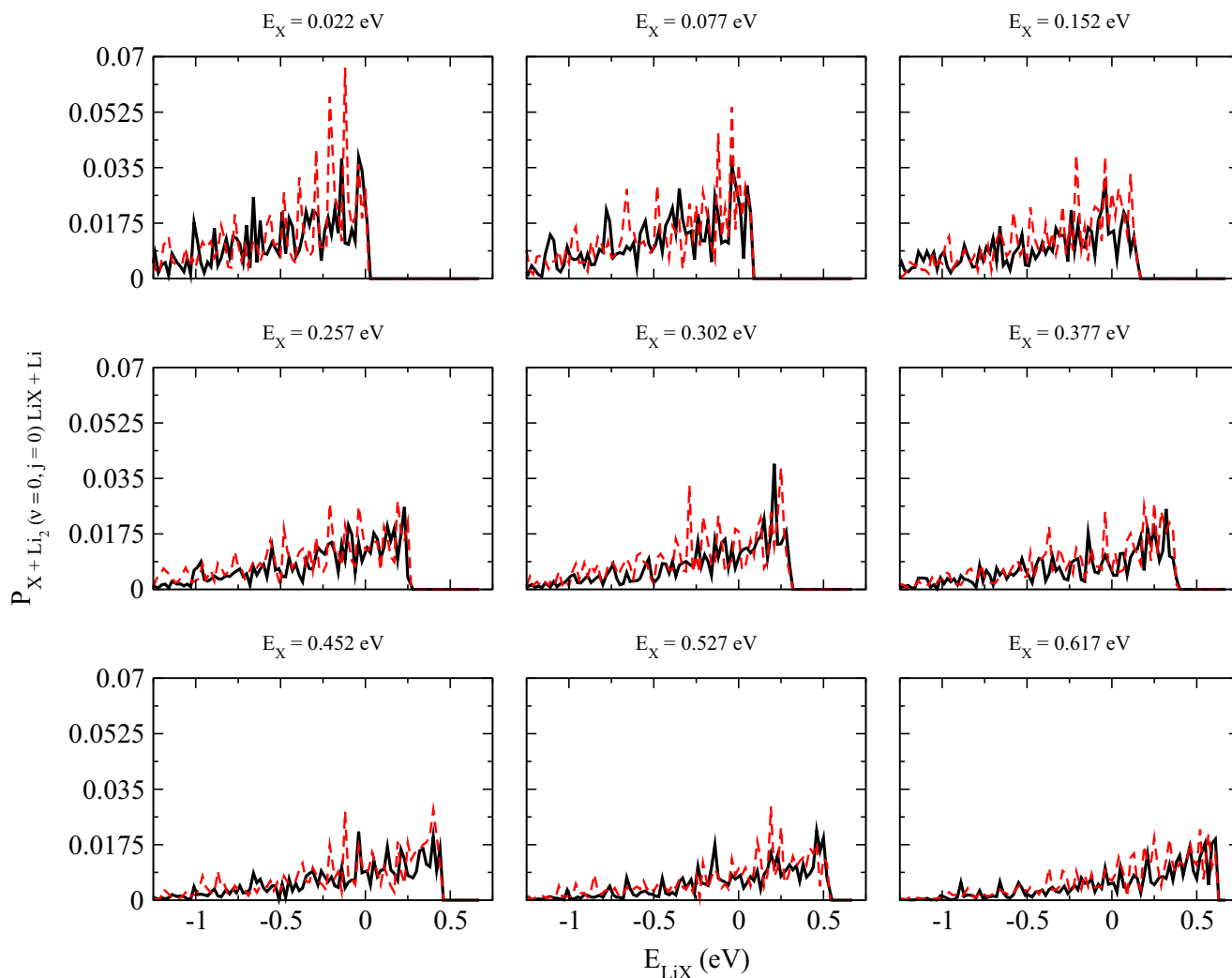
**Fig. 4** Reaction probabilities as a function of the translational energy of reactant deuterium (a) and tritium (b) for the  $\text{Li}_2$  molecule prepared in its vibrational excitation  $\nu=3$

**Fig. 5** Reaction probabilities as a function of the internal energy of the product LiMu (for different values of the total energy) and with the Li<sub>2</sub> molecule prepared in its ground state



compared to the diatoms LiD and LiT molecules and only one vibrational state appearing for energy considered (0.68 eV). From Fig. 2, one can see that the reactive probabilities obtained for the isotope reactions have a small dependence of the initial vibrational states of the Li<sub>2</sub> reactant. This fact is in complete agreement with the absence of barrier in

the potential energy surface. A similar result was found for the H+Li<sub>2</sub> quantum reactive study [24] and Quasiclassical total reactive cross section determined for the X+Li<sub>2</sub> (X=D and T) [25]. For D+Li<sub>2</sub> → LiD+Li and T+Li<sub>2</sub> → LiT+Li reactive processes, it is observed that the reaction probability is higher when the Li<sub>2</sub> reactant is in the fundamental



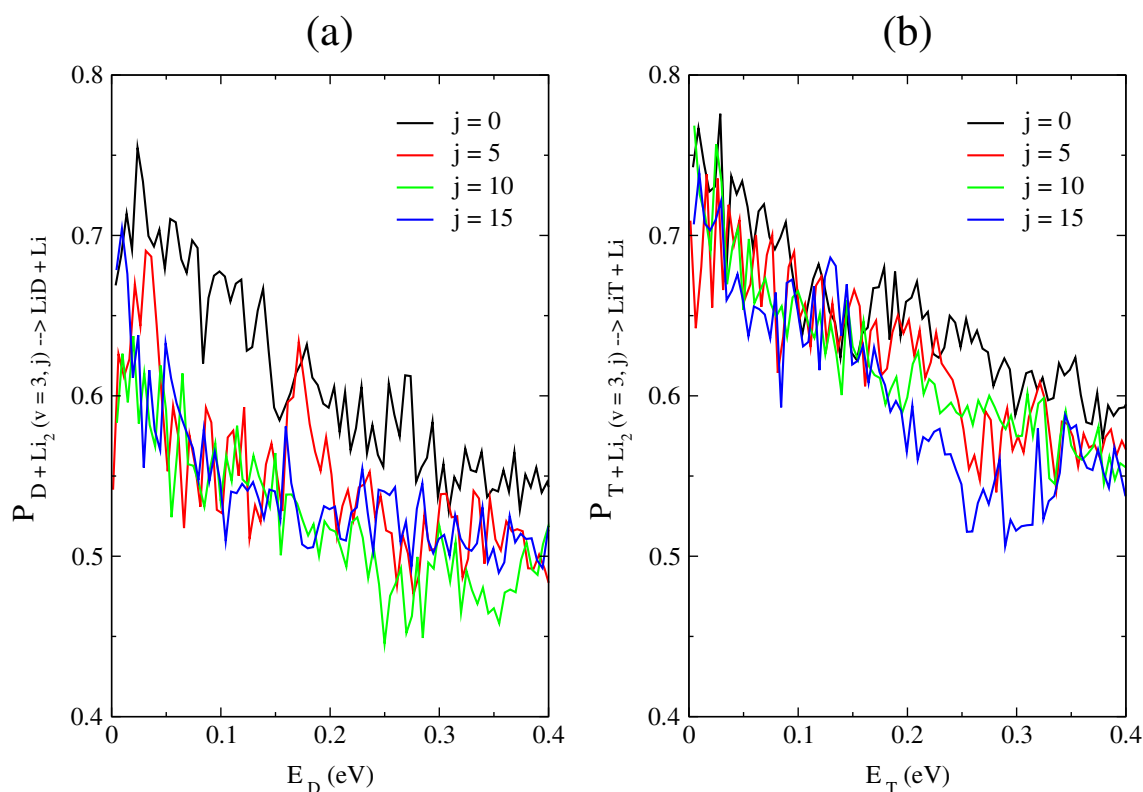
**Fig. 6** Reaction probabilities as a function of the internal energy of the product LiX, with X=D (black line) and T (red line), for different values of the total energy and with the Li<sub>2</sub> molecule prepared in its ground state

vibrational state  $\nu=0$  and the atom X (D, T and Mu) has a small translational energy. This feature is also consistent with the absence of barrier of the potential energy surface of these reactions associated to its high exoergicity. Indeed, the difference between reactant and product energies (enthalpy) of these reactions is about 34 kcal/mol. In other words, high exoergicity combined with absence of barrier may favor the reactivity of isotope reactions more massive (for instance T+Li<sub>2</sub> reaction) due to the greater coupling of ro-vibrational states between the reactants and products of a reactive process. It is also noted that, in the case where the reactant has only the vibration movement, the highest reaction probabilities of the D+Li<sub>2</sub> and T+Li<sub>2</sub> systems happen at low translational energies of deuterium and tritium, respectively. For Mu+Li<sub>2</sub> isotope reaction, the probability is practically independent of the translational energy of the muonium.

Mu+Li<sub>2</sub>, D+Li<sub>2</sub> and T+Li<sub>2</sub> reaction probabilities as functions of the translational energies and considering the reactant Li<sub>2</sub> in a pure rotational state ( $j=0, 5, 10, \text{ and } 15$ ), are shown in the Fig. 3. We can see that for D+Li<sub>2</sub> reaction (for the deuterium lower translational energies), the reaction probabilities are increased when the reactant Li<sub>2</sub> is found in the fundamental rotational state  $j = 0$ . However, for the highest translational energies considered for reactant, the reactivity of the system becomes higher when the Li<sub>2</sub>

molecule is in the excited rotational state  $j = 15$ , although with less probability. The same trend is found for Mu+Li<sub>2</sub> system, with the difference that the higher rotational excitation (e.g.  $j = 15$ ) no longer affects the reactivity of the system. Finally, it is observed that the T+Li<sub>2</sub> reactivity is barely unchanged when the higher rotational excitations are taken into consideration. A common fact found for these results was that, for purely vibrational and rotational excitations, the reactivity of this reaction is higher when the Li<sub>2</sub> translational energy is lower.

Analysis of excited states was performed for the reactions involving deuterium and tritium. Figure 4 presents a particular case when the Li<sub>2</sub> reactant is found in its vibrational state  $\nu=3$ . From this figure, it is noted that the more probable channel tends to be those in rotational quantum number  $j = 0$ . This feature appears in both D+Li<sub>2</sub> and T+Li<sub>2</sub> reactions. It is also noted that the highest reaction probabilities occur for lower translational energies, as in previous cases. The Mu+Li<sub>2</sub> reaction presents only the channels for  $\nu = 0$  (the other channels are energetically closed). Again, these results show that the isotope reactions follow the same trend of Vila et al. studies [24] for the hydrogen atom obtained by accurate quantum study and also, by studies conducted by da Cunha et al. [25] on the H+Li<sub>2</sub> reaction and its isotopic variants using quasiclassical trajectory method.



**Fig. 7** Reaction probabilities as a function of the internal energy of the product LiMu (for different values of the total energy) and with the Li<sub>2</sub> molecule prepared in its excited state  $\nu=0, j=15$

From this study, it was also observed that the reaction with tritium is the most reactive, followed by isotope reaction with deuterium, after the reaction with hydrogen and finally the reaction containing the muonium. For reasons already aforementioned, these facts suggest that the more massive is the arrangement of a reactive process, the more ro-vibrational levels between reactant and product can be interlaced.

