

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Instituto de Ciências Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física

**Ramon Sousa da Silva**

**Excitação vibracional do SO<sub>2</sub> em colisões com átomos de hidrogênio  
hipertérmicos: Um estudo quase-clássico**

Juiz de Fora  
Julho - 2017

Ramon Sousa da Silva

**Excitação vibracional do SO<sub>2</sub> em colisões com átomos de hidrogênio  
hipertérmicos: Um estudo quase-clássico**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, na área de concentração Física Atômica e Molecular, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física .

Orientador: Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones

Juiz de Fora

Julho - 2017

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Ramon Sousa da.

Excitação vibracional do  $\text{SO}_2$  em colisões com átomos de hidrogênio hipertérmicos: Um estudo quase-clássico / Ramon Sousa da Silva. – Julho - 2017.

71 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, Julho - 2017.

1. Transferência de energia. 2. Superfície de energia potencial. 3. Trajetórias quase-clássicas. I. Furones, Maikel Yusat Ballester, orient. II. Título.

Ramon Sousa da Silva

Excitação vibracional do SO<sub>2</sub> em colisões com átomos de hidrogênio  
hipertérmicos: Um estudo quase-clássico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, na área de concentração Física Atômica e Molecular, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física .

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Prof. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Prof. Dr. Marco Antônio Chaer do Nascimento  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus por tudo o que têm acontecido ao longo destes últimos anos em minha jornada acadêmica. Acredito fielmente que sem ele ao meu lado nada disso seria possível.

Agradeço aos meus pais, João e Antônia, por nunca deixarem de acreditar no meu trabalho e que um dia tudo isso seria possível. Agradeço pelo apoio e dedicação nos momentos mais difíceis e também por compartilharem de minhas alegrias que a vida acadêmica sempre proporcionou-me. Enfim, muito obrigado!

Agradeço à minha irmã por todos os momentos de “ombro amigo”, aqueles em que você simplesmente só precisa desabafar (reclamar, resmungar, . . .) e por nos presentear com aquele que certamente é a alegria de nossa família, meu sobrinho Pedro Henrique.

Ao professor, orientador e amigo Maikel Y. Ballester pela paciência e dedicação que teve comigo durante este período, além de me apresentar a Física Atômica e Molecular com seus conhecimentos. Obrigado pelo convite feito para trabalharmos juntos e se Deus quiser você vai me aturar por mais 4 anos no doutorado.

Agradeço a Deus por ter conhecido algumas pessoas maravilhosas na UFJF como Diogo, Juan (meu filho...rs), Anderson, Eduily, Paulo, Denis, Mateus, Laisa e assim vai...

A todos os companheiros do grupo de Física Atômica e Molecular, em especial ao Lucas Crispin e Delvany Castro pela significativa contribuição em todos meus passos nesta jornada.

Aos meus maravilhosos amigos de UERJ como Samara, Welber, Augusto, Lary, Susu, Denis (sumido), Thomaz, Levy, Willian, Edson, Val, Luciana por sempre me apoiar desde os tempos de graduação. Meu mais sincero muito obrigado a todos vocês!

Aos funcionários do departamento de Física, em especial ao Domingos.

Aos professores do Departamento de Física da UFJF.

À FAPEMIG, ao CNPq e à CAPES, pelo apoio financeiro.

*“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você,  
menos o seu conhecimento.”*

*Albert Einstein*

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é reportar uma investigação teórica do processo de transferência de energia translacional-vibracional (T-V ET) usando a metodologia das trajetórias quase-clássicas (QCT) em colisões de átomos  $\text{H}(^2\text{S})$  e moléculas  $\text{SO}_2(\tilde{\text{X}}^1\text{A}')$ . Este estudo foi motivado pelos recentes experimentos envolvendo a reação  $\text{H}+\text{SO}_2$  à energia translacional de 59 kcal/mol reportado por Ma *et al.* Os resultados obtidos reproduzem a evidência experimental que durante a maioria dos processos de colisão inelástica não-reativa existe a formação de intermediários metaestáveis ( $\text{HOSO}$  e  $\text{HSO}_2$ ). Todavia, a análise das trajetórias mostram que há influência de dois mecanismos distintos no processo T-V ET: direto e indireto. O tipo direto ou impulsivo é responsável pelo encontro imediato e rápida separação entre as espécies mas sem formação de complexos. Por sua vez, o tipo indireto é aquele que forma complexos com curtos tempos de vida, logo em seguida, os reagentes dissociam-se em moléculas de dióxido de enxofre vibracionalmente quentes e átomos de hidrogênio cinematicamente mais lentos ou átomos H frios. Para tal estudo, foi necessário usar a superfície de energia potencial DMBE  $\text{HSO}_2(^2\text{A})$  previamente reportada por Ballester *et al.*

Palavras-chave: Transferência de energia. Superfície de energia potencial. Trajetórias quase-clássicas.

## ABSTRACT

The purpose of this work is to report a theoretical investigation translation-to-vibration energy transfer (T-V ET) process using a quasi-classical trajectories (QCT) methodology of the collision  $\text{H}(^2\text{S})$  atoms and  $\text{SO}_2(\tilde{\text{X}}^1\text{A}')$  molecules. This study was motivated by recent experiments involving the reaction  $\text{H}+\text{SO}_2$  at translational energy of 59 kcal/mol reported by Ma *et al.* The obtained results reproduce the experimental evidence that during majority of inelastic non-reactive collision processes there is a metastable intermediate formation (HOSO and  $\text{HSO}_2$ ). Nevertheless, the analysis of the trajectories shows that there are influence of two distinct mechanisms in T-V ET process: direct and indirect. Direct or impulsive type is responsible by an immediate encounter and fast separation between the reactants but without complex formation. In turn, indirect type is one that forms short-lived complex shortly after the reactants dissociates into a vibrationally hot sulfur dioxide molecules and a kinetically slower hydrogen atoms or cold H atoms. For such study, it was necessary to use the  $\text{HSO}_2(^2\text{A})$  DMBE potential energy surface previously reported by Ballester *et al.*

Keywords: Energy transfer. Potential energy surface. Quasi-classical trajectories.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação de um sistema de coordenadas onde $i, j$ representam elétrons e $A, B$ núcleos . . . . .	17
Figura 2 – Representação esquemática da aproximação de campo médio . . . . .	25
Figura 3 – Diagrama representativo da relação entre teoria e experimento na área de Física Atômica e Molecular (adaptado da Ref. [74]) . . . . .	32
Figura 4 – Contorno equipotencial para a reação $H+SO_2$ utilizando a SEP DMBE $HSO_2$ . Os valores de energia estão referidos ao limite assintótico $OH+SO$ . O eixo “x” representa a distância $S-O_a$ enquanto o eixo “y” representa a distância $O_a-H$ . As variáveis remanescentes são parcialmente relaxadas em torno da configuração de mínimo global $HOSO$ . . . . .	34
Figura 5 – Esquema representativo da colisão entre os reagentes $A$ e $B$ . O parâmetro de impacto é dado por $b$ e a velocidade relativa por $\mathbf{V}_{rel}$ . Adaptado da Ref. [43] . . . . .	36
Figura 6 – Diagrama esquemático de um processo envolvendo espalhamento. O parâmetro de impacto, a seção de choque integral, o elemento de seção de choque diferencial e o ângulo de espalhamento são representados aqui por $b, \sigma, d\Omega, \theta$ , respectivamente. Figura retirada da Ref. [88] . . .	39
Figura 7 – (a) Gráfico de probabilidade da reação $H+SO_2$ (b) Histograma da função opacidade para a molécula de $SO_2$ vibracionalmente excitada. Variou-se o parâmetro de impacto de 0 a $b_{max} = 2,6 \text{ \AA}$ , em intervalos de $0,1 \text{ \AA}$ , dentro da restrição imposta na energia. . . . .	43
Figura 8 – (a) Espectro no intervalo de $1.000$ a $1.500 \text{ cm}^{-1}$ , contendo emissões das moléculas $SO_2$ e $SO$ ambas excitadas vibracionalmente, (b) Distribuição populacional de energia para a molécula de $SO_2$ vibracionalmente excitada. Figuras adaptadas da Ref. [13]. . . . .	44
Figura 9 – Distribuição populacional de $SO_2$ excitado vibracionalmente resultante da colisão com hidrogênio hipertérmico via método QCT. As caixas escuras (em azul) contém trajetórias formando complexo $HOSO$ enquanto as caixas mais claras (em verde) consideram aquelas trajetórias que formaram o intermediário $HSO_2$ . . . . .	44
Figura 10 – Contornos da superfície de energia potencial DMBE $HSO_2$ para um átomo de $H$ movendo-se coplanarmente em torno de uma molécula $SO_2$ parcialmente relaxada com o centro de massa fixado na origem. Os contornos começam em $E_{min} = -0,4482 E_h$ e estão igualmente espaçados por $\Delta E = 0,03 E_h$ . Dois tipos de trajetórias também estão representados, ver texto para mais informações . . . . .	45

Figura 11 – Dados experimental [13] e teórico para a distribuição de energia vibracional da molécula de SO <sub>2</sub> . As funções ajustadas também estão representadas . . . . .	46
Figura 12 – Distribuição de energia para a molécula de SO <sub>2</sub> excitada vibracionalmente resultante da colisão com átomos de H quentes. Complexos com tempos de vida menores (vermelho) e maiores (azul) que 2 fs estão representados. . . . .	47
Figura 13 – Gráficos representativos dos diferentes mecanismos de reação, mostrando a evolução das distâncias como função do tempo apenas para trajetórias produzindo SO <sub>2</sub> vibracionalmente excitado: (a) mecanismo direto (b) mecanismo indireto com formação de complexo em um curto tempo de vida . . . . .	48
Figura 14 – Distribuição populacional resultante da colisão entre SO <sub>2</sub> com átomos de H quentes em função dos tempos de vida dos complexos. Tempos menores que 2.0 fs são representados pela caixa azul e aqueles maiores que 2.0 fs estão em vermelho . . . . .	50
Figura 15 – Ajuste para tempos de vida dos complexos realizado em um intervalo de 0 a 3 fs. A distribuição é caracterizada pela contribuição de 2 funções Gaussianas . . . . .	51
Figura 16 – Gráfico de distância <i>vs.</i> tempo para uma típica trajetória reativa produzindo OH+SO. . . . .	51
Figura 17 – Seção de choque como função da energia translacional para a reação H+SO <sub>2</sub> . . . . .	53
Figura 18 – <i>Snapshots</i> ilustrando dois diferentes mecanismos a energia colisional de 59 kcal/mol. (Acima) Mostra o mecanismo dito direto sem formação de complexo. (Abaixo) Mecanismo indireto com formação do intermediário HOSO. . . . .	53
Figura 19 – Ângulo de espalhamento para colisões entre H(E <sub>tr</sub> = 59 kcal/mol) e SO <sub>2</sub>	54
Figura 20 – Seção de choque diferencial como função do ângulo de espalhamento $\theta$ calculado para a reação H+SO <sub>2</sub> a energia colisional de 59 kcal/mol. Contribuições dos processos diretos e indiretos são também representadas	55
Figura 21 – Contorno de um átomo H se movendo coplanarmente ao redor de um SO <sub>2</sub> parcialmente relaxado: (a) PES-I, (b) PES-II . . . . .	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores numéricos dos parâmetros ajustados na Eq. (4.3). Os dados na coluna 2 foram retirados da Ref. [13]. . . . .	49
Tabela 2 – Valores numéricos dos parâmetros da distribuição bimodal referente ao tempo de vida dos complexos . . . . .	50
Tabela 3 – Resumo do cálculo de trajetórias para a reação $\text{H}+\text{SO}_2(\mathbf{v} = 0, T_{\text{rot}} = 300 \text{ K})$ . . . . .	52
Tabela 4 – Propriedades geométrica e energética para o mínimo $\text{HSO}_2$ . . . . .	58
Tabela 5 – Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) para o mínimo $\text{HSO}_2$ na região de baixa energia. . . . .	58

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>Aspectos Teóricos . . . . .</b>	<b>16</b>
2.1	Aproximação Born-Oppenheimer . . . . .	16
2.2	Cálculos <i>ab initio</i> . . . . .	23
2.3	Métodos Hartree-Fock . . . . .	24
2.4	Métodos pós-Hartree-Fock . . . . .	28
2.4.1	Método interação de configuração (CI) . . . . .	28
2.4.2	Método Coupled Cluster (CC) . . . . .	29
2.4.3	Teoria de perturbação de Moller-Plesset . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Colisões, superfície de energia potencial e o método das traje-</b>	
	<b>tórias quase-clássicas . . . . .</b>	<b>31</b>
3.1	Superfície de energia potencial . . . . .	31
3.1.1	Método MBE . . . . .	31
3.1.2	Método DMBE . . . . .	33
3.1.3	Superfície de energia potencial DMBE HSO <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> A) . . . . .	33
3.2	Método das trajetórias quase-clássicas . . . . .	34
3.3	Colisões e Transferência de energia . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Resultados . . . . .</b>	<b>42</b>
<b>5</b>	<b>Conclusão . . . . .</b>	<b>56</b>
<b>6</b>	<b>Perspectivas futuras . . . . .</b>	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>61</b>
	<b>Referências Bibliográficas . . . . .</b>	<b>61</b>
	<b>APÊNDICE A – Distribuição de energia rovibracional para</b>	
	<b>colisões entre H(E<sub>tr</sub> = 59 kcal/mol) e SO<sub>2</sub> .</b>	<b>68</b>
	<b>APÊNDICE B – Gráficos complementares de distância × tempo</b>	
	<b>e seus respectivos contornos equipotenciais .</b>	<b>69</b>

APÊNDICE C – Representação gráfica dos tempos de vida dos complexos formados em colisões entre $\text{H}(E_{\text{tr}} = 59 \text{ kcal/mol})$ e $\text{SO}_2$ . . . . .	70
APÊNDICE D – Gráfico de probabilidade para processos T-V em diferentes intervalos de energia translacional . . . . .	71

## 1 INTRODUÇÃO

Moléculas contendo átomos de enxofre são bem conhecidas por desempenhar um importante papel em estudos envolvendo a Química Ambiental. Em particular o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), um dos mais comuns poluentes atmosféricos, é introduzido em grandes quantidades no ambiente proveniente tanto de fontes antropogênicas quanto naturais. Ao longo dos anos, esta molécula têm sido fruto de diversos estudos em diferentes áreas que envolvem Físico-Química.

Do ponto de vista das Ciências Planetárias, por exemplo, a descoberta de moléculas contendo enxofre em sua composição na atmosfera do satélite de Júpiter denominado Io foi fundamental para inferir a presença de atividade vulcânica em determinadas regiões [1, 2, 3]. Segundo estudos realizados por Moses *et al.*, “os três principais mecanismos propostos para gerar uma atmosfera em Io incluem a sublimação de geada, pulverização superficial e vulcanismo ativo [...]” [3]. Destaca-se que estes mecanismos tem como característica comum a presença de dióxido de enxofre em sua forma gasosa.

Por outro lado, em 1979, Edwin S. Barker se torna o primeiro cientista a detectar  $\text{SO}_2$  no planeta Vênus baseado em observações de espectrometria ultravioleta. Tal fato estabeleceu uma proporção entre 20 e 500 ppb no nível superior das nuvens [4]. Recentes observações apontam uma grande variedade de espécies gasosas na mesosfera de Vênus tais como monóxido de carbono (CO), vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ , HDO), ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF), monóxido de enxofre (SO), sulfeto de carbonila (OCS), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [5] e principalmente  $\text{SO}_2$  [6]. Isso mostra que o estudo de dióxido de enxofre é fundamental para entender o ciclo do enxofre naquele planeta [7]. As nuvens de Vênus consistem de gotículas de ácido sulfúrico (aproximadamente 80% de concentração em água) que o envolvem totalmente a altitudes de 50 a 70 km [6]. Quando chove, as gotas ácidas não conseguem atingir o solo pois, dada a alta temperatura, elas evaporam em plena queda e voltam a subir.

A produção de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neste planeta se dá através da fotodissociação de  $\text{SO}_2$  com fótons com comprimentos de onda menores que 210 nm oriundos da radiação solar [8]. Após a dissociação, os átomos de oxigênio por sua vez reagem com outras moléculas de dióxido de enxofre para então formarem o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ). No entanto, o  $\text{SO}_3$  na presença de água converte-se rapidamente em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [9]. Assim como em Io, isto sugere que a abundância de  $\text{SO}_2$  na atmosfera funcione como um indicador químico da recente atividade vulcânica em Vênus.

Referente a questões ambientais em nosso planeta, grandes quantidades de  $\text{SO}_2$  são emitidas diariamente para a atmosfera pelas indústrias, veículos e decorrentes de outras atividades humanas [10, 11]. Devido ao seu rápido crescimento econômico, a China, por exemplo, tem enfrentado problemas ambientais seríssimos com o aumento em seus níveis

de concentração de dióxido de enxofre. Tal aumento tem contribuído de forma significativa para os níveis de concentrações globais de  $\text{SO}_2$  [12].

Além disso, destaca-se que a principal motivação para este estudo se deu pela recente publicação de um trabalho experimental envolvendo o processo de transferência de energia realizado por Ma *et al.* [13]. A transferência de energia colisional (ET), ou seja, o espalhamento inelástico tornou-se particularmente interessante devido à sua relevância para a pesquisa de lasers em fase gasosa [14]. De outro modo, as colisões inelásticas tem sido analisadas através de estudos de trajetórias clássicas para determinar os papéis desempenhados pela relaxação e excitação vibracional. Por apresentar esta característica, tais processos têm sido um vasto campo de interesse tanto na pesquisa experimental [13, 15, 16] quanto na teórica [17, 18, 19]. Dos vários tipos de colisões envolvendo transferência de energia, a do tipo Translacional-Vibracional (identificado na literatura por T-V ET, do inglês *translation-to-vibration energy transfer*) será foco principal deste trabalho. Neste processo, uma fração da energia translacional do átomo projétil é transferida para a molécula alvo na forma de excitação vibracional [20]. Em particular T-V ET entre átomos H hipertérmicos e vários colisores têm sido extensivamente exploradas ao longo dos últimos anos devido a facilidade de prevalecer em processos de combustão, Astrofísica e estudos da Físico-Química Atmosférica [15, 18]. Cabe ressaltar que átomos hipertérmicos, ou átomos “quentes”, geralmente são definidos como espécies atômicas com altas energias translacionais sendo, portanto, abundantes em ambientes de elevada temperatura como, por exemplo, câmaras de combustão, no planeta Vênus (geralmente atinge temperaturas diárias maiores que 700 K) e em regiões específicas onde existe uma elevada atividade vulcânica em Io.

Historicamente, Szilard & Chalmers reconheceram pela primeira vez, em 1934, a importância dos processos químicos após a formação de átomos com alta energia cinética, quando estudaram o comportamento de átomos de iodo radioativos produzidos por irradiação de iodeto de etila ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ) com neutrons [21]. Por outro lado, a técnica para a produção de átomos de hidrogênio “quentes” através da reação nuclear



foi aplicado ao estudo de um grande número de reações em fase gasosa [22, 23]. Durante as décadas seguintes, foram investigadas muitas reações em fase gasosa de átomos de H hipertérmicos produzidos por fotólise. Geralmente, a análise era feita através dos produtos da reação [24].

O interesse nos mecanismos pelos quais as moléculas transferem energia durante as colisões é conduzido pelo efeito que esses eventos têm sobre a reatividade molecular. Portanto, o estudo da excitação vibracional de moléculas pequenas por colisões de átomos quentes é atualmente uma área de investigação muito ativa [15, 25, 26, 27].

Trabalhos recentes relataram o importante papel das colisões na formação de complexos químicos e posterior geração de moléculas altamente ativadas vibracionalmente [27]. Para uma colisão entre um átomo hipertérmico e uma molécula, se um complexo vive tempo suficiente durante a colisão para permitir a redistribuição de energia, os graus de liberdade vibracionais da molécula, após a dissociação do complexo, podem conter uma grande quantidade de energia interna. Neste sentido, T-V ET vem sendo tratada como uma das mais importantes ferramentas para elucidar este comportamento. Processos que envolvem T-V ET são tratados tipicamente como interações puramente impulsivas, nas quais a parte repulsiva da superfície de energia potencial (SEP) é dominante. Entretanto, Wight e Leone, ao analisarem colisões entre átomos de hidrogênio e CO e, posteriormente NO, destacaram também a importância das interações envolvendo porções atrativas da SEP [25, 26].

J. Smith *et al.* em seus estudos experimentais investigando a colisão entre moléculas de acetileno (HCCH) com átomos H translacionalmente quentes encontraram um alto grau de excitação vibracional, indicando que uma grande quantidade de energia foi transferida [15]. Cálculos valendo-se do método das trajetórias quase-clássicas (identificado pelo acrônimo QCT, do inglês *quasi-classical trajectory*) realizados por Han *et al.* mostram que a eficácia do processo T-V ET relatado por J. Smith *et al.* se dá pela formação de um complexo vinílico [27]. Para tal comprovação, Han *et al.* estudou a reação  $H+C_2H_2$  à energia translacional de 61,6 kcal/mol.

Por sua vez, Ma *et al.*, utilizando espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier resolvida no tempo (TR-FTIR, do inglês *time-resolved Fourier transform infrared*), examinaram o sistema colisional consistindo de um átomo H hipertérmico e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) [13]. Em especial, a geração de átomos de hidrogênio hipertérmicos com energia translacional média nascente de 59 kcal/mol foi obtida através da fotólise da molécula diatômica de HBr [13]. Para a reação  $H+SO_2$ , Ma *et al.* reportam que o processo de transferência de energia pode ser facilitado através da formação de espécies intermediárias (HOSO ou HSO<sub>2</sub>). Porém, em seu trabalho, não é encontrada nenhuma explicação teórica satisfatória. Ma *et al.* reportam ainda que colisões entre átomos de H com 59 kcal/mol de energia translacional e SO<sub>2</sub> ambiente resultam na produção de SO<sub>2</sub> altamente excitado vibracionalmente exibindo maior concentração populacional a energias menores que 5.000 cm<sup>-1</sup>.

Para este tipo de processo, encontrou-se uma seção de choque experimental ( $\sigma_{exp}$ ) de  $\sigma_{exp} = 0,53 \pm 0,05 \text{ \AA}^2$ , ver Ref. [13]. Este valor encontrado representa apenas 2% de todas as colisões do tipo *Hard-sphere*. Em suas considerações finais, Ma *et al.* indicam que não há trabalho teórico publicado referente à transferência de energia em colisões envolvendo átomos H hipertérmicos e dióxido de enxofre e complementa que até a presente data apenas os caminhos da reação foram estudados. Eles sugerem também que “estudos



de trajetória são desejáveis para ajudar a confirmar o mecanismo proposto de transferência de energia a partir da formação complexos  $[\cdots]$  [13].

