



ESTUDO DA TEORIA DE TRANSIÇÃO VARIACIONAL PARA SISTEMAS DE INTERESSE AMBIENTAL

Henrique de Oliveira Euclides

Bolsista PIBIC/CNPq
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/MCT),
Laboratório Associado de Plasma (LAP),
São José dos Campos, SP, CEP 12247-970, CP515, Brasil.

2013

ESTUDO DA TEORIA DE TRANSIÇÃO VARIACIONAL PARA SISTEMAS DE INTERESSE AMBIENTAL

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Henrique de Oliveira Euclides (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: henriqueuclides@gmail.com

Dra Patrícia R. P. Barreto (LAP/INPE, Orientadora)
E-mail: patricia@plasma.inpe.br

Julho de 2013

Agradecimentos

Agradeço a minha família pelo apoio e motivação.

Agradeço a minha orientadora Dra Patrícia R. P. Barreto pela atenção, e disponibilidade a sanar minhas diversas dúvidas no decorrer desse trabalho.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho, tem como objetivo o desenvolvimento de programas para obtenção e correção da taxa de reação de um sistema de reagentes, com a correção de tunelamento de pequena curvatura, correção usando coeficiente de transmissão de Wigner e Eckart, e posteriormente a taxa é apresentada na forma de Arrhenius. Varias etapas foram desenvolvidas. Inicialmente desenvolveu programas para a coleta de informações cruciais de programas de estrutura eletrônica, GAUSSIAN09, tais como geometria, frequência e energia das espécies reativas, que posteriormente serão utilizadas nos códigos que serão desenvolvidos. Utilizando com base um programa em Fortran, foi desenvolvido um novo programa, afim de obter algum ganho de memória e algumas otimizações, em linguagem C, para o calculo de propriedades termodinâmicas de espécies reativas as quais são impressa no formato das tabelas da JANAF. Em seguida foi reescrito o programa para o calculo da taxa de reação, com as correções de Wigner e Eckart, também em C, e impresso na forma de Arrhenius. Uma nova etapa foi implementada na qual é levada em consideração o tunelamento variacional utilizando uma integração numérica. No calculo da integral numérica foi usado a formula de Newton-cotes nomeada de regra 1/3 de Simpson, que é de fácil implementação e tem uma complexidade algorítmica da ordem de $O(n)$ com n sendo o numero de passos que dividimos o intervalo.

Lista de figuras

1 Superfície de energia potencial 3- <i>D</i> para uma reação colinear $A + BC = AB + C$	8
2 Curvas de contorno para a superfície mostrada na figura 1.....	9
3 comparação das taxas com a temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação $C_2H_4 + CN = C_2H_3 + HCN$	13
4 comparação da MEP com V_a^G para a reação $C_2H_4 + CN = C_2H_3 + HCN$	14
5 comparação das taxas com a temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação $NH_3 + H = NH_2 + H_2$, com os dados de referencia Marshall [5], Hack [6], Michael [7] e Ko [8]	15
6 comparação da MEP com V_a^G para a reação $NH_3 + H = NH_2 + H_2$	15
7 comparação das taxas com a temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação unimolecular $NF_3 = NF_2 + F$, com os dados de referencia Bird [9] e MacFadden [10].....	16
8 comparação da MEP com V_a^G para a reação $NF_3 = NF_2 + F$	16

Sumário

1-Introdução	7
2-Teoria das Estruturas de Transição	8
2.1 – Correção de tunelamento de Wigner	11
2.2 - Correção de tunelamento de Eckart	11
2.3 – Correção de tunelamento de pequena curvatura	12
2.4 – Coeficiente de transmissão na forma de Arrhenius	12
3 – Resultados Obtidos	13
4 – Conclusão	17
5 - Referências	18
6 – Apêndices	19
6.1 - Código para o calculo da taxa de reação e o tunelamento de Wigner	19
6.2 - Código para o tunelamento de pequena curvatura	21
6.3 - Código para o calculo da MEP e tunelamento de Eckart	22

1-Introdução

O conhecimento das propriedades termodinâmicas de espécies químicas é de fundamental importância para estudos como os de processos de combustão, estudo de reações que ocorrem na atmosfera como o efeito estufa, saber a rapidez com que um medicamento atua no organismo, problemas industriais como a descoberta de catalisadores para acelerar a síntese de algum produto, processo de dessorção de água de farelo de soja, estudo de crescimento de filmes finos em processos CVD (deposição química a partir da fase vapor) como do tipo diamante, nitreto de boro, carbeto de boro, nitreto de carbono, entre outros.

Visto essas aplicações, conhecer a taxa dessas reações, é essencial para sabermos a velocidade com que elas acontecem, uma outra forma de explicar isto seria a taxa de variação das concentrações dos reagentes e produtos, divididos pelos respectivos coeficientes estequiométricos, em função da variação da temperatura.

Com base em um programa em Fortran desenvolvido pela Dra Patrícia R. P. Barreto [1], que calcula a taxa de reação, foi escrito um novo programa e com algumas modificações para a linguagem C. Como dados iniciais para o cálculo das taxas de reações são necessários conhecer as geometrias, energias e frequências vibracionais no ponto de sela, reagentes e produtos, que são obtidos previamente, via cálculos de estrutura eletrônica, usando programas específicos para esta finalidade, e que posteriormente devem ser tabelados para o uso no cálculo da taxa.

Inicialmente foi elaborado um programa em C, simples, que lê as saídas dos cálculos de estrutura eletrônica e seleciona as geometrias otimizadas, frequências vibracionais e energias que devem ser utilizadas no cálculo da taxa de reação e imprimindo estes dados no formato para a entrada no cálculo do programa da taxa de reação.

A principal modificação incluída na nova versão do programa da taxa, foi a primeira correção de tunelamento, chamada tunelamento variacional, que é um método que minimiza os efeitos de recruzamento atômico e fornece um quadro para uma descrição mais precisa dos efeitos quânticos de tunelamento a ser considerado. Porém ainda precisa incluir outras correções de tunelamento para que o programa fique completo.

2-Teoria das Estruturas de Transição

Para resolver problemas de dados experimentais, foi desenvolvida por Wigner e Pilzer na década de 30 [2], e inicialmente chamada de teoria do complexo ativado, sendo hoje mais conhecida como teoria das estruturas de transição – TST (do inglês *Transition State Theory*). Esta teoria baseia-se na suposição da existência de uma estrutura de transição, ou complexo ativado, não estável, e de energia mínima entre reagentes e produtos, a TST faz um tratamento estatístico da reação a partir do equilíbrio.

Considerando a reação bimolecular entre A e BC, onde esses podem ser átomos ou moléculas, dado por:



podemos definir uma estrutura intermediária, numa condição de "quase equilíbrio" com os reagentes e produtos de energia mínima entre eles, que é normalmente chamada de estrutura de transição (representada por X^\ddagger , na equação (2.1)). A energia potencial V , de um sistema reativo depende das posições relativas de A, B e C, especificadas pelas distâncias R_{AB} , R_{BC} e θ . Para grandes valores de R_{AB} , não há interação entre A e BC, e um corte transversal nesta região corresponde a curva de energia potencial para a molécula BC, que é mostrado na figura 1.

