UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Delvany de Castro Gomes

Superfície de energia potencial global e dinâmica molecular para o estado eletrônico fundamental do SiSH

JUIZ DE FORA
MINAS GERAIS - BRASIL
2022

Delvany de Castro Gomes

Superfície de energia potencial global e dinâmica molecular para o estado eletrônico fundamental do SiSH

Tese apresentada à Universidade Federal de Juiz de Fora como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física para obtenção do título de Doutorado.

Orientador: Maikel Yusat Ballester Furones

JUIZ DE FORA
MINAS GERAIS - BRASIL
2022

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração
automática da Biblioteca Universitária da UFJF,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

De Castro Gomes, Delvany de Castro Gomes.
Superfície de energia potencial global e dinâmica molecular para o estado eletrônico fundamental do SiSH / Delvany de Castro Gomes De Castro Gomes. -- 2022.
108 f. : il.

Orientador: Maikel Yusat Ballester Furones Ballester Furones
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. Superfície de energia potencial. 2. Dinâmica molecular. 3. Cinética química. I. Ballester Furones, Maikel Yusat Ballester Furones, orient. II. Título.

Delvany de Castro Gomes

"Superfície de energia potencial global e dinâmica molecular para o estado eletrônico fundamental do SiSH"

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 06 de maio de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof.ª Dr.ª Juliana Fedoce Lopes

Universidade Federal de Itajubá

Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega

Universidade Federal do Paraná

Prof.ª Dr.ª Maria Cristina Andreolli Lopes

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Fernando Sato

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 03/05/2022.

Documento assinado eletronicamente por **Maria Cristina Andreolli Lopes**, **Professor(a)**, em 06/05/2022, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Juliana Fedoce Lopes**, **Usuário Externo**, em 06/05/2022, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Maikel Yusat Ballester Furones**, **Professor(a)**, em 06/05/2022, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Marcio Henrique Franco Bettega**, **Usuário Externo**, em 06/05/2022, às 17:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Fernando Sato**, **Professor(a)**, em 06/05/2022, às 17:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0762815** e o código CRC **52679A2B**.

Dedico essa tese aos meus amigos.
Aqueles que se tornaram a família
que tive o prazer de escolher.

"O homem ou é superior ao seu destino ou é inferior à sua humanidade "

M. Bakhtin

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones, pelo seu apoio, dedicação, amizade e pelos seus ensinamentos que proporcionaram novos conhecimentos e a realização deste projeto.

Ao Prof. Dr. Yu-Zhi Song, por me receber na China e me orientar no período que passei na Shandong Normal University, China.

Agradeço à professora Helena Maria Rodrigues Gonçalves, por acreditar que eu poderia ir além, tornando realidade o que estou vivendo agora. Por mostrar que, assim como na obra de Guimarães Rosa, *A Hora e a Vez de Augusto Matraga*, eu teria minha hora e minha vez.

Ao professor Pedro Gabriel Pereira, por ter-me ajudado a entender o valor das pessoas, preparando-me politicamente para viver de forma digna e ajudando-me de todas as formas antes, durante e, acredito, depois desta fase da minha vida.

Aos meus Pais, Janine de Castro Lima Gomes, Delvany Teixeira Gomes (*in memoriam*) e aos meus irmãos, Deivid de Castro e Jaqueline de Castro, por toda dedicação e paciência no auxílio das decisões, as quais muitas vezes me proporcionaram sofrimentos, que só foram sanados devido ao seu carinho.

À minha filha Yara de Castro, por ter sido e continuar sempre como minha principal motivação de fazer o melhor, e por me inspirar.

Minha companheira e amiga, Tainara Santos, pelo apoio em todos os momentos desde que estamos juntos.

Aos meus amigos Lucas Rocha e Pedro Facchini pelos conselhos e momentos e suporte ao longo da minha trajetória.

Aos meus amigos Marcos, Miriam, Pablício, Ronaldo, Rodnei, Zenny, Washington (*in memoriam*) por estarem sempre comigo desde a minha infância até hoje.

Aos meus familiares do grupo Four Family, Adriano, Alex, Claudia, Delmar, Jaqueline, Roberta, Sônia e Yandra, por terem participado diretamente desta conquista, fazendo-se família de verdade.

Aos meus amigos Thaiane, Leonardo e Glauber por estarem presentes nos bons e maus momentos.

Aos meus amigos de graduação Victor Hugo, Tiago Nascimento, Raony Amorim, Deborah Franco, Fabio Costa, Wandroey Leandro, Patrick Paolo, agradeço por todos os momentos durante todos os anos que passamos juntos.

Aos meus grandes amigos do grupo Shinnus, Emerson "Kid", Luciano Coelho, Marcos Paulo, Richardson e Thiago Priamo, Júlio e Nathan, agradeço pelos momentos de descontração e apoio na reta final do trabalho.

Aos amigos de graduação, pelo constante companheirismo.

A todos os companheiros do grupo de Física Atômica e Molecular, em especial ao Lucas Crispin, pela significativa contribuição, nesta reta final do meu trabalho.

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

Aos colegas da pós-graduação, pela amizade e troca de saberes.

Aos professores do Departamento de Física da UFJF.

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

À Shandong Normal University, pelo apoio financeiro e por me acolher no período de intercâmbio na China.

Ao Finep, pelo finaciamento dos projetos.

Ao sistema operacional linux, pois todo o projeto foi desenvolvido utilizando o seu sistema.

Sumário

Lista de Figuras **xiv**

Lista de Tabelas **xvi**

Resumo **xvii**

Abstract **xviii**

1 Introdução **1**

2 Metodologia da superfície de energia potencial **4**

2.1 Teoria 4

2.1.1 Aproximação Born-Oppenheimer 4

2.1.2 Cálculos *ab initio* 9

2.1.3 Hartree-Fock 9

2.1.4 Métodos pós Hartree-Fock 14

2.1.5 Extrapolação de base CBS 17

2.1.6 Expansão de muitos corpos 18

2.2 Análise da superfície de energia potencial 20

3 Metodologia dinâmica molecular **22**

3.1 Método clássico 22

3.1.1 Método quase-clássico para reações bi-moleculares 23

3.2 Funções de excitação e constante de velocidade 25

3.2.1 Reações sem barreiras 27

3.2.2 Degenerescência eletrônica 28
3.3 Métodos de correção da energia do ponto zero (ZPE) 29

4 Superfície de energia potencial SiSH **31**
4.1 Cálculos *ab initio* 31
4.2 Curvas diatômicas 32
4.3 Superfície triatômica 34
4.4 Topologia da superfície 36

5 Dinâmica quase-clássica da reação Si + SH **48**
5.1 Definição dos canais 48
5.2 Condições iniciais para a dinâmica 50
5.3 Análise das trajetórias 51
5.4 Seção de choque 56
5.5 Constante da velocidade 58

6 Dinâmica quase-clássica da reação S + SiH **61**
6.1 Definição dos canais 61
6.2 Condições iniciais para a dinâmica 62
6.3 Análise das trajetórias 63
6.4 Seção de choque 67
6.5 Constante da velocidade 68

7 Conclusões **72**
7.1 Perspectivas futuras 74

8 Apêndice **75**

Referências Bibliográficas **75**

Lista de Figuras

3.1 Parâmetro de impacto para sistemas envolvento átomo diátomo. 24

4.1 Esquema de dissociação e geração de pontos para o termo de três corpos . 32

4.2 Curvas de energia potencial ajustadas para os sistemas diatômicos SH($X^2\Pi$), SSi($X^1\Sigma^+$) e SiH($X^2\Pi$). Círculos são os pontos *ab initio* nos níveis de cálculo MRCI(Q)/AVQdZ, MRCI(Q)/AVTdZ e MRCI(Q)/CBS. As barras de erro também são apresentadas. 35

4.3 Os gráficos de contorno apresenta as características topográficas da PES para a reação átomo com sistema diatômico em configurações lineares. A figura a) representa a reação S+SiH $\leftrightharpoons$ SSi+H. A figura b) representa a reação H+SSi $\leftrightharpoons$ SH+Si. As linhas de contorno estão espaçadas em $0,005E_h$ para a figura a) e $0,005E_h$ para a figura b), começando em $-0,3075E_h$ na figura a) e $-0,3024E_h$ na figura b), respectivamente. A figura b) mostra uma linha tracejada com a energia de dissociação $-0,1373E_h$ espaçada com $0,003E_h$ de energia. 39

4.4 O gráfico de contorno para a PES SSiH. São apresentadas três configurações de átomos se movendo em torno de um sistema diatômico. Os sistemas diatômicos foram fixados na posição de equilíbrio correspondente. As linhas contínuas têm energia de $-0,3070E_h$ e espaçamento de $0,007E_h$, para as linhas tracejadas têm energia de $-0,1182E_h$ e espaçamento de $-0,0009E_h$ para a figura (a), $-0,3028E_h$ para as linhas contínuas e espaçamento de $0,006E_h$ com $-0,1399E_h$ e espaçamento de $0,0012E_h$ para as linhas tracejadas da figura (b) e $-0,3098E_h$ para as linhas contínuas e espaçamento de $0,004E_h$ com $-0,2664E_h$ e espaçamento $0,0008E_h$ para as linhas tracejadas da figura (c). 40

4.5 Gráfico triangular relaxado para a PES SSiH em coordenadas hiperesféricas. A localização e a simetria de todos os pontos estacionários são exibidas. O espaçamento dos contornos são de $0,004\ E_h$, começando em $-0,3075\ E_h$. 42

4.6 Representação esquemática, a partir da PES SiSH, caminhos que conectam o canal de entrada SH+Si com os diferentes produtos da reação. 44

4.7 Gráfico de contorno da superfície de energia potencial em função das distâncias, a energia está em Hartree e as distâncias em Bohr. 46

4.8 Publicado em 13 de julho de 2020 47

5.1 Esquema que representa as distâncias interatômicas para o estado fundamental SiSH. 49

5.2 Gráfico do parâmetro de impacto em função da energia translacional. . . . 51

5.3 Distâncias interatômicas em função do tempo para trajetórias reativas formando $SH + Si \rightarrow SSi + H$, $E_{tr} = 1,00$kcal/mol. 53

5.4 Distâncias interatômicas em função do tempo para trajetórias não reativas formando $SH + Si \rightarrow SH + Si$, $E_{tr} = 1,00$kcal/mol. 53

5.5 Gráfico triangular relaxado com as mesmas propriedades da figura 4.5. Duas trajetórias reativas $Si + SH \rightarrow SiS + H$ são representadas por linhas. . 54

5.6 Gráfico triangular relaxado com as mesmas propriedades da figura 4.5. Duas trajetórias não reativas $Si + SH \rightarrow SiS + H$ são representadas por linhas. 56

5.7 Seção de choque *vs* energia translacional QCT e IEQMT. 58

5.8 Constante de velocidade para a reação $SH + Si \rightarrow SSi + H$ obtidos nos cálculos QCT e IEQMT. 60

6.1 Gráfico do parâmetro de impacto em função da energia translacional. . . . 63

6.2 Distâncias interatômicas em função do tempo para trajetória reativas formando $SiH + S \rightarrow SSi + H$, $E_{tr} = 1,00$kcal/mol. 64

6.3 Distâncias interatômicas em função do tempo para trajetória não reativa formando $SH + Si \rightarrow SH + Si$, $E_{tr} = 1,00$kcal/mol. 65

6.4 Gráfico triangular relaxado com as mesmas propriedades da figura 4.5. Uma trajetória reativa $S + SiH \rightarrow SiS + H$ está representada pela linha azul. 66

6.5 Gráfico triangular relaxado com as mesmas propriedades da figura 4.5. Uma trajetória não reativa $S + SiH \rightarrow S + SiH$ está representada pela linha preta. 66

6.6 Gráfico apresenta a aproximação do átomo de enxofre com diferentes geometrias. 67

6.7 Seção de choque vs energia translacional QCT e IEQMT 69

6.8 Constante de velocidade para a reação SiH + S → SSi + H obtidos nos cálculos QCT e IEQMT. 71

Lista de Tabelas

4.1 Parâmetros ajustados para o termo de energia de dois corpos 33

4.2 Características dos potenciais diatômicos 34

4.3 Desvio quadrado médio (em kcal mol^{-1}) 36

4.4 Propriedades de pontos estacionários da PES SiSH (frequências harmônicas) em cm^{-1}). Trabalhos anteriores são incluídos para comparação . . . 37

4.5 Comparação do perfil energético da figura 4.6 com outros trabalhos. Energia em kcal mol^{-1} 43

5.1 Atribuição dos canais de estudo para reação. Distâncias em Å e energia em kcal mol^{-1} 50

5.2 Resultados dos cálculos de trajetória para a reação do título com SH(v = 0, $j = 1$). O número total de trajetórias QCT é $N_T = 10000$. A seção de choque da reação tem unidades em $Å^2$, E_{tr} in kcal mol^{-1}, em b_{max} in Å. . . 57

5.3 Coeficientes ajustados à equação 5.3, onde a energia está em kcal/mol e a seção de choque em $Å^2$. 59

6.1 Resultados dos cálculos de trajetória para a reação do título com SiH(v = 0, j = 0). O número total de trajetórias QCT é $N_T = 10000$. A seção de choque da reação tem unidades em $Å^2$, E_{tr} em kcal mol^{-1}, em b_{max} in Å. . 68

6.2 Coeficientes ajustados à equação 6.3, onde a energia está em kcal/mol e a seção de choque em $Å^2$. 69

8.1 Energia para o limite de dissociação do sistema molecular triatômico. . . . 75

8.2 Energia AVQDZ para o sistema SiS 76

8.3 Energia AVTDZ para o sistema SiS 77

8.4 Energia AVQDZ para o sistema SiH 78

8.5 Energia AVTDZ para o sistema SiH 79

8.6 Energia AVQDZ para o sistema SH 80
8.7 Energia AVTDZ para o sistema SH 81

Resumo

Neste trabalho é relatada a primeira superfície de energia potencial global analítica para o estado eletrônico fundamental SSiH por meio dos cálculos de estrutura eletrônica com função baseada em energias *ab initio* calculadas no nível de interação de configuração de múltiplas referências corrigida por Davidson (MRCI) com conjuntos de bases aug-cc-pV(t+d)Z e aug-cc-pV(q+d)Z e posteriormente com o conjunto de base completo de extrapolação (CBS). A representação analítica segue a metodologia de expansão de muitos corpos de Aguado e Paniagua. Um total de 2.487 pontos *ab initio* foram usados no ajuste da função analítica com 255 termos lineares e 3 não lineares para o termo de 3 corpos. As características topológicas bem como os caminhos de reação com os pontos de sela da função são apresentados. Um estudo de trajetórias quase clássicas para os sistemas $SH + Si \rightarrow SSi + H$ e $SiH + S \rightarrow SSi + H$ são realizados usando a nova função.

A primeira colisão apresenta uma reação do tipo barreira com tempo curto de interação na região do mínimo formando o produto SiS, foi apresentada uma análise das trajetórias e a constante de velocidade para a reação. A segunda colisão apresenta uma reação com maior tempo de interação na região do mínimo formando o produto SiS, foi feita uma análise a respeito da geometria de interação para entender o tipo de reação, também foi apresentada a constante da velocidade.

O objetivo deste trabalho é apresentar a superfície de energia potencial global para o sistema SSiH e analisar as propriedades cinéticas das reações formando o SiS a partir da dinâmica das trajetórias quase clássicas, produto de ambas as reações é uma espécie muito observada em regiões de formação estelar em torno de uma protoestrela semelhante ao sol na via láctea: L1157-B1, SgrB2 e Orion KL.

Palavras chave: Superfície de energia potencial; Dinâmica molecular, Cinética química.

Abstract

In this work we report the first analytical global potential energy surface for the electronic ground state SSiH by means of electronic structure calculations with a function based on energies *ab initio* calculated at the Davidson-corrected multiple-reference configuration interaction level (MRCI) with aug-cc-pV(t+d)Z and aug-cc-pV(q+d)Z base sets and later with the full extrapolation base set (CBS). The analytical representation follows the methodology of expansion of many bodies of Aguado and Paniagua. A total of 2487 points *ab initio* were used to fit the analytic function with 255 linear terms and 3 nonlinear terms for the 3-body term. The topological features as well as the reaction paths with the saddle points of the function are presented. A study of quasi-classical trajectories for the systems SH + Si $\rightarrow$ SSi + H and SiH + S $\rightarrow$ SSi + H are performed using the new function.

The first collision presents a barrier-type reaction with short interaction time in the region of the minimum forming the SiS product, an analysis of the trajectories and the rate constant for the reaction were presented. The second collision presents a reaction with longer interaction time in the minimum region forming the SiS product, an analysis was made regarding the interaction geometry to understand the type of reaction, the rate constant was also presented.

The objective of this work is to present the global potential energy surface for the SSiH system and analyze the kinetic properties of the reactions forming the SiS from the dynamics of quasi-classical trajectories, product of both reactions is a species widely observed in star formation regions. around a sun-like protostar in the milky way: L1157-B1, SgrB2 and Orion KL.

Keywords: Potential energy surface; Molecular dynamics, Chemical kinetics. .

Capítulo 1

Introdução

O silício (Si) compõe cerca de 28%, em peso, da crosta do nosso planeta, sendo também o sétimo elemento mais abundante no universo. As etapas de oxidação do Si são de interesse para a astrofísica do meio interestelar e estudos do Universo primitivo[1, 2]. Apesar do silício estar na natureza preso em grão de silicato, muitas moléculas gasosas de Si foram detectadas em fontes astrnômicas, desde sistemas diatômicos simples até sistemas mais complexos contendo 8 átomos. Regiões onde o grão de silicato ainda não foram formados ou onde são parcialmente destruídos por colisões são aquelas em que o silício gasoso é abundante[3, 4].

O enxofre também é um elemento abundante no espaço e tem despertado o interesse da comunidade astrofísica[1, 5, 3, 4], particularmente, o *mercapto* (SH) e o *mercapto* cation (SH^+) foram amplamente observados nas regiões do meio interestelar e circunstelares [6, 7, 8]. No entanto, como foi discutido recentemente, a físico-química das espécies que contêm enxofre no limite de baixas temperaturas ainda é pouco compreendida [4].

O elemento mais abundante do universo é o hidrogênio, corresponde a 75% da materia em massa, além de ser o terceiro mais abundante da superfície da terra. O gás de hidrogênio H_2 [4] por ser muito leve escapa do campo gravitacional da terra, portanto é muito raro enrcontrá-lo na atmosfera, entretanto é muito encontrado no espaço interstelar. Devido à sua alta reatividade o hidrogênio quase sempre pode ser combinado a outros elementos como os enxofre e o silício.

Estudos teóricos da reação entre silício atômico e espécies diatômicas foram recentemente relatados [9, 10]. Gao *et al.* apresentaram um estudo *ab initio* da superfície de energia potencial SiH_2^+ [2], enquanto Rivero *et al.* relataram um estudo de pacotes de ondas quânticas dependentes do tempo para a reação $Si + OH \rightarrow SiO + H$ [10]. O sistema SiSH foi identificado como um importante intermediário para produção de SiS na astrofísica do meio interestelar [11, 12].

O sistema diatômico SiS foi observado em algumas regiões de formação estelar na via láctea: L1157-B1 [13], SgrB2 [14, 15], Orion KL [16, 17]. Em L1157-B1 uma alta abundância de SiS foi observada em torno de uma protoestrela, esta alta concentração é devido à ejeção impulsionada pela região de choque de uma protoestrela semelhante ao Sol. Esta formação ainda é desconhecida na comunidade científica, uma compreensão da química interestelar de Si e S pode explicar este efeito atípico [13].

Muito recentemente, as superfícies de energia potencial para $Si + SH$ e $Si + H_2S$ foram exploradas usando cálculos *ab initio* de alto nível. O perfil energético calculado para o $Si + SH \rightarrow H + SiS$ suporta a conclusão do autor de que o radical SH deve ser facilmente convertido em SiS por colisões com o silício atômico [12, 18].

Uma descrição realista de uma colisão átomo com sistema diatômico (dentro da aproximação de Born-Oppenheimer) considerando canais reativos e espalhamento inelástico requer a superfície de energia potencial (PES)[1] analítica para o sistema molecular [19, 20, 21, 22, 23]. Uma vez que a PES é representada com precisão, ela pode ser usada para estudos de dinâmica molecular, descrevendo então as probabilidades de reação (canais reativos) e transferência de energia molecular durante uma colisão (espalhamento inelástico). No entanto, esse caminho metodológico não é simples [21], o custo para os cálculos de estrutura eletrônica são computacionalmente caros e poucos estudos são desenvolvidos desse tipo.

Esta função é normalmente necessária para reproduzir cálculos *ab initio* de alto nível e características espectroscópicas para o sistema molecular. Os parâmetros são cuidadosamente ajustados aos dados disponíveis no sistema estudado. Então, cálculos dinâmicos de mecânica quântica ou clássica usando a PES podem ser aplicados para o estudo da colisão molecular [21, 24]. Para representar analiticamente uma PES global, a metodologia de expansão de muitos corpos (MBE)[2] tem sido amplamente utilizada [21, 25, 26, 22].

Na estrutura do MBE, cada termo de energia de muitos corpos pode ser dividido em duas partes. Dentro dessa ideia, Aguado e Paniagua propuseram sua representação de longo e curto alcance [27, 28], também amplamente empregada [29, 2]. Para a construção da PES deste trababalho utilizou-se a metodologia MBE construindo primeiro as curvas de potencial de 2 corpos, sendo fragmentos do potencial total, posteriormente ajustou-se o termo de 3 corpos que ao ser somado formam o potencial total. Todas as curvas foram ajustadas utilizando as funções de Aguado e Paniagua descritas em detalhes no capítulo 2.

Para a dinâmica molecular, desde os trabalhos de Karplus *et al.* [30, 31, 32] trajetórias quase-clássicas têm sido uma ferramenta fundamental para o estudo de colisões moleculares [33, 29, 34]. Para a dinâmica molecular deste trabalho utilizou-se a meto-

[1] No decorrer desta dissertação, referindo-se à superfície de energia potencial, será usado a sigla PES (Potential Energy Surface)

[2] Referindo-se à expansão de muitos corpos, será usada a sigla MBE (Many-body expansion.)

dologia das trajetórias quase clássicas para o estudo das reações SH + Si → SSi + H e SiH + S → SSi + H, detalhes sobre a metodologia estão no capítulo 3

O objetivo deste trabalho é relatar uma superfície de energia potencial global para o estado eletrônico fundamental do SiSH [35]. Não foi encontrado uma superfície de energia potencial global analítica descrevendo todas as configurações para o sistema aqui apresentado até a sua publicação. Para realizar estudos sobre as propriedades cinéticas e mecanismos de reação a partir da dinâmica molecular é preciso construir uma SEP. O sistema SiSH tem átomos pesados com nuvens eletrônicas densas, o enxofre tem 16 elétrons (elétrons por camanda 2,8,6) e massa atômica 32,065 u, o silício tem 14 elétrons (elétrons por camanda 2,8,4) e massa atômica 28,085 u, portanto os cálculos de estrutura eletrônica são bem complexos. Após a construção da PES foi feita um estudo da dinâmica molecular utilizando a metodologia das trajetórias quase clássicas.

O trabalho está organizado da seguinte forma: O capítulo 2 apresenta os detalhes dos cálculos de estrutura eletrônica e faz uma abordagem teórica dos conceitos metodológicos para a construção de uma superfície de energia potencial analítica. O capítulo 3 consiste numa revisão teórica sobre métodos clássicos das equações do movimento para a dinâmica molecular, o método das trajetórias quase clássicas (QCT)[3], o modelo teórico para o cálculo da seção de choque e a constante da velocidade, bem como sobre os métodos de correção da energia de ponto zero (ZPE)[4]. O capítulo 4 apresenta a superfície de energia potencial global para os sistemas diatômicos SH($X^2\Pi$), SSi($X^1\Sigma^+$) e SiH($X^2\Pi$) e para o sistema triatômico SiSH [35], neste capítulo temos as propriedades espectroscópicas e os gráficos de contorno da PES. No capítulo 5 foi feito a dinâmica molecular utilizando o método QCT para a reação SH + Si. São apresentados os resultados com canais reativos, método QCT e correção da ZPE, o comportamento das distâncias interatômicas em função do tempo, a seção de choque com a correção da energia ZPE e a constante da velocidade. O capítulo 6 foi feita a dinâmica molecular para o sistema SiH + S apresentando o mesmo estudo do capítulo anterior. As conclusões do trabalho e perspectivas futuras constam no 7.

[3]Referindo-se a trajetórias quase-clássicas, será usada a sigla QCT (Quasi-classical Trajectory.)
[4]Referindo-se à energia do ponto zero, será usada a sigla ZPE (Zero point energy.)

Capítulo 2

Metodologia da superfície de energia potencial

A superfície de energia potencial tem um importante papel na aplicação em métodos de estrutura eletrônica para o estudo de sistemas moleculares[36], a PES é uma hipersuperficie defenida pela energia potencial de uma seleção de átomos sobre todas as configurações possíveis que tem $3N-6$ dimensões de coordenadas, em que N é o número de átomos $N \geq 3$ [37]. A PES descreve a energia potencial de um sistema molecular em função das posições de seus núcleos, e sua definição é consequência da separação dos movimentos nucleares e eletrônicos, proposta pela aproximação Born-Oppenheimer [38]. Para o estudo dinâmico clássico ou quântico de moléculas, é desejável obter estas funções[39][40]. Neste capítulo serão apresentadas as principais ideias relacionadas às superfícies de energia potencial moleculares.

2.1 Teoria

2.1.1 Aproximação Born-Oppenheimer

A mecânica quântica descreve qualquer sistema físico a partir da equação de Schrödinger para todas as partículas. A solução dessa equação fornece informações sobre seus estados [41]. Usam-se aproximações, entre as quais a adiabática, que descreve o movimento dos elétrons sendo muito maior que o movimento dos núcleos, e a aproximação Born-Oppenheimer (BOA)[5], consiste na definição de que os núcleos são mais pesados que os elétrons, estas aproximações são as mais importantes para nosso estudo. A partir

[5]Referindo-se à Aproximação Born-Oppenheimer, será usada a sigla BOA (Born–Oppenheimer Approximation .)

destas, obtém-se a superfície de energia potencial, ou seja, a energia de interação de um sistema molecular ou atômico em função da coordenadas relativas da posição.

O movimento de partículas é descrito pela equação de Schrödinger, com a forma estacionária

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{2.1}$$

em que $\hat{H}$ denota o operador Hamiltoniano do sistema estudado, Ψ, a função de onda e, E, a energia do sistema [2] [42].

Para um sistema molecular geral, constituído de núcleos e elétrons, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{r};\mathbf{R}), \tag{2.2}$$

em que o operador $\hat{T}_n(\mathbf{R})$ representa a energia cinética dos núcleos, $\hat{H}_e(\mathbf{r};\mathbf{R})$ é o Hamiltoniano eletrônico, $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}$ são as coordenadas nucleares e eletrônicas, respectivamente. O Hamiltoniano eletrônico, que também depende de forma paramétrica das coordenadas nucleares, assume a forma

$$\hat{H}_e(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{en}(\mathbf{R},\mathbf{r}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}), \tag{2.3}$$

sendo $\hat{T}_e(\mathbf{r})$ o operador energia cinética dos elétrons, $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$ energia potencial eletrostática que inclui todas as interações elétron-elétron, $\hat{V}_{en}(\mathbf{R},\mathbf{r})$ energia potencial atrativa de todas as interações elétron-núcleo e $\hat{V}_{nn}(\mathbf{R})$ energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.

Sabe-se que, para um sistema constituído por N núcleos e n_e elétrons, os termos representados acima são dados por:

$$\hat{T}_n(\mathbf{R}) = -\sum_{k=1}^{N}\left(\frac{1}{2M_k}\right)\nabla_k^2 \equiv \nabla_N^2 \tag{2.4}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n_e}\nabla_i^2 \tag{2.5}$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n_e}\frac{1}{r_{ij}} \tag{2.6}$$

$$\hat{V}_{en} = -\sum_{k=1}^{N}\sum_{i=1}^{n_e}\frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \tag{2.7}$$

$$\hat{V}_{nn} = -\frac{1}{2}\sum_{k\neq k'}^{N}\frac{Z_k Z_{k'}}{R_{kk'}} \tag{2.8}$$

[6] Neste capítulo serão usadas unidades atômicas.

Na equação (2.4), M_k denota massa do k-ésimo núcleo, e o símbolo ∇_N^2 foi introduzido para incluir dependência da massa, sinal e somatório. Nas demais, Z_k denota a carga do k-ésimo núcleo, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e $R_{kk'} = |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|$.