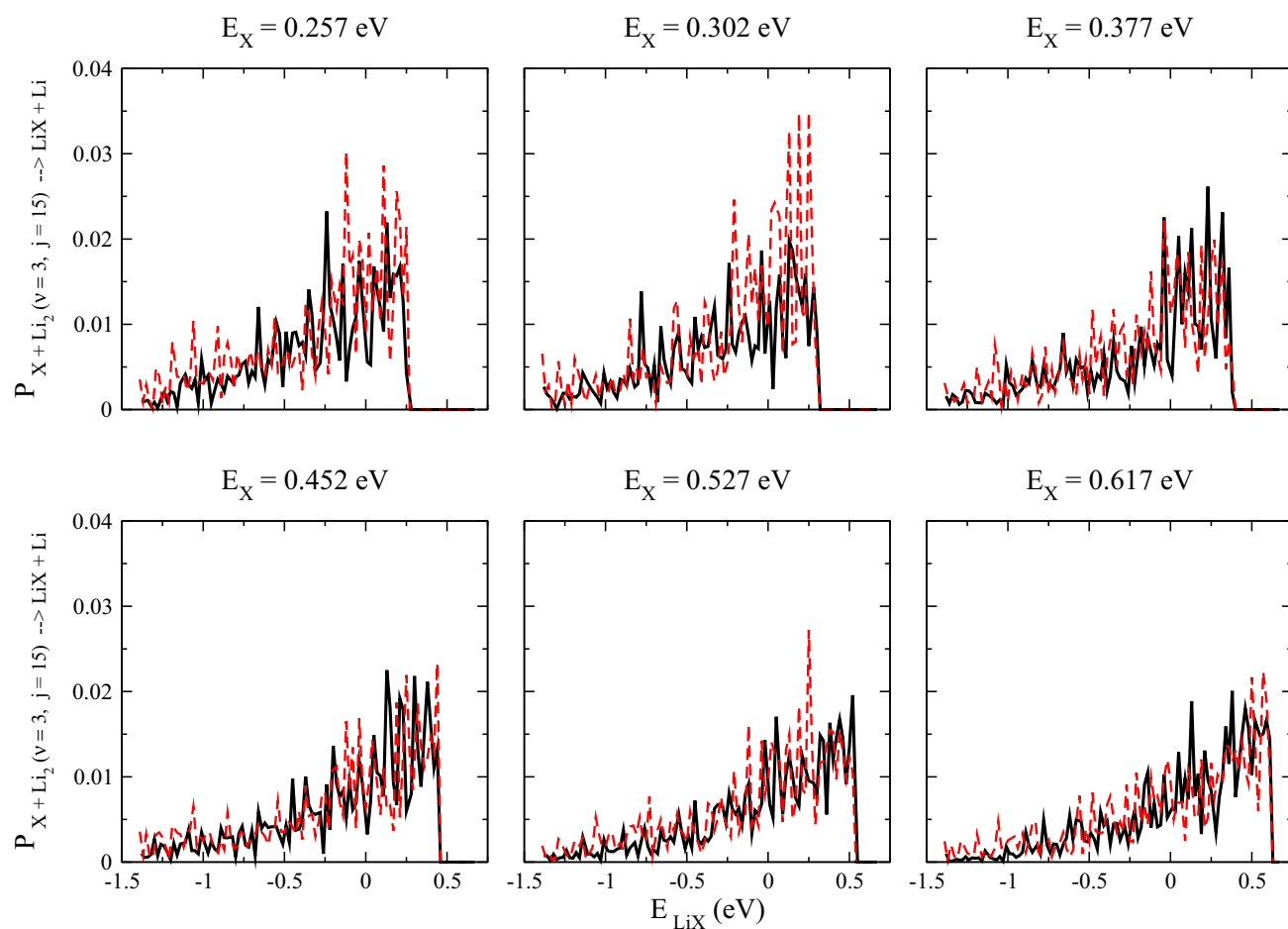
### Product Energetic distribution

Figures 5 and 6 show the reactive probabilities as functions of the energies of LiMu, LiD and LiT product molecules, respectively, for different values of the total energy. In these figures, the energy reference was considered on ro-vibrational ground state energy of the reactant  $\text{Li}_2(v=0, j=0)$ , whose value is  $E=0.022$  eV. Based on this choice, the higher ro-vibrational level of the LiMu, LiD, and LiT products should reveal the lower translational energy of the lithium product atom free.

The experimental information that the hydrogen atoms are emitted for temperatures less than 3000 K [33] suggests that the reaction may favor the formation of excited molecules (by an amount equivalent to the enthalpy of the process) if the translational energies are fixed in the same value.

Figure 5 presents only three values of total energy. This occurs due to the few open channels to the arrangements in the  $\text{Mu}+\text{Li}_2$  reaction. One can also observe in Fig. 6 that as the total energy is increased, more values of internal energy of the LiD and LiT products are revealed (most of the added energy is converted to the product molecules). From Fig. 6, it is possible to note that the LiT product energy is higher than the LiD one.

Figures 7 and 8 describe the reaction probabilities as a function of the internal energy of the LiMu, LiD, and LiT products, considering the reactant  $\text{Li}_2$  in excited ro-vibrational states. In this case, more values of the internal energy of the product are revealed to increase the total energy (the energy efficiency is higher in  $\text{T}+\text{Li}_2$  system).



**Fig. 8** Reaction probabilities as a function of the internal energy of the product LiX with X=D (black line) and T (red line), for different values of the total energy and with the  $\text{Li}_2$  molecule prepared in its excited state  $v=3, j=15$

However, as the  $\text{Li}_2$  ro-vibrational levels are increased, the reaction probabilities tend to become zero for the lowest total energy.

Finally, it is also observed that when the  $\text{Li}_2$  is found in both ground state and excited state, the highest values of total energy (higher temperatures) show peaks that tend to be lower and spread. This fact indicates that more ro-vibrational states of product are available, but with less probability in the reaction.

## Conclusions

This work has presented a quantum isotope effect study on the  $\text{H}+\text{Li}_2$  reaction. More precisely, it was investigated how the  $\text{Li}_2$  reactant ro-vibrational excitation contributes to the reaction probabilities and the product energetic distribution of the  $\text{Mu}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{Li}+\text{LiMu}$ ,  $\text{D}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{Li}+\text{LiD}$ , and  $\text{T}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{Li}+\text{LiT}$  isotope reactions.

From this theoretical study, it was possible to observe that the obtained reactive probabilities for the isotope reactions have a small dependence of the initial vibrational states of the  $\text{Li}_2$  reactant (the same feature was found for the  $\text{H}+\text{Li}_2$ ) and the highest reaction probabilities happen at low translational energies of the deuterium and tritium. Furthermore, it was also verified that the reactivity of the  $\text{H}+\text{Li}_2$  reaction is greater when the hydrogen is replaced by its heavier isotope (tritium). This fact indicates that the larger the mass of the molecules of a given channel, the greater will be the coupling of the ro-vibrational states between the reactants and products involved in an elementary reactive collisional process.

**Acknowledgments** The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, FAPDF, CENAPAD-SP and FINATEC. LGMM acknowledges CNPq for his postdoctoral scholarship (Grant number 157843/2015-7).

## References

- Fleming DG, Manz J, Sato K, Takayanagi T (2014) Fundamental change in the nature of chemical bonding by isotopic substitution. *Angew Chem Int Ed* 53:13706–13709
- Kaye JA (1992) Isotope effects in gas-phase chemical reactions and photodissociation processes. ACS Symposium series, vol 502. American Chemical Society, Washington, DC, pp 1–15
- Kohen A, Limbach HH (2006) Isotope effects in chemistry and biology. CRC, Boca Raton
- Urey HC, Brickwedde FG, Murphy GM (1932) A hydrogen isotope of mass 2. *Phys Rev* 39:164–165
- Baer S, Fleming D, Arseneau D, Senba M, Gonzalez A (1992) Kinetic isotope effects in gasphase muonium reactions. ACS Symposium Series, vol 502. American Chemical Society, Washington, DC, pp 111–137
- Fleming DG, Senba M (1992) Perspectives in mesons science. Amsterdam, North Holland, pp 219–260
- Cardelino BH, Eberhardt WH, Borkman RF (1986) Ab initio SCF calculation on LinHm molecules and cations with four or less atoms. *J Chem Phys* 84:3230–3242
- England WB, Sabelli NH, Wahl AC (1975) A theoretical study of  $\text{Li}_2\text{H}$ . I. Basis set and computational survey of excited states and possible reaction paths. *J Chem Phys* 63:4596–4605
- Talbi D, Saxon RP (1989) Low-lying states of  $\text{Li}_3\text{H}$ : Is there an ion-pair minimum? *Chem Phys Lett* 157:419–425
- Song Y-Z, Li Y-Q, Gao S-B, Meng Q-T (2014) Accurate ab initio-based DMBE potential energy surface for  $\text{HLi}_2(X^2A)$  via scaling of the external correlation. *Eur Phys J D* 68:3
- Gao S, Zhang J, Song Y, Meng Q-T (2015) Cross sections for the vibrational inhibition at low collision energies for the reaction  $\text{H}+\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{Li}+\text{LiH}(X^1\Sigma^+)$ . *Eur Phys J D* 69:111
- Gao S, Zhang L, Song Y, Meng Q (2016) Coriolis coupling effects in the  $\text{H}+\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{LiH}(X^1\Sigma^+)+\text{Li}$  reaction: A time-dependent wave packet investigation. *Chem Phys Lett* 651:233–237
- Shukla CP, Sathyamurthy N, Khuller IP (1987) On the possibility of vibrational inhibition in a bimolecular exchange reaction. *J Chem Phys* 87:3251
- Kim SK, Jeoung SC, Tan AL, Herschbach DR (1991) Vibrational and rotational inhibition of the  $\text{H}+\text{Li}_2$  bimolecular exchange reaction. *J Chem Phys* 95:3854–3856
- Guosen Y, Hui X, Daiqian X (1997) Ab initio potential energy surface and excited vibrational states for the electronic ground state of  $\text{Li}_2\text{H}$ . *Sci China* 40:342–347
- Siegbahn P, Schaefer IIIHF (1975) Potential energy surfaces for  $\text{H}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH}+\text{Li}$  ground state surface from large scale configuration interaction. *J Chem Phys* 62:3488–3495
- He X, Zhang P, Duan Z-X (2016) Isotopic effect on the dynamics of the  $\text{H/D}+\text{LiH/LiD}$  reactions isotopic effect in the  $\text{H}+\text{LiH}$  system. *Comp Theor Chem* 1084:188–195
- Verzin B, Dugourd Ph, Rayane D, Labastie P, Broyer M (1993) First observation of an excited state of  $\text{Li}_2\text{H}$ . *Chem Phys Lett* 202:209–215
- Antoine R, Dugourd Ph, Rayane D, Allouche AR, Aubert-Frecon M, Broyer M (1996) On the optical absorption spectrum of  $\text{Li}_2\text{H}$ . *Chem Phys Lett* 261:670–676
- Wu CH, Ihle HR (1977) Binding energies of  $\text{Li}_2\text{H}$  and  $\text{Li}_2\text{H}^+$  and the ionization potential of  $\text{Li}_2\text{H}$ . *J Chem Phys* 66:4356–4359
- Skouteris D, Castillo JF, Manolopoulos DE (2000) ABC: A quantum reactive scattering program. *Comput Phys Commun* 133:128–135
- Maniero AM, Acioli PH, Silva GM, Gargano R (2010) Theoretical calculations of a new potential energy surface for the  $\text{H}+\text{Li}_2$  reaction. *Chem Phys Lett* 490:123–126
- Maniero AM, Acioli PH (2005) Full configuration interaction pseudopotential determination of the ground-state potential energy curves of  $\text{Li}_2$  and  $\text{LiH}$ . *Int J Quantum Chem* 103:711–717
- Vila HVR, Leal LA, Martins JBL, Skouteris D, Silva GM, Gargano R (2012) The  $\text{H}+\text{Li}_2$  bimolecular exchange reaction: Dynamical and kinetical properties at  $J=0$ . *J Chem Phys* 136:134319–134319-6
- Da Cunha W F, Leal L A, Da Cunha T F, Silva G M, Martins J B L, Gargano R (2014) A detailed reactive cross section study of  $\text{X}+\text{Li}_2 \rightarrow \text{Li}+\text{LiX}$ , with  $\text{X}=\text{H}, \text{D}, \text{T},$  and  $\text{Mu}$ . *J Mol Model* 20:2315–2315-9
- Pack RT, Parker GA (1987) Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical (APH) coordinates. *Theory J Chem Phys* 87:3888–3921