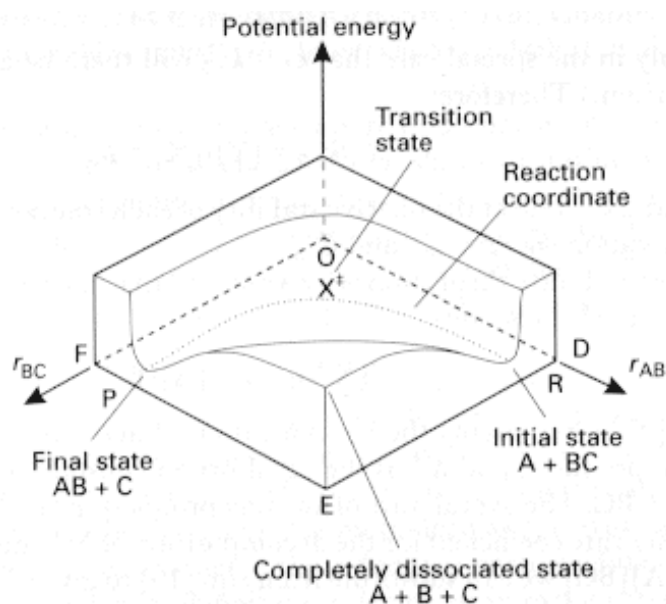


Figura 1: Superfície de energia potencial 3-D para uma reação colinear $A + BC = AB + C$

À medida, que A vai se aproximando, a energia potencial aumenta, até atingir a região de X^\ddagger , a partir da qual a energia decresce conforme C vai se afastando, e novamente, para a região onde R_{BC} é grande, obtém-se uma curva de energia potencial para a molécula AB. A estrutura de transição X^\ddagger , representa o máximo no caminho de mínima energia entre reagentes e produtos, este ponto é conhecido como ponto de sela entre os vales QX^\ddagger e $X^\ddagger P$ (onde Q é o estado final e P o estado inicial), figura 2. O movimento ao longo desse caminho significa que conforme A vai se aproximando de BC, a distância A – B diminui e B – C aumenta lentamente, a partir do comprimento de ligação do equilíbrio.

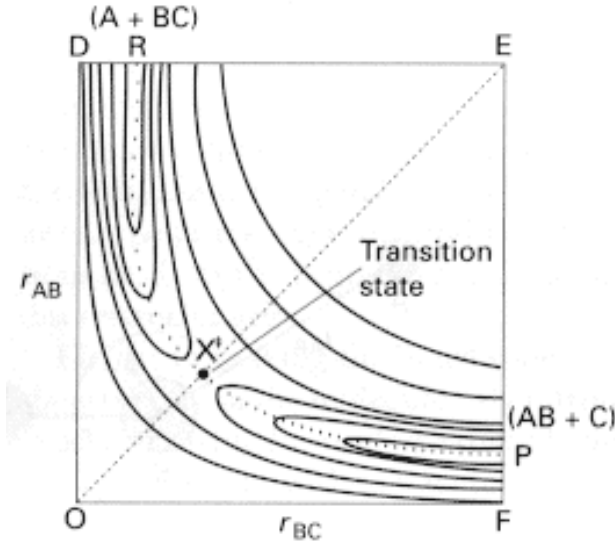


Figura 2: Curvas de contorno para a superfície mostrada na figura 1.

Uma característica básica da TST é que esta permite a obtenção da taxa de reação a partir de propriedades moleculares dos reagentes e da estrutura de transição, que uma vez atingida, leva aos produtos. Desse modo, o que se faz é calcular a concentração da estrutura de transição X^\ddagger e a taxa com a qual o sistema passa através da configuração da estrutura de transição.

Segundo D G. Truhlar [3], a taxa de reação é dada por:

$$k(T) = \kappa(T)k^{CVT}(T) \quad (2.2)$$

Onde:

$$k^{CVT}(T) = \min k^{GT}(T, s) \quad (2.3)$$

$$k^{GT}(T, s) = \frac{k_B T \sigma}{h} \frac{Q^{GT}(T, s)}{Q^R(T)} \exp(-(k_B T)^{-1} V_{MEP}(s)) \quad (2.4)$$

$$V_{MEP}(s) = \frac{AY}{1-Y} + \frac{BY}{(1+Y)^2} \quad (2.5)$$

$$Y = \exp((s - s_0)/L) \quad (2.6)$$

$$A = V_{MEP}(s = +\infty) \quad (2.7)$$

$$B = (2V^\ddagger - A) + 2[V^\ddagger(V^\ddagger - A)]^{1/2} \quad (2.8)$$

$$s_0 = -L \ln\left(\frac{A+B}{B-A}\right) \quad (2.9)$$

$$L^2 = -\frac{2V^\ddagger(V^\ddagger - A)}{\mu(\omega^\ddagger)^2 B} \quad (2.10)$$

Nessas equações, T é a temperatura, s é a distância entre a transição generalizada do estado ao longo do caminho mínimo de energia de reação, a frequência do ponto de sela é ω^\ddagger (frequência imaginária), σ é o fator de simetria de contabilidade para a possibilidade de dois ou mais caminhos de reação relacionados com a simetria, μ é a massa reduzida, V^\ddagger é a altura de barreira clássica, h é a constante de Planck, k_B é a constante de Boltzmann, $V_{MEP}(s)$ é a energia clássica (também chamado de potencial de Born-Oppenheimer) ao longo do caminho de energia, $Q^{GT}(T, s)$ é a função de partição do estado de transição em s com o zero local de energia em $V_{MEP}(s)$, $Q^R(T)$ é a função de partição dos reagentes, e finalmente $\kappa(T)$, que é um estado fundamental de coeficiente de transmissão que é representado principalmente para tunelamentos, nesse trabalho tratamos de usar três coeficientes de tunelamento, aos quais vamos tratar a seguir.

As funções de partição dos reagentes e produtos são divididas em, translação que depende somente da massa, rotação que depende da geometria do sistema, e neste caso pode ser bi ou tri-dimensional, vibração que das frequências harmonias e eletrônica. A tabela 1, fornece de forma resumida as funções de partição de interesse, especificando os graus de liberdade em cada caso, bem como a ordem de grandeza delas.

Tabela 1: Função de partição para reagentes, produtos e estrutura de transição, onde $Q = Q_{\text{tran}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{ele}}$

	Graus de Liberdade	Funções de Partição	Ordem de Magnitude
Translação	3	$Q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$	10^{33} m^{-3}
Rotação – 2D	2	$Q_{\text{rot-2D}} = \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma_e h^2} \right)$	$10 - 10^2$
Rotação – 3D	3	$Q_{\text{rot-3D}} = \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_e} \left(\frac{8\pi^2 I_m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]$	$10^2 - 10^3$
Vibração	$n = 3N - 5$ $n = 3N - 6$	$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^n \left[1 - \exp\left(-\frac{h c v_i}{k_B T}\right) \right]^{-g_i}$	$1 - 10^n$
Eletrônica	–	$Q_{\text{elet}} = \sum_{i=0}^n g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)$	1

2.1 – Correção de tunelamento de Wigner

A correção de Wigner [4], para o tunelamento supõe um potencial parabólico para o movimento nuclear, próximo a estrutura de transição e não é a melhor correção a ser feita, pois depende somente da frequência imaginária da estrutura de transição e não leva em consideração a coordenada de reação. O coeficiente de transmissão de Wigner é dado pela expressão a seguir:

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left| \frac{\hbar \omega^\ddagger}{k_B T} \right|^2 \quad (2.11)$$