Portanto, neste trabalho reportar-se uma investigação teórica do sistema colisional constituído por um átomo H hipertérmico e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) em seus estados eletrônico e vibracional fundamentais. Utilizou-se para tal finalidade a metodologia das trajetórias quase-clássicas e a superfície de energia potencial hexa-dimensional DMBE  $\text{HSO}_2$  em seu estado eletrônico fundamental. Em uma análise prévia, objetivando comparar nossos resultados com aqueles obtidos experimentalmente por Ma *et al.* [13], foi dada energia translacional de 59 kcal/mol para o átomo de H projétil. Em seguida, com o propósito de verificar o comportamento da seção de choque diferencial outros valores de energia foram utilizados.

Desta forma, o presente trabalho foi organizado da seguinte maneira: no capítulo 2 é exposta a base teórica necessária para a construção da SEP global do sistema através dos métodos *ab initio*. No capítulo 3, são descritos aspectos da superfície de energia potencial e dinâmica utilizada para o presente propósito. O capítulo 4 refere-se a discussão dos resultados obtidos. No capítulo 5 são expostas a conclusão final do trabalho e sua contribuição para a comunidade científica. A perspectiva de trabalhos futuros é apresentada no capítulo 6.

## 2 Aspectos Teóricos

Neste capítulo, os antecedentes teóricos dos métodos mais utilizados em Física Atômica e Molecular são apresentados. A seção (2.1) apresentará a equação de Schrodinger em sua forma dependente do tempo e a aproximação de Born-Oppenheimer que pode ser usada para separar os movimentos nucleares e eletrônicos [28, 29]. Uma breve descrição dos métodos *ab initio* será apresentada na seção (2.2). O método Hartree-Fock (HF) é revisado na seção (2.3) e, conseqüentemente, os métodos pós-HF se fazem presentes nas seções seguintes.

### 2.1 Aproximação Born-Oppenheimer

De acordo com a mecânica quântica não-relativística, os valores esperados dos observáveis podem ser obtidos da função de onda molecular sendo esta solução da equação de Schrodinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{H} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (2.1)$$

Se expressamos os núcleos e os elétrons como massas pontuais e, além disso, desprezarmos as interações spin-órbita e outras interações relativísticas, o Hamiltoniano molecular será dado por [30]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{R_{iA}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Nesta equação os índices minúsculos (i, j) representam todos os elétrons do sistema com as distâncias entre cada par dadas por  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Por sua vez, os núcleos são descritos pelas letras maiúsculas (A, B) com distâncias núcleo-elétron dadas através da expressão  $R_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ . A massa e o número atômico do A-ésimo núcleo são representadas por  $m_A$  e  $Z_A$ , respectivamente, ao passo que a massa do elétron é denotada por  $m_e$  e  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo.

O primeiro termo da equação (2.2) se refere ao operador de energia cinética de todos os núcleos ( $\hat{T}_N$ ) e o segundo termo ao operador energia cinética dos elétrons ( $\hat{T}_e$ ). O terceiro termo ( $\hat{V}_{NN}$ ) representa a energia potencial de interação (via repulsão Coulombiana) entre os núcleos, enquanto o quarto termo ( $\hat{V}_{eN}$ ) é a energia potencial (via atração Coulombiana) entre elétrons e núcleos. Por último, o quinto termo do somatório ( $\hat{V}_{ee}$ ) indica a energia potencial das interações repulsivas entre os elétrons. A solução analítica desta equação é

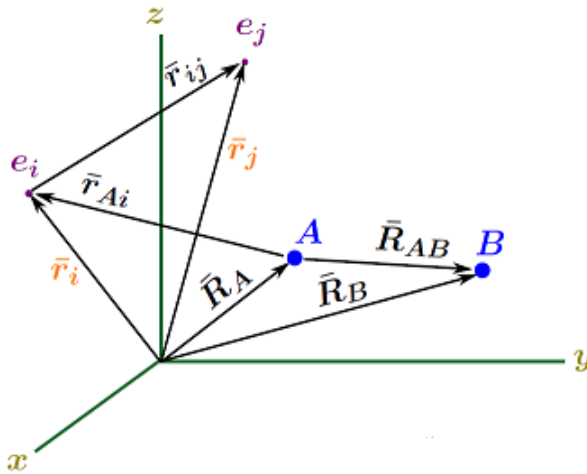


Figura 1 – Representação de um sistema de coordenadas onde  $i, j$  representam elétrons e  $A, B$  núcleos

restrita a sistemas simples e quando utilizada em moléculas com mais de dois elétrons sua solução será dada através de aproximações [30].

Para campos conservativos, a Eq. (2.1) pode ser resolvida através da separação de variáveis. Esse procedimento poderá ser empregado desde que a energia potencial do sistema quântico considerado não apresente explícita dependência do tempo [31]. Com isso o Hamiltoniano molecular (2.2) torna-se independente do tempo e a função de onda passa a ser escrita como um produto de termos espacial e temporal:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})g(t) \quad (2.3)$$

Assim sendo, pode-se escrever:

$$\Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})i\hbar\frac{\partial g(t)}{\partial t} = g(t)\hat{H}\Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

reescrevendo esta equação:

$$\frac{i\hbar}{g(t)}\frac{\partial g(t)}{\partial t} = \frac{1}{\Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}\hat{H}\Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

Como o lado esquerdo depende apenas da variável  $t$  e o lado direito é uma função das coordenadas espaciais, a equação acima será satisfeita se os dois lados forem iguais a uma constante  $E$  com dimensão de energia. Desta separação, obtém-se duas equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{1}{g(t)}\frac{\partial g(t)}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \quad (2.6)$$

e

$$\hat{H}\Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.7)$$

A equação (2.6) no domínio do tempo não depende da dinâmica de interação e pode ser integrada imediatamente, fornecendo assim [31]:

$$g(t) = \exp(-iEt/\hbar) \quad (2.8)$$

A equação (2.7) é a equação de Schrodinger independente do tempo que será discutida em detalhes mais adiante. Substituindo (2.8) em (2.3), pode-se escrever a função de onda molecular como:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \exp(-iEt/\hbar) \quad (2.9)$$

Portanto, a função de onda total  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$  difere de  $\Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  apenas por uma fase de magnitude constante. Isso tem algumas consequências interessantes. Em primeiro lugar, a densidade de probabilidade  $|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)|^2$  é independente do tempo, como pode ser facilmente demonstrado:

$$\begin{aligned} |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)|^2 &= \Phi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \\ &= \Phi_{ele,nuc}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \exp(iEt/\hbar)\Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \exp(-iEt/\hbar) \\ &= \Phi_{ele,nuc}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Em segundo lugar, o valor esperado para qualquer operador genérico independente do tempo também é independente do tempo, se  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$  satisfizer a equação (2.9):

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \Phi_{ele,nuc}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{A} \Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.11)$$

Por estas duas razões, funções de onda da forma (2.9) descrevem estados estacionários. A equação (2.9) representa uma solução particular da Eq. (2.1). Portanto, a solução geral da Eq. (2.1) seria uma combinação linear destas soluções particulares. Cabe ressaltar que deste ponto em diante adotaremos as unidades de medidas atômicas ( $e = \hbar = m_e = 1$ ).

Historicamente, em 1927, um ano após a publicação da equação de Schrodinger, J. Oppenheimer e M. Born realizaram uma discussão sobre o hamiltoniano de sistemas moleculares e dela surgiu um artigo verdadeiramente notável [32]. Este trabalho até os dias atuais é muito citado e dele surgiu a aproximação Born-Oppenheimer (ABO), que possibilita encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrodinger considerando o desacoplamento dos movimentos nucleares e eletrônicos.

O ponto de partida de tal abordagem foi explorar a disparidade entre as massas nucleares e eletrônicas, i.e., prótons e neutrons constituintes dos núcleos têm massas que

são da ordem de 1836 vezes a massa do elétron. Seguindo esta proporcionalidade de massas, na Ref. [32] é desenvolvida a seguinte intuição física: por causa de suas massas muito menores, os elétrons normalmente se movem muito mais rápido em comparação aos núcleos. Portanto, os elétrons podem ajustar seu estado, de maneira mais rápida, em resposta ao lento movimento nuclear. Com isso, as energias eletrônicas das posições nucleares e os níveis eletrônicos de energia desempenham o papel de potenciais efetivos para o movimento nuclear [30, 33]. Sendo assim, ao se considerar o movimento dos elétrons mais rápido do que o movimento dos núcleos as distâncias  $R_{AB}$  passam a ser tomadas como fixas e o termo  $\hat{V}_{NN}$  passa a ser uma constante na configuração nuclear dada. Por conseguinte, o movimento dos elétrons poderá ser governado pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{ele}\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon_n(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.12)$$

Ademais, o espectro de  $\hat{H}_{ele}$  é discreto e as autofunções ortonormalizadas [34]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})\psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R})d\mathbf{r} \equiv \langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (2.13)$$

O Hamiltoniano eletrônico,  $\hat{H}_{ele}$ , definido por:

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.14)$$

A equação (2.12) é conhecida como equação de Schrodinger eletrônica independente do tempo [30] e  $\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e  $\epsilon_n(\mathbf{R})$  são as autofunções e autovalores adiabáticos dos elétrons dependentes parametricamente de  $\mathbf{R}$ . A função de onda molecular ( $\Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ) passa então a ser expressa em termos de uma expansão na base adiabática sob a forma de um produto de duas funções, uma puramente eletrônica sob um arranjo nuclear fixo ( $\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ ) e outra nuclear  $\phi_n(\mathbf{R}; t)$ . Esta função assume a forma [34]:

$$\Phi_{ele,nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_k \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_k(\mathbf{R}; t) \quad (2.15)$$

Como consequência imediata  $|\phi(\mathbf{R}; t)|^2 = \int |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)|^2 d\mathbf{r}$  é a densidade de probabilidade de encontrar uma configuração nuclear  $\mathbf{R}$  em um tempo  $t$  e  $|\psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})|^2 = |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)|^2 / |\phi(\mathbf{R}; t)|^2$  é a probabilidade de encontrar elétrons em  $\mathbf{r}$  dada uma configuração nuclear  $\mathbf{R}$  [35, 36]. Expressões para as autofunções nucleares  $\phi_k(\mathbf{R}; t)$  podem ser obtidas inserindo o ansatz, Eq. (2.15), dentro da equação de Schrodinger dada em (2.1):

$$\hat{H} \sum_{k'} \psi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_{k'}(\mathbf{R}; t) = E \sum_{k''} \psi_{k''}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_{k''}(\mathbf{R}; t) \quad (2.16)$$

ou

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{H} \sum_{k'} \psi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_{k'}(\mathbf{R}; t) d\mathbf{r} = E \sum_{k''} \psi_{k''}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_{k''}(\mathbf{R}; t) \quad (2.17)$$

Tendo em vista que as autofunções eletrônicas são ortonormais, podemos aplicar a Eq. (2.13) no lado direito da equação acima:

$$\begin{aligned} E \sum_{k''} \psi_{k''}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_{k''}(\mathbf{R}; t) &= E \phi_{k''}(\mathbf{R}; t) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \psi_{k''}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &= E \phi_{k''}(\mathbf{R}; t) \delta_{kk''} = E \phi_k(\mathbf{R}; t) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Inserindo (2.18) em (2.17) tem-se:

$$\begin{aligned} E \phi_k(\mathbf{R}; t) &= \sum_{k'} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) [\hat{T}_N + \hat{H}_{ele}] \psi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_{k'}(\mathbf{R}; t) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{k'} \phi_{k'}(\mathbf{R}; t) \langle \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_{ele} | \psi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\ &+ \sum_{k'} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{T}_N \psi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_{k'}(\mathbf{R}; t) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.19)$$

O último termo da expressão acima pode ser expandido usando a propriedade do Laplaciano:

$$\nabla_R^2 \phi \chi = \chi \nabla_R^2 \phi + \phi \nabla_R^2 \chi + 2 \vec{\nabla}_R \phi \cdot \vec{\nabla}_R \chi \quad (2.20)$$

Neste ponto, uma notação mais compacta é necessária. Seguindo a Ref. [37], introduziremos as seguintes quantidades:

$$\hat{T}'_{kk'} = - \sum_A \frac{1}{m_A} \mathbf{d}_{kk'}^{(A)}(\mathbf{R}) \cdot \vec{\nabla}_A \quad (2.21)$$

$$\mathbf{d}_{kk'}^{(A)}(\mathbf{R}) = \langle \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_A | \psi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (2.22)$$

$$\hat{T}''_{kk'} = - \sum_A \frac{1}{2m_A} D_{kk'}^{(A)} \quad (2.23)$$

$$D_{kk'}^{(A)}(\mathbf{R}) = \langle \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_A^2 | \psi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (2.24)$$

$$- \sum_A \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \phi_k(\mathbf{R}) + \hat{T}'_{kk'} \phi_k(\mathbf{R}) + \hat{T}''_{kk'} \phi_k(\mathbf{R}) - \sum_{kk'} [\hat{T}'_{kk'} \phi_{k'}(\mathbf{R}) + \hat{T}''_{kk'} \phi_{k'}(\mathbf{R})] \quad (2.25)$$

ou,

$$[\hat{T}_N + \hat{T}'_{kk'} + \hat{T}''_{kk}] \phi_k(\mathbf{R}) - \sum_{kk'} [\hat{T}'_{kk'} + \hat{T}''_{kk'}] \phi_{k'}(\mathbf{R}) \quad (2.26)$$

Introduzindo mais uma nova quantidade

$$U_{kk'}^{(el)} = \langle \psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_{ele} | \psi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (2.27)$$

e substituindo as equações (2.27) e (2.26) em (2.19), passa-se a ter:

$$[\hat{T}_N + \hat{T}'_{kk'} + \hat{T}''_{kk} + U_{kk}^{(el)} - E] \phi_k(\mathbf{R}; t) = - \sum_{kk'} [U_{kk'}^{(el)} + \hat{T}'_{kk'} + \hat{T}''_{kk'}] \phi_{k'}(\mathbf{R}; t) \quad (2.28)$$

Segundo a Ref.[37], se usarmos as funções de ondas eletrônicas que diagonalizam o hamiltoniano eletrônico, então a base eletrônica é chamada adiabática, logo os termos de acoplamento  $U_{kk'}^{(el)}$  desaparecem. Em resumo, a aproximação adiabática refere-se aquelas soluções para a equação de Schrodinger que fazem uso de uma separação tipo *time-scale* entre os graus de liberdade rápidos e lentos [38]. No entanto, a equação acima é formalmente exata, mesmo que outras funções eletrônicas sejam usadas. Em alguns contextos, é preferível minimizar outros termos de acoplamento, como  $\hat{T}'_{kk'}$ ; isso resulta em uma base eletrônica diabática. Na maioria dos casos, os acoplamentos no lado direito da equação precedente são pequenos. Se eles puderem ser negligenciados, e supondo que a função de onda é real, obtemos a seguinte equação para o movimento dos núcleos em uma determinada superfície de energia potencial:

$$[\hat{T}_N + \hat{T}''_{kk} + U_{kk}^{(el)}] \phi_k(\mathbf{R}; t) = E \phi_k(\mathbf{R}; t) \quad (2.29)$$

Esta equação mostra claramente que, quando os acoplamentos fora da diagonal principal são ignorados, os núcleos se movem através de uma SEP configurada pelos elétrons. A energia potencial em cada ponto é dada principalmente por  $U_{kk}^{(el)}$ , com um pequeno fator de correção  $\hat{T}''_{kk}$ . Seguindo as considerações feitas em [39], podemos estimar a magnitude do termo  $\hat{T}''_{kk}$  como se segue: uma contribuição típica tem a forma  $1/2m_A \nabla_A^2 \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ , mas  $\nabla_A \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  é da mesma ordem que  $\nabla_i \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  uma vez que as derivadas operam sobre as mesmas dimensões. Este último termo nada mais é que  $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) p_e$ , com  $p_e$  o momentum do elétron. Assim sendo,  $1/2m_A \nabla_A^2 \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx p_e^2/2m_e = (m_e/m_A) E_e$ . Porém,  $(m_e/m_A) \sim 1/10.000$ , portanto, espera-se que esse termo seja muito pequeno por isto geralmente é desprezado. No entanto, para se obter melhor precisão, por exemplo, em aplicações em espectroscopia, este termo deve ser mantido. Com este argumento, a Eq. (2.29), agora, passa a ser escrita como<sup>1</sup>:

$$[\hat{T}_N + U_{kk}^{(el)}] \phi_k(\mathbf{R}; t) = E \phi_k(\mathbf{R}; t) \quad (2.30)$$

<sup>1</sup> Detalhes adicionais podem ser encontrados no apêndice VII da Ref. [40].

Antes de dar continuidade, é interessante notar que para um número grande de situações de interesse físico a aproximação Born-Oppenheimer pode ser aplicada satisfatoriamente. Entretanto, existem casos onde ABO pode falhar, ver por exemplo Refs. [41, 42], sob algumas circunstâncias resultando em processos não-adiabáticos nos quais a dinâmica nuclear ocorre em uma ou mais SEP's acopladas [43]. Uma vez esclarecido este ponto, pode-se dar continuidade ao nosso desenvolvimento. Uma rota bem conhecida para extrair a mecânica clássica da mecânica quântica em geral começa com reescrever a correspondente função de onda nuclear da seguinte maneira:

$$\phi_k(\mathbf{R}; t) = C_k(\mathbf{R}; t) \exp [iS_k(\mathbf{R}; t)] \quad (2.31)$$

em termos de uma amplitude  $C_k$  e uma fase  $S_k$  que são ambas consideradas ser reais com  $C_k > 0$  nesta representação polar (ver Refs. [44, 45]). Após substituir a Eq. (2.31) em (2.30), os próximos passos são a escolha de um estado eletrônico  $k$  e a separação da equação resultante em real ( $\Re$ ) e imaginária ( $\Im$ ). Feitas essas considerações e seguindo a Ref. [34], as expressões nucleares <sup>2</sup>:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_A \frac{1}{2m_A} (\nabla_A S_k)^2 + V_k(\mathbf{R}) = \sum_A \frac{1}{2m_A} \frac{\nabla_A^2 C_k}{C_k} \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \sum_A \frac{1}{m_A} (\nabla_A S_k)(\nabla_A C_k) + \sum_A \frac{1}{m_A} C_k (\nabla_A^2 S_k) = 0 \quad (2.33)$$

são reescritas em termos das novas variáveis  $S_k$  e  $C_k$  em vez de  $\Re\phi_k$  e  $\Im\phi_k$ . A relação para a amplitude, Eq. (2.33), pode ser reescrita como uma equação de continuidade multiplicando-a por  $2C_k$  [44, 45]:

$$\frac{\partial C_k^2}{\partial t} + \sum_A \frac{1}{m_A} \nabla_A (C_k^2 \nabla_A S_k) = 0 \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \sum_A \nabla_A \mathbf{J}_{k,A} = 0 \quad (2.35)$$

Pode-se identificar a densidade de probabilidade nuclear  $\rho_k = |\phi_k|^2 = C_k^2$ , obtida diretamente da definição (2.31), e a densidade de corrente associada definida por  $\mathbf{J}_{k,A} = C_k^2 (\nabla_A S_k) / m_A$ . Essa equação de continuidade (2.35) é independente de  $\hbar$  e assegura localmente a conservação da densidade de probabilidade nuclear  $|\phi_k|^2$  na presença de um

<sup>2</sup> Note que, por simplicidade na notação, foi feita uma mudança no termo que representa a superfície de energia potencial  $U_{kk}^{(el)}(\mathbf{R})$  para  $V_k(\mathbf{R})$ .



fluxo. Tomando o limite clássico ( $\hbar \rightarrow 0$ ), a Eq. (2.33) permanece inalterada enquanto que (2.32) torna-se:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = \sum_A \frac{(\nabla_A S_k)^2}{2m_A} - V_k \quad (2.36)$$

Reconhecendo que as velocidades nucleares são dadas por [34]:

$$\dot{\mathbf{R}}_A = \frac{\mathbf{J}_A}{P} = \frac{\nabla S_k}{m_A} \quad (2.37)$$

obtém-se as conhecidas equações de Hamilton da mecânica clássica:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = -(T_k + V_k) = -E^{tot} \quad (2.38)$$

onde,

$$T_k = \sum_A \frac{m_A \dot{\mathbf{R}}_A^2}{2} \quad (2.39)$$

é a energia cinética clássica do núcleo e  $E^{tot}$  é a energia total. Tomando o gradiente de (2.38) finalmente obtém-se a equação de movimento de Newton

$$m_A \ddot{\mathbf{R}}_A = -\nabla_A V_k \quad (2.40)$$

para cada estado desacoplado  $k$ . Então, o núcleo se move de acordo com a mecânica clássica na superfície de energia potencial, dada por  $V_k$ , obtida resolvendo simultaneamente a equação de Schrodinger eletrônica independente do tempo para o  $k$ -ésimo estado, dada uma configuração nuclear.

## 2.2 Cálculos *ab initio*

Os métodos de estrutura eletrônica *ab initio* têm sido utilizados como uma ferramenta indispensável no estudo de átomos, moléculas e na modelagem de sistemas mais complexos consistindo de dois ou mais componentes. Para a solução da equação de Schrodinger eletrônica as energias calculadas para cada uma destas configurações nucleares devem ser razoavelmente precisas de modo a SEP ao ser construída descreva bem o sistema molecular. Portanto, num sistema molecular formado por  $n_e$  elétrons e  $N$  núcleos, o hamiltoniano eletrônico numa configuração nuclear fixa pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_e = \sum_i^{n_e} \hat{h}(i) + V_{ee} + V_{NN} \quad (2.41)$$

onde o segundo e o terceiro termo representam interações elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente, enquanto o primeiro termo indica o hamiltoniano de um elétron:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_A^N \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (2.42)$$

$R_{iA}$  e  $r_{ij}$  têm o mesmo significado que na Seção (2.1). Portanto, a Eq. (2.12), se torna<sup>3</sup>

$$\left( \sum_i^{n_e} \hat{h}(i) + V_{ee} + V_{NN} \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

A resolução da Eq.(2.43) é normalmente chamada de cálculos *ab initio*. Os métodos de estrutura eletrônica *ab initio* fornecem as mais precisas e consistentes previsões para os sistemas químicos, entretanto, é requerido um alto custo computacional. A solução de (2.43) necessita de métodos aproximados, alguns dos quais serão discutidos nas próximas seções.

### 2.3 Métodos Hartree-Fock

Este método desempenha um papel vital na química teórica e constitui o ponto de partida em tratamentos mais elaborados de correlação eletrônica. O método de Hartree-Fock foi desenvolvido para resolver a parte eletrônica que resulta da equação de Schrodinger independente do tempo depois de invocar a aproximação de Born-Oppenheimer. Abaixo é descrita de forma resumida a idéia básica do método.