Considerando que todos os núcleos estão fixos no espaço, o movimento dos elétrons é regido pela equação

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \epsilon_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \tag{2.9}$$

em que $\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ e $\epsilon_i(\mathbf{R})$ denotam as autofunções e os autovalores adiabáticos para os elétrons, considerando os núcleos fixos e a coordenadas $\mathbf{R}$ como parâmetros, para o estado eletrônico i. A equação (2.9) é conhecida como equação de Schrödinger eletrônica. As autofunções adiabáticas são ortonormais, assim:

$$\delta_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})\phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r})d\mathbf{r} = \begin{cases} 1; & i = j \\ 0; & i \neq j. \end{cases} \tag{2.10}$$

Uma vez que as autofunções adiabáticas, $\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, formam um conjunto completo ortonormal, a função de onda molecular $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, que satisfaz a equação de Schrödinger [43]

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \tag{2.11}$$

pode ser expandida na forma [44]

$$\Psi = \sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \tag{2.12}$$

em que χ_i é a função de onda nuclear na representação adiabática. Substituindo (2.12) em (2.11), obtemos:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left(\sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right) = E \left(\sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right). \tag{2.13}$$

Utilizando (2.2) em (2.13), obtém-se

$$(\hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})) \left(\sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right) = E \left(\sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right), \tag{2.14}$$

onde:

$$\sum_i^\infty \left[\hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \left(\sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right). \tag{2.15}$$

Multiplicando (2.15) por $\phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ e integrando sobre todas as coordenadas eletrônicas,

obtém-se a seguinte igualdade:

$$\sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R},\mathbf{r}) \left[\hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{R},\mathbf{r})\right] \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r} = E \int \left(\sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R})\phi_j^*(\mathbf{R},\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})\right) d\mathbf{r} \tag{2.16}$$

Observa-se então que:

$$\begin{aligned} E \int \left(\sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R})\phi_j^*(\mathbf{R},\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})\right) d\mathbf{r} &= E\left(\sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R}) \int \phi_j^*(\mathbf{R},\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r}\right) \\ &= E\left(\sum_i^\infty \chi_i(\mathbf{R})\delta_{ij}\right) \\ &= E\chi_j(\mathbf{R}). \end{aligned} \tag{2.17}$$

Observa-se ainda que

$$\begin{aligned} \sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R},\mathbf{r}) \left[\hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{R},\mathbf{r})\right] \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r} &= \sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R},\mathbf{r})\hat{T}_n(\mathbf{R})\chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r} + \\ &+ \sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R},\mathbf{r})\hat{H}_e(\mathbf{R},\mathbf{r})\chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \tag{2.18}$$

e que vale a simplificação.

$$\sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R},\mathbf{r})\hat{H}_e(\mathbf{R},\mathbf{r})\chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r} = \epsilon_j(\mathbf{R})\chi_j(\mathbf{R}). \tag{2.19}$$

Além disso:

$$\begin{aligned} \sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R},\mathbf{r})\hat{T}_n(\mathbf{R})\chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r} &= \sum_i^\infty \int \phi_j^*(\mathbf{R},\mathbf{r})\nabla_n^2(\mathbf{R})\chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \sum_i^\infty \int \phi_j^* \left[\phi_i\nabla_n^2\chi_i + \chi_i\nabla_n^2\phi_i + 2(\nabla_n\phi_i)(\nabla_n\chi_i)\right] d\mathbf{r} \\ &= \nabla_n^2\chi_j + \sum_i^\infty \left(\chi_i \int \phi_j^*\nabla_n^2\phi_i dr + 2\nabla_n\chi_i \int \phi_j^*\nabla_n\phi_i d\mathbf{r}\right). \end{aligned} \tag{2.20}$$

Logo, denotam-se:

$$F_{ji} = \int \phi_j^*\nabla_n\phi_i d\mathbf{r}, \tag{2.21}$$

$$G_{ji} = \int \phi_j^*\nabla_n^2\phi_i d\mathbf{r} \tag{2.22}$$

e

$$\hat{\Lambda}_{ji} = 2F_{ji}\nabla_n + G_{ji}, \tag{2.23}$$

podendo-se reescrever (2.20) como.

$$\sum_i^{\infty} \int \phi_j^* \hat{T}_n \chi_i \phi_i d\mathbf{r} = \nabla_n^2 \chi_j + \sum_i^{\infty} \hat{\Lambda}_{ji}\chi_i. \tag{2.24}$$

Pelas equações (2.24), (2.19) e (2.18), obtém-se que:

$$\sum_i^{\infty} \int \phi_j^* \left[\hat{T}_n + \hat{H}_e\right] \chi_i \phi_i d\mathbf{r} = \nabla_n^2 \chi_j + \sum_i^{\infty} \hat{\Lambda}_{ji}\chi_i + \epsilon_j \chi_j. \tag{2.25}$$

Finalmente, pelas equações (2.25), (2.17) e (2.16), segue-se que.

$$\nabla_n^2 \chi_j + \sum_i^{\infty} \hat{\Lambda}_{ji}\chi_i + \epsilon_j \chi_j = E\chi_j. \tag{2.26}$$

Os elementos F_{ji} e G_{ji} definidos em (2.21) e (2.22) são chamados elementos de acoplamento não adiabáticos de primeira e segunda ordem, respectivamente. Por sua vez, a equação (2.23) fornece os elementos $\hat{\Lambda}_{ji}$ da matriz de acoplamento $\hat{\mathbf{\Lambda}}$. Em mecânica quântica, o cálculo direto dessa matriz é uma tarefa muito difícil. Assim, o uso da aproximação adiabática, na qual os termos fora da diagonal ($\hat{\Lambda}_{ji}$, com $j \neq i$) são descartados, torna-se muito útil. Essa aproximação justifica-se pelo argumento de que a massa nuclear é muito maior do que a massa eletrônica, portanto os núcleos movem-se muito mais lentamente do que os eletróns. Consequentemente, as energias cinéticas nucleares são geralmente muito menores do que as eletrônicas, de modo que os elementos das matrizes de acoplamento não-adiabáticas, que resultam de movimentos nucleares, são geralmente pequenos.

Obtém-se então a aproximação adiabática para função de onda nuclear,

$$\nabla_n^2 \chi_j + \hat{\Lambda}_{jj}\chi_j + \epsilon_j \chi_j = E\chi_j, \tag{2.27}$$

ou equivalentemente,

$$(\hat{T}_n + \epsilon_j + \hat{\Lambda}_{jj})\chi_j = E\chi_j, \tag{2.28}$$

em que $\hat{\Lambda}_{jj} = 2F_{jj}\nabla_n + G_{jj}$ é a correção diagonal.

Na BOA, o termo de correção diagonal é negligenciado, com a justificativa de que ele é menor que ϵ_j, por um fator aproximadamente igual à razão entre massas nucleares e eletrônicas. Com isso, a equação (2.28) toma a forma [38]:

$$(\hat{T}_n + \epsilon_j)\chi_j = E\chi_j. \tag{2.29}$$

Consegue-se então uma separação completa dos movimentos eletrônico e nuclear: primeiro, obtendo autovalores eletrônicos $\epsilon(\mathbf{R})$ em uma dada geometria nuclear; depois, resolvendo o problema da dinâmica nuclear usando $\epsilon(\mathbf{R})$ como o potencial para núcleos. Assim sendo, $\epsilon(\mathbf{R})$ é uma superfície de energia potencial, na qual se movem os núcleos atômicos do sistema molecular.

2.1.2 Cálculos *ab initio*

Para solução do problema eletrônico da dinâmica através da BOA, inicialmente é preciso encontrar os autovalores $\epsilon(\mathbf{R})$.

Considerando-se um sistema molecular composto por n_e elétrons e N núcleos, sejam Z_k a carga do k-ésimo núcleo, $\mathcal{R}_{ik} = |\mathbf{r_i} - \mathbf{R_k}|$, definindo-se para cada elétron i:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{k=1}^{N} \frac{Z_k}{\mathcal{R}_{ik}}. \tag{2.30}$$

Então, com a mesma notação da seção anterior ($r_{ij} = |\mathbf{r_i} - \mathbf{r_j}|$), o Hamiltoniano eletrônico para uma configuração nuclear fixa pode ser escrito como:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{h}(i) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{1}{r_{ij}}. \tag{2.31}$$

Logo, por (2.31), (2.9) e omitindo a dependência paramétrica de $\mathbf{R}$ para não carregar a notação, a função de onda eletrônica ϕ_l satisfaz a equação:

$$\left[\sum_{i=1}^{n_e} \hat{h}(i) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{1}{r_{ij}}\right] \phi_l(\mathbf{r}) = \epsilon_l \phi_l(\mathbf{r}). \tag{2.32}$$

Observa-se, contudo, que, por se tratar de um sistema de muitos corpos, encontrar a solução exata dessa equação é inviável. Desse modo, é preciso introduzir métodos para encontrar soluções aproximadas. Na próxima seção, será apresentada com a aproximação de Hartree-Fock.

2.1.3 Hartree-Fock

Ao calcular a energia do estado fundamental de um sistema molecular, o uso de métodos variacionais é conveniente [41]. Nesse caso, a função de onda pode ser determinada

encontrando o extremo do funcional,

$$J = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau, \tag{2.33}$$

em que se supõe ψ normalizada, isto é, $< \psi | \psi >= \int \psi^* \psi d\tau = 1$.
A eficácia do método variacional depende da escolha da função teste, sendo possível construí-la como produto de diferentes funções de onda para os elétrons:

$$\psi(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}, \ldots, \mathbf{r_{n_e}}) = \psi_1(\mathbf{r_1})\psi_2(\mathbf{r_2}) \ldots \psi_{n_e}(\mathbf{r_{n_e}}). \tag{2.34}$$

Para n_e elétrons com coordenadas $\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}, ..., \mathbf{r_{n_e}}$, parte-se do pressuposto de que os elétrons se movem independentemente.

Substituindo (2.34) em $J(\psi) = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau$, com $\hat{H}$ dado pela equação (2.31), obtém-se:

$$J = \sum_i \int \psi_i^* \hat{h}(i) \psi_i d^3 r_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int \psi_i^* \psi_j^* \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_i \psi_j d^3 r_i d^3 r_j. \tag{2.35}$$

Usando as condições de normalização adicionais $\int \psi_i^* \psi_i d^3 r_i = 1$, pode-se rescrever $\delta J = 0$ como:

$$\delta J = \sum_i \int \delta \psi_i^* \left\{ \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_j d^3 r_j \right\} \psi_i d^3 r_i = 0, \tag{2.36}$$

cuja variação $\delta \psi_i^*$ satisfaz a condição:

$$\int \delta \psi_i^* \psi_i d^3 r_i = 0 \tag{2.37}$$

Multiplicando-se cada uma das equações dadas em (2.37) pelo multiplicador de Lagrange ϵ_i e adicionando-os à equação (2.36), obtém-se

$$\sum_i \int \delta \psi_i^* \left\{ \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_j d^3 r_j \right\} \psi_i d^3 r_i = \sum_i \epsilon_i \int \delta \psi_i^* \psi_i d^3 r_i, \tag{2.38}$$

ou equivalentemente,

$$\sum_i \int \delta \psi_i^* \left\{ \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_j d^3 r_j - \epsilon_i \right\} \psi_i d^3 r_i = 0 \tag{2.39}$$

Como as variações $\delta \psi_i^*$ são independentes, a equação pode ser satisfeita somente

quando as equações

$$\left[\hat{h}(i) + \sum_{j\neq i} \int \psi_j^* \left(\frac{1}{r_{ij}}\right) \psi_j d^3 r_j - \epsilon_i\right] \psi_i = 0 \tag{2.40}$$

são satisfeitas $\forall i \in \{1, 2, \ldots, n_e\}$.

O conjunto de equações (2.40) para determinar as funções de onda $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_{n_e}$ e energias $\epsilon_1, \epsilon_2, \ldots, \epsilon_{n_e}$ foi proposto por Hartree [45] com base no campo médio produzido pelos elétrons. Fock [46] obteve as equações usando o princípio variacional aqui descrito.

Para resolver tais equações (2.40), Hartree aplicou o método das aproximações sucessivas. Mais especificamente, como zero-ésima aproximação, Hartree usou as funções "*hidrogenio-like*"$\psi_i^{(0)}$ e, com essas funções, ele avaliou a soma para cada i

$$\mathcal{V}_i^{(0)} := \sum_{j\neq i} \int \psi_j^{(0)^*} \left(\frac{1}{r_{ij}}\right) \psi_j^{(0)} d^3 r_j, \tag{2.41}$$

que é a energia média de interação do i-esimo elétron, interagindo com todos os outros elétrons que estão nos estados descritos pelas funções $\psi_j^{(0)}$. Substituindo-se (2.41) em (2.40), obtém-se um conjunto de equações independentes a partir do qual podem ser determinadas as funções $\psi_i^{(1)}$ na primeira aproximação:

$$[\hat{h}(i) + \mathcal{V}_i^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}]\psi_i^{(1)} = 0 \tag{2.42}$$

Resolvendo esse conjunto de equações, pode-se calcular a nova energia potencial

$$\mathcal{V}_i^{(1)} := \sum_{j\neq i} \int \psi_j^{(1)^*} \left(\frac{1}{r_{ij}}\right) \psi_j^{(1)} d^3 r_j, \tag{2.43}$$

a partir da qual podem ser calculadas as funções $\psi_i^{(2)}$ da segunda aproximação:

$$[\hat{h}(i) + \mathcal{V}_i^{(1)} - \epsilon_i^{(1)}]\psi_i^{(2)} = 0 \tag{2.44}$$

Se o processo for convergente, procedendo sucessivamente como acima, pode-se obter, para cada i, a energia potencial

$$\mathcal{V}_i(\mathbf{r_i}) := \sum_{j\neq i} \int \psi_j^* \left(\frac{1}{r_{ij}}\right) \psi_j d^3 r_j, \tag{2.45}$$

que, na equação

$$[\hat{h}(i) + \mathcal{V}_i - \epsilon_i]\psi_i = 0 \tag{2.46}$$

levará a obter quase as mesmas funções ψ_j que são usadas para calcular a energia potencial (2.45). Essa energia, calculada pelo método HF, é denominada energia de campo autoconsistente.

A escolha da função de onda de um único elétron não leva em conta o caráter fermiônico dos elétrons, logo uma função de onda adequada do conjunto de elétrons deve ser antissimétrica.

Fock [46] obteve corretamente a simetria de uma função de onda eletrônica para um campo autoconsistente (SCF). No método de Fock, a função teste é construída por meio do determinante de Slater

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) & \dots & \psi_1(\xi_{n_e}) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) & \dots & \psi_2(\xi_{n_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_e}(\xi_1) & \psi_{n_e}(\xi_2) & \dots & \psi_{n_e}(\xi_{n_e}) \end{vmatrix} \tag{2.47}$$

em que ξ_i representa as coordenadas espaciais e de spin do elétron i. As colunas no determinante de Slater são funções de onda de elétrons individuais, spin-orbitais, enquanto as linhas representam as coordenadas dos elétrons. Além disso, n_e representa o número de elétrons e de orbitais.

Embora a função de onda (2.47) leve em conta a natureza correta do elétron, ainda não é a forma mais geral de função teste que pode ser usada no método variacional.

Considerando $\hat{A}$ como o operador antissimetrizador, que é dado por

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \sum_{k=1}^{n_e!} (-1)^k \hat{P}, \tag{2.48}$$

em que $\hat{P}$ é um operador de permutação, segue-se pela definição do determinante que (2.47) pode ser expressa como:

$$\Psi = \hat{A}[\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2)\dots\psi_{n_e}(\xi_{n_e})]. \tag{2.49}$$

Pode-se verificar que $\hat{A}$ satisfaz as seguintes relações:

a) $\hat{A}^2 = \sqrt{n_e!}\hat{A}$;

b) $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$;

c) $\hat{A}\left(\frac{1}{r_{ij}}\right) = \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)\hat{A}$;

d) $\hat{A}\hat{h}(i) = \hat{h}(i)\hat{A}$.

Com a função de teste dada por (2.47), obtém-se que

$$J = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = I + II, \tag{2.50}$$

em que

$$I = \sum_i \int \hat{A}^*[\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2)\dots\psi_{n_e}(\xi_{n_e})]^* \hat{h}(i) \hat{A}[\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2)\dots\psi_{n_e}(\xi_{n_e})]d\tau \quad \text{e}$$

$$II = \frac{1}{2}\sum_i \int \hat{A}^*[\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2)\dots\psi_{n_e}(\xi_{n_e})]^* \left(\frac{1}{r_{ij}}\right) \hat{A}[\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2)\dots\psi_{n_e}(\xi_{n_e})]d\tau$$

Define-se para $i, j \in \{1, \dots, n_e\}$ os termos $\mathcal{I}_{ij} = \int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j^*(\xi_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_i(\xi_i)\psi_j(\xi_j)d^3r_i d^3r_j$ e $\mathcal{K}_{ij} = \int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j^*(\xi_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_i(\xi_j)\psi_j(\xi_i)d^3r_i d^3r_j$. Então, pelas propriedades (a)-(d) anunciadas e tendo em mente que $\int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j(\xi_j)d^3r_i = \delta_{ij}$, obtém-se que:

$$I = \sum_{i=1}^{n_e} \int \psi_i^*(\xi_i)\hat{h}(i)\psi_i(\xi_i)d^3r_i = \sum_{i=1}^{n_e} \epsilon_i^{HF} \quad \text{e} \tag{2.51}$$

$$\begin{aligned} II = \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{n_e} \Bigg[& \int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j^*(\xi_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_i(\xi_i)\psi_j(\xi_j)d^3r_i d^3r_j - \\ & - \int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j^*(\xi_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_i(\xi_j)\psi_j(\xi_i)d^3r_i d^3r_j \Bigg] \\ = \frac{1}{2}\sum_{i,j} & [\mathcal{I}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}]. \end{aligned} \tag{2.52}$$

Segue-se que a energia de Hartree-Fock E_{HF} se escreve como:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n_e} \epsilon_i^{HF} + \frac{1}{2}\sum_{i,j} [\mathcal{I}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}]. \tag{2.53}$$

Vale observar que o primeiro termo da equação 2.53 é a soma dos valores médios das energias. O segundo termo contém duas partes: $\mathcal{I}_{ij}$ representa a interação eletrostática de dois elétrons nos estados i e j, enquanto $\mathcal{K}_{ij}$ é a chamada energia de troca Hartree-Fock, não tendo nenhum análogo na física clássica. Trata-se de uma consequência do caráter fermiônico dos elétrons.

2.1.4 Métodos pós Hartree-Fock

A abordagem Hartree-Fock é um método muito aproximado para resolver problemas eletrônicos, embora também forneça resultados muito úteis e até mesmo precisos para quantidades como geometrias de equilíbrio das moléculas [47]. O método HF consiste, essencialmente, na aproximação de campo médio em que cada elétron se move sob a influência da interação média devido a todos os outros elétrons. Como resultado, ele negligencia os movimentos instantâneos ou correlacionados dos elétrons, sendo útil definir a diferença entre a energia exata (E_{exat}) do sistema eletrônico e o HF como energia de correlação eletrônica:

$$E_{corr} = E_{exat} - E_{HF}. \tag{2.54}$$

A energia de correlação [47] é muito significativa na maioria dos problemas químicos, mesmo quando a energia de HF representa a maior parte da energia total (95 % a 99 %). O interesse não está no valor absoluto da energia, mas nas diferenças entre os valores das configurações. Tal diferença (por exemplo, entre dois níveis vibracionais de um sistema diatômico) pode ser da mesma ordem da E_{corr}. Assim, essas "pequenas"contribuições podem ser significativas [48].

Para recuperar a energia de correlação, é necessário ir além da aproximação HF. Para o cálculo de energia de correlação eletrônica é incluir mais de um determinante de Slater na expansão da função de onda eletrônica:

$$\Psi = \sum_k c_k D_k, \tag{2.55}$$

em que D_0 é o determinante de Slater para as funções de onda do estado fundamental, composto pelos n_e orbitais moleculares mais baixos; D_k é o determinante de Slater para $k \geq 1$. Essa abordagem é designada por Interação de Configuração ou IC [48].

Contudo, os cálculos IC completos são raramente feitos porque eles são muitos caros computacionalmente. Desse modo, o cálculo preciso da energia de correlação para elétrons em um sistema molecular é uma tarefa difícil. Por isso, tornam-se necessários outros métodos e truncamentos em expansões do IC. Em alguns cálculos, começa-se com uma aproximação de HF, incluindo-se, por meio de correções, a correlação electrônica.

Alguns desses métodos envolvem a teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPn, sendo n a ordem da correção), o método da ligação de valência generalizada (GVB), o campo auto consistente multiconfiguracional (MCSF) e a Teoria dos aglomerados acoplados (CC).

A seguir, será feita uma breve descrição sobre alguns desses métodos:

- **MRCI**[49] (Interação de configuração de multireferência): consiste não só em uma expansão de interação de configuração dos estados próprios do Hamiltoniano molecular eletrônico em um conjunto de determinantes de Slater, que correspondem a excitações da configuração eletrônica do estado fundamental, mas também de alguns estados excitados; para este trabalho, especificamente, foi utilizado o MRCI incluindo a correção de Davidson para excitações quadruplas, indicadas por MRCI(Q) [50]; A forma geral do método MRCI é o MRCSD, que inclui apenas todas as excitações simples e duplas, ou seja, despreza configurações com mais de dois elétrons em orbitais externos, sua função de onda pode ser escrita como

$$|\psi\rangle = \sum_l C^l \,|\psi_l\rangle + \sum_S \sum_a C_a^S \,|\psi_S^a\rangle + \sum_P \sum_{ab} C_{ab}^P \,|\psi_P^{ab}\rangle \tag{2.56}$$

onde a e b referem-se a orbitais externos, ou seja, aqueles não ocupados nas configurações de referência, l denota uma configuração orbital com N elétrons no espaço orbital interno enquanto S e P denotam estados internos. Como geralmente há muito mais orbitais externos do que internos, os duplos CSF's externos $|\psi_P^{ab}\rangle$ são os mais numerosos na equação 2.56.

É difícil realizar cálculos MRCI com grandes espaços de configuração de referência (e grandes conjuntos de base) que são gerados por duas excitações de elétrons de cada configuração de referência. Com o objetivo de reduzir o esforço computacional, diferentes esquemas de contração têm sido propostos[51, 52, 53].

No MRCI híbrido (ICM-RCI)[51, 54], as configurações internas ψ_{ij}^{kl} e as configurações externas simples ψ_{ij}^{ka} não são estabelecidas, enquanto as configurações duplamente externas ψ_{ij}^{ab} são estabelecidas.

Usando a base de configuração definida acima, a função de onda total pode ser escrita como[55]

$$|\psi\rangle = \sum_l C^l \,|\psi_l\rangle + \sum_S \sum_a C_a^S \,|\psi_S^a\rangle + \sum_{\omega=\pm1} \sum_{ab} \sum_{t\geq u} C_{ab}^{tu,\omega} \,|\psi_{tu,\omega}^{ab}\rangle \tag{2.57}$$

onde $\mathrm{C}_{\mathrm{ab}}^{\mathrm{tu},\omega} = \mathrm{C}_{\mathrm{ba}}^{\mathrm{tu},\omega}$ e as configurações duplamente externas estabelecidas internamente são definidas como

$$|\psi_{tu,\omega}^{ab}\rangle = 1/2(\widehat{E}_{at,bu} + \omega \widehat{E}_{bt,au}) \,|\psi^{ref}\rangle \tag{2.58}$$

onde $\omega = 1$ para pares externos de singleto e $\omega = -1$ para pares externos de tripleto, e $|\psi^{ref}\rangle$ é uma função de onda de referência, que pode ser composta de muitas configurações

$$|\psi^{ref}\rangle = \sum_R \alpha^R |\psi_R\rangle \tag{2.59}$$

Esta representação da função de onda é equivalente a equação 2.56, com D denotando os estados de elétrons N − 2 ortogonalizados internamente contraídos.

A matriz hamiltoniana pode ser diagonalizada usando o procedimento popular de Davidson [56, 57, 58], que se baseia na formação de vetores residuais que podem então ser usados para gerar um vetor atualizado de coeficientes de expansão CI. O vetor residual pode ser expresso como

$$\langle \psi^{ab}_{D,\omega}| \widehat{H} - E |\psi\rangle = [1/2(G^{D,\omega} + \omega(G^{D,\omega})^\dagger) - EC^{D,\omega}]_{ab} \tag{2.60}$$

$$\langle \psi^{a}_{s}| \widehat{H} - E |\psi\rangle = (g^s - EC^s)_a \tag{2.61}$$

$$\langle \psi^{a}_{s}| \widehat{H} - E |\psi\rangle = g^l - EC^l \tag{2.62}$$

As fórmulas explícitas para as quantidades $G^{D,\omega}$, g^s e g^l podem ser encontradas nas Refs. [59, 56, 60], que são calculados usando um método eficiente de IC direto[61, 62].

- **CC** [47] (aglomerados acoplados): basicamente toma o método orbital molecular Hartree-Fock básico e constrói funções de onda multi elétron, usando o operador de cluster exponencial para explicar a correlação de elétrons; e usado em alguns dos cálculos mais precisos para pequenas e médias moléculas;

- **CIS** [63] (Configuração de interação de uma excitação): apenas um elétron foi movido para cada determinante, de modo que esses cálculos fornecem uma aproximação para os estados excitados da molécula, mas não contribuem para a energia do estado fundamental;

- **CISD** [63] (Interação de Configuração de uma e dupla excitação): esses cálculos fornecem um estado fundamental com correlação corrigida;

- **CISDT** e **CISDTQ** [63] (Tripla excitação e Quarta excitação): tais cálculos são feitos apenas quando se deseja alta precisão de resultados, logo inclui-se todas as excitações possíveis.

2.1.5 Extrapolação de base CBS

Para representar os orbitais utiliza-se as funções de base para fornecer conjuntos para o ajuste e para simplificar integrais por meio de resolução aproximada em métodos explicitamente correlacionados.

O menor número de funções possível, para conter todos os elétrons em um átomo neutro, é chamado de conjunto de base mínimo.

Assim, para hidrogênio (e hélio) significa uma única função s, para os elementos da primeira linha da tabela periódica, requer duas funções s (1s, 2s) e um conjunto de funções p ($2p_x, 2p_y, 2p_z$), e assim por diante.

A próxima melhoria é dobrar todas as funções de base, produzindo uma base do tipo *Double zeta* (DZ), que emprega duas funções s para hidrogênio (1s e $1s'$), quatro funções s e duas p para os elementos da primeira linha, e assim por diante.

Pode-se também ir mais longe para *Triple Zeta* (TZ), *Qudruplo Zeta* (QZ), *Quintuple Zeta* (5Z).

Para moléculas pequenas, um aprimoramento significativo para o progresso nos cálculos de estrutura eletrônica tornou-se possível com a introdução de conjuntos de base consistentes com correlação desenvolvidos por Dunning [64]. Os conjuntos de bases de Dunning mais comum são denotados como $aug-cc-pVXZ$ ou $aug-cc-pV(X+d)Z$, em que X = D, T, Q e 5.

Grande parte dos cálculos de estruturas eletrônicas utilizam uma expansão dos orbitais em um conjunto de base, quase sempre do tipo gaussiano e localizado nas posições nucleares, a falta de um conjunto de base completa é um dos fatores que limitam a precisão final. Mais recentemente, tem havido muito interesse em explorar o comportamento sistemático desses conjuntos de base com respeito a variável X, realizando cálculos para vários valores de X e extrapolando para o limite do conjunto de base completo (CBS). O interesse em utilizar a extrabolação de base é o custo computacional mais baixo, nos artigos mais recentes pesquisadores têm usado um esquema prático para extrapolar o conjunto de bases. A energia MRCI(Q) é melhor descrita[60, 56, 65].

A extrapolação CBS para as energias segue o esquema apresentado na [66], onde:

$$\mathrm{E_X}(\mathbf{R}) = \mathrm{E_X^{CAS}}(\mathbf{R}) + \mathrm{E_X^{dc}}(\mathbf{R}) \tag{2.63}$$

onde X identifica o conjunto de bases, X = (T, Q), E_X^{dc} e E_X^{CAS} representa a correlação dinâmica e as energias CASSCF respectivamente. As três distâncias interatômicas são definidas pelo vetor **R**. As energias CAS são extrapoladas para o limite CBS, utilizando o esquema de extrapolação de dois pontos proposto por Karton e Martin [67] e validado

por Varandas [66] na extrapolação das energias CASSCF.

$$E_X^{CAS} = E_\infty^{CAS} + B/X^\alpha \tag{2.64}$$

onde α é uma constante. Sendo um protocolo de dois parâmetros (E_∞^{CAS}, B), um mínimo de duas energias brutas serão necessárias para a extrapolação. O valor de $\alpha = 5,34$ foi utilizado para extrapolar as energias HF para o limite CBS, para a equação 2.64 CAS/AV(T,Q)Z. Para extrapolar a energia da correlação dinâmica (dc), o esquema de extrapolação uniforme de pares singleto e tripleto desenvolvido por Varandas [68] demonstrou grande promessa na extrapolação de pares de números cardinais (T, Q), que assume a seguinte formação

$$E_X^{dc} = E_\infty^{dc} + \frac{A_3}{(X+\alpha)^3} + \frac{A_5}{(X+\alpha)^5} \tag{2.65}$$

em que,

$$A_5 = A_5(0) + cA_3^{(5/4)} \tag{2.66}$$

onde $A_5(0) = 0,0037685459$, $c = -1,17847713$ e $\alpha = -3/8$ como contantes [66, 26] a equação 2.65 pode ser reduzida a uma regra de dois parâmetros (E_∞^{dc}, A_3), que é realmente usada para o procedimento prático.

2.1.6 Expansão de muitos corpos

Os cálculos *ab initio* fornecem o valor da energia potencial para cada configuração nuclear estudada. No entanto, em muitos casos, é de interesse obter uma representação analítica da PES, uma vez que essa representação descreve de forma mais realística o problema estudado o que corrobora com o experimento.

Com isso Murrell desenvolveu o método de expansão de muitos corpos (MBE) [69] a partir do trabalho de Eyring, Polanyi e Sato [70] e o método "moléculas diatômicas"(DIM) [71].

O MBE resume-se em representar a interação total do sistema poliatômico, levando em conta todas as interações de muitos corpos de cada fragmento.

A expansão de muitos corpos para uma superfície de energia potencial de valor único para um sistema n-atômico [72] é descrita como

$$V_{ABC...N}(\mathbf{R}) = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) + \\ + \cdots + V_{ABC...N}^{(n)}(\mathbf{R}). \quad (2.67)$$

Os $\sum^{'s}$ indicam as somas de todos os termos que correspondem aos fragmentos $1 \leq m \leq N$. A energia do átomo A produzida pela remoção adiabática desse átomo no conjunto é representada por $V_A^{(1)}$ e $\sum V_A^{(1)}$ representa a soma de todos os termos de um corpo.

O primeiro termo da equação (2.67) é diferente de zero se na dissociação o átomo estiver em seu estado excitado, quando o átomo está no seu estado fundamental a soma sobre as energias dos termos de um corpo é zero.

O segundo termo da equação (2.67) representa a energia de dois corpos e depende da distância que separa os dois átomos, sendo que a energia vai para zero quando a distância R_{AB} aumenta. O terceiro termo da equação (2.67) representa a energia de três corpos que depende das três distâncias interatômicas da tríade ABC. Se remover um átomo levando duas distâncias interatômicas ao infinito, esse termo se anula. O último termo da equação (2.67) é a energia no enésimo corpo que se tornará zero se algum átomo for movido para o infinito. A dimensão das coordenadas internas da função de potencial total, $3N - 6$, não só depende do número de átomos do sistema, mas também fornece o número de distâncias interatômicas ($3N - 5$ para uma molécula linear).

Para obter o potencial total, é necessária uma função que depende do conjunto completo de variáveis. O potencial é construído para satisfazer todos os limites de dissociação e fornece um recurso para construção de sistemas poliatômicos maiores, ou seja, o potencial de n corpos pode ser reduzido ao potencial de $n - 1$ corpos ou pode ser expandido para um sistema de $n + 1$ corpos.

A representação analítica da superfície de energia potencial para todas as configurações possíveis do sistema é proposta pelo método MBE, 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. Dessa falha surge a ideia de dividir cada termo de muitos corpos em duas partes.

A representação analítica segue a metodologia de expanção de muitos corpos de Aguado e Paniagua [27, 28]. Na equação 2.67, cada termo de energia de muitos corpos pode ser dividido em duas partes. Dentro dessa ideia, Aguado e Paniagua propuseram sua representação de longo e curto alcance, também amplamente empregada [29, 2].

