UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ANTONIO GUSTAVO SAMPAIO DE OLIVEIRA FILHO

**Estudo Teórico da Reação $O(^3P) + HBr$:
Superfícies de Energia Potencial, Cinética e Dinâmica**

Versão original da Tese defendida

São Paulo
Data do Depósito na SPG:
28/11/2012

ANTONIO GUSTAVO SAMPAIO DE OLIVEIRA FILHO

**Estudo Teórico da Reação $O(^3P) + HBr$:
Superfícies de Energia potencial, Cinética e Dinâmica**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Ornellas

São Paulo

2012

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

O48e Oliveira Filho, Antonio Gustavo Sampaio de
Estudo teórico da reação $O(^3P) + HBr$: superfícies de energia
potencial, cinética e dinâmica / Antonio Gustavo Sampaio de
Oliveira Filho. -- São Paulo, 2012.
145p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ornellas, Fernando Rei

1. Cinética química : Físico-química 2. Química quântica
3. Mecânica quântica : Química 4. Química atmosférica I. T. II.
Ornellas, Fernando Rei, orientador.

541.39 CDD

de Oliveira-Filho, A. G. S. **Estudo Teórico da Reação $O(^3P) + HBr$: Superfícies de Energia Potencial, Cinética e Dinâmica**. Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof. Dr.	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

À minha noiva Ana Paula

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à minha noiva, Ana, pelo amor, carinho, atenção, dedicação e companheirismo que só trazem felicidade e paz de espírito à minha vida.

À minha família, em especial minha mãe, Édem, minha avó, Albina, e meu irmão, Leonardo, pelo amor e apoio.

Ao meu orientador, prof. Dr. Fernando R. Ornellas, pelos ensinamentos, ideias, inspiração e amizade.

Aos meus colegas de laboratório, Ana, Débora, José, Karina, Levi, Tiago, Vitor, William e Yuri.

Aos professores Paulo Teng An Sumodjo e Susana I. C. de Torresi, que me supervisionaram em monitorias de Físico-Química e me proporcionaram uma oportunidade inestimável de aprender e ensinar.

Ao prof. Kirk A. Peterson e a ao Dr. Steven L. Mielke pelas discussões que contribuíram muito para este trabalho.

Aos meus mestres de kung-fu, Shīfu Vinícius Severo e Shīfu Luís Nascimento, e aos meus colegas de treino.

Aos amigos André, Fernando, Jonnatan e Tiago pela convivência relativamente harmoniosa.

Aos amigos Daniel Franco, Daniel Rodrigues, R. Block, R. Revers, R. Wieler e Renan pelo incentivo, apoio e amizade.

Aos amigos e colegas revolucionários Felipe V. Oliveira, Lucas Rodrigues e Luiz G. de Souza.

E também aos demais amigos, que embora não mencionados não foram esquecidos.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química da Universidade de São Paulo que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

À banca, pela atenção.

Às agências de fomento, FAPESP pelas bolsas de Doutorado Direto e Iniciação Científica, CNPq e CAPES, por outras formas de incentivo, mesmo que indiretas.

有志者事竟成。

Onde existe vontade, existe realização.

Provérbio chinês

学而不思则罔，思而不学则殆。

Aprender sem reflexão é trabalho perdido, reflexão sem aprendizado é perigoso.

孔子 – **Confúcio**

Resumo

de Oliveira-Filho, A. G. S. **Estudo Teórico da Reação $O(^3P) + HBr$: Superfícies de Energia Potencial, Cinética e Dinâmica**. 2012. 145 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho, a reação $O(^3P) + HBr \rightarrow OH + Br$, que se insere no contexto da química atmosférica, mais especificamente nos ciclos de destruição catalítica do ozônio, foi estudada empregando superfícies de energia potencial *ab initio* de alta qualidade. Construímos superfícies para os estados eletrônicos $^3A''$ e $^3A'$, baseadas na expansão de muitos corpos, com potenciais de dois corpos ajustados por funções “switched-MLJ” e potenciais de três corpos interpolados utilizando o método RKHS. Os pontos *ab initio* utilizados foram obtidos no nível de teoria MRCISD+Q/CBS+SO. A superfície final para o estado eletrônico $^3A''$ foi corrigida por um fator multiplicativo de modo que reproduzisse cálculos *benchmark* para a altura de barreira, em que foram considerados efeitos relativísticos (escalares e spin-órbita), correlação caroço-valência e correlação de ordem alta (excitações triplas e quádruplas). As principais características da SEP $^3A''$ são dois mínimos de van der Waals no canal de entrada e saída e um estado de transição com uma barreira energética de 5,01 kcal mol⁻¹. A SEP $^3A'$ tem um estado de transição linear em 6,45 kcal mol⁻¹. O valor obtido para a entalpia de reação, a 0 K, foi de -15,7 kcal mol⁻¹, muito próximo do valor experimental de -15,14 kcal mol⁻¹. Calculamos constantes de velocidade, no intervalo de 200 a 1000 K, utilizando a teoria do estado de transição variacional com contribuições de tunelamento multidimensional (ICVT/ μ OMT) e com uma aproximação de espalhamento reativo quântico (QM/JS). Estes valores estão em ótima concordância com os dados experimentais da literatura, em todo intervalo de temperatura em que estão

disponíveis: de 221 a 554 K para reação $\text{O} + \text{HBr}$ e de 295 a 419 K para reação $\text{O} + \text{DBr}$. As constantes de velocidade, a 298 K e em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, obtidas para a reação $\text{O} + \text{HBr}$ são: $3,62 \cdot 10^{-14}$ (ICVT/ μ OMT) e $3,35 \cdot 10^{-14}$ (QM/JS), enquanto que o valor experimental é $3,78 \cdot 10^{-14}$. A qualidade destes resultados reforça nossa confiança nos procedimentos e aproximações utilizadas, abrindo caminho para a caracterização, em alto nível, de uma grande variedade de reações em fase gasosa.

Palavras-chave: Cinética Química, Físico-Química, Mecânica Quântica, Química Atmosférica, Química Quântica, Química Teórica

Abstract

de Oliveira-Filho, A. G. S. **Theoretical Study of the $O(^3P) + HBr$ Reaction: Potential Energy Surfaces, Kinetics and Dynamics**. 2012. 145 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work, the $O(^3P) + HBr \rightarrow OH + Br$ reaction, which is relevant to atmospheric chemistry, specially for the catalytic ozone depletion, was studied using high-level *ab initio* potential energy surfaces. We constructed surfaces for the $^3A''$ and $^3A'$ electronic states, based on the many-body expansion, with the two-body potentials adjusted by the switched-MLJ function and the three-body potentials interpolated using the RKHS method. The *ab initio* points were calculated at the MRCISD+Q/CBS+SO level of theory. The main features of the $^3A''$ are the presence of two van der Waals minima, at the entrance and exit channels, and a transition state with a barrier height of $5.01 \text{ kcal mol}^{-1}$. The $^3A'$ PES has a linear transition state at $6.45 \text{ kcal mol}^{-1}$. We obtained the enthalpy of reaction, at 0 K, of $-15.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, in close agreement with the experimental value of $-15.14 \text{ kcal mol}^{-1}$. Rate constants, in the temperature range from 200 to 1000 K, were calculated using the variational transition state theory with contributions of multi-dimensional tunneling (ICVT/ μ OMT) and also a quantum reactive scattering approach (QM/JS). Their values are in fair agreement with the experimental data in the literature in the whole temperature range available: from 221 to 554 K for the $O + HBr$ reaction, and from 295 to 419 K for the $O + DBr$ reaction. At 298 K, the calculated rate constants, in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, for the $O + HBr$ reaction are $3.62 \cdot 10^{-14}$ (ICVT/ μ OMT) and $3.35 \cdot 10^{-14}$ (QM/JS); and the experimental value is $3.78 \cdot 10^{-14}$. The quality of these results reinforces our confidence in the procedures and approximations used, leading to

the possibility of high-level characterization of a variety of gas phase reactions.

Keywords: Chemical Kinetics, Physical Chemistry, Quantum Mechanics, Atmospheric Chemistry, Quantum Chemistry, Theoretical Chemistry

Lista de Figuras

Figura 3.1	Curva de energia potencial para o estado fundamental da molécula	
	OH.	87
Figura 3.2	Curva de energia potencial para o estado fundamental da molécula	
	HBr.	88
Figura 3.3	Cruzamentos próximos ao canal de entrada em um arranjo quase-linear e dependência angular dos três estados eletrônicos que se correlacionam com o canal $O(^3P) + HBr$	89
Figura 3.4	Curvas de nível isotenciais para a SEP $^3A''$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço (r_{OH}, r_{HBr}) para $\theta_{OHBr} = 180,0^\circ$	97
Figura 3.5	Curvas de nível isotenciais para a SEP $^3A''$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço (r_{OH}, r_{HBr}) para $\theta_{OHBr} = 137,5^\circ$	98
Figura 3.6	Curvas de nível isotenciais para a SEP $^3A''$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço (r_{OH}, r_{HBr}) para $\theta_{OHBr} = 67,9^\circ$	98
Figura 3.7	Curvas de nível isotenciais para a SEP $^3A'$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço (r_{OH}, r_{HBr}) para $\theta_{OHBr} = 180,0^\circ$	99
Figura 3.8	Curvas de nível isotenciais para a SEP $^3A'$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço (r_{OH}, r_{HBr}) para $\theta_{OHBr} = 137,5^\circ$	99
Figura 3.9	Curvas de nível isotenciais para a SEP $^3A'$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço (r_{OH}, r_{HBr}) para $\theta_{OHBr} = 67,9^\circ$	100
Figura 3.10	Caminhos de energia mínima de reação para as SEPs $^3A''$ e $^3A'$. . .	101
Figura 3.11	Probabilidade cumulativa de reação $(O + HBr)$ para momento angular total zero, $N^{J=0}(E)$, calculada para as SEPs $^3A''$ e $^3A'$	105

Figura 3.12 Probabilidade cumulativa de reação ($O + DBr$) para momento angular total zero, $N^{J=0}(E)$, calculada para as SEPs $^3A''$ e $^3A'$	108
Figura 3.13 Constantes de velocidade da reação $O + HBr$ na SEP $^3A''$ calculadas com diversos métodos.	110
Figura 3.14 Constantes de velocidade da reação $O + HBr$ na SEP $^3A'$ calculadas com diversos métodos.	112
Figura 3.15 Constantes de velocidade da reação $O + HBr$ nas SEPs $^3A''$, $^3A'$ e sua soma.	113
Figura 3.16 Constantes de velocidade da reação $O + DBr$ na SEP $^3A''$ calculadas com diversos métodos.	114
Figura 3.17 Constantes de velocidade da reação $O + DBr$ na SEP $^3A'$ calculadas com diversos métodos.	116
Figura 3.18 Constantes de velocidade da reação $O + DBr$ nas SEPs $^3A''$, $^3A'$ e sua soma.	117
Figura 3.19 Constantes de velocidade da reação $O + HBr$ calculadas e experimentais.	120
Figura 3.20 Constantes de velocidade da reação $O + DBr$ calculadas e experimentais.	122
Figura A.1 Vetores utilizados para especificar a localização dos átomos A, B e C em relação ao centro de massa O.	135

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Funções primitivas, contrações, funções de polarização e tamanho (número total de funções) para as bases consistentes na correlação (cc-pVnZ, $n = D, T, Q, 5, 6$).	39
Tabela 2.2	Funções adicionais (difusas e para correlação caroço-valência) para as bases consistentes na correlação.	40
Tabela 3.1	Propriedades dos potenciais de dois corpos utilizando diferentes extrapolações para o limite de base completa.	90
Tabela 3.2	Propriedades dos potenciais de dois corpos calculados e dados experimentais correspondentes.	92
Tabela 3.3	Propriedades dos pontos estacionários na SEP $^3A''$ (sem correção do fator multiplicativo) em função do conjunto de base e do nível de teoria.	94
Tabela 3.4	Cálculos <i>benchmark</i> da energia para os pontos estacionários na SEP $^3A''$	95
Tabela 3.5	Propriedades dos pontos de sela nas superfícies $^3A''$ e $^3A'$ corrigidas e não corrigidas pelo fator multiplicativo do potencial de três corpos.	95
Tabela 3.6	Propriedades dos mínimos de van der Waals na superfície $^3A''$ corrigida e não corrigida pelo fator multiplicativo do potencial de três corpos.	96
Tabela 3.7	Testes de convergência, em relação aos parâmetros $j_{\max}$ e $E_{\max}$, da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação $O + HBr$ na SEP $^3A''$	104

Tabela 3.8	Testes de convergência, em relação aos parâmetros $\rho_{\max}$ e mtr , da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação $O + HBr$ na SEP $^3A''$	104
Tabela 3.9	Testes de convergência, em relação aos parâmetros $\rho_{\max}$ e mtr , da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação $O + HBr$ na SEP $^3A'$	105
Tabela 3.10	Testes de convergência, em relação aos parâmetros $j_{\max}$ e $E_{\max}$, da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação $O + DBr$ na SEP $^3A''$	106
Tabela 3.11	Testes de convergência, em relação aos parâmetros $\rho_{\max}$ e mtr , da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação $O + DBr$ na SEP $^3A''$	107
Tabela 3.12	Testes de convergência, em relação aos parâmetros $\rho_{\max}$ e mtr , da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação $O + DBr$ na SEP $^3A'$	107
Tabela 3.13	Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação $O + HBr$ na SEP $^3A''$	109
Tabela 3.14	Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação $O + HBr$ na SEP $^3A'$	111
Tabela 3.15	Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação $O + HBr$ nas SEPs $^3A''$ e $^3A'$	111
Tabela 3.16	Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação $O + DBr$ na SEP $^3A''$	114

Tabela 3.17 Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação O

+ DBr na SEP $^3\text{A}'$ 115

Tabela 3.18 Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação O

+ DBr nas SEPs $^3\text{A}''$ e $^3\text{A}'$ 115

Tabela 3.19 Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação O

+ HBr calculadas e experimentais. 119

Tabela 3.20 Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação O

+ DBr calculadas e experimentais. 121

Lista de Abreviaturas e Siglas

aug-cc-pVnZ	<i>Augmented Correlation Consistent Polarized Valence n-tuple Zeta</i>
BEBO	<i>Bond-Energy-Bond-Order</i>
BH	Born-Huang
BO	Born-Oppenheimer
BODC	Correção Born-Oppenheimer Diagonal (<i>Born-Oppenheimer Diagonal Correction</i>)
CASSCF	Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo (<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>)
CBS	Conjunto de Base Completa (<i>Complete Basis Set</i>)
cc	Consistente na Correlação (<i>Correlation Consistent</i>)
CC	<i>Coupled-cluster</i>
CCD	<i>Coupled-cluster</i> com Operador de Substituição Dupla
CCSD	<i>Coupled-cluster</i> com Operadores de Substituição Simples e Dupla
CCSD(T)	CCSD com Estimativa Perturbativa de Triplas Conectadas
CCSDT	<i>Coupled-cluster</i> com Operadores de Substituição Simples, Dupla e Tripla
CCSDTQ	<i>Coupled-cluster</i> com Operadores de Substituição Simples, Dupla, Tripla e Quádrupla
cc-pVnZ	<i>Correlation Consistent Polarized Valence n-tuple Zeta</i>
CEPA	<i>Coupled Electron Pair Approximation</i>
CFC	Clorofluorocarbono
CI	Interação de Configurações (<i>Configuration Interaction</i>)
CID	Interação de Configurações com Excitações Duplas (<i>Configuration Interaction Including Double Electronic Excitations</i>)
CISD	Interação de Configurações com Excitações Simples e Duplas (<i>Configuration Interaction Including Single and Double Electronic Excitations</i>)
CISDT	Interação de Configurações com Excitações Simples, Duplas e Triplas (<i>Configuration Interaction Including Single, Double and Triple Electronic Excitations</i>)