Este procedimento utiliza um conjunto de funções de um elétron (spin-orbitais) que são expandidos em combinações lineares de funções de base (orbitais atômicos) [30, 33]. Um spin-orbital molecular  $\chi_i$  é uma função das coordenadas espacial e de spin de um único elétron

$$\chi_i(\mathbf{r}_i, \omega) = \psi_i(\mathbf{r}_i) \begin{cases} \alpha(\omega) \\ \beta(\omega) \end{cases} \quad (2.44)$$

onde  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  representa a parte espacial do spin-orbital molecular, entretanto,  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  indicam autofunções de  $\hat{S}_z$  com autovalores  $\pm \hbar/2$  que dependem da coordenada de spin  $\omega$ . A função de onda eletrônica é escrita como um produto antissimetrizado destes

<sup>3</sup> Nesta equação, as dependências de  $\hat{h}(i)$ ,  $\epsilon_n$  e  $\psi_n$  das coordenadas nucleares ( $\vec{R}$ ) foram omitidas simplesmente por comodidade.

spin-orbitais ou de forma mais compacta como um determinante de Slater [46, 47]:

$$\begin{aligned}\Psi_{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_1(\mathbf{r}_n) \\ \chi_2(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_2(\mathbf{r}_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_n(\mathbf{r}_1) & \chi_n(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det|\chi_1(\mathbf{r}_1)\chi_2(\mathbf{r}_2)\dots\chi_n(\mathbf{r}_n)|\end{aligned}\quad (2.45)$$

Os  $\chi_i$ 's são funções de coordenadas espaciais e spin de um único elétron sendo sua normalização dada pelo inverso da raiz quadrada da função fatorial dos  $n$  elétrons que compõem o sistema. O fato é que elétrons são classificados como férmions por possuírem spin semi-inteiro, portanto, a função de onda deve ser antissimétrica em relação a permutação de coordenadas. Os determinantes apresentam propriedades peculiares, como a de que se duas colunas forem iguais ou duas linhas forem iguais o determinante é nulo. Ou seja, um elétron não pode ter as mesmas coordenadas que outro. Não por acaso, este é o princípio de exclusão de Pauli, no qual um férmion não pode ter as mesmas coordenadas que outro. Mesmo não sendo óbvio, resulta que os elétrons sendo descritos pelo determinante de Slater equivale ao pressuposto de que cada elétron se move independentemente de todos os outros, exceto, que sentem a repulsão Coulombiana devido às posições médias de todos os elétrons [30].

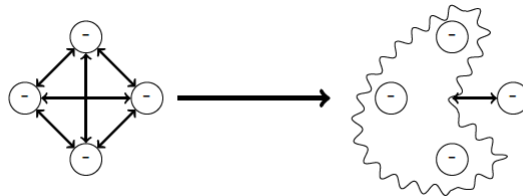


Figura 2 – Representação esquemática da aproximação de campo médio

O método de Hartree-Fock irá utilizar o método variacional, com isso, sabemos que para uma função de onda normalizada o valor esperado para o operador Hamiltoniano é um limite superior para a energia exata do sistema [48]:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \geq E \quad (2.46)$$

com isso percebe-se que a melhor função de onda será aquela que minimizar o valor médio do operador Hamiltoniano, a qual estará mais próximo da energia exata do sistema. Segundo a Ref. [47], as equações canônicas de Hartree-Fock resultantes são:

$$\hat{f}(1)\chi_i(1) = [\hat{h}(1) + \hat{u}(1)]\chi_i(1) = \epsilon_i\chi_i(1), \quad i = 1, n \quad (2.47)$$

onde o operador  $\hat{u}$  é definido como:

$$\hat{u}(\mathbf{r}_1) = \sum_{j=1}^n \int \chi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) \chi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (2.48)$$

$\hat{P}_{12}$  é o operador que substitui o elétron 1 pelo elétron 2 e vice-versa. Portanto, um procedimento auto-consistente deve ser empregado para a solução da Eq. (2.47), uma vez que o operador  $\hat{f}$  depende de suas autofunções  $\chi_i$  via  $\hat{u}$ . Essas autofunções  $\{\chi_i\}_{i=1}^n$  são conhecidas como orbitais moleculares. Um orbital molecular é uma autofunção de um operador fictício de um elétron  $\hat{f}$ , que leva em conta a energia cinética mais a atração por todos os núcleos ( $\hat{h}$ ) e uma repulsão média aproximada ( $\hat{u}$ ) exercida pelo resto dos elétrons. Estando um elétron no orbital molecular  $\chi_i$  sua energia orbital equivalente será  $\epsilon_i$ .

Uma vez que os orbitais moleculares foram obtidos, desejamos estimar a energia eletrônica total da molécula [33, 47]. Isto é:

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \langle \chi_i | \hat{h}(1) | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \langle ij | ij \rangle \end{aligned} \quad (2.49)$$

onde foi usada a seguinte notação:

$$\langle ij | ij \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) \chi_i(1) \chi_j(2) \quad (2.50)$$

Esta equação pode ser vista como uma soma dos dois termos a seguir:

$$\begin{aligned} \langle ij | ij \rangle &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\chi_i(1)|^2 \times |\chi_j(2)|^2}{r_{12}} \\ &\quad - \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\chi_i^*(1) \chi_j \chi_j^*(2) \chi_i(2)}{r_{12}} \end{aligned} \quad (2.51)$$

O primeiro termo representa a repulsão de Coulomb do elétron 1 no orbital molecular  $\chi_i$  com o elétron 2 no orbital molecular  $\chi_j$  e o último termo, o termo de troca ou *exchange* não tem análogo clássico como o primeiro termo. Note que para:

$$\langle ii | ii \rangle = 0 \quad (2.52)$$

o método Hartree-Fock é livre de auto-interação por construção, já que o termo de troca cancela exatamente a repulsão Coulombiana do orbital molecular  $\chi_i$  consigo mesmo, incluída na Eq. (2.49), sob a condição  $i = j$  no segundo somatório do lado direito.

Hartree assumiu que cada elétron se move em um potencial esfericamente simétrico (pois  $V$  depende apenas da distância elétron-núcleo) devido não apenas ao núcleo, mas também aos outros  $n - 1$  elétrons. Este potencial geralmente é chamado de campo médio, por levar em conta o efeito de outros elétrons de forma média ou efetiva [49].

Para moléculas é conveniente considerar-se o uso de combinação linear de funções de base, ou como se denominava originalmente, combinação linear de orbitais atômicos para resolver as equações de Hartree-Fock, o que nos leva ao método Hartree-Fock-Roothaan [50]. Vamos agora escrever a energia Hartree-Fock da Eq. (2.49) de uma forma ligeiramente diferente. Reorganizando o operador Hamiltoniano eletrônico como:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.53)$$

onde,

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \hat{f}(i) [\hat{h}(i) + \hat{u}(i)] \quad (2.54)$$

e

$$\hat{V} = \sum_{i<j}^n \frac{i}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \hat{u}(i) \quad (2.55)$$

Desta maneira, levando em consideração as equações (2.47) e (2.53) temos:

$$\langle \Psi_{HF} | \hat{H}_0 | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \chi_i | \hat{f} | \chi_i \rangle = \sum_{i=1}^n \epsilon_i = E_0 \quad (2.56)$$

consequentemente, usando a forma da Eq. (2.53) para  $\hat{H}_{ele}$ , a energia molecular Hartree-Fock pode ser moldada como:

$$E_{HF} = E_0 + \langle \Psi_{HF} | \hat{V} | \Psi_{HF} \rangle \quad (2.57)$$

ou seja, a energia Hartree-Fock não é simplesmente a soma das energias dos orbitais moleculares,  $E_0$ , contém um termo adicional:

$$\langle \Psi_{HF} | \hat{V} | \Psi_{HF} \rangle = - \sum_{i<j}^n \langle ij | ij \rangle \quad (2.58)$$

para corrigir a contagem excessiva dos termos de repulsão elétron-elétron em  $E_0$ . A abordagem anterior é conhecida como o método *Self-Consistent Field* (SCF), mais detalhes são encontrados na Ref. [51].

## 2.4 Métodos pós-Hartree-Fock

Resumidamente, na aproximação HF, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo que considera suas interações com outros elétrons através de uma média, mas os detalhes de interações entre cada par de elétrons não estão sendo considerados, i.e., a interação elétron-elétron é tratada de forma média. Assim, uma parte da energia total não é obtida pelo método de HF, mesmo conseguindo construir determinante de Slater mais preciso possível. Como correção será necessário incluir a correlação eletrônica, com esta finalidade defini-se a energia de correlação ( $E_{corr}$ ) como a diferença entre a energia exata ( $E_{exata}$ ) e a energia Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) [52]:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.59)$$

Existem vários métodos para determinar a energia de correlação, conhecidos em geral como métodos pós-HF. Abaixo são descritos de forma bem resumida alguns destes métodos.

### 2.4.1 Método interação de configuração (CI)

Conceitualmente o método CI (*Configuration interaction*) é o mais simples para resolver a equação eletrônica de Schrodinger independente do tempo sob a aproximação BO para sistemas quânticos de muitos elétrons. Cabe ressaltar que, em geral, determinantes excitados são construídos a partir da troca de orbitais moleculares ocupados por aqueles desocupados. Neste sentido, uma excitação simples corresponde à troca de um spin-orbital. Duas trocas simultâneas são chamadas de excitações duplas e assim por diante [30, 53, 54]. Entretanto, a não ser para sistemas moleculares relativamente pequenos, a utilização do método CI não é possível, devido ao crescimento exponencial das configurações frente ao aumento do número de elétrons [54].

Simplificando, uma função de onda CI é uma combinação linear de determinantes de Slater, sendo os coeficientes lineares determinados pelo método variacional através da diagonalização do hamiltoniano no subespaço de determinantes dado. Pode-se escrever a expansão CI da seguinte forma:

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Psi_i^a\rangle + \sum_{a<b, i<j} c_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{a<b<c, i<j<k} c_{ijk}^{abc} |\Psi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (2.60)$$

onde  $|\Psi_0\rangle$  é o estado HF tomado como referência para construir os determinantes com excitação,  $|\Psi_i^a\rangle$  significa o determinante Slater formado pela substituição do spin-orbital  $i$  em  $|\Psi_0\rangle$  com spin-orbital  $a$  tendo coeficiente CI associado dado por  $c_i^a$  e assim por diante [54]. Truncar o espaço CI é importante para economizar tempo computacional. Logo, o

método CI padrão mais simples que melhora o método HF é um CI que agrega todas as excitações simples  $|\Psi_i^a\rangle$  e duplas  $|\Psi_{ij}^{ab}\rangle$ , conhecido como método CISD [54].

#### 2.4.2 Método Coupled Cluster (CC)

O método *Coupled Cluster* usa uma expansão exponencial da função de onda para calcular a correlação eletrônica. Na teoria do CC, a função de onda exata é escrita como [55]:

$$\begin{aligned}\Psi &= e^{\hat{T}}\Phi_0 \\ &= \left(1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \cdots + \frac{\hat{T}^n}{n!}\right)\Phi_0\end{aligned}\quad (2.61)$$

onde o operador de *cluster* ( $\hat{T}$ ) é soma dos operadores  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots, \hat{T}_n$  que geram determinantes de Slater excitados, duplamente excitados, triplamente excitados e assim por diante, respectivamente. Na Eq. (2.61),  $n$  representa o número de elétrons do sistema em questão. Todos os possíveis determinantes excitados são gerados quando todos os operadores são incluídos no operador de *cluster* e isso é equivalente ao CI completo. O número de termos na expansão acima, para processos envolvendo excitações de ordem maior (a partir de triplas), acarreta um aumento significativo do tempo de processamento computacional [56].

A expansão de  $\hat{T}$  é truncada e a precisão do método depende do nível de truncamento. O truncamento mais baixo que dá origem a uma melhoria significativa em relação à HF para a energia do estado fundamental é CCSD, que se refere ao método *Coupled Cluster* com excitações simples e duplas (aqui,  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ ). Alternativamente, existe CCSDT ( $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ ), CCSDTQ ( $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4$ ), etc. O método de CC mais utilizado é o CCSD(T), que inclui excitações simples e duplas, mas uma estimativa perturbativa das excitações triplas [57].

#### 2.4.3 Teoria de perturbação de Moller-Plesset

Em 1934, Moller e Plesset descreveram em uma pequena nota de apenas cinco páginas como o método Hartree-Fock (HF) pode ser corrigido para a correlação de pares de elétrons usando a teoria da perturbação de segunda ordem. Esta abordagem é conhecida hoje como a teoria de perturbação de Møller-Plesset, abreviada como MPPT ou apenas MP [58]. A teoria de perturbação é um procedimento usado na obtenção de soluções aproximadas para o problema perturbado com base nas soluções conhecidas para o caso não perturbado. Desta forma, o Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , pode ser dividido em duas partes, uma

parte designada por  $\hat{H}_0$ , que tem solução exata, e  $\lambda\hat{V}$  que é a perturbação aplicada a  $\hat{H}_0$ .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad (2.62)$$

Se  $\hat{V}$  é uma pequena perturbação de  $\hat{H}_0$ , então, a função de onda e a energia perturbada podem ser expressas em séries de potências, tipicamente em termos de um parâmetro  $\lambda$  adimensional. A função de onda e as energias perturbadas podem ser depois substituídas na equação de Schrodinger independente do tempo.

No caso particular do método de Moller-Plesset, o Hamiltoniano completo é dividido essencialmente no Hamiltoniano HF,  $\hat{H}_0$ , (que quando aplicado a uma função de onda HF dá a soma de todas as energias dos orbitais ocupados) e uma componente perturbativa. Para obter energia de correlação é necessário considerar perturbações de segunda ordem ou superiores [59].

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (2.63)$$

Uma das vantagens dos cálculos MP é o fato de serem computacionalmente mais eficientes que os cálculos CI. O método MP2 é *size extensive* sendo este bem conhecido como uma maneira eficiente de tratar a correlação de elétrons (ver Ref. [60]), mas não é variacional, o que quer dizer que as energias calculadas podem ser superiores ou inferiores à energia “exata”. Este método permite o cálculo de derivadas analíticas de primeira ordem das energias, o que faz com que processos de otimização de geometrias, incluindo estados de transição, sejam procedimentos habituais. O cálculo das frequências é tipicamente efetuado por diferenciação numérica das derivadas analíticas de primeira ordem das energias. Ainda assim, é prático para moléculas de tamanho moderado, ver Refs.[61, 62, 63].



### 3 Colisões, superfície de energia potencial e o método das trajetórias quase-clássicas

Neste capítulo são exibidos conceitos importantes referentes à superfície de energia potencial bem como à apresentação da SEP DMBE HSO<sub>2</sub> utilizada na Seção (3.1). Em seguida, na Seção (3.2), a metodologia das trajetórias quase-clássicas é apresentada em detalhes. De posse da SEP desejada e de conhecimentos do método QCT o próximo passo foi estudar os diferentes processos colisionais entre átomo-molécula. Portanto, descrevem-se de maneira bem sucinta na Seção (3.3) os tipos de colisões <sup>1</sup>.

#### 3.1 Superfície de energia potencial

A superfície de energia potencial desempenha um papel importante na análise de estudos envolvendo estrutura [64, 65] e dinâmica molecular [66, 67]. A SEP pode ser descrita por uma função analítica de todas as posições relativas dos átomos e/ou moléculas a partir de um conjunto de pontos *ab initio* e/ou experimentais [68]. Uma vez construída uma SEP razoável é possível então obter características do sistema colisional tais como a constante de velocidade de reação, função de excitação, prever o espectro ro-vibracional dos produtos e utilizá-la no estudo de colisões moleculares reativas e não reativas em sistemas poliatômicos pequenos. Valendo-se da aproximação Born-Oppenheimer, a superfície de energia potencial, apresenta-se através de uma hipersuperfície definida pela energia potencial sob todos os arranjos atômicos possíveis contendo  $3N-6$  coordenadas internas ( $3N-5$  para uma molécula linear), onde  $N$  representa o número de átomos ( $N > 2$ ) [69].

A Figura 3 mostra um esquema da inter-relação entre o potencial molecular e as diversas áreas teóricas e experimentais que envolvem a Físico-Química. Funções como a de Morse [70], London–Eyring–Polanyi–Sato (LEPS) [71], a proposta de superfície feita por Aguado e Paniagua [72] e a expansão de muitos corpos [73] são exemplos de formas funcionais que simulam bem a topologia de uma SEP. Nas próximas seções, o foco principal é dado a duas estratégias gerais que podem ser usadas para a construção de SEP's para moléculas poliatômicas que incluem limites de dissociação entre outras características.

##### 3.1.1 Método MBE

A expansão de muitos corpos (identificado pelo acrônimo MBE, do inglês *many-body expansion*) para uma superfície de energia potencial que representa um sistema de  $N$  átomos foi proposto primeiro por Murrell *et al.* [73]. A essência do método é descrever a interação total do sistema poliatômico adicionando todas as interações de cada fragmento.

<sup>1</sup> O autor entende que esta seção faz-se necessário para uma boa compreensão dos resultados que serão apresentados na Seção 4.

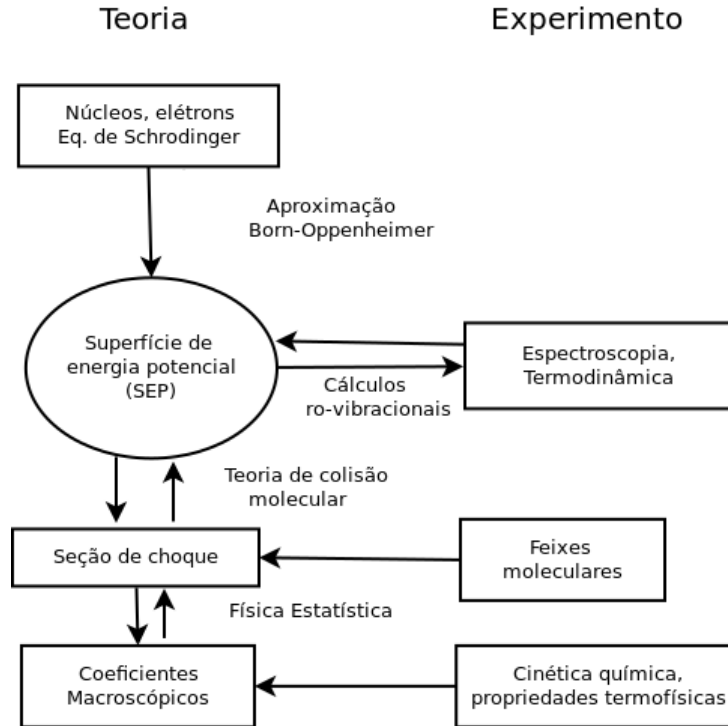


Figura 3 – Diagrama representativo da relação entre teoria e experimento na área de Física Atômica e Molecular (adaptado da Ref. [74])

A expansão de muitos corpos para uma SEP consistindo de  $N$ -átomos é escrita como:

$$\begin{aligned}
 V_{ABC\dots N}(\vec{R}) &= \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) + \dots \\
 &+ \sum V_{ABC\dots N}^{(n)}(\vec{R})
 \end{aligned}
 \quad (3.1)$$

Nesta equação  $V_A^{(1)}$  é a energia do átomo  $A$  com a soma correndo por todos os termos de um só corpo. Entretanto, se a energia de referência for tomada como a energia de todos os átomos em seus estados fundamentais,  $V_A^{(1)}$  será zero. O primeiro termo desta equação será diferente de zero apenas se, na dissociação, o átomo  $A$  for encontrado em algum estado excitado.  $V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$  refere-se ao termo de energia de dois corpos, dependente da distância de separação da diatômica ( $R_{AB}$ ) estudada. Ressalta-se que este termo tem que respeitar o limite assintótico  $R_{AB} \rightarrow \infty$ ,  $V_{AB}^{(2)} \rightarrow 0$ . A separação internuclear no ponto mínimo da curva de energia potencial que represente uma diatômica se chama distância de equilíbrio, geralmente representada pelo símbolo  $R_e$ . Portanto, para valores de  $R_{AB}$  menores que  $R_e$  o termo  $V_{AB}^{(2)}$  tende ao infinito [30].  $V_{ABC}^{(3)}$  representa a energia do termo de três corpos e depende das três distâncias interatômicas  $R_{AB}$ ,  $R_{AC}$  e  $R_{BC}$ . O último termo da Eq. (3.1), representa a energia de interação de  $N$  corpos.

Resumindo, O método MBE sugere uma estratégia para desenvolver uma forma funcional estudando o potencial de todos os fragmentos do sistema quântico. Logo sua

forma funcional deve reproduzir adequadamente todas as regiões. No entanto, o método falha em manter apenas uma função para descrever as interações de curto e longo alcance.

### 3.1.2 Método DMBE

Varandas ampliou o método MBE para a expansão dupla de muitos corpos (DMBE) em que cada termo dos somatórios presentes na Eq.(3.1) é dividido em duas partes: uma que contabiliza a energia de longo alcance ou *dynamical correlation* (dc) e a outra descrevendo o curto alcance ou energias *extended* Hartree-Fock (EHF) [74, 75, 76].

$$V(R^N) = \sum_{n=1}^N \sum_{R^n \subset R^N} [V_{EHF}^{(n)}(R^n) + V_{dc}^{(n)}(R^n)] \quad (3.2)$$

onde,  $R^{(n)}$  indica qualquer conjunto de  $n(n-1)/2$  coordenadas do fragmento contendo  $n$  átomos, que por sua vez é um subconjunto de  $R^N \equiv [R_1, R_2, \dots, R_{N(N-1)/2}]$  e a última soma é realizada em todos esses subconjuntos. Conforme Varandas “o primeiro termo compreende, no máximo, excitações simples em um átomo enquanto que o último compreende excitações duplas e múltiplas em um átomo, além de excitações simples e múltiplas em mais de um átomo” [77]. Assim, a energia EHF deve conter a energia Coulombiana (devido às interações multipolares), a energia de troca (devido à troca de elétrons) e a energia de indução (devido às interações multipolares induzidas). A vantagem do método é descrever a região curto de alcance, onde se tem grande interesse para resultados espectroscópicos, com a representação polinomial precisa, enquanto para os cálculos de dinâmica, as descrições por expansões multipolares são representadas pelas interações de longo alcance [77].

### 3.1.3 Superfície de energia potencial DMBE HSO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A)

Para representar as interações interatômicas, utilizou-se uma superfície de energia potencial hexa-dimensional produzida, a partir do método DMBE, para o estado eletrônico fundamental da molécula de HSO<sub>2</sub> [78]. Tal superfície emprega funções previamente reportadas para os fragmentos diatômicos e triatômicos acrescido de um termo de interação de quatro corpos para ajustar a SEP a cálculos ab initio do sistema tetratômico. Nesse caso, a cálculos no nível CASPT2/FVCAS/AVXZ (X=2,3). Cabe salientar que esta SEP já foi utilizado anteriormente em vários estudos de dinâmica molecular, ver Refs.[66, 67, 79]. Os resultados obtidos nestes estudos nos levam a acreditar que tal função analítica é apropriada para os objetivos deste trabalho.



Na Figura 4 é mostrado um gráfico de curvas equipotenciais da reação (3.3) de acordo com a SEP DMBE HSO<sub>2</sub>. Temos que o complexo intermediário HOSO é o mínimo

global deste sistema, com o átomo de hidrogênio conectado a um átomo de oxigênio. Esta figura representa claramente as espécies colidentes ( $\text{H}+\text{SO}_2$ ), produto ( $\text{OH}+\text{SO}$ ), complexo intermediário (parte mais escura (azul)) e o ponto de sela.