2.2 - Correção de tunelamento de Eckart

A correção é obtida como a razão entre o coeficiente de reação quântico e clássico, calculada por meio da integração das respectivas probabilidades de transmissão sobre todas as possíveis energias [3]:

$$\kappa(T) = \frac{\exp(\Delta V^\ddagger/RT)}{RT} \int_0^\infty \exp(-E/RT) \Gamma(E) dE \quad (2.12)$$

Onde $\Gamma(E)$ é a probabilidade de transmissão dada pela formula:

$$\Gamma(E) = 1 - \frac{\cosh[2\pi(\alpha-\beta)] + \cosh[2\pi\gamma]}{\cosh[2\pi(\alpha+\beta)] + \cosh[2\pi\gamma]} \quad (2.13)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} (E/C)^{1/2} \quad (2.14)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{E-a}{c} \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(\frac{b-c}{c} \right)^{1/2} \quad (2.16)$$

$$C = \frac{(\hbar \omega^\ddagger)^2 B}{16 \Delta V^\ddagger (\Delta V^\ddagger - A)} \quad (2.17)$$

$$V_a^G(s) = \frac{ay}{1-y} + \frac{by}{(1+y)^2} + c \quad (2.18)$$

$$y = \exp((s - S_0)/L) \quad (2.19)$$

$$a = V_a^G(s = +\infty) - V_a^G(s = -\infty) \quad (2.20)$$

$$b = (2\Delta V_a^{AG} - a) + 2[\Delta V_a^{AG}(\Delta V_a^{AG} - a)]^{1/2} \quad (2.21)$$

$$c = \epsilon_{int}^G(s = -\infty) \quad (2.22)$$

Onde ΔV_a^{AG} é a barreira de energia de ponto zero corrigida no ponto de sela, relativa aos reagentes e $\epsilon_{int}^G(s = -\infty)$ é a soma da energia de ponto zero dos reagentes.

2.3 – Correção de tunelamento de pequena curvatura

A correção na temperatura T para o tunelamento variacional CVT (do inglês - *canonical variational transition state theory*) ao longo da coordenada de reação s, é aproximado como a razão da media multidimensional térmica do estado fundamental da probabilidade de transmissão, pela media da probabilidade de transmissão do estado fundamental clássico, dada pela seguinte equação [3][4]:

$$\kappa(T) = \frac{\int_0^\infty P(E) \exp(-E/k_B T) dE}{\int_{E(T)}^\infty \exp(-E/k_B T) dE} \quad (2.23)$$

Onde $E(T) = V_a^G(s)$

$$P(E) = \begin{cases} [1 + \exp(2\theta(E))]^2, & E_0 \leq E \leq V_a^{AG} \\ 1 - P(2V_a^{AG} - E), & V_a^{AG} \leq E \leq 2V_a^{AG} - E_0 \\ 1, & 2V_a^{AG} - E_0 \leq E \end{cases} \quad (2.24)$$

Com

$$E_0 = \max\{V_a^G(s = -\infty), V_a^G(s = +\infty)\} \quad (2.25)$$

$$\theta(E) = \frac{1}{h} \int_{s<}^{s>} \{2\mu(s)[V_a^G(s) - E]\}^{1/2} ds \quad (2.26)$$

$s>$ e $s<$ são os pontos da curva clássica para o movimento das coordenadas de reação, e as demais variáveis e funções já foram citadas acima.

Para o calculo da integral, foi utilizado a formula de Newton-cotes, nomeada Simpson 1/3, que tem a complexidade algorítmica $O(n)$ com n sendo o numero de passos onde dividimos o intervalo de integração.

2.4 – Taxa de reação na forma de Arrhenius

A discussão sobre taxa e coeficiente de reação até o presente momento levou-se em consideração somente a dependência destes com a concentração, porem de resultados experimentais sabe-se que estes dependem, e algumas vezes fortemente, da temperatura. Em 1889 Svante Arrhenius [1] publicou um trabalho no qual ele dizia que uma variedades de reações possuíam coeficientes de reação na forma:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.27)$$

onde A é o chamado fator pré-exponencial ou fator A e E_a é a energia de ativação da reação. A taxa de Arrhenius, (2.27), é uma observação experimental que é válida para uma faixa finita de temperatura. A energia de ativação, para a maioria das reações é positiva e vem do fato que os reagentes devem ultrapassar uma barreira de energia, onde seus elétrons de valência são rearranjados para formar os produtos.

A equação de Arrhenius modificada, ou generalizada, é escrita como:

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.28)$$

A representação na forma de Arrhenius é muito utilizada na construção de mecanismos cinéticos, como os utilizados em combustão e para descrever a fase gasosa durante o crescimento de filmes a partir de processos CVD, como já mencionado anteriormente.

Todos os métodos citados acima, foram implementados em linguagem C, que se encontra na parte de apêndices como códigos.

3 – Resultados Obtidos

Visando o teste do novo programa, foram recalculadas várias taxas de reações já estudadas e publicadas pelo grupo da Dra Patrícia R P Barreto, pois desta forma teríamos os dados de entrada e saída para comparação, bem como algumas referências de fácil acesso.

Os gráficos foram construídos usando um software livre chamado Gnuplot.

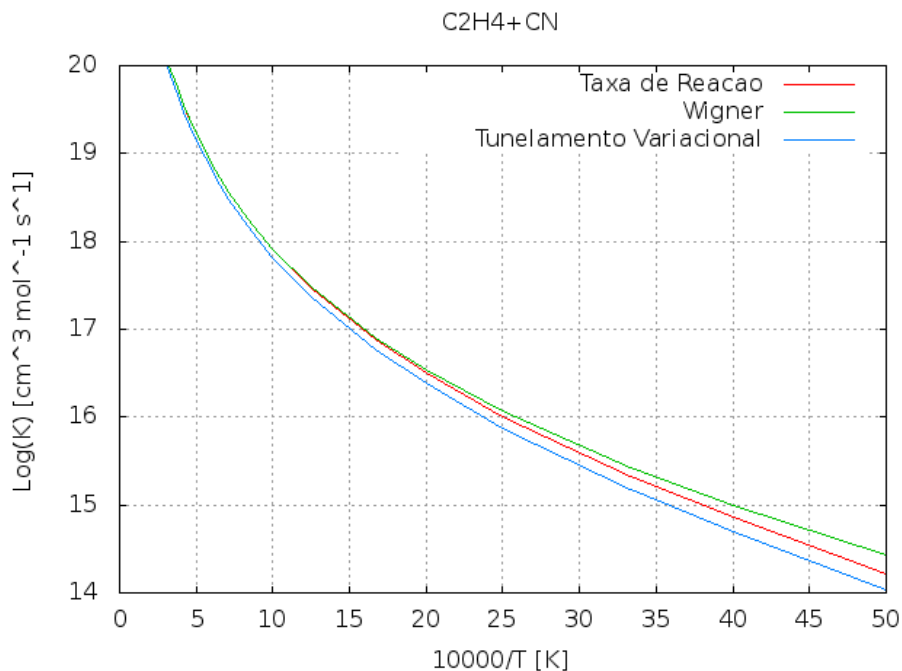


Figura 3 – comparação das taxas com a temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação $C_2H_4+CN= C_2H_3+HCN$

Na região de baixa temperatura, observa-se uma correção de tunelamento de Wigner, ao passo que a variacional não está fazendo esta correção satisfatoriamente, sendo esta uma das razões que o programa deve ser melhorado para incluir outros efeitos de tunelamento para corrigir este problema. Porém para isto outros dados são necessários, coisas que

infelizmente até o presente momento ainda não dispomos para um teste completo. Já na região de altas temperaturas, como esperado, não se observa grandes variações entre a taxa de reação convencional e as com correções de tunelamento.