27. Manolopoulos DE (1986) An improved log derivative method for inelastic scattering. *J Chem Phys* 85:6425–6429
28. Schatz GC (1988) Quantum reactive scattering using hyperspherical coordinates: Results for H+H<sub>2</sub> and Cl+HCl. *Chem Phys Lett* 150:92–98
29. Light JC, Hamilton IP, Lill JV (1985) Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *J Chem Phys* 82:1400–1409
30. Vila HVR, Leal LA, Ribeiro LA, Martins JBL, Silva GM, Gargano R (2012) Spectroscopic properties of the H<sub>2</sub><sup>+</sup> molecular ion in the 8kπ, 9kσ, 9lπ, 9lσ and 10oσ electronic states. *J Mol Spect* 273:26–29
31. Dunham JL (1932) The energy levels of a rotating vibrator. *Phys Rev* 41:721–731
32. Alcock CB, Chase MW, Itkin VP (1993) Thermodynamic properties of the group IIA elements. *J Phys Chem Ref data* 22:1–85
33. Lee YT, Gordon RJ, Herschbach DR (1971) Molecular beam kinetics: Reactions of H and D atoms with diatomic alkali molecules. *J Chem Phys* 54:2410–2423

# SCIENTIFIC REPORTS



OPEN

## On the Angular Distribution of the $H+Li_2$ Cross Sections: a Converged Time-Independent Quantum Scattering Study

Henrique Vieira Rivera Vila<sup>1</sup>, Luiz Antônio Ribeiro Jr<sup>2,3</sup>, Luiz Guilherme Machado de Macedo<sup>4</sup> & Ricardo Gargano<sup>1</sup>

A thorough time-independent quantum scattering study is performed on a benchmark potential energy surface for the  $H+Li_2$  reaction at the fundamental electronic state. Integral and differential cross sections are calculated along with thermal rate coefficients until convergence is reached. Our findings show that vibrational and rotational excitations of the reactant hinder reactivity, though for the latter a considerable reaction promotion was spotted as we increase the reactant rotational quantum number until the critical value of  $j=4$ . Such a promotion then begins to retract, eventually becoming an actual inhibition for larger  $j$ . In a straightforward manner, the concept of time-independent methods implemented in this study allowed this accurate state-to-state analysis. Furthermore, a nearly isotropic behaviour of the scattering is noted to take place from the angular point of view. Remarkably, our computational protocol is ideally suited to yield converged thermal rate coefficients, revealing a non-Arrhenius pattern and showing that J-shifting approach fails to describe this particular reaction. Our results, when compared to previous and independent ones, reinforce the latest theoretical reference for future validation in the experimental field.

Three body reactions of the type  $A+BC$  play a central role in chemical physics as they can provide essential mechanistic informations on chemical reactions in the gas phase. Far from being trivial, they have entailed a great experimental effort since the cross molecular beam technique was first demonstrated in 1953 by Taylor and Datz<sup>1</sup>. The importance of studying this class of reactions can be highlighted by the 1986 Nobel Prize in Chemistry, awarded to Herschbach, Lee and Polanyi for their contributions concerning the dynamics of chemical elementary processes<sup>2</sup>.

Early cross beam experiments were performed for chemical reactions among hydrogen (or deuterium) atoms and ( $K_2$ ,  $Rb_2$  or  $Cs_2$ ) alkali homonuclear diatoms, and they all revealed considerable enthalpy variations. These observations allowed Lee, Gordon and Herschbach<sup>3</sup> to infer a valuable analogy between such processes and the dynamics of the deuteron, an important projectile in nuclear physics. On the other hand, reactions involving hydrogen and lighter alkali such as lithium has become of great interest for experimentalists<sup>4-6</sup>, which justifies the modeling of the scattering process for the lightest alkali diatom, the  $Li_2$  molecule<sup>7-9</sup>.

In addition to hydrogen, lithium is a key element in cosmology, galactic evolution and stellar models<sup>10</sup>. The reaction of hydrogen and lithium yields probably the first condensed structure in the early universe<sup>11,12</sup>, lithium hydride, which is also of relevance for neutron shielding<sup>13</sup> and hydrogen storage<sup>14</sup>. Moreover, the chemisorption of hydrogen on lithium clusters<sup>11,15-17</sup> and the formation and depletion of  $LiH$ <sup>18-23</sup> have both been extensively investigated in the theoretical field, and it is also in this context that the importance of studying the  $H+Li_2 \rightarrow LiH+Li$  reaction is inserted.

A time-independent quantum scattering study<sup>24</sup> was published in 2012 at zero total angular momentum with the potential energy surface (PES) built by Maniero *et al.*<sup>25</sup> for the  $Li_2H$  ground electronic state. In this work<sup>24</sup>, the

<sup>1</sup>Institute of Physics, University of Brasília, P. O. Box 04455, 70.919-970, Brasília-DF, Brazil. <sup>2</sup>International Center for Condensed Matter Physics, University of Brasília, P. O. Box 04531, 70.919-970, Brasília, Brazil. <sup>3</sup>Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University, SE-581 83, Linköping, Sweden. <sup>4</sup>Biotechnology Faculty, Institute of Biological Sciences, Federal University of Pará, 66.075-110, Belém, PA, Brazil. Correspondence and requests for materials should be addressed to R.G. (email: [gargano@unb.br](mailto:gargano@unb.br))



energetic distribution of products and the reaction probabilities for the purely vibrational/rotational excitation of the reactant molecule were investigated, as well as the thermal rate coefficients (TRC) by means of the J-shifting approach. The behaviour of the TRC at higher temperatures and the decreasing forms of the probabilistic curves appeared to agree with an expected barrierless and highly exothermic PES, which is also supported by the absence of a threshold of reactivity. This study concluded that the formation of LiH molecules which are ro-vibrationally excited by an amount of energy comparable to  $-\Delta H$  in the particular H+Li<sub>2</sub> bimolecular exchange reaction is somewhat favored, a feature observed in similar reactions involving other alkali diatoms like K<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub> and Cs<sub>2</sub><sup>3</sup>. Besides, our research group also investigated the isotopic effects for the H+Li<sub>2</sub> reaction when hydrogen is substituted by muonium, deuterium or tritium, and we found that both quasi-classical<sup>26</sup> and quantum<sup>27</sup> results came to terms with the fact that the higher the isotope mass, the greater the cross section.

In 2014, Song *et al.*<sup>28</sup> published a PES with 3726 points calculated using the multireference configuration interaction (MRCI) method, and they subsequently investigated the integral cross sections (ICS)<sup>29</sup> and also the integral Coriolis coupling cross sections<sup>30</sup>. Gao *et al.* found in these studies that the Li<sub>2</sub> rotation hinders the reaction<sup>29</sup> and that the Coriolis coupling effect plays an important role in the H+Li<sub>2</sub> ( $X^1\Sigma_g^+$ ) process<sup>30</sup>. Recently, Yuan *et al.*<sup>31</sup> constructed a PES with about 30000 points employing a MRCI-F12 method and they observed deviations for the low collision energy range when compared to results from Vila *et al.*<sup>24</sup>, probably on account of the J-shifting approach and of the different PES adopted by the latter. Still in the time-dependent formalism and on the same PES proposed in ref.<sup>28</sup>, Zhu, Dong and Li<sup>32</sup> employed the wave packet method with a second order split operator in order to obtain state-to-state resolved quantities, having observed that forward and backward scattering signals peaked at the two extreme angles.

The purpose of this work is to continue the H+Li<sub>2</sub> time-independent quantum scattering investigations, now considering as many  $J > 0$  as necessary to reach sufficient convergence on the cross sections. The reaction TRC are also calculated, and our results are qualitative and quantitatively compared to previous ones. To this end, this paper is organized as follows: while Sec. II briefly exposes the methodology employed, Sec. III brings some comments on the convergence criteria adopted in our calculations. Results are given in Sec. IV, followed by final remarks in Sec. V.

## Methodology

The ABC program<sup>33</sup> solves the time-independent nuclear Schrödinger equation for an atom-diatom reaction employing the coupled channel (CC) method<sup>34</sup>, facing up the coordinate problem by simultaneously expanding the wave function in the Delves hyperspherical coordinates of the different arrangement channels  $\tau = 1, 2, 3$ . Written in these coordinates, the nuclear hamiltonian assumes the form:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} + H_{ad}, \quad (1)$$

where  $\mu$  is the three-body reduced mass,  $\rho$  is the hyperradius, and  $H_{ad}$  is the adiabatic term<sup>35</sup>. Therefore, if we denote by  $\eta$  and  $\gamma$  the two Delves angles,  $\phi, \theta$  and  $\psi$  the three Euler angles,  $J$  the total angular momentum,  $M$  and  $K$  its projections in the Space Frame and Body Frame coordinate systems,  $v$  and  $j$  the asymptotic vibrational and rotational quantum numbers, a convenient way to span the nuclear wave function  $\chi$  comes in terms of the eigenfunctions of  $H_{ad}$  with coefficients  $g$  to be determined:

$$\chi^{JM} = \sum_{\tau v, j, K_\tau} g_{\tau v, j, K_\tau}(\rho) B_{\tau v, j, K_\tau}^{JM}(\rho, \phi_\tau, \theta_\tau, \psi_\tau, \gamma_\tau, \eta_\tau). \quad (2)$$

The basis functions  $B$  are conceived to obey a relation written in terms of the matrix elements of the Wigner rotation operator  $D$ , the spherical harmonics  $Y$  and the “vibrational” functions  $\varphi$ :

$$B_{\tau v, j, K_\tau}^{JM} = \frac{D_{MK_\tau}^J(\phi_\tau, \theta_\tau, 0) Y_{j, K_\tau}(\gamma_\tau, \psi_\tau) \varphi_{v_\tau}(\eta_\tau)}{\rho^{5/2} \sin \eta_\tau \cos \eta_\tau}. \quad (3)$$

As far as basis set convergence is concerned, ABC requires that we feed it with suitable input parameters (henceforth denoted like this), and the ones that mainly account for different B functions in Eq. (2) are  $e_{\max}$ ,  $j_{\max}$  and  $k_{\max}$ , which respectively label the internal energy below which all open channels are considered, the maximum rotational and the maximum helicity quantum numbers.

The first major task performed by the program is then the basis set determination. In this step, ABC segments the hyperradius interval in  $m_{tr}$  equally spaced grids until  $\rho = r_{\max}$ . The  $\eta$ -dependent part of the hamiltonian is solved within each segment yielding the  $\phi$  functions by means of a finite difference method, using as reference potentials the diatomic ones of each arrangement on the surface of the hypersphere.

Secondly, ABC proceeds to the calculation of the overlap and (potential/kinetical) coupling matrix elements:

$$O_{\tau' v', j', K'_\tau}^{\tau v, j, K_\tau} = \langle B_{\tau' v', j', K'_\tau}^{JM} | B_{\tau v, j, K_\tau}^{JM} \rangle \quad (4)$$

and

$$U_{\tau' v', j', K'_\tau}^{\tau v, j, K_\tau} = \left\langle B_{\tau' v', j', K'_\tau}^{JM} \left| \frac{2\mu}{\hbar^2} (H_{ad} - E) - \frac{1}{4\rho^2} \right| B_{\tau v, j, K_\tau}^{JM} \right\rangle, \quad (5)$$

which appear in the CC equations:

$$\frac{d^2 \mathbf{g}}{d\rho^2} = \mathbf{O}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{g}, \quad (6)$$

solved in the program by a constant reference potential log derivative algorithm<sup>36</sup> so that the coefficient matrix  $\mathbf{g}$  becomes determined.

This means that after integrations are performed in each sector for the evaluation of the  $\mathbf{O}$  and  $\mathbf{U}$  matrices by using Gauss-Legendre quadratures for  $\gamma$ , trapezoidal rules for  $\eta$  and analytical integrations for the Euler angles, the nuclear wave function is then matched between neighbour sectors, being propagated until the asymptotic value of the hyperradius is reached. It must be stressed that the coordinate system is switched from hyperspherical to Jacobi's as the propagation moves away from the strong interaction domain in order to save computing time.