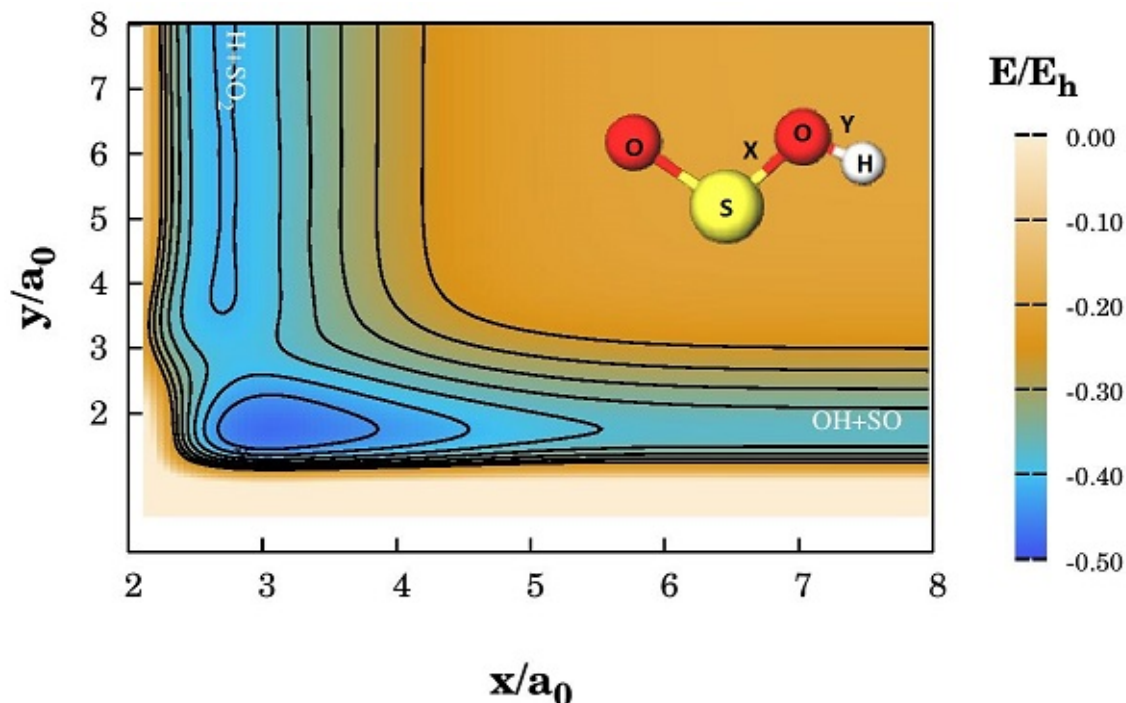


Figura 4 – Contorno equipotencial para a reação  $\text{H}+\text{SO}_2$  utilizando a SEP DMBE  $\text{HSO}_2$ . Os valores de energia estão referidos ao limite assintótico  $\text{OH}+\text{SO}$ . O eixo “x” representa a distância  $\text{S}-\text{O}_a$  enquanto o eixo “y” representa a distância  $\text{O}_a-\text{H}$ . As variáveis remanescentes são parcialmente relaxadas em torno da configuração de mínimo global  $\text{HOSO}$ .

### 3.2 Método das trajetórias quase-clássicas

O método QCT assume que cada um dos núcleos que compõem um sistema químico se move de acordo com as leis da mecânica clássica, no campo de força decorrente da energia eletrônica adiabática do sistema [80]. O método também pode se estender aos casos em que a aproximação Born-Oppenheimer falha, desde que tal quebra esteja confinada à regiões localizadas do espaço de configuração. O termo “quase-classico” é usado para indicar a maneira como as moléculas são preparadas antes da colisão, i.e., as condições iniciais. No método em estudo, as moléculas são preparadas em estados discretos de energia interna correspondentes aos estados quânticos da molécula. Uma vez que a trajetória é iniciada, esta restrição quântica é relaxada, de modo que a evolução temporal do sistema é governada unicamente pela mecânica clássica [80, 81].

Na metodologia das trajetórias quase-clássicas, as equações que governam os movimentos nucleares são simuladas resolvendo as de movimento Newtonianas expressa

em termos das coordenadas generalizadas  $\mathbf{q}$  :

$$m_i \frac{d^2 q_i}{dt^2} = - \frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial q_i} \quad (3.4)$$

ou as equações de Hamilton [81]:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_i} \quad (3.5)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q_i} \quad (3.6)$$

onde o Hamiltoniano, descrito como:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = T(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad (3.7)$$

é o somatório das energia cinética ( $T(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ ) e potencial ( $V(\mathbf{q})$ ). Nesta equação, é possível identificar  $V(\mathbf{q})$  com a já mencionada SEP que, por sua vez na seção (3.1), foi representada por uma forma funcional designada por SEP DMBE HSO<sub>2</sub>.

As equações de Hamilton (3.5) e (3.6) constituem um sistema de 6N (N é o número de partículas) equações diferenciais de primeira ordem. A integração numérica destas equações constituiu-se no habitual tratamento mecânico-clássico. A integração das 6N equações de Hamilton permite conhecer a evolução temporal do ponto ( $q_i, p_i$ ) no espaço de fase, que leva a obtenção das trajetórias (posições e velocidades) dos núcleos do sistema. Esta integração é realizada da seguinte forma:

$$q_i(t+h) = q_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{q}_i dt \quad (3.8)$$

$$p_i(t+h) = p_i(t) + \int_t^{t+h} \dot{p}_i dt \quad (3.9)$$

$q_i(t)$  e  $p_i(t)$  representam os valores das coordenadas e dos momentos no instante inicial  $t$ , enquanto que  $q_i(t+h)$  e  $p_i(t+h)$  estão associados aos valores das coordenadas e momentos no instante  $t+h$ .

Para integrar este conjunto de equações, devemos estabelecer as coordenadas e os momentos iniciais do sistema em questão. Cada conjunto de condições iniciais determina univocamente um processo de colisão (uma trajetória) diferente. Quando um conjunto de trajetórias é completado, os valores finais de momentum e coordenadas são transformados em quantidades que possam ser comparadas com a experiência, tais como constantes de velocidade de reação, energias vibracional, rotacional e relativa dos produtos. O problema de uma simulação de trajetória quase-clássica é a escolha das condições iniciais para que os resultados de um conjunto de trajetórias possam ser comparados com experiências

e/ou teoria e usados para fazer previsões sobre a dinâmica molecular do sistema químico. Métodos de Monte Carlo são comumente usados para encontrar distribuições apropriadas de valores iniciais das coordenadas e momentos.

Na colisão átomo-molécula estudada nesta dissertação, o programa MERCURY foi utilizado [82]. Tal código usa o método de Monte Carlo para selecionar as condições iniciais dos reagentes. A integração das equações clássicas de movimento é realizada em uma combinação dos algoritmos Runge-Kutta de quarta ordem e Adams Multon de sexta ordem. Alguns detalhes da dinâmica serão apresentados a seguir.

Sejam A e B duas espécies que se aproximam com uma velocidade relativa ( $v_{rel}$ ) e um parâmetro de impacto  $b$ . A velocidade relativa é muito importante na dinâmica, pois determina a energia de colisão e, portanto, a probabilidade de superar qualquer barreira de energia.  $v_{rel}$ , é dada pela seguinte expressão [43]:

$$v_{rel} = \sqrt{\frac{2E_{tr}}{\mu}} \quad (3.10)$$

onde, para o sistema tetratômico em questão, a massa reduzida é dada por [83]:

$$\mu_{HSO_2} = \frac{m_H(m_O + m_S + m_O)}{m_H + m_O + m_S + m_O} \quad (3.11)$$

Nesta equação,  $m_H$ ,  $m_O$ ,  $m_S$  representam a massa (em unidade de massa atômica) do hidrogênio, oxigênio e enxofre, respectivamente. Portanto, substituindo os valores dessas massas na equação para a massa reduzida, encontra-se  $\mu_{HSO_2} = 0,9922$  u. Utilizando o valor para a energia translacional de 59 kcal/mol, obtém  $v_{rel} \sim 2,2731 \times 10^4$  m/s. O parâmetro de impacto é definido como a menor distância de aproximação as espécies supondo que não existisse interação entre eles.

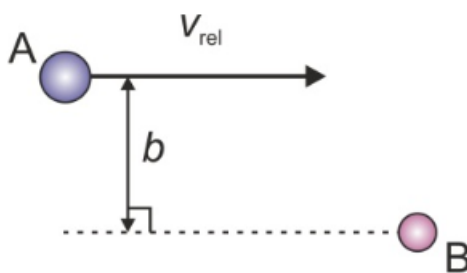


Figura 5 – Esquema representativo da colisão entre os reagentes A e B. O parâmetro de impacto é dado por  $b$  e a velocidade relativa por  $\mathbf{V}_{rel}$ . Adaptado da Ref. [43]

Para estados quânticos rotacionais específicos de cada reagente são conhecidos o módulo do vetor momento angular e uma de suas componentes:

$$j = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (3.12)$$

$$j_z = K\hbar \quad (3.13)$$

aqui,  $J$  e  $K$  são os números quânticos rotacionais. As outras duas componentes do momento angular são [84]:

$$j_x = (j^2 - j_z^2)^{\frac{1}{2}} \sin(2\pi R) \quad (3.14)$$

$$j_y = (j^2 - j_z^2)^{\frac{1}{2}} \cos(2\pi R) \quad (3.15)$$

sendo  $R$  um número contido no intervalo  $[0,1]$  gerado aleatoriamente. Portanto, a energia rotacional é dada por [84]:

$$E_{rot} = \sum_{x,y,z} \frac{j_k^2}{2I_k} \quad (3.16)$$

Nesta equação  $I$  é o momento de inércia. O estado quântico vibracional de cada reagente é definido pelo número quântico  $\nu$  em cálculos de seção de choque específicos. A energia associada a cada modo normal  $k$  é:

$$E_k = \sum_{k=1}^{3N-5(6)} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k \quad (3.17)$$

Classicamente, as energias cinética (T) e potencial (U) da molécula são escritas em termos de coordenadas normais ( $\mathbf{Q}$ ), nas formas de [85, 86]:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-5(6)} \dot{Q}_k^2 \quad (3.18)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-5(6)} \lambda_k Q_k^2 \quad (3.19)$$

$N$  representa o número de átomos e  $\lambda_k$  os autovalores da Hessiana ( $\lambda_k = \omega_k^2$ ). Com as energias cinética e potencial representadas desta forma, obtém-se um conjunto de equações separáveis do tipo:

$$\frac{d^2 Q_i}{dt^2} + \lambda_i Q_i = 0 \quad (3.20)$$

com soluções:

$$Q_i = A_i \cos(\lambda_i^{1/2} t + \delta_i) \quad (3.21)$$

$$Q_j = A_j \cos(\omega_j t + \delta_j) \quad (3.22)$$

$Q$  refere-se as coordenadas normais e  $\delta$  é a fase inicial escolhida dentro do intervalo  $0 \leq \delta \leq 2\pi$ . Os detalhes referentes a este procedimento podem ser encontrados na Ref. [87]. As coordenadas  $Q_i$  e momentos conjugados  $P_i$  são gerados aleatoriamente por:

$$Q_i = \left[ \frac{(2E_i)^{1/2}}{\omega_i} \right] \cos(2\pi R_i) \quad (3.23)$$

$$P_i = -(2E_i)^{1/2} \sin(2\pi R_i) \quad (3.24)$$

Sendo  $R_i$  um número aleatório. As coordenadas dos modos normais e momentos  $\mathbf{Q}$  e  $\mathbf{P}$  são transformadas para as coordenadas cartesianas  $\mathbf{q}$  da seguinte forma [87]:

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 + \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{L} \mathbf{Q} \quad (3.25)$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{L} \mathbf{P} \quad (3.26)$$

Nestas equações,  $\mathbf{q}_0$  é o vetor que representa as coordenadas de equilíbrio,  $\mathbf{M}$  uma matriz diagonal cujos os elementos são as massas atômicas e  $\mathbf{L}$  é a matriz formada pelos autovetores da Hessiana da energia potencial.

Para o presente propósito, a seção de choque para processos que envolvem excitação tipo T-V assume a forma:

$$\sigma_{T-V} = \pi b_{max}^2 P_{T-V} \quad (3.27)$$

com incerteza associada dada por:

$$\Delta\sigma_{T-V} = \left( \frac{N_T - N_{T-V}}{N_T N_{T-V}} \right)^{1/2} \sigma_{T-V} \quad (3.28)$$

$P_{T-V} = N_{T-V}/N_T$  corresponde a probabilidade de transferência de energia tipo T-V sendo  $N_{T-V}$  o número de trajetórias que produzem  $\text{SO}_2$  excitado vibracionalmente num total de  $N_T$ . Por sua vez, a seção de choque diferencial (DCS) para processos T-V é expressa por [80]:

$$\frac{d\sigma_{T-V}}{d\Omega} = \frac{\pi b_{max}^2 P_{T-V}(\theta)}{2\pi \sin(\theta)} \quad (3.29)$$

Aqui,  $P_{T-V}(\theta)$  representa a probabilidade de colisões com transferência de energia ET T-V, com ângulo de espalhamento  $\theta$  e ângulo sólido infinitesimal  $d\Omega$ . Formalmente, a DCS descreve a probabilidade de espalhamento em um determinado ângulo sólido  $d\Omega = 2\pi \sin(\theta)d\theta$ , onde o fator  $2\pi$  surge da integração sobre o ângulo azimutal. Neste trabalho,



ao ser obtido o ângulo de espalhamento, dividiu-se o intervalo 0 a  $\theta_{max}$  em subintervalos com  $\Delta\theta = 2^\circ$ , para os quais foram computados as respectivas  $P_{T-V}$ . A Fig. 6 mostra um esquema do que foi discutido sobre a DCS.

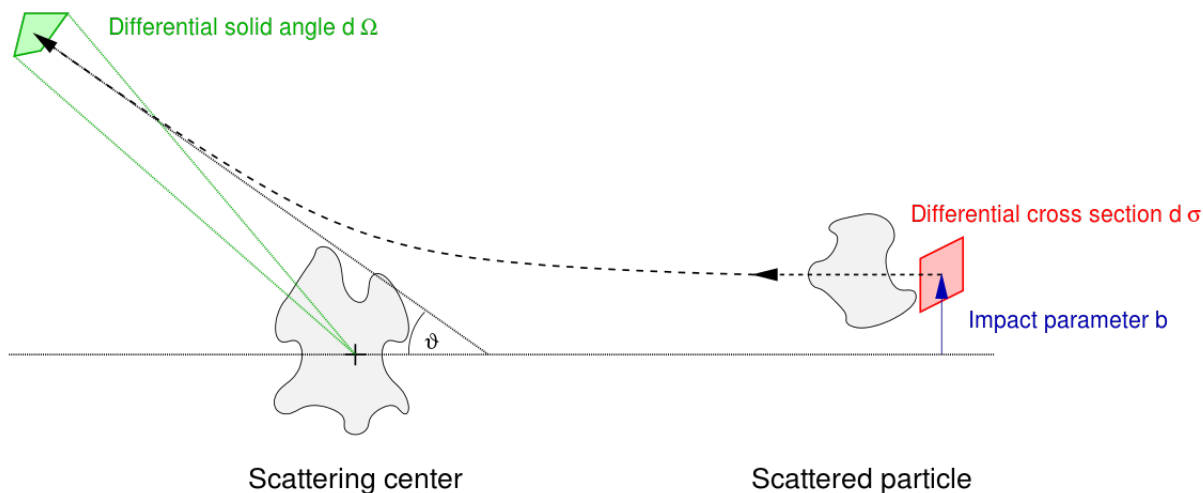


Figura 6 – Diagrama esquemático de um processo envolvendo espalhamento. O parâmetro de impacto, a seção de choque integral, o elemento de seção de choque diferencial e o ângulo de espalhamento são representados aqui por  $b$ ,  $\sigma$ ,  $d\Omega$ ,  $\theta$ , respectivamente. Figura retirada da Ref. [88]

A seção de choque diferencial, portanto, nos diz até que ponto os produtos de colisão estão espalhados para a frente ( $\theta < 90^\circ$ ), para trás ( $\theta > 90^\circ$ ) ou ortogonalmente ( $\theta = 90^\circ$ ) em relação aos átomos/moléculas colidentes.

Para selecionar o valor máximo do parâmetro de impacto ( $b_{max}$ ) seguimos o procedimento usual computando conjuntos de 100 trajetórias para valores fixos de energia translacional ( $E_{tr}$ ) e  $b$ . Escolheu-se um grande valor inicial de  $b$  que foi sendo reduzido até que pelo menos uma das trajetórias produzisse uma molécula de  $SO_2$  excitada vibracionalmente.

Em resumo, para resolver as equações de movimento necessita-se de três informações fundamentais: (i) definir o passo de integração de forma a manter a conservação de energia, (ii) dispor de uma SEP que descreva rezoavelmente bem o sistema em estudo e (iii) definir quais serão as condições iniciais de cada trajetória. Dentro desta perspectiva, na seção (3.1.3) foi discutido um pouco da superfície usada para a realização deste trabalho e na seção (4), serão mostradas as informações referentes aos itens (i) e (iii).

A função de excitação expressa a dependência da seção de choque com a energia translacional. Em termos gerais, comumente são observadas dois tipos diferentes de função de excitação dependendo se a reação possui ou não uma barreira de ativação. Em particular, LeRoy propõe três classes de funções que se ajustam de forma bem satisfatória

servindo assim como uma ferramenta a mais no estudo destes tipos de reação [89]. Seguem abaixo algumas informações a respeito destes modelos.

- Classe I

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} C(E - E_{tr})^n \exp^{-m(E - E_{tr})} & (E \geq E_{tr}) \\ 0 & (E < E_{tr}) \end{cases} \quad (3.30)$$

com  $m, n \geq 0$ . Essas funções aumentam de 0 a  $E = E_{tr}$ . O termo exponencial faz com que a função de excitação passe por um máximo conforme o aumento de energia e então decaia a uma velocidade determinada pelo parâmetro  $m$ . Tal dependência descreve adequadamente as funções de excitação para reações neutras. [89].

- Classe II

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} C \frac{(E - E_{tr})^n}{E} \exp^{-m(E - E_{tr})} & (E \geq E_{tr}) \\ 0 & (E < E_{tr}) \end{cases} \quad (3.31)$$

Essas equações são similares em forma às aquelas apresentadas anteriormente, entretanto, incluem a função de excitação para a colisão tipo esferas rígidas, que requer uma energia crítica  $E_{tr}$ , medida ao longo da linha que liga os centros [89].

- Classe III

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} CE^n & (E \geq E_0) \\ 0 & (E < E_0) \end{cases} \quad (3.32)$$

O melhor exemplo para esta função é a seção de choque de Langevin [90]. Esse tipo de função aplica-se a colisões entre íons de baixa energia e moléculas polarizáveis [89].

### 3.3 Colisões e Transferência de energia

Processos que envolvem colisões desempenham papel importante na Físico-Química e, portanto, se faz necessário bom entendimento destes. Estudos de colisões servem como uma ferramenta em abordagens como termalização de moléculas, geração de espécies excitadas vibracionalmente, processos de combustão dentre outros [91]. As colisões podem ser categorizadas em três tipos:

1. espalhamento elástico: caracterizado por colisões em que a energia cinética é conservada. Os colisores têm a mesma energia translacional total antes e após a colisão podendo haver troca de momento. Além do mais, nenhuma energia é transferida para graus internos de liberdade (rotação, vibração, etc.);
2. espalhamento inelástico: é aquele em que a energia cinética não é conservada e pode ser convertida em outras diferentes formas de energia. Translacional para rotacional, caracterizam processos de transferência de energia tipo T-R e as que envolvem transferência de energia translacional para vibracional são conhecidas como tipo T-V. As colisões reativas são um subconjunto de colisões inelásticas, mas o termo geralmente é usado para descrever colisões em que a energia cinética translacional é transformada em excitação interna de um ou ambos os colisores (ou vice-versa);
3. uma colisão reativa: é aquela que acarreta a uma reação química, isto é, uma colisão na qual as ligações químicas são formadas ou quebradas, de modo que as espécies que saem da região de colisão são quimicamente distintas das que entraram. A energia de colisão deve ser alta o suficiente para superar qualquer barreira de ativação associada à reação.

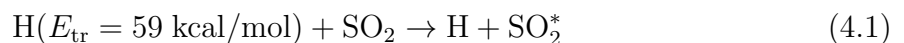
Dos tipos de colisões acima descritos será dado foco principal neste trabalho para aquelas que são inelásticas não-reativas, ou seja, aquelas que se destacam por caracterizar processos que envolvem transferência de energia translacional-vibracional. Neste tipo de colisão uma molécula pode se tornar ativada com uma grande quantidade de excitação interna com alta eficiência em uma colisão entre um átomo translacionalmente quente e uma molécula, através da formação de complexos químicos. Cabe salientar que trajetórias envolvendo processos não-reativos são aquelas nas quais, após a colisão, os reagentes são iguais aos produtos, i.e., não há troca de átomos mas pode haver troca de energia. Para uma colisão entre um átomo hipertérmico e uma molécula, se um complexo vive tempo suficiente durante uma colisão para permitir a redistribuição de energia, os graus de liberdade vibracionais da molécula, após a dissociação do complexo, podem conter uma grande quantidade de energia. Este mecanismo de colisão é geralmente aplicável a todos os casos de colisão átomo-molécula em que uma ligação química pode ser formada durante o encontro colisional.

## 4 Resultados

Como discutido na seção anterior, as trajetórias quase-clássicas foram obtidas usando o programa MERCURY [82]. Como condições iniciais do problema selecionou-se a energia translacional ( $E_{tr}$ ) de 59 kcal/mol para o átomo de H. Esse valor foi escolhido pois queríamos comparar nossos cálculos com os resultados experimentais reportados na Ref. [13]. Por sua vez, o dióxido de enxofre foi inicialmente configurado em seu estado vibracional fundamental, i.e.,  $SO_2$  ( $\mathbf{v} = 0$ ), onde  $\mathbf{v} = \{v_1, v_2, v_3\}$  denota o conjunto de números quânticos para os modos vibracionais da molécula triatômica e  $T_{rot} = 300$  K onde  $T_{rot}$  está associado à energia rotacional para cada eixo de inércia representado pela equação  $RT_{rot}/2$ . Com o objetivo de calcular a função de excitação T-V ET também calculamos trajetórias para  $E_{tr} = 30,31,35,40,45,50,55,60$  kcal/mol.

Na integração numérica utilizou-se um passo de  $2,5 \times 10^{-16}$  s visando garantir a conservação de energia total em menor que 1 parte em  $10^3$ . Inicialmente os átomos e as moléculas foram colocados a uma distância de 9 Å, sendo este um valor considerado suficientemente grande para que a energia de interação seja desprezível. Para selecionar o parâmetro de impacto máximo ( $b_{max}$ ) foi seguido o procedimento descrito previamente na seção (3.2). Para o presente propósito, obteve-se  $b_{max} = 2,6$  Å. Em seguida, 100.000 trajetórias foram calculadas para as condições iniciais usando o método de Monte Carlo conforme implementado no código MERCURY.