CISDTQ	Interação de Configurações com Excitações Simples, Duplas, Triplas e Quádruplas (<i>Configuration Interaction Including Single, Double, Triple and Quadruple Electronic Excitations</i>)
CRP	Probabilidade Cumulativa de Reação (<i>Cumulative Reaction Probability</i>)
CSF	Função de Configuração de Estado (<i>Configuration State Function</i>)
CTST	Teoria do Estado de Transição Convencional (<i>Conventional Transition State Theory</i>)
CV	Caroço-Valência (<i>Core-Valence</i>)
CVT	Teoria Variacional Canônica (<i>Canonical Variational Theory</i>)
DK	Douglas-Kroll
DKH	Douglas-Kroll-Hess
DW-CASSCF	CASSCF com Pesos Dinâmicos (<i>Dynamically Weighted CASSCF</i>)
DW-MCSCF	MCSCF com Pesos Dinâmicos (<i>Dynamically Weighted MCSCF</i>)
DZ	Dupla-Zeta (<i>Double Zeta</i>)
ECP	Potencial de Caroço Efetivo (<i>Effective Core Potential</i>)
FCI	<i>full</i> -CI
GT	Estado de Transição Generalizado (<i>Generalized Transition-state</i>)
GTO	Orbital do Tipo Gaussiano (<i>Gaussian Type Orbital</i>)
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothaan
ICVT	Teoria Variacional Canônica Aperfeiçoada (<i>Improved Variational Canonical Theory</i>)
JS	<i>J</i> -shifting
LCT	Tunelamento de Grande Curvatura (<i>Large-curvature Tunneling</i>)
LEPS	London-Eyring-Polanyi-Sato
MCSCF	Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (<i>Multiconfigurational Self-Consistent Field</i>)
MEP	Caminho de Energia Mínima (<i>Minimum Energy Path</i>)
MLJ	Lennard-Jones Modificado (<i>Modified Lennard-Jones</i>)
MRCI	Interação de Configurações Multireferência (<i>Multireference Configuration Interaction</i>)
MRCISD	MRCI com Excitações Simples e Duplas (<i>MRCI Including Single and Double Electronic Excitations</i>)

MRCISD+Q	MRCISD com Correção de Davidson
μ OMT	Tunelamento Multidimensional Otimizado Microcanônico (<i>Microcanonical Optimized Multidimensional Tunneling</i>)
μ VT	Teoria Variacional Microcanônica (<i>Microcanonical Variational Theory</i>)
PES	Superfície de Energia Potencial (<i>Potential Energy Surface</i>)
QM	Mecânica Quântica (<i>Quantum Mechanics</i>)
QZ	Quádrupla-Zeta (<i>Quadruple Zeta</i>)
RKHS	Espaço de Hilbert de Reprodução (<i>Reproducing Kernel Hilbert Space</i>)
ROHF	HF Restrito de Camada Aberta (<i>Restricted Open Shell HF</i>)
R/UCCSD(T)	CCSD(T) Não-restrito com Referência Restrita
SA-CASSCF	CASSCF com Média Sobre os Estados (<i>State Averaged CASSCF</i>)
SCF	Campo Autoconsistente (<i>Self-Consistent Field</i>)
SEP	Superfície de Energia Potencial
SCT	Tunelamento de Pequena Curvatura (<i>Small-curvature Tunneling</i>)
SEP	Superfície de Energia Potencial (<i>Potential Energy Surface</i>)
SO	Spin-Órbita (<i>Spin-Orbit</i>)
STO	Orbital do Tipo Slater (<i>Slater Type Orbital</i>)
STO- k G	STO com k Funções Gaussianas
TST	Teoria do Estado de Transição (<i>Transition State Theory</i>)
TZ	Tripla-Zeta (<i>Triple Zeta</i>)
vdW	van der Waals
VDZ	Valência Dupla-Zeta (<i>Valence Double Zeta</i>)
W	Wigner
ZCT	Tunelamento de Curvatura Zero (<i>Zero-curvature Tunneling</i>)

Sumário

1	Introdução	21
2	Fundamentos Teóricos	25
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	25
2.2	Método do Campo Autoconsistente	29
2.3	Bases Atômicas	34
2.4	Método de Interação de Configurações	42
2.5	Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional	46
2.6	Método de Interação de Configurações Multireferência	49
2.7	Método <i>Coupled-Cluster</i>	49
2.8	Efeitos Relativísticos	53
2.9	Ajuste de Funções de Energia Potencial	55
2.10	Cinética e Dinâmica	63
2.10.1	Teoria do Estado de Transição	64
	Tunelamento	72
2.10.2	Espalhamento Quântico	75
3	Resultados e Discussão	83
3.1	Construção das Superfícies de Energia Potencial	83
3.2	Cinética e Dinâmica	101
	Reação O + HBr	109
	Reação O + DBr	112
	Comparação com Resultados Experimentais	118

4 Conclusão	125
Referências	127
Apêndice A Coordenadas de Jacobi	135
Apêndice B Coordenadas Hiperesféricas de Delves	137
Apêndice C Função de Rotação de Wigner	139
Súmula Curricular	141

Capítulo 1

Introdução

Química é a ciência das substâncias – suas estruturas, suas propriedades e reações que as transformam em outras substâncias [1]. Esta definição enfatiza o papel das transformações, reações químicas, como um tema central desta ciência [2]. Dentro da Química, cabe à Físico-Química determinar e entender, de maneira quantitativa, e, também, em termos teóricos as substâncias e suas reações. A Cinética e a Dinâmica Química, ramos da Físico-Química, têm como objetivo, então, compreender os processos químicos em termos de sua dependência temporal, das reações elementares que os compõem, tanto macroscópica quanto microscopicamente. Para atingir este objetivo, químicos experimentais utilizam diversas técnicas, entre elas, *lasers* que podem levar à resolução temporal de até 10^{-15} s ou detectar concentrações que se aproximam de uma parte em 10^{16} e microscópios com capacidade de “observar” átomos individualmente [3]. No campo teórico, os praticantes se beneficiam do crescimento exponencial da capacidade de processamento e armazenamento dos computadores, conforme a lei de Moore [4], aliado ao desenvolvimento de métodos computacionais mais precisos e eficientes, de modo que é possível prever o comportamento das reações químicas mais simples com grande precisão [3, 5–7].

Nesta tese apresentamos um estudo teórico da reação, em fase gasosa, entre oxigênio atômico, no estado fundamental, e brometo de hidrogênio. Esta reação se insere no contexto da Química atmosférica, uma vez que um mecanismo geral para os ciclos catalíticos responsáveis pela destruição do ozônio na estratosfera é [8, 9]:

em que X é um radical, tal como OH, NO, Cl, Br ou I, que remove cataliticamente espécies com número ímpar de oxigênios (O e O_3). Destes radicais, os que contêm halogênios têm um papel muito importante devido ao aumento de sua concentração por emissões de origem antropogênica, como clorofluorocarbonos (CFCs) e CFCs bromados (halons) [10, 11]. Estas espécies halogenadas são responsáveis por perto de um terço da

remoção fotoquímica do ozônio [12, 13]. Juntamente com outros processos, bromo atômico reativo pode ser gerado pela reação $O(^3P) + HBr \rightarrow OH + Br$ [14], destruindo uma espécie relativamente inerte, HBr, que é o principal composto envolvido na remoção do bromo da atmosfera [8]. Neste contexto, também estão inseridos um grande número de trabalhos realizados em nosso grupo que investigaram moléculas envolvidas nos ciclos dos halogênios na atmosfera, como a construção da superfície de energia potencial (SEP) para o estado fundamental do sistema HOI/HIO [15], ou compostos análogos, contendo halogênios, enxofre ou selênio: as séries de moléculas diatômicas SCl [16], SBr [17, 18], SI [19], SeF [20] e SeCl [21]; as séries de moléculas triatômicas HSCl [22–24], HSBBr [18, 25], HSI [26], HSeF [27] e HSeCl [28]; e as moléculas tetratômicas HSSCl [29], HSSBr [30] e HSSeCl [31].

Outro aspecto interessante da reação $O + HBr$ é que ela é relativamente simples, no sentido de que pode ser estudada em detalhe, tanto teoricamente como experimentalmente. Constantes de velocidade térmicas para esta reação foram medidas por vários grupos no intervalo de temperaturas combinado de 221 a 554 K; estas determinações estão em boa concordância entre si e exibem uma leve curvatura no gráfico de Arrhenius [32–37], conforme primeiramente notado por Nava e colaboradores [36]. Há também um número significativo de resultados na literatura que descrevem a distribuição de estados do produto, dando ênfase à inversão populacional presente no grau de liberdade vibracional do OH [32, 38] e também na distribuição de população rotacional [39–41]. A preferência observada de acomodar energia na excitação do produto é uma tendência geral para a transferência de um átomo leve entre dois átomos pesados ($P + LP' \rightarrow PL + P'$), conforme observado por Polanyi e seu grupo [42–45], empregando a técnica de quimiluminescência no infravermelho e cálculos de trajetórias. Este fato é explicado pelas restrições cinemáticas para esta combinação de massas e pelas características das SEPs destas reações, uma vez que a energia empregada para superar a barreira é liberada no grau de liberdade de vibração (e rotação para configurações angulares) e o átomo pesado que realiza o ataque tem tendência a permanecer em sua trajetória levando consigo o átomo leve. Além disso, espera-se que a excitação vibracional do reagente aumente a velocidade de reação e que esta energia vibracional de excesso seja convertida em energia vibracional do produto.

A descrição teórica de reações químicas, de maneira quantitativa, pode ser dividida em algumas etapas. A primeira é a construção da SEP, que determina o movimento nuclear,

através da resolução da equação de Schrödinger para o problema eletrônico, e para tal, geralmente, empregam-se cálculos de alto nível para gerar energias em um número suficientemente grande de configurações nucleares. Estas são usadas, numa segunda etapa, para obter uma função explícita para o potencial por meio do ajuste a uma forma funcional apropriada, ou utilizando algum esquema de interpolação. Por último, resolve-se o problema da dinâmica nuclear, seja de maneira clássica, através da descrição newtoniana do movimento nuclear no potencial obtido, ou quanticamente, resolvendo a equação de Schrödinger para este potencial. Nestas descrições, vê-se a reação química como um problema de espalhamento ou colisão ocorrendo com uma dada energia, de modo que é possível obter informações muito detalhadas sobre a dinâmica de reação, como seções de choque diferenciais, seções de choque totais e quantidades resolvidas estado-a-estado. Estas quantidades determinam outras, relacionadas a médias térmicas e consideradas mais macroscópicas, como constantes de velocidade. Há também como utilizar teorias com um enfoque estatístico e obter as constantes de velocidade de forma mais direta, a partir da SEP. Além disso, pode-se evitar a etapa do ajuste/interpolação da função para o potencial, empregando métodos chamados de dinâmica direta, nos quais energias e gradientes utilizados no cálculo de dinâmica são computados toda vez que requeridos pelo tratamento dinâmico.

Um dos objetivos desta tese é, portanto, realizar estas etapas para a reação $O + HBr$: a construção de SEPs baseadas em cálculos de alto nível e sua utilização para obter propriedades cinéticas. Além disso, pretendemos dominar este procedimento que consideramos bastante rigoroso e geral, embora, no nível empregado, seja aplicável apenas a reações envolvendo três átomos. Este fato constitui uma motivação adicional para realização deste estudo, ao lado da possibilidade de estudar em detalhe uma reação de interesse para a Química atmosférica.

Não é de nosso conhecimento que este tipo de estudo tenha sido realizado para o sistema $O(^3P) + HBr$, apesar de haver várias outras investigações sobre a reação $O(^3P) + HCl$ relatadas na literatura [46–50]. Os primeiros estudos descrevendo cálculos de constantes de velocidade para a reação $O + HBr$ em uma SEP tripleto foram baseados no método *Bond-Energy-Bond-Order* (BEBO) [33, 35, 51, 52] e em SEPs London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) [53, 54] ajustadas para reproduzir resultados experimentais. Urban e Staemmler [55] construíram uma superfície “LEPS-estendida” baseada em cerca de cin-

quenta pontos calculados com o método *Coupled Electron Pair Approximation* (CEPA) e obtiveram uma energia de ativação de 10 kcal mol^{-1} , superestimando o valor recomendado de 3 kcal mol^{-1} [56]. Melhor concordância com este valor empírico foi encontrada por Jalbout [57], que utilizou uma variedade de funcionais de densidade para calcular as geometrias do estado de transição, barreiras de ativação, e energias de reação. Embora, ao contrário dos primeiros estudos, estes dois últimos tenham levado em conta o fato de que a reação não ocorre necessariamente por um caminho de reação colinear, nenhum deles considerou a possibilidade de mínimos de van der Waals nos canais de entrada e saída.

Neste trabalho, nosso foco principal é a construção de SEPs confiáveis para a descrição acurada da dinâmica da reação $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HBr}$ nos estados eletrônicos $^3\text{A}''$ e $^3\text{A}'$. Seguimos um procedimento similar ao utilizado por Ramachandran e Peterson [49] para a reação $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}$, que provou ser capaz de levar a ótimos valores de constantes de velocidade, quando comparados com resultados experimentais, empregando-se tanto teoria do estado de transição como métodos quânticos [58].

Esta tese está organizada da seguinte maneira: no Capítulo 2, os aspectos e conceitos considerados essenciais das metodologias empregadas são apresentados, no Capítulo 3, os resultados obtidos, sobre a construção de SEPs e constantes de velocidade, são mostrados e discutidos, seguido pelo Capítulo 4, no qual são apresentados um fechamento do trabalho, conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

O problema central da descrição mecânico-quântica de átomos e moléculas é a resolução da equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.0.1)$$

Esta equação, em sua forma independente do tempo, determina quaisquer propriedades de um dado sistema em um estado estacionário. Para tal, é necessário resolvê-la, determinando a função de onda, Ψ , que é autofunção do operador hamiltoniano, $\hat{H}$, com autovalor, energia, E . Porém, este processo é muito complexo, de modo que há diversas aproximações e métodos para realizar esta tarefa, sendo que os mais importantes, para execução deste trabalho, são apresentados e discutidos, em linhas gerais, a seguir. Além dos chamados métodos de estrutura eletrônica, serão abordados os aspectos teóricos dos cálculos de cinética e dinâmica realizados.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O hamiltoniano de uma molécula, considerando seus N núcleos e n elétrons como cargas pontuais, levando em conta apenas interações eletrostáticas e ignorando efeitos relativísticos, é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_E + \hat{V}_{EN} + \hat{V}_{EE} + \hat{V}_{NN} \quad (2.1.1)$$

em que

$$\hat{T}_N = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 \quad (2.1.2)$$

é o operador da energia cinética dos núcleos,

$$\hat{T}_E = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (2.1.3)$$

é o operador da energia cinética dos elétrons,

$$\hat{V}_{EN} = - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (2.1.4)$$

é um operador multiplicativo associado ao potencial eletrostático atrativo entre elétrons e núcleos,

$$\hat{V}_{\text{EE}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.1.5)$$

é também um operador multiplicativo associado ao potencial eletrostático repulsivo entre todos os pares de elétrons, e

$$\hat{V}_{\text{NN}} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.1.6)$$

é um operador multiplicativo associado ao potencial eletrostático repulsivo entre todos os pares de núcleos. Nestas expressões, os índices α e β se referem aos núcleos e os índices i e j aos elétrons. Os vetores $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}$ correspondem às posições dos núcleos e elétrons, respectivamente.