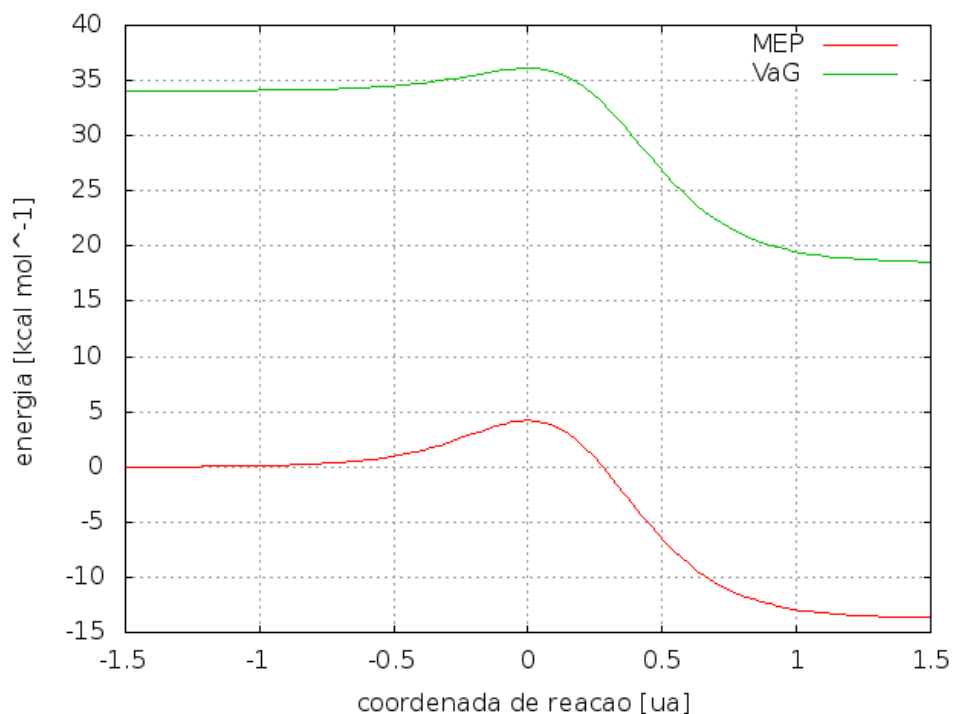


Figura 4 – comparação da MEP com V_a^G para a reação $C_2H_4 + CN = C_2H_3 + HCN$

Neste gráfico é possível comparar o caminho de mínima energia entre reagentes e produtos, MEP, e com a correção da energia de ponto zero, VAG, é possível observar pequenas deformações próximas a estrutura de transição e aos produtos. a altura da barreira neste caso é de 5 no sentido direto e de -20 no sentido reverso. Esta reação é exotérmica, pois a energia dos produtos é menor do que a dos reagentes em -15kcal/mol.

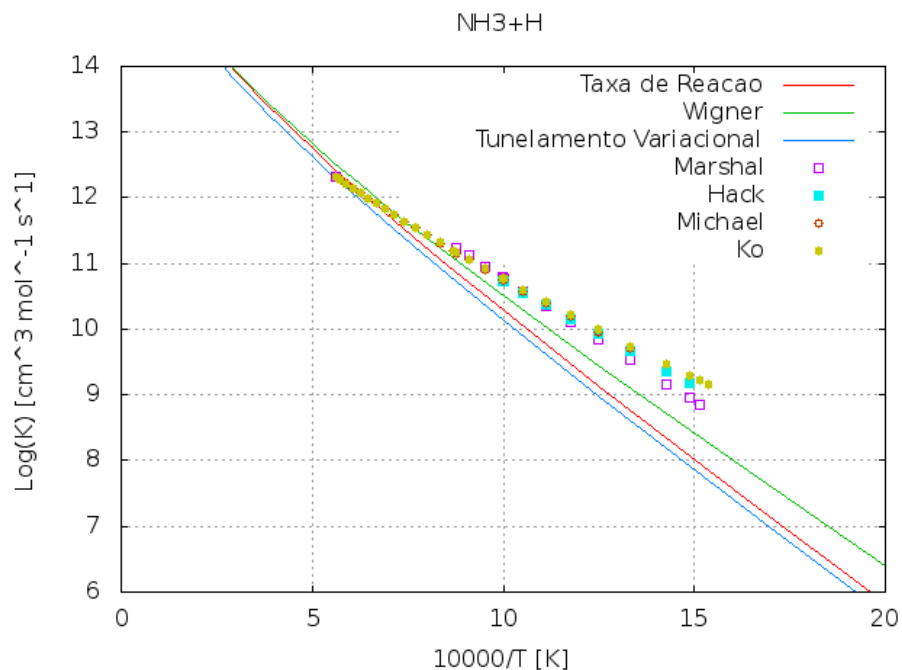


Figura 5 – comparação das taxas com a temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação $NH_3+H=NH_2+H_2$, com os dados de referência Marshall [5], Hack [6], Michael [7] e Ko [8]

Neste caso, observa-se o neste problema que no caso anterior, para baixas temperaturas, ao passo que os resultados teóricos estão em bom acordo com os experimentais, principalmente para temperaturas superiores a 1000K.

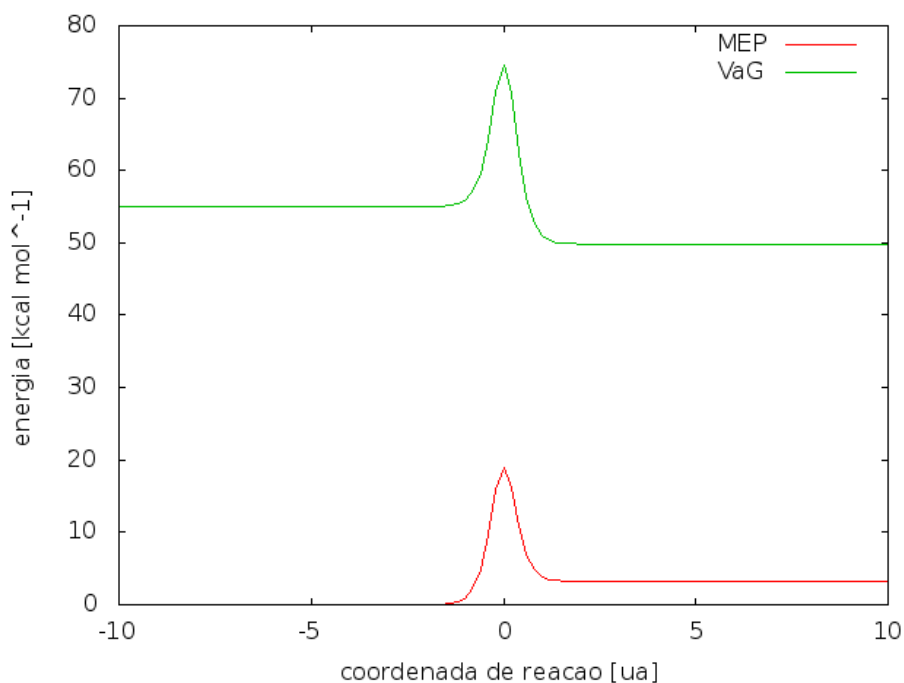


Figura 6 – comparação da MEP com V_a^G para a reação $NH_3+H=NH_2+H_2$

como este sistema tem ligações que envolvem hidrogênio, as frequências vibracionais são grandes, com energias de ponto de zero de 55.03 para o NH₃, 30.52 para o NH₂, 16.10 para o H₂ e 55.61 para a TS, com isto o comportamento da MEP se altera de um sistema endotérmico para um sistema exotérmico com a inclusão da energia de ponto zero.