Existem predominantemente dois canais de saída para colisões H+ $SO_2$  a 59 kcal/mol de energia translacional. Um canal para trajetórias produzindo  $SO_2$  vibracionalmente excitado dado por <sup>1</sup>:



e o outro para as reativas:



Tal fato é mostrado na Figura 7(a), através das probabilidades obtidas após o cálculo das 100.000 trajetórias. Analisando a figura temos que aproximadamente 99% das trajetórias produzem  $SO_2$  vibracionalmente excitado e apenas 1% são do tipo reativas. Concluiu-se, então, que as trajetórias produzindo  $SO_2$  vibracionalmente excitado são predominantes nestas colisões. À vista disso, corroborando com informações anteriormente descritas, nos concentraremos apenas no canal (4.1). Por sua vez, foi exigido que a energia do  $SO_2$  excitado vibracionalmente fosse maior que sua energia de ponto zero ( $ZPE_{SO_2}$ ) mais  $1361 \text{ cm}^{-1}$  (ou seja,  $E_{vib}(SO_2) \geq ZPE_{SO_2} + 1361 \text{ cm}^{-1}$ ). Isto porque de acordo com

<sup>1</sup> A molécula de dióxido de enxofre excitada vibracionalmente é, aqui, representada por  $SO_2^*$

a Ref. [13], o valor  $1361\text{ cm}^{-1}$  corresponde a frequência tipo estiramento assimétrico (do inglês, *asymmetric stretch*) ( $\nu_3$ ) do  $\text{SO}_2$ , ver Fig. 8(a), obtido via TR-FTIR. Impondo esta condição restaram apenas cerca de 50% das 100.000 trajetórias iniciais. Este resultado justifica-se facilmente pois uma grande quantidade dessas trajetórias se concentra na região de baixas energias, como veremos no decorrer desta dissertação. A probabilidade de ocorrer processos T-V em função do parâmetro de impacto, conhecida por função opacidade, para este conjunto de trajetórias é mostrado na Figura 7(b).

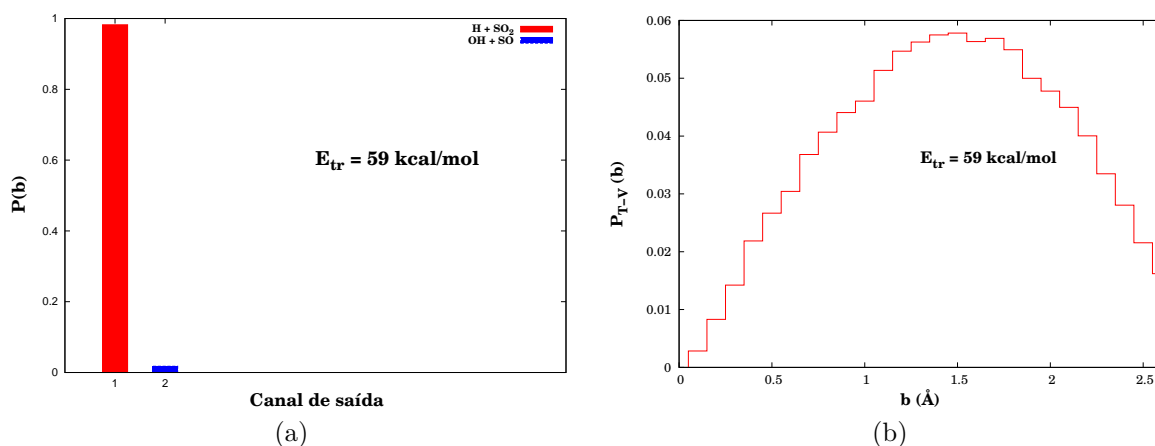


Figura 7 – (a) Gráfico de probabilidade da reação  $\text{H}+\text{SO}_2$  (b) Histograma da função opacidade para a molécula de  $\text{SO}_2$  vibracionalmente excitada. Variou-se o parâmetro de impacto de 0 a  $b_{max} = 2,6\text{ \AA}$ , em intervalos de  $0,1\text{ \AA}$ , dentro da restrição imposta na energia.

A Fig. 8(b), contém informação sobre a distribuição de energia para o  $\text{SO}_2$  excitado vibracionalmente obtida por Ma *et al.* A população de  $\text{SO}_2$  está mais concentrada em baixas energias e decai com o aumento da energia vibracional. Há um “excesso” aparente na região em torno de  $6.000\text{ cm}^{-1}$ , seguido de um gradual decaimento em energias maiores.

A distribuição final de energia vibracional obtida em nossos cálculos, considerando a restrição imposta na energia, é exibida na Fig. 9. Para obter as populações nesta figura, o número de trajetórias de cada caixa foi normalizado em relação ao número correspondente de trajetórias da primeira caixa. Cada caixa possui uma largura de  $900\text{ cm}^{-1}$ . Nesta figura, distinguiu-se também as trajetórias T-V formando complexos intermediários HOSO e  $\text{HSO}_2$ . Deve-se observar que todas as trajetórias envolvendo processos T-V são produzidas passando por qualquer uma dessas estruturas. Para as trajetórias que formaram ambos os complexos foi considerada aquela de maior tempo de vida, geralmente, o complexo HOSO. Neste ponto, também devemos lembrar que para definir uma formação de complexo, usou-se o mesmo critério geométrico anteriormente reportado em [79]. De acordo com tal critério um complexo é qualquer arranjo de quatro átomos, digamos  $\text{H-O}_a\text{-S-O}_b$ , tal que as distâncias HS e  $\text{SO}_a$  se reduzem a 1,3 vezes seus valores no mínimo global. Tal definição conduz a tempos de vida do complexo que concordam bem com aqueles obtidos a partir dos gráficos de distância  $\times$  tempo para trajetórias selecionadas anteriormente.

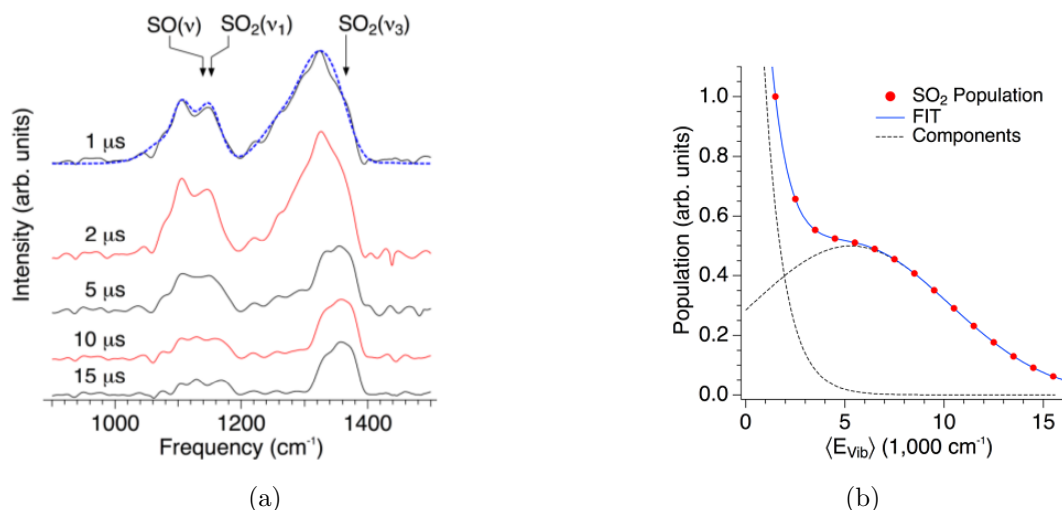


Figura 8 – (a) Espectro no intervalo de 1.000 a 1.500  $\text{cm}^{-1}$ , contendo emissões das moléculas SO<sub>2</sub> e SO ambas excitadas vibracionalmente, (b) Distribuição populacional de energia para a molécula de SO<sub>2</sub> vibracionalmente excitada. Figuras adaptadas da Ref. [13].

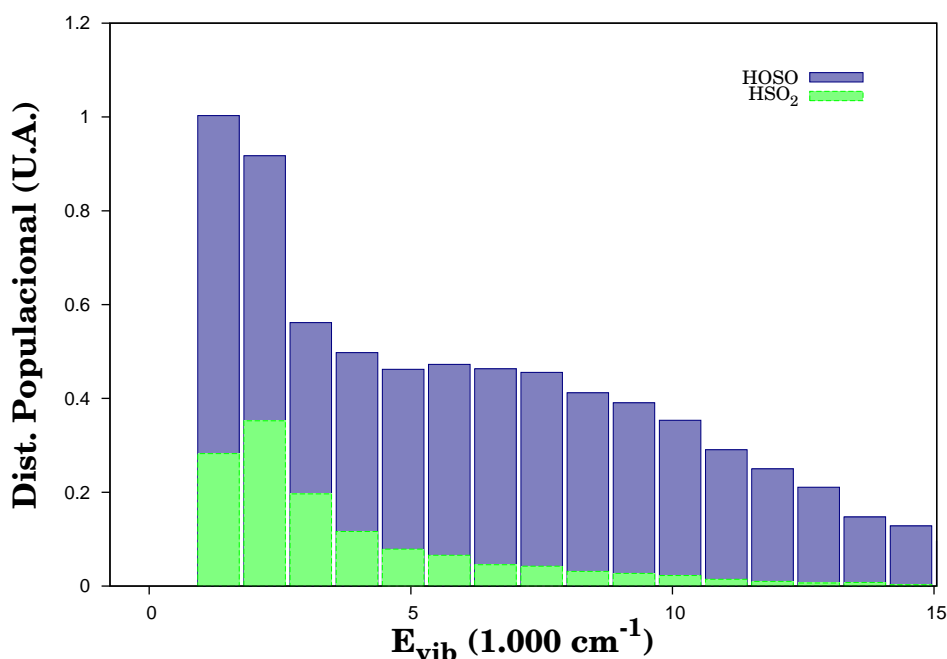


Figura 9 – Distribuição populacional de SO<sub>2</sub> excitado vibracionalmente resultante da colisão com hidrogênio hipertérmico via método QCT. As caixas escuras (em azul) contém trajetórias formando complexo HOSO enquanto as caixas mais claras (em verde) consideram aquelas trajetórias que formaram o intermediário HSO<sub>2</sub>

Analisando novamente esta Figura, observou-se que cerca de 84% das trajetórias de processos T-V formaram o intermediário HOSO enquanto 16% formaram HSO<sub>2</sub>. A excitação vibracional da molécula de dióxido de enxofre ocorre principalmente através da formação do complexo metaestável HOSO, ou seja, muitas trajetórias são capturadas pelo potencial associado a este complexo (ver Figura 10) e permanecem naquela região até que a trajetória tome o caminho para os produtos. Por outro lado, a minoria das colisões forma

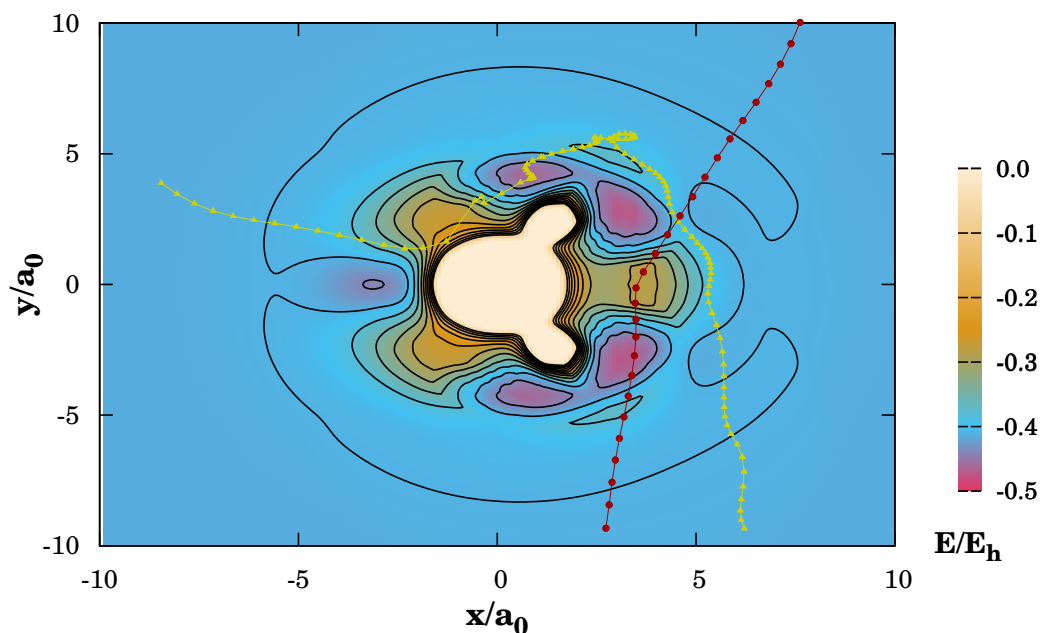


Figura 10 – Contornos da superfície de energia potencial DMBE  $\text{HSO}_2$  para um átomo de H movendo-se coplanarmente em torno de uma molécula  $\text{SO}_2$  parcialmente relaxada com o centro de massa fixado na origem. Os contornos começam em  $E_{min} = -0,4482 E_h$  e estão igualmente espaçados por  $\Delta E = 0,03 E_h$ . Dois tipos de trajetórias também estão representados, ver texto para mais informações

o intermediário  $\text{HSO}_2$ . No entanto, as trajetórias que formam um dos dois complexos contribuem para a maior e menor população de espécies vibracionalmente excitadas.

Verifica-se na Fig. 10 que a aproximação do átomo de H aos átomos de oxigênio no  $\text{SO}_2$  é caracterizada por uma interação repulsiva, enquanto uma região mais atrativa e estreita é observada em torno do átomo de enxofre.

Na Figura 11, nossa distribuição de energia vibracional calculada é comparada com a distribuição obtida experimentalmente por Ma *et al.* Verifica-se que ambos resultados, teórico e experimental, mostram uma distribuição de energia bimodal produzida pela colisão entre átomos de H hipertérmicos e moléculas de  $\text{SO}_2$ . Em geral, existe um bom acordo para todas as energias vibracionais entre resultados teóricos e experimentais com algumas discrepâncias na região em torno de  $5000 \text{ cm}^{-1}$ . Portanto, seguindo o trabalho realizado na Ref. [13] foi possível representar a distribuição de energia vibracional como uma soma de funções de Boltzmann e Gaussiana:

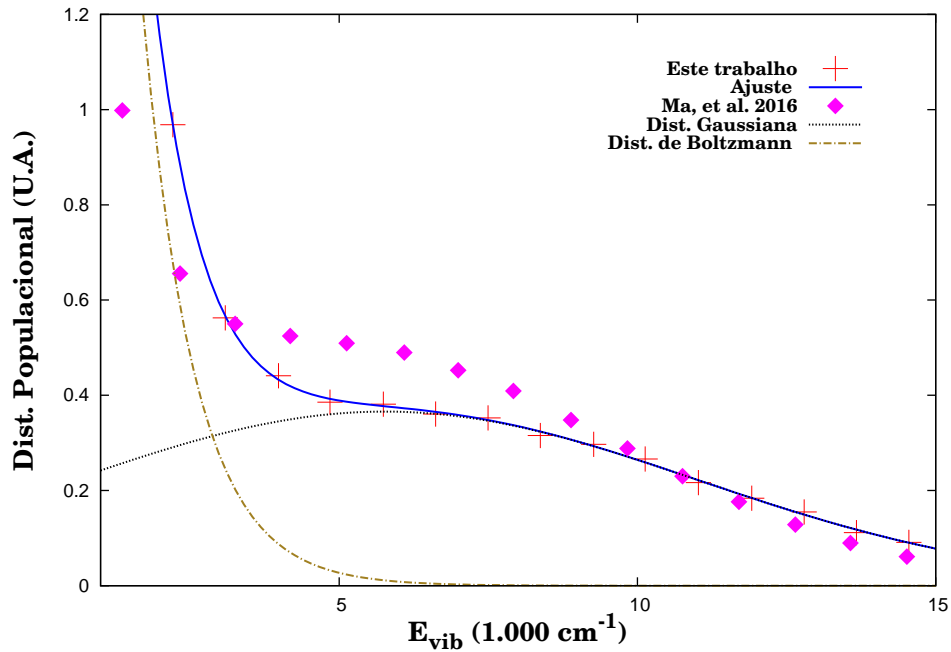


Figura 11 – Dados experimental [13] e teórico para a distribuição de energia vibracional da molécula de  $\text{SO}_2$ . As funções ajustadas também estão representadas

$$\begin{aligned}
 P(E_{vib}) = & \Phi_{low} \left( \frac{-E_{vib}}{k_B T_{vib}} \right) \left[ \sum_i \exp \left( \frac{-E_{vib}}{k_B T_{vib}} \right) \right]^{-1} \\
 & + \Phi_{high} \exp \left( - \left[ \frac{E_{vib} - E_0}{\sqrt{2}\sigma} \right]^2 \right) [\sqrt{2\pi}\sigma]^{-1}
 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Nesta equação,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T_{vib}$ ,  $\sigma$  e  $E_0$  são parâmetros de ajuste.  $T_{vib}$  pode ser entendido como uma temperatura vibracional resultante do  $\text{SO}_2$ , enquanto  $\sigma$  e  $E_0$  são a largura e a energia média da função Gaussiana. Os valores numéricos dos parâmetros ajustados são relatados na terceira coluna da Tabela 1. A segunda coluna incluiu os valores relatados na Ref. [13]. A comparação desses valores revelam diferenças menores que 5% para parâmetros correspondentes à função Gaussiana, enquanto que para o parâmetro  $T_{vib}$  da função Boltzmann é superior a 10%. A proporção  $\Phi_{low}:\Phi_{high}$  também é bastante semelhante em ambos os resultados. O valor numérico dessa relação é um forte indicador da existência de dois mecanismos diferentes responsáveis pela produção de  $\text{SO}_2$  excitado vibracionalmente.

No Apêndice A encontra-se um gráfico das distribuições de energia rovibracionais sem qualquer tipo de normalização, entretanto, obedecendo a restrição imposta na energia. Este por sua vez suporta a ideia apresentada que, em baixas energias vibracionais a parcela da Eq. (4.3) que mais contribui é aquela referente à distribuição de Boltzmann associada ao grande número de trajetórias, entretanto, contendo não somente energias vibracionais mais também rotacionais.



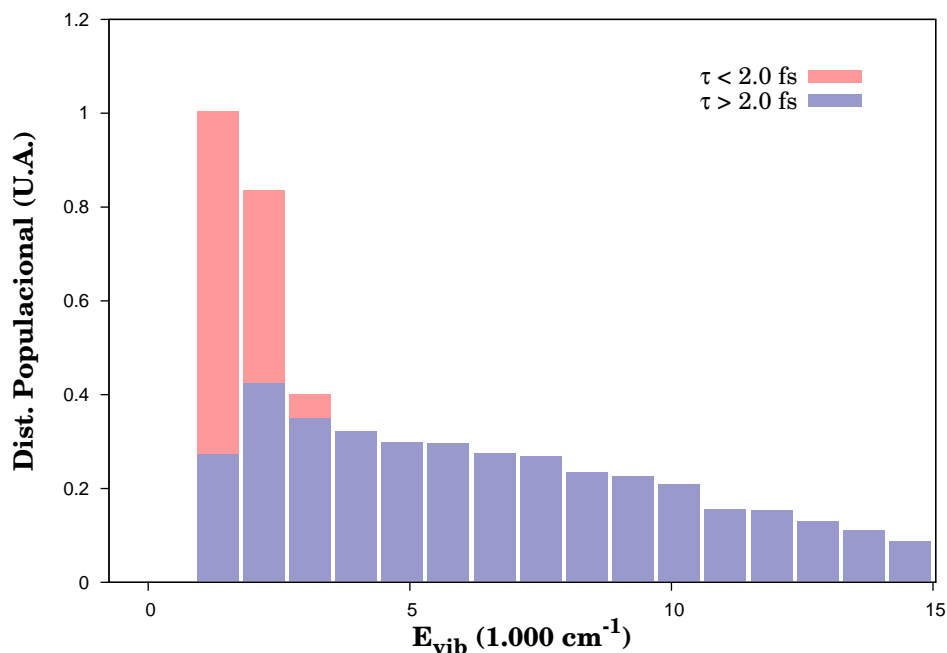
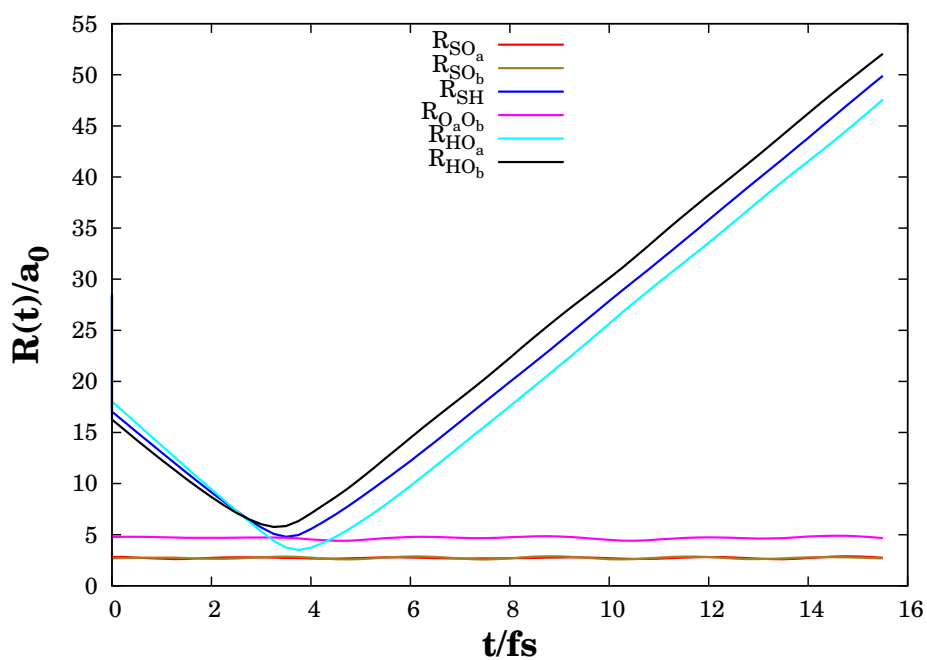


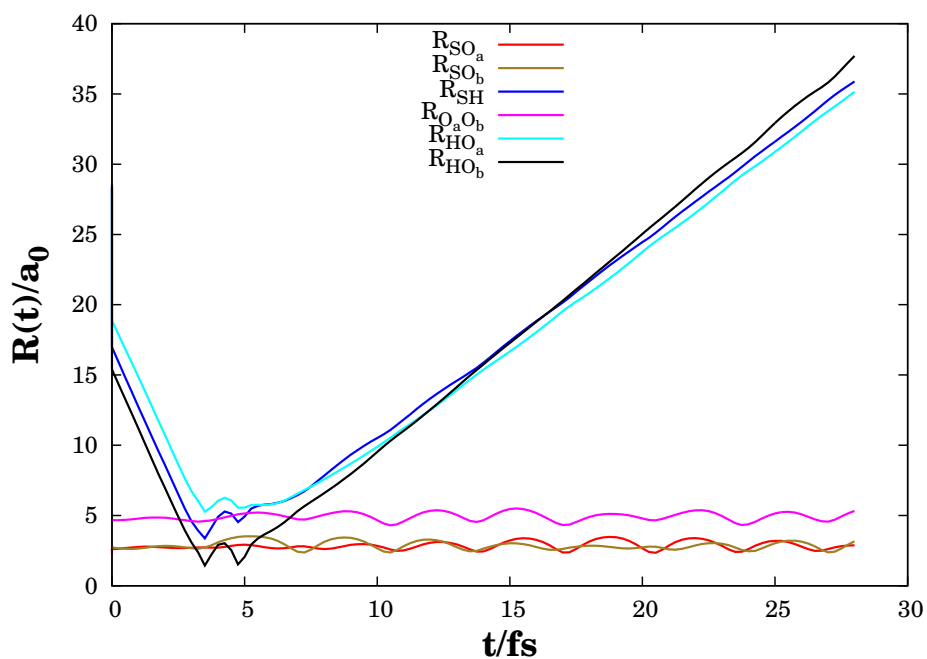
Figura 12 – Distribuição de energia para a molécula de SO<sub>2</sub> excitada vibracionalmente resultante da colisão com átomos de H quentes. Complexos com tempos de vida menores (vermelho) e maiores (azul) que 2 fs estão representados.