Para representar analiticamente a PES, segue-se o seguinte formalismo [27, 28], separando cada termo de muitos corpos em um potencial de curto alcance e um potencial de

longo alcance, para os termos diatômicos temos a seguinte forma:

$$V_{AB}^{(2)} = V_{short}^{(2)} + V_{long}^{(2)}, \tag{2.68}$$

em que

$$V_{short}^{(2)} = \frac{a_0}{R_{AB}} e^{-\beta_{(1)}^2 R_{AB}} \tag{2.69}$$

Portanto, os potenciais diatômicos tendem a um valor infinito para $\mathrm{R_{AB}} \to 0$, e os potenciais de longo alcance que tendem a zero $\mathrm{R_{AB}} \to \infty$ com a seguinte expressão:

$$V_{long}^{(2)} = \sum_{i=1,}^{N} a_i (R_{AB} e^{-\beta_{(2)}^2 R_{AB}})^i \tag{2.70}$$

Seguindo também o formalismo de Aguado e Paniagua, o termo de energia de três corpos $\mathrm{V_{ABC}^{(3)}}$ pode ser escrito como polinômios de ordem M [27, 28]::

$$\mathrm{V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = \sum_{j,k,l=0,}^{M} C_{jkl} \rho_{AB}^{j} \rho_{BC}^{k} \rho_{AC}^{l}} \tag{2.71}$$

em que

$$\begin{aligned} \rho_{AB} &= R_{AB} e^{-\beta_{AB}^{(3)}} \\ \rho_{BC} &= R_{BC} e^{-\beta_{BC}^{(3)}} \\ \rho_{AC} &= R_{AC} e^{-\beta_{AC}^{(3)}} \end{aligned} \tag{2.72}$$

Onde $\beta_{\mathrm{AB}}^{(3)}$ é o parâmetro não linear e $\mathrm{C_{jkl}}$ da equação 2.71 é o parâmetro linear que são determinados no procedimento de ajuste .

Para garantir que o termo de três corpos se torne zero em todos os limites de dissociação e quando pelo menos uma das distâncias internucleares for zero, temos as seguintes restrições $\mathrm{j + k + l \neq k \neq l}$ e $\mathrm{j + k + l \leq M}$.

2.2 Análise da superfície de energia potencial

Uma vez reunidas informações suficientes sobre a energia potencial do sistema em estudo, é necessário apresentá-la de forma funcional global realista, para a realização de estudos de dinâmica. No entanto, a escolha de uma função adequada não é uma tarefa fácil. Uma representação bem sucedida de um PES global para cálculos dinâmicos deve

satisfazer certos critérios, conforme discutido por Wright e Gray [73]:

1 - "Deve caracterizar com precisão o reagente e o produto (ou qualquer fragmento do sistema completo)."

2 - "Deve ter propriedades de simetria corretas do sistema."

3 - "Deve representar a verdadeira PES em regiões de interação para as quais dados teóricos experimentais ou não empíricos estão disponíveis (incluindo, em princípio, as regiões de muito curto e longo alcance associadas a vários canais assintóticos [74]). "

4 - "Deve se comportar de maneira fisicamente razoável nas partes da região de interação para as quais não há dados experimentais ou teóricos disponíveis."

5 - "Ele deve conectar a região de curto alcance com a região de longo alcance de forma fisicamente aceitável"

6 - "A função e suas derivadas devem ter as formas algébricas mais simples possíveis, consistentes com a qualidade desejada do ajuste."

7 - "Deve exigir o menor número possível de pontos de dados para obter um ajuste preciso."

8 - "Deve convergir para a superfície verdadeira à medida que mais dados se tornam disponíveis."

9 - "Deve indicar onde é mais significativo computar os pontos de dados."

10 - "Deve ter uma quantidade mínima de pontos corrigidos para o ajuste."

Os critérios de 1 a 5 devem ser obedecidos para se obter resultados razoáveis nos cálculos subsequentes com a função. Os critérios de 6 a 10 são desejáveis por razões práticas. Encontrar uma função que atenda a esses critérios requer habilidade e uma quantidade considerável de experiência [75].

Capítulo 3

Metodologia dinâmica molecular

3.1 Método clássico

O processo de espalhamento clássico ou quântico, com massa elevada e de altas energias, tem como limite as trajetórias clássicas [76] [77] [78]. Quando se lida com processos moleculares, essas trajetórias clássicas fornecem conexão entre o experimento e o potencial de interação dos átomos.

Quando são usadas as trajetórias clássicas para descrever as reações químicas, muitas vezes, por simplicidade, é preciso considerar condições quânticas para minimizar o erro, ou seja, em muitos casos, esses processos clássicos são considerados com algumas correções quânticas requeridas sob certas condições [79].

Uma justificativa é que tais correções, na presença de tunelamento, por exemplo, não demonstraram mudanças significativas, visto que o comprimento de onda de De Broglie é muito pequeno [76]. Em outras palavras, observou-se que, em um tratamento quântico e clássico do mesmo sistema molecular, não foram obtidas diferenças significativas [78] [80] [81]. Já em baixas energias translacionais, essas diferenças podem ser mais significativas, ou seja, é possível notar uma diferença devido aos efeitos quânticos [76].

Os movimentos dos átomos são descritos classicamente com a solução das equações de Hamilton que tem a forma [82]:

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{dp_i}{dt}, \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{dq_i}{dt}, \tag{3.1}$$

em que a função hamiltoniana do sistema, H, se escreve como a soma das energias cinéticas T e potenciais V, isto é, $H = T(\mathbf{p},\, \mathbf{q}) + V(\mathbf{q})$. Deve-se recordar que a função de energia potencial $V(\mathbf{q})$ (que descreve a superfície de energia potencial) já foi mencionada na equação 2.67.

Observa-se que as equações de Hamilton (3.1) podem ser resolvidas numericamente por diversos algoritmos já desenvolvidos. Quando se obtém um conjunto completo de trajetórias, os valores finais de coordenadas e *momenta* são transformados em quantidades como constante de velocidade de reação, que pode ser comparada com a experiência.

Outro formalismo muito utilizado em simulações de dinâmica molecular são as equações de movimento de Newton, a evolução temporal de um conjunto de partículas em interação é seguida através da solução das equações:

$$F_i = m_i \frac{d^2 q_i(t)}{dt^2}, \quad F_i = -\nabla V(\mathbf{q}), \tag{3.2}$$

Em que V(q) é a PES, para encontrar distribuições apropriadas de valores iniciais de coordenadas e momentos como: energia translacional, parâmetro de impacto, energias rovibracionais, são comumente usados métodos de Monte Carlo, uma vez que a escolha das coordenadas e dos momentos iniciais constitui um aspecto significativo de uma simulação de trajetórias. Essas condições iniciais devem ser escolhidas de tal forma que os resultados de um conjunto de trajetórias possam tanto ser comparados com a experiência e com a teoria quanto ser usados para predições sobre a dinâmica molecular do sistema.

Nas colisões moleculares estudadas neste trabalho, foi utilizada uma versão adaptada do VENUS96 [83]. Para selecionar as condições iniciais dos reagentes, foi utilizado o método Monte Carlo. A integração das equações clássicas de movimento é efetuada através de uma combinação dos algoritmos de Runge-Kutta, de quarta ordem, e de Adams Multon, de sexta ordem.

3.1.1 Método quase-clássico para reações bi-moleculares

Como mencionado na seção 3.1, as equações clássicas fornecem um estudo dinâmico de uma colisão, entretanto, uma vez que as configurações iniciais dos reagentes separados são descritas por seus estados quânticos vibracionais e rotacionais, as condições iniciais da colisão devem ser geradas levando em conta tais estados. A essência do método das trajetórias quase-clássicas (QCT) [80] é justamente resolver as equações clássicas de movimento, (3.2) considerando as condições iniciais dos reagentes de acordo com seus estados quânticos.

Introduzindo-se alguns conceitos básicos de colisões, consideremos duas moléculas reagentes A e B. Os reagentes se aproximam com uma velocidade relativa $\mathbf{v_{rel}}$, que pode ser orientada de modo que os reagentes se aproximem de frente, ao longo de um linha que liga os centros de massa (colisão frontal), ou com uma colisão não frontal.

O parâmetro b é definido como a menor distância entre os sistemas diatômicos na

ausência de quaisquer interações entre eles. Assim, uma colisão frontal ocorre quando $b = 0$. Por outro lado, $b > 0$ significa um colisão de raspão. O valor máximo de b que leva à reação é chamado parâmetro máximo de impacto, b_{max}. Para valores maiores que b_{max}, as colisões têm a probabilidade de reação desprezível.

A figura 3.1 representa uma interação repulsiva definida pelo parâmetro de impacto b e pelo ângulo de espalhamento θ.

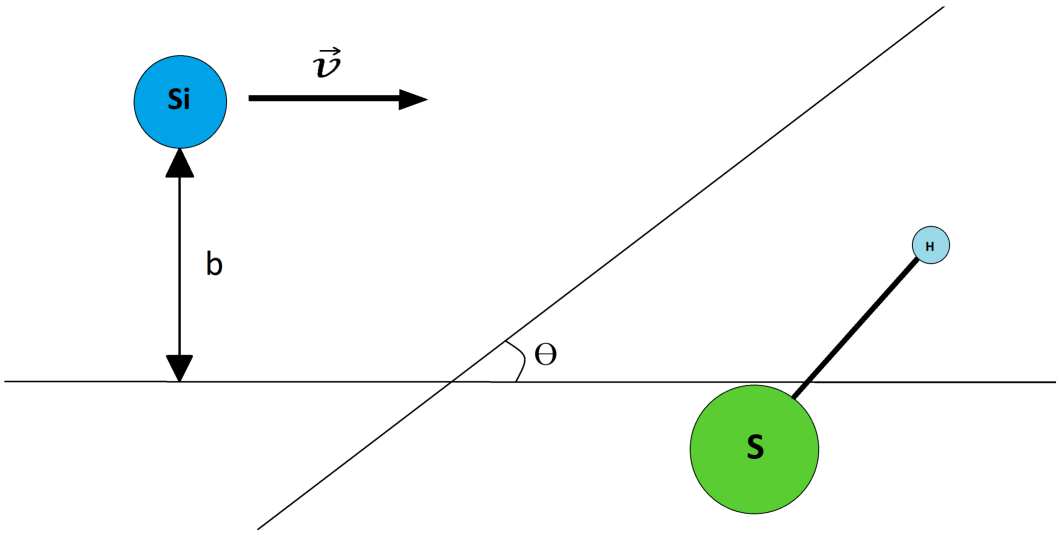


Figura 3.1: Parâmetro de impacto para sistemas envolvento átomo diátomo.

A chamada seção de choque fornece uma medida efetiva da área de colisão. Em uma reação entre A e B para formar produtos

$$A + B \rightarrow produtos, \tag{3.3}$$

a seção de choque pode ser dada em termos da energia de translação relativa E_{tr} de $A+B$ e dos níveis de energia ro-vibracionais de ambas as espécies [84].

Uma seção de choque pode ser expressa como $\sigma_R = \sigma_R(E_{tr}, v, j)$, em que v e j denotam os números quânticos vibracionais e rotacionais dos reagentes, essa configuração pode mudar para o produtos, a energia total do sistema pode é redistribuída mudando a configuração ro-vibracional do produto. Em geral, é referida como uma seção específica reativa para observar o que deriva de uma configuração ro-vibracional específica ou fixa dos reagentes [85, 86].

Se os valores específicos não são selecionados, mas uma distribuição de valores é usada de acordo com alguma função dependente da temperatura, a seção de choque reativa se torna

$$\sigma_r(E_{tr}, T) = \sum_v \sum_J \sigma_R(E_{tr}, v, J)\mathcal{P}_v(T)\mathcal{P}_J(T), \tag{3.4}$$

em que $\mathcal{P}_v(T)$ e $\mathcal{P}_J(T)$ são distribuições populacionais dos números quânticos vibracionais e rotacionais dos reagentes, respectivamente; T é a temperatura, e ambos os somatórios são efetuados sobre todos os números quânticos.

Multiplicando $\sigma(E_{tr};T)$ pela velocidade relativa v_{rel} e integrando sobre a distribuição de Boltzmann, são obtidas as constantes de velocidade de reação

$$K(T) = \int_0^\infty v_{rel}\sigma(E_{tr},T)\mathcal{P}(v_{rel},T)dv_{rel}. \tag{3.5}$$

Observa-se que, inserindo-se a distribuição de Maxwell-Boltzmann para $\mathcal{P}(v_{rel},T)$ em (3.5) e substituindo a energia translacional pela relação $E_{tr} = \frac{\mu_{AB}v_{rel}^2}{2}$, pode-se escrever

$$K(T) = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \sigma(E_{tr},T)\frac{E_{tr}}{(k_BT)^2}\exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_BT}\right)dE_{tr}, \tag{3.6}$$

em que μ_{AB} denota a massa reduzida do sistema, e k_B, a constante de Boltzmann.

Calculando um número total de trajetórias N_T, sendo N_r reativas, a seção de choque da reação (quer para níveis ro-vibracionais específicos, quer não) pode ser calculada como [78]:

$$\sigma_r = \frac{N_r}{N_T}\pi b_{max}^2, \tag{3.7}$$

sendo b_{max} o maior parâmetro de impacto que leva à reação, para valores maiores que b_{max} a trajetória é não reativa, a incerteza associada é

$$\Delta\sigma_R = \left(\frac{N_T - N_R}{N_TN_R}\right)^{1/2}\sigma_R, \tag{3.8}$$

a função opacidade $P(b)$ pode ser obtida com

$$P(b) = \frac{N_r}{N_T}, \tag{3.9}$$

a qual representa a probabilidade de reação para o canal N_r em estudo.

3.2 Funções de excitação e constante de velocidade

Sabe-se que experimentos com feixes moleculares fornecem uma boa escolha para energias iniciais de colisão, sendo frequentemente utilizados para medir a dependência de energia de translação da seção de choque da reação (função de excitação). Grande parte da informação interessante sobre uma reação química elementar pode ser resumida em tal função [87, 88].

Além disso, também é fundamental calcular a constante de velocidade para estados ro-vibracionais específicos dos reagentes. Uma vez que seu valor é obtido para uma determinada energia de translação, alguns modelos são usados para representá-la.

Adequando-se aos dados disponíveis, LeRoy propôs alguns modelos específicos [87]:

- Reações de Classe I. Nesse caso

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} C(E_{tr} - E_{tr}^{th})^n \exp\left(-m[E_{tr} - E_{tr}^{th}]\right), & E_{tr} \geq E_{tr}^{th} \\ 0, & E_{tr} < E_{tr}^{th}, \end{cases} \tag{3.10}$$

em que $m, n \geq 0$ e $\mathrm{E_{tr}^{th}}$ é o limiar de energia. Essas funções crescem de 0 para $\mathrm{E_{tr} = E_{tr}^{th}}$, o termo exponencial faz com que a função de excitação passe através de um máximo conforme o aumento de energia. Tal dependência descreve adequadamente as funções de excitação para reações neutras-neutras.

Substituindo (3.10) em (3.6) obtém-se uma expressão analítica para a constante de velocidade

$$K(T) = C\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{(k_BT)^n \exp\left(-\frac{E_{tr}^{th}}{k_BT}\right)}{(1 + mk_BT)^{n+2}} \left[\Gamma(n+2) + \Gamma(n+1)\frac{(1 + mk_BT)E_{tr}^{th}}{k_BT}\right], \tag{3.11}$$

em que Γ é a função gamma, isto é, para $x \in \mathbb{R}$,

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty s^{x-1} \exp(-s) ds.$$

Vale lembrar que, se $n \in \mathbb{N}$, então $\Gamma(n) = (n-1)!$.

- Reações de Classe II. Nesse caso:

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} \frac{C(E_{tr} - E_{tr}^{th})^n}{E_tr} \exp\left(-m[E_{tr} - E_{tr}^{th}]\right), & E_{tr} \geq E_{tr}^{th} \\ 0, & E_{tr} < E_{tr}^{th}, \end{cases} \tag{3.12}$$

Estas funções são muito semelhantes às anteriores, contudo incluem a função de excitação para a colisão de esferas rígidas, que requer uma energia crítica E_{tr}^{th}. Essa função de excitação fornece [88]:

$$K(T) = C\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{(k_BT)^{n-1}\Gamma(n+1)\exp\left(-\frac{E_{tr}^{th}}{k_BT}\right)}{(1 + mk_BT)^{n+1}}. \tag{3.13}$$

- Reações de Classe III. Nesse caso:

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} CE_{tr}^{n}, & E_{tr} \geq E_{tr}^{th} \\ 0, & E_{tr} < E_{tr}^{th}, \end{cases} \tag{3.14}$$

Esse tipo de funções aplica-se a colisões entre íons de baixa energia.

Para essas funções, a constante de velocidade se torna [87]:

$$K(T) = C\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2}(k_BT)^n[\Gamma(n+2) - P(n+2, E_{tr}/(k_BT))]. \tag{3.15}$$

3.2.1 Reações sem barreiras

Em uma colisão de duas partículas, supostas de massas m_1 e m_2, e que interagem ao longo da linha que une seus centros de massa, o problema de dois corpos pode ser simplificado em um problema de um corpo. Para isso, deve-se considerar uma partícula de massa μ ($\mu = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$), que se move sob a influência de um potencial efetivo (V_{eff}), dado pela soma da interação entre ambas as partículas e um potencial centrífugo [82].

Para as reações que se desenvolvem em uma superfície de energia potencial atrativa, sem uma barreira, no caso a barreira centrífuga no potencial efetivo V_{eff}, pode ainda impedir a reação, a figura 4.6 apresenta o caminho energético com e sem barreira.

Para obter um modelo simples de tal tipo de colisão, serão assumidos reagentes sem estrutura. Deve-se considerar também um potencial atrativo de longo alcance na forma [89]:

$$V(R) = -\frac{C_n}{R^n}, \tag{3.16}$$

em que C_n e n são parâmetros que dependem do tipo de interação. Mais especificamente, tem-se $n = 3$, quando ocorre o tipo dipolo-dipolo, $n = 4$ para quadrupolo-dipolo, e assim por diante [90] [91]. A distância entre os reagentes é denotada por R.

Claramente, a hipótese acima é uma grande simplificação do problema, como nas colisões reais em que se lida com reagentes tendo multipolos elétricos diferentes e cujos valores podem mudar à medida que a reação prossegue. Contudo, esses efeitos devem ser incluídos nos valores de n e C_n, com alguns valores intermediários, não correspondendo exatamente a nenhuma interação multipolar específica, mas a uma mistura delas.

O potencial efetivo se torna

$$V_{eff}(R) = E_{tr}\frac{b^2}{R^2} - \frac{C_n}{R^n}, \tag{3.17}$$

em que b é o parâmetro de impacto. O valor máximo de $V_{eff}(R)$ ocorre em $R = R_0$, em

que

$$R_0 = \left(\frac{nC_n}{2E_{tr}b^2}\right)^{1/(n-2)}. \tag{3.18}$$

Impondo a condição de que a energia de translação deve ser igual ao valor máximo do potencial efetivo para $b = b_{max}$, a função de excitação se torna:

$$\sigma(E_{tr}) = \pi b_{max}^2 = n\pi(n-2)^{\frac{2-n}{n}}\left(\frac{C_n}{2E_{tr}}\right)^{\frac{2}{n}}. \tag{3.19}$$

Substituindo (3.19) em (3.6), obtém-se a constante de velocidade:

$$K(T) = 2n\pi(n-2)^{\frac{2-n}{n}}\left(\frac{2}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{C_n}{2}\right)^{\frac{2}{n}}\Gamma\left(\frac{2n-2}{n}\right)(k_BT)^{\frac{n-4}{2n}}. \tag{3.20}$$

3.2.2 Degenerescência eletrônica

Ao se calcular a constante de velocidade pela seção de choque para processos de colisão molecular deve-se considerar todas as possíveis superfícies de energia potencial sobre as quais ocorre a colisão, entretanto os cálculos teóricos diferem de um fator dos resultatos experimentais, este fator depende da degenerescência eletrônica das espécies envolvidas. No trabalho de Truhlar [92] foi apresentada a devida inclusão da degenerescência eletrônica enquanto Muckerman [93] apontaram sua dependência da temperatura. De forma geral o fator pode ser calculado com a equação [92, 93]

$$g_e(T) = \frac{g_{sistema}}{g_{reag1}\cdot g_{reag2}} \tag{3.21}$$

O numerador denota a degenerescência de todo o sistema molecular e o denominador representa as degenerescências dos reagentes. Observe que esses fatores devem incluir a dependência da temperatura da órbita de spin divisão.

Os principais aspectos do fator de degenerescência são aparesentados a seguir. Para a maioria dos problemas de colisão deve-se considerar mais de m estado eletrônico, por exemplo, como N_2H_2 é um singleto e os radicais NH + NH são tripletos Σ, g_e assume o valor de 1/9 [33]

Para o sistema abordado neste trabalho a degenerescência eletrônica depende da temperatura dos reagentes, a equação fica da seguinte forma:

$$g_e(T) = \frac{g_{SiSH(^2A')}}{g_{SH(^2\Pi)}\cdot g_{Si(^3P)}} \tag{3.22}$$

em que $g_{SiSH(^2A')} = 2$ é a degenerescência do sistema SiSH, $g_{SH(^2\Pi)} = 2[1+\exp(-542.4/T)]$ é a degenerescência do sistema diatômico SH e $g_{Si(^3P)} = 1+3\exp(-110,9/T)+5\exp(-321.1/T)$ e a degenerescência do átomo de Si.

O relaxamento dos níveis de estrutura fina dos reagentes em experimentos de cinética geralmente são mais rápidos que a escala de tempo da reação. Os dados cinéticos consistentes com a distribuição térmica dos estados dos reagentes são então obtidos multiplicando K(T) por um fator dependente da temperatura g(T) que representa a probabilidade de iniciar a colisão na PES reativo a uma dada temperatura

3.3 Métodos de correção da energia do ponto zero (ZPE)

Ainda que os cálculos clássicos forneceçam uma descrição apropriada das colisões moleculares, a natureza quântica do mundo molecular deve ser preservada. Desse modo, alguns comportamentos nos cálculos clássicos devem ser corrigidos.

Quando uma partícula está passando por uma barreira de energia potencial, uma consequência direta da mecânica quântica é o chamado efeito de tunelamento [94]. Embora cálculos clássicos não expliquem esse efeito, foram feitas algumas tentativas para incluí-lo em cálculos clássicos.

As trajetórias reativas sub-limiares (que aparecem em algumas reações com energias translacionais abaixo do limite quântico) constituem um erro importante que surge dos cálculos clássicos [95]. Esse fato pode ser significativo, especialmente para reações do tipo barreira, onde a energia limiar determina a magnitude e a inclinação da constante de velocidade. Para contornar esse problema em algumas reações, pode-se utilizar uma ideia apresentada por Varandas e colaboradores [96], que consiste em calcular trajetórias para energias translacionais acima do limiar energético, cujo valor é fixado à entalpia convencional do estado de transição.

Os cálculos clássicos não proíbem que os sistemas moleculares tenham energia vibracional abaixo do valor mais baixo dado pelos cálculos quânticos. Frequentemente, isso é referido como correção da energia do ponto zero (ZPE), mesmo para o estado fundamental (v = 0) o sistema molecular tem energia vibracional, portanto energias abaixo deste valor são consideradas energias proibidas quanticamente, logo é necessário descartar energias que têm valores abaixo deste limiar. Muitas estratégias foram propostas para explicar a correção da ZPE dos cálculos clássicos, cujos métodos serão destacados [97, 98, 99]:

- IEQMT [99] (Limiar da Mecânica Quântica da Energia Interna): nesse método, é exigido que cada produto tenha uma energia interna maior do que seu ZPE correspondente, ou seja, se a energia total do sistema estiver abaixo da energia vibracional

do reagente, esta trajetória é excluída.

$$E_{total} > E_{ZPE} \tag{3.23}$$

- VEQMT[100] (Limiar da Mecânica Quântica da Energia Vibracional): para esse método, considera-se que a energia vibracional de cada produto deve ser maior do que a sua ZPE, ou seja, se a energia vibracional do produto estiver abaixo da energia vibracional do reagente esta trajetória é excluída.

$$E_{Vibracional} > E_{ZPE} \tag{3.24}$$

Finalmente, observa-se que, embora a mecânica quântica deva ser usada para o tratamento exato da dinâmica dos sistemas moleculares, os métodos clássicos são ferramentas úteis na obtenção de seções de choque para muitos sistemas de interesse químico.

Capítulo 4

Superfície de energia potencial SiSH

Neste capítulo serão apresentados os detalhes da construção da Superfície de Energia Potencial global para o SiSH no seu estados fundamental bem como as funções ajustadas com seus coeficientes e uma análise sobre as principais características.

4.1 Cálculos *ab initio*

Os cálculos da estrutura eletrônica para o sistema SSiH, foram realizados usando o pacote MOLPRO [101]. Para os cálculos foi utilizado o método interação de configuração multi-referência com correções Davidson MRCI(Q) com função de onda de valência total de cálculos de campo autoconsistente de espaço ativo completo (CASSCF) [60, 56, 65].

O conjunto de bases adotados para representar a função de onda do sistema foi ug-cc-pV(T+d)Z (AVTdZ) e aug-cc-pV(Q+d)Z (AVQdZ). Como em trabalhos anteriores [23, 102] os valores de energia foram extrapolados para o limite do conjunto de base completa CBS. Um total de 2487 pontos *ab initio* foi escolhido para mapear a PES SiSH. O grid foi definido para o canal SI–SH foi no intervalo de $1,7 \leq \mathrm{R_{SH}(\AA)} \leq 3,7$, $0,8 \leq r_{\mathrm{Si-SH}}(\AA) \leq 15,0$ e $0,0 \leq \gamma\ (graus) \leq 180,0$; para o canal H–SiS foi definido o intervalo de $2,7 \leq \mathrm{R_{SiS}(\AA)} \leq 4,7$, $0,8 \leq r_{\mathrm{H-SiS}}(\AA) \leq 15,0$ e $0,0 \leq \gamma\ (graus) \leq 180,0$; e para o intervalo S–SiH $2,0 \leq \mathrm{R_{SiH}(\AA)} \leq 4,0$, $0,8 \leq r_{\mathrm{S-SiH}}(\AA) \leq 15,0$ e $0,0 \leq \gamma\ (graus) \leq 180,0$. Onde R, r e γ a figura 4.1 mostra o esquema de coordenadas de Jacobi para o sistema SiSH.

A metodologia consiste em fixar o sistema diatômico SH e variar o ângulo $0,0 \leq \gamma\ (graus) \leq 180,0$ afastando o átomo de Si $0,8 \leq r_{\mathrm{Si}}(\AA) \leq 15,0$, com isso é possível obter o grid de pontos e suas respectivas energias para esta configuração, posteriormente o mesmo foi feito trocando os átomos de posição para o grid completo de pontos e energia de interação do sistema.

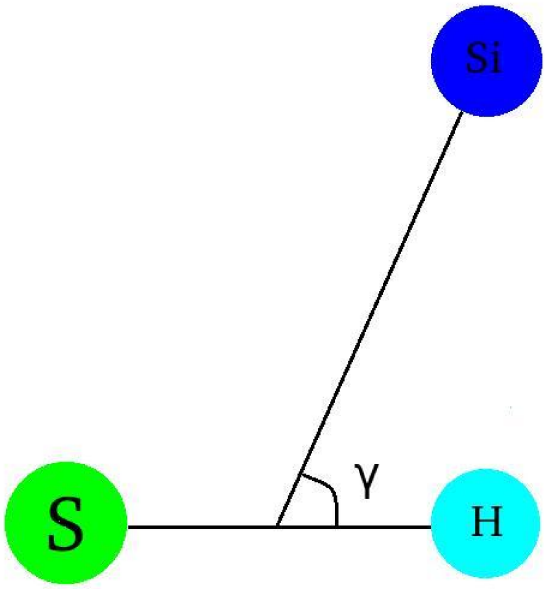


Figura 4.1: Esquema de dissociação e geração de pontos para o termo de três corpos

4.2 Curvas diatômicas

Para o ajuste da função do termo de dois corpos foi utilizada a metodologia de Aguado e Paniagua [27, 28] descrito em 2.1.6. Para as diatômicas SH($X^2\Pi$), SSi($X^1\Sigma^+$) e SiH($X^2\Pi$) foram ajustados 12 parâmetros lineares a_i e 2 parâmetros não lineares β_i, o número de termos escolhidos foi de acordo com o erro associado ao ajuste das curvas de potencial. Para os sistemas diatômicos os cálculos de estrutura eletrônica *ab initio* foram obtidos no MOLPRO [101]. A tabela 4.1 apresenta os parâmteros ajustados para as equações 2.69 e 2.70.

Tabela 4.1: Parâmetros ajustados para o termo de energia de dois corpos

	SH($X^2\Pi$)	SSi($X^1\Sigma^+$)	SiH($X^2\Pi$)
a_0	0,73461114E+01	0,37062723E+02	0,59463893E+01
a_1	-0,11021904E+00	0,35094402E+00	-0,34637483E+00
a_2	-0,40133696E+01	-0,31352799E+02	-0,52766671E+02
a_3	-0,46449650E+02	0,36906237E+03	0,11385272E+04
a_4	-0,78927777E+02	-0,28712446E+04	-0,15537399E+05
a_5	0,82673857E+04	0,12938359E+05	0,14090992E+06
a_6	-0,85446159E+05	-0,28140041E+05	-0,87220902E+06
a_7	0,44904051E+06	-0,12701692E+05	0,36997740E+07
a_8	-0,13993196E+07	0,24140256E+06	-0,10580330E+08
a_9	0,26160848E+07	-0,61513672E+06	0,19498867E+08
a_{10}	0,12080031E+07	0,70496175E+06	-0,20913588E+08
a_{11}	0,73461114E+01	-0,31796122E+06	0,99225709E+07
β_1	0,9463	0,9897	0,8742
β_2	0,8937	0,6811	0,9858

A tabela 4.2 apresenta os parâmetros espectrocópicos para as diatômicas estudadas obtidos a partir de cálculos MRCI(Q)/AVQdZ, MRCI(Q)/AVTdZ e a extrabolação de base CBS. Para comparação, utizou-se o banco de dados NIST[1] que foram incluídos na tabela.