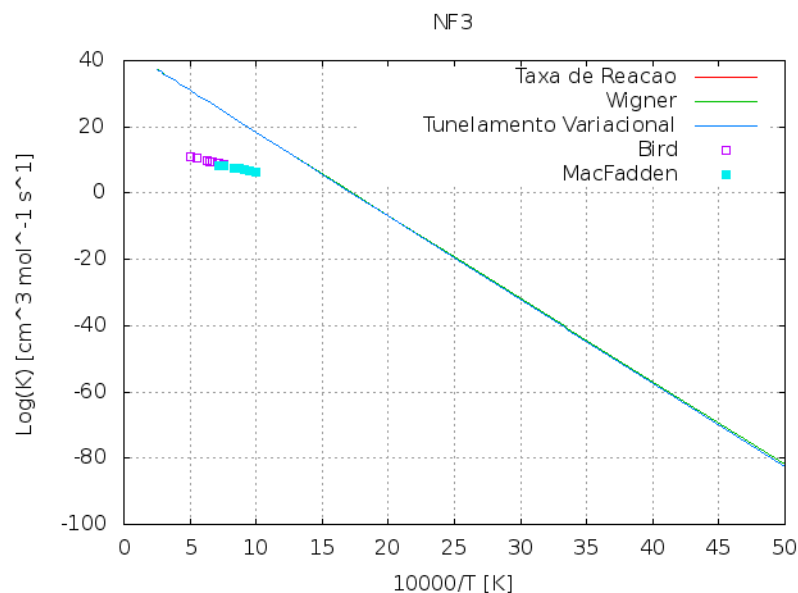


Figura 7 – comparação das taxas com a temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação unimolecular $NF_3 = NF_2 + F$, com os dados de referencia Bird [9] e MacFadden [10]

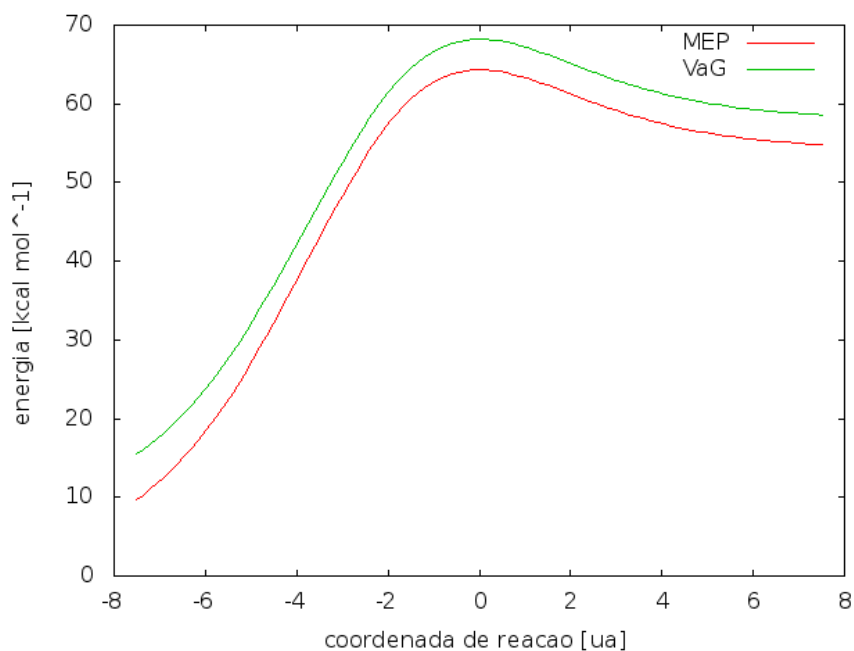


Figura 8 – comparação da MEP com V_a^G para a reação $NF_3 = NF_2 + F$

uma reação endotérmica, com barreira na faixa de 70kcal/mol e entalpia de quase 60.

4 – Conclusão

Nosso objetivo foi desenvolver um código para determinar a velocidade de reação para sistemas em geral. Dessa forma podemos simplificar os arquivos de entradas e escrever arquivos de saída que pode ser usado diretamente por algum software gráfico. Nosso código nos permite determinar varias taxas de reação de uma só vez, desde que temos um arquivo de entrada para todos os reagentes, um arquivo de entrada para o estado de transição, e um arquivo de entrada que descreve quais e quantos reações que desejamos analisar.

Como mencionado anteriormente, algumas modificações ainda necessitam ser implementadas para tornar o programa mais genérico possível, incluindo outros efeitos de tunelamento para prever uma melhor descrição destes efeitos em baixas temperaturas, onde isto se torna crítico.

Uma outra modificação interessante seria criar um link direto aos códigos de estrutura eletrônica para obter diretamente os dados de reagentes, produtos e estrutura de transição e calcular a taxa de reação sem passar pela fase intermediária de criação dos arquivos de entrada de dados.

5 - Referências

- [1] Barreto, PRP, Termodinâmica de Gases a Altas Temperaturas e Misturas Quimicamente Reagentes 2002 (Nota Técnica Interna), Laboratório Associado de Plasma LAP/CTE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais INPE, São Jose dos Campos-SP, 2002
- [2] Ramalho S. S. Tese de Doutorado: Estudo teórico de reações envolvidas no mecanismo de dissociação de NF₃, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2007.
- [3] Gonzalez-Lafont A., Truong T. N., Truhlar D. G. Interpolated variational transition-state theory: Practical methods for estimating variational transition-state properties and tunneling contributions to chemical reaction rates from electronic structure calculations . Department of Chemistry and Supercomputer Institute, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota, 1991.
- [4] Duncan W. T., BELL R. L., Truong T. N. TheRate: Program for Ab Initio Direct Dynamics Calculations of Thermal and Vibrational-State-Selected Rate Constants, Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah, 1998.
- [5] Marshall P., Fontijn A., J. Phys. Chem. 91 (1987) 6297.
- [6] Hack W., Rouveiolles P., Wagner H. G., J. Phys. Chem. 90 (1986) 2505.
- [7] Michael J.V., Sutherland J.W., Klemm R.B., J. Phys. Chem. 90 (1986) 497.
- [8] T. Ko, Marshall P., Fontijn A., J. Phys. Chem. 94 (1990) 1401.
- [9] Breshears, W.D. Bird, P.F. Dissociation of NF₃ in shock waves J. Chem. Phys. 68, 2996-2997 (1978)
- [10] MacFadden, K.O. Tschuikow-Roux, E. Spectrophotometric determination of the rate of dissociation of nitrogen trifluoride behind shock waves, J. Phys. Chem. 77, 1475-1478 (1973)