Sabe-se que as distribuições de Boltzmann são obtidas com colisões diretas (colisões com tempo de interação muito curto), enquanto a distribuição Gaussiana reflete populações produzidas por uma grande transferência de energia e espera-se que esse efeito exija tempos de interação mais longos. Para obter uma compreensão mais profunda dos mecanismos de colisão, realizou-se uma análise dos tempos de vida dos complexos intermediários ( $\tau$ ). Segundo Ballester, o mesmo critério geométrico e energético adotado para a formação de complexos também pode servir para computar os tempos de vida dos complexos, ver Ref.[92]. Os resultados correspondentes são mostrados na Fig. 12. Ao analisar esta figura, comprovou-se a existência de dois mecanismos diferentes que produzem excitação vibracional [93, 94]. O primeiro, relacionado a complexos com tempos de vida menores que 2 fs, é designado como mecanismo direto resultando em pequenas frações de transferências de energia (cerca de 55% das trajetórias, obedecendo a restrição imposta na energia). Observe que a Fig. 12 mostra a presença do mecanismo direto apenas para energias de excitação vibracionais abaixo de 5000 cm<sup>-1</sup>. Além disso, esse tipo de mecanismo é dominante em processos de excitação para níveis mais baixos de vibração.

O painel (a) na Figura 13 ilustra a evolução temporal das seis distâncias. Nesta figura, o átomo de hidrogênio quente passa ao lado da molécula de dióxido de enxofre transferindo assim uma pequena quantidade de sua energia translacional para o SO<sub>2</sub>. Observe que existe de fato um pequeno intervalo de tempo cumprindo o critério geométrico para formação de complexo. No entanto, durante este intervalo não se pode afirmar que



(a)



(b)

Figura 13 – Gráficos representativos dos diferentes mecanismos de reação, mostrando a evolução das distâncias como função do tempo apenas para trajetórias produzindo  $\text{SO}_2$  vibracionalmente excitado: (a) mecanismo direto (b) mecanismo indireto com formação de complexo em um curto tempo de vida

Tabela 1 – Valores numéricos dos parâmetros ajustados na Eq. (4.3). Os dados na coluna 2 foram retirados da Ref. [13].

	Ma <i>et al.</i>	Este trabalho
$T_{vib}$ (K)	$1439 \pm 215$	$1245 \pm 65$
$E_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$5500 \pm 500$	$5767 \pm 278$
$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$5000 \pm 500$	$5250 \pm 199$
$\Phi_{low}:\Phi_{high}$	1:4	1059:4800

se formou um complexo: este representa apenas o tempo de vôo próximo da configuração de mínimo. Isso também pode ser confirmado examinando a trajetória (em vermelho) na Fig. 10 e também no painel (a) da Fig. 13. Analisando estas figuras percebe-se que, de fato, não há acoplamento de movimentos do sistema de quatro átomos. Assim, não existe uma estrutura metaestável real formada quando a vida útil calculada do complexo é inferior a 2 fs. Na verdade, é necessário se destacar que esse valor é específico para a energia translacional ( $E_{tr} = 59$  kcal/mol) aqui considerada.

O segundo mecanismo, denominado indireto, é definido para trajetórias onde os complexos têm duração superior a 2 fs (aproximadamente 45% das trajetórias). Consequentemente, existe verdadeiramente uma formação de complexo. Como pode ser visto no painel (b) da Fig. 13 e também na Fig. 10, agora há movimento acoplado dos quatro corpos envolvidos na colisão formando um intermediário HOSO com tempo de vida  $\tau \sim 2,4$  fs. No Apêndice B podem ser encontrados, gráficos complementares de distância em função do tempo envolvendo os mecanismos direto (a) e indireto (b), além de seus respectivos contornos equipotenciais, (c) e (d). Destaca-se que, agora, o complexo formado é o  $\text{HSO}_2$  com  $\tau \sim 7,3$  fs.

Deve-se mencionar que complexos associados a tempos de vida maiores que 10 fs, quase não haverá trajetórias envolvendo processos T-V observadas, ver Figura 14. Nesse regime, trajetórias reativas são dominantes. Além disso, claramente há duas distribuições que se destacam na Fig. 14 em um intervalo compreendido entre 0 a 3 fs. Portanto, ajustaram-se esses valores de tempo utilizando outra distribuição bimodal, porém, desta vez consistindo de duas distribuições Gaussianas, ver a Eq. 4.4.

$$P(t) = A \exp\left(-\left[\frac{\tau - \tau_{dir}}{\sqrt{2}\sigma_1}\right]^2\right) [\sqrt{2\pi}\sigma_1]^{-1} + B \exp\left(-\left[\frac{\tau - \tau_{indir}}{\sqrt{2}\sigma_2}\right]^2\right) [\sqrt{2\pi}\sigma_2]^{-1} \quad (4.4)$$

A escolha de Gaussianas para o ajuste deve-se a forma de como a distribuição se apresentou no intervalo de tempo considerado. Na Fig. 15, a primeira Gaussiana representa tempos relativos aos processos diretos com tempo médio calculado de  $\tau_{dir} =$

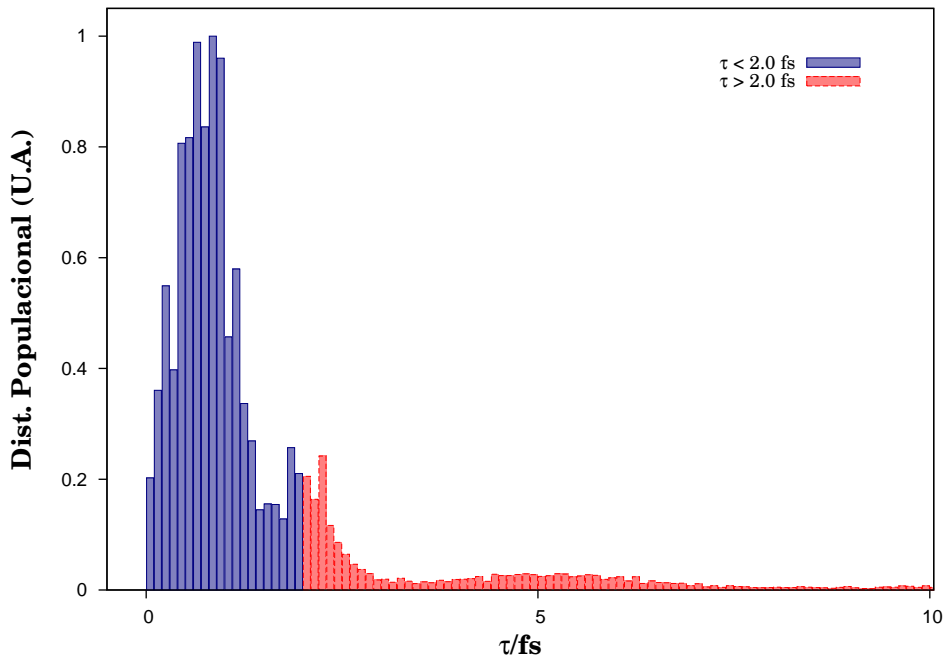


Figura 14 – Distribuição populacional resultante da colisão entre  $\text{SO}_2$  com átomos de H quentes em função dos tempos de vida dos complexos. Tempos menores que 2.0 fs são representados pela caixa azul e aqueles maiores que 2.0 fs estão em vermelho

0,71 fs e a segunda distribuição Gaussiana contém processo indireto com tempo médio  $\tau_{indir} = 2,03$  fs. Os valores dos parâmetros para esta equação encontram-se na Tabela 2. Para um complexo de longa duração (acima de  $\sim 10$  fs), o canal reativo que produz  $\text{OH} + \text{SO}$  domina. Este fato é ilustrado na Figura 16. Esta discussão é consistente com os valores de vida média previamente relatadas para o canal reativo encontradas na Ref. [79]. É preciso destacar que mesmo o complexo HOSO sendo aquele que possui maior contribuição na distribuição de energia vibracional do  $\text{SO}_2$ , os resultados obtidos mostram que, em geral, o intermediário  $\text{HSO}_2$  possui maior tempo de vida (ver Apêndice C).

Tabela 2 – Valores numéricos dos parâmetros da distribuição bimodal referente ao tempo de vida dos complexos

Parâmetro	valores
$A$	$0.90 \pm 0.04$
$\tau_{dir}$ (fs)	$0.71 \pm 0.01$
$\sigma_1$ (fs)	$0.37 \pm 0.02$
$B$	$0.17 \pm 0.04$
$\tau_{indir}$ (fs)	$2.03 \pm 0.08$
$\sigma_2$ (fs)	$0.32 \pm 0.09$

A seção de choque T-V ET ( $\sigma_{T-V}$ ) calculada para a formação de  $\text{SO}_2$  excitado vibracionalmente ( $E_{vib}(\text{SO}_2) \geq \text{ZPE}_{\text{SO}_2} + 1361 \text{ cm}^{-1}$ ) a  $E_{tr} = 59 \text{ kcal/mol}$  e  $b_{max} = 2,6$

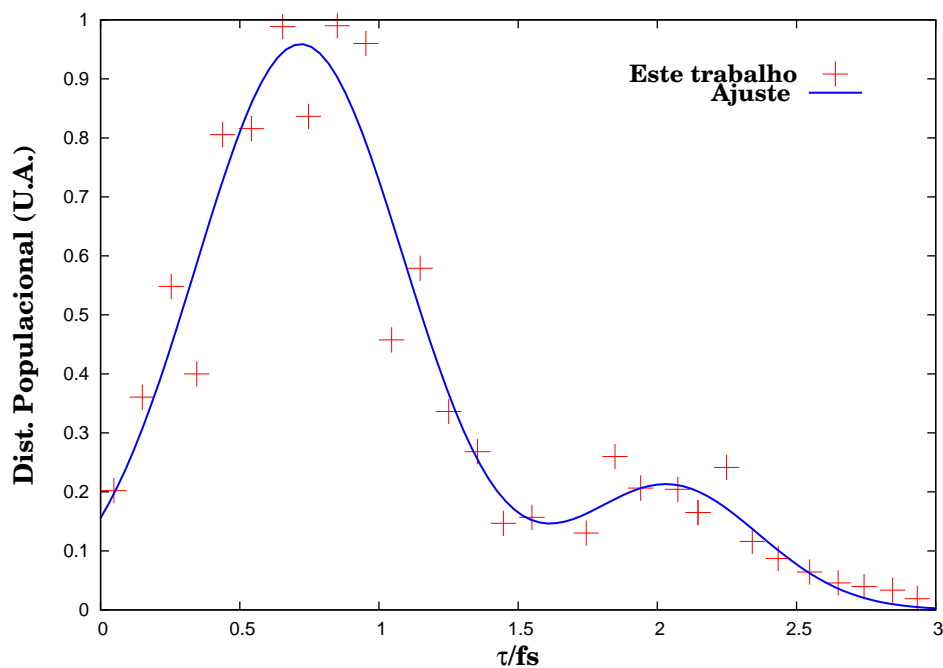


Figura 15 – Ajuste para tempos de vida dos complexos realizado em um intervalo de 0 a 3 fs. A distribuição é caracterizada pela contribuição de 2 funções Gaussianas

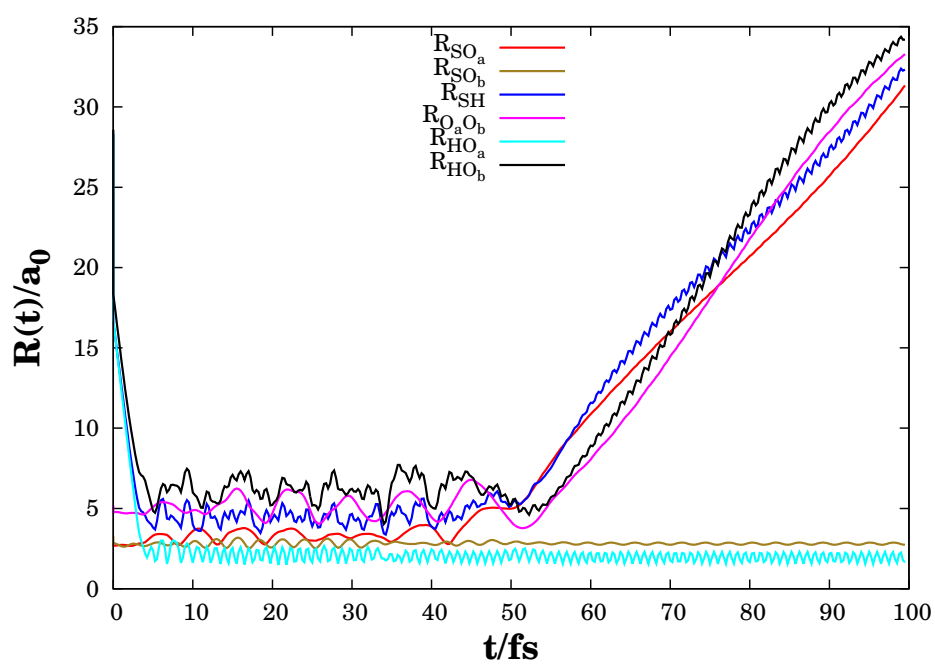


Figura 16 – Gráfico de distância *vs.* tempo para uma típica trajetória reativa produzindo OH+SO.

Tabela 3 – Resumo do cálculo de trajetórias para a reação  $\text{H}+\text{SO}_2(\mathbf{v} = 0, T_{\text{rot}} = 300 \text{ K})$ 

$E_{\text{tr}}$ (kcal/mol)	$b_{\text{max}}$ (Å)	$\sigma_{T-V}$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta\sigma_{T-V}$ (Å <sup>2</sup> )
30	2.0	3.61	0.03
31	1.9	3.32	0.03
35	2.3	4.32	0.03
40	2.3	4.66	0.03
45	2.3	5.24	0.03
55	2.4	5.99	0.03
59	2.6	6.63	0.03
60	2.1	5.78	0.02
65	2.3	6.61	0.02

foi  $\sigma_{T-V} = 6,63 \pm 0,03 \text{ Å}^2$ . Por sua vez, a seção de choque obtida para a produção de  $\text{SO}_2$  altamente excitado com energia interna  $> 14.000 \text{ cm}^{-1}$  é  $1,11 \pm 0,01 \text{ Å}^2$ . este resultado se compara bem com aquele previsto por Ma *et al.*, em seus estudos experimentais de  $\sigma_{Exp} = 0,53 \pm 0,05 \text{ Å}^2$  [13]. Para uma análise mais completa, calculou-se também a seção de choque T-V ET para alguns outros valores de energia de translacional (ver Figura 17). Estes valores são mostrados na Tabela 3 e suas respectivas probabilidades estão representadas graficamente no Apêndice D. Para tal, repetimos todo o procedimento apresentado na Seção 3.2, entretanto, para cada energia foram calculads apenas  $N_T = 2.000$  trajetórias. Observa-se na coluna 2 da Tabela 3 que os valores de  $b_{\text{max}}$  aumentam ligeiramente com a energia de colisão como seria de esperar para uma reação de tipo barreira, em especial, o mesmo comportamento foi relatado anteriormente na Ref. [79]. A função de excitação foi ajustada através da segunda classe de funções (ver Eq. (3.31)) apresentada na Seção 3.2. Os parâmetros  $C$ ,  $m$  e  $n$  foram ajustados utilizando o método dos mínimos quadrados e  $E_{\text{tr}}$  é a energia translacional limite.

É interessante ilustrar esses mecanismos em mais detalhes. A Figura 18 representa, em forma de *snapshots*, os dois mecanismos diferentes considerados em nosso estudo. O painel superior da Fig. 18, mostra o mecanismo direto onde o átomo de H se move em direção à molécula de  $\text{SO}_2$ , colide com ela, mas não chega a se formar um complexo. É razoável pensar que isso acontece porque o átomo de H passa junto à região repulsiva da superfície de energia potencial. Este fato é perceptível de maneira bem clara ao analisar as regiões atrativas e repulsivas na Figura 10. No entanto, no painel inferior, temos o átomo de H atacando a molécula de dióxido de enxofre. Isto conduz a formação do intermediário metaestável HOSO em um intervalo muito curto. Aqui, a parte atrativa da superfície é diretamente responsável pela formação do complexo. Em relação à influência do parâmetro de impacto nestes processos, também é razoável pensar que menores valores de  $b$  são

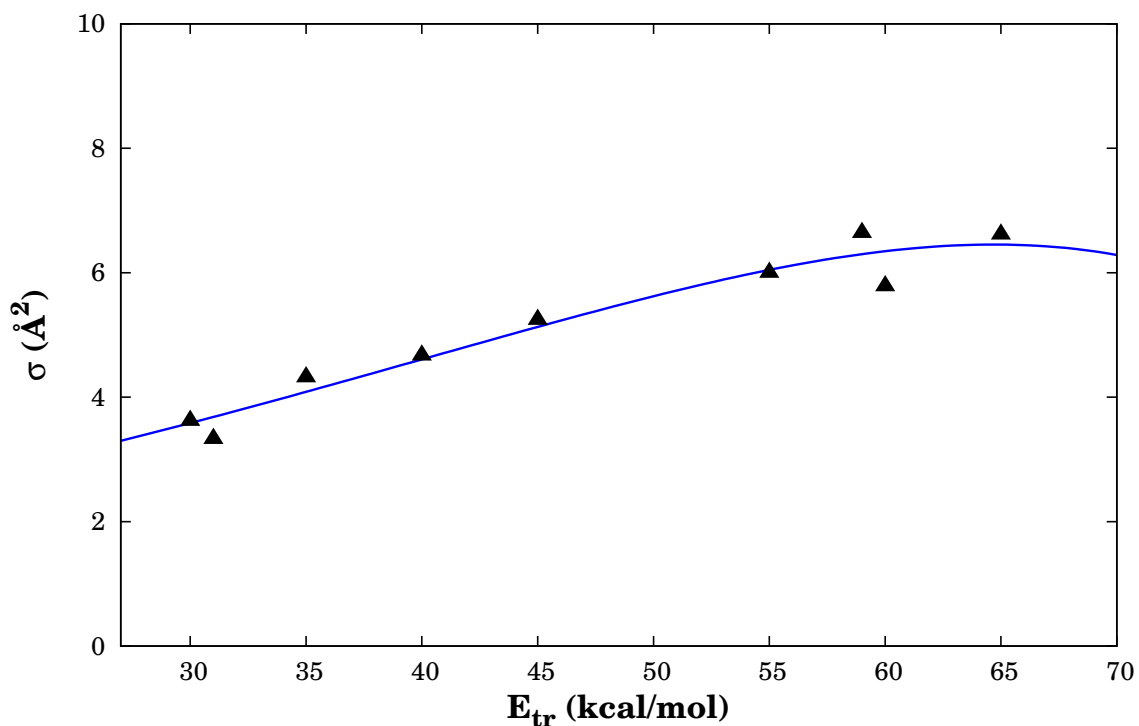


Figura 17 – Seção de choque como função da energia translacional para a reação  $\text{H}+\text{SO}_2$

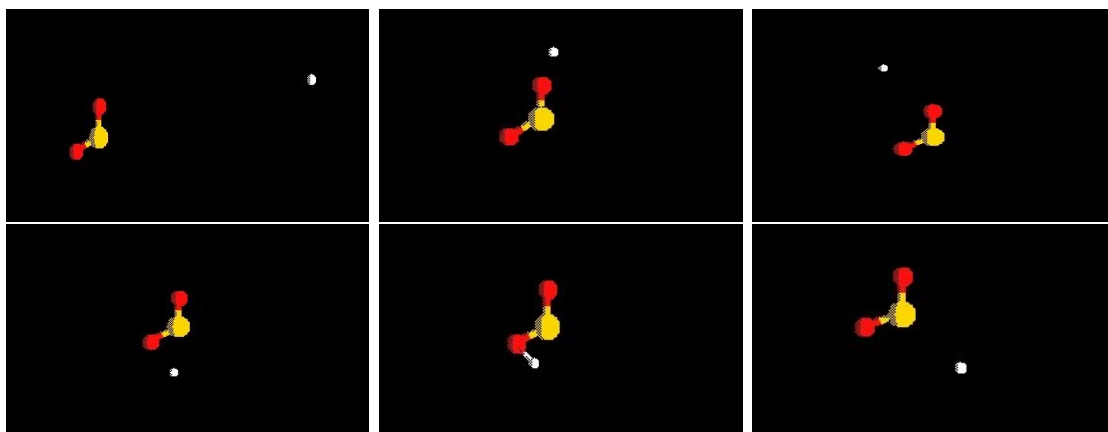


Figura 18 – *Snapshots* ilustrando dois diferentes mecanismos a energia colisional de 59 kcal/mol. (Acima) Mostra o mecanismo dito direto sem formação de complexo. (Abaixo) Mecanismo indireto com formação do intermediário HOSO.

responsáveis pelo espalhamento para trás (*backward scattering*), isto é, um ataque quase “colinear” sobre a molécula de  $\text{SO}_2$  que conduz a um recuo. As colisões em que o átomo de H se aproxima com um parâmetro de impacto próximo a  $b_{max}$  da molécula de  $\text{SO}_2$  levam a um espalhamento para frente (*forward scattering*), sendo este tipo de processo dominante (ver Figura 7(b)).