Born e Oppenheimer [59] mostraram que, devido à grande diferença entre as massas dos núcleos e elétrons, uma aproximação da função de onda completa para uma molécula pode ser obtida resolvendo-se, primeiramente, a equação de onda para os elétrons, com os núcleos fixos, e em seguida a equação de Schrödinger somente para os núcleos, utilizando um dado valor de energia obtido da equação eletrônica, que é função das coordenadas nucleares, como função de potencial. Em outras palavras, durante o movimento nuclear, os elétrons se movem como se os núcleos estivessem fixos em suas posições instantâneas. Todo o detalhe matemático desta aproximação, como mostrado por Born e Huang [60], não será aqui explorado, mas destacaremos simplesmente as principais equações [61–64].

Primeiramente, podemos separar o hamiltoniano do sistema em duas partes

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{N}} + \hat{H}^{\text{BO}} \quad (2.1.7)$$

A primeira está associada à energia cinética dos núcleos e a segunda ao restante do hamiltoniano. Então, para um dado arranjo nuclear resolve-se a seguinte equação:

$$\hat{H}^{\text{BO}} \psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = V_l^{\text{BO}}(\mathbf{R}) \psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.1.8)$$

em que $\psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de onda eletrônica para o l -ésimo estado, que depende parametricamente das posições nucleares ($\mathbf{R}$), uma vez que estas estão presentes nos potenciais

eletrostáticos contidos no hamiltoniano $\hat{H}^{\text{BO}}$ e $V_l^{\text{BO}}(\mathbf{R})$ é a superfície de energia potencial Born-Oppenheimer para o estado eletrônico l , que é função somente das coordenadas nucleares. Vale a pena ressaltar este ponto porque estas SEPs são independentes das massas nucleares, pois este efeito está relacionado ao operador de energia cinética dos núcleos, que foi desconsiderado nesta etapa.

A função de onda total do sistema completo pode ser expandida utilizando o conjunto de funções de onda eletrônicas $\psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R})$:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_l \psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_l(\mathbf{R}) \quad (2.1.9)$$

Se o conjunto $\{\psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$ é completo, esta expansão leva à função de onda exata. Substituindo este resultado na equação de Schrödinger para o sistema completo e utilizando as propriedades de ortonormalidade das funções eletrônicas temos:

$$\int d\mathbf{r} \psi_m^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) (\hat{H} - E) \sum_l \psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_l(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.1.10)$$

que leva a

$$\left(\hat{T}_N + V_m^{\text{BO}}(\mathbf{R}) + G_{mm}(\mathbf{R}) - E \right) \chi_m(\mathbf{R}) = \sum_{l \neq m} \left[\sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{f}_\alpha^{ml}(\mathbf{R})}{M_\alpha} \cdot \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} - G_{ml}(\mathbf{R}) \right] \chi_l(\mathbf{R}) \quad (2.1.11)$$

em que

$$G_{ml}(\mathbf{R}) = \langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_N | \psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (2.1.12)$$

e

$$\mathbf{f}_\alpha^{ml}(\mathbf{R}) = \langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} | \psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (2.1.13)$$

Desprezando os termos do lado direito da equação 2.1.11, que geralmente são pequenos e acoplam os diferentes estados eletrônicos, temos a equação de Schrödinger para o movimento nuclear:

$$\left(\hat{T}_N + V_m^{\text{BH}}(\mathbf{R}) - E \right) \chi_m(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.1.14)$$

em que o termo $V_m^{\text{BH}}(\mathbf{R})$ é a superfície Born-Huang que inclui a correção diagonal Born-

Oppenheimer (*Born-Oppenheimer Diagonal Correction* – BODC)

$$V_m^{\text{BH}} = V_m^{\text{BO}} + V_m^{\text{BODC}} = V_m^{\text{BO}} + G_{mm} \quad (2.1.15)$$

Caso esta contribuição seja ignorada, a equação que descreve o movimento nuclear, dentro da aproximação usual de Born-Oppenheimer, é dada por:

$$\left(\hat{H}^{\text{nuc}} - E \right) \chi_m(\mathbf{R}) = \left(\hat{T}_{\text{N}} + V_m^{\text{BO}}(\mathbf{R}) - E \right) \chi_m(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.1.16)$$

Desta maneira, a equação 2.1.16 deixa claro que a superfície de energia potencial é um potencial efetivo que descreve os movimentos nucleares, levando em conta a energia eletrônica total (cinética e potencial) e o todo o restante das contribuições para energia, com os elétrons em um dado estado. Além disso, quando as equações envolvendo diferentes estados eletrônicos estão desacopladas, mais especificamente, quando os termos não-diagonais da equação 2.1.11 são desprezados, garante-se que o estado eletrônico é preservado durante o movimento nuclear. Ou seja, os elétrons seguem o movimento nuclear adiabaticamente, de modo que o próprio estado eletrônico é deformado pelos deslocamentos nucleares. Vale a pena mencionar que a equação 2.1.16 não é a única maneira de descrever o movimento nuclear, uma vez que este é muitas vezes bem aproximado pela mecânica clássica (em especial para átomos mais pesados que o hidrogênio) e, neste contexto, é a SEP que determina as forças sobre todos os núcleos, governando toda a dinâmica clássica nuclear.

A aproximação adiabática, em geral, descreve as propriedades de átomos e moléculas muito bem. Esta descrição costuma falhar quando a energia cinética nuclear é comparável ou maior que o espaçamento entre os estados adiabáticos e também em regiões da superfície que exibem cruzamentos evitados ou intersecções cônicas. Para ilustrar a precisão da aproximação adiabática, discutiremos dois sistemas bastante simples, a molécula H_2 [65, 66] e a reação $\text{H} + \text{H}_2$ [67]. A energia de dissociação do hidrogênio molecular calculada com um hamiltoniano não-relativístico e utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer é $36\,112,5277 \text{ cm}^{-1}$, apenas $5,4769 \text{ cm}^{-1}$ maior que o valor experimental de $36\,118,0696 \text{ cm}^{-1}$. A inclusão da correção BODC aumenta o valor teórico em $5,7711 \text{ cm}^{-1}$ e a inclusão de efeitos não-adiabáticos leva a um acréscimo de mais $0,4339 \text{ cm}^{-1}$, de modo que o valor teórico não-relativístico para a energia de dissociação é $36\,118,7978 \text{ cm}^{-1}$, apenas $0,7282 \text{ cm}^{-1}$ maior que o valor experimental. Correções relativísticas e de

eletrodinâmica quântica levam a concordância com o resultado experimental para ordem de milésimos de centímetros recíprocos. Para a reação $\text{H} + \text{H}_2$ esta análise ficará restrita à correção BODC. A contribuição desta para a altura da barreira da reação é de 0,153 kcal mol⁻¹, valor considerável que se explica pela frequente ocorrência de estados de transição próximos às intersecções evitadas entre dois estados quasidiabáticos, um com caráter de ligação dos reagentes e outro com caráter de ligação dos produtos. De qualquer modo, espera-se que a contribuição energética de termos que vão além da aproximação de Born-Oppenheimer seja maior para estes dois sistemas, devido à pequena massa do núcleo de hidrogênio. Portanto, nesta tese utilizamos somente esta primeira aproximação.

Ao final desta seção, temos um caminho para obter a solução do problema da descrição de moléculas. Resolve-se o hamiltoniano eletrônico, com os chamados métodos de estrutura eletrônica e determina-se a superfície de energia potencial, que então é usada para obter as propriedades relacionadas aos núcleos, como estruturas de equilíbrio, estados rotacionais e vibracionais.

2.2 Método do Campo Autoconsistente

Esta seção e algumas das próximas são dedicadas à descrição dos métodos de estrutura eletrônica, que têm como objetivo resolver a parte eletrônica da descrição de átomos e moléculas. Iniciamos com o método do campo autoconsistente (*Self-Consistent Field* – SCF) ou Hartree-Fock (HF), pois além de ser importante conceitualmente, este é o ponto de partida de outras metodologias. Esta breve exposição, e a dos outros métodos de estrutura eletrônica, têm como referência textos específicos de Química Quântica [68–76].

Dando ênfase ao problema eletrônico, o objetivo é resolver a equação 2.1.8. Reescrevendo o hamiltoniano Born-Oppenheimer, podemos separar os termos que contêm as coordenadas eletrônicas daquele que tem somente coordenadas nucleares.

$$\hat{H}^{\text{BO}} = \hat{H}^{\text{el}} + \hat{V}_{\text{NN}} \quad (2.2.1)$$

Sendo que o hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$\hat{H}^{\text{el}} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.2.2)$$

e, logicamente,

$$V^{\text{BO}}(\mathbf{R}) = E^{\text{el}}(\mathbf{R}) + V_{\text{NN}}(\mathbf{R}) = E^{\text{el}}(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta > \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (2.2.3)$$

Devemos encontrar as autofunções do hamiltoniano eletrônico, dado na equação 2.2.2, através da solução da equação de Schrödinger para os elétrons

$$\hat{H}^{\text{el}} \psi^{\text{el}} = E^{\text{el}} \psi^{\text{el}} \quad (2.2.4)$$

Nesta equação foram omitidas as dependências paramétricas das posições nucleares e a dependência das coordenadas espaciais no hamiltoniano eletrônico. Porém, somente estas variáveis não são suficientes para descrever um elétron, é necessário especificar seu spin.

O spin é o momento angular intrínseco de uma partícula, que embora seja frequentemente associado à rotação de uma partícula carregada, não possui análogo clássico. Este grau de liberdade do elétron só pode ser completamente entendido por meio de uma teoria quântica relativística, na qual esta propriedade surge naturalmente, sem a necessidade de um postulado separado [61, 77, 78]. A introdução do spin do elétron na mecânica quântica não-relativística é feita de maneira simples, e sem prejuízos, pelo uso de uma variável de spin ω e duas funções de onda de spin, $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, a primeira corresponde ao valor de $+1/2$ para a projeção deste momento angular em um eixo no espaço e a outra corresponde a uma projeção de $-1/2$. Deste modo, a função de onda representando um sistema de um elétron é uma função de quatro coordenadas, três espaciais como x , y e z , e a coordenada de spin ω . Então, a função de onda de um elétron pode ser escrita como:

$$\chi(x, y, z, \omega) = \begin{cases} \varphi(x, y, z) \alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \varphi(x, y, z) \beta(\omega) \end{cases} \quad (2.2.5)$$

que é simplesmente o produto direto das partes espaciais e de spin. Esta função, χ , é chamada de spin-orbital, uma vez que a função de onda de um elétron é chamada de orbital e esta também leva em consideração a função de spin. Outro aspecto importante relacionado ao spin é a chamada conexão spin-estatística. De acordo com este princípio, a função de onda de partículas idênticas com spin semi-inteiro (chamados de férmions

– grupo ao qual pertencem os elétrons) são antissimétricas em relação à permutação de duas partículas, enquanto as funções de onda de partículas de spin inteiro (chamados de bósons) são simétricas em relação à permutação de duas partículas. A prova da conexão spin-estatística não é simples, pois envolve teoria quântica de campos, porém, até onde se sabe, está é uma lei exata da natureza sem exceções. No contexto da mecânica quântica não-relativística esta deve ser aceita como um postulado empírico [79, 80].

Agora, sabendo como descrever a função de onda de um elétron e sabendo que a função de onda eletrônica é antissimétrica em relação à permutação de dois elétrons quaisquer, uma possibilidade de escrever a função de onda é:

$$\psi \sim \Phi_0 = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_n| = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_n) & \chi_2(\mathbf{x}_n) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \quad (2.2.6)$$

que é o chamado determinante de Slater, em que $\{\chi\}$ é uma base ortonormal de spin-orbitais e os vetores $\mathbf{x}$ representam as coordenadas eletrônicas (espaciais e de spin). Logicamente, a antissimetrização é satisfeita, pois a permutação de dois elétrons corresponde à troca de duas linhas do determinante e o princípio de exclusão de Pauli fica evidente, uma vez que um determinante com duas colunas iguais (dois elétrons associados ao mesmo spin-orbital) é nulo.

Ao aproximar a função de onda por um determinante de Slater, a ideia central do método SCF é encontrar o melhor conjunto de spin-orbitais para descrever o sistema. Isto é feito com o uso do princípio variacional, sendo que melhor conjunto significa aquele que minimiza a energia. A energia eletrônica, para um estado descrito por um determinante de Slater, é dada por:

$$E_0[\{\chi\}] = \langle \Phi_0 | \hat{H}^{\text{el}} | \Phi_0 \rangle = \sum_a^n \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \langle ab || ab \rangle \quad (2.2.7)$$

em que o primeiro somatório é feito sobre as integrais de um elétron:

$$\langle a | \hat{h} | a \rangle = \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle \quad (2.2.8)$$

Nesta equação $\hat{h}$ é um operador de um elétron, que atuando sobre o i -ésimo elétron é

explicitamente dado por:

$$\hat{h}(\mathbf{x}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (2.2.9)$$

e o segundo somatório é feito sobre as integrais de dois elétrons antissimetrizadas, genericamente dadas por:

$$\langle ab||cd \rangle = \langle ab|cd \rangle - \langle ab|dc \rangle \quad (2.2.10)$$

em que o primeiro termo é a integral de Coulomb e o segundo é a integral de Troca, dadas por:

$$\langle ab|cd \rangle = \left\langle \chi_a(\mathbf{x}_1)\chi_b(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_c(\mathbf{x}_1)\chi_d(\mathbf{x}_2) \right\rangle \quad (2.2.11)$$

e

$$\langle ab|cd \rangle = \left\langle \chi_a(\mathbf{x}_1)\chi_b(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_d(\mathbf{x}_1)\chi_c(\mathbf{x}_2) \right\rangle \quad (2.2.12)$$

O procedimento de minimização da energia, variando os orbitais e mantendo o vínculo da ortonormalidade, usa a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Esta leva a um conjunto de equações, chamadas de equações de Hartree-Fock:

$$\hat{F}(\mathbf{x}_i)|\chi_a(\mathbf{x}_i)\rangle = \epsilon_a|\chi_a(\mathbf{x}_i)\rangle \quad (2.2.13)$$

em que $\hat{F}$ é o operador de Fock, definido como

$$\hat{F}(\mathbf{x}_i) = \hat{h}(\mathbf{x}_i) + \sum_b^n \left(\hat{J}_b(\mathbf{x}_i) - \hat{K}_b(\mathbf{x}_i) \right) \quad (2.2.14)$$

e $\hat{J}_b$ e $\hat{K}_b$ são os operadores de Coulomb e Troca, respectivamente, dados por:

$$\hat{J}_b(\mathbf{x}_i)|\chi_a(\mathbf{x}_i)\rangle = \left\langle \chi_b(\mathbf{x}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_b(\mathbf{x}_j) \right\rangle |\chi_a(\mathbf{x}_i)\rangle \quad (2.2.15)$$

$$\hat{K}_b(\mathbf{x}_i)|\chi_a(\mathbf{x}_i)\rangle = \left\langle \chi_b(\mathbf{x}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_a(\mathbf{x}_j) \right\rangle |\chi_b(\mathbf{x}_i)\rangle \quad (2.2.16)$$

e ϵ_a é a energia do spin-orbital χ_a . As equações de Hartree-Fock formam um conjunto de equações de pseudo-autovalores porque o operador de Fock que atua em um spin-orbital depende de todos os outros orbitais ocupados. Portanto, um orbital só pode ser determinado se todos os outros orbitais ocupados são conhecidos. Por isso, os orbitais

são determinados iterativamente: a partir de um conjunto de spin-orbitais tentativo são construídos os operadores, estes são usados para obter um novo conjunto de soluções, que é reutilizado no processo de construção dos operadores e obtenção dos orbitais, até que o conjunto de orbitais obtidos não difira significativamente dos orbitais imediatamente anteriores. Daí o nome da teoria do Campo Autoconsistente. Mesmo utilizando estes orbitais otimizados, a expressão para energia eletrônica dada na equação 2.2.7 não corresponde à energia eletrônica exata, pois a repulsão eletrônica é considerada de uma forma média, assumindo que a distribuição espacial dos elétrons é descrita pelo conjunto de orbitais.