6 – Apêndices

6.1 - Código para o calculo da taxa de reação e o tunelamento de Wigner:

```
void taxa_reacao(int nab,int nr,int nts,char ts[N][N],char espts[N][N],char reg1[N][N],char espab[N][N],char reg2[N][N],char
prod1[N][N],char prod2[N][N],double qtts[M][M],double qtab[M][M],float xfim[],double zpets[],double zpeab[],double xmp2ts[],double
xmp2ab[],double ea[M][M],double af[M][M],double temp[],double beta1[],double beta2[],double xmab[],double xk[M][M],double
xifts[],double ental[],double vg[],double vag[],double xmts[],double xkk[M][M]){
double pi=4.0*atan(1.0);
double xkb=1.3806*pow(10,-23);
double h=6.6257*pow(10,-34);
double xnav=6.0224*pow(10,26);
double c=2.99793*pow(10,10);
double r=1.9872;
double qttg,dzpe,ener,xb,xkapa;
int nt=24,i,j,k,cont,l,n1,n2,n3,n4,n5;
char zero[5]="ZERO";

for(i=1;i<=nr;i++){
for(j=1;j<=nts;j++){
l=0;
while(ts[i][l]!='\0')
l++;
cont=0;
for(k=0;k<l;k++){
if(ts[i][k]==espts[j][k])
cont++;
}
if(cont==l){
n1=j;
break;
}
}
}
for(j=1;j<=nab;j++){
l=0;
while(reg1[i][l]!='\0')
l++;
cont=0;
for(k=0;k<l;k++){
if(reg1[i][k]==espab[j][k])
cont++;
}
if(cont==l){
n2=j;
break;
}
}
}
for(j=1;j<=nab;j++){
l=0;
while(reg2[i][l]!='\0')
l++;
cont=0;
for(k=0;k<l;k++){
if(reg2[i][k]==espab[j][k])
cont++;
}
if(cont==l){
n3=j;
break;
}
}
}
for(j=1;j<=nab;j++){
l=0;
while(prod1[i][l]!='\0')
l++;
cont=0;
for(k=0;k<l;k++){
if(prod1[i][k]==espab[j][k])
cont++;
}
```

```

    }
    if(cont==1){
        n4=j;
        break;
    }
}
for(j=1;j<=nab;j++){
    l=0;
    while(prod2[i][l]!='0')
        l++;
    cont=0;
    for(k=0;k<l;k++){
        if(prod2[i][k]==espab[j][k])
            cont++;
    }
    if(cont==1){
        n5=j;
        break;
    }
}
for(k=1;k<=nt;k++){
    l=0;
    while(reg2[i][l]!='0')
        l++;
    cont=0;
    for(j=0;j<l;j++){
        if(reg2[i][j]==zero[j])
            cont++;
    }
    if(cont==1){ //if reg2[i]==ZERO
        qttg=qtts[k][n1]/qtab[k][n2];
        dzpe=xfim[i]*(zpets[n1]-zpeab[n2]);
        ener=(xmp2ts[n1]-xmp2ab[n2])*627.5095*pow(10,3);
        ea[k][i]=ener+dzpe;
        af[k][i]=(1.0*pow(10,6)*xnav*1.0*pow(10,-3)*xkb*temp[k]/h)*qttg;
        beta1[i]=0.0;
        beta2[i]=0.0;
    }
    else{
        qttg=qtts[k][n1]/(qtab[k][n2]*qtab[k][n3]);
        dzpe=xfim[i]*(zpets[n1]-(zpeab[n2]+zpeab[n3]));
        ener=(xmp2ts[n1]-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095*pow(10,3);
        ea[k][i]=ener+dzpe;
        af[k][i]=(1.0*pow(10,6)*xnav*1.0*pow(10,-3)*xkb*temp[k]/h)*qttg;
        xb=(xmab[n4]*xmab[n3])/(xmab[n2]*xmab[n5]);
        beta1[i]=(180.0/pi)*acos(sqrt(xb));
        xb=(xmab[n2]-xmab[n4])*xmab[n1]/(xmab[n3]*xmab[n4]);
        beta2[i]=(180.0/pi)*atan(sqrt(xb));
    }
    xk[k][i]=af[k][i]*exp(-ea[k][i]/(r*temp[k]));
    //correcao de Wigner
    xkapa=1.0+(1.0/24.0)*pow((h*xifts[n1]*c/(xkb*temp[k])),2);
    xkk[k][i]=xk[k][i]*xkapa;
    ental[i]=1.0*pow(10,-3)*(((xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095*pow(10,3)+xfim[i]*(zpeab[n4]+zpeab[n5])-(zpeab[n2]+zpeab[n3]));
    vg[i]=(xmp2ts[n1]-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095;
    vag[i]=vg[i]+xfim[i]*(zpets[n1]-(zpeab[n2]+zpeab[n3]))*1.0*pow(10,-3);
}
}
}

```

6.2 - Código para o tunelamento de pequena curvatura:

```
double integral(double F[],int TAM, double h){ //usando o metodo numerico de Simpsom 1/3
    int i;
    double S=0,aux=0;
    for(i=1; i <= TAM; i++){
        if(i == 1 || i == TAM)
            aux=1;
        else{
            if(i%2 != 0)
                aux=2;
            else
                aux=4;
        }
        S=S+aux*F[i];
    }
    return (S*h/3.0);
}

double max(double a, double b){
    if(a > b)
        return a;
    else
        return b;
}

double Prob(double E0, double E, double vagmax,double S){
    double aux,prob=0;
    if(E0 <= E && E <= vagmax){
        prob=S;
    }
    else{
        if(vagmax <= E && E <= (2.0*vagmax-E0)){
            aux=Prob(E0,2*vagmax-E,vagmax,S);
            prob=1-aux;
        }
        else{
            if((2*vagmax-E0) <= E){
                prob=1;
            }
        }
    }
    return(prob);
}

void tunelamento_pequena_curvatura(double xkapa[70][30], double temp[], float xmepi[], double vmep[110][110],
double vagg[110][110], int nr, int nt, double xmi[], double vag[], float xif[], double zep[], double yc[]){

    //constantes
    double nA=6.022*pow(10,23);
    double h=6.6257*pow(10,-34);
    double xmc=1.6605402*pow(10,-27);
    double xkb=1.3806*pow(10,-23);
    double pi=4.0*atan(1.0);
    double hl=h/(2.0*pi);
    double c=2.99793*pow(10,10);
    double fca1a2=(2.0*pi*4.36*pow(10,-18))/(627.5095*h*c);
    //variaveis auxiliares
    int i,j,l,I,J;
    double E1[1010],E2[1010],S[110];
    double Bmi=0,hs,hE1=250.0/1000,hE2,s,E,y,Mleff,Vd,A,B,L,E0,vagmax,prob;
    for(I=1; I<=nr; I++){
        A=vmep[I][101];
        B=(2.0*zep[I]-A)+2.0*sqrt(fabs(zep[I]*(zep[I]-A)));
        L=sqrt(fabs(2.0*zep[I]*(zep[I]-A)/(xmi[I]*pow(xif[I],2.0*B))));
        hs=xmepi[I]*2.0/101; //altura do intervalo para integral ds
        y=yc[I];
        Mleff=xmi[I];
    }
}
```

```

E0=max(vagg[I][1],vagg[I][101]);
vagmax=vagg[I][1];

for(J=1; J<=nt; J++){
    // calculo da integral de Energia, variando de 0 a infinito*
    E=0;
    for(i=1; i<=1000; i++){

        //calculo da integral da acao imaginaria variando em relacao ao caminho de tunelamento
        //s=-xmepi[I];
        for(j=1; j<=101; j++){
            S[j]=sqrt(2.0*Mleff*fabs(E-vagg[I][j]));
            if(vagmax < vagg[I][j])
                vagmax=vagg[I][j];
            //s=s+hs;
        }

        //calculo da probabilidade de transmissao de energia
        prob=1.0/(1.0+exp(4*pi*integral(S,101,hs)/fca1a2));
        prob=Prob(E0,E,vagmax,prob);
        E1[i]=prob*exp(-E/(1.987*temp[J]));
        E=E+hE1;
    }

    //calculo da integral de Energia, variando de E*(T) a infinito*
    E=vag[I];
    hE2=(250.0-E)/1000; //nova altura do intervalo para integral dE
    for(i=1; i<=1000; i++){
        E2[i]=exp(-E/(nA*xkb*temp[J]));
        E=E+hE2;
    }
    //divisao das integrais de Energia
    xkapa[J][I]=integral(E1,1000,hE1)/integral(E2,1000,hE2);
}
}
}