Neste trabalho foi possível também investigar como seria o comportamento do ângulo de espalhamento ( $\theta$ ), após o encontro entre átomos de hidrogênio e moléculas de

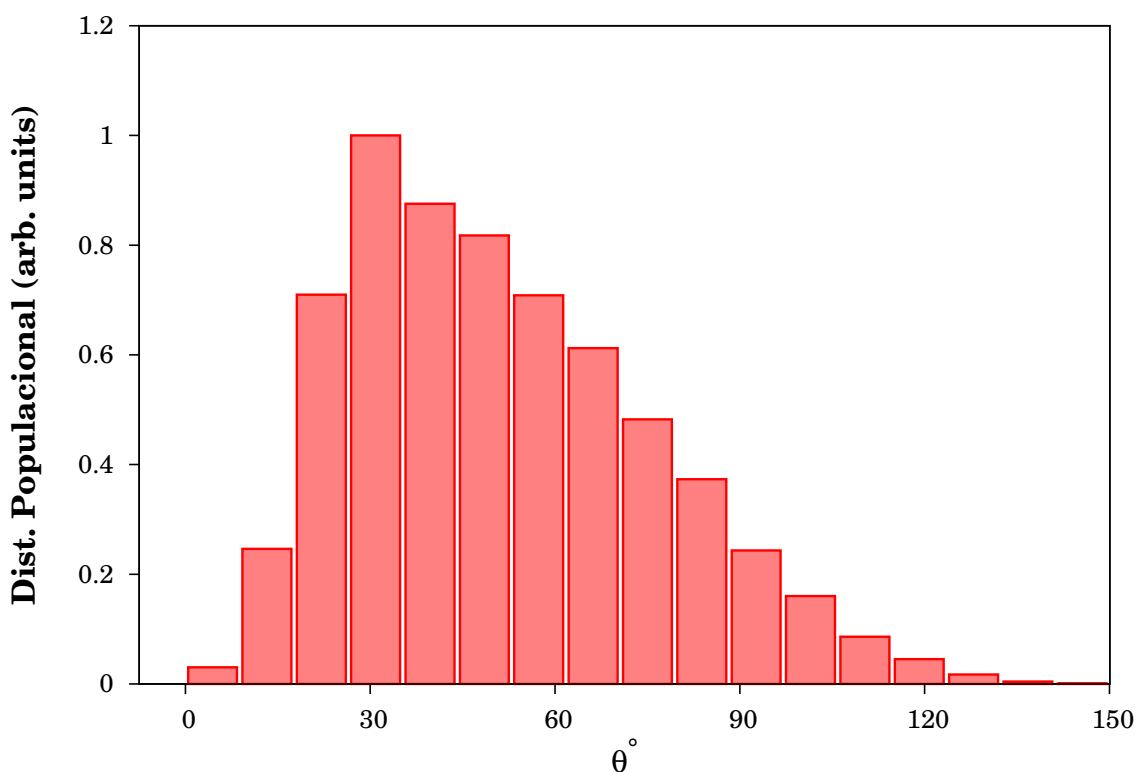


Figura 19 – Ângulo de espalhamento para colisões entre  $H(E_{tr} = 59 \text{ kcal/mol})$  e  $SO_2$

$SO_2$ , dentro da restrição imposta na energia. Os resultados mostram que átomos de H são defletidos preferencialmente com  $\theta = 30^\circ$  (ver Figura 19). Este resultado independe do referencial (laboratório ou centro de massa) usado no cálculo pois a massa, em unidades atômicas, da molécula de  $SO_2$  é cerca de 64 vezes maior que a do hidrogênio. Além do mais, uma grande quantidade populacional de  $SO_2$  excitado vibracionalmente se concentra a energias menores que  $5.000 \text{ cm}^{-1}$  caracterizando processos diretos. Por sua vez, nossos resultados mostram que o mecanismo direto é predominante no espalhamento para frente. Nesta figura, cada caixa possui uma largura de  $9^\circ$  e um pico predominante em  $\theta = 30^\circ$ . Cabe ressaltar que a figura está normalizada em relação a quarta caixa.

A seção choque diferencial para processos T-V, diretos e indiretos, é mostrada na Figura 20 em conjunto com a seção de choque diferencial total para processos de transferência de energia T-V. Como pode ser visto, a DCS mostra uma distribuição com um pico em cerca de  $30^\circ$  e uma pequena porção de espalhamento para trás acima de  $90^\circ$ . Este é um comportamento típico de colisões envolvendo altas energias translacionais [95, 96].

Há também duas características notáveis nesta figura. O primeiro é que o espalhamento para frente (para o qual o ângulo de espalhamento é inferior a  $40^\circ$ ) é dominado por processos diretos. O segundo é que a seção de choque diferencial para colisões indiretas muda suavemente com o ângulo de espalhamento (dentro de um intervalo  $0,025 <$



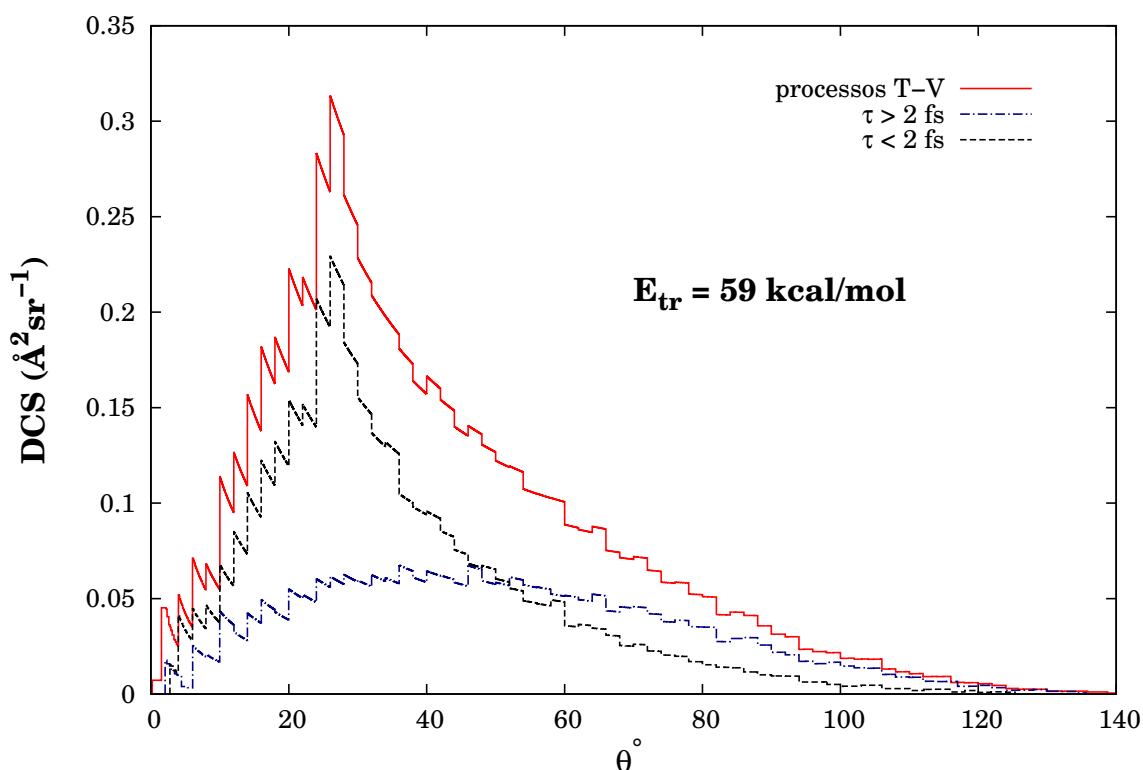


Figura 20 – Seção de choque diferencial como função do ângulo de espalhamento  $\theta$  calculado para a reação  $\text{H}+\text{SO}_2$  a energia colisional de 59 kcal/mol. Contribuições dos processos diretos e indiretos são também representadas

$\text{DCS}/\text{\AA}^2\text{sr}^{-1} < 0,125$  quando os ângulos de espalhamento tomam valores na faixa de  $10 < \theta/^\circ < 100$ ) com uma distribuição relativa simétrica em torno do ângulo de espalhamento  $\theta = 50^\circ$ .

As colisões diretas são caracterizadas por pequenas transferências de energia e curtos tempos de interação. Esses fatos justificam a pequena mudança na direção dos átomos de hidrogênio que chegam à região de colisão e depois são espalhados. Por sua vez, as colisões indiretas têm tempos de interação maiores permitindo uma permanência mais longa do átomo de hidrogênio sob a influência da molécula de  $\text{SO}_2$ , de tal forma que o átomo se "esquece" das condições iniciais de seu movimento e torna o espalhamento mais isotrópico. Claro, para complexos com tempos de vida maiores ( $\tau > 10$  fs), espera-se uma DCS mais isotrópica, como já foi discutido em tal regime predominar o canal reativo e não processos T-V ET.

## 5 Conclusão

Apresentou-se um estudo investigativo sobre processos envolvendo transferência de energia do tipo T-V em colisões entre átomos de hidrogênio hipertérmicos e moléculas de SO<sub>2</sub> em seu estado vibracional fundamental. Para tal, utilizou-se o método das trajetórias quase-clássicas e a superfície de energia potencial DMBE HSO<sub>2</sub> em seu estado eletrônico fundamental. A análise das trajetórias produzindo SO<sub>2</sub> vibracionalmente excitado levou à conclusão de que existe a formação de complexos metaestáveis na reação H+SO<sub>2</sub>. Entretanto, a eficácia dos processos T-V depende de como é efetuada a colisão. Se o encontro átomo-molécula é feito via mecanismo direto pouca energia de excitação vibracional é encontrada no dióxido de enxofre. Caso aconteça via mecanismo indireto, ocorre a formação de complexos com tempos de vida maiores que 2 fs produzindo então uma maior transferência de energia vibracional.

Observou-se através de estudos teóricos uma distribuição de energia bimodal composta pela soma de uma função Gaussiana e outra Boltzmaniana na população de dióxido de enxofre excitado vibracionalmente após colisões entre átomos de H hipertérmicos e moléculas de SO<sub>2</sub>.

O átomo de H hipertérmico, dentro dos critérios discutidos, transfere energia compreendida na faixa entre 6 e 70% de sua energia translacional. Por sua vez, processos T-V realizados através do complexo HSO<sub>2</sub> se mostraram menos eficientes perante a formação do intermediário HOSO. Isso é justificado pois, na reação em estudo, houve uma maior população de complexos HOSO formados. Estes mostraram ter tempos de vida menores que o metaestável HSO<sub>2</sub>.

O ângulo de espalhamento de 30° mostrou-se ser privilegiado e este fato é mostrado na Fig.19. No ajuste feito na Fig.11, um grande número de espécies vibracionalmente excitadas são encontradas com energias menores que 5.000 cm<sup>-1</sup>. O que nos levou a concluir que colisões diretas predominam em processos de espalhamento para frente enquanto o mecanismo indireto é responsável pela excitação vibracional de moléculas de SO<sub>2</sub> com energias acima de 5.000 cm<sup>-1</sup>.

Encontrou-se a seção de choque para processos T-V em colisões entre átomos quentes de H e moléculas de SO<sub>2</sub> a energia translacional de 59 kcal/mol e parâmetro de impacto máximo de 2,6 Å o valor de:

$$\sigma_{T-V} = \mathbf{6,63 \pm 0,03 \text{ \AA}^2}$$

Outras energias translacionais e seus respectivos parâmetro de impacto e seção de choque estão também relatados no texto. Lá, os valores dos máximos parâmetros aumentam gradativamente com a energia de colisão como seria de esperar para uma reação

tipo barreira.

Átomos translacionalmente quentes são comumente produzidos em ambientes de combustão, atmosféricos e de interesse Astrofísico. É razoável supor que este mecanismo de transferência de energia possa alterar quimicamente os sistemas que, ali, estão envolvidos. Por conseguinte, justificando a importância do quão importante é compreender tal mecanismo.

De maneira geral demonstrou-se como as partes atrativas e repulsivas da SEP podem afetar este tipo de colisão. Por sua vez, cabe ressaltar que este é o primeiro estudo teórico reportado resultante da transferência de energia em processos do tipo T-V para a reação  $H+SO_2$ .

## 6 Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras foi proposto reajustar o termo de quatro corpos  $V_{EHF}^{(4)}$  na superfície de energia potencial DMBE HSO<sub>2</sub> de Ballester e Varandas utilizando conjuntos de pontos localmente produzidos pelo prof. Juan D. Garrido e seus colaboradores na região de baixas energias. Para tal, cálculos *ab initio* em nível de CCSD(T) (*Coupled-Cluster Singles Doubles and Triples Correction*) e base aug-cc-pV(T+d)Z foram necessários. Devido ao alto nível de dificuldade neste tipo de ajuste foi necessário uma familiarização ajustando apenas o mínimo local HSO<sub>2</sub>. Segue abaixo, alguns resultados já encontrados. Aqui referimo-nos a SEP-I como sendo a superfície de energia potencial DMBE HSO<sub>2</sub> e SEP-II a superfície com o termo de quatro corpos já reajustado ao nível de cálculo mencionado.

Tabela 4 – Propriedades geométrica e energética para o mínimo HSO<sub>2</sub>.

Ref.	R1/a <sub>0</sub>	R2/a <sub>0</sub>	R3/a <sub>0</sub>	α/deg	β/deg	γ/deg	E/E <sub>h</sub>
PES-I	2,716	2,716	2,857	115,1	112,7	131,1	-0,4482
PES-II	2,741	2,741	2,686	119,1	109,0	126,0	-0,4448

Uma síntese das informações referentes as frequências e alguns valores encontrados na literatura estão presentes na Tabela 5 abaixo. Destacamos que nossos valores de frequência quando comparados, por exemplo, com os valores da Ref. [65] estão em bom acordo com diferenças menores que 10%, exceto a frequência  $\nu_4$ . Entretanto, quando comparados com os valores referentes a PES-I essa diferença é maior, em particular destacamos a diferença das frequências  $\nu_1$  e  $\nu_6$ .

Tabela 5 – Frequências (cm<sup>-1</sup>) para o mínimo HSO<sub>2</sub> na região de baixa energia.

ref	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
Ref. [65]	457.9	815.3	992.4	1084.6	1307.8	2354.4
PES-I	379	667	1011	1103.7	1315.7	1380
PES-II	499.9	801.8	1132.5	1297.3	1395.5	2216.51

Um novo gráfico de contorno onde o átomo de H se move em torno da molécula de SO<sub>2</sub> foi feito de forma que a região em torno do mínimo local HSO<sub>2</sub> tornou-se levemente mais atrativa. Isso também é justificado pelo aumento significativo na área com energia inferior ao limite H+SO<sub>2</sub> na região do HSO<sub>2</sub>, ver figura abaixo.

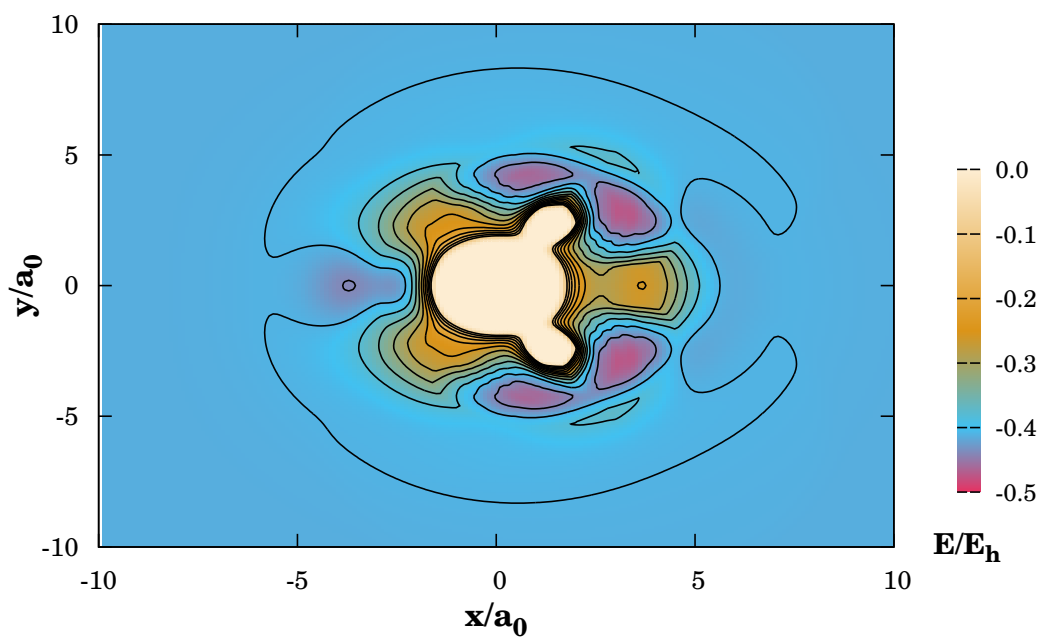
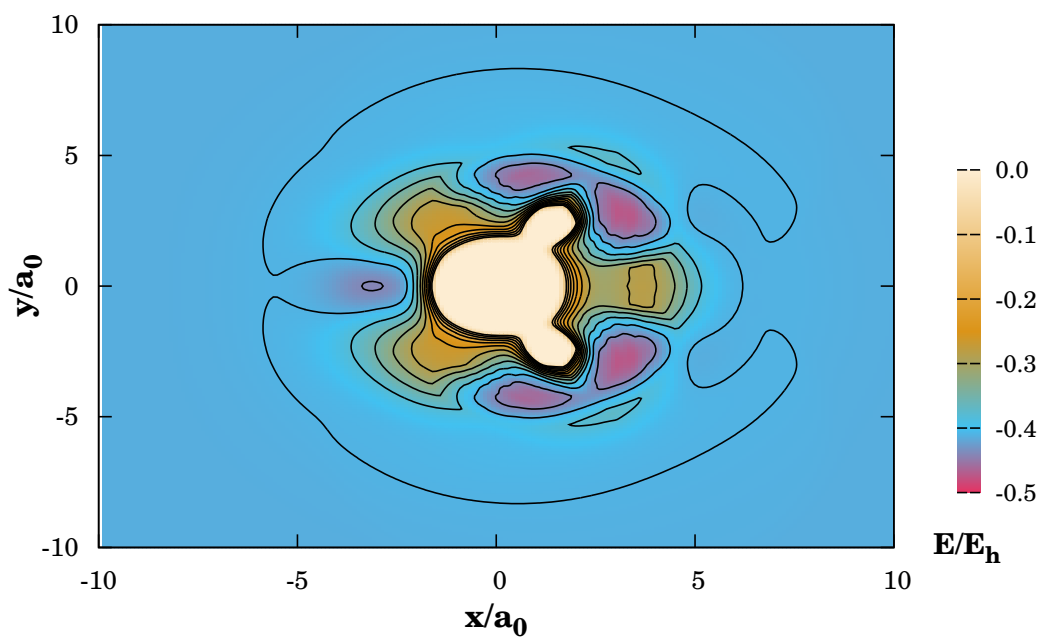


Figura 21 – Contorno de um átomo H se movendo coplanarmente ao redor de um  $\text{SO}_2$  parcialmente relaxado: (a) PES-I, (b) PES-II

Outra vertente que pretendemos explorar é a relaxação vibracional. Esta por sua vez, consiste em um processo no qual a distribuição populacional da molécula em estados quânticos de alta energia, causada por uma perturbação externa, retorna para um estado de vibração de energia menor. Zhang [97] e Han [98] em seus trabalhos experimentais, utilizando a técnica *kinetic quantum beat spectroscopic*, reportaram a seção de choque para este processo de  $75 \text{ \AA}^2$  para moléculas de  $\text{SO}_2$  com  $44.877,52 \text{ cm}^{-1}$  acima da energia de ZPE. Nosso desafio, em primeiro lugar, será calcular um conjunto de números quânticos vibracionais  $\mathbf{v}$  com os quais se consiga chegar a esta energia ou mais próximo possível dele, de maneira que estes possam ser remanejados para as nossas condições iniciais no programa MERCURY. Visando encontrar e testar esses valores de energia os métodos de Menou e Leforestier [99] (para os números quânticos) e a expansão de Dunham deverão ser analisados. Familiarização em redes neurais na produção de superfícies de energia potencial seria outra proposta não menos importante.

## REFERÊNCIAS

- [1] RUSSELL, C. T.; KIVELSON, M. G. Detection of SO in Io's exosphere. *Science*, v. 287, n. 5460, p. 1998-1999, 2000.
- [2] GEISLER, P. E. Volcanic activity on Io during the Galileo era. *Annual review of earth and planetary sciences*, v. 31, n. 1, p. 175-211, 2003.
- [3] MOSES, J. I.; ZOLOTOV, M. Y.; FEGLEY, B. Photochemistry of a volcanically driven atmosphere on Io: Sulfur and oxygen species from a Pele-type eruption. *Icarus*, v. 156, n. 1, p. 76-106, 2002.
- [4] BARKER, E. S. Detection of SO<sub>2</sub> in the UV spectrum of Venus. *Geophysical Research Letters*, v. 6, n. 2, p. 117-120, 1979.
- [5] BELYAEV, D. *et al.* First observations of SO<sub>2</sub> above Venus' clouds by means of Solar Occultation in the Infrared. *Journal of Geophysical Research: Planets*, v. 113, n. E5, 2008.
- [6] VANDAELE, A. C. *et al.* Sulfur Dioxide in the Venus Atmosphere: I. Vertical distribution and variability. *Icarus*, 2017.
- [7] ESPOSITO, L. W.; WINICK, J. R.; STEWART, A. Ian. Sulfur dioxide in the Venus atmosphere: Distribution and implications. *Geophysical Research Letters*, v. 6, n. 7, p. 601-604, 1979.
- [8] MILLS, F. P.; ALLEN, M. A review of selected issues concerning the chemistry in Venus' middle atmosphere. *Planetary and Space Science*, v. 55, n. 12, p. 1729-1740, 2007.
- [9] BULLOCK, M. A.; GRINSPOON, D. H. The recent evolution of climate on Venus. *Icarus*, v. 150, n. 1, p. 19-37, 2001.
- [10] AKIMOTO, H.; NARITA, H. Distribution of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1x1 resolution. *Atmospheric Environment*, v. 28, n. 2, p. 213-225, 1994.
- [11] STREETS, D. G. *et al.* An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 108, n. D21, 2003.
- [12] OHARA, T. A. H. K. *et al.* An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980–2020. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 7, n. 16, p. 4419-4444, 2007.
- [13] MA, J. *et al.* Large cross section for super energy transfer from hyperthermal atoms to ambient molecules. *Physical Review A*, v. 93, n. 4, p. 040702, 2016.
- [14] MILLER, W. *Dynamics of molecular collisions*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [15] SMITH, J. M. *et al.* Chemical activation through super energy transfer collisions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 5, p. 1682-1685, 2014.