Uma abordagem eficiente para a resolução das equações foi proposta por Roothaan, na qual os orbitais moleculares são expandidos num conjunto de funções de base (orbitais atômicos) conhecidas:

$$\varphi_a(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu a} g_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (2.2.17)$$

em que, K é o número de funções do conjunto $\{g(\mathbf{r})\}$ e $C_{\mu a}$ são os coeficientes a se determinar. As bases atômicas serão discutidas em outra seção. Isto leva a uma formulação matricial das equações, conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan (HFR):

$$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\epsilon \quad (2.2.18)$$

em que $\mathbb{S}$ é a matriz de superposição, com elementos dados por

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) g_{\nu}(\mathbf{r}_1) \equiv \langle \mu | \nu \rangle \quad (2.2.19)$$

$\mathbb{C}$ é a matriz dos coeficientes $C_{\mu a}$, ϵ é uma matriz diagonal contendo as energias orbitais e $\mathbb{F}$ é a matriz de Fock, representação do operador de Fock na base utilizada, com elementos de matriz dados por

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle - \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle] \quad (2.2.20)$$

em que o primeiro termo contém integrais de um elétron e o segundo contém as integrais de dois elétrons, também chamadas integrais de quatro índices. Os coeficientes $P_{\lambda\sigma}$ são

os elementos da matriz de densidade, $\mathbb{P}$, dados por:

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_a C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* \quad (2.2.21)$$

Na equação 2.2.18 todas as matrizes têm dimensão $K \times K$. Destas equações é possível identificar o gargalo para aplicação do método HF: o número de integrais de quatro índices é proporcional a K^4 , de modo que o número de funções de base determina o custo computacional do método e, conseqüentemente, o tamanho do sistema e da base que serão utilizados.

A solução exata destas equações, seja pelo mapeamento numérico das funções orbitais em uma grade ou pela utilização de uma base suficientemente grande, é conhecida como limite Hartree-Fock, e a diferença entre este valor de energia e a solução exata da equação de Schrödinger não-relativística é chamada de energia de correlação eletrônica. Esta diferença se deve à interação instantânea entre os elétrons que é negligenciada no método HF. A contribuição da energia de correlação, embora pequena se comparada à energia total, é muito importante para o estudo de sistemas químicos, o que levou ao desenvolvimento de diversos métodos de estrutura eletrônica mais sofisticados. Estes tomam o método SCF como de partida, assumindo que a função de onda HF é uma primeira aproximação e adicionam correções a ela, incluindo correlação eletrônica e caminhando em direção à solução exata.

2.3 Bases Atômicas

Conforme mencionado anteriormente, a parte espacial de cada orbital molecular é expandida em uma combinação linear de funções de base. Estes conjuntos de funções, disponíveis na literatura e nos programas de estrutura eletrônica em grande diversidade de tipos e tamanhos, são o assunto desta seção.

Logicamente, esta é uma aproximação, mas o resultado exato poderia ser obtido se a expansão fosse feita sobre um conjunto completo. Mas isto implicaria em utilizar infinitas funções, o que é certamente impossível. Como custo computacional do método HF é proporcional ao número de funções de base elevados à quarta potência, devido às integrais de quatro índices, o número de funções de base deve ser o menor possível, mas com flexibilidade suficiente para descrever a função de onda e as propriedades do sistema com precisão. Assim sendo, alguns princípios guiam o desenvolvimento e a utilização destas

funções: elas devem estar centradas em cada núcleo; preencher o espaço em que se espera que a densidade eletrônica seja significativa; ser um conjunto tão pequeno quanto possível; ter alguma semelhança com a solução da equação de Schrödinger para um potencial de Coulomb; ter as condições de contorno apropriadas; e levar a integrais ($F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$) calculáveis com precisão e rapidez.

Os orbitais de átomos hidrogenóides são os guias naturais para a escolha das funções de base. Estes têm a seguinte forma geral:

$$\begin{aligned}\psi_{nlm} &= R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-Zr/na_0} Y_{lm}(\theta, \phi)\end{aligned}\quad (2.3.1)$$

em que a primeira parte, a radial, é basicamente um polinômio de grau $(n-1)$ em r (produto entre os polinômios associados de Laguerre, $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$, e o termo $(2Zr/na_0)^l$) multiplicados por uma função exponencial decrescente em r e pela parte angular, dada pelos harmônicos esféricos, $Y_{lm}(\theta, \phi)$. As principais características destas funções são o decaimento exponencial e a presença de $(n-l-1)$ nós radiais. Mas estas funções apresentam dificuldades práticas em seu uso pois não formam um conjunto completo (seria necessário considerar as soluções não-ligadas) e são muito difusas. Uma simplificação possível é substituir os polinômios da parte radial pelo termo de maior grau. Isto leva aos orbitais de Slater (*Slater Type Orbitals* – STO):

$$\begin{aligned}\chi_{nlm}^{\text{STO}}(r, \theta, \phi) &= R_n^{\text{STO}} Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= \frac{(2\zeta)^{3/2}}{\sqrt{\Gamma(2n+1)}} (2\zeta r)^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi)\end{aligned}\quad (2.3.2)$$

Estas funções são definidas pelo expoente ζ , pelo número quântico principal n (que se refere somente à potência do termo r^{n-1}) e pela simetria angular, determinada pelos parâmetros l e m . Embora a similaridade com os orbitais hidrogenóides seja um atrativo, as funções STO levam a integrais bastante complicadas de calcular, tornando sua utilização impraticável, exceto para átomos, moléculas diatômicas ou moléculas triatômicas lineares. As integrais moleculares são eficientemente calculadas quando a exponencial da parte radial das funções STO é substituída por uma função gaussiana, $e^{-\alpha r^2}$. Estas funções de

base são chamadas do tipo gaussiana (*Gaussian Type Orbitals* – GTO), dadas por:

$$\begin{aligned}\chi_{nlm}^{\text{GTO}}(r, \theta, \phi) &= R_{nl}^{\text{GTO}}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= \frac{2(2\alpha)^{3/4}}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{2^{2n-l-2}}{(4n-2l-3)!!}} (\sqrt{2}\alpha r)^{2n-l-2} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi)\end{aligned}\quad (2.3.3)$$

ou em coordenadas cartesianas:

$$\chi_{ijk}^{\text{GTO}}(x, y, z) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \sqrt{\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (2.3.4)$$

em que o tipo de simetria angular da função é dado pela soma dos coeficientes i , j e k ($i + j + k = 0$ para s , 1 para p , 2 para d e assim por diante). O principal problema do uso de funções GTO é que a derivada de uma função do tipo s é nula em $r = 0$, ao contrário das funções STO, e as funções GTO decaem mais rapidamente a zero que as STOs no limite de r grande. Isto faz com que o número de funções GTO necessárias para descrever um sistema acuradamente seja maior que o número de funções STO, porém esta convergência lenta é mais que compensada pela rapidez no cálculo de integrais moleculares. Este tipo de cálculo faz uso de uma importante propriedade de funções gaussianas que reduz o produto de um número qualquer de gaussianas a uma única função gaussiana, assim as integrais moleculares podem ser calculadas por formulas analíticas fechadas ou por integração numérica em uma dimensão. Isto faz com que funções GTO sejam usadas quase universalmente nos conjuntos de base de cálculos de estrutura eletrônica. Sendo que estas são escritas preferencialmente em termos de harmônicos esféricos, porque as funções cartesianas apresentam mais componentes para cada momento angular (para $l \geq 2$): há seis funções cartesianas do tipo d e cinco harmônicos esféricos para $l = 2$, 10 funções cartesianas do tipo f , mas há somente sete harmônicos esféricos com $l = 3$, e assim por diante.

Depois de definido o tipo de função, resta a escolha da quantidade destas. O menor conjunto capaz de ser utilizado é chamado de base mínima, na qual cada orbital corresponde a uma função. Como as funções STO descrevem bem os orbitais moleculares, estas podem ser aproximadas por uma combinação linear de funções gaussianas, computacionalmente mais atraentes, como feito nas chamadas bases STO- k G, em que a parte radial

de um orbital é expandido em k funções GTO:

$$R_\mu(r) = \sum_{i=1}^k d_{i\mu} R_i^{\text{GTO}}(r) \quad (2.3.5)$$

Esta combinação linear, quando os coeficientes $d_{i\mu}$ são fixos (juntamente com os expoentes e outros parâmetros que definem as funções), é chamada de contração, e estas funções gaussianas são chamadas de primitivas. Deste modo, as integrais envolvendo este tipo de orbital se reduzem a somas de integrais das funções gaussianas primitivas. Embora a aproximação possa ser melhorada com o aumento do número de funções, o acréscimo no custo computacional não é compensado em precisão, o que faz com que as bases do tipo STO- k G mais comuns sejam as STO-3G e STO-6G. Além disso, como nos cálculos convencionais os expoentes das funções não são otimizados, as bases mínimas têm pouca flexibilidade variacional e, portanto, pouca utilidade prática.

Os conjuntos de base podem ser melhorados se forem utilizadas mais de uma função por orbital atômico. Assim, um primeiro passo seria adicionar uma função por orbital, dobrando o número de funções em relação à base mínima. Isto leva às chamadas bases dupla-zeta (DZ). O termo zeta se refere ao fato de que os expoentes das funções STO são geralmente indicados pela letra grega zeta (ζ). Então uma base DZ contém, para os átomos de hidrogênio e hélio, duas funções s e, para os elementos do primeiro período (Li–Ne), quatro funções s ($1s$, $1s'$, $2s$ e $2s'$) e seis funções p ($2p_x$, $2p'_x$, $2p_y$, $2p'_y$, $2p_z$ e $2p'_z$). Logicamente, este princípio pode ser estendido para gerar bases maiores como tripla-zeta (TZ), que têm três funções para cada orbital atômico, quádrupla-zeta (QZ), que têm quatro funções por orbital atômico, quádrupla-zeta (5Z), e assim por diante.

Porém, como as ligações químicas envolvem os orbitais de valência, normalmente só são adicionadas funções para descrever estes orbitais dos átomos, o que leva às chamadas bases do tipo valência desdobrada (*split-valence*). Um exemplo destas bases é a chamada de 6-31G, que descreve os orbitais de valência com duas funções, uma composta por uma combinação linear de três gaussianas e outra gaussiana não-contráida, enquanto os orbitais do caroço são descritos por uma só função, dada por uma combinação de seis gaussianas. Deste modo, esta base não é exatamente uma DZ, mas pode ser chamada de dupla-zeta de valência (*Valence Double Zeta* – VDZ).

Usando outra notação, a base 6-31G seria indicada como $(4s)/[2s]$ para hidrogênio

e hélio e como $(10s4p)/[3s2p]$ para os elementos do primeiro período, ou de forma mais condensada $(10s4p/4s)/[3s2p/2s]$. Em que a parte entre parênteses indica o número e tipo das funções primitivas e a parte entre colchetes mostra o número e tipo das funções contraídas. Nesta notação a base STO-3G é indicada como $(6s3p/3s)/[2s1p/1s]$, ficando explícita a diferença na quantidade de funções.

Conforme os conjuntos de funções de base aumentam é importante que as propriedades calculadas convirjam sistematicamente para o limite de base completa (*Complete Basis Set* – CBS). Dunning e colaboradores desenvolveram uma família de bases atômicas que tem estas propriedades: as bases consistentes na correlação (*Correlation Consistent* – cc) [81–91].

A construção destas bases é fundamentada na observação do fato que as contribuições energéticas de funções de base individuais dividem-se em grupos definidos. Sendo que, conforme a base aumenta, o grupo inteiro de funções é adicionado. Desta maneira, as bases consistentes na correlação se aproximam do limite CBS por expandirem sistematicamente o tratamento do espaço radial e do momento angular conforme o tamanho da base tende ao infinito. Estas funções são geralmente indicadas como cc-pVnZ, que significa *correlation consistent polarized valence n-tuple zeta*. Ou seja, é uma base da família cc com n funções para cada orbital atômico de valência, incluindo funções de polarização. Estas são funções com número quântico de momento angular maior que os orbitais atômicos de valência, que são, portanto, capazes de polarizá-los. Um exemplo da necessidade deste tipo de funções é o problema do átomo de hidrogênio em um campo elétrico, cuja solução de ordem zero é uma mistura do orbital s (única simetria presente numa base não polarizada) e um orbital p na direção do campo (função de polarização). As funções primitivas, contraídas e o número total de funções da série cc-pVnZ ($n = D, T, Q, 5$ e 6) para os átomos dos elementos representativos dos três primeiros períodos da tabela periódica são mostrados na Tabela 2.1.

Para entender a estrutura destas bases tomaremos como ponto de partida a base cc-pVDZ para os elementos do primeiro período: como se trata de uma base VDZ há duas funções s e dois conjuntos de funções p para descrever os orbitais de valência, mais uma função do tipo s para o caroço ($1s$), como mostrado na Tabela 2.1 na coluna correspondente à contração da base: $[3s2p]$. Estas funções são descritas em termos de nove funções primitivas s e quatro do tipo p , indicadas como $(9s4p)$. Além destas funções é adicionado

um conjunto de funções d , para polarizar a valência, também indicado na Tabela 2.1, na coluna apropriada. Deste modo, esta base pode ser escrita como $(9s4p1d)/[3s2p1d]$ e contém 14 funções (assumindo que as funções de base sejam escritas em termos de esféricos harmônicos: uma função s , três p , cinco funções d e etc.).

A próxima base da série, a cc-pVTZ, é derivada do conjunto anterior pela adição de uma primeira função f , além de um conjunto adicional de funções s , p e d , sendo que todas estas contribuem aproximadamente na mesma medida para a energia atômica. Desta forma, a base cc-pVTZ para os elementos do primeiro período, pode ser descrita como $(10s5p2d1f)/[4s3p2d1f]$ e contém 30 funções, mais que o dobro do número de funções da base cc-pVDZ. O número de funções para as bases maiores, e também para os outros elementos, segue o mesmo princípio.

Tabela 2.1: Funções primitivas, contrações, funções de polarização e tamanho (número total de funções) para as bases consistentes na correlação (cc-pVnZ, $n = D, T, Q, 5, 6$).

Base	Hidrogênio				1º Período			
	Prim.	Contr.	Pol.	Tam.	Prim.	Contr.	Pol.	Tam.
cc-pVDZ	(4s)	[2s]	(1p)	5	(9s4p)	[3s2p]	(1d)	14
cc-pVTZ	(5s)	[3s]	(2p1d)	14	(10s5p)	[4s3p]	(2d1f)	30
cc-pVQZ	(6s)	[4s]	(3p2d1f)	30	(12s6p)	[5s4p]	(3d2f1g)	55
cc-pV5Z	(8s)	[5s]	(4p3d2f1g)	55	(14s8p)	[6s5p]	(4d3f2g1h)	91
cc-pV6Z	(10s)	[6s]	(5p4d3f2g1h)	91	(16s10p)	[7s6p]	(5d4f3g2h1i)	140
	2º Período				3º Período			
	Prim.	Contr.	Pol.	Tam.	Prim.	Contr.	Pol.	Tam.
cc-pVDZ	(12s8p)	[4s3p]	(1d)	18	(14s11p5d)	[5s4p1d]	(1d)	27
cc-pVTZ	(15s9p)	[5s4p]	(2d1f)	34	(20s13p7d)	[6s5p1d]	(2d1f)	43
cc-pVQZ	(16s11p)	[6s5p]	(3d2f1g)	59	(21s16p9d)	[7s6p1d]	(3d2f1g)	68
cc-pV5Z	(20s12p)	[7s6p]	(4d3f2g1h)	95	(26s17p9d)	[8s7p1d]	(4d3f2g1h)	104
cc-pV6Z	(21s14p)	[8s7p]	(5d4f3g2h1i)	144	–	–	–	–

Em sua construção, em geral, as funções que correspondem aos orbitais ocupados na função de onda HF têm seus expoentes otimizados neste nível, enquanto as funções de polarização são otimizadas pela minimização da energia atômica no nível CISD (Interação de Configurações com Excitações Simples e Duplas – *Configuration Interaction Including Single and Double Electronic Excitations*). Isto garante que o aumento da base recupere não somente o erro da incompleteza da base na energia HF, mas também que a energia de correlação convirja sistematicamente para o limite CBS.

