

3

Reações Proibidas por Spin

Em reações químicas, elétrons ligantes são redistribuídos quando ligações químicas são quebradas e formadas. Quando alguns dos elétrons dos reagentes ou dos produtos são desemparelhados, isso pode levar a uma mudança do spin eletrônico total durante a reação. Tal mudança é frequentemente conhecida como “proibida por spin”.⁶⁰

Tendo como exemplo o nível de energia do átomo de He, com seus dois elétrons. Sabe-se que sua configuração no estado fundamental é $1s^2$, e que a configuração do estado excitado será uma na qual um dos elétrons é promovido a um orbital 2s, dando uma configuração $1s^1 2s^1$. Os dois elétrons precisam estar desemparelhados porque eles ocupam orbitais diferentes. De acordo com a regra de multiplicidade máxima de Hund, o estado do átomo com spins paralelos é de mais baixa energia do que o estado no qual eles estão antiparalelos, porém ambos os estados são admissíveis, e podem contribuir para o espectro do átomo.

Spins paralelos e antiparalelos (pareados) diferem em seu momento angular spin total. No caso do antiparalelo, os dois momentos spin se cancelam, e há um spin resultante igual a zero. O arranjo de spin antiparalelo é chamado de singlete. A soma do momento angular dos dois spins paralelos dá um spin total diferente de zero, e o estado resultante é chamado de tripleto. Geralmente, o estado tripleto possui energia menor do que a do estado singlete. Essa é uma conclusão geral que é aplicada a átomos, moléculas, e para estados originados da mesma configuração. A origem da diferença de energia vem do efeito da correlação de spin nas interações coulombianas entre os elétrons. Devido às interações coulombianas entre os elétrons num átomo ser forte, a diferença de energia entre os estados singlete e tripleto de mesma configuração pode ser grande.⁶¹

Como foi visto, o spin eletrônico tem uma grande relação com a energia dos átomos. A interação do momento magnético spin com o campo magnético gerado a partir momento angular orbital é chamado acoplamento spin-órbita. A

intensidade do acoplamento e seu efeito nos níveis de energia do átomo, depende da orientação relativa do spin e do momento magnético orbital, ou seja, na orientação relativa dos dois momentos angulares.⁴⁰

Um modo de expressar a dependência da interação spin-órbita na orientação relativa do momento magnético orbital e do spin é dizer que ela depende do momento angular total do elétron, o vetor soma de seu spin e momento orbital. Assim, quando o momento angular spin e orbital são quase paralelos, o momento angular total é alto; quando os dois momentos angulares são opostos, o momento angular total é baixo.⁶¹

O momento angular total do elétron é descrito pelos números quânticos j e m_j , com $j = l + \frac{1}{2}$ (quando os dois momentos angulares estão na mesma direção) ou $j = l - \frac{1}{2}$ (quando eles estão opostos). A dependência da interação spin-órbita no valor de j é expressa nos termos da constante de acoplamento spin-órbita, H (que é tipicamente expressa como um número de onda). A grandeza do acoplamento spin-órbita depende da carga nuclear, já que quanto maior for a carga nuclear mais forte será o campo magnético gerado por esse átomo e, conseqüentemente, mais forte a interação spin-órbita.⁶¹

Voltando para as reações com mudança de spin entre reagentes e produtos, essas reações químicas que envolvem uma mudança de spin são chamadas de reações proibidas por spin. A reatividade observada nessas reações é determinada por dois fatores: 1) a energia crítica necessária para a reação ocorrer, que é a energia mínima do ponto de cruzamento (MECP), entre as superfícies de energia potencial correspondente aos diferentes estados de spin e 2) a probabilidade de transição de uma superfície à outra, que é definida pelo elemento da matriz acoplamento spin-órbita entre as duas funções de onda eletrônicas.⁶²

Para que essas reações aconteçam, primeiro, o sistema precisa chegar à região de cruzamento entre a superfície de energia potencial correspondente aos diferentes estados de spin, e isso levará a uma energia de ativação para a reação. Depois, o sistema precisa saltar de uma superfície não-adiabática (diabática) para a outra, na região de cruzamento, que depende do acoplamento spin-órbita entre as duas superfícies de energia potencial.

Para as reações proibidas por spin a Teoria do Estado de Transição (TET) não pode ser aplicada. Estas reações são chamadas de reações diabáticas, pois ocorrem em mais de uma superfície de energia potencial, com transformação dos

reagentes em produtos que exigem do sistema uma transição de uma superfície de energia potencial que corresponde ao estado inicial de spin a outra que corresponde ao estado de spin dos produtos.

As superfícies de energia potencial podem ser de dois tipos: adiabática ou diabática. As superfícies adiabáticas são definidas dentro da aproximação de Born-Oppenheimer pela energia (auto-valor) de uma dada solução para a equação de Schrödinger de cada geometria. Tais soluções são obtidas incluindo a energia cinética, termos relativísticos escalares e o acoplamento spin-órbita. As superfícies diabáticas podem ser definidas como geradas dos autovalores da equação de Schrödinger resolvida usando um Hamiltoniano do qual um ou vários termos foram omitidos; no nosso caso, os termos acoplamento spin-órbita. As superfícies de ambos os tipos são mostradas para uma reação proibida por spin na figura 2. Os reagentes estão numa superfície diabática (por exemplo, correspondendo a um estado tripleto), e os produtos numa outra superfície diabática (por exemplo, uma singlete). Os mínimos correspondentes têm geometrias diferentes, e as superfícies se interceptam no ponto de cruzamento de energia mínima (MECP).