[1]https://webbook.nist.gov/chemistry/

Tabela 4.2: Características dos potenciais diatômicos

Diatomics	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$\beta_e(cm^{-1})$	$D_e(cm^{-1})$
SH($X^2\Pi$)				
NIST-	2711,60	59,90	9,461	4,8 E-4
MRCI(Q)/AVTdZ	2689,79	60,34	9,563	4,8 E-4
MRCI(Q)/AVQdZ	2692,30	59,49	9,579	4,8 E-4
PES	2696,18	59,11	9,584	4,8 E-4
SiH($X^2\Pi$)				
NIST	2041,80	35,51	7,499	3,9 E-4
MRCI(Q)/AVTdZ	2019,81	40,36	7,431	4,0 E-4
MRCI(Q)/AVQdZ	2039,53	40,55	7,461	4,0 E-4
PES	2041,83	40,31	7,472	4,0 E-4
SSi($X^1\Sigma^+$)				
NIST	749,64	2,58	0,303	2,0 E-7
MRCI(Q)/AVTdZ	734,35	2,49	0,297	1,9 E-7
MRCI(Q)/AVQdZ	746,59	2,45	0,299	1,9 E-7
PES	757,38	2,44	0,301	1,9 E-7

A figura 4.2 mostra as curvas de energia potencial para os sistemas triatômicos, as diferenças entre as energias ajustadas pela função e os pontos *ab initio* são apresentadas abaixo na barra de erros.

4.3 Superfície triatômica

Para o termo de três corpos utilizou-se o formalismo de Aguado e Paniagua [27, 28], de acordo com as equações 2.71 e 2.72, o objetivo foi o ajuste desta função para os termos lineares C_{jkl} e não lineares $\beta^{(3)}_{AB}$, seguindo as restrições em que o termo de três corpos se torne zero, para os limites de dissociação, ou seja, caso uma das coordenadas internuclear seja zero o potencial se anula, para isto a condição $j + k + l \neq k \neq l$ e $j + k + l \leq M$ deve ser satisfeita.

Neste trabalho utilizamos M=10, portanto foram ajustados 255 parâmetros lineares e 3 parâmetros não lineares. O desvio quadrático médio (rmsd) do SSiH PES final para todas as energias *ab initio* ajustadas é coletado na Tabela 4.3.

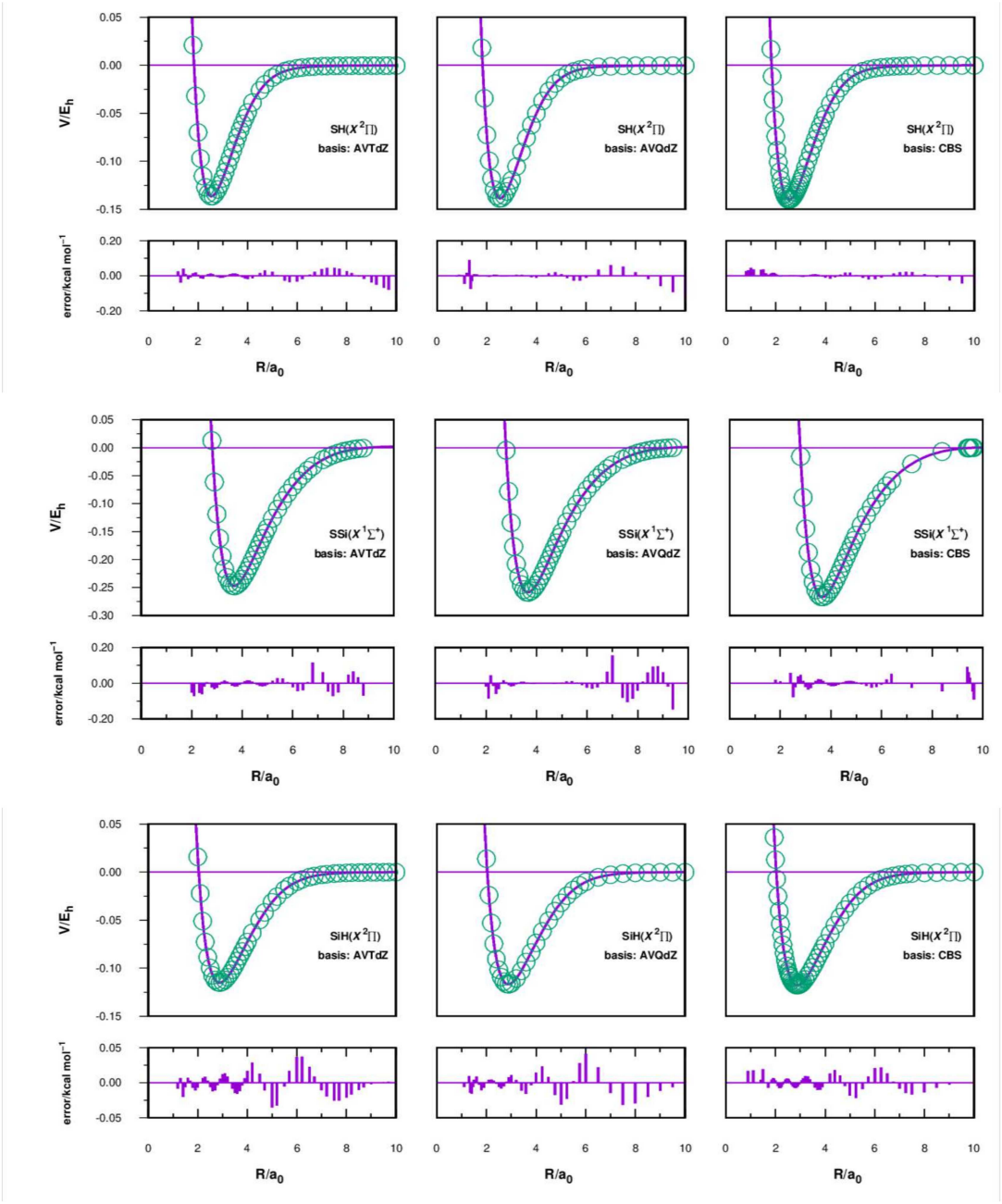


Figura 4.2: Curvas de energia potencial ajustadas para os sistemas diatômicos SH($X^2\Pi$), SSi($X^1\Sigma^+$) e SiH($X^2\Pi$). Círculos são os pontos *ab initio* nos níveis de cálculo MRCI(Q)/AVQdZ, MRCI(Q)/AVTdZ e MRCI(Q)/CBS. As barras de erro também são apresentadas.

Tabela 4.3: Desvio quadrado médio (em kcal mol^{-1})

Energia	N[a]	rmsd	$N^b > rmsd$
30	200	0,462	79
40	216	0,487	64
50	428	0,553	76
60	447	0,618	77
70	676	0,749	190
80	702	0,881	195
90	916	0,881	296
100	957	0,899	311
200	1995	0,992	591
400	2379	1,037	711
600	2408	1,038	719
800	2452	1,042	736
1000	2487	1,044	746

[a]Número de pontos na faixa de energia indicada.
[b]Número de pontos com um desvio de energia maior que o rmsd.

Conforme mostrado na Tabela 4.3, um total de 2487 pontos são usados no procedimento de ajuste não linear de mínimos quadrados, que cobre uma faixa de energia de até 1 $kcalmol^{-1}$ acima do mínimo global SSiH.

Com a soma dos termos de um corpo $V_A^{(1)}$, a soma dos termos de dois corpos $V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$ e o termo de três corpos $V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC})$ temos então a superfície de energia potencial global para o sistema SiSH representado pela equação 4.1

$$\mathrm{V_{TOTAL}}(\mathbf{R}) = \sum \mathrm{V_A^{(1)}} + \sum \mathrm{V_{AB}^{(2)}}(\mathrm{R_{AB}}) + \mathrm{V_{ABC}^{(3)}}(\mathrm{R_{AB}}, \mathrm{R_{AC}}, \mathrm{R_{BC}}) \tag{4.1}$$

4.4 Topologia da superfície

Neste capítulo será apresentado as propriedades da PES global. A tabela 4.4 reúne algumas características (geometrias, energias e frequências vibracionais) dos pontos estacionários para SSiH PES. Resultados de cálculos de *ab initio* e de trabalhos anteriores também foram incluídos. Notavelmente, nossa otimização de geometria *ab initio* falha ao localizar a estrutura TS3 (ponto de sela, candidato a TS), detectada apenas no PES ajustado. Isso pode ser atribuído a uma forma bastante plana do PES em torno dessa estrutura de van der Waals.

Tabela 4.4: Propriedades de pontos estacionários da PES SiSH (frequências harmônicas) em cm^{-1}). Trabalhos anteriores são incluídos para comparação

	R_1/a_0	R_2/a_0	R_3/a_0	E/E_h	$\Delta E/E_h$	ω_1	ω_2	ω_3
GM/AVTdZ	5,703	3,716	2,835	-0,3047	0	686	2093	604
GM/AVQdZ	5,685	3,699	2,831	-0,3092	0	696	2113	610
GM/PES	5,081	3,760	2,887	-0,3075	0	821	2400	676
Ref. [12]	–	–	–	–	0	702	2200	690
Ref. [11]	5,623	3,713	2,861	–	0	689	2030	576
LM1/AVTdZ	2,527	4,004	5,086	-0,2811	0,0236	699	2725	523
LM1/AVQdZ	2,536	3,984	5,117	-0,2999	0,0093	722	2679	530
LM1/PES	2,513	3,997	5,054	-0,3024	0,0051	1123	3320	567
Ref. [12]	–	–	–	–	0,0070	614	2524	496
Ref. [11]	2,553	4,011	5,149	–	0,0059	668	2679	510
LM2/AVTdZ/	5,753	3,686	9,440	-0,2555	0,0492	728	–	–
LM2/AVQdZ	6,051	3,669	9,721	-0,2589	0,0503	736	–	–
LM2/PES	6,223	3,672	9,895	-0,2666	0,0409	740	11	63
SSiH Estado de transição (TS)								
TS1/AVTdZ	6,874	3,686	9,247	-0,2554	0,0493	728	–	99
TS1/AVQdZ	6,766	3,670	9,015	-0,2589	0,0503	736	1,3i	100
TS1/PES	6,300	3,673	7,196	-0,2662	0,0413	739	71i	79
TS2/AVTdZ	4,011	3,712	6,528	-0,2500	0,0547	702	808i	244
TS2/AVQdZ	3,995	3,696	6,506	-0,2535	0,0557	709	818i	228
TS2/PES	3,708	3,720	5,750	-0,2587	0,0488	718	972i	470
TS3/AVTdZ	—	—	—	—	—	—	—	—
TS3/AVQdZ	—	—	—	—	—	—	—	—
TS3/PES	7,040	9,632	2,876	-0,1195		47i	2129	183
TS4/AVTdZ	2,982	3,970	3,169	-0,2731	0,0316	584	1073i	1661
TS4/AVQdZ	2,967	3,954	3,168	-0,2700	0,0392	590	1070i	1672
TS4/PES	3,076	3,974	3,132	-0,2545	0,0530	580	1527i	1656
SSiH Dissociação								
SH+Si	2,532	∞	∞	-0,1401	0,1674	2695	–	–
SSi+H	∞	3,647	∞	-0,2671	0,0404	–	754	–
SiH+S	∞	∞	2,872	-0,1178	0,1897	–	–	2041

As vistas topográficas do PES estão representadas nas Figuras 4.3 e 4.4. A Figura 4.3-A mostra a configuração geral para o mínimo $\mathrm{R_{SSi}} = 3,76\ a_0$ e $\mathrm{R_{SiH}} = 2,89\ a_0$ para um ângulo alfa $\alpha = 98°$ que pode ser visto na Tabela 4.4. A figura 4.3-B mostra outra configuração de mínimo para o sistema, a energia do mínimo é $\mathrm{E_{SiSH}} = -0,3024\ E_h$, muito proxima da energia do mínimo global $\mathrm{E_{SSiH}} = -0,3075\ E_h$ e tem configuração com a posição de troca do enxofre e silício, ainda podemos verificar as distâncias $R_{\mathrm{SH}} = 2,51\ a_0$ e a distância $R_{\mathrm{SSi}} = 3,99\ a_0$ para o ângulo $\alpha = 101°$.

Figura 4.4, painel a) mostra o gráfico de contorno para o átomo S movendo-se ao redor da diatômica SiH. O $\mathrm{Si-H}$ está ao longo do eixo x com o centro de massa na origem. Sua distância internuclear é relaxada em torno de sua geometria de equilíbrio $\mathrm{R_{SiH}} = 2,8775\ a_0$. O painel b) da Figura 4.4 corresponde ao gráfico de contorno para o átomo de Si movendo-se em torno da diatômica SH com sua distância internuclear relaxada em torno da sua geometria de equilíbrio $\mathrm{R_{SH}} = 2,5354\ a_0$ e o painel c) da Figura 4.4 exibe o gráfico de contorno para H movendo-se ao redor da diatômica SiS. A distância internuclear é relaxada em torno da geometria de equilíbrio $\mathrm{R_{SSi}} = 3,6568\ a_0$. O comportamento suave do PES pode ser observado nessas figuras. As configurações correspondentes aos mínimos locais e globais também podem ser observadas. Veja também a Tabela 4.4 e a Figura 4.3.

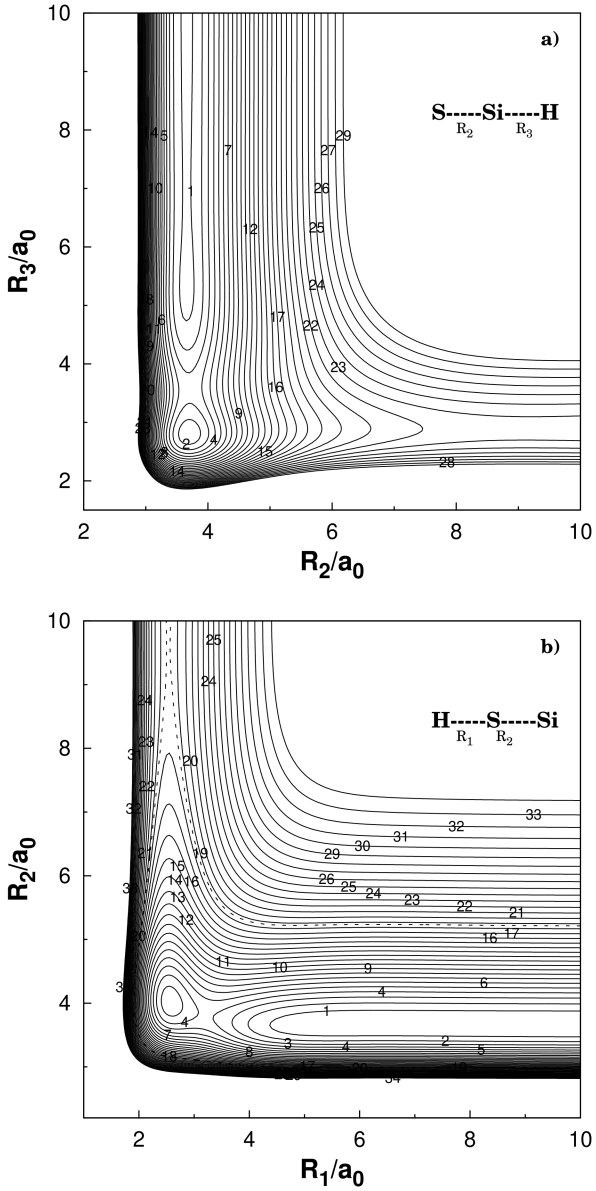


Figura 4.3: Os gráficos de contorno apresenta as características topográficas da PES para a reação átomo com sistema diatômico em configurações lineares. A figura a) representa a reação S + SiH $\leftrightharpoons$ SSi + H. A figura b) representa a reação H + SSi $\leftrightharpoons$ SH + Si. As linhas de contorno estão espaçadas em $0,005E_h$ para a figura a) e $0,005E_h$ para a figura b), começando em $-0,3075E_h$ na figura a) e $-0,3024E_h$ na figura b), respectivamente. A figura b) mostra uma linha tracejada com a energia de dissociação $-0,1373E_h$ espaçada com $0,003E_h$ de energia.

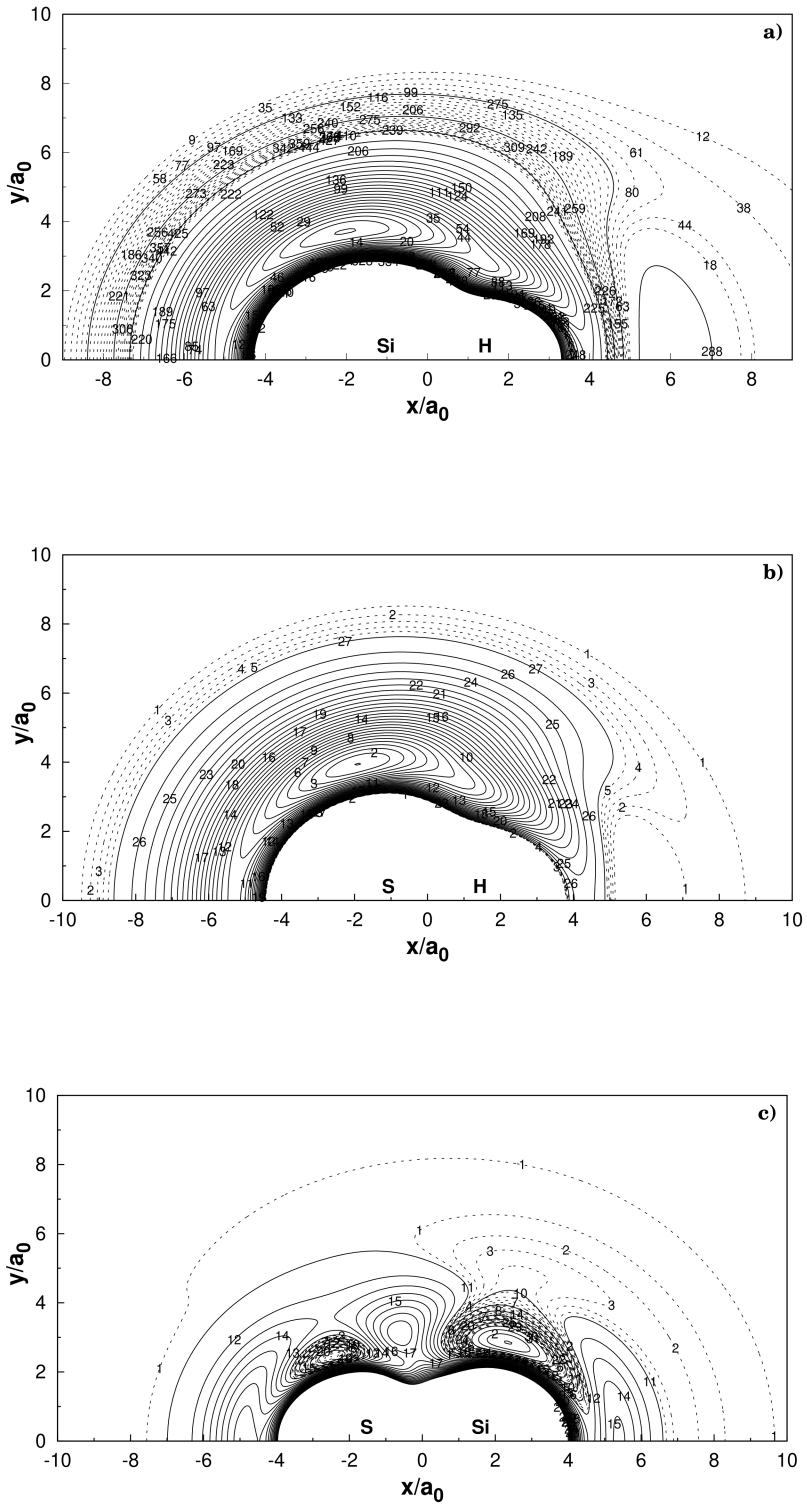


Figura 4.4: O gráfico de contorno para a PES SSiH. São apresentadas três configurações de átomos se movendo em torno de um sistema diatômico. Os sistemas diatômicos foram fixados na posição de equilíbrio correspondente. As linhas contínuas têm energia de $-0,3070E_h$ e espaçamento de $0,007E_h$, para as linhas tracejadas têm energia de $-0,1182E_h$ e espaçamento de $-0,0009E_h$ para a figura (a), $-0,3028E_h$ para as linhas contínuas e espaçamento de $0,006E_h$ com $-0,1399E_h$ e espaçamento de $0,0012E_h$ para as linhas tracejadas da figura (b) e $-0,3098E_h$ para as linhas contínuas e espaçamento de $0,004E_h$ com $-0,2664E_h$ e espaçamento $0,0008E_h$ para as linhas tracejadas da figura (c).

A topografia do PES pode ser examinada usando coordenadas hiperesféricas em escala ($\beta^* = \beta/\mathrm{Q}$ e $\gamma^* = \gamma/Q$) no gráfico triangular [103, 21], onde $\mathrm{R_1} = \mathrm{R_{SH}}$, $\mathrm{R_2} = \mathrm{R_{SSi}}$, $\mathrm{R_3} = \mathrm{R_{SiH}}$, Q, β e *gama* são definidos como:

$$\begin{pmatrix} Q \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & \sqrt{3} & -\sqrt{3} \\ 2 & -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_1^2 \\ R_2^2 \\ R_3^2 \end{pmatrix} \tag{4.2}$$

A Figura 4.5 mostra as principais características da PES analítica construída, a dissociação dos canais ligados aos mínimo e pontos de selas são apresentados na figura, é possivel ver o caminho de reação saindo dos produtos passando pelos mínimos locais e global com as transições de estados. Detalhes dos pontos estacionários já foram apresentados na tabela 4.4. As propriedades dos pontos estacionários da PES aqui relatada estão em razoável concordância com trabalhos anteriores [11, 12], veja Tabela 4.4. A utilização de níveis de cálculo distintos pode ser uma fonte de diferença. No entanto, provavelmente mais significativo é que estruturas de ponto de sela energeticamente semelhantes são referidas como estados de transição para diferentes processos. Como não foram relatados caminhos de reação intrínsecos [11, 12], é difícil avaliar a identificação dos estados de transição.

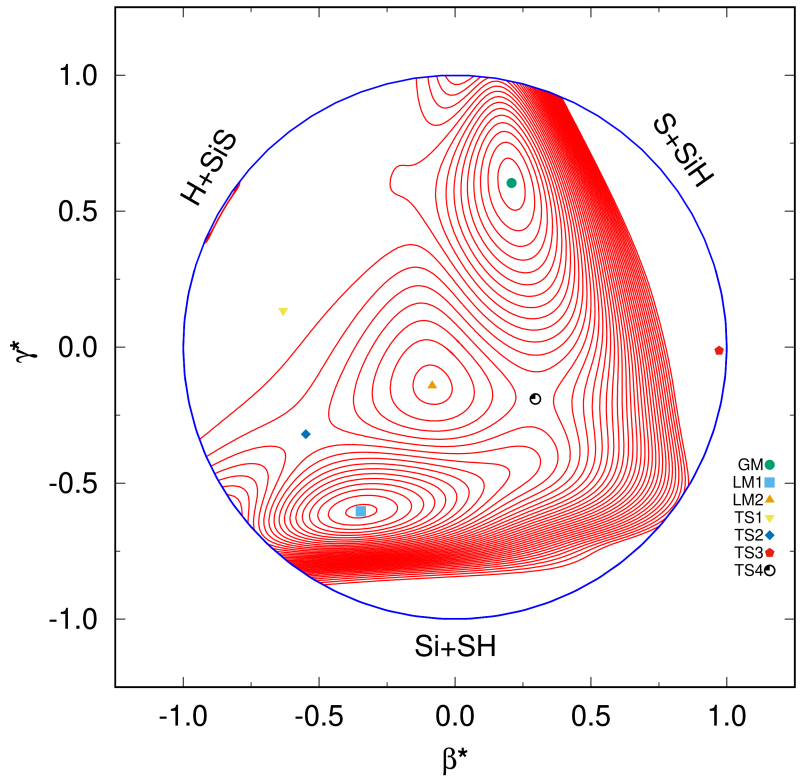


Figura 4.5: Gráfico triangular relaxado para a PES SSiH em coordenadas hiperesféricas. A localização e a simetria de todos os pontos estacionários são exibidas. O espaçamento dos contornos são de $0,004\ E_h$, começando em $-0,3075\ E_h$.

A figura 4.6 mostra o caminho energético partindo do reagente SH+Si passando pelo mínimo local HSSi depois pelo ponto de sela TS1 e assim chegando no mínimo global HSiS, o caminho de menor energia é a formação do produto SSi+H (este assunto será discutido em detalhes no capítulo 5), para a formação do SiH+S é necessãrio depositar muita energia. Outro caminho possível é saindo do mínimo local e passando pelo ponto de sela TS2 e fomando o SSi+H.

Outro estudo interessante abordado neste trabalho (em detalhes no capítulo 6) é o reagente saindo do SiH+S passando pelo mínimo global HSiS e formando o SSi+H, neste caso outro produto pode ser formado como o SH+Si porque está energeticamente abaixo do reagente, na dinâmica QCT foi identificada essa reação com baixa probabilidade.

A tabela 4.5 apresenta os valores da figura 4.6 em comparação com o trabalho de Rosi et al.(2019)[11] no nível CCSD(T)/aug-ccpV(T+d)Z e com o trabalho de Mota et al. (2021)[18] no nível MRCI/aug-ccpV((Q,5)+d)Z (este segundo trabalho saiu após a publicação desta pesquisa[35]) e os resultados estão de acordo com o perfil energético.

Tabela 4.5: Comparação do perfil energético da figura 4.6 com outros trabalhos. Energia em kcal mol^{-1}

	PES	Referência [18]	Referência [11]
SH+Si	0	0	0
SSi+H	-79	-62	-57
SiH+S	13	13	12
HSSi	-101	-86	-81
HSiS	-105	-91	-85
TS1	-79	-71	-67
TS2	-74	-60	-55

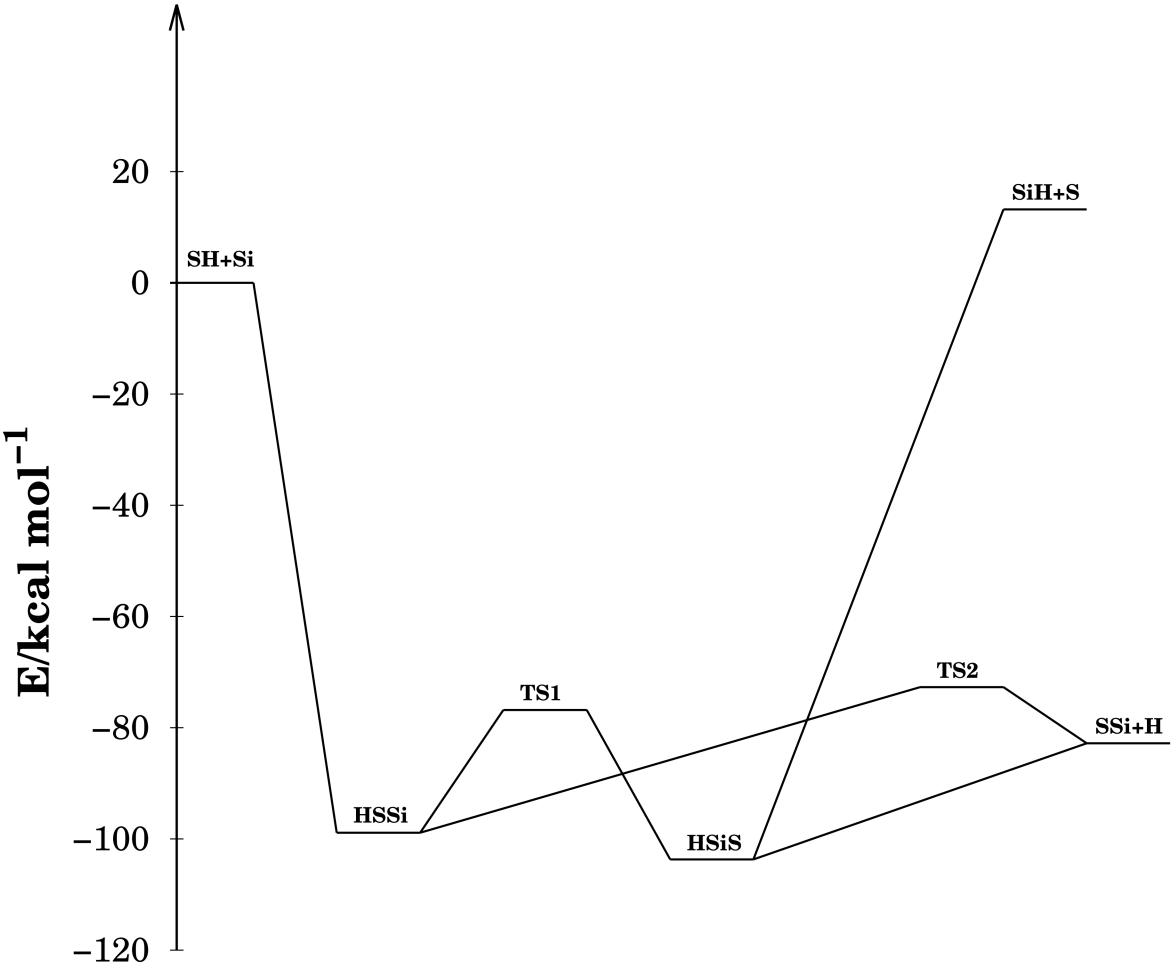


Figura 4.6: Representação esquemática, a partir da PES SiSH, caminhos que conectam o canal de entrada SH+Si com os diferentes produtos da reação.

A figura 4.7 mostra o gráfico 3D com o mínimo global, minimo local e o ponto de sela (transição de estado). O gráfico foi obtido fixando a distância $R_{SiS} = 3,658\ a_0$ e girando o hidrogênio variando as distâncias R_{SiH} e R_{SH}. Como a configuração $R_{SiS} = 3,760\ a_0$, $R_{SH} = 5,081\ a_0$ e $R_{SiH} = 2,887\ a_0$ temos a energia do mínimo global $-0,3075\ E_h$ e este mínimo pode ser observado na figura 4.7 identificado como SSiH, a configuração $R_{SiS} = 3,997\ a_0$, $R_{SH} = 2,513\ a_0$ e $R_{SiH} = 5,054\ a_0$ temos a energia do mínimo local $-0,3024\ E_h$ e foi identificado na figura como SiSH. Entre os mínimo temos o ponto de sela com configuração $R_{SiS} = 3,673\ a_0$, $R_{SH} = 6,300\ a_0$ e $R_{SiH} = 7,196\ a_0$ temos a energia $-0,2662\ E_h$. A coluna da direita mostra o perfil energético destacando o fundo poço como região de maior energia. Comparando com a 4.6 é possível ver o TS1 entre os dois mínimos.