A estes conjuntos de base, até agora apresentados, podem ser adicionadas funções, as chamadas de difusas, que melhoram a descrição da função de onda em regiões mais distantes do núcleo. A adição deste tipo de função pode ser crítica na descrição de algumas

propriedades, tais como: afinidades eletrônicas, polarizabilidade, ligações de hidrogênio, momentos de dipolo, estados excitados, interações de longo alcance e a estrutura eletrônica de ânions. Quando uma base do tipo cc é aumentada por um conjunto de funções difusas, seu símbolo convencional é acrescido do prefixo “aug”, que leva à série de funções aug-cc-pVnZ, em que “aug” significa aumentado (*augmented*). Mais especificamente a base aug-cc-pVnZ corresponde à base cc-pVnZ acrescida de uma função difusa para cada momento angular. Exemplificando, a base cc-pVQZ, para os elementos do primeiro período, é dada por $(12s6p3d2f1g)/[5s4p3d2f1g]$, então a base aug-cc-VQZ adiciona funções difusas s , p , d , f e g (uma de cada) a esta primeira base. Estas funções difusas adicionais são mostradas na Tabela 2.2, para os átomos dos elementos representativos dos três primeiros períodos da tabela periódica.

Tabela 2.2: Funções adicionais (difusas e para correlação caroço-valência) para as bases consistentes na correlação.

Base	Hidrogênio	1º Período	2º Período	3º Período
aug-cc-pVDZ	(1s1p)	(1s1p1d)	(1s1p1d)	(1s1p1d1f)
aug-cc-pVTZ	(1s1p1d)	(1s1p1d1f)	(1s1p1d1f)	(1s1p1d1f1g)
aug-cc-pVQZ	(1s1p1d1f)	(1s1p1d1f1g)	(1s1p1d1f1g)	(1s1p1d1f1g1h)
aug-cc-pV5Z	(1s1p1d1f1g)	(1s1p1d1f1g1h)	(1s1p1d1f1g1h)	(1s1p1d1f1g1h1i)
aug-cc-pV6Z	(1s1p1d1f1g1h)	(1s1p1d1f1g1h1i)	(1s1p1d1f1g1h1i)	–
cc-p(w)CVDZ	–	(1s1p)	(1s1p1d)	(1s1p1d1f)
cc-p(w)CVTZ	–	(2s2p1d)	(2s2p2d1f)	(2s2p2d2f1g)
cc-p(w)CVQZ	–	(3s3p2d1d)	(3s3p3d2f1g)	(3s3p3d3f2g1h)
cc-p(w)CV5Z	–	(4s4p3d2f1g)	((4s4p)4d3f2g1h) ^a	(4s(4p)4d4f3g2h1i) ^b
cc-p(w)CV6Z	–	(5s5p4d3f2g1h)	(5s5p5d4f3g2h1i)	–

^a A contração [7s6p] original do conjunto (20s12p) foi recontraída para [11s10p]. Ref. 90.

^b As funções p originais foram recontraídas. Ref. 91.

Além das funções difusas, a Tabela 2.2 mostra as funções que são adicionadas em cálculos de correlação caroço-valência, ou seja, que não limitam a correlação eletrônica somente aos orbitais de valência. Embora, em geral, as propriedades de átomos e moléculas sejam grandemente determinadas pelos elétrons de valência, quando se deseja obter pequenas melhorias nas energias e nas constantes espectroscópicas deve-se considerar a correlação caroço-valência, utilizando conjuntos de base desenvolvidos para este propósito, como as bases da família cc para correlação caroço-valência: cc-pCVnZ (*correlation consistent polarized core-valence n-tuple zeta*), e uma variação deste conjunto cc-pwCVnZ (*correlation consistent polarized weighted core-valence n-tuple zeta*). A diferença entre estas duas bases é que para a última a correlação do tipo caroço-valência tem um peso (*weight*), em seu procedimento de otimização dos expoentes das funções, maior em relação a correlação

caroço-caroço. Isto leva a uma convergência mais rápida e suave das propriedades com o tamanho da base, fazendo com que a utilização do conjunto cc-pwCVnZ seja preferível em relação ao cc-pCVnZ. Uma outra variante das bases cc que deve ser mencionada é a base de contração Douglas-Kroll, cc-pVnZ-DK, desenvolvida para recuperar efeitos relativísticos escalares (que serão abordados em uma próxima seção).

Por último, lembramos que uma das características mais interessantes das bases cc é que as propriedades calculadas com elas convergem sistematicamente para o limite de base completa. Uma vez que uso de bases incompletas é inevitável, por razões práticas, o limite CBS pode ser estimado por esquemas extrapolativos, graças à forma sistemática usada na construção das bases cc. Esta informação é importante, pois além de, idealmente, eliminar o erro da incompleteza da base, uma propriedade no limite CBS revela o erro intrínseco do método de estrutura eletrônica utilizado.

Há diversos esquemas de extrapolações descritos na literatura, e nos limitaremos a apresentar apenas alguns deles. O primeiro é dado por uma função exponencial

$$E(X) = E_{\text{CBS}} + Ae^{-BX} \quad (2.3.6)$$

em que X é o número cardinal do conjunto de base ($X = 2$ para cc-pVDZ, $X = 3$ para cc-pVTZ, ...). Na equação 2.3.6, E_{CBS} é a estimativa da energia no limite CBS, sendo que seu valor, juntamente com os parâmetros A e B , é ajustado exatamente a uma sequência de três energias. Outra função semelhante é a chamada de mista exponencial/gaussiana

$$E(X) = E_{\text{CBS}} + Ae^{-(X-1)} + Be^{-(X-1)^2} \quad (2.3.7)$$

Outras expressões envolvem potências inversas do maior momento angular presente nas funções de base (l_{max}), embora para alguns casos o valor de l_{max} coincida com o número cardinal da base. Uma possibilidade usa o inverso do cubo de l_{max}

$$E(l_{\text{max}}) = E_{\text{CBS}} + A/l_{\text{max}}^3 \quad (2.3.8)$$

Como esta expressão contém somente dois parâmetros (E_{CBS} e A), pode ser ajustada para dois valores de energia, calculados com bases diferentes. Há várias outras fórmulas, porém nenhuma é definitivamente melhor que as outras, para qualquer molécula e conjunto

de base. Embora a decisão por uma fórmula específica dependa de testes, ou seja uma questão de preferência, o uso destas representa uma melhora nos resultados e um aumento na capacidade preditiva e da precisão dos cálculos [92].

2.4 Método de Interação de Configurações

O método Interação de Configurações (*Configuration Interaction* – CI) tem como ideia central a utilização de uma função de onda escrita como uma combinação linear de determinantes de Slater ou funções de configuração de estado (*Configuration State Functions* – CSF). Estas últimas são combinações lineares de determinantes de Slater adaptadas à simetria e ao spin (autofunções de $\hat{S}^2$ e $\hat{S}_z$). A função de onda CI tem a seguinte forma:

$$|\Psi\rangle = \sum_I c_I |\Phi_I\rangle \quad (2.4.1)$$

em que os coeficientes c_I , chamados de coeficientes CI, refletem o peso de cada configuração e garantem a normalização. Logicamente, escrita desta maneira, esta função de onda é bastante genérica, podendo ser identificada com outros métodos que visam descrever a correlação eletrônica. Estes se diferenciam pelas configurações $|\Phi_I\rangle$ utilizadas (que podem incluir, ou não, a função de onda HF) e pela maneira que determinam os coeficientes c_I . Esta é uma forma bastante natural de tentar resolver o problema da correlação eletrônica, pois a equação 2.4.1 pode ser vista como uma expansão da função de onda eletrônica $|\Psi\rangle$ em uma base formada pelas configurações eletrônicas $|\Phi_I\rangle$, de maneira completamente análoga à expansão dos orbitais moleculares na base dos orbitais atômicos. Assim como o conjunto de bases atômicas determina o tamanho da base de um elétron (limitando a descrição dos orbitais moleculares, funções de um elétron), o tamanho da base de muitos elétrons é determinado pelo número de configurações (funções de muitos elétrons), que limita a descrição da correlação eletrônica.

Vale a pena mencionar uma distinção que se faz quando se trata deste problema: a diferença entre correlação estática e dinâmica. A contribuição dinâmica está associada ao movimento correlacionado dos elétrons devido à interação instantânea entre eles, que no método SCF é considerada de forma média, ignorando os aspectos dinâmicos da interação elétron-elétron. A parte estática da correlação eletrônica é também chamada de efeito de quase-degenerescência, pois se torna importante em sistemas em que diferentes orbitais (configurações) têm energias próximas, surgindo do fato de que o método HF se limita

a funções de onda compostas por uma única configuração e consequentemente limitadas demais para alguns sistemas. Por exemplo, a correlação eletrônica em um átomo de hélio é quase puramente dinâmica, enquanto a correlação de uma molécula de H_2 no limite de dissociação é puramente estática (os orbitais moleculares ligantes e antiligantes se tornam degenerados). Porém na distância de equilíbrio, a correlação é predominantemente dinâmica, e com o aumento da ligação, gradualmente se torna estática. Similarmente, um átomo de berílio contém tanto correlação estática (as configurações $1s^2 2s^2$ e $1s^2 2p^2$ têm energias muito próximas) e dinâmica. Embora não exista uma clara separação entre os dois tipos de correlação, esta distinção é útil conceitualmente para se pensar nestes efeitos.

Para o método CI, o ponto de partida da construção de sua função de onda é um cálculo HF. A partir da solução das equações do método SCF, para um sistema com N elétrons, utilizando um conjunto de funções de base com M funções, são obtidos a energia do estado fundamental e $N/2$ orbitais ocupados (assumindo um sistema de camada fechada) otimizados, mas também são obtidos $M - N/2$ orbitais não-ocupados (virtuais). Estes, que não têm utilidade no método SCF, pois não influenciam a energia e sequer são otimizados, são utilizados na construção de determinantes de Slater excitados, através da substituição de orbitais moleculares ocupados no determinante HF por orbitais moleculares virtuais. A quantidade destas substituições é utilizada para classificar os determinantes, ou seja, agrupando os determinantes em: simplesmente excitados, dados por

$$|\Phi_a^r\rangle = \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_a |\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.4.2)$$

duplamente excitados,

$$|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_b |\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.4.3)$$

triplamente excitados,

$$|\Phi_{abc}^{rst}\rangle = \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_b \hat{a}_c |\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.4.4)$$

etc., até a N -ésima excitação em relação à função HF. Nestas expressões os operadores $\hat{a}_a$ são os chamados operadores de aniquilação, que “desocupam” o orbital indicado como subscrito (neste caso a), ou seja, retiram o orbital ocupado a do determinante de Slater. Já os operadores de criação, $\hat{a}_r^\dagger$, fazem justamente o contrário, “ocupam” o orbital indicado (neste caso r), ou seja, adicionam o orbital virtual r ao determinante.

Todos estes determinantes (HF e todas as excitações) formam uma base de muitos

elétrons que pode ser utilizada para obter as soluções do hamiltoniano eletrônico. Se este conjunto de base fosse completo, seria possível obter as energias exatas do estado fundamental e dos estados excitados, mas isto implicaria no uso de um conjunto infinito. Como as limitações práticas restringem os conjuntos de base a um número finito de funções, a partir de $2M$ spin-orbitais é possível construir $\binom{2M}{N}$ determinantes diferentes, que são utilizados para expandir a função de onda:

$$|\Psi_{\text{FCI}}\rangle = c_0|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.4.5)$$

A utilização desta função de onda, contendo todas as excitações possíveis, leva ao método chamado de *full*-CI (FCI), em que os coeficientes CI são otimizados variacionalmente através da minimização da energia. Este procedimento é equivalente a um problema de autovalores para os coeficientes e para energia, que pode ser escrito como:

$$\mathbb{H}\mathbb{C} = E\mathbb{C} \quad (2.4.6)$$

em que $\mathbb{H}$ é a matriz hamiltoniana com elementos dados por

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \quad (2.4.7)$$

e $\mathbb{C}$ é um vetor que contém os coeficientes correspondentes a cada função de base. Ou seja, a construção da função de onda FCI pode ser feita através da diagonalização do hamiltoniano, seja de uma maneira mais usual ou empregando alguma técnica iterativa especial para obter autovalores e autovetores selecionados. A solução obtida é exata, dentro do subespaço descrito pela base de um elétron, e conforme esta base aumenta, o resultado FCI se aproxima da solução exata da equação de Schrödinger para os elétrons. Porém, como o número de determinantes na função de onda FCI cresce muito rapidamente com o número de elétrons e de orbitais, a utilização deste método fica restrita a sistemas pequenos.

Para utilizar esta metodologia de maneira prática, é necessário truncar a expansão CI. Esta aproximação deve, preferencialmente, recuperar grande parte da energia de correlação e resultar em uma descrição uniforme da estrutura eletrônica independentemente do arranjo nuclear, ou seja, ser capaz de descrever apropriadamente toda SEP. O critério,

para selecionar as configurações, que serão incluídas na função de onda, é baseado na ordem de excitação em relação ao determinante HF. Como, no geral, as excitações de mais baixa ordem são mais importantes, trunca-se a expansão CI nas excitações simples (S) e duplas (D), o que dá origem ao modelo CISD. Logicamente, mais excitações podem ser adicionadas, como as triplas (T), dando origem ao modelo CISDT, quádruplas (Q), levando ao CISDTQ, e assim por diante. Porém, as excitações de ordem maior contribuem relativamente pouco para energia, embora adicionem muitos mais determinantes. Este fato torna este tipo de cálculo (com excitações triplas ou maiores) impraticável ou, no mínimo, pouco comum, fazendo com que o CISD seja o único destes modelos com utilidade prática geral. Este tipo de função de onda, da interação de configurações truncada, adiciona apenas correlação dinâmica à descrição do sistema.