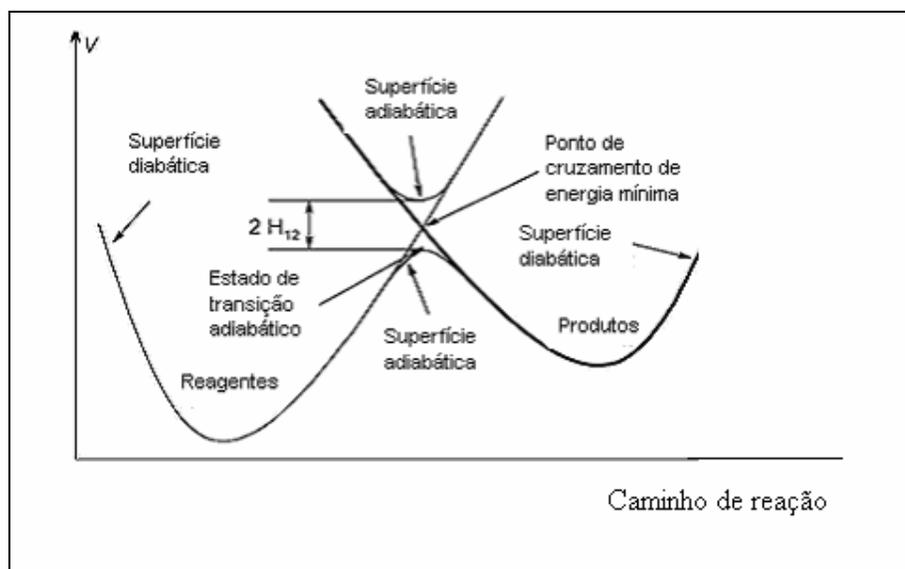


Figura 2. Esquema mostrando o cruzamento de duas superfícies de diferentes estados de spin

As superfícies adiabáticas não se cruzam, a menos que o acoplamento spin-órbita seja tão forte ocorrendo uma mistura dos estados de diferentes spins. Em casos extremos, o acoplamento spin-órbita pode ser tão forte que a mistura ocorre

sobre uma grande escala das geometrias em torno do TS, e a reação pode ser descrita da maneira habitual usando a TST padrão. Na prática, para muitos casos, o acoplamento é um pouco fraco e o comportamento não-adiabático ocorrerá, ou seja, o sistema se submeterá a transições de uma superfície à outra.⁶³

O estudo teórico de transições não-adiabáticas entre curvas de energia potencial data antes de 1932, quando Landau,⁶⁴ Zener⁶⁵ e Stueckelberg⁶⁶ publicaram trabalhos pioneiros independentemente. Landau, Zener e Stueckelberg discutiram problemas de cruzamento de curva potencial e formularam a teoria conhecida como equação de Landau-Zener.⁶⁷

A equação de Landau-Zener é a solução analítica para as equações de movimento que regem a dinâmica de uma transição dependente do tempo, com Hamiltoniano variando de forma que a energia de separação dos dois estados é uma função linear do tempo. A equação indica a probabilidade de uma transição diabática (não adiabática) entre os dois estados de energias. A dinâmica de uma reação não-adiabática pode ser tratada por mecânica quântica aproximadamente da mesma maneira como se trataria uma reação adiabática, resolvendo a equação de Schrödinger para o movimento nuclear nas múltiplas superfícies eletrônicas.

A probabilidade de transição p_h entre as superfícies pode ser calculada a partir da teoria de Landau-Zeener.^{62,68}

$$p_h = (1 - P_{LZ}) (1 + P_{LZ}) \quad (55)$$

$$P_{LZ}(E) = \exp\left(\frac{-\pi^2 H_{12}^2}{h\Delta F} \sqrt{\frac{\mu}{2(E - E_{MECP})}}\right) \quad (56)$$

onde,

- H_{12} é a constante de acoplamento spin-órbita entre os dois estados eletrônicos;
- ΔF é o coeficiente angular entre as superfícies na região de cruzamento obtido pela equação da reta das duas superfícies de energia potencial, usando uma variação bem pequena nos valores de distância.
- μ é a massa reduzida do sistema;
- E é a energia cinética do sistema que passa pela região de cruzamento; e
- E_{MECP} é a energia no ponto de cruzamento entre as superfícies.

P_{LZ} dá a probabilidade de Landau-Zener para a transição de um estado adiabático a outro durante uma tentativa através da região de cruzamento. O interesse aqui é na probabilidade de transição de um estado diabático a outro durante uma dupla tentativa através da região de cruzamento e isso é dado por $(1 - P_{LZ})$ (a probabilidade de transição numa primeira tentativa) mais $P_{LZ}(1 - P_{LZ})$ (a probabilidade de não ocorrer a transição numa primeira tentativa mas numa segunda tentativa).

Através desta equação, Landau calculou a probabilidade de transição dentro da exatidão exponencial para condições próximas às adiabáticas.