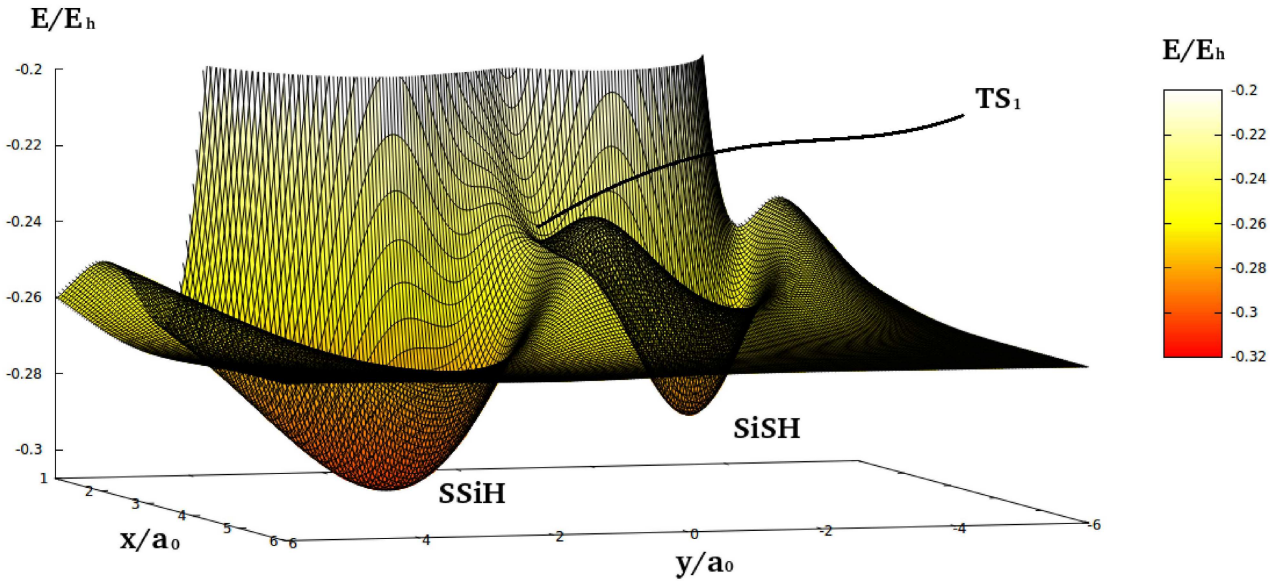


Figura 4.7: Gráfico de contorno da superfície de energia potencial em função das distâncias, a energia está em Hartree e as distâncias em Bohr.

IOP Publishing Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **53** (2020) 175203 (10pp) https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab9d03

A global potential energy surface for the ground electronic state of SSiH

Delvany G de Castro[1,2], Maikel Y Ballester[1,3] and Yu-Zhi Song[2,3]

[1] Physics Department, Federal University of Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil
[2] School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan, People's Republic of China

E-mail: maikel.ballester@ufjf.edu.br and yzsong@sdnu.edu.cn

Received 29 March 2020, revised 1 June 2020
Accepted for publication 15 June 2020
Published 13 July 2020

Abstract

An analytical global potential energy surface for the ground electronic state of SSiH is here reported. The function is based upon *ab initio* energies calculated at Davidson-corrected multi-reference configuration interaction level with the aug-cc-pV(T + d)Z and aug-cc-pV(Q + d)Z basis sets and subsequently extrapolated to the complete basis set (CBS) limit. The analytical representation follows the Aguado and Paniagua many-body expansion methodology. A total of 2487 *ab initio* points were used in the fitting. The topological features of the so constructed potential are here discussed. A quasi-classical trajectory study for the SH + Si → SSi + H is carried out using the new function. Excitation function, rate constants and details of the reactive collisions are also discussed.

Keywords: potential energy surfaces, molecular structure, molecular dynamics, quasi-classical trajectories

Supplementary material for this article is available online

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

Figura 4.8: Publicado em 13 de julho de 2020

Capítulo 5

Dinâmica quase-clássica da reação Si + SH

O objetivo deste capítulo é descrever o estudo da dinâmica e cinética da reação

$$\mathrm{Si} + \mathrm{SH} \tag{5.1}$$

utilizando-se a PES SiSH [35] descrita na seção 4.4 pelo método QCT. Fez-se um estudo sobre a seção de choque na reação e o cálculo da constante da velocidade.

5.1 Definição dos canais

Para um sistema de 3 corpos, tem-se uma combinação de 4 canais reativos, alguns dos quais são energicamente proibidos e improváveis de ocorrer, entretanto, como o trabalho é teórico/computacional, é necessário levar em conta todas as situações.

- Canal 1 - SH + Si
- Canal 2 - SSi + H
- Canal 3 - SiH + S
- Canal 4 - S + S + Si

O canal 1 é definido como canal reativo de acordo com a equação (5.1), que é a reação de interesse. Portanto, colidindo SH com Si, existe a probabilidade de formar qualquer produto dos 4 canais listados.

O próximo passo foi analisar cada canal individualmente e obter propriedades como energia de ligação, distância de equilíbrio para moléculas diatômicas, frequência de oscilação. Para isso foi preciso dissociar o sistema SiSH utilizando a equação 4.1.

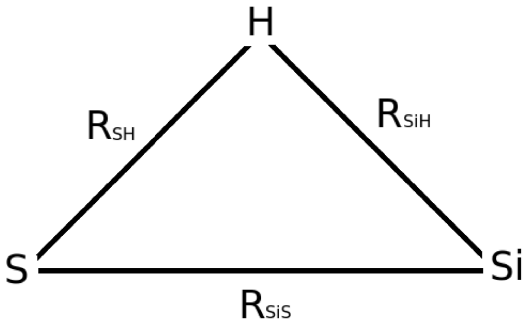


Figura 5.1: Esquema que representa as distâncias interatômicas para o estado fundamental SiSH.

A figura 5.1 apresenta uma das formas de representar o sistema de coordenadas para um sistema de três dimensões. De acordo com o modelo MBE da seção 2.67, ao fazer certas distâncias entre os átomos tenderem ao infinito, reduz-se o sistema de três corpos (triatômicos), e de dois corpos (diatômicos), de acordo com as equações (2.71), (2.69) e (2.70).

Logo, para o canal 1 (canal reativo) apresenta-se a seguinte configuração:

- Átomos ligados: SH + Si
- $R_{SH} \rightarrow$ Ligado
- $R_{SiH} \rightarrow$ Infinito
- $R_{SiS} \rightarrow$ Infinito
- $E = -87,8798 \text{kcal/mol}$
- $R_e = 1,034 \text{Å}$
- $\text{Freq} = 2696,18 \text{cm}^{-1}$.

Para esse canal, as distâncias R_{SiH} e R_{SiS} são levadas ao infinito para reduzir o sistema de 3 corpos para um sistemas de 2 corpos. Analogamente foi feito o mesmo estudo para os 4 canais possíveis, como se pode ver na tabela 5.1, representando todas as distâncias interatômicas.

Tabela 5.1: Atribuição dos canais de estudo para reação. Distâncias em Å e energia em kcal mol^{-1}

Canal	Produtos	R_{SH}	R_{SSi}	R_{SiH}	ΔE
1 (entrada)	SH + Si	$1,34$	∞	∞	105,0794
2	SSi + H	∞	$1,93$	∞	25,3712
3	SiH + S	∞	∞	$1,52$	119,0347
4	S + H + Si	∞	∞	∞	192,9592

Pode-se notar que, para o canal 4, em que há dissociação de todos os átomos, todas as distâncias interatômicas tendem ao infinito.

5.2 Condições iniciais para a dinâmica

Para dinâmica quase clássica QCT utilizou-se o programa VENUS96 [83] que integra as equações clássicas do movimento como foi descrito na seção 3.1 pelo método Monte Carlo [104], Runge Kutta predictor-corrector, entretanto algumas condições inicias devem ser fornecidas para o programa, como energia translacional, parâmetro de impacto máximo (b_{max}), número quântico e energia ro-vibracional, pontos de retorno e energia de ligação da molécula. Outras condições, como geometria da molécula e variação do parâmetro de impacto, são geradas pelo próprio algoritmo.

Dessa forma, assim como apresentado na seção 3.1.1, é necessário definir o parâmetro de impacto máximo para cada energia translacional. O sistema molecular diatômico SH foi separado a uma distância de 15 Å, um valor considerado grande o suficiente para não ter interação, e com uma energia translacional variando de $0,6 \leq E_{tr}/kcalmol^{-1} \leq 10,00$. Em todos os casos, os números quânticos vibracional e rotacional dos reagentes foram corrigidos no estado fundamental. Isso significa $v_{SH} = 0$ para o número quântico vibracional e $j_{SH} = 1$ para número quântico rotacional, de acordo com a regra de Hund [105].

O parâmetro de impacto máximo foi encontrado executando 200 trajetórias[11] com valores fixos de b_{max}, diminuindo esse valor até encontrar uma reação. Isso significa a saída de um canal diferente do canal 1. O procedimento permite calcular o b_{max} com margem de erro $\pm 0,1$ Å. O passo de integração utilizado foi de $2,0 \times 10^{-16}$s para garantir a conservação de energia total que está na ordem de 10^2.

[11] Trajetória é o caminho da colisão entre o radical SH e o átomo de Si.

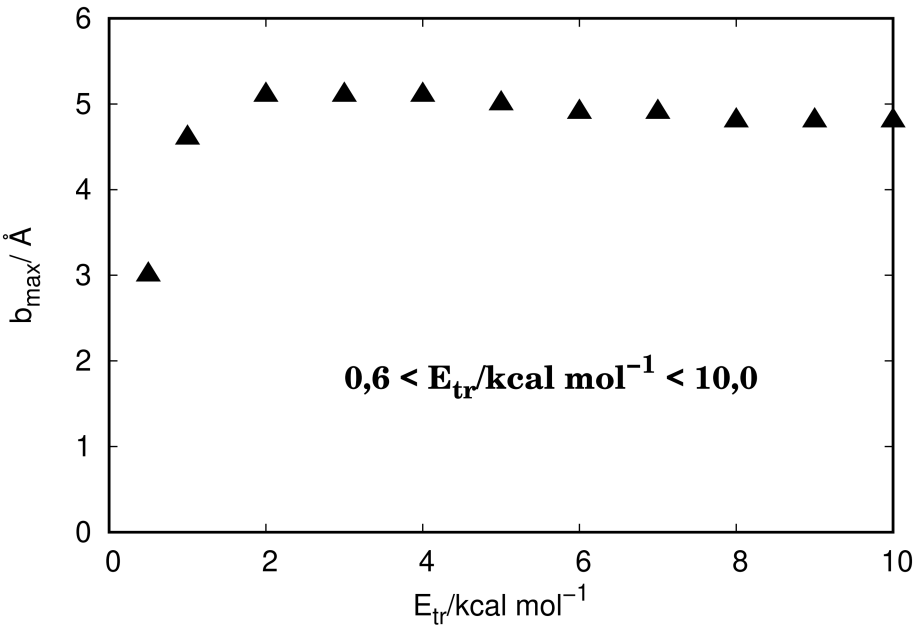


Figura 5.2: Gráfico do parâmetro de impacto em função da energia translacional.

De acordo com o gráfico 5.2, o parâmetro de impacto diminui para baixas energias translacionais. Isso ocorre porque com a energia menor significa que o sistema molecular SH têm uma velocidade menor e passa mais lentamente próximo ao átomo de Si, o que favorece a interação; já com a energia maior, ele tem maior velocidade, e o tempo que passam próximos diminui, dificultando a reação, logo aumentando assim o parâmetro de impacto.

Para o cálculo das trajetórias, foi aplicado o método QCT [80] apresentado na seção 3.1.1, utilizando o código VENUS96 [83] acoplado a superfície de energia potencial SiSH [35] produzida neste trabalho e descrita no capítulo 4.

A partir das condições iniciais mencionadas na seção 5.2, foram realizadas 10000 trajetórias para cada valor energia translacional E_{tr}, com o objetivo de obter uma boa estatística para seção de choque, visto que a probabilidade de reação depende do número total N_T, de acordo com a equação (3.7).

5.3 Análise das trajetórias

Após colidir o radical SH com o átomo de Si, calculou-se a probabilidade de reação para cada canal pela equação (3.9). Deve-se notar que se nenhuma das trajetórias converge para o canal, ou seja, se $N_r = 0$, significa que a probabilidade daquele canal é zero. O

número total de trajetória N_T foi 10000, obtendo-se a reação mais provável:

$$SH + Si \rightarrow SSi + H \tag{5.2}$$

A Figura 5.3 representa uma trajetória reativa. As distâncias interatômicas em função do tempo para o caminho reativo (equação 5.2) com a distância SH começando da posição de equilíbrio com a aproximação de Si, formando o complexo e deixando o produto SSi com o H se afastando, o sistema fica pouco tempo na região do complexo o que indica que a reação ocorre de forma rápida, outro destaque importante é que a distância SIS (curva verde) após a saída do complexo tem uma alta amplitude, isso significa que grande parte da energia conservada se transformou em energia vibracional.

A Figura 5.4 mostra uma trajetória não reativa, o sistema sai pela mesma configuração de entrada, ou seja, não temos uma formação de complexo pois as distâncias SiS e SH são maiores que 10 Å logo o silício passa longe do sistema diatômico SH, pelo gráfico é possível ver também que o átomo de silício passa mais perto do hidrogênio (curva azul se aproxima da curva roxa) enquanto o enxofre passa mais distante.

Essa mesma trajetória também foi inserida na Figura 4.5 (fazendo as coordenadas mudarem de acordo com a equação 4.2) para mostrar o caminho que passa pelo mínimo e o TS apresentado na Tabela 4.4.

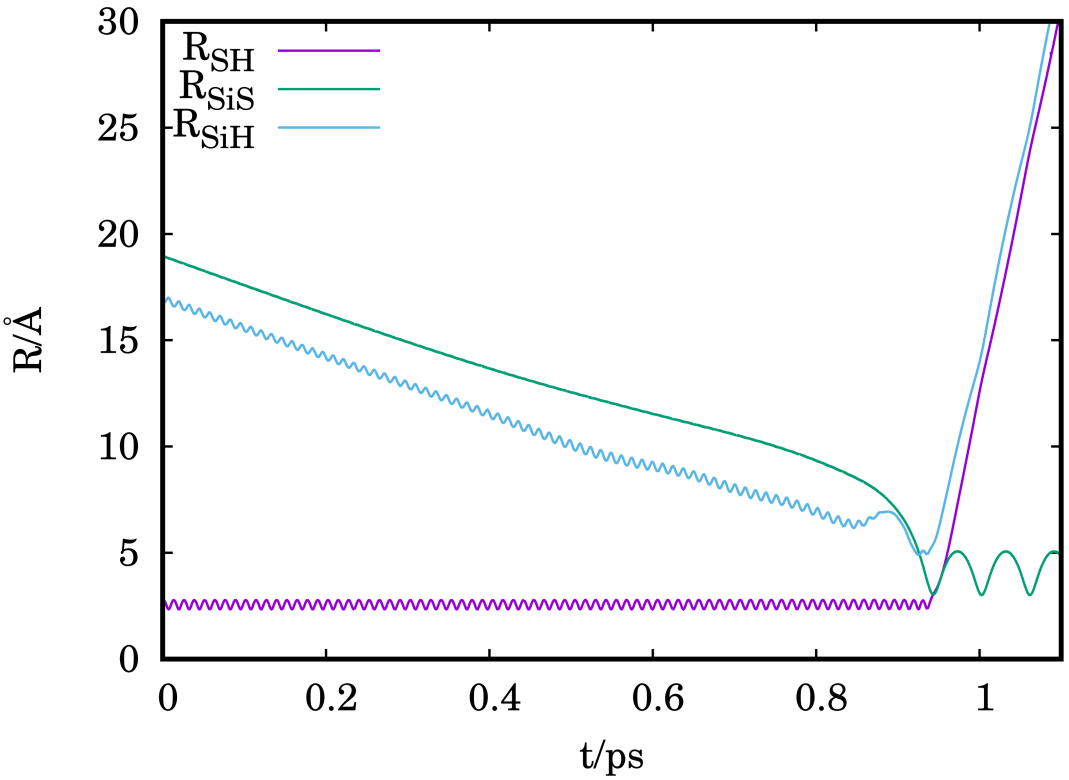


Figura 5.3: Distâncias interatômicas em função do tempo para trajetórias reativas formando $SH + Si \rightarrow SSi + H$, $E_{tr} = 1,00$kcal/mol.

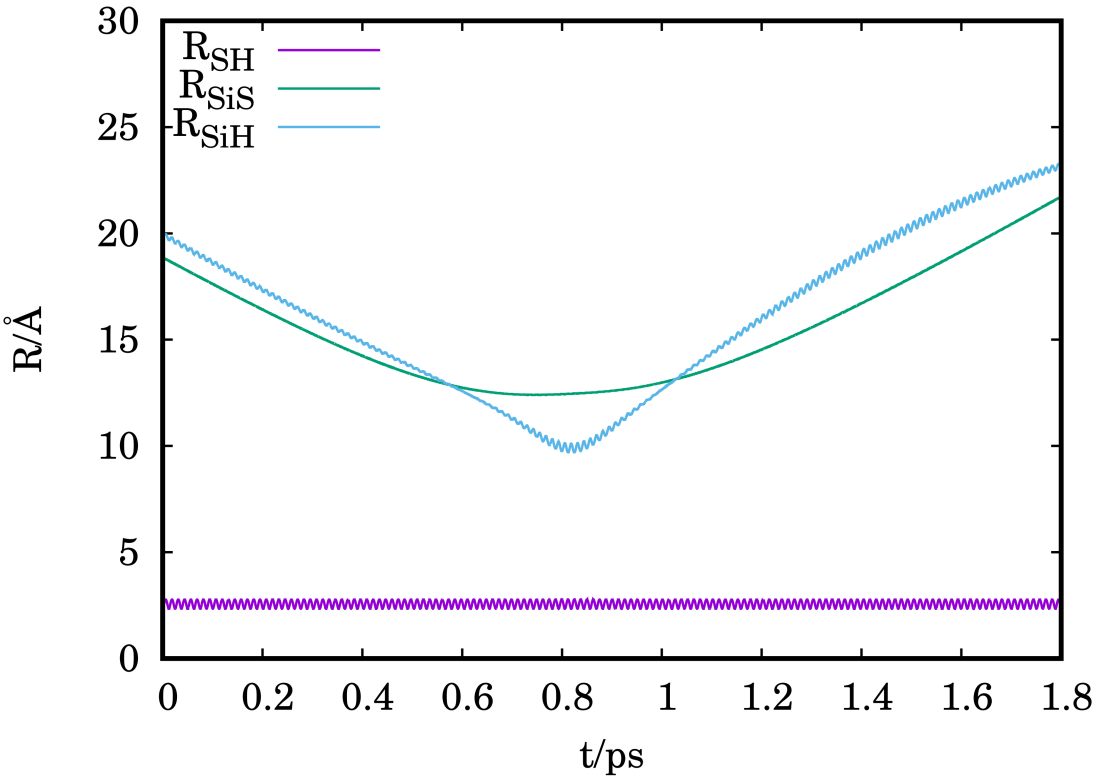


Figura 5.4: Distâncias interatômicas em função do tempo para trajetórias não reativas formando $SH + Si \rightarrow SH + Si$, $E_{tr} = 1,00$kcal/mol.

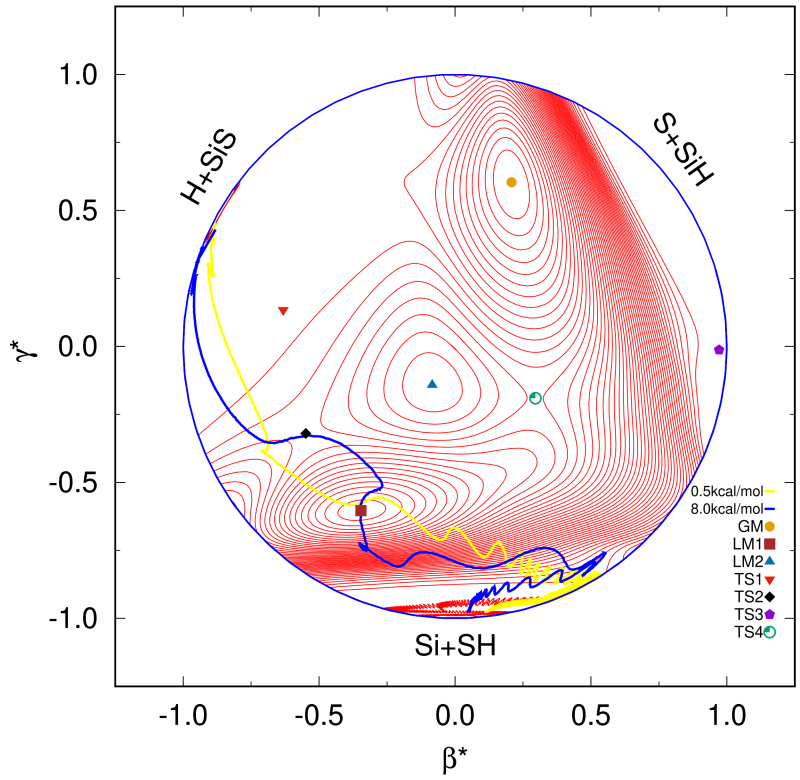


Figura 5.5: Gráfico triangular relaxado com as mesmas propriedades da figura 4.5. Duas trajetórias reativas Si + SH → SiS + H são representadas por linhas.

A figura 5.5 representa as trajetórias passando pelo mínimo antes de sair pelo canal SiS+H, observe que a curva amarela passa pelo mínimo local (LM1 da tabela 4.4) e consegue passar pelo ponto de sela (TS2) formando o sistema molecular SiS.

A figura 5.6 mostra trajetórias não reativas, a trajetória da cor verde com energia translacional de $0,5$ kcal/mol não chega a passar pelo mínimo como mostra a figura 5.4 o Si passa sem reagir com o sistema diatômico SH, talvez seja que trajetórias desse tipo permanecem na região de interação de longo alcance, fora da influência da interação atrativa de curto alcance, a trajetória da cor preta mostra a reação passando pelo complexo, região de mínimo, mas não tem energia para quebrar a barreira TS2 voltando para o canal de entrada, a energia total foi redistribuída (translacional, vibracional e rotacional) na região do mínimo e não favoreceu a reação.

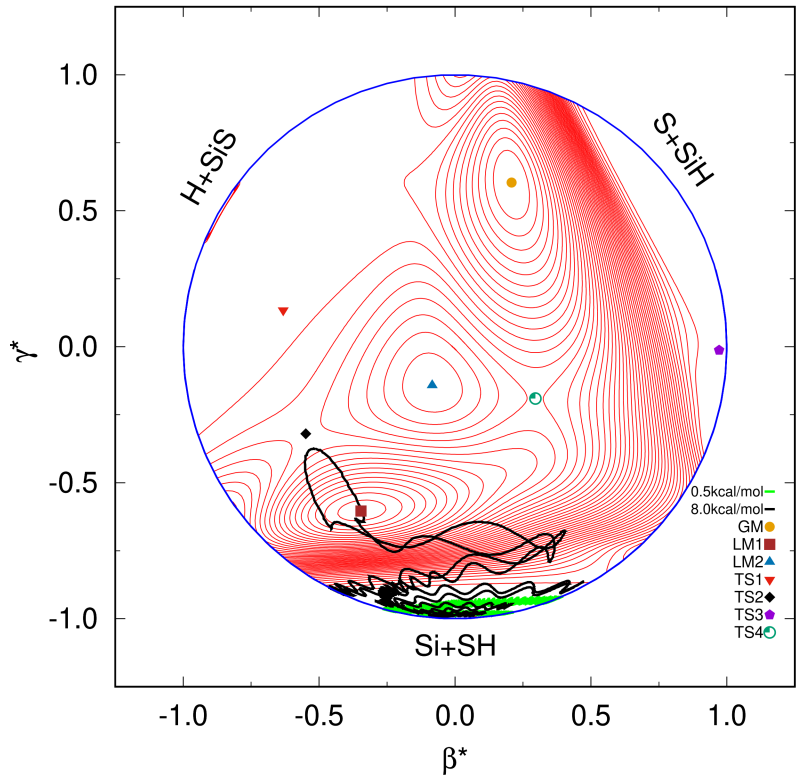


Figura 5.6: Gráfico triangular relaxado com as mesmas propriedades da figura 4.5. Duas trajetórias não reativas Si + SH → SiS + H são representadas por linhas.

Análises adicionais podem ser feitas com a ajuda do painel b na Figura 4.4. O mínimo global SiSH é encontrado na região repulsiva de van der Waals. A presença desta barreira também pode ser observada nos pontos *ab initio*, portanto, não é uma falha do procedimento de ajuste.

Testes de convergência também foram realizados usando pacotes de trajetórias de 50k e 100k. As diferenças obtidas na seção choque ficaram dentro do intervalo de erro correspondente.

5.4 Seção de choque

A tabela 5.2 resume as trajetórias obtidas utilizando o método QCT. Dada uma energia translacional e o parâmetro de impacto máximo (para o número quântico vibracional $v_{SH} = 0$ e rotacional $j_{SH} = 1$ em seus estados fundamentais), obtém-se na tabela o total N_T de 10000 trajetórias, N_R como número de trajetórias que convergem para algum canal diferente do canal de entrada.

Tabela 5.2: Resultados dos cálculos de trajetória para a reação do título com SH(v = 0, $j = 1$). O número total de trajetórias QCT é $N_T = 10000$. A seção de choque da reação tem unidades em Å^2, E_{tr} in kcal mol^{-1}, em b_{max} in Å.

E_{tr}	b_{max}	QCT	IEQMT	
$kcal/mol$		N_R	N_T	N_R
0,6	3,3	51	9995	51
0,7	3,6	627	9962	627
0,8	3,9	1240	9943	1240
0,9	4,2	1642	9915	1642
1,0	4,6	2008	9907	2008
2,0	5,1	4904	9903	4904
3,0	5,1	5910	9874	5910
4,0	5,1	6247	9889	6247
5,0	5,0	6606	9926	6606
6,0	4,9	6907	9940	6907
7,0	4,9	6849	9931	6849
8,0	4,8	6997	9946	6997
9,0	4,8	6864	9941	6864
10,0	4,8	6661	9936	6661

Após essa racionalização, deve-se esperar uma função de excitação tipicamente observada em processos semelhantes a barreiras. Os cálculos clássicos não proíbem que o conteúdo de energia vibracional dos sistemas moleculares esteja abaixo do valor mais baixo permitido pelos cálculos quânticos. Isso geralmente é chamado de correção de energia do ponto zero (ZPE) tratado na seção 3.3. Várias metodologias foram propostas para lidar com esse problema dentro da metodologia clássica [52, 106, 107]. Para este trabalho, usamos a metodologia Internal Energy Quantum Mechanics Threshold (IEQMT) em cada produto que requer que a energia interna seja maior que a energia ZPE correspondente [108].

A Tabela 5.2 mostra os diferentes valores de energia traslacional com parâmetro máximo, 10.000 trajetórias foram calculadas para cada energia de translação. A figura 5.7 mostra a seção transversal para o estado fundamental SH, comportamento de barreira semelhante a $S^+ + H_2 \rightarrow HS^+ + H$ reação [29], as curvas QCT e IEQMT semelhantes porque com a correção ZPE o número de trajetórias reativas não mudou, portanto as curvas têm o mesmo comportamento. A seção de choque depende do parâmetro de impacto como foi mostrado na equação 3.7, a figura 5.2 apresenta o comportamento do parâmetro de impacto máximo em função da energia translacional, logo podemos fazer uma relação direta entre a seção de choque e parâmetro de impacto pois ambos dependem da energia translacional.

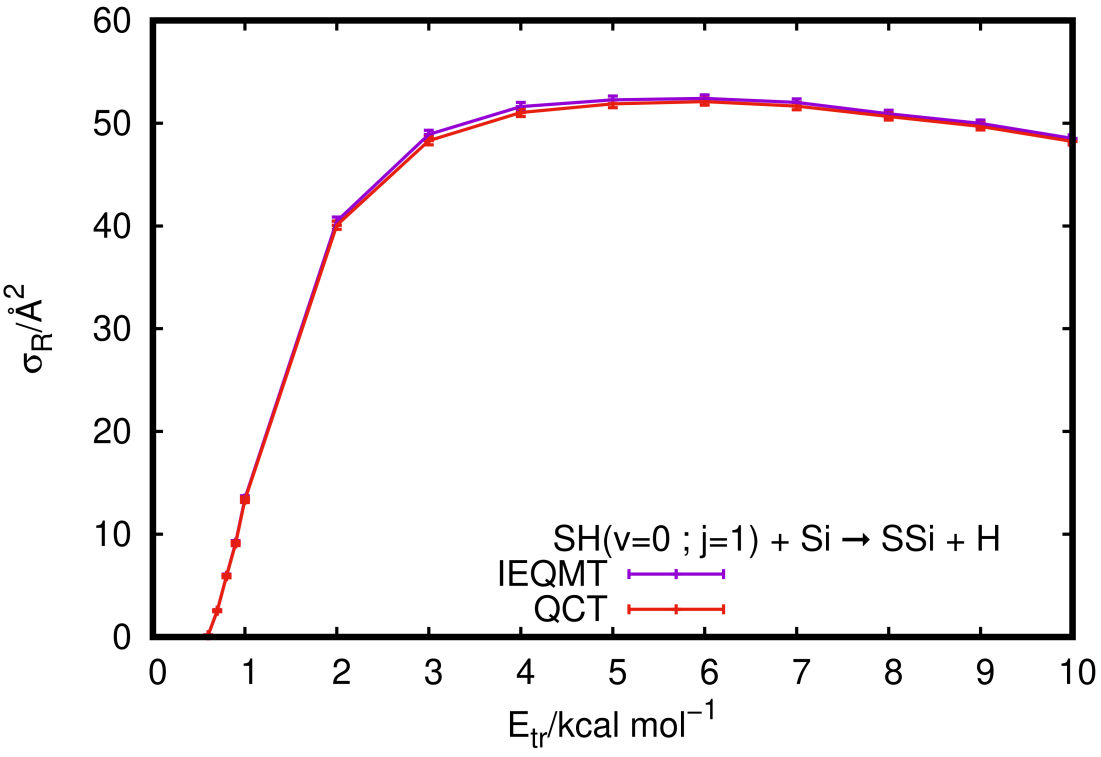


Figura 5.7: Seção de choque *vs* energia translacional QCT e IEQMT.