Finally, scattering boundary conditions are applied by the program and the parity-adapted S-matrix elements are then given in the output files for a previously specified  $(J, P, p)$  triple, where  $P$  and  $p$  label the triatomic and the diatomic parity eigenvalues. As parity is preserved both in the interchannel matrix elements and in the asymptotic solutions, the calculations are straightforwardly decoupled so that each different triple requires an independent program run.

Gathering sufficiently many outputs to ensure  $J$ -convergence, these matrix elements can be used to yield any observable property of the reaction. Nevertheless, prior to obtaining that, we need to convert them into helicity-representation S-matrix elements by means of the following equations<sup>33</sup>:

$$S_{n'k',nk}^J = S_{n'-k',n-k}^J = \sqrt{\frac{(1 + \delta_{k'0})(1 + \delta_{k0})}{2}} [S_{n'k',nk}^{J,P=+1} + S_{n'k',nk}^{J,P=-1}] \quad (7)$$

and

$$S_{n'-k',nk}^J = S_{n'k',n-k}^J = (-1)^J \sqrt{\frac{(1 + \delta_{k'0})(1 + \delta_{k0})}{2}} [S_{n'k',nk}^{J,P=+1} - S_{n'k',nk}^{J,P=-1}], \quad (8)$$

where  $n$  and  $n'$  are composite indices for initial  $\tau v j$  and final  $\tau' v' j'$  states. Restrictions are made so that  $0 \leq k \leq \min(J, j, k_{\max})$  and  $0 \leq k' \leq \min(J, j', k_{\max})$ .

This way, we are able to compute the differential cross sections<sup>37</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_n(\theta, E)}{d\Omega} &= \frac{\hbar^2}{8\mu_{H+Li_2} E_{col}(2j+1)} \sum_{v'} \sum_{j'} \sum_{k'=-\min(j', k_{\max})}^{\min(j', k_{\max})} \sum_{k=-\min(j, k_{\max})}^{\min(j, k_{\max})} |f_{nk,n'k'}(\theta, E)|^2 \\ f_{nk,n'k'}(\theta, E) &= \sum_{J=\max(|k|, |k'|)}^{J_{\max}} (2J+1) d_{k'k}^J(\theta) S_{n'k',nk}^J(E) \end{aligned} \quad (9)$$

and the integral cross sections<sup>38</sup>:

$$\sigma_n(E) = \frac{\pi \hbar^2}{2\mu_{H+Li_2} E_{col}(2j+1)} \sum_{v'} \sum_{j'} \sum_{k'=-\min(j', k_{\max})}^{\min(j', k_{\max})} \sum_{k=-\min(j, k_{\max})}^{\min(j, k_{\max})} \sum_{J=0}^{J_{\max}} |S_{n'k',nk}^J(E)|^2, \quad (10)$$

where  $E_{col}$  stands for the collision energy,  $\mu_{H+Li_2}$  for the reactant reduced mass and  $d_{k'k}^J(\theta)$  for the Wigner small d-matrix elements.

The computation of the thermal rate coefficients also becomes possible<sup>39</sup> once we are able to truncate the following series for the cumulative reaction probabilities:

$$N(E) = \sum_{J=0}^{J_{\max}} (2J+1) N^J(E), \quad (11)$$

which can be expressed in terms of the different  $(J, P, p)$ -output and of the H+Li<sub>2</sub> nuclear-spin weights ( $w_{p=+1} = 6$  for even and  $w_{p=-1} = 10$  for odd diatomic parities<sup>40</sup>) if we take into account that:

$$\begin{aligned} N^J(E) &= w_{p=+1} [N^{J,P=+1,p=+1}(E) + N^{J,P=-1,p=+1}(E)] \\ &\quad + w_{p=-1} [N^{J,P=+1,p=-1}(E) + N^{J,P=-1,p=-1}(E)] \\ N^{J,P,p}(E) &= \sum_{nk} \sum_{n'k'} |S_{n'k',nk}^{J,P,p}(E)|^2. \end{aligned} \quad (12)$$

Then, writing  $Q_R$  (translational and ro-vibrational reactant partition function) as:

$$\begin{aligned} Q_R &= Q_{trans} \cdot Q_{rovib}, \\ Q_{trans} &= \left[ \frac{2\pi\mu_{H, Li_2} k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \end{aligned} \quad (13)$$

and

$$Q_{rovib} = \sum_{vj} w_p(2j + 1)e^{-E(v,j)/k_B T},$$

the TRC can be calculated by means of the following expression:

$$k(T) = \frac{1}{hQ_R} \int_0^\infty e^{-E/k_B T} N(E) dE. \quad (14)$$

## Input and Convergence

**Potential Energy Surface.** The reliability of the results yielded by the study performed here is strongly connected to the quality of the input employed. By this we mean that no choice on any parameter used should be seen as pure randomness or mere convenience.

That said, we begin this section by emphasizing that the PES, which enters the problem as a part of the adiabatic term of Eq. (1), was chosen as the one published in ref.<sup>25</sup>, where 394 non-equivalent electronic energies for the  $\text{Li}_2\text{H}$  system in the fundamental state were computed using a norm-conserving pseudo-potential to represent the lithium core and a 6–311 G (2df, 2pd) basis set to perform a full configuration interaction (CI) calculation. These specific 394 ab-initio points were taken in the most important parts of the interaction, in order to describe the electronic part of the  $\text{H}+\text{Li}_2$  reaction avoiding under or overcompleteness that would compromise the expected behaviour elsewhere.

Bond-Order (BO) polynomials of degree 8 for two- and three-body terms were then used to yield the analytical representation, which resulted in a root mean square deviation  $\delta$  of about 1 kcal/mol. It is worth stressing that only relevant ab-initio energies were taken into account, as the authors did not resort to placing numerous points (in the asymptotic regions, for instance) just to grandstand about the low  $\delta$ -value of the surface fitting without a relevant (and corresponding) gain in quality. This statement can be underpinned by the satisfactorily good comparison among properties extracted from the PES and their equivalent in the literature: geometries, energies, ro-vibrational frequencies, enthalpy variation and other characteristics were well reproduced by this PES, being supported by independent theoretical and experimental data available in the literature<sup>41–47</sup>.

Table 1 exemplifies what we mean, regardless of minor divergences that arise on account of the different methodologies involved. For instance, Song and collaborators<sup>28</sup> have calculated 3726 ab initio energies at the MRCI level using the full valence complete active space (FVCAS) reference function and the Dunning's V5Z basis set. A correction was then implemented by the double many-body expansion-scaled external correlation (DMBE-SEC) method. Conversely, Yuan *et al.*<sup>31</sup> employed the MRCI-F12 method with the aug-cc-pVTZ basis set to calculate 30000 electronic energies, performing next a surface fitting based on neural networks.

Even though the authors from ref.<sup>25</sup> make use of considerably fewer ab-initio points than the other referred researchers, it cannot be inferred that the PES we employed here is inferior in any sense: when compared to the PES from ref.<sup>28</sup>, the former shows slightly better diatomic results with respect to the experimental data available, and a little less refined agreement as far as the triatomic minimum configuration is concerned; as for the PES from ref.<sup>31</sup>, on the other hand, both diatomic and triatomic comparisons favor ref.<sup>25</sup>. It should be emphasized, however, that all three PES accurately represent the title reaction, and results derived from them should be compared whenever possible. Two of the most remarkable features of the scattering process, independently obtained by all three studies, are its essentially barrierless behaviour and its high exothermicity (around 34 kcal/mol).

Be that as it may, when it comes to the practical situation in which the  $\text{Li}_2\text{H}$  PES must be embedded as a subroutine in the ABC time-independent calculations, two aspects must be highlighted. First, the use of more elaborate analytical forms like the ones comprised in refs.<sup>28,31</sup> might have led to a mounting complexity at the expense of computational resources, which have already been exhaustively explored with the use of the BO polynomials of ref.<sup>25</sup>. Second, the fitted expansion parameters of the<sup>28,31</sup> potential energy surfaces are not available from the literature the way<sup>25</sup> is, making them impossible to be employed unless the interested reader is granted access to the data upon request.

**ABC Input Parameters.** Moving on with the discussion to the ABC input described in ref.<sup>33</sup>, we provided the program with the parameters shown in Table 2. For different choices on the  $(J, P, p)$  triple, we had to make sure that the designated values for  $r_{\text{max}}$  and  $m_{\text{tr}}$  were such that: a) the scattering would be studied until the asymptotic behaviour manifests itself; and b) the size of the grids would allow us to treat the sectors with an adiabatic approach. As a matter of fact, attention has been paid to the adiabatic curves in the manner described by ref.<sup>24</sup> for different program executions, and both conclusions could be drawn because these curves: a) stabilize before the maximum hyperradius considered is reached; and b) they experience sufficiently smooth variations as we move from one sector to another. Also, fixing  $r_{\text{max}}$  and  $m_{\text{tr}}$  at 25  $a_0$  and 300 proved to be convenient for us since we carefully inspected the impact to the final convergence of the cross sections of further varying these parameters, especially in the lowest collision energy studied (0.21 meV for the  $\text{Li}_2(v=0, j=0)$  state), conditions under which changing  $r_{\text{max}}$  and  $m_{\text{tr}}$  simultaneously to 30  $a_0$  and 400 represented only a decrease of less than 1.9% in the ICS.

Next, we had to limit the  $e_{\text{max}}$ ,  $j_{\text{max}}$  and  $k_{\text{max}}$  parameters as they dictate how robust our basis set should be, keeping in mind that the bigger they are, the longer calculations will take and the more they will cost in computational terms. Considering that we are interested in the low collision energy range (up until 0.4 eV), that for early calculations with  $J=0$  the choice on the first two parameters proved to be well suited for the problem, and that for linear reactions  $k_{\text{max}}$  does not need to be way greater than zero, we investigated the effects of modifying each and every single one of these quantities independently.

	Ref. <sup>25</sup>	Ref. <sup>28</sup>	Ref. <sup>31</sup>	Experimental
number of ab-initio points root	394	3726	30000	
mean square deviation (kcal/mol)	1	0.636	0.299	
		Li <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> )		
R <sub>e</sub> (bohr)	5.0512	5.0877	5.0531	5.0512 <sup>41</sup>
D <sub>e</sub> (kcal/mol)	24.438	24.445	24.398	24.444 <sup>44</sup>
ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	351.48	353.528	351.49	351.4 <sup>41</sup>
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	2.652	2.655		2.595 <sup>41</sup>
		LiH (X <sup>1</sup> Σ)		
R <sub>e</sub> (bohr)	3.151	3.0336	3.0160	3.0160 <sup>41</sup>
D <sub>e</sub> (kcal/mol)	58.099	58.113	58.0203	58.112 <sup>43</sup>
ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	1405.7	1387.886	1410.82	1405.6 <sup>41</sup>
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	21.2	23.693		23.2 <sup>41</sup>
		Li <sub>2</sub> H (X <sup>2</sup> A)		
R <sub>e</sub> (Li-Li) (bohr)	4.7366	4.7621	4.7205	4.7621 <sup>47</sup>
R <sub>e</sub> (Li-H) (bohr)	3.2212	3.2474	3.2201	3.2409 <sup>47</sup>
∠HLiLi (°)	42.675	42.843	42.813	42.708 <sup>47</sup>
Depth of the potential minimum relatively to the H + Li + Li asymptote (kcal/mol)	86.9	87.91	85.16	87.9 ± 3 <sup>46</sup>

**Table 1.** Comparison among data extracted from different PES in the literature and experimental results: equilibrium distances, dissociation energies, spectroscopic constants, angles and other properties obtained for the Li<sub>2</sub>/LiH diatoms and for the three-body interaction region in the global minimum configuration.