- [16] LIU, J. *et al.* The effects of collision energy, vibrational mode, and vibrational angular momentum on energy transfer and dissociation in  $\text{NO}_2^+$ -rare gas collisions: An experimental and trajectory study. *The Journal of chemical physics*, v. 125, n. 13, p. 133115, 2006.
- [17] THOMPSON, D. L. Effect of vibration on rotational energy transfer. A quasiclassical trajectory study of  $\text{He} + \text{H}_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 75, n. 4, p. 1829-1834, 1981.
- [18] VARANDAS, A. J. C.; WANG, W. On the  $\text{O}_2(v') + \text{O}_2(v')$  atmospheric reaction: a quasiclassical trajectory study. *Chemical physics*, v. 215, n. 2, p. 167-182, 1997.
- [19] COLETTI, C.; BILLING, G. D. Vibrational energy transfer in molecular oxygen collisions. *Chemical physics letters*, v. 356, n. 1, p. 14-22, 2002.
- [20] FAUBEL, M. Vibrational and rotational excitation in molecular collisions. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, v. 19, p. 345-394, 1983.
- [21] SZILARD, L.; CHALMERS, T. A. Chemical separation of the radioactive element from its bombarded isotope in the Fermi effect. *Nature*, v. 134, n. 3386, p. 462, 1934.
- [22] WOLFGANG, R. Hot atom chemistry of gas-phase systems. Yale Univ., New Haven, 1965
- [23] WOLFGANG, R. Hot atom chemistry. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 16, n. 1, p. 15-42, 1965.
- [24] DUBRIN, J. Reactions of high kinetic-energy species. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 24, p. 97-120, 1973.
- [25] WIGHT, C. A.; LEONE, S. R. Vibrational state distributions and absolute excitation efficiencies for T-V transfer collisions of NO and CO with H atoms produced by excimer laser photolysis. *The Journal of chemical physics*, v. 79, n. 10, p. 4823-4829, 1983.
- [26] WIGHT, C. A.; LEONE, S. R. Excimer laser photolysis studies of translational-to-vibrational energy transfer in collisions of H and D atoms with CO. *The Journal of Chemical Physics*, v. 78, n. 8, p. 4875-4886, 1983.
- [27] HAN, Y-C.; SHARMA, A. R.; BOWMAN, J. M. Quasiclassical trajectory study of fast H-atom collisions with acetylene. *The Journal of chemical physics*, v. 136, n. 21, p. 214313, 2012.
- [28] CEDERBAUM, L. S. Born-Oppenheimer approximation and beyond for time-dependent electronic processes. *The Journal of chemical physics*, v. 128, n. 12, p. 124101, 2008.
- [29] MONKHORST, H. J. Chemical physics without the Born-Oppenheimer approximation: The molecular coupled-cluster method. *Physical Review A*, v. 36, n. 4, p. 1544, 1987.
- [30] LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2009.



- [31] MAHON, J. R. P. *Mecânica Quântica: desenvolvimento contemporâneo com aplicações*. LTC, 2011.
- [32] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457-484, 1927.
- [33] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [34] DOLTSINIS, N. L.; MARX, D. First principles molecular dynamics involving excited states and nonadiabatic transitions. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, v. 1, n. 02, p. 319-349, 2002.
- [35] ABEDI, A.; MAITRA, N. T.; GROSS, E. K. U. Exact factorization of the time-dependent electron-nuclear wave function. *Physical review letters*, v. 105, n. 12, p. 123002, 2010.
- [36] ABEDI, A.; MAITRA, N. T.; GROSS, E. K. U. Correlated electron-nuclear dynamics: Exact factorization of the molecular wavefunction. *The Journal of chemical physics*, v. 137, n. 22, p. 22A530, 2012.
- [37] TULLY, J. C. *Nonadiabatic processes in molecular collisions*. In: *Dynamics of Molecular Collisions*. Springer US, 1976. p. 217-267.
- [38] HAGEDORN, G. A. High order corrections to the time-independent Born-Oppenheimer approximation I: Smooth potentials. *Ann. Inst. H. Poincaré Sect. A*, v. 47, p. 1-19, 1987.
- [39] STEINFELD, J. I. *Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy*. Courier Corporation, 2012.
- [40] BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon press, 1954.
- [41] WREDE, E. *et al.* Continuum state spectroscopy: A high resolution ion imaging study of IBr photolysis in the wavelength range 440–685 nm. *The Journal of Chemical Physics*, v. 114, n. 6, p. 2629-2646, 2001.
- [42] REGAN, P. M. *et al.* Ultraviolet photodissociation of HCl in selected rovibrational states: Experiment and theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 23, p. 10259-10268, 2000.
- [43] BROUARD, M.; VALLANCE, C. *Tutorials in molecular reaction dynamics*. Royal Society of Chemistry, 2010.
- [44] DIRAC, P. A. M. *The principles of quantum mechanics*. Oxford university press, 1981.
- [45] MESSIAH, A. *Quantum Mechanics*. Vol. I. 1958.
- [46] SLATER, J. C. The Theory of Complex Spectra, *Phys. Rev.*, 34, 1929, 1293.
- [47] MERCERO, J. M. *et al.* Theoretical methods that help understanding the structure and reactivity of gas phase ions. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 240, n. 1, p. 37-99, 2005.

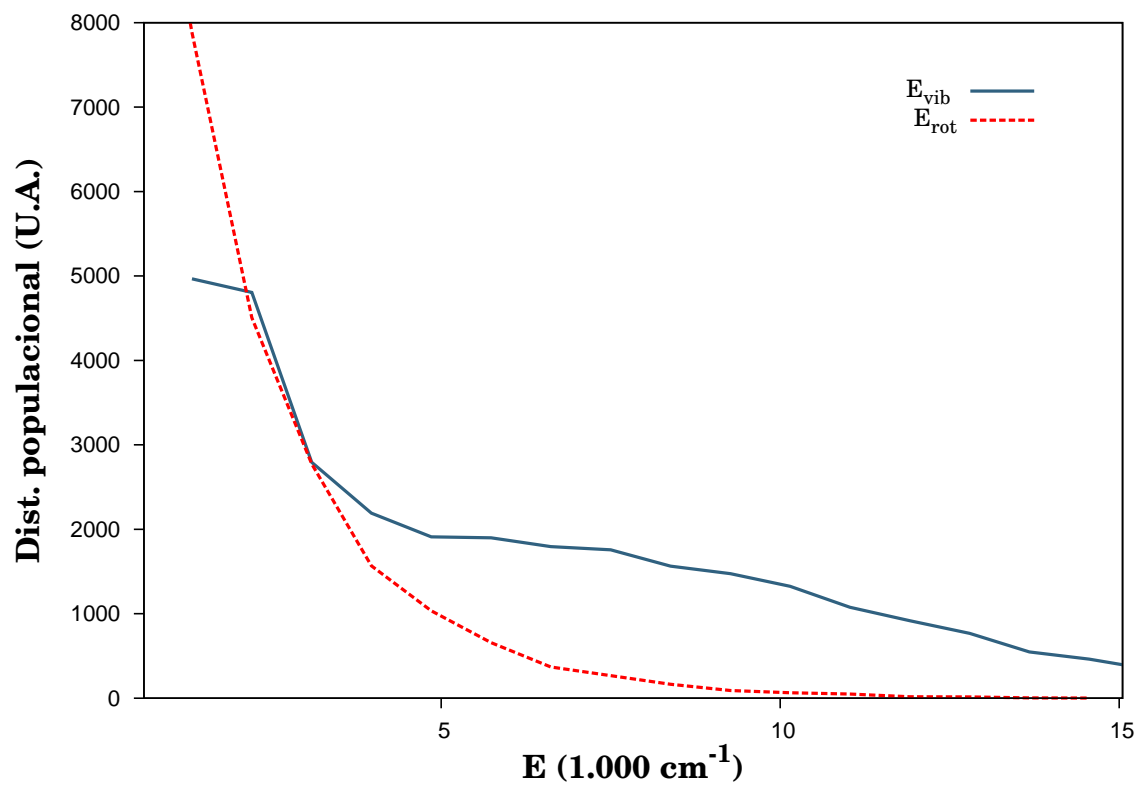
- [48] CASTRO, M. A.; CANUTO, S. *O método Hartree-Fock. Métodos de química teórica e modelagem molecular*, p. 1-19, 2007.
- [49] SILMAR, A.; VENTURA, E. A importância do método de Hartree no ensino de Química Quântica. *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 527-534, 2011.
- [50] ROOHTAAN, C.C.J. Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. *Reviews of modern physics*, v. 32, n. 2, p. 179, 1960.
- [51] CARBO, R.; RIERA, J. M. *A general SCF theory, in lecture notes in chemistry*, vol. 5. 1978.
- [52] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [53] FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. *Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian*. 1996.
- [54] SHERRILL, C. .; SCHAEFER, H. F. *The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. Advances in quantum chemistry*, v. 34, p. 143-269, 1999.
- [55] JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons, 2007.
- [56] MORGON, N. H. Estudo teórico das transições eletrônicas usando métodos simples e sofisticados. *Química Nova*, v. 36, n. 4, p. 593-599, 2013.
- [57] PURVIS, G. D.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *The Journal of Chemical Physics*, v. 76, n. 4, p. 1910-1918, 1982.
- [58] MOLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, v. 46, n. 7, p. 618, 1934.
- [59] CREMER, D. Moller–Plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 1, n. 4, p. 509-530, 2011.
- [60] BARTLETT, R. J. Many-body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 32, n. 1, p. 359-401, 1981.
- [61] FRISCH, M. J.; HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A. A direct MP2 gradient method. *Chemical Physics Letters*, v. 166, n. 3, p. 275-280, 1990.
- [62] HOWARD, J. C. *et al.* Getting down to the fundamentals of hydrogen Bonding: Anharmonic vibrational frequencies of (HF)<sub>2</sub> and (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> from ab initio electronic structure computations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 10, n. 12, p. 5426-5435, 2014.
- [63] FOGARASI, G.; SZALAY, P. G. Quantum chemical MP2 results on some hydrates of cytosine: binding sites, energies and the first hydration shell. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 44, p. 29880-29890, 2015

- [64] GARRIDO, Juan D. *et al.* CASPT2 study of the potential energy surface of the HSO<sub>2</sub> system. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n. 9, p. 1453-1461, 2011.
- [65] RODRÍGUEZ-LINARES, D. *et al.* Coupled-Cluster Study of the Lower Energy Region of the Ground Electronic State of the HSO<sub>2</sub> Potential Energy Surface. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 119, n. 32, p. 8734-8743, 2015.
- [66] PIRES, W. A. D. *et al.* A quasi-classical trajectory study of the OH + SO reaction: the role of ro-vibrational energy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 25, p. 12793-12801, 2014.
- [67] BALLESTER, M. Y.; CARIDADE, P. J. S. B.; VARANDAS, A. J. C. Dynamics and kinetics of the H + SO<sub>2</sub> reaction: a theoretical study. *Chemical physics letters*, v. 439, n. 4, p. 301-307, 2007.
- [68] STONE, A. *The theory of intermolecular forces*. OUP Oxford, 2013.
- [69] Sax, A. F., *Potential Energy Surfaces: Proceedings of the Mariapfarr Workshop in Theoretical Chemistry*. Vol. 71. Springer Science & Business Media, 2012.
- [70] MURRELL, J. N.; SORBIE, K. S. New analytic form for the potential energy curves of stable diatomic states. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, v. 70, p. 1552-1556, 1974.
- [71] WU, S-F.; JOHNSON, B. R.; LEVINE, R. D. Quantum mechanical computational studies of chemical reactions: III. Collinear A + BC reaction with some model potential energy surfaces. *Molecular Physics*, v. 25, n. 4, p. 839-856, 1973.
- [72] AGUADO, A.; PANIAGUA, M. A new functional form to obtain analytical potentials of triatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 96, n. 2, p. 1265-1275, 1992.
- [73] MURRELL, J. N. *Molecular potential energy functions*. J. Wiley, 1984.
- [74] VARANDAS, A. J. C.; Intermolecular and intramolecular potentials. *Adv. Chem. Phys.*, v. 74, p. 255-338, 1988.
- [75] VARANDAS, A. J. C. A new formulation of three-body dynamical correlation energy for explicit potential functions. *Chemical physics letters*, v. 194, n. 4-6, p. 333-340, 1992.
- [76] VARANDAS, A. J. C.; A double many-body expansion of molecular potential energy functions: I. Hartree-Fock-approximate correlation energy (HFACE) potential for the HeH<sub>2</sub> van der Waals molecule. *Molecular Physics*, v. 53, n. 6, p. 1303-1325, 1984.
- [77] VARANDAS, A. J. C.; A general approach to the potential energy functions of small polyatomic systems: Molecules and van der Waals molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 120, p. 401-424, 1985.
- [78] BALLESTER, M. Y.; VARANDAS, A. J. C.; Double many-body expansion potential energy surface for ground state HSO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, n. 11, p. 2305-2317, 2005.

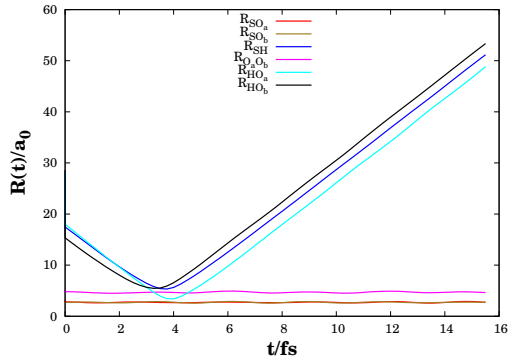
- [79] BALLESTER, M. Y.; VARANDAS, A. J. C.; Theoretical study of the reaction  $\text{OH} + \text{SO} \rightarrow \text{H} + \text{SO}_2$ . *Chemical physics letters*, v. 433, n. 4, p. 279-285, 2007.
- [80] MARQUES, J.M.C; RIGANELLI, A., VARANDAS, A.J.C. O Método das Trajetórias Clássicas: Colisões Coplanares do Tipo A+ BC. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p. 769-778, 2003.
- [81] KARPLUS, M.; PORTER, R. N.; SHARMA, R. D. Exchange reactions with activation energy. I. Simple barrier potential for (H, H<sub>2</sub>). *The Journal of Chemical Physics*, v. 43, n. 9, p. 3259-3287, 1965.
- [82] HASE, W. L. *et al.*; MERCURY: a general Monte Carlo classical trajectory computer program, *QCPE#* 453. An updated version of this code is VENUS96: Hase, WL, 1996.
- [83] GATTI, Fabien *et al.*; Vector parametrization of the n-atom problem in quantum mechanics. I. Jacobi vectors. *The Journal of chemical physics*, v. 108, n. 21, p. 8804-8820, 1998.
- [84] HASE, W. L. *et al.* A general chemical dynamics computer program. *QCPE*, v. 16, p. 671, 1996.
- [85] HASE, Y. *et al.* NCT: pacote de tratamento de coordenadas normais (versão 7). *Química Nova*, 2004.
- [86] BORGES, E.; BRAGA, J. P.; BELCHIOR, J. C. Coordenadas cartesianas moleculares a partir da geometria dos modos normais de vibração. *QUIMICA NOVA*, v. 30, n. 2, p. 497, 2007.
- [87] HASE, W. L.; BUCKOWSKI, D. G. Monte Carlo sampling of a microcanonical ensemble of classical harmonic oscillators. *Chemical Physics Letters*, v. 74, n. 2, p. 284-287, 1980.
- [88] Wikipedia. Disponível em : <[https://en.wikipedia.org/wiki/Crosssection\(physics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Crosssection(physics))>. Acesso em 2 julho de 2017.
- [89] LEROY, R. L. Relation between Arrhenius activation energies and excitation functions. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 73, n. 12, p. 4338-4344, 1969.
- [90] LANGEVIN, M. P. Une formule fondamentale de théorie cinétique. In: *Annales de chimie et de physique, Series*. 1905. p. 245-288.
- [91] CELIBERTO, R. *et al.* Molecular physics of elementary processes relevant to hypersonics: electron-molecule collisions. 2014.
- [92] FURONES, M. Y. B. A theoretical study on the HSO<sub>2</sub> molecular system. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra (Portugal).
- [93] WANG, Y. *et al.*; Mode-Specific SN<sub>2</sub> Reaction Dynamics. *The journal of physical chemistry letters*, v. 7, n. 17, p. 3322-3327, 2016.
- [94] CASTILLO, J. F. *et al.*; Quasiclassical trajectory study of the dynamics of the H+N<sub>2</sub>O reaction on a new potential energy surface. *The Journal of chemical physics*, v. 118, n. 16, p. 7303-7312, 2003.

- [95] GREAVES, S. J. *et al.*; Vibrational excitation through tug-of-war inelastic collisions. *Nature*, v. 454, n. 7200, p. 88-91, 2008.
- [96] ZHANG, W. *et al.*; Theoretical study of dynamics for the abstraction reaction  $\text{H}^{\nu} + \text{HBr} (\nu=0, j=0) \rightarrow \text{H}^{\nu} + \text{H} + \text{Br}$ . *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n. 16, p. 4192-4197, 2009.
- [97] ZHANG, M.; DAI, H-L. *J. Phys. Chem. A*, v. 111, n. 38, p. 9632-9639, 2007.
- [98] HAN *et al.*; *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 53, n. 1, p. 25-31, 2006.
- [99] MENOUE, M.; LEFORESTIER, C. Labeling the HCN vibrational states in the regular spectrum. *Chemical physics letters*, v. 210, n. 1-3, p. 294-302, 1993.

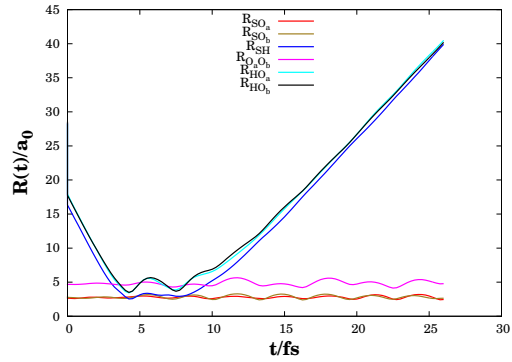
APÊNDICE A – Distribuição de energia rovibracional para colisões entre  
 $\text{H}(E_{\text{tr}} = 59 \text{ kcal/mol})$  e  $\text{SO}_2$



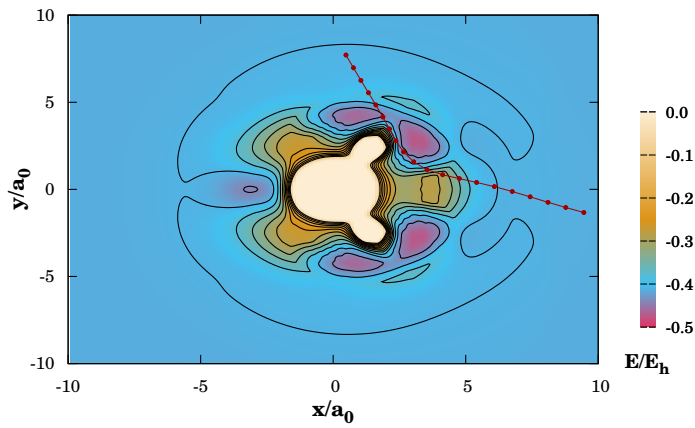
APÊNDICE B – Gráficos complementares de distância  $\times$  tempo e seus respectivos contornos equipotenciais



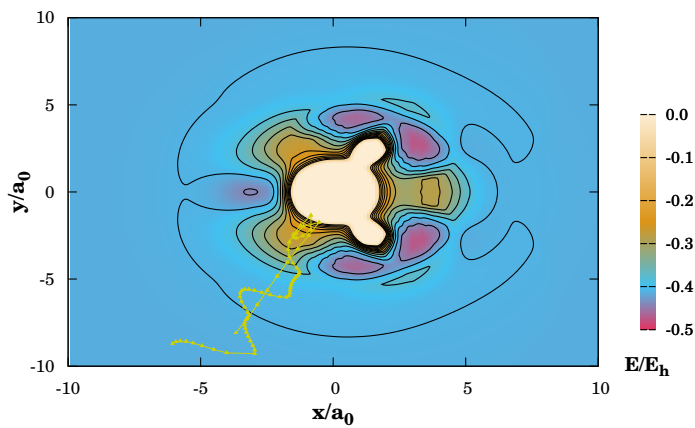
(a) mecanismo direto



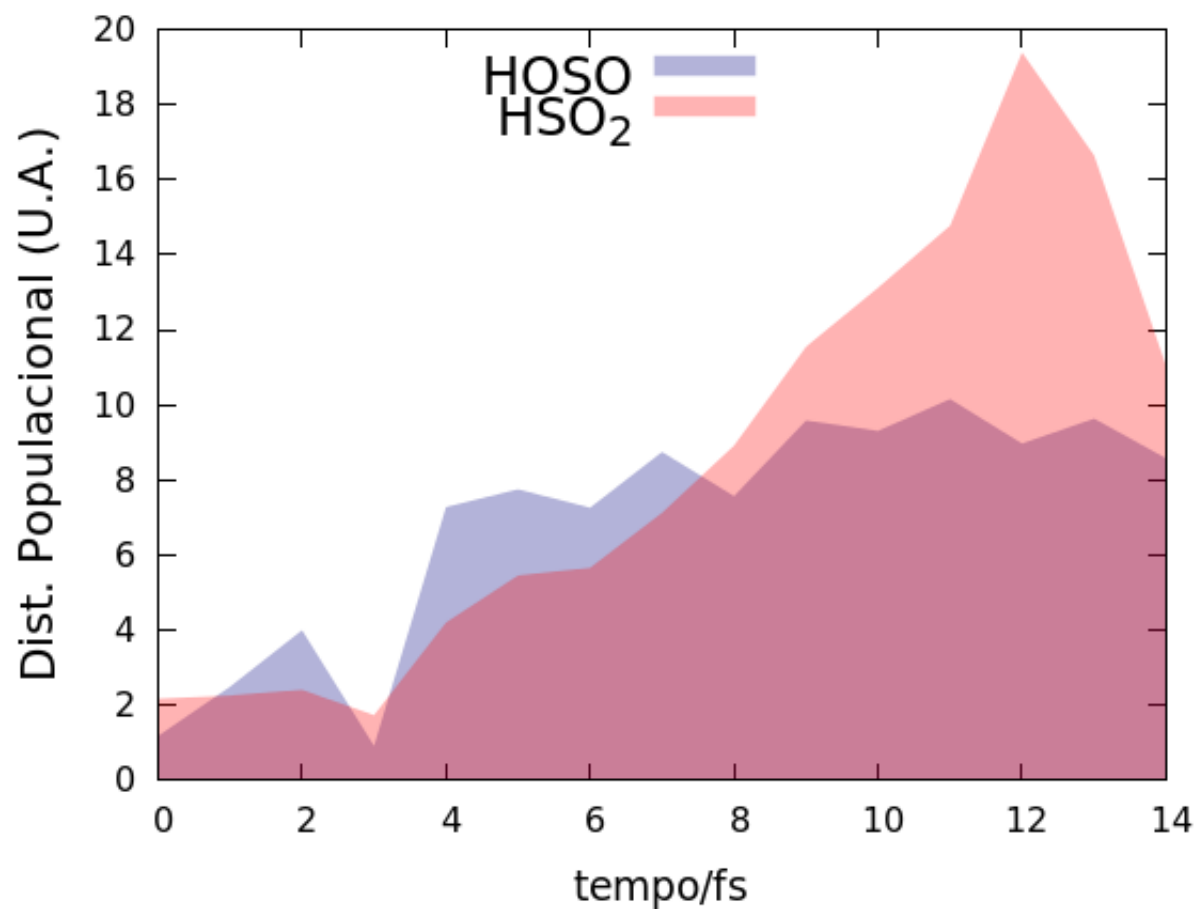
(b) mecanismo indireto



(c) Contorno de energia potencial contendo processo direto

(d) Contorno de energia potencial contendo formação do intermediário  $\text{HSO}_2$  através do processo colisional indireto

APÊNDICE C – Representação gráfica dos tempos de vida dos complexos formados em colisões entre  $\text{H}(E_{\text{tr}} = 59 \text{ kcal/mol})$  e  $\text{SO}_2$





APÊNDICE D – Gráfico de probabilidade para processos T-V em diferentes intervalos de energia translacional