5.5 Constante da velocidade

Seguindo a seção anterior, a dependência da seção de choque da reação em relação à energia foi modelada com a função de excitação do tipo barreira [87], este assunto foi abordado no capítulo 3, de acordo com a equação 3.10 podemos propor um ajuste para a curva da figura 5.7:

$$\sigma_r(E_{tr}) = C(E_{tr} - E_{tr}^{th})^n exp[-m(E_{tr} - E_{tr}^{th})] \tag{5.3}$$

C, n e m são os parâmetros de mínimos quadrados, E_{tr}^{th} é o limiar de energia translacional. A inclinação da constante de taxa é essencialmente ditada pelo último parâmetro e é muito difícil determiná-la devido a correção de energia do ponto zero (ZPE) [96].

Logo, os valores de E_{tr}^{th} foram fixados em $0,6876$ kcal/mol para QCT e $0,6877$ kcal/mol para IEQMT para o ajuste da equação 5.3, os valores dos coeficientes ajustados são apresentados na Tabela 5.3. A função ajustada e os valores calculados são exibidos na Figura 5.7

Tabela 5.3: Coeficientes ajustados à equação 5.3, onde a energia está em kcal/mol e a seção de choque em Å^2.

	C	m	n
QCT	35,4072	0,1348	0,6814
IEQMT	35,8338	0,1359	0,6824

Assumindo a distribuição de Maxwell-Boltzmann sobre o energia de translação, o coeficiente de taxa específico do estado inicial é obtido como:

$$K(T) = g_e(T)\left(\frac{2}{k_B T}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{\pi\mu}\right)^{1/2} \times \\ \times \int_0^\infty E_{tr}\sigma_R(E_{tr}) exp\left(\frac{-E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr} \tag{5.4}$$

onde T é a temperatura, μ é a massa reduzida dos reagentes, k_B é a constante de Boltzmann e $g_e(T) = 2.[1+\exp(-542,4/T)]^{-1}\times[1+3\exp(-110,9/T)+5\exp(-321,1/T)]^{-1}$ é um fator responsável pela degenerescência eletrônica 3.22 . SH($X^2\Pi$) tem dois estados degenerados, descrito na equação SH($^2\Pi_{1/2}$) e SH($^2\Pi_{3/2}$) com seus diferença de energia de $542,4K$ na interação spin-órbita de primeira ordem e o Si($^2P_{J=0,1,2}$) tem níveis de estrutura fina (2J+1) [109, 110, 111]. Substituindo a Equação 5.3 na Equação 5.4 e integrando, obtém-se

$$K(T;v;j) = g_e(T)C\left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2}\frac{(k_B T)^n exp(-E_{tr}^{th}/k_B T)}{(1+mk_B T)^{n+2}} \times \\ \times \left(\Gamma(n+2)+\Gamma(n+1)\frac{(1+mk_B T)E_{tr}^{th}}{k_B T}\right) \tag{5.5}$$

onde Γ é a função Gamma. As constantes de taxa calculadas são mostradas na Figura 5.8 para temperatura na faixa de 300K a 1000K.

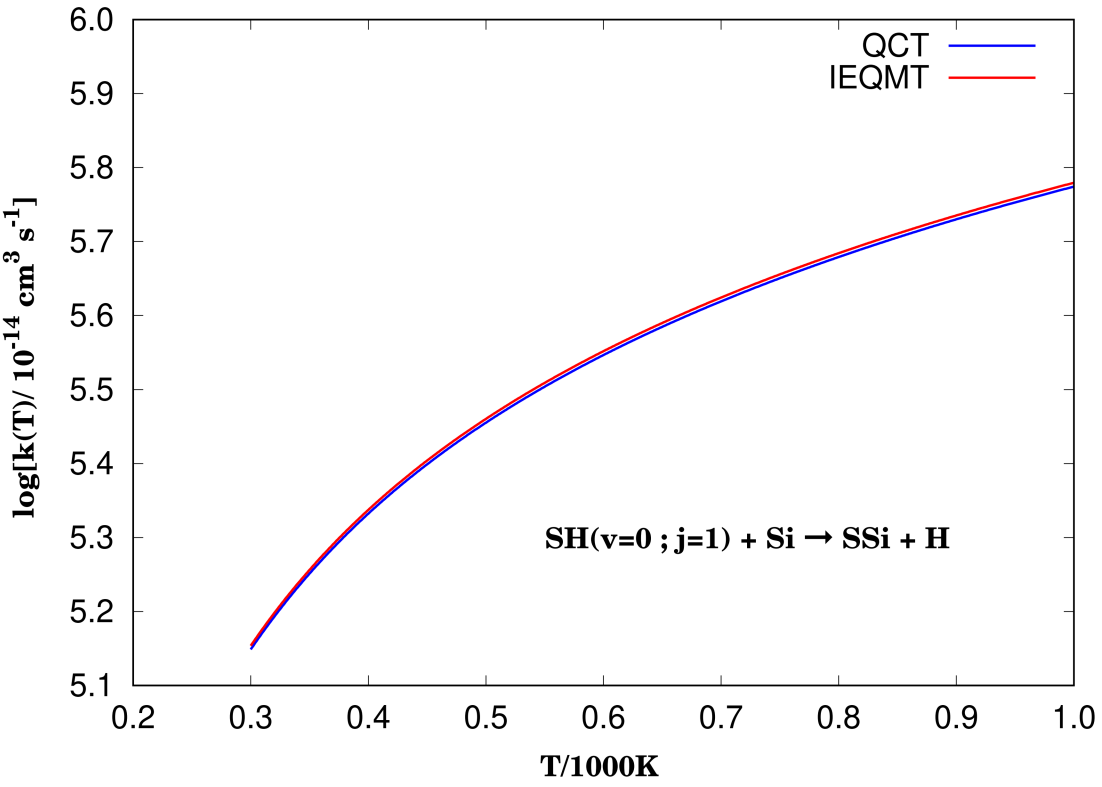


Figura 5.8: Constante de velocidade para a reação SH + Si → SSi + H obtidos nos cálculos QCT e IEQMT.

As constantes de taxa calculadas foram ainda ajustadas à função Arrhenius-Kooij: $k(T) = AT^n exp(-mT)$. Para as curvas QCT e IEQMT na figura 5.8 temos as funções $k(T) = 6,2374T^{0,1378}\exp(-0,0781T)$ e $k(T) = 6,2432T^{0,1377}\exp(-0,0782T)$ em $cm^3\ s^{-1}$ com a temperatura dada em Kelvin, respectivamente.

A constante de taxa para Si + OH → SiO + H varia de 10^{-11} a 10^{-10}cm^{3}s^{-1} no intervalo de temperatura de 10 para 500 K [10]. Nossos cálculos sugerem valores abaixo de $5,5 \times 10^{-14}$cm^{3}s^{-1} para os mesmos valores de temperatura.

Além disso, seguindo o comportamento monótomo da constante de velocidade na figura 5.8, espera-se que a produção de SiS seja um processo muito lento, principalmente no limite de baixas temperaturas. Isso vai de encontro à conclusão apresentada recentemente no trabalho de Paiva *et al.* [12]. Assim, na região de baixas temperaturas, a produção de SiS a partir de colisões do átomo de silício com o radical *mercapto* é um processo muito improvável. Finalmente, dentro da visão de expansão de muitos corpos, o PES aqui relatado pode ser usado como um bloco de construção para o PES global H_2SSi. Tal sistema também foi recentemente considerado importante em ciclos astronômicos [12].

Capítulo 6

Dinâmica quase-clássica da reação S + SiH

Como foi feito no 5 o objetivo deste capítulo é estudar a reação:

$$S + SiH \tag{6.1}$$

utilizando novamente a PES SiSH [35] descrita na seção 4.4 pelo método QCT. Foi feito uma análise na seção de choque bem como a constante da velocidade em comparação com a reação anterior do capítulo 5.

6.1 Definição dos canais

De acordo com a seção 5.1 os possíveis canais de entrada e saída para a reação em estudo foram apresentados, em resumo vamos trocar a posição do canal 1 do estudo anterior com o canal 3 para este estudo. .

- Canal 1 - SiH + S
- Canal 2 - SSi + H
- Canal 3 - SH + Si
- Canal 4 - S + S + Si

A reação de interesse foi definida no canal 1 de acordo com a equação (6.1), portanto

agora estamos colidindo o SiH com S, existe a probabilidade de sair por qualquer um dos 4 canais listados.

Logo, para o canal 1 (canal reativo) apresenta-se a seguinte configuração:

- Átomos ligados: SiH + S
- $R_{SiH} \rightarrow$ Ligado
- $R_{SH} \rightarrow$ Infinito
- $R_{SiS} \rightarrow$ Infinito
- $E = -73,9245 kcal/mol$
- $R_e = 1,52 Å$
- $Freq = 2041,83 cm^{-1}$

Para esse canal, as distâncias R_{SH} e R_{SiS} são levadas ao infinito para reduzir o sistema de 3 corpos para um sistemas de 2 corpos. Analogamente foi feito o mesmo estudo para os 4 canais possíveis, como se pode ver na tabela 5.1, representando todas as distâncias interatômicas.

6.2 Condições iniciais para a dinâmica

Para a dinâmica temos as mesmas condições apresentadas na seção 5.2, foi ulizado o método QCT de trajetórias quase clássicas. O mesmo processo foi utilizado para obter o parâmetro de impacto máximo (b_{max}) o sistema molecular diatômico SiH foi separado a uma distância de 15 Å, um valor considerado grande o suficiente para interação, e com uma energia translacional variando de $0,05 \leq E_{tr}/kcalmol^{-1} \leq 10,00$. Em todos os casos, os números quânticos vibracional e rotacional dos reagentes foram corrigidos no estado fundamental. Isso significa $v_{SiH} = 0$ para o número quântico vibracional e $j_{SiH} = 0$ para número quântico rotacional, de acordo com a regra de Hund [105].

O parâmetro de impacto máximo foi encontrado executando 300 trajetórias (o valor de trajetórias para definição do b_{max} aumentou para este sistema em relação ao sistema anterior porque em baixas energias a reatividade diminuiu, portanto foi preciso fazer mais trajetórias) com valores fixos de b_{max}, diminuindo esse valor até encontrar uma reação. Isso significa a saída de um canal diferente do canal 1. O procedimento permite calcular o b_{max} com margem de erro $\pm 0,1$ Å. O passo de integração utilizado foi de $2,0 \times 10^{-16}$s para garantir a conservação de energia total que está na ordem de 10^2.

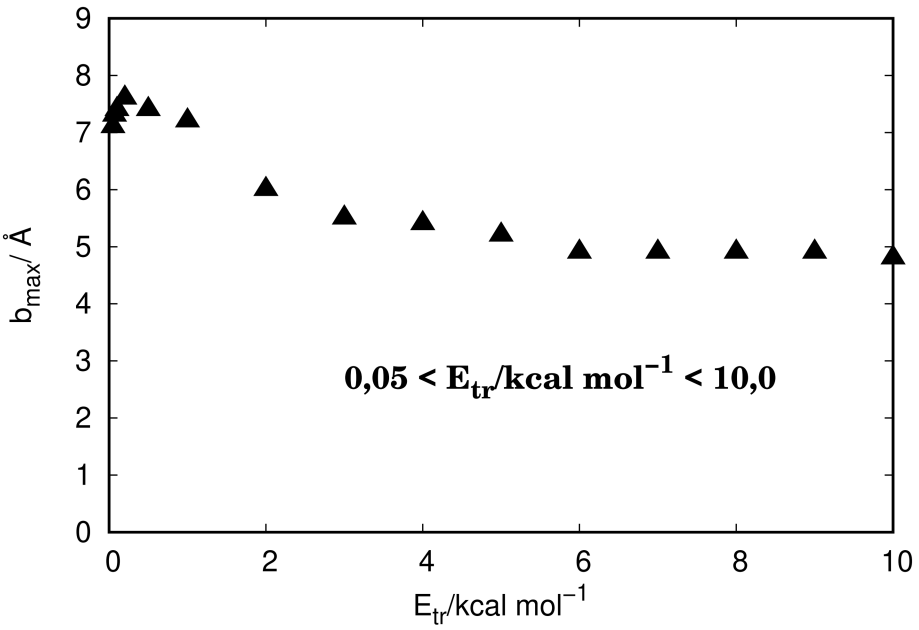


Figura 6.1: Gráfico do parâmetro de impacto em função da energia translacional.

O gráfico 6.1 mostra que o parâmetro de impacto aumenta com o decréscimo da energia translacional, entretanto para energias inferiores a 0,20 kcal/mol esse comportamento muda e como o cálculo da seção de choque dependendo do b^2_{max} isso vai mudar o comportamento do gráfico.

Para o cálculo das trajetórias, foi aplicado o método do capítulo 6 para a reação da equação 5.1, utilizando o código VENUS96 [83] acoplado a superfície de energia potencial SiSH [35] produzida neste trabalho e descrita no capítulo 4.

A partir das condições iniciais mencionadas na seção 5.2, foram realizadas 10000 trajetórias com diferentes valores para a energia translacional E_{tr}, com o objetivo de obter uma estatística boa para seção de choque.

6.3 Análise das trajetórias

Após colidir o radical SiH com o átomo de S, calculou-se a probabilidade de reação para cada canal pela equação (3.9). O número total de trajetória N_T foi 10000, obtendo-se a reação mais provável:

$$SiH + S \rightarrow SSi + H \tag{6.2}$$

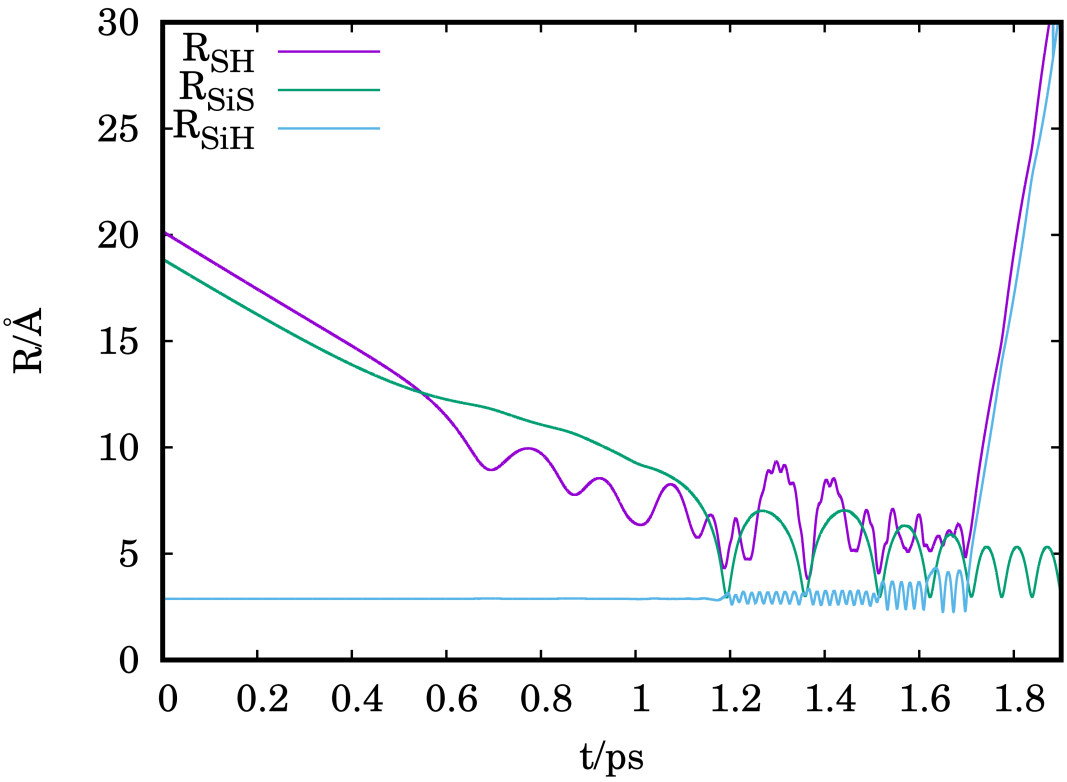


Figura 6.2: Distâncias interatômicas em função do tempo para trajetória reativas formando SiH + S → SSi + H, $E_{tr} = 1,00$kcal/mol.

A Figura 6.2 representa uma trajetória reativa. Neste caso a distância SiH começa na posição de equilíbrio com a aproximação do átomo S formando o complexo, diferente da figura 5.3 esta reação tem um tempo de complexo maior, ou seja, o sistema fica mais tempo na região do mínimo e depois temos o átomo de hidrogênio indo para infinito e formando o sistema molecular SiS, é possível destacar também que o sistema molecular SiH inicia com pouca energia vibracional e após a reação o sistema molecular SiS tem uma amplitude de oscilação alta assim como aconteceu na reação SH + Si → SSi + H.

A Figura 6.3 apresenta uma trajetória não reativa, é possivel ver que existe uma aproximação, o sistema aproxima da formação de complexo e a distância SiS (curva verde) fica em 2,5 Å enquanto a distância SH (curva roxa) fica em 5,0 Å a ampliação da figura mostra as distâncias SiH e SiS na região do complexo, mas o sistema não tem energia suficiente para formar o produto.

Essas trajetórias foram inseridas na Figura 4.5 (fazendo as coordenadas mudarem de acordo com a equação 4.2) para mostrar o caminho que passa pelo mínimo e o TS apresentado na Tabela 4.4.

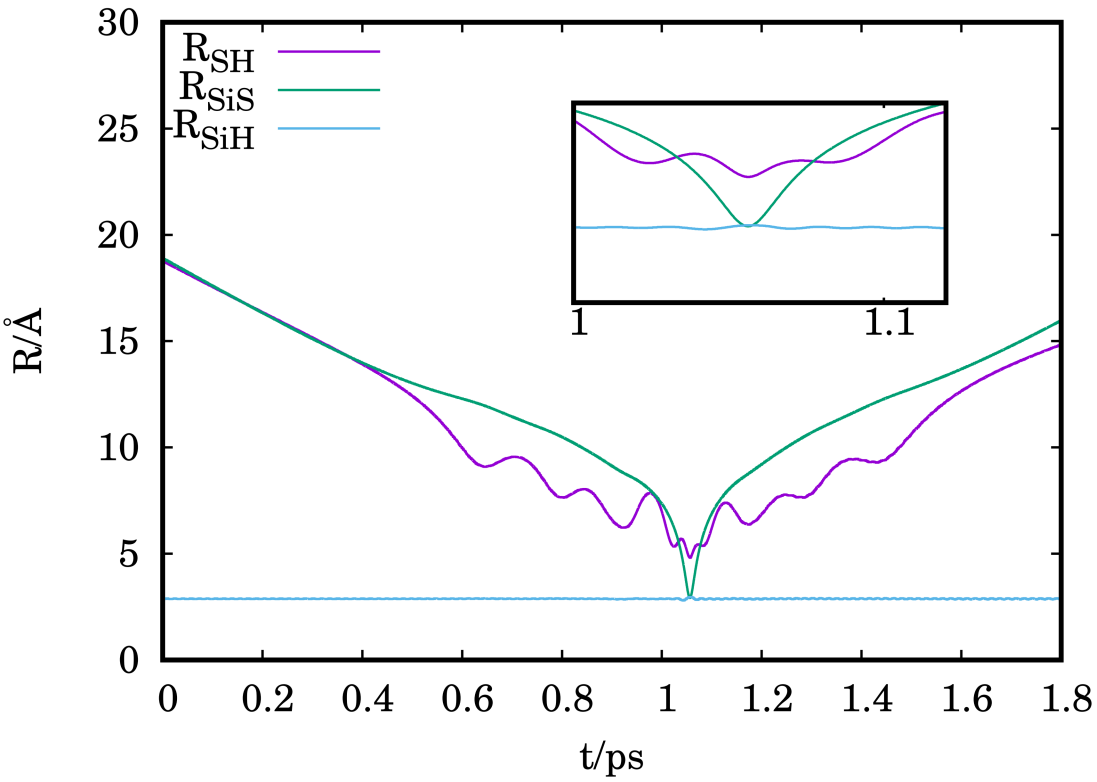


Figura 6.3: Distâncias interatômicas em função do tempo para trajetória não reativa formando SH + Si → SH + Si, $E_{tr} = 1,00$kcal/mol.

A figura 6.5 mostra uma trajetória reativa passando pelo complexo e formando o sistema SiS, é possível ver a trajetória passando pelo mínimo global (GM da tabela 4.4), como mostrado na figura 6.2 o sistema fica muito tempo na região de mínimo por esse motivo o curva azul que representa a trajetória fica circulando o mínimo global antes de formar o produto.

A figura 6.5 apresenta uma trajetória não reativa no gráfico triangular, a trajetória chega no mínimo global e volta para a confiração do reagente exatamente como descrito na figura 6.3, o sistema também passa pelo TS3 de acordo com a figura.

A mesma análise pode ser feita com a ajuda do painel b na Figura 4.4, a presença de uma barreira é encontrada nos pontos *ab initio*, além disso a geometria de colisão também exerce inflência na reatividade.

Uma das condições iniciais é aleatórias geradas pelo programa VENUS96 é a geometria da molécula, o átomo de enxofre tem diferentes posições para se aproximar do sistema diatômico SiH. Foi feito um estudo dessa aproximação pelo centro de massa, podendo observar, de acordo com a figura 6.6, que a geometria perpendicular forma uma barreira devida à nuvem eletrônica.

Como a geração dessa condição de contorno é aleatória, justifica a barreira nos gráficos das trajetórias, nas secões 6.4 e 6.5 esse assunto voltará a ser tratado para os cálculos da

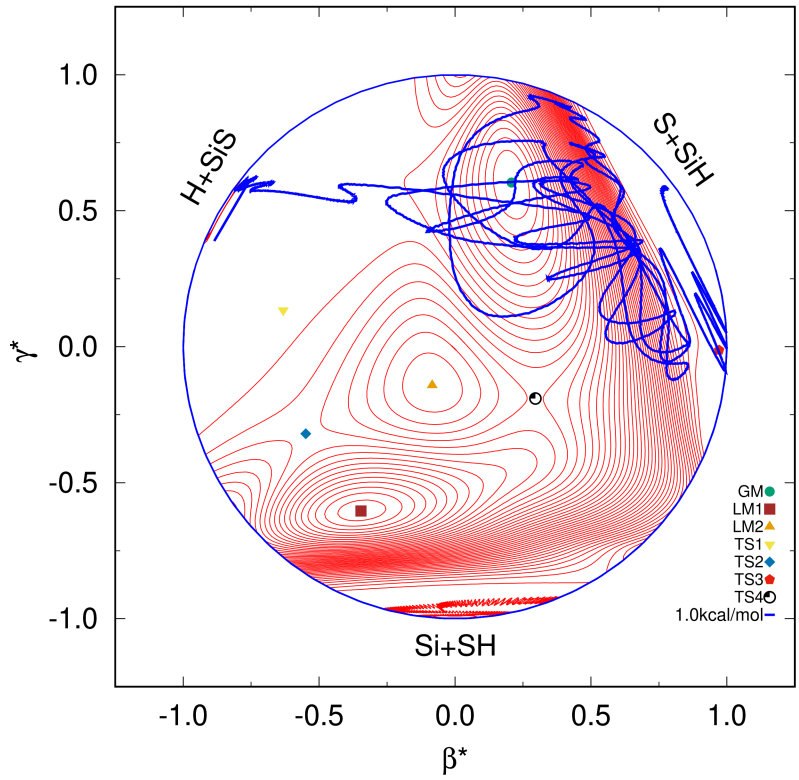


Figura 6.4: Gráfico triangular relaxado com as mesmas propriedades da figura 4.5. Uma trajetória reativa S + SiH → SiS + H está representada pela linha azul.

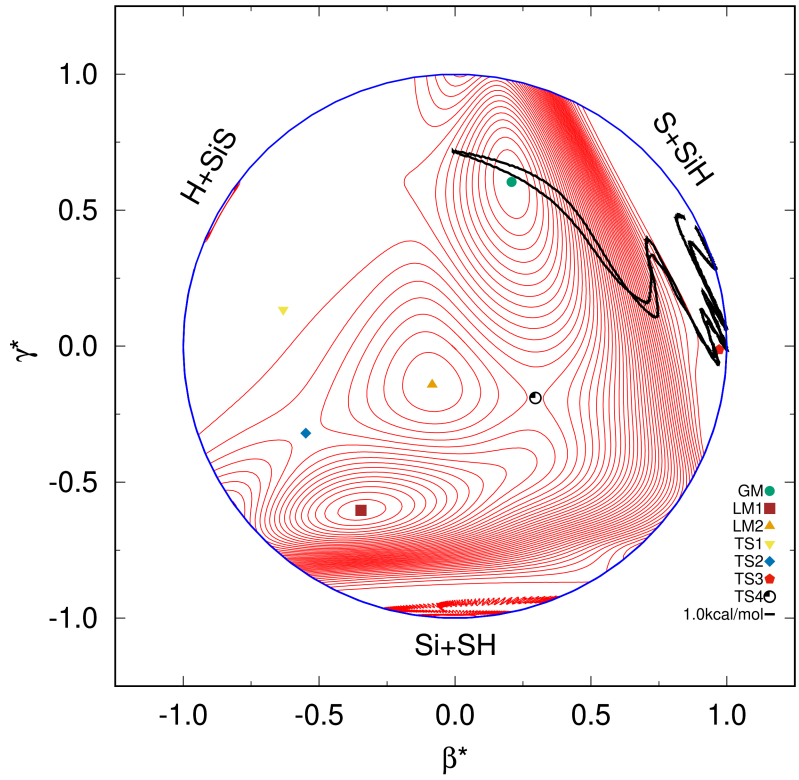


Figura 6.5: Gráfico triangular relaxado com as mesmas propriedades da figura 4.5. Uma trajetória não reativa S + SiH → S + SiH está representada pela linha preta.

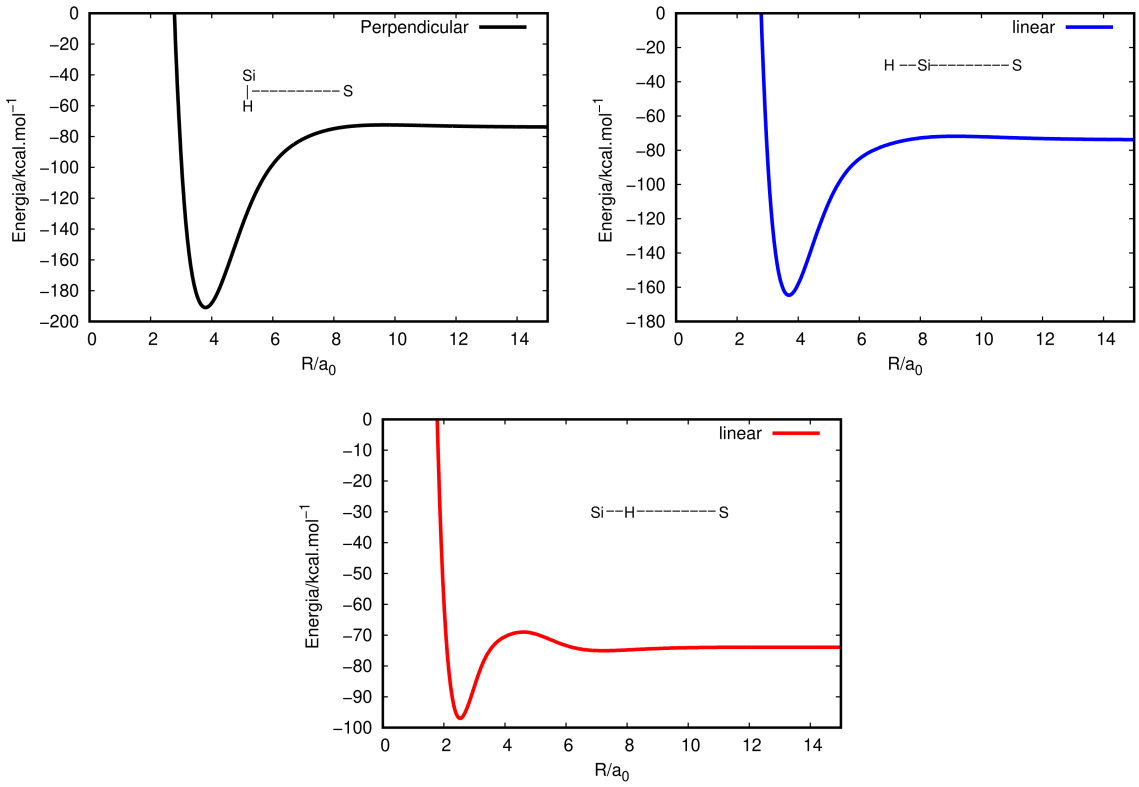


Figura 6.6: Gráfico apresenta a aproximação do átomo de enxofre com diferentes geometrias.

seção de choque e constante da velocidade.

6.4 Seção de choque

A tabela 6.1 apresenta os dados obtidos utilizando o método QCT. Dada uma energia translacional e o parâmetro de impacto máximo (para o número quântico vibracional $v_{SiH} = 0$ e rotacional $j_{SiH} = 0$ em seus estados fundamentais), obtém-se na tabela o total N_T de 10000 trajetórias, N_R como número de trajetórias que convergem para algum canal diferente do canal de entrada.

Tabela 6.1: Resultados dos cálculos de trajetória para a reação do título com SiH(v = 0, j = 0). O número total de trajetórias QCT é $N_T = 10000$. A seção de choque da reação tem unidades em Å^2, E_{tr} em kcal mol^{-1}, em b_{max} in Å.

E_{tr}	b_{max}	QCT	IEQMT	
$kcal/mol$		N_R	N_T	N_R
0,05	7,1	1763	4060	1763
0,07	7,3	2222	4408	2222
0,10	7,4	2831	4849	2831
0,20	7,6	3542	5421	3542
0,50	7,4	4032	5813	4032
2,00	6,0	5315	6990	5315
3,00	5,5	5452	7472	5452
4,00	5,4	4774	7469	4774
5,00	5,2	4391	7710	4391
6,00	4,9	4670	8248	4670
7,00	4,9	4545	8386	4545
8,00	4,9	4540	8566	4540
9,00	4,9	4515	8588	4515
10,00	4,8	4591	8801	4591

Com o método de correção de energia do ponto zero IEQMT[108] observa-se um descarte alto de trajetórias não reativas nas baixas energias, isso ocorre pelo fato do ZPE do sistema molecular SiH ser maior que o sistema trabalhado anteriormente no capítulo 5.