Parameter	Meaning
mass = 1, 7, 7	Masses of the atoms in atomic mass units.
j <sub>tot</sub> = 0, 1, 2, ..., 80	Total angular momentum <i>J</i> .
i <sub>par</sub> = ±1	Triatomic parity eigenvalue <i>P</i> .
j <sub>par</sub> = ±1	Diatomic parity eigenvalue $p = (-1)^j$ .
e <sub>max</sub> = 0.68	Maximum internal energy in any channel (in eV).
j <sub>max</sub> = 35	Maximum rotational quantum number of any channel ( <i>j</i> or <i>j'</i> ).
k <sub>max</sub> = 4	Helicity truncation parameter.
r <sub>max</sub> = 25.0	Maximum hyperradius $\rho$ (in a 0).
m <sub>tr</sub> = 300	Number of log derivative sectors.
e <sub>nr</sub> g = 0.022	Initial total energy (in eV).
d <sub>nr</sub> g = 0.02	Total energy increment (in eV).
n <sub>nr</sub> g = 20	Number of different total energies.
n <sub>out</sub> = 3	Maximum value of <i>v</i> for the output.
j <sub>out</sub> = 15	Maximum value of <i>j</i> for the output.

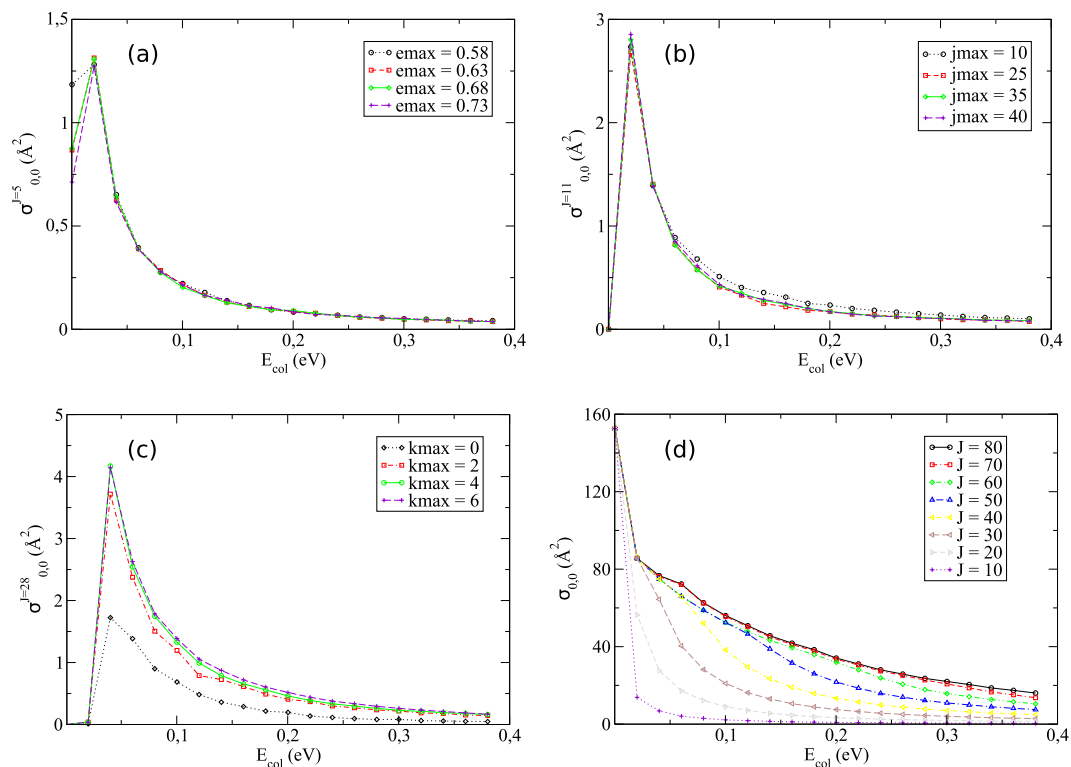
**Table 2.** ABC input parameters used for the H + Li<sub>2</sub> reaction.

To this end, we first varied the e<sub>max</sub> parameter keeping the other two constant so to visualize the consequence on the partial contributions of the integral cross sections. Figure 1(a) displays one particular case for a 0.05 eV increment on the maximum internal energy ranging from 0.58 to 0.73 eV. Out of curiosity, the number of channels considered for the (*J* = 5, *P* = -1, *p* = +1) calculation jumps from 3286 to 3853 in these limits, being equal to 3664 for e<sub>max</sub> = 0.68. Performed on an IBM P750 machine using Power7 processors with 3.55 GHz of frequency (containing cores of 128 GB RAM memory and 908.8 GFlops of theoretical performance), the calculations for e<sub>max</sub> = 0.68 took almost 12 days.

From the analysis of Fig. 1(a), we see that once again e<sub>max</sub> = 0.68 is a good choice not only for *J* = 0, as little variation is identified among the different curves for the particular case in which *J* = 5 (a feature also remarked for other non-trivial *J*-values).

Verifying now the outcome of the variation on j<sub>max</sub> once e<sub>max</sub> and k<sub>max</sub> are fixed, we end up with satisfactory convergence for j<sub>max</sub> = 35, as Fig. 1(b) exemplifies for a specific situation (*J* = 11). It is of utter importance to stress that other partial contributions on the integral cross sections were also duly studied, although only one of them is represented here.

Passing to the same analysis for k<sub>max</sub>, we observe that very little is changed when we increase this parameter from 2 to 4, and even less when we take into account k<sub>max</sub> = 6, so it would be pointless to go way beyond that limit. Figure 1(c) depicts one such example for a given *J*-value (*J* = 28). For our purposes, thus, considering the helicity truncation parameter k<sub>max</sub> = 4 suffices to yield the desired results.



**Figure 1.** Convergence tests performed on the  $\text{H} + \text{Li}_2(v=0, j=0) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  integral cross sections for: (a) the partial contribution of  $J=5$  fixing  $j_{\text{max}}=35$  and  $k_{\text{max}}=4$ ; (b) the partial contribution of  $J=11$  fixing  $e_{\text{max}}=0.68$  and  $k_{\text{max}}=4$ ; (c) the partial contribution of  $J=28$  fixing  $e_{\text{max}}=0.68$  and  $j_{\text{max}}=35$ ; and (d) the sum over all total angular momentum contributions from 0 to  $J$  in each curve ( $e_{\text{max}}=0.68$ ,  $j_{\text{max}}=35$  and  $k_{\text{max}}=4$ ).

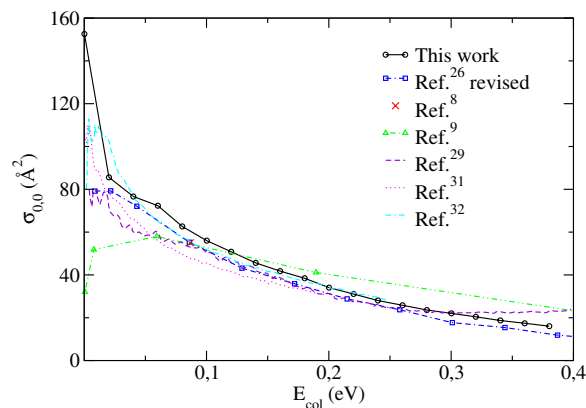
The last parameter that remains to be commented on has to do with how far we must go with the  $J$ -values until some sort of criterion is met. On that subject, we verified that working with  $J_{\text{max}}=80$ , as suggested by ref.<sup>29</sup> leads to reasonable convergence, for  $(\sigma^{J=80} - \sigma^{J=79})/(\sigma^{J=80}) < 0.32\%$ . This is a conclusion that is brought graphically by Fig. 1(d): it was already expected that a huge amount of  $J$ -values would be required for the title reaction, owing to its own peculiarities, such as high exothermicity directly related to a large number of basis functions needed to span the nuclear wave function. This almost unfeasible approach helps to explain why it took so long for a full time-independent quantum scattering approach to happen.

A particular topic that deserves our attention, however, has to do with the reliability of ABC in the case of indirect reactions such as the title one, in which a deep potential well involving a long-lived intermediate complex separates reactants and products. In other words, questionings may arise on the suitability of the diatomic vibrational functions of the three arrangements to expand the surface functions, what can be understood as the use of a constant reference potential instead of the true triatomic potential for a given value of the hyperradius. In this concern, while this doubtfulness may seem valid, it must be stressed that extra care was paid so to consider a sufficiently big amount of eigenstates to span the nuclear wave function in order to surmount this apparent shortcoming. This way, the present application of the methodology evidences good results when compared to different studies, as will be shown in the next section. Other successful ABC calculations for scatterings proceeding over deep potential wells were already reported in the literature and can be found in refs.<sup>48–52</sup>.

## Results and Discussions

**Integral Cross Sections.** Having run the ABC program as indicated in the previous section, we came up with numerous blocks of state-resolved  $S$ -matrix elements in the parity-adapted representation  $S_{n'k',nk}^{J,P,p}(E)$ . Then, aiming to obtain the integral cross sections, we had to externally develop a FORTRAN code that would basically perform the transformations of Eqs (7) and (8) prior to proceeding to the summation described by Eq. (10). For further details on this subject, please refer to the Supplemental Material. Selecting first the initial state ( $v=0$ ,  $j=0$ ) of the reactant for the sake of simplicity and in order to compare our results with others available in the literature (yielded by the application of different methods), we ended up with the black circles plotted in Fig. 2.

On this subject, it can be stated that sufficiently close theoretical agreement has been reached with the minor exception of the original data published by ref.<sup>26</sup>, which brought results laying way below the average, although the use of quasi-classical trajectories (QCT) might have seemed advisable given that the characteristics of the  $\text{Li}_2$  H PES did not suggest a considerable tunneling contribution. Despite the endorsement by preliminary QCT calculations performed in ref.<sup>25</sup>, the overall discrepancy of about 10 times less the order of magnitude of all other available results urged us to recheck it for possible errors. After a thorough debugging of the original code gently



**Figure 2.** Integral cross sections as a function of the collision energy for the  $\text{H}+\text{Li}_2(v=0, j=0) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  reaction.

provided to us by the authors, an improper reading procedure at the level of the interpretation of the PES subroutine (causing a swapped identification of the BO coefficients) has been spotted and corrected. The Revised QCT curve now agrees with the others, as it should.

Furthermore, for those works relying on distinct PES, we sort of expected in advance that the slightest difference regarding mainly the three-body high interaction region – such as the presence or not of a barrier, the precise depth of the potential well, or even the geometries and frequencies in the minimum energy path, for example – or the nature of the theoretical scattering formalism involved would entail very unrelated results, leading perhaps to important numerical discrepancies, which fortunately was not the case. As far as quantum scattering methods are concerned, however, it can be claimed that while time-dependent calculations (refs<sup>29,31,32</sup>.) offer an easier interpretation to the microscopic mechanisms of the reaction when compared to the time-independent studies, some problems may arise in the former when propagating initial wave packets with low collision energies, thus requiring extra care<sup>53,54</sup>. The combined analyses of these independent studies will serve as future reference for comparison, ultimately being subject to experimental validation or confrontation.

Examining now the effects due to the purely vibrational/rotational excitation in Fig. 3, we see that for both cases the  $\text{H}+\text{Li}_2$  reaction is more and more inhibited as the  $\nu$  or  $j$ -values are increased. For the rotational case, however, we identified a considerable reaction promotion that augments until  $j=4$  is reached, and then begins to retract, eventually becoming an actual inhibition for larger  $j$ . Additionally, all curves reveal a monotonically decreasing behaviour, a fact that is intimately related (as it should be) to the highly exothermic and barrierless nature of the scattering. The overall conclusion that the reactivity is hindered for both types of excitation and the general trend of the integral cross sections for different initial states is consistent with the latest publications in the literature<sup>24,29</sup>.

In order to better elucidate the dynamics involved, we also investigated the state-to-state cross sections aiming to account for the product distribution with respect to the  $\nu'$  and  $j'$  quantum numbers, as shown in Fig. 4 for the ( $\nu=0, j=0$ ) initial state. From this analysis, basically two patterns also identified in ref.<sup>32</sup> emerge. First, for a given vibrational (rotational) quantum number, we see that the reaction cross sections tend to grow until the  $j'$ -values ( $\nu'$ -values) begin to relate to prohibitive ro-vibrational energies, thus experiencing a sudden drop from that point on and revealing that the product states most likely to be formed are those which incorporate the majority of the total energy in the form of diatomic excitation, reinforcing the preliminary conclusions drawn by ref.<sup>24</sup> on that matter. Second, the globally dense rotational distribution seen in Fig. 4 strongly suggests that the reaction mechanism is substantially statistical.