Por último, devemos abordar uma das principais críticas ao método CI truncado: o problema da extensividade e consistência no tamanho. Em termodinâmica, uma propriedade é dita extensiva se seu valor é proporcional ao tamanho do sistema. Então, um modelo mecânico-quântico é chamado de extensivo no tamanho se a energia calculada com este modelo é proporcional ao tamanho do sistema. Este conceito pode ser ilustrado para um sistema de unidades que não interagem, como N átomos de hélio. Logicamente a energia de todos os átomos é o produto da energia individual dos átomos: $E(N\text{He}) = NE(\text{He})$ e, também, a energia de correlação (ΔE) deve ser proporcional à energia de correlação de cada átomo ($\Delta\varepsilon$), ou seja, $\Delta E = N\Delta\varepsilon$. Porém, para os métodos CI truncados esta relação não é obtida. Por exemplo, é possível mostrar que na aproximação CID a energia de correlação do sistema com muitos átomos de hélio (que não interagem entre si) é dada por:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta E \propto \Delta\varepsilon \sqrt{N} \quad (2.4.8)$$

O outro conceito, a consistência no tamanho, se refere à capacidade de um modelo em descrever de forma equivalente a energia de um sistema composto (AB) em que suas duas partes (A e B) estão separadas (a uma distância suficientemente grande) e a soma das energias do sistemas A e B , ou seja, se

$$E(AB) = E(A) + E(B) \quad (2.4.9)$$

Como este conceito está relacionado ao anterior, logicamente, os modelos CI truncados

falham neste tipo de teste também. Uma maneira de amenizar este problema é a chamada correção de Davidson, que é uma estimativa da contribuição de excitações quádruplas ou de ordem maior (E_Q^{corr}) obtida a partir da energia de correlação calculada com excitações simples e duplas (E_{SD}^{corr}):

$$E_Q^{\text{corr}} \approx (1 - c_0^2) E_{SD}^{\text{corr}} \quad (2.4.10)$$

em que c_0 é o coeficiente da configuração SCF na função de onda CISD normalizada. Normalmente a correção de Davidson é indicada pelo símbolo +Q, então a aproximação da energia CISDQ fornecida pela equação 2.4.10 é indicada como CISD+Q.

2.5 Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional

O método do campo autoconsistente multiconfiguracional (*Multiconfigurational Self-Consistent Field* – MCSCF) é uma generalização do método SCF para funções de onda descritas por mais de uma configuração eletrônica. Desta forma, assim como o método SCF obtém os melhores orbitais para construir uma função de onda empregando um determinante de Slater, o método MCSCF tem como ideia central a obtenção dos melhores orbitais para construir as configurações presentes na função de onda. Logicamente, com base no princípio variacional, os melhores parâmetros são aqueles que minimizam a energia. Portanto, a função de onda MCSCF pode ser escrita como uma expansão CI truncada (eq. 2.4.1), em que tanto os coeficientes CI quanto os orbitais são otimizados variacionalmente.

Esta otimização simultânea é um problema não-linear bastante complexo, fato que limita muito o tamanho da expansão da função de onda. Desta maneira, o método MCSCF não é adequado para o tratamento da correlação dinâmica, para qual é necessário utilizar conjuntos de base extensos e longas expansões (como no método CI), mas corresponde ao tratamento apropriado da correlação estática, importante em sistemas que há configurações degeneradas ou quase-degeneradas, como em quebra e formação de ligações químicas ou até mesmo em estruturas de equilíbrio com estas características.

Para definir a função de onda MCSCF é necessário escolher quais são as configurações mais importantes para descrever as propriedades de interesse do sistema. Esta escolha deve ser baseada em algum critério geral que selecione toda uma classe de configurações simultaneamente. Uma das maneiras mais comuns, e bem sucedidas, para realizar este processo é o SCF de espaço ativo completo (*Complete Active Space SCF* – CASSCF).

As configurações da função de onda CASSCF são selecionadas de acordo com a divisão dos orbitais em três grupos: inativos, ativos e virtuais. Enquanto os orbitais inativos estão duplamente ocupados e os virtuais estão desocupados em todas as configurações, os orbitais ativos tem ocupações variáveis, ou seja, podendo assumir os valores 0, 1 ou 2. Então, a expansão MCSCF é obtida distribuindo os elétrons ativos de todas as maneiras possíveis nos orbitais ativos, ou seja, dentro do subespaço dos orbitais ativos (chamado de espaço ativo) é realizada uma expansão *full-CI*, e todas as configurações assim geradas são incluídas na função de onda. Como toda expansão deste tipo, seu tamanho se torna proibitivo conforme o número de elétrons e orbitais aumenta. Por exemplo, o número de CSFs, sem utilizar simetria, com spin S que se obtém com a distribuição de m elétrons em n orbitais é dado por:

$$N_{\text{CAS}} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{m/2-S} \binom{n+1}{m/2+S+1} \quad (2.5.1)$$

Esta expressão mostra claramente que o número de configurações cresce muito rapidamente com o número de orbitais. Para indicar o tamanho do espaço ativo, normalmente usa-se a seguinte notação: (m,n) -CASSCF, significando que m elétrons são distribuídos em n orbitais. Tipicamente, estes valores ficam limitados a cerca de 10 a 12 elétrons/orbitais. Como estes números não pode ser arbitrariamente grandes, torna-se muito importante a escolha dos orbitais que compõe o espaço ativo. Para sistemas pequenos, todos os orbitais de valência podem ser incluídos no espaço ativo, gerando uma função de onda com flexibilidade suficiente para descrever todos os caminhos de dissociação. Porém esta escolha se torna impraticável para sistemas com mais de três átomos pesados (que não sejam hidrogênio ou hélio). De maneira geral, por mais que existam algumas regras ou guias para a construção do espaço ativo, esta etapa do cálculo requer conhecimento do sistema de interesse, análise dos orbitais e cálculos testes.

Embora o método MCSCF tenha sido apresentado para o cálculo de um único estado eletrônico, em geral o estado fundamental, esta metodologia é capaz de descrever estados excitados. Este tipo de cálculo pode ser realizado separadamente para cada estado de interesse, mas desta maneira as funções de onda obtidas não são ortogonais e os orbitais moleculares são diferentes para cada estado. Uma maneira mais conveniente de realizar este tipo de cálculo é a aproximação *state-averaged* (média sobre estados – SA) MCSCF (SA-MCSCF), em que a otimização MCSCF para diversos estados é feita em uma base

de orbitais comuns. Estes orbitais são obtidos pela minimização da média das energias eletrônicas ($E^{\text{SA-MCSCF}}$), dada por:

$$E^{\text{SA-MCSCF}} = \sum_{i=0}^n w_i E_i \quad (2.5.2)$$

em que n é o número de estados eletrônicos calculados simultaneamente, w_i e E_i são, respectivamente, o peso e a energia do i -ésimo estado eletrônico. Desta maneira é obtido um conjunto ortonormal de estados eletrônicos que são descritos em termos de orbitais médios (comuns a todos os estados), o que facilita o cálculo de propriedades de transição e a utilização posterior da função de onda. De maneira geral, os pesos w_i são parâmetros numéricos fixos e normalmente são iguais para todos os estados. Porém uma complicação surge quando diferentes degenerescências eletrônicas ocorrem para os limites assintóticos dos reagentes e produtos de uma reação, ou quando, o número de estados relevantes se altera durante uma reação química. A utilização de pesos fixos num cálculo MCSCF para este tipo de sistema pode levar a SEPs descontínuas ou com características não físicas. A solução para este problema é o esquema chamado de MCSCF com pesos dinâmicos (*Dynamically Weighted* MCSCF – DW-MCSCF) em que a energia média que é minimizada é dada por:

$$E^{\text{DW-MCSCF}} = \sum_{i=0}^n w_i (E_i - E_0) E_i \quad (2.5.3)$$

em que o peso do i -ésimo estado eletrônico é uma função da diferença entre a energia deste estado (E_i) e do estado fundamental (E_0). Uma função que se mostrou apropriada é:

$$w(\Delta E) \propto \text{sech}^2(\beta \Delta E) \quad (2.5.4)$$

pois quando a separação é nula (estado fundamental degenerado) os estados com a energia mais baixa são tratados apropriadamente (com o mesmo peso) e conforme a diferença de energia aumenta, o peso é gradualmente reduzido (controlado pelo parâmetro β) até zero (no limite de separação de energia infinita). Este peso é obtido a partir da diferença de energia do próprio cálculo DW-MCSCF, sendo recalculados a cada etapa do processo iterativo de otimização dos parâmetros variacionais.

2.6 Método de Interação de Configurações Multireferência

O método de interação de configurações multireferência (*Multireference* CI – MRCI) é uma extensão do método CI que utiliza uma função de onda CASSCF como referência, ao invés de usar apenas a configuração HF. A combinação de uma função de referência capaz de descrever apropriadamente a correlação estática com configurações formadas pelas excitações da função de referência para incluir a correlação dinâmica fazem do MRCI uma ferramenta com grande potencial, capaz de descrever SEPs de forma acurada e uniforme. Da mesma maneira que o CISD, usualmente, trunca-se a função de onda até as excitações duplas, o que dá origem ao método chamado *Multireference* CISD (MRCISD). Em comparação ao CISD, o número de termos da função de onda MRCISD cresce por um fator de aproximadamente igual ao número de configurações da função de onda MCSCF. Isto faz com que este tipo de cálculo seja muito caro computacionalmente.

2.7 Método *Coupled-Cluster*

O método *coupled-cluster* (CC) tem como objetivo descrever a correlação eletrônica. Sua principal característica é o chamado *ansatz* exponencial:

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.7.1)$$

em que a função de onda exata, $|\Psi\rangle$, é dada em termos da função de onda de ordem zero (neste caso a função de onda HF), $|\Phi_{\text{HF}}\rangle$, e do operador de excitação, $\hat{T}$. Este operador gera todos os determinantes excitados pela promoção de elétrons em orbitais ocupados na função de onda de referência para orbitais virtuais. Explicitamente o operador de excitação é dado pela soma dos operadores de *cluster*:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n \quad (2.7.2)$$

em que $\hat{T}_1$ é o operador de *cluster* de um corpo, dado por

$$\hat{T}_1 = \sum_{ar} t_a^r \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_a \quad (2.7.3)$$

$\hat{T}_2$ é o operador de *cluster* de dois corpos:

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{(2!)^2} \sum_{\substack{ab \\ rs}} t_{ab}^{rs} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_b \quad (2.7.4)$$

$\hat{T}_3$ é o operador de *cluster* de três corpos:

$$\hat{T}_3 = \frac{1}{(3!)^2} \sum_{\substack{abc \\ rst}} t_{abc}^{rst} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_b \hat{a}_c \quad (2.7.5)$$

sendo que esta soma é realizada até o operador de *cluster* de n corpos, para um sistema de n elétrons. De forma geral, o operador de *cluster* de ordem m

$$\hat{T}_m = \frac{1}{(m!)^2} \sum_{\substack{ab... \\ rs...}} t_{ab...}^{rs...} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \dots \hat{a}_a \hat{a}_b \dots \quad (2.7.6)$$

é formado por m pares de operadores de criação e aniquilação, produzindo excitações de ordem m . Os coeficientes $t_{ab...}^{rs...}$ são as amplitudes para os operadores correspondentes, estas devem ser determinadas para a obtenção da função de onda. O fator $1/(m!)^2$ surge da redundância criada pelas somas irrestritas sobre os orbitais.

Se todas as excitações forem incluídas, a função de onda CC é apenas uma das parametrizações possíveis da solução exata, porém muito mais complexa que a forma linear da função de onda *full*-CI, que pode ser escrita como:

$$|\Psi_{\text{FCI}}\rangle = (1 + \hat{T})|\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.7.7)$$

Logicamente, esta equação é muito mais fácil de resolver pois as derivadas em relação aos coeficientes têm uma forma simples enquanto para a função de onda CC, devido à parametrização exponencial, estas derivadas são complicadas funções não-lineares das amplitudes. Porém, a parametrização exponencial apresenta uma grande vantagem, especialmente para as versões truncadas da metodologia CC, pois garante a consistência e extensividade no tamanho. Outra consequência da forma da função de onda CC é que a minimização variacional da energia leva a equações muito complexas, o que faz com que as amplitudes sejam obtidas, alternativamente, através da equação de Schrödinger projetada que, de forma geral, não é equivalente à solução variacional mas não introduz

erros significativos.

Para obter uma função explícita da função de onda CC, evidenciando seus termos, é necessário realizar a seguinte expansão:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots \quad (2.7.8)$$

que leva à função de onda:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= |\Phi_{\text{HF}}\rangle + \hat{T}_1|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \hat{T}_2|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \dots \\ &+ \frac{1}{2}\hat{T}_1^2|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \hat{T}_1\hat{T}_2|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \dots \\ &+ \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \frac{1}{2}\hat{T}_1\hat{T}_2^2|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \frac{1}{3!}\hat{T}_2^3|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \dots \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (2.7.9)$$

em que os termos da forma $\hat{T}_m|\Phi_{\text{HF}}\rangle$ são chamados de contribuições de *cluster* conectadas e os termos que envolvem produtos de operadores são chamados de contribuições de *cluster* desconectadas. São justamente estes termos desconectados, consequência do *ansatz* exponencial, que são responsáveis pela extensividade da função de onda CC.

Assim como o método CI, em aplicações práticas o operador de excitação é truncado, ficando restrito à excitação de poucos elétrons. Devido às interações de dois elétrons contidas no hamiltoniano, a contribuição conectada mais importante é a do termo $\hat{T}_2|\Phi_{\text{HF}}\rangle$. O termo conectado de terceira ordem, $\hat{T}_3|\Phi_{\text{HF}}\rangle$ é importante, em particular, em sistemas com densidades eletrônicas altas e moléculas com ligações múltiplas. As contribuições de ordem superior são geralmente muito menos importantes. Dos termos desconectados, o mais importante é $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2|\Phi_{\text{HF}}\rangle$, embora potências maiores do operador de *cluster* podem se tornar mais importantes para sistemas grandes.

Já que as excitações simples não melhoram (diretamente) a descrição HF, o modelo mais simples da aproximação CC é o *coupled-cluster* com operador de substituição dupla (*Coupled-cluster Doubles* – CCD), em que $\hat{T}$ é truncado como:

$$\hat{T}_{\text{CCD}} = \hat{T}_2 \quad (2.7.10)$$

A função de onda CCD inclui todos os operadores de *cluster* (conectados e desconectados)

envolvendo $\hat{T}_2$:

$$|\Psi_{\text{CCD}}\rangle = e^{\hat{T}_2}|\Phi_{\text{HF}}\rangle = |\Phi_{\text{HF}}\rangle + \hat{T}_2|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \frac{1}{3!}\hat{T}_2^3|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \dots \quad (2.7.11)$$

Para este caso simples, vale a pena mostrar as equações para a energia CCD e para as amplitudes de *cluster*. A primeira equação, da energia, é obtida projetando a equação de Schrödinger para a função de onda CCD na função de referência, sendo dada por:

$$E_{\text{CCD}} = E_{\text{HF}} + \sum_{\substack{a>b \\ r>s}} \langle ab||rs \rangle t_{ab}^{rs} \quad (2.7.12)$$

Desta forma, para obter a energia CCD (E_{CCD}) é necessário conhecer as amplitudes t_{ab}^{rs} . Estas são dadas por equações obtidas pela projeção da equação de Schrödinger no subespaço dos determinantes duplamente excitados ($\{\langle \Phi_{ab}^{rs} | \rangle\}$):

$$\begin{aligned} (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)t_{ab}^{rs} = & \langle rs||ab \rangle + \frac{1}{2} \sum_{tu} \langle rs||tu \rangle t_{ab}^{tu} + \frac{1}{2} \sum_{cd} \langle ab||cd \rangle t_{bc}^{rs} \\ & - \sum_{ct} (\langle rc||tb \rangle t_{ac}^{rt} - \langle sc||ta \rangle t_{bc}^{rt} - \langle rc||tb \rangle t_{ac}^{st} + \langle rc||ta \rangle t_{bc}^{st}) \\ & + \sum_{cdtu} \langle cd||tu \rangle \left[\frac{1}{4} t_{ab}^{tu} t_{cd}^{rs} - \frac{1}{2} (t_{ab}^{rt} t_{cd}^{su} + t_{ab}^{su} t_{cd}^{rt}) \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} (t_{ac}^{rs} t_{bd}^{tu} + t_{ac}^{tu} t_{bd}^{rs}) + (t_{ac}^{rt} t_{bd}^{su} + t_{ac}^{su} t_{bd}^{rt}) \right] \end{aligned} \quad (2.7.13)$$

em que ϵ_i é a energia do orbital indicado em subscrito. Este sistema de equações algébricas para as amplitudes, característico dos métodos CC, deve ser resolvido. Isto é feito iterativamente, constituindo a maior dificuldade deste tipo de método.