A figura 6.7 mostra a seção de choque para o estado fundamental $S + SiH \rightarrow SiS + H$, observa-se dois mecanismos de reação, esse tipo de comportamento já foi relatado no trabalho $NH + NH \rightarrow N_2 + H + H$ [33]

Como feito para a reação anterior na seção 5.5 é importante modelar uma função de excitação para a curva obtida na seção de choque na figura 6.7, para o ajuste foi feita a proposta da função:

$$\sigma_r(E_{tr}) = C.(E_{tr})^n exp - [m/(E_{tr})] \tag{6.3}$$

C, n e m são os parâmetros de mínimos quadrados. Com a função de exitação ajustada podemos propor uma constante de velocidade para o sistema.

6.5 Constante da velocidade

Seguindo a seção anterior, com os ajustes feitos pela equação 6.3, temos os seguintes valores apresentados na tabela 6.2. A função ajustada e os valores calculados são exibidos na Figura 6.7

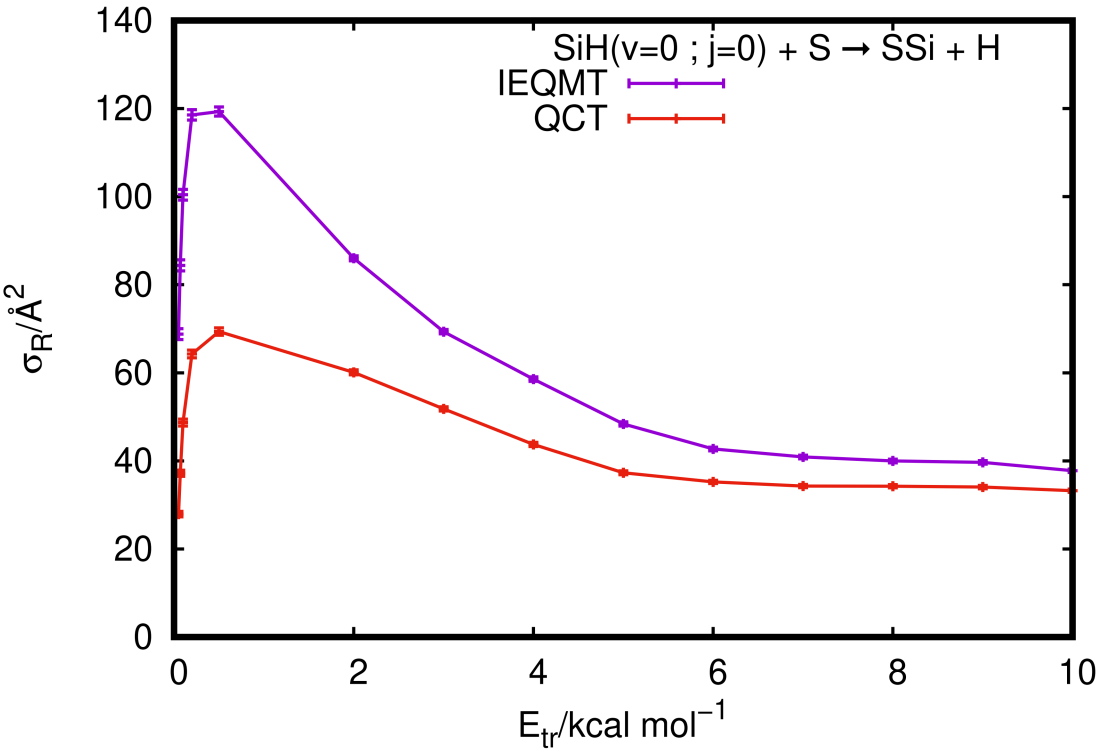


Figura 6.7: Seção de choque vs energia translacional QCT e IEQMT

Tabela 6.2: Coeficientes ajustados à equação 6.3, onde a energia está em kcal/mol e a seção de choque em Å^2.

	C	m	n
QCT	67,6788	0,0978	-0,3018
IEQMT	100,9120	0,0851	-0,3954

Assumindo a distribuição de Maxwell-Boltzmann sobre o energia de translação, o coeficiente de taxa específico do estado inicial é obtido como:

$$K(T) = g_e(T)\left(\frac{2}{k_B T}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{\pi\mu}\right)^{1/2} \times \\ \times \int_0^\infty E_{tr}\sigma_R(E_{tr}) exp\left(\frac{-E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr} \tag{6.4}$$

onde T é a temperatura, μ é a massa reduzida dos reagentes, k_B é a constante de Boltzmann e $g_e(T) = [(5 + 3exp(-570,7/T)) \times (2 + 2exp(-58,3/T))]^{-1}$ é um fator responsável pela degenerescência eletrônica [109, 110, 111]. Substituindo a Equação 6.3 na Equação 6.4 e integrando, obtém-se os valos para K(T). As constantes de taxa calculadas são mostradas na Figura 6.8 para temperatura na faixa de 10K a 700K.

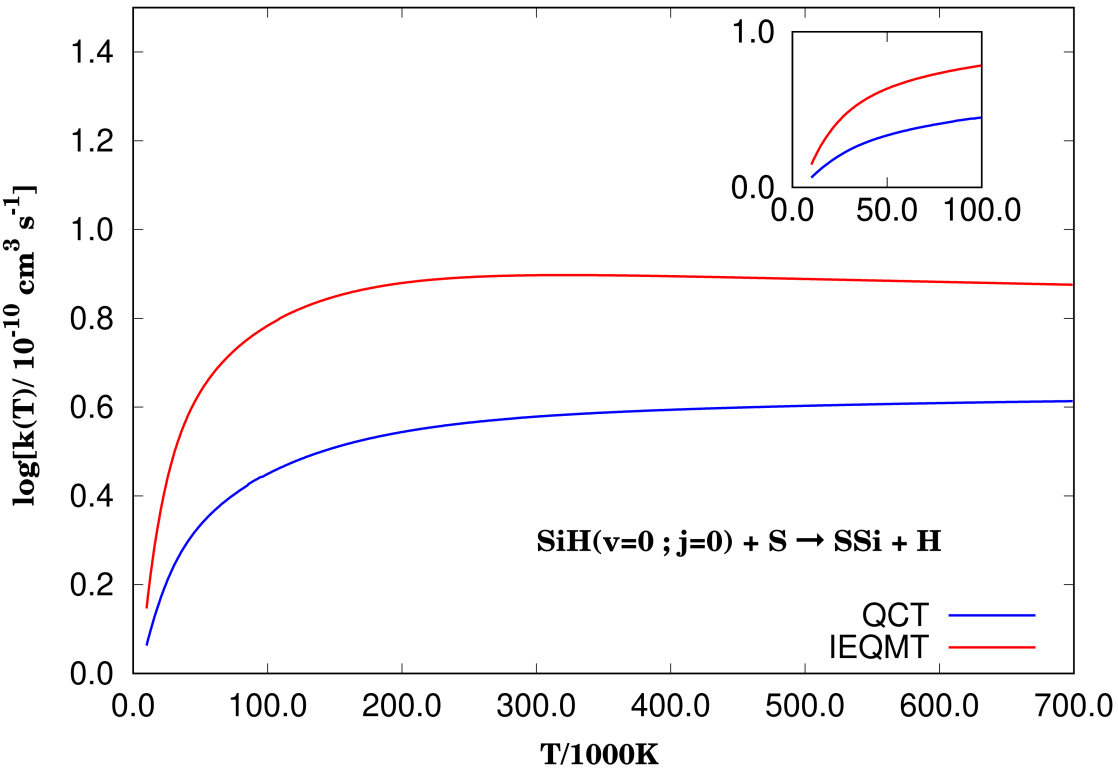


Figura 6.8: Constante de velocidade para a reação SiH + S → SSi + H obtidos nos cálculos QCT e IEQMT.

As constantes de taxa calculadas foram ainda ajustadas à função Arrhenius-Kooij: $k(T) = AT^n exp(-mT)$. Para as curvas QCT e IEQMT na Figura 6.8 temos as funções $k(T) = 0,5176T^{0,0334}\exp(-27,2879T)$ e $k(T) = 1,2978T^{-0,0528}\exp(-24,1334T)$ em $cm^3\ s^{-1}$ com a temperatura dada em Kelvin, respectivamente.

Um sistema proximo para ser comparado é CH + C → C_2 + H está na ordem de $10^{-10}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$ para o intervalo de temperatura de 100 para 500 K [112], nossos cálculos estão de acordo com a ordem de grandeza.

De acordo com a figura 6.8 a constante da velocidade e razoalvelmente alta e depende da tamperatura nas baixas energias, um recorte da figura para as temperaturas ente 50-100K foi apresentado mostrando como a reatividade cresce com a temperatura. Para altas temperaturas a reatividade estabiliza.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho apresentamos as curvas de energia potencial SH($X^2\Pi$), SSi($X^1\Sigma^+$) e SiH($X^2\Pi$) com suas propriedades espectroscópicas utilizando a função baseada no nível de cálculo MRCI(Q)/AVTdZ e MRCI(Q)/AVQdZ, posteriormente extrapolados para os limites do conjunto de base completo (CBS).

Um total de 2487 pontos *ab initio* extrapolados na base CBS foram utilzados para o ajuste do potencial de três corpos para o sistema SSiH, posteriormente utilizando a metologia MBE obteve-se o potencial global para a superfície em estudo.

As propriedades estacionárias da PES, bem como a topologia, foram discutidas em detalhes e, quando comparados com a literatura, os gráficos de contorno mostraram um bom comportamento para regiões de curto alcance. O gráfico triangular da figura 4.5 mostrou os caminhos de reação com o mínimo global e os mínimos locais assim como seus pontos de sela.

Comparando com a literatura o perfil energético, caminhos que conectam o reagente com o produto, estão de acordo com trabalhos anteriores, estes resultados foram apresentados e discutidos na tabela 4.5.

Com uma função analítica global que fornece os potenciais interatômicos, foi possivel fazer dinâmica molecular utilizando o método das trajetórias quase clássicas com o programa VENUS96 adaptado e descrito na seção 3.

A primeira dinâmica apresentada neste trabalho foi SH+Si $\rightarrow$ SSi+H. Após a otimzar o parâmetro de impacto, foram feitas 10.000 colisões entre o radical SH com o átomo Si para obter a função opacidade que descreve a probabilidade de reação e posteriormente a seção de choque. Em todas as trajetórias as energias ro-vibracionais dos reagentes foram corrigidos no seu estado fundamental $v_{SH} = 0$ e $j_{SH} = 1$.

Foi feita uma análise das trajetórias reativas para a colisão $SH + Si \rightarrow SSi + H$ com as distâncias interatômicas em função do tempo, observou-se que o tempo de duração do complexo é muito curto e a formação do produto é rápida, outro destaque importante foi a distância entre o sistema diatômico SSi após a formação do produto que apresenta alta energia vibracional, ou seja, parte da energia conservada se converteu em vibracional.

Adionando as trajetórias reativas e não reativas no gráfico triangular foi possível ver o caminho da reação para o sistema em estudo, para as trajetórias reativas o sistema passa pelo mínimo local LM1 ultrapassando o ponto de sela TS2 e formando o produto.

A figura 5.7 mostra o comportamento da seção de choque que indica uma reação semelhante a uma barreira. Foi ajustada uma função de excitação para a curva apresentada e os parâmetros foram descritos na tabela 5.3.

Com a seção de choque foi possível obter a constante de velocidade para o título da reação de acordo com a figura 5.8. A dependência da constante da velocidade foi obtida com a temperatura variando de 300K até 1000K, o comportamento da constante de velocidade foi discutida e comparada com títulos semelhantes.

Outra reação apresentada neste trabalho foi a $SiH + S \rightarrow SSi + H$. O mesmo procedimento foi adotado para definir as condições iniciais da dinâmica, a energia ro-vibracional foi corrigida para o seu estado fundamental dos reagentes $v_{SiH} = 0$ e $j_{SiH} = 0$. O parâmetro de impacto apresentou comportamento distinto da reação anterior, a energia com maior parâmetro de impacto foi 0,20 kcal/mol para energias maiores e menores que este valor o parâmetro decresce.

Diferente da colisão $SH + Si \rightarrow SSi + H$ o nova colisão apresentou um tempo maior de formação do complexo, ou seja, fica mais tempo na região do mínimo, outra informação importante da análise das trajetórias é que o sistema diatômico SiH inicia a colisão com pouca energia vibracional e assim como a reação anterior sai com alta amplitude de oscilação.

A figura 6.7 mostra o comportamento da seção de choque apresentando dois mecanismos de reação, sendo eles captura e barreira. Outros trabalhos também apresentaram esse comportamento, onde foi discutido no capítulo 5, onde foi possível tambem obter uma função de exitação, de forma que os parâmetros ajustados foram apresentados na tabela 6.2.

Foi feita uma análise sobre a geometria de colisão para difenrentes formas de aproximação do átomo de enxofre em relação ao centro de massa do sistema diatômico SiH de acordo com a figura 6.6, a geometria perpendicular forma uma barreira devido a nuvem eletrônica, como a geometria é uma condição inicial aleatória, justifica a barreira na seção de choque.

Calculou-se também a constante da velocidade para este sistema para as temperaturas de 100 K até 700 K. A figura 6.8 mostra que a dependência da temperatura na constante da velocidade acontece quando está baixa, mas, quando em alta temperatura, o sistema estabiliza.

7.1 Perspectivas futuras

Futuros trabalhos podem ser desenvolvidos dentro dessa superfície de energia potencial ou na produção e caracterização de outras:

1. Uma análise para diferentes energias ro-vibracionais para as reações estudadas, sendo possível entender como funciona o papel da energia vibracional no sistema;

2. Dinâmica quântica para comparar com método quase-clássico obtido no trabalho;

3. Finalizar a superfície SiH_2 que já está na etapa final para obter um novo fragmento para uma PES de 4 corpos $SiSH_2$ e fazer a dinâmica QCT para o sistema $SiH + H \rightarrow Si + H_2$;

4. Fazer dinâmica QCT e quântica para baixas energias, pois, é objeto de estudo da astrofísica.

5. Construir a superfície de energia potencia analítica para o sistema SiSO e comparar com a SEP deste trabalho.

Capítulo 8

Apêndice

A tabela 8.1 apresenta os valores de energia de dissociação para o sistema SSiH.

As tabelas 8.2 a 8.7 os pontos *ab initio* com suas respectivas energias ECAS, MRCI e MRCID para os três sistemas diatômicos.

Tabela 8.1: Energia para o limite de dissociação do sistema molecular triatômico.

Limite de dissociação			
	Si-SH	S-SiH	H-SiS
CBS	-687,0606064	-686,9974882	-687,0796953
AVQDZ	-687,0512736	-686,9982746	-687,0765474
AVTDZ	-687,0349098	-686,9947414	-687,0651985

Tabela 8.2: Energia AVQDZ para o sistema SiS

R_{SiS}	ECAS	EMRCI	EMRCID	R_{SiS}	ECAS	EMRCI	EMRCID
1,70	-682,9620208	-683,1833130	-683,2021675	5,20	-686,4373530	-686,6752173	-686,7089928
1,80	-683,6009685	-683,8203031	-683,8387345	5,40	-686,4206820	-686,6580776	-686,6923642
1,90	-684,1303688	-684,3490457	-684,3673878	5,60	-686,4055605	-686,6424649	-686,6772012
2,00	-684,5778408	-684,7971751	-684,8157806	5,80	-686,3918517	-686,6283037	-686,6634841
2,10	-684,9592270	-685,1804550	-685,1997120	6,00	-686,3794043	-686,6154786	-686,6511499
2,20	-685,2831157	-685,5070378	-685,5272779	6,20	-686,3680733	-686,6038639	-686,6400999
2,30	-685,5551353	-685,7816633	-685,8029600	6,40	-686,3577278	-686,5933376	-686,6302441
2,40	-685,7805017	-686,0088901	-686,0310516	6,60	-686,3482536	-686,5837871	-686,6214743
2,50	-685,9647516	-686,1942337	-686,2170124	6,80	-686,3395526	-686,5751109	-686,6136918
2,60	-686,1135572	-686,3436274	-686,3668497	7,00	-686,3315408	-686,5672188	-686,6068053
2,70	-686,2323552	-686,4627430	-686,4863154	7,20	-686,3241465	-686,5600321	-686,6007334
2,80	-686,3260849	-686,5566677	-686,5805475	7,40	-686,3173086	-686,5534816	-686,5954028
2,90	-686,3990721	-686,6298108	-686,6539842	7,60	-686,3139259	-686,5485829	-686,5924735
3,00	-686,4550158	-686,6859173	-686,7103819	7,80	-686,3081516	-686,5433631	-686,5888615
3,10	-686,4970300	-686,7281272	-686,7528891	8,00	-686,3027670	-686,5385777	-686,5857686
3,20	-686,5277103	-686,7590498	-686,7841199	8,20	-686,2977436	-686,5341962	-686,5831743
3,30	-686,5492056	-686,7808412	-686,8062334	8,40	-686,2930553	-686,5301904	-686,5810245
3,40	-686,5632872	-686,7952759	-686,8210069	8,60	-686,2886779	-686,5265345	-686,5793010
3,50	-686,5714120	-686,8038106	-686,8298993	8,80	-686,2845890	-686,5232039	-686,5779749
3,60	-686,5747759	-686,8076391	-686,8341064	9,00	-686,2807680	-686,5201756	-686,5770168
3,70	-686,5743605	-686,8077388	-686,8346074	9,10	-686,2789519	-686,5187679	-686,5766668
3,80	-686,5709719	-686,8049094	-686,8322028	9,20	-686,2771956	-686,5174274	-686,5763974
3,90	-686,5652732	-686,7998048	-686,8275465	9,30	-686,2754970	-686,5161516	-686,5762050
4,00	-686,5578114	-686,7929590	-686,8211717	9,40	-686,2738540	-686,5149377	-686,5760856
4,10	-686,5490393	-686,7848074	-686,8135128	9,45	-686,2730527	-686,5143533	-686,5760522
4,20	-686,5393334	-686,7757024	-686,8049180	9,50	-686,2722645	-686,5137834	-686,5760354
4,30	-686,5290060	-686,7659288	-686,7956698	9,55	-686,2714893	-686,5132278	-686,5760349
4,40	-686,5183150	-686,7557174	-686,7859936	9,60	-686,2707266	-686,5126861	-686,5760502
4,50	-686,5074703	-686,7452587	-686,7760713	9,65	-686,2699764	-686,5121580	-686,5760807
4,60	-686,4966401	-686,7347108	-686,7660495	9,70	-686,2692384	-686,5116432	-686,5761260
4,70	-686,4859562	-686,7242039	-686,7560478	9,80	-686,2677981	-686,5106526	-686,5762868
4,80	-686,4755193	-686,7138426	-686,7461581	9,90	-686,2664038	-686,5097117	-686,5764753
4,90	-686,4654017	-686,7037098	-686,7364560	10,00	-686,2650540	-686,5088185	-686,5767137
5,00	-686,4556519	-686,6938674	-686,7269997				

Tabela 8.3: Energia AVTDZ para o sistema SiS

R_{SiS}	ECAS	EMRCI	EMRCID	R_{SiS}	ECAS	EMRCI	EMRCID
1,70	-682,9341517	-683,1350598	-683,1520683	5,20	-686,4329616	-686,6594298	-686,6921952
1,80	-683,5758155	-683,7756191	-683,7923996	5,40	-686,4162860	-686,6425072	-686,6758794
1,90	-684,1084587	-684,3084334	-684,3252905	5,60	-686,4011592	-686,6270760	-686,6609852
2,00	-684,5592356	-684,7605593	-684,7778039	5,80	-686,3874465	-686,6130713	-686,6475154
2,10	-684,9434750	-685,1470678	-685,1650061	6,00	-686,3749975	-686,6003855	-686,6354137
2,20	-685,2695485	-685,4757972	-685,4946341	6,20	-686,3636672	-686,5888982	-686,6245957
2,30	-685,5431602	-685,7517571	-685,7714822	6,40	-686,3533245	-686,5784908	-686,6149659
2,40	-685,7697050	-685,9799729	-686,0004099	6,60	-686,3438544	-686,5690528	-686,6064264
2,50	-685,9548694	-686,1662117	-686,1871757	6,80	-686,3351582	-686,5604842	-686,5988752
2,60	-686,1044174	-686,3164698	-686,3378411	7,00	-686,3295079	-686,5526138	-686,5922522
2,70	-686,2238379	-686,4364215	-686,4581396	7,20	-686,3223707	-686,5459779	-686,5871377
2,80	-686,3181019	-686,5311500	-686,5531913	7,40	-686,3157252	-686,5398942	-686,5826932
2,90	-686,3915571	-686,6050634	-686,6274201	7,60	-686,3095335	-686,5343161	-686,5788664
3,00	-686,4479173	-686,6619076	-686,6845828	7,80	-686,3037613	-686,5292041	-686,5756240
3,10	-686,4903058	-686,7048228	-686,7278248	8,00	-686,2983774	-686,5245237	-686,5729079
3,20	-686,5213233	-686,7364178	-686,7597585	8,20	-686,2933535	-686,5202441	-686,5706924
3,30	-686,5431216	-686,7588474	-686,7825410	8,40	-686,2886633	-686,5163373	-686,5689452
3,40	-686,5574741	-686,7738846	-686,7979478	8,60	-686,2842830	-686,5127773	-686,5676345
3,50	-686,5658390	-686,7829855	-686,8074368	8,80	-686,2801904	-686,5095401	-686,5667288
3,60	-686,5694141	-686,7873435	-686,8122038	9,00	-686,2763651	-686,5066024	-686,5661960
3,70	-686,5691829	-686,7879363	-686,8132280	9,10	-686,2745468	-686,5052389	-686,5660592
3,80	-686,5659535	-686,7855644	-686,8113110	9,20	-686,2727883	-686,5039421	-686,5660032
3,90	-686,5603908	-686,7808829	-686,8071079	9,30	-686,2710875	-686,5027094	-686,5660239
4,00	-686,5530437	-686,7744274	-686,8011538	9,40	-686,2694423	-686,5015381	-686,5661408
4,10	-686,5443667	-686,7666348	-686,7938852	9,45	-686,2686400	-686,5009747	-686,5662137
4,20	-686,5347379	-686,7578593	-686,7856523	9,50	-686,2678508	-686,5004256	-686,5663031
4,30	-686,5244715	-686,7483879	-686,7767399	9,55	-686,2670745	-686,4998907	-686,5664084
4,40	-686,5138273	-686,7384534	-686,7673757	9,60	-686,2663109	-686,4993696	-686,5665291
4,50	-686,5030173	-686,7282479	-686,7577435	9,65	-686,2655597	-686,4988620	-686,5666647
4,60	-686,4922119	-686,7179309	-686,7479916	9,70	-686,2648207	-686,4983676	-686,5668150
4,70	-686,4815451	-686,7076339	-686,7382413	9,80	-686,2633786	-686,4974170	-686,5671557
4,80	-686,4711192	-686,6974629	-686,7285850	9,90	-686,2619826	-686,4965155	-686,5675475
4,90	-686,4610080	-686,6875021	-686,7190995	10,00	-686,2606311	-686,4956608	-686,5679864
5,00	-686,4512612	-686,6778146	-686,7098440				

Tabela 8.4: Energia AVQDZ para o sistema SiH

R_{SiH}	ECAS	EMRCI	EMRCID	R_{SiH}	ECAS	EMRCI	EMRCID
0,50	-281,5606473	-281,6597035	-281,6668296	2,80	-289,4697738	-289,5511720	-289,5558053
0,60	-283,8949247	-283,9930206	-283,9999591	2,85	-289,4704210	-289,5516118	-289,5562489
0,70	-285,3305358	-285,4268604	-285,4333524	2,90	-289,4706595	-289,5516416	-289,5562822
0,80	-286,2926628	-286,3866789	-286,3926517	2,95	-289,4705355	-289,5513079	-289,5559515
0,90	-286,9879742	-287,0795709	-287,0850862	3,00	-289,4700905	-289,5506526	-289,5552988
1,00	-287,5188009	-287,6082452	-287,6134076	3,05	-289,4693620	-289,5497135	-289,5543618
1,10	-287,9361374	-288,0238758	-288,0287873	3,10	-289,4683840	-289,5485246	-289,5531747
1,20	-288,2678561	-288,3543282	-288,3590698	3,20	-289,4657983	-289,5455174	-289,5501699
1,30	-288,5319678	-288,6175324	-288,6221631	3,30	-289,4625435	-289,5418424	-289,5464960
1,40	-288,7418632	-288,8267951	-288,8313570	3,40	-289,4587908	-289,5376718	-289,5423250
1,50	-288,9082071	-288,9927100	-288,9972329	3,50	-289,4546792	-289,5331455	-289,5377971
1,60	-289,0396489	-289,1238680	-289,1283731	3,60	-289,4503219	-289,5283773	-289,5330263
1,70	-289,1431862	-289,2272209	-289,2317236	3,70	-289,4458109	-289,5234600	-289,5281052
1,80	-289,2244465	-289,3083622	-289,3128731	3,80	-289,4412208	-289,5184689	-289,5231094
1,85	-289,2581684	-289,3420404	-289,3465583	3,90	-289,4366123	-289,5134653	-289,5181003
1,90	-289,2879355	-289,3717697	-289,3762958	4,00	-289,4320345	-289,5084989	-289,5131277
1,95	-289,3141713	-289,3979699	-289,4025049	4,20	-289,4231234	-289,4988318	-289,5034463
2,00	-289,3372548	-289,4210157	-289,4255599	4,40	-289,4147236	-289,4897064	-289,4943048
2,05	-289,3575247	-289,4412413	-289,4457943	4,60	-289,4069881	-289,4812769	-289,4858574
2,10	-289,3752844	-289,4589449	-289,4635060	4,80	-289,4000133	-289,4736385	-289,4781995
2,15	-289,3908047	-289,4743930	-289,4789612	5,00	-289,3938541	-289,4668442	-289,4713835
2,20	-289,4043272	-289,4878240	-289,4923982	5,25	-289,3873321	-289,4595650	-289,4640732
2,25	-289,4160672	-289,4994520	-289,5040314	5,50	-289,3820905	-289,4536078	-289,4580794
2,30	-289,4262155	-289,5094690	-289,5140532	5,75	-289,3780312	-289,4488844	-289,4533139
2,35	-289,4349419	-289,5180470	-289,5226358	6,00	-289,3749942	-289,4452526	-289,4496367
2,40	-289,4423972	-289,5253400	-289,5299336	6,25	-289,3727845	-289,4425347	-289,4468736
2,45	-289,4487158	-289,5314852	-289,5360838	6,50	-289,3712071	-289,4405426	-289,4448401
2,50	-289,4540175	-289,5366052	-289,5412090	6,75	-289,3700929	-289,4391022	-289,4433641
2,52	-289,4558779	-289,5383910	-289,5429969	7,00	-289,3693093	-289,4380678	-289,4423009
2,55	-289,4584097	-289,5408091	-289,5454182	7,25	-289,3687582	-289,4373265	-289,4415370
2,57	-289,4599338	-289,5422564	-289,5468676	7,50	-289,3683702	-289,4367946	-289,4409878
2,60	-289,4619887	-289,5441946	-289,5488089	8,00	-289,3679028	-289,4361351	-289,4403050
2,65	-289,4648407	-289,5468490	-289,5514686	8,50	-289,3676687	-289,4357879	-289,4399443
2,70	-289,4670435	-289,5488509	-289,5534754	9,00	-289,3675513	-289,4356014	-289,4397497
2,75	-289,4686669	-289,5502708	-289,5548999	9,50	-289,3674922	-289,4354991	-289,4396426

Tabela 8.5: Energia AVTDZ para o sistema SiH

R_{SiH}	ECAS	EMRCI	EMRCID	R_{SiH}	ECAS	EMRCI	EMRCID
0,50	-281,4984789	-281,5936094	-281,6005445	2,80	-289,4674040	-289,5458001	-289,5503074
0,60	-283,8573977	-283,9517471	-283,9584892	2,85	-289,4680835	-289,5462771	-289,5507886
0,70	-285,3064403	-285,3992231	-285,4055250	2,90	-289,4683541	-289,5463465	-289,5508618
0,80	-286,2758682	-286,3665540	-286,3723593	2,95	-289,4682614	-289,5460540	-289,5505729
0,90	-286,9762048	-287,0646644	-287,0700348	3,00	-289,4678466	-289,5454410	-289,5499632
1,00	-287,5105088	-287,5969581	-287,6019924	3,05	-289,4671471	-289,5445448	-289,5490700
1,10	-287,9301077	-288,0149406	-288,0197348	3,10	-289,4661965	-289,5433990	-289,5479270
1,20	-288,2632019	-288,3468273	-288,3514591	3,20	-289,4636605	-289,5404774	-289,5450099
1,30	-288,5281089	-288,6108698	-288,6153960	3,30	-289,4604483	-289,5368852	-289,5414211
1,40	-288,7384692	-288,8206252	-288,8250856	3,40	-289,4567313	-289,5327931	-289,5373312
1,50	-288,9050961	-288,9868353	-288,9912578	3,50	-289,4526493	-289,5283403	-289,5328793
1,60	-289,0367119	-289,1181683	-289,1225728	3,60	-289,4483162	-289,5236402	-289,5281789
1,70	-289,1403545	-289,2216222	-289,2260231	3,70	-289,4438249	-289,5187856	-289,5233229
1,80	-289,2216775	-289,3028197	-289,3072272	3,80	-289,4392510	-289,5138520	-289,5183868
1,85	-289,2554204	-289,3365150	-289,3409283	3,90	-289,4346558	-289,5089012	-289,5134325
1,90	-289,2852037	-289,3662558	-289,3706760	4,00	-289,4300892	-289,5039835	-289,5085104
1,95	-289,3114526	-289,3924629	-289,3968906	4,20	-289,4211955	-289,4944038	-289,4989199
2,00	-289,3345470	-289,4155116	-289,4199467	4,40	-289,4128088	-289,4853564	-289,4898598
2,05	-289,3548273	-289,4357366	-289,4401785	4,60	-289,4050833	-289,4769994	-289,4814885
2,10	-289,3725977	-289,4534366	-289,4578845	4,80	-289,3981159	-289,4694305	-289,4739039
2,15	-289,3881299	-289,4688788	-289,4733316	5,00	-289,3919617	-289,4627036	-289,4671595
2,20	-289,4016659	-289,4823029	-289,4867597	5,25	-289,3854426	-289,4555055	-289,4599359
2,25	-289,4134210	-289,4939243	-289,4983844	5,50	-289,3802010	-289,4496245	-289,4540240
2,30	-289,4235860	-289,5039361	-289,5083996	5,75	-289,3761398	-289,4449697	-289,4493326
2,35	-289,4323306	-289,5125116	-289,5169786	6,00	-289,3731003	-289,4413968	-289,4457195
2,40	-289,4398057	-289,5198055	-289,5242763	6,25	-289,3708889	-289,4387270	-289,4430087
2,45	-289,4461458	-289,5259557	-289,5304307	6,50	-289,3693108	-289,4367723	-289,4410161
2,50	-289,4514710	-289,5310849	-289,5355644	6,75	-289,3681967	-289,4353598	-289,4395707
2,52	-289,4533414	-289,5328757	-289,5373571	7,00	-289,3674133	-289,4343451	-289,4385294
2,55	-289,4558888	-289,5353027	-289,5397869	7,25	-289,3668618	-289,4336169	-289,4377799
2,57	-289,4574237	-289,5367568	-289,5412429	7,50	-289,3664723	-289,4330926	-289,4372394
2,60	-289,4594952	-289,5387067	-289,5431957	8,00	-289,3659986	-289,4324375	-289,4365624
2,65	-289,4623764	-289,5413842	-289,5458779	8,50	-289,3657571	-289,4320882	-289,4362003
2,70	-289,4646098	-289,5434134	-289,5479118	9,00	-289,3656348	-289,4318998	-289,4360041
2,75	-289,4662649	-289,5448643	-289,5493673	9,50	-289,3655745	-289,4317981	-289,4358977