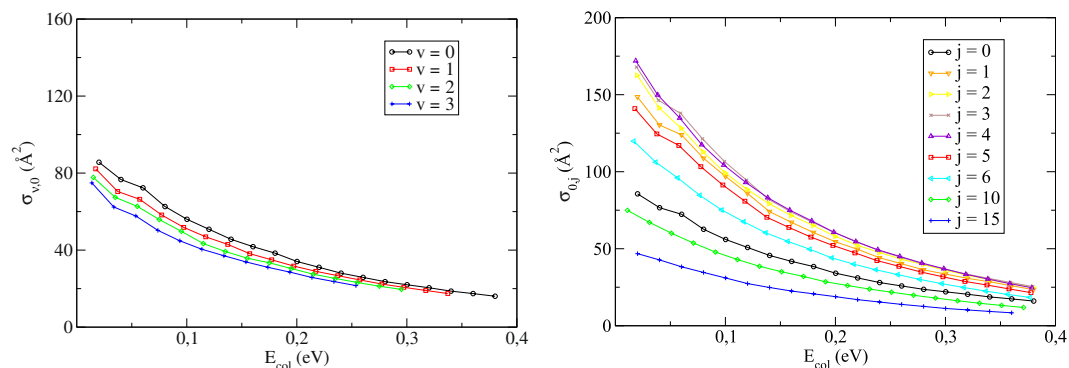
**Differential Cross Sections.** As far as the  $\text{H}+\text{Li}_2$  differential cross sections are concerned, they can promptly be evaluated once we proceed analogously as before, where instead of Eq. (10) for the integral cross sections, we now take into account Eq. (9).

This calculation, of great value to experimentalists as they can easily detect the angular dependence of the scattering cross sections, yields directly from the time-independent formalism employed by ABC, provided that we use the most suitable expressions for the Wigner small d-matrix elements  $d_{k'k}^J(\theta)$  as the  $J$  values are increased.

This unusual remark is based on recent investigations on the referred theme, according to which incorrect divergent behaviour begins to be evidenced when  $J$  becomes  $\gg 1$  if we use the most commonly known expressions for  $d_{k'k}^J(\theta)$ . In our case, for instance, a sudden inconsistency near  $\theta = \pi/2$  manifested itself in the form of a large peak for  $J > 56$  with the application of the following equation<sup>55</sup>:

$$d_{k'k}^J(\beta) = \sqrt{(J+k)!(J-k)!(J+k')!(J-k')!} \sum_t \frac{(-1)^t [\cos(\beta/2)]^{2J+k-k'-2t} [\sin(\beta/2)]^{2t+k'-k}}{(J+k-t)!(J-k'-t)!t!(t+k'-k)!}, \quad (15)$$

where the sum takes place for all values of  $t$  that do not lead to negative factorials.



**Figure 3.** Integral cross sections (summed over all product states) as a function of the collision energy for the purely vibrational (left) or rotational (right) excitation of the  $\text{H} + \text{Li}_2(v, j) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  reaction.

It is argued that a serious loss of precision happens because of the inclusion of large numbers that exceed the floating-point precision for Wigner's original formula (Eq. 15) or because of severe numerical instability in the case of high spin for recurrence relations. An example of a very straightforward scheme based upon recurrence uses 3 such relations in order to determine  $d_{k'k}^J(\theta)$  provided that lower order terms have already been calculated:

$$\begin{aligned}
 d_{k',k}^J(\beta) = & \cos^2(\beta/2) \sqrt{\frac{(J+k)(J+k-1)}{(J+k')(J+k'-1)}} d_{k'-1,k-1}^{J-1}(\beta) \\
 & - 2 \sin(\beta/2) \cos(\beta/2) \sqrt{\frac{(J+k)(J-k)}{(J+k')(J+k'-1)}} d_{k'-1,k}^{J-1}(\beta) \\
 & + \sin^2(\beta/2) \sqrt{\frac{(J-k)(J-k-1)}{(J+k')(J+k'-1)}} d_{k'-1,k+1}^{J-1}(\beta)
 \end{aligned} \quad (16)$$

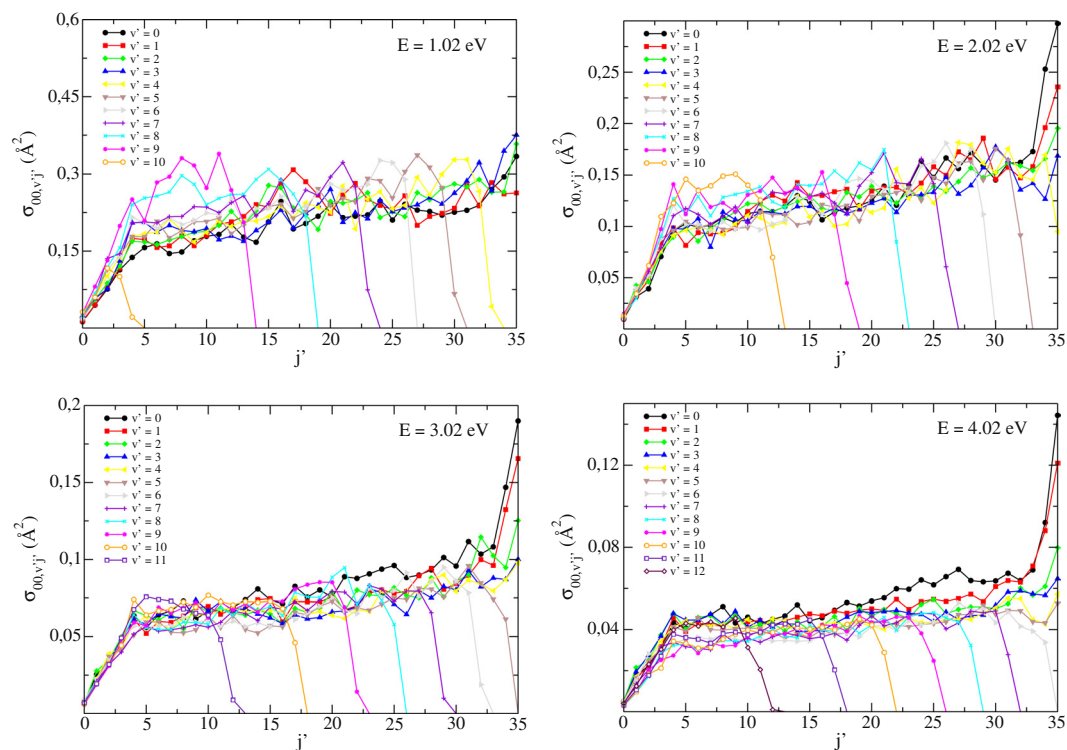
$$\begin{aligned}
 d_{k',k}^J(\beta) = & \sin^2(\beta/2) \sqrt{\frac{(J+k)(J+k-1)}{(J-k')(J-k'-1)}} d_{k'+1,k-1}^{J-1}(\beta) \\
 & + 2 \sin(\beta/2) \cos(\beta/2) \sqrt{\frac{(J+k)(J-k)}{(J-k')(J-k'-1)}} d_{k'+1,k}^{J-1}(\beta) \\
 & + \cos^2(\beta/2) \sqrt{\frac{(J-k)(J-k-1)}{(J-k')(J-k'-1)}} d_{k'+1,k+1}^{J-1}(\beta)
 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
 d_{k',k}^J(\beta) = & \sin(\beta/2) \cos(\beta/2) \sqrt{\frac{(J+k)(J+k-1)}{(J+k')(J-k')}} d_{k',k-1}^{J-1}(\beta) \\
 & + [\cos^2(\beta/2) - \sin^2(\beta/2)] \sqrt{\frac{(J+k)(J-k)}{(J+k')(J-k')}} d_{k',k}^{J-1}(\beta) \\
 & - \sin(\beta/2) \cos(\beta/2) \sqrt{\frac{(J-k)(J-k+1)}{(J-k')(J+k')}} d_{k',k+1}^{J-1}(\beta)
 \end{aligned} \quad (18)$$

Despite its practicality, the method also begins to encounter some problems in precision as the quantum numbers are increased<sup>56</sup>.

To remedy that, Tajima<sup>57</sup> has proposed a Fourier-series expansion for the matrix elements, introducing a very powerful and useful method to enhance the numerical stability and precision. Going a little beyond, Feng *et al.*<sup>58</sup> presented a brilliantly simple idea to calculate the expansion coefficients by exactly diagonalizing the angular momentum operator  $J_y$  in the eigenbasis of  $J_z$ . As the norm of each Fourier coefficient does not exceed unity, large-number problems in floating-point calculations are avoided, allowing us to compute the d-matrix for spins up to a few thousand with a precision of about  $10^{-14}$  (we actually stopped at  $J=80$ ).

Making use of this suggestion, calculations for the differential cross sections (DCS) resulted in the graphs shown in Figs 5 and 6 (purely vibrational/rotational excitation of the reactant, respectively): same downward trend evidenced as we compare distinct panels compels us to conclude the same way as before for the integral case, with one additional analysis. Even though ref.<sup>32</sup> asserts that the peaks found around  $\theta=0$  and  $\theta=180^\circ$  reveal that exact forward and back scatterings play a major role in the reaction dynamics, it must be underlined that in order to reach such a conclusion, the contribution of  $\sin\theta$  ought to have been taken into consideration as well. Thus, despite having ended up with basically the same graphs of ref.<sup>32</sup> at first, we multiplied the DCS by  $\sin\theta$  and verified a nearly isotropic scenario, corresponding to an essentially flat angular distribution.



**Figure 4.** State-to-state ICS at different total energies  $E$  for the  $(v=0, j=0)$  initial state.

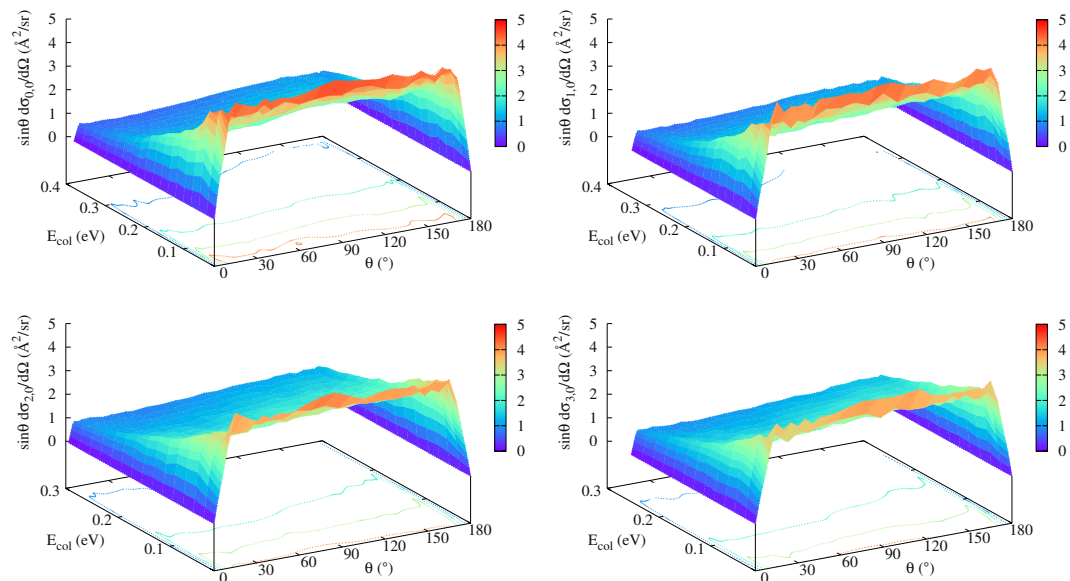
**Thermal rate coefficients.** Once each execution of the ABC program yields a different  $(J, P, p)$ -output, containing, at the end of every single file, the  $N^{J, P, p}(E)$  quantities that appear in Eq. (12) for the `nrg` total energies starting from `enrg` with a `dnrg` step (as we set in the input parameters of Table 2), we are able to compute the cumulative reaction probabilities (CRP) by means of Eq. (11). Then, proposing a linear curve fitting for the particular points mentioned above (correlation coefficient was calculated as 0.9962319), we managed to describe  $N(E)$  at interpolation and extrapolation energies in an incredibly suitable way. As for the ro-vibrational partition function  $Q_{rovib}$  in Eq. (13), we covered all even and odd diatomic states of the  $\text{Li}_2$  reactant molecule obeying  $E(v, j) < 5.0$  eV, thus including a total of 5885 and 5919 terms in the sum over  $vj$  for  $p = +1$  and  $p = -1$ , respectively. This huge amount of states is more than enough to guarantee convergence on the denominator appearing in Eq. (14), so the upper limit of the integral plays the major role in dictating the accuracy we are dealing with.