```

6.3 - Código para o calculo da MEP e tunelamento de Eckart:

```

void MEP_kappa(FILE *f10,int nab,int nr,int nts,char ts[N][N],char reg1[N][N],char espts[N][N],char espab[N][N],char reg2[N][N],char
prod1[N][N],char prod2[N][N],double temp[],float xfim[],double zpets[],double zpeab[],double xmp2ts[],double xmp2ab[],double
xmab[],double xk[M][M],double xifts[],double xkk2[M][M],double vagg[110][110],double xmts[],float xmp2rc[],float xmp2pc[],double
veff[],double s[],float xmepi[],double vmep[110][110],double vg[],double xmi[],double yc[]){
double pi=4.0*atan(1.0);
double xmc=1.6605402*pow(10,-27);
double xkb=1.3806*pow(10,-23);
double h=6.6257*pow(10,-34);
double c=2.99793*pow(10,10);
int nt=24,i,j,k,cont,l,n1,n2,n3,n4,n5,is,nint,it,iin;
double xmp2r,xmp2p,aau,aac,vdu,vdc,bbu,bbc,fca2,xlixo,alfa,xmax,xmin,fis,xinc;
double sou,soc,cc,dzep1,dzep2,fca1a2,a1,a2,vmax,att1,att2,vint,a1t,xpp;
double b1t,xff,tk2,ter3,ter1,ter2,ttest1,ttest2,tert1,f0,f2n,sm,sp,smk,spk;
double xint,xhp,xmp,xii,smkk,xint1,xint2,xint3,spkk,xkappa2,yu;

for(i=1;i<=nr;i++){
    for(j=1;j<=nts;j++){
        l=0;
        while(ts[i][j]!='0'){
            l++;
            cont=0;
            for(k=0;k<l;k++){
                if(ts[i][k]==espts[j][k])
                    cont++;
            }
            if(cont==1){
                n1=j;
                break;
            }
        }
    }
}
}

```

```

for(j=1;j<=nab;j++){
    l=0;
    while(reg1[i][l]!='\0')
        l++;
    cont=0;
    for(k=0;k<1;k++){
        if(reg1[i][k]==espab[j][k])
            cont++;
    }
    if(cont==1){
        n2=j;
        break;
    }
}
for(j=1;j<=nab;j++){
    l=0;
    while(reg2[i][l]!='\0')
        l++;
    cont=0;
    for(k=0;k<1;k++){
        if(reg2[i][k]==espab[j][k])
            cont++;
    }
    if(cont==1){
        n3=j;
        break;
    }
}
for(j=1;j<=nab;j++){
    l=0;
    while(prod1[i][l]!='\0')
        l++;
    cont=0;
    for(k=0;k<1;k++){
        if(prod1[i][k]==espab[j][k])
            cont++;
    }
    if(cont==1){
        n4=j;
        break;
    }
}
for(j=1;j<=nab;j++){
    l=0;
    while(prod2[i][l]!='\0')
        l++;
    cont=0;
    for(k=0;k<1;k++){
        if(prod2[i][k]==espab[j][k])
            cont++;
    }
    if(cont==1){
        n5=j;
        break;
    }
}
xmp2r=xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3];
xmp2p=xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5];
fprintf(f10," reag= %e\n",xmp2r);
fprintf(f10," RC= %e\n",xmp2rc[n1]);
fprintf(f10," TS= %e\n",xmp2ts[n1]);
fprintf(f10," PC= %e\n",xmp2pc[n1]);
fprintf(f10," prod= %e\n",xmp2p);
if(vg[i]>0){
    aa=(xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3])*627.5095;
    aa=(xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3])*627.5095;
    aac=((xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095+xfim[i]*((zpeab[n4]+zpeab[n5])-(zpeab[n2]+zpeab[n3]))*1.0*pow(10,-3);
    aac=((xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095+xfim[i]*((zpeab[n4]+zpeab[n5])-(zpeab[n2]+zpeab[n3]))*1.0*pow(10,-3);
    vdu=(xmp2ts[n1]-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095;
}