Tabela 8.6: Energia AVQDZ para o sistema SH

R_{SH}	ECAS	EMRCI	EMRCID	R_{SH}	ECAS	EMRCI	EMRCID
0,50	-388,9965340	-389,1854046	-389,1992802	2,80	-398,1160534	-398,2864514	-398,2994832
0,60	-391,6313803	-391,8196945	-391,8335252	2,85	-398,1137454	-398,2838305	-398,2968671
0,70	-393,3305819	-393,5175060	-393,5311289	2,90	-398,1111885	-398,2809553	-398,2939941
0,80	-394,5274993	-394,7122709	-394,7255800	2,95	-398,1084249	-398,2778681	-398,2909066
0,90	-395,4139398	-395,5965475	-395,6095549	3,00	-398,1054922	-398,2746066	-398,2876423
1,00	-396,0837068	-396,2645756	-396,2773627	3,05	-398,1024239	-398,2712045	-398,2842349
1,10	-396,5926470	-396,7722435	-396,7848914	3,10	-398,0992498	-398,2676916	-398,2807144
1,20	-396,9796965	-397,1583807	-397,1709463	3,20	-398,0926878	-398,2604378	-398,2734379
1,30	-397,2738655	-397,4519012	-397,4644176	3,30	-398,0859858	-398,2530263	-398,2659942
1,40	-397,4974071	-397,6749491	-397,6873746	3,40	-398,0792863	-398,2456012	-398,2585275
1,50	-397,6667056	-397,8435101	-397,8559234	3,50	-398,0727016	-398,2382767	-398,2511525
1,60	-397,7945442	-397,9707181	-397,9831423	3,60	-398,0663195	-398,2311432	-398,2439600
1,70	-397,8906119	-398,0662486	-398,0787031	3,70	-398,0602082	-398,2242714	-398,2370212
1,80	-397,9622765	-398,1374560	-398,1499570	3,80	-398,0544190	-398,2177159	-398,2303915
1,85	-397,9907685	-398,1657438	-398,1782731	3,90	-398,0489894	-398,2115177	-398,2241128
1,90	-398,0151545	-398,1899383	-398,2024986	4,00	-398,0439450	-398,2057066	-398,2182159
1,95	-398,0359343	-398,2105358	-398,2231294	4,20	-398,0350629	-398,1953163	-398,2076425
2,00	-398,0535467	-398,2279712	-398,2405998	4,40	-398,0277907	-398,1866060	-398,1987431
2,05	-398,0683781	-398,2426260	-398,2552905	4,60	-398,0220321	-398,1795263	-398,1914789
2,10	-398,0807690	-398,2548349	-398,2675357	4,80	-398,0176095	-398,1739397	-398,1857223
2,15	-398,0910205	-398,2648932	-398,2776301	5,00	-398,0142998	-398,1696468	-398,1812809
2,20	-398,0993988	-398,2730625	-398,2858348	5,25	-398,0113767	-398,1657504	-398,1772332
2,25	-398,1061376	-398,2795761	-398,2923829	5,50	-398,0094293	-398,1630813	-398,1744488
2,30	-398,1114415	-398,2846414	-398,2974811	5,75	-398,0081439	-398,1612732	-398,1725558
2,35	-398,1154890	-398,2884399	-398,3013106	6,00	-398,0072979	-398,1600516	-398,1712723
2,40	-398,1184366	-398,2911300	-398,3040292	6,25	-398,0067405	-398,1592241	-398,1703999
2,45	-398,1204222	-398,2928506	-398,3057759	6,50	-398,0063727	-398,1586606	-398,1698037
2,50	-398,1215674	-398,2937241	-398,3066727	6,75	-398,0061294	-398,1582743	-398,1693933
2,52	-398,1218148	-398,2938609	-398,3068181	7,00	-398,0059684	-398,1580077	-398,1691089
2,55	-398,1219801	-398,2938586	-398,3068278	7,25	-398,0058618	-398,1578226	-398,1689104
2,57	-398,1219619	-398,2937273	-398,3067040	7,50	-398,0057915	-398,1576929	-398,1687706
2,60	-398,1217559	-398,2933500	-398,3063370	8,00	-398,0057144	-398,1575362	-398,1686003
2,65	-398,1209797	-398,2922833	-398,3052856	8,50	-398,0056806	-398,1574550	-398,1685109
2,70	-398,1197270	-398,2907344	-398,3037491	9,00	-398,0056656	-398,1574106	-398,1684614
2,75	-398,1180650	-398,2887705	-398,3017950	9,50	-398,0056589	-398,1573852	-398,1684328

Tabela 8.7: Energia AVTDZ para o sistema SH

R_{SH}	ECAS	EMRCI	EMRCID	R_{SH}	ECAS	EMRCI	EMRCID
0,50	-388,9531026	-389,1307408	-389,1437512	2,80	-398,1130960	-398,2741574	-398,2865080
0,60	-391,6068689	-391,7844644	-391,7974928	2,85	-398,1108063	-398,2715682	-398,2839238
0,70	-393,3161171	-393,4928344	-393,5057186	2,90	-398,1082662	-398,2687254	-398,2810838
0,80	-394,5178716	-394,6928747	-394,7055043	2,95	-398,1055180	-398,2656715	-398,2780305
0,90	-395,4066624	-395,5797549	-395,5921190	3,00	-398,1025994	-398,2624443	-398,2748018
1,00	-396,0776519	-396,2491246	-396,2612853	3,05	-398,0995442	-398,2590777	-398,2714316
1,10	-396,5872349	-396,7574889	-396,7695176	3,10	-398,0963822	-398,2556016	-398,2679497
1,20	-396,9746272	-397,1439973	-397,1559449	3,20	-398,0898420	-398,2484253	-398,2607554
1,30	-397,2691909	-397,4381418	-397,4499792	3,30	-398,0831593	-398,2410960	-398,2533996
1,40	-397,4929225	-397,6609610	-397,6727519	3,40	-398,0764766	-398,2337567	-398,2460256
1,50	-397,6624605	-397,8297399	-397,8415132	3,50	-398,0699063	-398,2265204	-398,2387462
1,60	-397,7905443	-397,9571937	-397,9689730	3,60	-398,0635362	-398,2194757	-398,2316505
1,70	-397,8868412	-398,0529658	-398,0647705	3,70	-398,0574342	-398,2126920	-398,2248083
1,80	-397,9586964	-398,1243789	-398,1362250	3,80	-398,0516519	-398,2062226	-398,2182735
1,85	-397,9872653	-398,1527513	-398,1646230	3,90	-398,0462266	-398,2001079	-398,2120873
1,90	-398,0117157	-398,1770179	-398,1889182	4,00	-398,0411844	-398,1943771	-398,2062796
1,95	-398,0325483	-398,1976766	-398,2096078	4,20	-398,0323022	-398,1841371	-398,1958746
2,00	-398,0502035	-398,2151640	-398,2271280	4,40	-398,0250264	-398,1755627	-398,1871284
2,05	-398,0650692	-398,2298637	-398,2418617	4,60	-398,0192636	-398,1686031	-398,1800006
2,10	-398,0774878	-398,2421127	-398,2541455	4,80	-398,0148374	-398,1631191	-398,1743612
2,15	-398,0877623	-398,2522076	-398,2642750	5,00	-398,0115251	-398,1589105	-398,1700166
2,20	-398,0961607	-398,2604106	-398,2725122	5,25	-398,0086000	-398,1550951	-398,1660622
2,25	-398,1029192	-398,2669551	-398,2790898	5,50	-398,0066517	-398,1524839	-398,1633452
2,30	-398,1082442	-398,2720490	-398,2842155	5,75	-398,0053660	-398,1507165	-398,1614998
2,35	-398,1123148	-398,2758757	-398,2880719	6,00	-398,0045199	-398,1495234	-398,1602499
2,40	-398,1152872	-398,2785943	-398,2908180	6,25	-398,0039627	-398,1487159	-398,1594011
2,45	-398,1172988	-398,2803441	-398,2925927	6,50	-398,0035949	-398,1481665	-398,1588217
2,50	-398,1184704	-398,2812472	-398,2935180	6,75	-398,0033514	-398,1477899	-398,1584230
2,52	-398,1187283	-398,2813960	-398,2936750	7,00	-398,0031898	-398,1475296	-398,1581464
2,55	-398,1189093	-398,2814117	-398,2937021	7,25	-398,0030821	-398,1473483	-398,1579528
2,57	-398,1189013	-398,2812925	-398,2935900	7,50	-398,0030102	-398,1472207	-398,1578159
2,60	-398,1187104	-398,2809333	-398,2932406	8,00	-398,0029301	-398,1470653	-398,1576481
2,65	-398,1179584	-398,2798971	-398,2922188	8,50	-398,0028950	-398,1469844	-398,1575596
2,70	-398,1167286	-398,2783786	-398,2907123	9,00	-398,0028800	-398,1469407	-398,1575110
2,75	-398,1150879	-398,2764454	-398,2887887	9,50	-398,0028734	-398,1469155	-398,1574827

Referências Bibliográficas

[1] Dieter Rehder. *Chemistry in space: from interstellar matter to the origin of life.* John Wiley & Sons, 2011.

[2] Feng Gao, Lulu Zhang, Wenli Zhao, Qingtian Meng, and Yuzhi Song. Accurate global potential energy surface for SiH_2^+ and quantum dynamics of related reaction H (2s)+ SiH^+ (x^1 σ^+). *The Journal of chemical physics*, 150(22):224304, 2019.

[3] Rivière-Marichalar, P., Fuente, A., Goicoechea, J. R., Pety, J., Le Gal, R., Gratier, P., Guzmán, V., Roueff, E., Loison, J. C., Wakelam, V., and Gerin, M. Abundances of sulphur molecules in the horsehead nebula - first ns+ detection in a photodissociation region. *A&A*, 628:A16, 2019.

[4] Lattanzi, Valerio, Bizzocchi, Luca, Vasyunin, Anton I., Harju, Jorma, Giuliano, Barbara M., Vastel, Charlotte, and Caselli, Paola. Molecular complexity in prestellar cores: a 3 mm-band study of l183 and l1544. *A&A*, 633:A118, 2020.

[5] Alexander GGM Tielens. *The physics and chemistry of the interstellar medium.* Cambridge University Press, 2005.

[6] Arnold O Benz, Simon Bruderer, Ewine F Van Dishoeck, Pascal Staeuber, SF Wampfler, M Melchior, C Dedes, F Wyrowski, SD Doty, F van der Tak, et al. Hydrides in young stellar objects: Radiation tracers in a protostar-disk-outflow system. *Astronomy & Astrophysics*, 521:L35, 2010.

[7] DA Neufeld, E Falgarone, M Gerin, B Godard, E Herbst, G Pineau des Forêts, AI Vasyunin, R Güsten, H Wiesemeyer, and O Ricken. Discovery of interstellar mercapto radicals (sh) with the great instrument on sofia. *Astronomy & Astrophysics*, 542:L6, 2012.

[8] Lulu Zhang, Shoubao Gao, Qingtian Meng, Jie Pan, and Yuzhi Song. Accurate potential energy surface of S^+ + H_2 (x^1 σ g+) via extrapolation to the complete basis set limit and its use in dynamics study of S^+ + H_2 reaction. *The Journal of chemical physics*, 149(15):154303, 2018.

[9] Wang Yue and Gao Gan. Potential energy surface for interactions between h 2 and si: Ab initio calculations and analytic fits. *Applied Magnetic Resonance*, 46(6):661–669, 2015.

[10] Alejandro Rivero Santamaría, Fabrice Dayou, Jesus Rubayo-Soneira, and Maurice Monnerville. Time-dependent quantum wave packet study of the Si+OH → SiO+H reaction: Cross sections and rate constants. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(8):1675–1685, 2017.

[11] Marzio Rosi, Luca Mancini, Dimitrios Skouteris, Cecilia Ceccarelli, Noelia Faginas Lago, Linda Podio, Claudio Codella, Bertrand Lefloch, and Nadia Balucani. Possible scenarios for sis formation in the interstellar medium: Electronic structure calculations of the potential energy surfaces for the reactions of the sih radical with atomic sulphur and s2. *Chemical Physics Letters*, 695:87 – 93, 2018.

[12] Mateus A M Paiva, Bertrand Lefloch, and Breno R L Galvão. SiS formation via gas phase reactions between atomic silicon and sulphur-bearing species. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 01 2020. staa269.

[13] Linda Podio, Claudio Codella, Bertrand Lefloch, N Balucani, Cecilia Ceccarelli, R Bachiller, M Benedettini, José Cernicharo, N Faginas-Lago, Francesco Fontani, et al. Silicon-bearing molecules in the shock l1157-b1: first detection of sis around a sun-like protostar. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, 470(1):L16–L20, 2017.

[14] M Morris, W Gilmore, P Palmer, BE Turner, and B Zuckerman. Detection of interstellar sis and a study of the irc+ 10216 molecular envelope. *The Astrophysical Journal*, 199:L47–L51, 1975.

[15] DF Dickinson and EN Rodriguez Kuiper. Interstellar silicon sulfide. *The Astrophysical Journal*, 247:112–115, 1981.

[16] LM Ziurys. Sis in outflow regions-more high-temperature silicon chemistry. *The Astrophysical Journal*, 379:260–266, 1991.

[17] Belén Tercero, Lucie Vincent, José Cernicharo, Serena Viti, and Núria Marcelino. A line-confusion limited millimeter survey of orion kl-ii. silicon-bearing species. *Astronomy & Astrophysics*, 528:A26, 2011.

[18] VC Mota, AJC Varandas, E Mendoza, V Wakelam, and BRL Galvão. Sis formation in the interstellar medium through Si+ SH gas-phase reactions. *The Astrophysical Journal*, 920(1):37, 2021.

[19] Mark Brouard. Reaction dynamics. *Oxford Chemistry Primers*, 61(1):ALL–ALL, 1998.

[20] Mark Brouard and Claire Vallance. *Tutorials in molecular reaction dynamics*. Royal Society of Chemistry, 2015.

[21] JN Murrell, S Carter, SC Farantos, P Huxley, and AJC Varandas. *Molecular potential energy functions*. A Wiley-Interscience Publication, 1984.

[22] AJC Varandas. Conical intersections: electronic structure, dynamics and spectroscopy. *Conical intersections: electronic structure, dynamics and spectroscopy,World Scientific Publishing, Singapore p 205,Chap*, 5, 2004.

[23] YZ Song and AJC Varandas. Accurate double many-body expansion potential energy surface for ground-state HS_2 based on ab initio data extrapolated to the complete basis set limit. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(21):5274–5283, 2011.

[24] Maikel Yusat Ballester Furones. *A theoretical study on the* HSO_2 *molecular system*. PhD thesis, Coimbra University, 2008.

[25] A. J. C. Varandas. *Intermolecular and Intramolecular Potentials: Topographical Aspects, Calculation, and Functional Representation via A Double Many-Body Expansion Method*, pages 255–338. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

[26] António JC Varandas. Multivalued potential energy surfaces for dynamics studies. In *Reaction and Molecular Dynamics*, pages 33–56. Springer, 2000.

[27] Alfredo Aguado and Miguel Paniagua. A new functional form to obtain analytical potentials of triatomic molecules. *The Journal of chemical physics*, 96(2):1265–1275, 1992.

[28] Alfredo Aguado, César Tablero, and Miguel Paniagua. Global fit of ab initio potential energy surfaces i. triatomic systems. *Computer Physics Communications*, 108(2-3):259–266, 1998.

[29] YZ Song, Y Zhang, SB Gao, QT Meng, CK Wang, and MY Ballester. A global potential energy surface for H_2S and quasi-classical trajectory study of the $S + H_2$ reaction. *Molecular Physics*, 116(1):129–141, 2018.

[30] M Karplus, RN Porter, and RD Sharma. Dynamics of reactive collisions: The $H+H_2$ exchange reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 40(7):2033–2034, 1964.

[31] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma. Exchange reactions with activation energy. i. simple barrier potential for (H, H_2). *J. Chem. Phys.*, 43(9):3259–3287, 1965.

[32] M Karplus and KT Tang. Quantum-mechanical study of $H + H_2$ reactive scattering. *Discussions of the Faraday Society*, 44:56–67, 1967.

[33] Delvany G de Castro, Luis A Poveda, Lucas WS Crispim, and Maikel Y Ballester. Quasi-classical trajectory study of $NH(^3\Sigma)+NH(^3\Sigma)$ reactive collisions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(42):9113–9122, 2019.

[34] W. A. D. Pires, J. D. Garrido, M. A. C. Nascimento, and M. Y. Ballester. A quasi-classical trajectory study of the $OH + SO$ reaction: the role of ro-vibrational energy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:12793–12801, 2014.

[35] Delvany G De Castro, Maikel Y Ballester, and Yu-Zhi Song. A global potential energy surface for the ground electronic state of ssih. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 53(17):175203, 2020.

[36] Samuel Glasstone, Henry Eyring, and Keith J Laidler. *The theory of rate processes*. McGraw-Hill, 1941.

[37] OBM Teixeira, VC Mota, JM Garcia De La Vega, and AJC Varandas. Single-sheeted double many-body expansion potential energy surface for ground-state ClO_2. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(26):4851–4862, 2014.

[38] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.

[39] AJC Varandas. Four-atom bimolecular reactions with relevance in environmental chemistry: Theoretical work. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19(2):199–245, 2000.

[40] Wolfgang Domcke, David R Yarkony, KÃ Horst, et al. *Conical intersections: electronic structure, dynamics and spectroscopy*, volume 15. World Scientific, 2004.

[41] Aleksandr Sergeevich Davydov. *Biology & quantum mechanics*, volume 109. Pergamon, 1982.

[42] M PIRIS. Física cuántica. *Editorial ISCTN. Cuba*, 1999.

[43] Max Born, Kun Huang, and M Lax. Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7):474–474, 1955.

[44] John Zeng Hui Zhang. *Theory and application of quantum molecular dynamics.* World Scientific, 1998.

[45] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.

[46] V Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2):126–148, 1930.

[47] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry.* John Wiley & Sons, 2013.

[48] Ira N Levine. *Quantum chemistry*, volume 6. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009.

[49] Klaus Stark and Hans-Joachim Werner. An accurate multireference configuration interaction calculation of the potential energy surface for the $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reaction. *The Journal of chemical physics*, 104(17):6515–6530, 1996.

[50] LA Poveda, M Biczysko, and AJC Varandas. Accurate ab initio based dmbe potential energy surface for the ground electronic state of n2h2. *The Journal of chemical physics*, 131(4):044309, 2009.

[51] Henrik Szichman and Michael Baer. Quantum mechanical treatment of the $H_2 + OH \rightarrow H + H$ reactions. calculations of cross sections and rate constants. *Chemical physics letters*, 242(3):285–290, 1995.

[52] A. J. C. Varandas. Four-atom bimolecular reactions with relevance in environmental chemistry: Theoretical work. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 19(2):199–245, 2000.

[53] H Szichman, M Baer, and AJC Varandas. Quantum dynamical rate constant for the $H + O_3$ reaction using a six-dimensional double many-body expansion potential energy surface. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(47):8817–8821, 1997.

[54] Hans-Joachim Werner and Ernst-Albrecht Reinsch. The self-consistent electron pairs method for multiconfiguration reference state functions. *The Journal of Chemical Physics*, 76(6):3144–3156, 1982.

[55] Hans-Joachim Werner. Matrix-formulated direct multiconfiguration self-consistent field and multiconfiguration reference configuration-interaction methods. *Advances in chemical physics*, 69:1–62, 2009.

[56] Peter J Knowles and Hans-Joachim Werner. An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations. *Chemical physics letters*, 145(6):514–522, 1988.

[57] CG Davidson. *Journal of Computational Physics*, 17:87–94, 1975.

[58] Ernest R Davidson. Super-matrix methods. *Computer Physics Communications*, 53(1-3):49–60, 1989.

[59] Per EM Siegbahn. The direct configuration interaction method with a contracted configuration expansion. *Chemical Physics*, 25(2):197–205, 1977.

[60] Hans-Joachim Werner and Peter J Knowles. An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method. *The Journal of chemical physics*, 89(9):5803–5814, 1988.

[61] O Atabek and R Lefebvre. Multichannel siegert quantization with complex rotated coordinates: Application to molecular resonances. *Physical Review A*, 22(5):1817, 1980.

[62] N Moiseyev and PR Certain. Perturbation approach to the complex-rotation method. *Molecular Physics*, 37(5):1621–1632, 1979.

[63] Trygve Helgaker, Poul Jorgensen, and Jeppe Olsen. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons, 2014.

[64] Thom H Dunning Jr, Kirk A Peterson, and Angela K Wilson. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. x. the atoms aluminum through argon revisited. *The Journal of Chemical Physics*, 114(21):9244–9253, 2001.

[65] Peter J Knowles and Hans-Joachim Werner. An efficient second-order mc scf method for long configuration expansions. *Chemical physics letters*, 115(3):259–267, 1985.

[66] AJC Varandas. Extrapolating to the one-electron basis-set limit in electronic structure calculations. *The Journal of chemical physics*, 126(24):244105, 2007.

[67] Amir Karton and Jan ML Martin. Comment on: estimating the hartree–fock limit from finite basis set calculations jensen f (2005) theor chem acc 113: 267]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 115(4):330–333, 2006.

[68] AJC Varandas. Extrapolating to the one-electron basis-set limit in electronic structure calculations. *The Journal of chemical physics*, 126(24):244105, 2007.

[69] JN Murrell, S Carter, SC Farantos, P Huxley, and AJC Varandas. Molecular potential energy surfaces, 1984.

[70] Shin Sato. Potential energy surface of the system of three atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 23(12):2465–2466, 1955.

[71] Frank O Ellison. A method of diatomics in molecules. i. general theory and application to H_2O. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22):3540–3544, 1963.

[72] António JC Varandas and John N Murrell. A many-body expansion of polyatomic potential energy surfaces: application to h n systems. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 62:92–109, 1977.

[73] James S Wright and Stephen K Gray. Rotated morse curve–spline potential function for A + BC reaction dynamics: Application to (Cl, HBr),(F, H_2), and (H^+, H_2). *The Journal of Chemical Physics*, 69(1):67–81, 1978.

[74] AJC Varandas. Intermolecular and intramolecular potentials. *Adv. Chem. Phys*, 74:255–338, 1988.

[75] David C Young et al. A practical guide for applying techniques to real-world problems. *Computational Chemistry, New York*, 9:390, 2001.

[76] DL Bunker. Classical trajectory methods,". *Methods of computational physics*, 10:287, 2012.

[77] Gilles H Peslherbe, Haobin Wang, and William L Hase. Monte carlo sampling for classical trajectory simulations. *Advances in Chemical Physics: Monte Carlo Methods in Chemical Physics, Volume 105*, pages 171–201, 2007.

[78] M Karplus, RN Porter, and RD Sharma. Exchange reactions with activation energy. i. simple barrier potential for (H, H_2). *The Journal of Chemical Physics*, 43(9):3259–3287, 1965.

[79] AJC Varandas. A novel non-active model to account for the leak of zero-point energy in trajectory calculations. application to H + H_2 reaction near threshold. *Chemical physics letters*, 225(1-3):18–27, 1994.

[80] M Karplus, RN Porter, and RD Sharma. Dynamics of reactive collisions: The H+H_2 exchange reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 40(7):2033–2034, 1964.

[81] M Karplus and KT Tang. Quantum-mechanical study of H + H_2 reactive scattering. *Discussions of the Faraday Society*, 44:56–67, 1967.

[82] Herbert Goldstein. *Classical mechanics*. Pearson Education India, 1965.

[83] WLmercury Hase, RJ Duchovic, X Hu, A Komornik, KF Lim, DH Lu, GH Peslherbe, KN Swamy, SR van de Linde, AJC Varandas, et al. Mercury: a general monte carlo classical trajectory computer program, qcpe# 453. *An updated version of this code is VENUS96: Hase, WL*, 1996.

[84] Raphael D Levine. *Molecular reaction dynamics*. Cambridge University Press, 2009.

[85] PJSB Caridade, M Betancourt, JD Garrido, and AJC Varandas. Dynamics study of the $OH + O_2$ branching atmospheric reaction. 3. dissociation in collisions of vibrationally excited reactants. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(31):7435–7440, 2001.

[86] PJSB Caridade, L Zhang, JD Garrido, and AJC Varandas. Dynamics study of the $OH + O_2$ branching atmospheric reaction. 2. influence of reactants internal energy in HO_2 and O_3 formation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(18):4395–4402, 2001.

[87] Rodney L LeRoy. Relation between arrhenius activation energies and excitation functions. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(12):4338–4344, 1969.

[88] Mark Brouard. Reaction dynamics. *Oxford Chemistry Primers*, 61(1):ALL–ALL, 1998.

[89] DC Clary. Rates of chemical reactions dominated by long-range intermolecular forces. *Molecular Physics*, 53(1):3–21, 1984.

[90] Classical Electrodynamics. Jd jackson. *Web-page Lecture notes and homework will be posted at http://www. physics. siu. edu/ shajesh. It is recommended to download relevant materials to your computer, because the website (or internet) could be down on occasion*, 4, 1998.

[91] Herbert S Harned, Joseph O Hirschfelder, Charles F Curtis, and R Byron Bird. Molecular theory of gases and liquids, 1955.

[92] Donald G Truhlar. Multiple potential energy surfaces for reactions of species in degenerate electronic states. *The Journal of Chemical Physics*, 56(6):3189–3190, 1972.

[93] JT Muckerman and MD Newton. Comment on"multiple potential energy surfaces for reactions of species in degenerate electronic states"by dg truhlar. *The Journal of Chemical Physics*, 56(6):3191–3192, 1972.

[94] Dmitriĭ Varshalovich. *Quantum theory of angular momentum*.

[95] George C Schatz. The origin of cross section thresholds in $H + H_2$: Why quantum dynamics appears to be more vibrationally adiabatic than classical dynamics. *The Journal of chemical physics*, 79(11):5386–5391, 1983.

[96] AJC Varandas, PJSB Caridade, JZH Zhang, Q Cui, and KL Han. Dynamics of $X + CH_4$ (X= H, O, Cl) reactions: How reliable is transition state theory for fine-tuning potential energy surfaces? *The Journal of chemical physics*, 125(6):064312, 2006.

[97] William H Miller, William L Hase, and Cynthia L Darling. A simple model for correcting the zero point energy problem in classical trajectory simulations of polyatomic molecules. *The Journal of chemical physics*, 91(5):2863–2868, 1989.

[98] AJC Varandas and L Zhang. $OH(v) + O_3$: Does chemical reaction dominate over non-reactive quenching? *Chemical physics letters*, 340(1):62–70, 2001.

[99] AJC Varandas, J Brandao, and MR Pastrana. Quasiclassical trajectory calculations of the thermal rate coefficients for the reactions as a function of temperature. *The Journal of chemical physics*, 96(7):5137–5150, 1992.

[100] AJC Varandas. Excitation function for $H + O_2$ reaction: A study of zero-point energy effects and rotational distributions in trajectory calculations. *The Journal of chemical physics*, 99(2):1076–1085, 1993.

[101] HJ Werner. Molpro, version 2012.1, see http://www. molpro. net;(b) hj werner, pj knowles, g. knizia, fr manby and m. *Schütz, WIREs Comput. Mol. Sci*, 2:242–253, 2012.

[102] Lu-Lu Zhang, Jing Zhang, Qing-Tian Meng, and Yu-Zhi Song. Accurate potential energy curve and spectroscopic properties of S_2 via extrapolation to the complete basis set limit. *Physica Scripta*, 90(3):035403, 2015.

[103] AJC Varandas. A useful triangular plot of triatomic potential energy surfaces. *Chemical physics letters*, 138(5):455–461, 1987.

[104] Walter R Gilks, Sylvia Richardson, and David Spiegelhalter. *Markov chain Monte Carlo in practice*. CRC press, 1995.

[105] Lev Davidovich Landau and Evgenii Mikhailovich Lifshitz. *Mecánica cuántica no-relativista*, volume 3. Reverté, 1983.

[106] L. Bonnet and J.C. Rayez. Quasiclassical trajectory method for molecular scattering processes: necessity of a weighted binning approach. *Chem. Phys. Lett.*, 277(1???3):183 – 190, 1997.

[107] Paul L. Houston, Riccardo Conte, and Joel M. Bowman. Roaming under the microscope: Trajectory study of formaldehyde dissociation. *J. Phys. Chem. A*, 120(27):5103–5114, JUL 14 2016.

[108] A. J. C. Varandas. Excitation function for $H + O_2$ reaction: A study of zero point energy effects and rotational distributions in trajectory calculations. *J. Chem. Phys.*, 99(2):1076–1085, 1993.

[109] Donald G. Truhlar. Multiple potential energy surfaces for reactions of species in degenerate electronic states. *J. Chem. Phys.*, 56(6):3189–3190, 1972.

[110] J. T. Muckerman and M. D. Newton. Comment on "multiple potential energy surfaces for reactions of species in degenerate electronic states"by d. g. truhlar. *J. Chem. Phys.*, 56(6):3191–3192, 1972.

[111] MY Ballester, YO Guerrero, and JD Garrido. Theoretical study of the HS reaction. *International Journal of Quantum Chemistry*, 108(10):1705–1713, 2008.

[112] Huan Yang, Marlies Hankel, Yujun Zheng, and Antonio JC Varandas. Significant nonadiabatic effects in the C + CH reaction dynamics. *The Journal of chemical physics*, 135(2):024306, 2011.