In the case of a barrierless reaction such as the title one, where the lowest total energy at which S-matrix elements were computed is 0.022 eV, it may seem that a fictitious threshold of reactivity is being inadvertently placed at this energy, most probably impairing the correct determination of  $k(T)$ , for the cross sections below that limit would implicitly be considered null. Accordingly, in order to show that no rigor was lost in the adopted procedures, thermal cumulative reaction probabilities (TCRP) were computed the way proposed in ref.<sup>59</sup> and plotted in Fig. 7 for different values of temperature, what includes the minimum and maximum  $T$  with which we aim to work. As every contribution to the integral of the TCRP stood in the right-hand side of the red dashed line indicating  $E = 0.022$  eV, the thermally averaged rate constants obtained by integration of the TCRP would have been identically those calculated following the aforementioned steps, hadn't we decided to disregard, in the former case, the area below the curves after  $E = 0.402$  eV, to better show that the CRP points before that limit sufficed to satisfactorily converge our calculations.

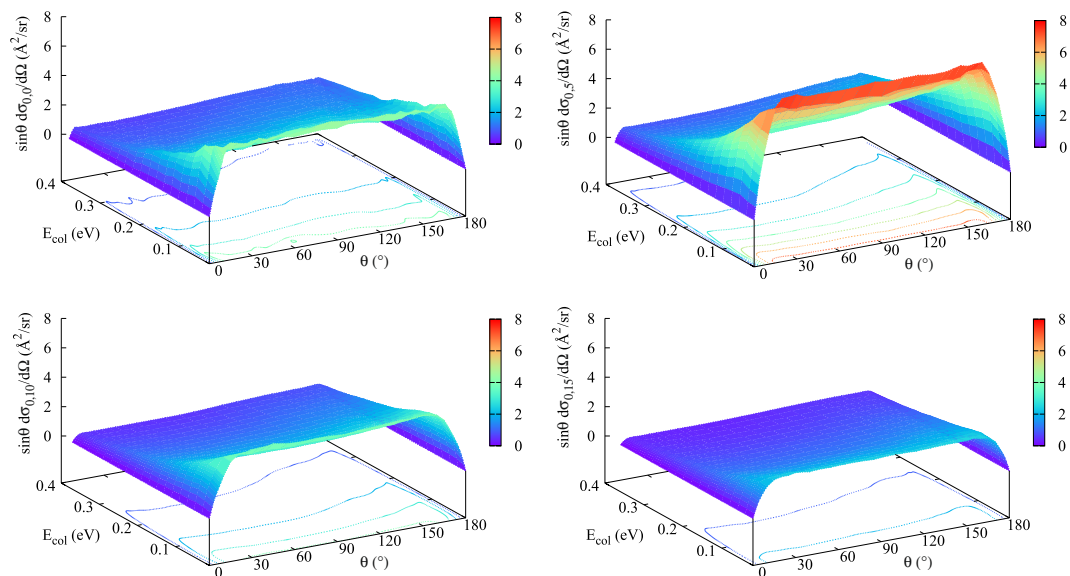
Just to further illustrate what we mean by that, we verified that for lower temperature limits ( $T = 500$  K,  $T = 700$  K, and  $T = 900$  K), the truncation of the TCRP's integration at  $E = 0.402$  eV was responsible for 99.7%, 98% and 94% of the final contributions to  $k(T)$ , respectively. We must therefore bear in mind that the lower the temperature, the more converged are our TRC, shown in Fig. 8 together with the integration of the TCRP between  $E = 0.022$  and 0.402 eV, as well as previous J-shifting<sup>24</sup> and time-dependent results<sup>31</sup>.

From the comparison of the different curves depicted in Fig. 8, we see that, given a same PES, J-shifting approach fails here to predict the  $N^{J, P, p}(E)$  terms based solely on the  $J=0$  behaviour the way proposed by ref.<sup>39</sup> with the computation of  $N^{J=0}$  shifted from  $E$  by a contribution due to the geometries involved in the  $J$ -dependent transition states (that appear because of the addition of a centrifugal potential to the minimum energy path),  $N(E)$  had been found to be quadratic, whereas thorough quantum time-independent calculations performed in this work identified a linear response to an energy increase. For this reason, our results lay considerably lower than those derived from the application of J-shifting formalism, though once again the TRC are expected to grow up until some point in temperature ( $T \sim 350$  K) and then decrease as  $T$  becomes higher, revealing a non-Arrhenius pattern that can also emerge from different highly exothermic reactions<sup>60</sup>.





**Figure 5.** Differential cross sections (summed over all product states and multiplied by  $\sin\theta$ ) as a function of the collision energy and of the scattering angle for the purely vibrational excitation of the  $\text{H} + \text{Li}_2(v, j=0) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  reaction: (a)  $v=0$  (top left); (b)  $v=1$  (top right); (c)  $v=2$  (bottom left); and (d)  $v=3$  (bottom right). Each level curve represented differs from its predecessor by  $1 \text{ \AA}^2/\text{sr}$ .



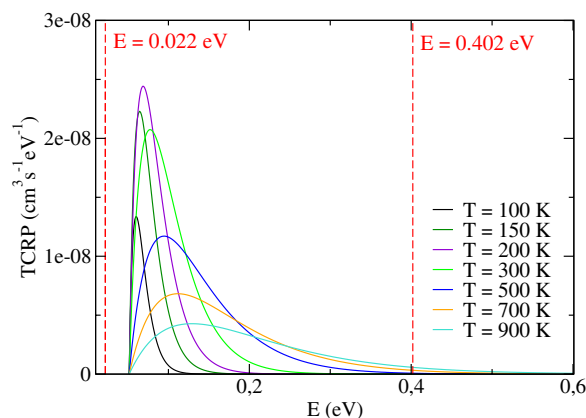
**Figure 6.** Differential cross sections (summed over all product states and multiplied by  $\sin\theta$ ) as a function of the collision energy and of the scattering angle for the purely rotational excitation of the  $\text{H} + \text{Li}_2(v=0, j) \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  reaction: (a)  $j=0$  (top left); (b)  $j=5$  (top right); (c)  $j=10$  (bottom left); and (d)  $j=15$  (bottom right). Each level curve represented differs from its predecessor by  $1 \text{ \AA}^2/\text{sr}$ .

## Conclusions

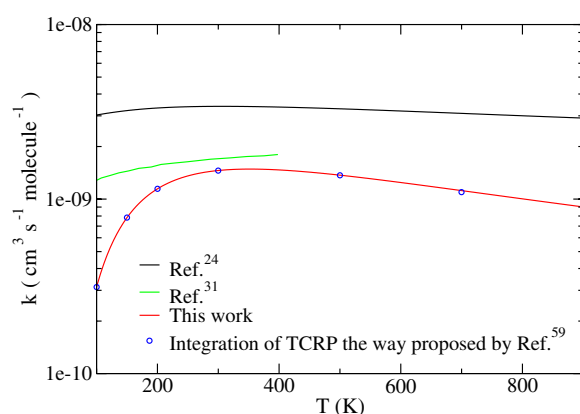
Thorough time-independent quantum scattering investigations were conducted in this study for the  $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  reaction using the ABC program<sup>33</sup> and the PES of ref.<sup>25</sup>, once we have developed FORTRAN codes that read the program outputs and calculate the integral and the differential cross sections, as well as the reaction TRC.

Thence, an already anticipated cross section decrease owing to an increase in energy has been spotted, a trend commonly shared by highly exothermic and barrierless reactions. Qualitative and quantitative agreement with previous theoretical works supports the good quality obtained by the application of our methodology, though experimental validation or confrontation is still pending in the literature.

Having calculated the  $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  differential cross sections, we identified a nearly isotropic behaviour of the reaction, which contradicts earlier predictions from ref.<sup>32</sup>. Moreover, reactant purely vibrational/rotational



**Figure 7.** Thermal cumulative reaction probabilities as a function of the total energy.



**Figure 8.** Thermally averaged rate constants for the  $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$  reaction revealing the discrepancy between J-shifting predictions and thorough quantum time-independent calculations.

excitation was found to hinder reactivity, a fact that is observed more intensely for the rotational case, in which we reported a significant reaction promotion that augments until  $j = 4$  is reached, and then begins to retract, eventually becoming an actual inhibition for larger  $j$ .

Finally, our results were plotted and compared to the ones given by independent research. Even though we ended up with a similar non-Arrhenius pattern of TRC growth until ambient temperatures followed by a decrease as  $T$  becomes higher, the considerable discrepancy with the J-shifting approach urges us to conclude that the application of the latter most likely leads to incorrect outcome for the title reaction.

## References

- Taylor, E. H. & Datz, S. Study of Chemical Reaction Mechanisms with Molecular Beams. The Reaction of K with  $\text{HBr}^*$ . *J. Chem. Phys.* **23**, 1711–1718 (1955).
- Andersen, P. H., Herschbach, D. R., Lee, Y. T. and Polanyi, J. C. Receive 1986 Chemistry Nobel. *Physics Today* **40**, 17–20 (1987).
- Lee, Y. T., Gordon, R. J. & Herschbach, D. R. Supersonic Molecular Beams of Alkali Dimers. *J. Chem. Phys.* **54**, 2393–2409 (1971).
- Antoine, R. *et al.* On the optical absorption spectrum of  $\text{Li}_2\text{H}$ . *Chem. Phys. Lett.* **261**, 670–676 (1996).
- Wu, C. H. & Ihle, H. R. Binding energies of  $\text{Li}_2\text{H}$  and  $\text{Li}_2\text{H}^+$  and the ionization potential of  $\text{Li}_2\text{H}$ . *J. Chem. Phys.* **66**, 4356–4359 (1977).
- Veziñ, B. *et al.* Optical absorption of  $\text{Li}_2\text{H}$  clusters. *Z. Phys. D* **26**, 290–292 (1993).
- England, W. B., Sabelli, N. H. & Wahl, A. C. A theoretical study of  $\text{Li}_2\text{H}$ . I. Basis set and computational survey of excited states and possible reaction paths. *J. Chem. Phys.* **63**, 4596–4605 (1975).
- Shukla, C. P., Sathyamurthy, N. & Khuller, I. P. On the possibility of vibrational inhibition in a bimolecular exchange reaction. *J. Chem. Phys.* **87**, 3251 (1987).
- Kim, S. K., Jeoung, S. C., Tan, A. L.-C. & Herschbach, D. R. Vibrational and rotational inhibition of the  $\text{H} + \text{Li}_2$  bimolecular exchange reaction. *J. Chem. Phys.* **95**, 3854–3856 (1991).
- Signore, M. *et al.* The Lithium Problem With Iram, Osse, and Integral. *J. Suppl. Series* **92**, 535–537 (1994).
- von Ragué Schleyer, P. & Pople, J. A. The Reaction of Lithium with Hydrogen. A Model AB Initio Study. *Chem. Phys. Lett.* **129**, 475–480 (1986).
- Roy, T. & Mahapatra, S. Quantum dynamics of  $\text{H} + \text{LiH}$  reaction and its isotopic variants. *J. Chem. Phys.* **136**, 174313 (2012).
- Wang, W., Li, Q., Li, Q., Yang, X. & Le, G. A review of irradiation stability of lithium hydride neutron shielding material. *Materials Science and Technology* **32**, 434–437 (2016).
- Gilson, P. & Prosini, P. Devices for producing hydrogen via  $\text{NaBH}_4$  and  $\text{LiH}$  hydrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 240–246 (2011).