```

```

vdc=(xmp2ts[n1]-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095+xfim[i]*((zpets[n1]-(zpeab[n2]+zpeab[n3])))*1.0*pow(10,-3);
veff[i]=vdc;
}
else{
if(xmp2r<=xmp2rc[n1]){
aau=((xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095;
aau=((xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095;
aac=((xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095+xfim[i]*((zpeab[n4]+zpeab[n5])-(
zpeab[n2]+zpeab[n3]))*1.0*pow(10,-3);
aac=((xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095+xfim[i]*((zpeab[n4]+zpeab[n5])-(
zpeab[n2]+zpeab[n3]))*1.0*pow(10,-3);
vdu=(xmp2ts[n1]-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095;
vdc=(xmp2ts[n1]-(xmp2ab[n2]+xmp2ab[n3]))*627.5095+xfim[i]*((zpets[n1]-(zpeab[n2]+zpeab[n3])))*1.0*pow(10,-3);
veff[i]=vdc;
}
else{
if(xmp2p<=xmp2ts[n1]){
aau=((xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2rc[n1]))*627.5095;
aau=((xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2rc[n1]))*627.5095;
aac=((xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2rc[n1]))*627.5095+xfim[i]*((zpeab[n4]+zpeab[n5])-(
zpeab[n2]+zpeab[n3]))*1.0*pow(10,-3);
aac=((xmp2ab[n4]+xmp2ab[n5])-(xmp2rc[n1]))*627.5095+xfim[i]*((zpeab[n4]+zpeab[n5])-(
zpeab[n2]+zpeab[n3]))*1.0*pow(10,-3);
vdu=(xmp2ts[n1]-xmp2rc[n1])*627.5095;
vdc=(xmp2ts[n1]-xmp2rc[n1])*627.5095+xfim[i]*((zpets[n1]-(zpeab[n2]+zpeab[n3])))*1.0*pow(10,-3);
veff[i]=vdc;
}
else{
aau=(xmp2pc[n1]-xmp2rc[n1])*627.5095;
aau=(xmp2pc[n1]-xmp2rc[n1])*627.5095;
aac=(xmp2pc[n1]-xmp2rc[n1])*627.5095+xfim[i]*((zpeab[n4]+zpeab[n5])-(zpeab[n2]+zpeab[n3]))*1.0*pow(10,-3);
aac=(xmp2pc[n1]-xmp2rc[n1])*627.5095+xfim[i]*((zpeab[n4]+zpeab[n5])-(zpeab[n2]+zpeab[n3]))*1.0*pow(10,-3);
vdu=(xmp2ts[n1]-xmp2rc[n1])*627.5095;
vdc=(xmp2ts[n1]-xmp2rc[n1])*627.5095+xfim[i]*((zpets[n1]-(zpeab[n2]+zpeab[n3])))*1.0*pow(10,-3);
veff[i]=vdc;
}
}
}
}
bbu=(2*vdu-aau)+2*sqrt(vdu*(vdu-aau));
bbc=(2*vdc-aac)+2*sqrt(vdc*(vdc-aac));
xmi[i]=xmab[n2]*xmab[n3]/xmts[n1];
fca2=627.5095*xmc*pow((2.0*pi*c*0.529177249*pow(10,-10),2.0)/(4.36*pow(10,-18)));
alfa=sqrt(fabs(fca2*xmi[i]*bbu*pow(xifts[n1],2)/(2.0*vdu*(vdu-aau)));
sou=-(1.0/alfa)*(log((aau+bbu)/(fabs(bbu-aau))));
soc=-(1.0/alfa)*(log((aac+bbc)/(fabs(bbc-aac))));
cc=xfim[i]*(zpeab[n2]+zpeab[n3])*1.0*pow(10,-3);

fprintf(f10," %s %e\n",reg1[i],xfim[i]*zpeab[n2]*1.0*pow(10,-3));
fprintf(f10," %s %e\n",reg2[i],xfim[i]*zpeab[n3]*1.0*pow(10,-3));
fprintf(f10," %s %e\n",prod1[i],xfim[i]*zpeab[n4]*1.0*pow(10,-3));
fprintf(f10," %s %e\n",prod2[i],xfim[i]*zpeab[n5]*1.0*pow(10,-3));
fprintf(f10," %s %e\n",ts[i],xfim[i]*zpets[n1]*1.0*pow(10,-3));
dzep1=xfim[i]*(zpets[n1]-(zpeab[n2]+zpeab[n3]))*1.0*pow(10,-3);
dzep2=xfim[i]*((zpeab[n4]+zpeab[n5])-(zpeab[n2]+zpeab[n3]))*1.0*pow(10,-3);
fprintf(f10," dzpe(TS-R)= %e\n",dzep1);
fprintf(f10," dzpe(P-R)= %e\n",dzep2);

for(is=1;is<=101;is++){
fis=(double)is;
s[is]=-xmepi[i]*(1-2.0*(fis-1.0)/100.0);
if(s[is]==-0.0)
s[is]=0.0;
yu=exp(alfa*(s[is]-sou));
yc[i]=exp(alfa*(s[is]-soc));
vmepi[i][is]=aau*yu/(1+yu)+(bbu*yu/(pow((1+yu),2)));
vaggi[i][is]=aac*yc[i]/(1+yc[i])+(bbc*yc[i]/(pow((1+yc[i]),2)))+cc;
}
}
//MEP calculada
//iniciar calculo de kappa de Eckart
fca1a2=(2.0*pi*4.36*pow(10,-18))/(627.5095*h*c);
a1=vdc*fca1a2/(xifts[n1]);

```

```

a2=(vdc-aac)*fca1a2/(xifts[n1]);
if(a1>a2){
    vmax=vdc;
    att1=a1;
    att2=a2;
}
else{
    vmax=vdc-aac;
    att1=a2;
    att2=a1;
}
a1=fabs(att1);
a2=fabs(att2);
vint=vmax*4.36*pow(10,-18)/(627.5095*xkb);

a1t=(1.0/pi)*sqrt(a1)*pow((1.0/sqrt(a1)+1.0/sqrt(a2)),-1);
b1t=(1.0/pi)*pow((1.0/sqrt(a1)+1.0/sqrt(a2)),-1);
xmax=(pow(a1,3)*pow(a2,2)-2*pow(a1,2.5)*pow(a2,2.5)+pow(a1,2)*pow(a2,3)-
25538*pow(a1,2)*a2*pow(pi,2)+25538*a1*pow(a2,2)*pow(pi,2)+163047361*a1*pow(pi,4)+326094722*sqrt(a1)*sqrt(a2)*pow(pi,4)+1
63047361*a2*pow(pi,4))/(51076*pow(a1,2)*a2*pow(pi,2));
xmin=(pow(a2,3)*pow(a1,2)-2*pow(a2,2.5)*pow(a1,2.5)+pow(a2,2)*pow(a1,3)-
25538*pow(a2,2)*a1*pow(pi,2)+25538*a2*pow(a1,2)*pow(pi,2)+163047361*a2*pow(pi,4)+326094722*sqrt(a2)*sqrt(a1)*pow(pi,4)+1
63047361*a1*pow(pi,4))/(51076*pow(a2,2)*a1*pow(pi,2));
xff=xmax;
ter3=dtf(a1,a2,pi);
for(it=1;it<=nt;it++){
    tk2=temp[it];
    if(ter3<=113.0){
        nint=5000;
        xii=0.0;
        xinc=(double)nint;
        ter1=alf(xii,a1t);
        ter2=bt(xii,a1,a2,b1t);
        ttest1=ter1+ter2;
        ttest2=ter1-ter2;
        tert1=0.5*sqrt(xii/alfa)+0.5*sqrt(fabs(xii-aac)/alfa);
        tert1=0.5*sqrt(xii/alfa)-0.5*sqrt(fabs(xii-aac)/alfa);
        f0=xkappa(ttest2,ttest1,ter3,pi)*exp(-xii*vint/tk2);
        ter1=alf(xff,a1t);
        ter2=bt(xff,a1,a2,b1t);
        ttest1=(ter1+ter2);
        ttest2=fabs(ter1-ter2);
        tert1=0.5*sqrt(xii/alfa)+0.5*sqrt(fabs(xii-aac)/alfa);
        tert1=0.5*sqrt(xii/alfa)-0.5*sqrt(fabs(xii-aac)/alfa);
        f2n=xkappa(ttest2,ttest1,ter3,pi)*exp(-xff*vint/tk2);
        sm=0.0;
        sp=0.0;
        smk=0.0;
        spk=0.0;
        xint1=0.0;
        xhp=(xff-xii)/(2.0*xinc);
        for(iin=1;iin<=2*nint;iin=iin+2){
            xmp=(-xii+(double)iin*xhp);
            ter1=alf(xmp,a1t);
            ter2=bt(xmp,a1,a2,b1t);
            ttest1=(ter1+ter2);
            ttest2=(ter1-ter2);
            sm=sm+xkappa(ttest2,ttest1,ter3,pi)*exp(-xmp*vint/tk2);
            smk=xkappa(ttest2,ttest1,ter3,pi);
            smk=smk+xkappa(ttest2,ttest1,ter3,pi);
            xint1=4.0*sm;
        }
        for(iin=2;iin<=2*nint-1;iin=iin+2){
            xint2=xint3+xint1;
            xpp=(-xii+(double)iin*xhp);
            ter1=alf(xpp,a1t);
            ter2=bt(xpp,a1,a2,b1t);
            ttest1=(ter1+ter2);
            ttest2=(ter1-ter2);
            sp=sp+xkappa(ttest2,ttest1,ter3,pi)*exp(-xpp*vint/tk2);
            spk=xkappa(ttest2,ttest1,ter3,pi);

```

```

        spkk=xkappa(ttest2,ttest1,ter3,pi);
        xint1=2.0*sp;
    }
    xint=(xhp/3.0)*(f0+4.0*sm+2.0*sp+f2n);
    xkappa2=exp(vint/tk2)*xint*vint/tk2;
    xkk2[it][i]=xkappa2*xk[it][i];
}
else{
    xkappa2=0.0;
    xkk2[it][i]=xk[it][i];
}
}
}
}

```