Outras aproximações são obtidas truncando o operador $\hat{T}$ de forma diferente, como a aproximação *coupled-cluster* com operadores de substituição simples e dupla (*Coupled-cluster Singles and Doubles* – CCSD), definido por:

$$\hat{T}_{\text{CCSD}} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad (2.7.14)$$

e a aproximação *coupled-cluster* com operadores de substituição simples, dupla e tripla

(*Coupled-cluster Singles, Doubles and Triples* – CCSDT)

$$\hat{T}_{\text{CCSDT}} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \quad (2.7.15)$$

Esta é uma boa aproximação da função de onda exata, porém devido ao alto custo computacional da inclusão do operador $\hat{T}_3$, normalmente, as excitações triplas são consideradas de maneira aproximada. A mais comum destas aproximações é o esquema CCSD com estimativa perturbativa de triplas conectadas (*Coupled-cluster Singles and Doubles with Perturbative Estimate for Connected Triples* – CCSD(T)) cuja precisão intrínseca (desvio no limite CBS) se aproxima da precisão química, sem grande aumento no custo computacional em relação ao CCSD. Isto faz com que o método CCSD(T) seja amplamente usado, sendo capaz de gerar resultados acurados para sistemas contendo até 10 átomos, e também servindo como ponto de partida para inclusão de efeitos mais sutis (excitações de ordem maior, correlação caroço-valência, efeitos relativísticos, entre outros).

2.8 Efeitos Relativísticos

A descrição completa de átomos e moléculas não pode ser feita somente pela equação de Schrödinger. Esta pode ser considerada como um limite não relativístico das equações que conciliam a mecânica quântica com a teoria da relatividade especial. Os principais efeitos de origem relativística, para sistemas químicos, são a interação entre os momentos angulares orbital e intrínseco, o spin do elétron, e a relação massa-velocidade. Estes fenômenos são chamados de efeito spin-órbita e efeitos relativísticos escalares, respectivamente. De forma geral, são considerados como correções ao tratamento de estrutura eletrônica usual, não relativístico, e serão brevemente discutidos a seguir, tendo como base textos específicos sobre este assunto [93, 94].

O ponto de partida do estudo de efeitos relativísticos em Química é a equação de Dirac:

$$\left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\phi + c\boldsymbol{\alpha} \cdot \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) + \beta m_0 c^2 \right] \Psi = 0 \quad (2.8.1)$$

em que m_0 é a massa de repouso, ϕ e $\mathbf{A}$ são, respectivamente, o potencial escalar e o potencial vetor, relacionados aos campos eletromagnéticos, e as matrizes 4×4 $\boldsymbol{\alpha}$ e β são

dadas por:

$$\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z), \alpha_t \equiv \begin{pmatrix} 0_2 & \sigma_t \\ \sigma_t & 0_2 \end{pmatrix}, t = (x, y, z), \beta \equiv \begin{pmatrix} I_2 & 0_2 \\ 0_2 & -I_2 \end{pmatrix} \quad (2.8.2)$$

em que 0_2 é uma matriz nula de segunda ordem, I_2 é a matriz identidade de segunda ordem, σ_t são as matrizes de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.8.3)$$

e Ψ é a função de onda, que possui quatro componentes, chamada de spinor.

Esta equação pode ser estendida para átomos multieletrônicos e moléculas, mas tem pouca utilidade prática devido à sua forma complicada. Uma alternativa à solução da equação de Dirac é obter aproximações relativísticas de dois componentes, que não tratem explicitamente soluções com autovalores negativos, associados às antipartículas. As formas mais usuais de aplicar estas aproximações são os hamiltonianos de Breit-Pauli e Douglas-Kroll-Hess (DKH) ou potenciais de caroço efetivo (*Effective Core Potential* – ECP).

O hamiltoniano Breit-Pauli para um elétron, submetido à atração coulombiana por um núcleo de carga Z é:

$$\hat{H}_{\text{BP}} = \hat{H}_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8c^2} + \frac{Z\delta(r)}{8c^2} + \frac{Z\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}}{2c^2 r^3} \quad (2.8.4)$$

em que $\hat{H}_0$ é o hamiltoniano não relativístico, o segundo termo do lado direito da equação é a correção massa-velocidade, o terceiro termo é o operador de Darwin e o último é o operador spin-órbita. A extensão destes operadores para sistemas multieletrônicos aumenta o número de termos, mas desconsiderá-los aqui não prejudica a discussão. Este hamiltoniano, nesta forma, não é adequado para cálculos variacionais e, normalmente, utiliza-se os operadores de Breit-Pauli de um e dois elétrons para considerar o efeito spin-órbita de maneira perturbativa.

Para considerar os outros efeitos, pode-se usar a aproximação Douglas-Kroll-Hess ou um ECP. O hamiltoniano DKH resulta da aplicação de uma série de transformações unitárias no hamiltoniano de Dirac que desacoplam as componentes da equação. Já o método

de ECP substitui os elétrons do caroço por um potencial efetivo, obtido a partir de cálculos de alto nível que consideram efeitos relativísticos. Desta forma, somente os elétrons da valência, e talvez de um caroço externo, precisam ser considerados explicitamente.

2.9 Ajuste de Funções de Energia Potencial

Define-se como superfície de energia potencial (SEP), dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, a hipersuperfície determinada pela energia potencial total (eletrônica + repulsão nuclear) de uma coleção de átomos em todos os arranjos espaciais possíveis. No caso mais simples, para uma molécula diatômica, a SEP se reduz a uma curva, função de uma única variável, a distância internuclear. Para três ou mais átomos a SEP é função de $3N - 6$ coordenadas internas, sendo N o número de átomos.

O estudo destas superfícies é de grande interesse para a Química, uma vez que a partir dela podem ser obtidas várias propriedades, como níveis vibracionais e rotacionais associados, além de todas as estruturas químicas possíveis e os caminhos de reação que as conectam. Estas funções podem ser obtidas de diversas maneiras e restringiremos a discussão a como determiná-las a partir de cálculos *ab initio*, deixando de lado os procedimentos que obtêm uma aproximação do potencial pela análise de experimentos que envolvam processos dinâmicos: espectroscopia, espalhamento de feixes moleculares ou cinética de reações.

A obtenção das SEPs, usualmente, envolve duas etapas: o cálculo de vários pontos e o ajuste ou interpolação por uma função analítica. Segundo Tishchenko e Truhlar [95], estes procedimentos requerem experiência, engenhosidade e tempo de envolvimento humano, *i.e.*, não é um procedimento automático. Para calcular os pontos necessários, deve-se escolher um método de estrutura eletrônica que seja capaz de descrever as características do sistema de forma apropriada. De maneira geral, os melhores métodos, entre os amplamente disponíveis, são os multireferenciais que incluem correlação dinâmica, em especial o MRCISD+Q. Caso a correlação estática não seja um problema, energias relativas bastante precisas podem ser obtidas com o método CCSD(T), tanto para mínimos quanto para estados de transição [96–98]. Porém, a utilização deste método pode restringir a validade da SEP à região próxima aos pontos estacionários. O alto custo computacional dos métodos empregados, combinado com o fato de que o número de pontos necessários é tipicamente da ordem de 10^{3N-6} para um sistema de N átomos, faz com que o uso de SEPs globais analíticas fique restrito a sistemas pequenos, de três ou quatro átomos ou

cortes (com dimensionalidade reduzida) da SEP de moléculas maiores.

Em seguida aos cálculos de estrutura eletrônica, antes de realizar o ajuste propriamente dito, é necessário escolher a forma funcional a ser utilizada. Alguns critérios foram estabelecidos como guias para esta escolha [99, 100]. A função para a SEP deve: caracterizar acuradamente as assíntotas de reagentes e produtos (ou de forma mais geral, qualquer fragmento do sistema); ter as propriedades de simetria corretas; representar o potencial verdadeiro de maneira acurada nas regiões de interação para as quais há dados experimentais ou teóricos (não empíricos) disponíveis; ser fisicamente razoável em partes da região de interação para as quais não há dados teóricos ou experimentais disponíveis; conectar suavemente as regiões assintóticas e de interação de maneira fisicamente razoável; a forma algébrica da função de interpolação e suas derivadas deve ser tão simples quanto possível, desde de que permita um bom ajuste; devem requerer uma quantidade de pontos tão pequena quanto o possível para um bom ajuste; e devem ter o mínimo de ajustes *ad hoc*.

Uma forma bastante comum e geral para representar SEPs é a chamada expansão de muitos corpos [101–103]:

$$V_{ABC\dots} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{ABC}) + \dots V_{ABC\dots}^{(N)}(R_{ABC\dots}) \quad (2.9.1)$$

em que $\sum V_A^{(1)}$ é a soma das energias dos átomos no estado fundamental, $V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$ é um potencial de dois corpos, neste caso A e B , a uma distância R_{AB} , e tende assintoticamente a zero no limite $R_{AB} \rightarrow \infty$. Desta forma, o termo $\sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$ se refere à soma de todas as interações entre os átomos, dois a dois. $V_{ABC}^{(3)}(R_{ABC})$ é uma energia de três corpos que depende das coordenadas internas do arranjo dos átomos A , B e C , genericamente chamadas de R_{ABC} , de modo que $V_{ABC}^{(3)}(R_{ABC})$ tende a zero se qualquer um dos três átomos for distanciado em direção ao infinito. Portanto, o terceiro termo considera todas as interações entre os átomos, três a três. A expansão segue com cada termo considerando as interações entre um número maior de átomos até o último termo. Este se refere à interação dos N corpos constituintes do sistema e, de maneira similar aos potenciais de ordem inferior, tende a zero se qualquer um dos átomos é removido. Assim como o potencial completo, este termo depende das $3N - 6$ coordenadas internas, genericamente identificadas como $R_{ABC\dots}$. Nesta forma, a expansão de muitos corpos não implica em nenhuma simplificação do problema, a não ser que a série convirja rapidamente e termos

de ordem superior possam ser desconsiderados, ou existam formas funcionais simples para cada um deles.

Deve-se, então, antes de escolher formas específicas para os termos do lado direito da equação 2.9.1, obter os valores correspondentes a cada um deles. De maneira geral, cada potencial é obtido pela diferença da energia de interação total e os termos de ordem inferior. Os termos de dois corpos correspondem à diferença dos potenciais diatômicos e a energia dos átomos:

$$V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) = V_{AB}(R_{AB}) - V_A^{(1)} - V_B^{(1)} \quad (2.9.2)$$

garantindo que $\lim_{R_{AB} \rightarrow \infty} V_{AB}^{(2)} = 0$. E, analogamente, para o potencial de três corpos:

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = V_{ABC}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) - \sum V_A^{(1)} - \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) \quad (2.9.3)$$

Este princípio de que o potencial é construído por meio da energia de interação de seus constituintes faz com que seja evidente que a expansão de muitos corpos é capaz de descrever apropriadamente os limites de dissociação do sistema de interesse e, além disso, estes potenciais podem ser usados na descrição de outros sistemas maiores que contenham os mesmos átomos.

Há diversas funções propostas para ajustar curvas de energia potencial, entre elas, o conhecido potencial de Morse:

$$V(r) = D_e \{ e^{-2\beta(r-r_e)} - 2e^{-\beta(r-r_e)} \} \quad (2.9.4)$$

que é determinado pela distância internuclear de equilíbrio, r_e , pela energia de dissociação, D_e , e pelo parâmetro β , relacionado à constante de força da ligação. Outra função bastante difundida é o potencial de Lennard-Jones ($2n, n$):

$$V(r) = D_e [1 - (r_e/r)^n]^2 \quad (2.9.5)$$

Esta função possui como grande atrativo o fato de que a escolha do parâmetro n determina a forma da função a longa distância, permitindo que este concorde com o comportamento fisicamente esperado. Porém, nenhuma destas funções apresenta flexibilidade suficiente para representar um potencial diatômico geral de forma acurada em todo intervalo de

distâncias. A forma funcional para o potencial de dois corpos empregada neste trabalho foi proposta por Hajigeorgiou e Le Roy [104], sendo chamada de “*switched-MLJ*” (Lennard-Jones Modificado):

$$V(r) = D_e \left[1 - \left(\frac{r_e}{r} \right)^n e^{-\beta_{\text{MLJ}}^s(z)z} \right]^2 \quad (2.9.6)$$

em que $z = (r - r_e)/(r + r_e)$. No limite $r \rightarrow \infty$ este potencial tem a seguinte forma:

$$V(r) = D_e - 2D_e e^{-\beta_\infty} \left(\frac{r_e}{r} \right)^n = D_e - \frac{C_n}{r^n} \quad (2.9.7)$$

em que $\beta_\infty \equiv \lim_{r \rightarrow \infty} \beta_{\text{MLJ}}^s(z)$, e

$$C_n = 2D_e(r_e)^n e^{-\beta_\infty} \quad \text{ou} \quad \beta_\infty = \ln \left[2D_e \frac{r_e^n}{C_n} \right] \quad (2.9.8)$$

Desta forma, o comportamento de longo alcance da função é determinado pelo parâmetro n e pelos valores de C_n ou β_∞ , que podem ser determinados a partir de dados experimentais ou diretamente do ajuste aos cálculos teóricos. Para garantir a flexibilidade necessária para descrição geral dos potenciais e também o comportamento no limite assintótico, a função $\beta_{\text{MLJ}}^s(z)$ é dada por:

$$\beta_{\text{MLJ}}^s(z) = f_s(r) \left[\sum_{m=0}^M \beta_m z^m - \beta_\infty \right] + \beta_\infty \quad (2.9.9)$$

em que $f_s(r)$ é uma função que permite uma transição suave entre a representação polinomial a curtas distâncias e o valor assintótico β_∞ , sendo dada por:

$$f_s(r) = \frac{1}{e^{\alpha_s(r-r_s)} + 1} \quad (2.9.10)$$

em que α_s é um parâmetro que determina a força desta função de transição e r_s é a distância que define a posição desta transição. Estes dois parâmetros não precisam ser otimizados, pois eles têm a função de evitar que o potencial exiba um comportamento inaceitável na região em que não há dados disponíveis, sendo portanto questionável sua determinação a partir destes. Tipicamente, o valor de r_s deve ser um pouco maior que a maior distância calculada para a curva de energia potencial e o valor de α_s deve ficar em torno de $4/(r_s - r_e)$ para que a parte polinomial de $\beta_{\text{MLJ}}^s(z)$ domine (por cerca de 98%) o comportamento do potencial na região de equilíbrio.

A utilização deste potencial para representar um conjunto de pontos *ab initio* requer o ajuste de $(M + 1)$ coeficientes do polinômio β_{MLJ}^s . Este procedimento foi realizado pelo algoritmo Simplex [105], implementado no programa Octave [106], que minimizou o desvio quadrático médio entre o ajuste e os pontos *ab initio*. A função “*switched-MLJ*” foi escolhida por ter obtido bons resultados para os sistemas HOCl [107], HOBr [108], além de ter se mostrado superior (obtendo menores desvios quadráticos médios) a outros tipos de funções em testes realizados para os potenciais de dois corpos calculados neste trabalho.