15. Ravenek, W. & Geurts, F. M. M. Hartree-Fock-Slater-LCAO implementation of the moderately large-embedded-cluster approach to chemisorption. Calculations for hydrogen on lithium (100). *J. Chem. Phys.* **84**, 1613 (1986).
16. Stoll, H. & Preuss, H. On the chemisorption of hydrogen on lithium clusters. *Surf. Sci.* **65**, 229–234 (1977).
17. Muscat, J. P. & News, D. Simple model of hydrogen and lithium chemisorption on jellium substrates. *Phys. Rev. B* **19**, 1270–1282 (1979).
18. Kim, K. H., Lee, Y. S., Ishida, T. & Jeung, J. H. Dynamics calculations for the  $\text{LiH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{Li} + \text{H}_2$  reactions using interpolations of accurate ab initio potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.* **119**, 4689–4693 (2003).
19. He, X., Lv, S., Hayat, T. & Han, K. Potential Energy Surfaces for the First Two Lowest-Lying Electronic States of the  $\text{LiH}_2^+$  System, and Dynamics of the  $\text{H}^+ + \text{LiH} \rightleftharpoons \text{H}_2^+ + \text{Li} + \text{Reactions}$ . *J. Phys. Chem. A* **120**, 2459–2470 (2016).
20. Stancil, P. C., Lepp, S. & Dalgarno, A. The Lithium Chemistry of the Early Universe. *Astrophys. J.* **458**, 401–406 (1996).
21. Gianturco, F. A. & Giorgi, P. G. Radiative Association of  $\text{LiH}$  ( $X^1\Sigma^+$ ) from Electronically Excited Lithium Atoms. *Phys. Rev. A* **54**, 4073–4077 (1996).
22. Bovino, S., Tacconi, M. & Gianturco, F. A.  $\text{LiH}$  Destruction by Protons: A Comparison of Quantum Models for An Important Astrochemical Process. *Phys. Scr.* **84**, 028103 (2011).
23. Gianturco, F. A., Kumar, S., Pathak, S. K., Raimondi, M. & Sironi, M. Interaction Forces and Energy Transfer Dynamics of  $\text{LiH}$  ( $^1\Sigma^+$ ) and Helium Atoms II. Rotationally Inelastic Collisions and Excitation Efficiency. *Chem. Phys.* **215**, 239–252 (1997).
24. Vila, H. V. R. *et al.* The  $\text{H} + \text{Li}_2$  bimolecular exchange reaction: Dynamical and kinetical properties at  $J = 0$ . *J. Chem. Phys.* **136**, 134319 (2012).
25. Maniero, A. M., Acioli, P. H., e Silva, G. M. & Gargano, R. Theoretical calculations of a new potential energy surface for the  $\text{H} + \text{Li}_2$  reaction. *Chem. Phys. Lett.* **490**, 123–126 (2010).
26. da Cunha, W. F. *et al.* A detailed reactive cross section study of  $\text{X} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{LiX}$ , with  $\text{X} = \text{H}, \text{D}, \text{T}$ , and  $\text{Mu}$ . *J. Mol. Model* **20**, 2315 (2014).
27. da Cunha, T. F., Vila, H. V. R., da Cunha, W. F., de Macedo, L. G. & Gargano, R. Quantum isotope effects on the  $\text{H} + \text{Li}_2$  reaction. *J. Mol. Model* **23**, 116 (2017).
28. Song, Y.-Z., Li, Y.-Q., Gao, S.-B. & Meng, Q.-T. Accurate ab initio-based DMBE potential energy surface for  $\text{Hli}_2$  ( $X^2A'$ ) via scaling of the external correlation. *Eur. Phys. J. D* **68**, 3 (2014).
29. Gao, S., Zhang, J., Song, Y. & Meng, Q.-T. Cross sections for vibrational inhibition at low collision energies for the reaction  $\text{H} + \text{Li}_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ )  $\rightarrow \text{Li} + \text{LiH}$  ( $X^1\Sigma^+$ ). *Eur. Phys. J. D* **69**, 111 (2015).
30. Gao, S., Zhang, L., Song, Y. & Meng, Q. Coriolis coupling effects in the  $\text{H} + \text{Li}_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ )  $\rightarrow \text{LiH}$  ( $X^1\Sigma^+$ ) +  $\text{Li}$  reaction: A time-dependent wave packet investigation. *Chem. Phys. Lett.* **651**, 233–237 (2016).
31. Yuan, M., Li, W. & Chen, M. Global  $X^2A'$  potential energy surface of  $\text{Li}_2\text{H}$  and quantum dynamics of  $\text{H} + \text{Li}_2$  ( $X^1\Sigma_g^+$ )  $\rightarrow \text{Li} + \text{LiH}$  ( $X^1\Sigma^+$ ) reaction. *Int. J. Quantum Chem.* **117**, e25380 (2017).
32. Zhu, Z., Dong, B. & Li, W. Quantum Wave Packet Dynamics of the  $\text{H} + \text{Li}_2$  Reaction at State-to-State Level of Theory. *Computational and Theoretical Chemistry* **115**, 248–252 (2017).
33. Skouteris, D., Castillo, J. F. & Manolopoulos, D. E. ABC: a quantum reactive scattering program. *Comp. Phys. Comm.* **133**, 128–135 (2000).
34. Schatz, G. C. Quantum reactive scattering using hyperspherical coordinates: Results for  $\text{H} + \text{H}_2$  and  $\text{Cl} + \text{HCl}$ . *Chem. Phys. Lett.* **150**, 92–98 (1988).
35. Hazra, J., Ruzic, B. P., Bohn, J. L. & Balakrishnan, N. Quantum Defect Theory for cold chemistry with product quantum state resolution. *Phys. Rev. A* **90**, 062703 (2014).
36. Manolopoulos, D. E. An improved log derivative method for inelastic scattering. *J. Chem. Phys.* **85**, 6425–6429 (1986).
37. Rusin, L. Y., Sevryuk, M. B. & Toennies, J. P. The Special Features of Rotationally Resolved Differential Cross Sections of the  $\text{F} + \text{H}_2$  Reaction at Small Scattering Angles. *Russ. J. Phys. Chem. B* **1**, 452–464 (2007).
38. Garcia, E., Sánchez, C., Saracibar, A., Laganà, A. & Skouteris, D. A detailed comparison of centrifugal sudden and J-shift estimates of the reactive properties of the  $\text{N} + \text{N}_2$  reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 11456–11462 (2009).
39. Bowman, J. M. Reduced Dimensionality Theory of Quantum Reactive Scattering. *J. Chem. Phys.* **95**, 4960–4968 (1991).
40. Sindhu, P. S. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. 1 edn. (New Age International, Delhi, India, 2006)
41. Radzig, A. A. & Smirnov, B. M. *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*. 1 edn. (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1985).
42. Huber, K.-P. & Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*. (Van Nostrand Reinhold, New York, USA, 1979).
43. Orth, F. & Stwalley, W. New spectroscopic analyses of the  $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  bands of  $^7\text{LiH}$ . *J. Mol. Spectrosc.* **76**, 17–38 (1979).
44. Barakat, B. *et al.* Extensive analysis of the  $X^1\Sigma_g^+$  ground state of  $^7\text{Li}_2$  by laser-induced fluorescence Fourier transform spectrometry. *J. Chem. Phys.* **102**, 215–227 (1986).
45. Fang, W.-H., You, X.-Z. & Yin, Z. A theoretical study on the low-lying electronic states of the  $\text{Li}_2\text{H}$  molecule. *Chem. Phys. Lett.* **233**, 237–242 (1995).
46. Kim, S. & Herschbach, D. Angular momentum disposal in atom exchange reactions. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **84**, 159–169 (1987).
47. Vezin, B., Dugourd, P., Rayane, D., Labastie, P. & Broey, M. First observation of an excited state of  $\text{Li}_2\text{H}$ . *Chem. Phys. Lett.* **202**, 209–215 (1993).
48. Werfelli, G., Halvick, P., Honvault, P., Kerkeni, B. & Stoecklin, T. Low temperature rate coefficients of the  $\text{H} + \text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  reaction: New potential energy surface and time-independent quantum scattering. *J. Chem. Phys.* **143**, 114304 (2015).
49. Warmbier, R. & Schneider, R. Ab initio potential energy surface of  $\text{CH}_2^+$  and reaction dynamics of  $\text{H} + \text{CH}^+$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 10285–10294 (2011).
50. Lique, F. *et al.*  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ : A key reaction for interstellar chemistry. New theoretical results and comparison with experiment. *J. Chem. Phys.* **131**, 221104 (2009).
51. De Fazio, D., de Castro-Vitores, M., Aguado, A., Aquilanti, V. & Cavalli, S. The  $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$  reaction: Ab initio studies of the potential energy surface, benchmark time-independent quantum dynamics in an extended energy range and comparison with experiments. *J. Chem. Phys.* **137**, 244306 (2012).
52. Vera, M. H., Wester, R. & Gianturco, F. A. The  $\text{H}_2^+ + \text{He}$  proton transfer reaction: quantum reactive differential cross sections to be linked with future velocity mapping experiments. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51**, 014004 (2018).
53. Gamallo, P., González, M. & Huarte-Larrañaga, F. Performance Analysis of Two Quantum Reaction Dynamics Codes: Time-Dependent and Time-Independent Strategies. *Procedia Computer Science* **18**, 835–844 (2013).
54. Balint-Kurti, G. G. *et al.* A comparison of time-dependent and time-independent quantum reactive scattering –  $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$  model calculations. *J. Chem. Phys.* **99**, 9567–9584 (1993).
55. Brink, D. M. & Satchler, G. R. *Angular Momentum*. 2 edn, (Clarendon Press, Oxford, UK, 1968).
56. Gimbutas, Z. & Greengard, L. A fast and stable method for rotating spherical harmonic expansions. *J. Comp. Phys.* **228**, 5621–5627 (2009).
57. Tajima, N. Analytical formula for numerical evaluations of the Wigner rotation matrices at high spins. *Phys. Rev. C* **91**, 014320 (2015).

58. Feng, X. M., Wang, P., Yang, W. & Jin, G. R. High-precision evaluation of Wigner's d-matrix by exact diagonalization. *Phys. Rev. E* **92**, 043307 (2015).
59. Aldegunde, J. *et al.* Understanding the reaction between muonium atoms and hydrogen molecules: zero point energy, tunnelling, and vibrational adiabaticity. *Mol. Phys.* **111**, 3169–3181 (2013).
60. Clary, D. C. Theoretical studies on bimolecular reaction dynamics. *PNAS* **105**, 12649–12653 (2008).

## Acknowledgements

The authors are indebted to the computational support given by CENAPAD-SP (UNICAMP/FINEP-MCT) through “proj634” and to the financial support from CNPQ. H.V.R.V. is grateful for the support received through Public Call 01/2017 - FAPDF and L.A.R.J. thanks the Brazilian Ministry of Planning, Budget and Management (grant DIPLA 005/2016) as well as FAPDF (grant 0193.000942/2015).

## Author Contributions

R.G. conceived and supervised the study. L.A.R.J. made the computational part possible, coordinating the use of the available resources and refining the methodology employed. H.V.R.V. performed the ABC calculations, wrote and ran the FORTRAN codes to extract the desired properties from the S-matrix. H.V.R.V. and L.G.M.M. wrote the manuscript, which was reviewed by all authors.

## Additional Information

**Supplementary information** accompanies this paper at <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19233-0>.

**Competing Interests:** The authors declare that they have no competing interests.

**Publisher's note:** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2018