A representação do potencial de três corpos foi feita pelo método do espaço de Hilbert de reprodução (*Reproducing Kernel Hilbert Space* – RKHS) [109–112] que é um esquema de interpolação multidimensional em que são incluídos alguns vínculos específicos que geram funções suaves e com comportamento assintótico definido. Formalmente, um espaço de Hilbert de reprodução $\mathcal{H}(\mathcal{D})$ é um espaço de Hilbert de funções contínuas reais $\{f(\mathbf{x})\}$ em um domínio multidimensional $\mathcal{D}$. Este espaço é dotado de algumas propriedades que permitem sua fácil utilização para representar funções a partir de um conjunto de pontos. Uma destas, a propriedade de reprodução, é a existência de uma função núcleo (*kernel*) $Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, o núcleo de reprodução (*reproducing kernel*), que satisfaz:

$$f(\mathbf{x}) = \langle f(\mathbf{x}'), Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \rangle' \quad (2.9.11)$$

e

$$Q(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \langle Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}'), Q(\mathbf{y}, \mathbf{x}') \rangle' \quad (2.9.12)$$

em que o símbolo linha (') indica que o produto interno $\langle, \rangle'$ é realizado sobre a variável $\mathbf{x}'$. Além disso, o espaço $\mathcal{H}(\mathcal{D})$ possui um e somente um núcleo de reprodução $Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ que é simétrico:

$$Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = Q(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \quad (2.9.13)$$

e positivo definido

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j Q(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \geq 0 \quad (2.9.14)$$

para qualquer conjunto de número reais $\{c_i\}$ e para qualquer conjunto contável de pontos $\{\mathbf{x}_i\}$ com $i = 1, \dots, n$.

Para a aplicação do método RKHS na construção de SEPs, a variável $\mathbf{x}$ é identifi-

cada com uma configuração molecular $\mathbf{R}$, que é um conjunto de F coordenadas internas independentes ($F = 3N - 6$), sendo N o número de átomos, ou seja

$$\mathbf{x} \equiv \mathbf{R} = \{r_i | i = 1, 2, \dots, F\} \quad (2.9.15)$$

De forma geral, o espaço F -dimensional $\mathcal{H}$ pode ser escrito como um produto direto

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \dots \otimes \mathcal{H}_F \quad (2.9.16)$$

de espaços unidimensionais $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \dots, \mathcal{H}_F$, cada um correspondendo a uma das F coordenadas internas independentes. Desta forma, o núcleo de reprodução F -dimensional $Q(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ pode ser construído pela seguinte relação:

$$Q(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \prod_{i=1}^F q_i(r_i, r'_i) \quad (2.9.17)$$

em que $q_i(r_i, r'_i)$ é o núcleo de reprodução associado com o espaço de Hilbert unidimensional $\mathcal{H}_i$, que possui a propriedade de reprodução

$$g(r_i) = \langle q_i(r_i, r'_i), g(r'_i) \rangle'_i \quad (2.9.18)$$

para cada função $g(r_i)$ que pertence a $\mathcal{H}_i$. O subscrito i em $\langle, \rangle'_i$ indica que o produto interno foi feito sobre a i -ésima coordenada interna. A partir das equações 2.9.11 e 2.9.17 podemos escrever um potencial $V(\mathbf{R})$ como:

$$V(\mathbf{R}) \equiv V(r_1, \dots, r_F) = \left\langle \prod_{i=1}^F q_i(r_i, r'_i), V(r'_1, \dots, r'_F) \right\rangle'_{1, \dots, F} \quad (2.9.19)$$

em que os subscritos $1, \dots, F$ em $\langle, \rangle'_{1, \dots, F}$ indicam que o produto interno é realizado sobre as coordenadas internas r_i , em sequência.

Dado um conjunto de pontos *ab initio*, indicado por

$$\mathcal{V}(\mathbf{R}_\kappa) \quad , \kappa = 1, 2, \dots, M \quad (2.9.20)$$

em que o conjunto $\{\mathbf{R}_\kappa\}$ representa as M diferentes configurações nucleares para as quais o valor do potencial está disponível, podemos usar a propriedade de reprodução (eq.

2.9.11) para formular a descrição deste conjunto discreto de dados como um problema linear inverso:

$$\mathcal{V}(\mathbf{R}_\kappa) = \langle Q(\mathbf{R}_\kappa, \mathbf{R}'), V(\mathbf{R}') \rangle' \quad , \kappa = 1, 2, \dots, M \quad (2.9.21)$$

em que o objetivo é inverter esta relação e obter $V(\mathbf{R})$. Para tal é necessário construir os núcleos de reprodução unidimensionais. Conforme dito anteriormente, estes correspondem a cada grau de liberdade interno do sistema de interesse. No caso de uma molécula triatômica, são necessários dois tipos de núcleos: o de distância e o de ângulo. O núcleo unidimensional para a distância é construído considerando uma função de uma variável r , definida no intervalo $[0, \infty)$. A função $g(r)$ deve ser suave, de ordem $n \geq 2$, satisfazendo a seguinte propriedade assintótica:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{d^k g(r)}{dr^k} = 0 \quad , k = 0, 1, \dots, n-1 \quad (2.9.22)$$

pois uma SEP possui valores assintóticos constantes e derivadas nulas em $r \rightarrow \infty$. Definindo o produto interno entre duas funções $g_1(r)$ e $g_2(r)$ no intervalo $[0, \infty)$ como:

$$\langle g_1(r), g_2(r) \rangle = \int_0^\infty \left[\frac{r^n g_1^{(n)}(r)}{\Gamma(n+1)} \right] \left[\frac{r^n g_2^{(n)}(r)}{\Gamma(n+1)} \right] \frac{dr}{w(r)} \quad (2.9.23)$$

em que $g^{(n)}(r) \equiv d^n g(r)/dr^n$, $\Gamma(n+1)$ é a função Gama e $w(r)$ é um peso positivo que define o comportamento assintótico da função, o núcleo de reprodução pode ser obtido a partir da equação 2.9.18, que leva a:

$$g(r) = \int_0^\infty \left[\frac{r'^n q^{(0,n)}(r, r')}{\Gamma(n+1)} \right] \left[\frac{r'^n g^{(n)}(r')}{\Gamma(n+1)} \right] \frac{dr'}{w(r')} \quad (2.9.24)$$

em que

$$q^{(j,k)}(r, r') \equiv \frac{d^{j+k} q(r, r')}{dr^j dr'^k} \quad (2.9.25)$$

Por comparação com o resto exato da fórmula de Taylor

$$g(r) = n(-1)^n \int_0^\infty (x' - x)_+^{n-1} \left[\frac{f^n(x')}{\Gamma(n+1)} \right] dx' \quad (2.9.26)$$

da equação 2.9.24, em conjunto com a condição dada pela equação 2.9.22, obtemos uma

expressão para o núcleo:

$$q(r, r') = n^2 \int_0^\infty (r'' - r)_+^{n+1} (r'' - r')_+^{n+1} r''^{-2n} w(r'') dr'' \quad (2.9.27)$$

em que

$$(r' - r)_+^k = \begin{cases} (r' - r)^k, & \text{se } r' \geq r; \\ 0, & \text{se } r' < r. \end{cases} \quad (2.9.28)$$

Para o caso em que $w(x) = x^{-m}$, $m \geq 0$, o núcleo de reprodução assume a forma fechada

$$q_1^{n,m}(r, r') = n^2 r_{>}^{-(m+1)} B(m+1, n) {}_2F_1 \left(-n+1, m+1; n+m+1; \frac{r_{<}}{r_{>}} \right) \quad (2.9.29)$$

em que $r_{>}$ e $r_{<}$ são, respectivamente, $\max(r, r')$ e $\min(r, r')$, $B(a, b)$ é a função beta, ${}_2F_1(a, b; c; z)$ é a função hipergeométrica de Gauss. Os índices n e m em $q_1^{n,m}(r, r')$ definem, respectivamente, a ordem de suavidade de $g(r)$ e a potência do peso $w(r)$, que define, a menos de uma constante, o comportamento assintótico da função, pois:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) \sim (-1)^n \frac{\Gamma(m)}{\Gamma(n+m)} r^{-m}; \quad m \geq 1 \quad (2.9.30)$$

O procedimento para a construção do núcleo unidimensional do tipo de ângulo é similar ao mostrado para o núcleo de distância, mas, logicamente, a função de interpolação está definida em outro intervalo, $[0, 1]$, e satisfaz as condições de contorno apropriadas. A forma fechada do núcleo de reprodução de ângulo é dada por:

$$q_2^n(r, r') = \sum_{i=0}^{n-1} r_{>}^i r_{<}^i + n r_{<}^n r_{>}^{n-1} {}_2F_1 \left(1, -n+1; n+1; \frac{r_{<}}{r_{>}} \right) \quad (2.9.31)$$

Definidos os núcleos unidimensionais e, conseqüentemente, o F -dimensional (eq. 2.9.17), que determinam, por construção, a suavidade e o comportamento assintótico da função de interpolação, podemos obter esta pela seguinte expressão:

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{\kappa=1}^M \alpha_{\kappa} Q(\mathbf{R}_{\kappa}, \mathbf{R}) \quad (2.9.32)$$

em que os coeficientes α_κ satisfazem a relação

$$\sum_{\lambda=1}^M Q_{\kappa\lambda} \alpha_\lambda = \mathcal{V}(\mathbf{R}_\kappa), \quad \kappa = 1, 2, \dots, M \quad (2.9.33)$$

em que

$$Q_{\kappa\lambda} = Q(\mathbf{R}_\kappa, \mathbf{R}_\lambda) \quad (2.9.34)$$

Como esta matriz é simétrica (eq. 2.9.13) e positiva definida (eq. 2.9.14), e caso não existam problemas de dependência linear nas funções $Q(\mathbf{R}_\kappa, \mathbf{R})$, o sistema da equação 2.9.33 pode ser resolvido eficientemente pelo método de decomposição de Cholesky.

Ao final de todo este processo, a equação 2.9.1, com seus termos devidamente ajustados, fornece uma representação para o potencial do sistema de interesse, permitindo a obtenção da energia e suas derivadas em qualquer região do espaço de configurações, com precisão similar à dos pontos utilizados no ajuste, mas a um custo computacional insignificante, comparado ao dos cálculos *ab initio*. Mas antes de utilizar uma função ajustada para obter propriedades cinéticas e dinâmicas é necessário inspecionar vários cortes da SEP em busca de erros grosseiros, oscilações e outras características não-físicas que podem surgir no processo de ajuste.

2.10 Cinética e Dinâmica

A Cinética Química é o ramo da Química que estuda a velocidade dos processos químicos, ou seja, determina e interpreta as mudanças de propriedades e reações químicas ao longo do tempo. Em geral, os processos químicos ocorrem como uma série de etapas, as chamadas reações elementares, que envolvem um número pequeno de moléculas ou íons e compõem o mecanismo de reação, cuja elucidação e compreensão são também aspectos da Cinética Química. Enquanto esta se ocupa das reações químicas em escala macroscópica, a Dinâmica Química descreve as reações elementares em nível molecular, na escala de cada colisão reativa, através de experimentos e cálculos que objetivam entender as reações químicas no nível mais fundamental possível.

Nesta seção, abordaremos os aspectos essenciais dos tratamentos cinéticos empregados, sem nos preocuparmos com a distinção usualmente feita entre Cinética e Dinâmica. Focamo-nos no entendimento quantitativo de processos reativos elementares, o que envolve a obtenção de parâmetros de eficiência como constantes de velocidade (k) e seções

de choque (σ). Estas quantidades podem estar associadas aos estados internos das espécies envolvidas (níveis vibracionais e rotacionais de reagentes e produtos), de modo que se possa determinar os estados quânticos, mais especificamente, a distribuição de estados dos produtos a partir de reagentes preparados em estados definidos.

Em um estudo teórico, logicamente, o tratamento cinético depende da resolução do problema eletrônico, de acordo com a aproximação Born-Oppenheimer, conforme discutido nas seções anteriores. Existem várias aproximações que utilizam a informação do potencial efetivo para o movimento nuclear e nas subseções seguintes apresentaremos duas delas: a teoria do estado de transição e a abordagem do espalhamento quântico.

2.10.1 Teoria do Estado de Transição

O estudo da Cinética Química está intimamente ligado à teoria do estado de transição (*Transition State Theory* – TST). Esta relação se dá de tal modo que um dos conceitos centrais da TST, o estado de transição, está presente em uma das possíveis definições de reação elementar – aquela que ocorre por meio de um único estado de transição [113].

Em linhas gerais, a TST é uma teoria dinâmica estatística capaz de calcular constantes de velocidade de reações químicas. Estas constantes são identificadas com o fluxo unidirecional de trajetórias através de uma superfície que separa os reagentes dos produtos, e são obtidas pela redução deste problema a um cálculo de quase-equilíbrio. Desta maneira, pode-se estudar a cinética de reações eficientemente, pois a simulação de trajetórias requer uma amostragem muito grande e conhecimento da SEP em todo o espaço de configurações, enquanto informações muito mais limitadas da SEP são necessárias para cálculos de TST. Mas, a quantidade de informação requerida aumenta com o grau de sofisticação do método TST. Vale a pena mencionar que neste momento, quando nos referimos à TST, consideramos todas as variações desta teoria, sem fazer considerações específicas sobre a forma ou posição da superfície divisora. Estas distinções serão indicadas quando necessárias.

Desde a década de 1930, época em que a TST foi formulada por Eyring [114, 115], Evans e Polanyi [116, 117], até os dias de hoje, esta teoria tem sido amplamente utilizada para correlacionar, interpretar e calcular constantes de velocidade. Sendo que esta última utilização da TST tem se beneficiado de SEPs acuradas que, em conjunto com a inclusão de efeitos de tunelamento multidimensional às versões mais sofisticadas da TST, permitem a obtenção de constantes de velocidade quantitativamente. A apresentação da TST,

que segue, tem como referência textos específicos da área [5, 118–120]. Esta abordagem foi escolhida, em detrimento de outras mais simples, por permitir a fácil identificação de aspectos centrais da teoria. O ponto de partida é a descrição, através da mecânica clássica, do sistema reativo como um ponto no espaço de fase $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, num dado instante t . As coordenadas do sistema podem ser, convenientemente, escritas em coordenadas ponderadas por massa, dadas por:

$$q_j = \left(\frac{m_i}{\mu}\right)^{1/2} R_{i\gamma}; \quad p_j = \left(\frac{\mu}{m_i}\right)^{1/2} P_{i\gamma} \quad (2.10.1)$$

$$i = 1, \dots, N, \quad \gamma = x, y, z; \quad j = 1, \dots, 3N$$

em que $\{R_{i\gamma}\}$ são as coordenadas cartesianas, $\{P_{i\gamma}\}$ são os momentos conjugados, N é o número de átomos do sistema, m_i é a massa do i -ésimo átomo e μ é uma massa reduzida conveniente; duas escolhas comuns são $\mu = (m_A m_B)/(m_A + m_B)$, para uma reação bimolecular (m_A e m_B são as massas dos reagentes A e B), ou simplesmente $\mu = 1$ Da. A evolução do sistema é dada pelo Hamiltoniano

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad (2.10.2)$$

em que o primeiro termo do lado direito da equação é a energia cinética e o segundo é a energia potencial, para o qual se assume que a aproximação de Born-Oppenheimer é válida, ou seja, a reação é eletronicamente adiabática. A distribuição do *ensemble* no espaço de fase é dada pela função $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t)$, ou seja, esta determina a probabilidade $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) d^{6N} \tau$ para encontrar o sistema no elemento infinitesimal $d^{6N} \tau = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i$ ao redor do ponto $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, no instante t . A densidade ρ satisfaz a equação da continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (2.10.3)$$

em que $\mathbf{v}$ é a velocidade generalizada de um ponto no espaço de fase

$$\mathbf{v} = (\dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3N}, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}) \quad (2.10.4)$$

e ∇ é o operador gradiente generalizado

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_{3N}}, \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right) \quad (2.10.5)$$

A integração da equação 2.10.3 sobre um volume Ω , que contém a região do espaço de fase correspondente aos reagentes, leva a

$$\begin{aligned} -\frac{dN^R}{dt} &= \int_{\Omega} d^{6N} \tau \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \\ &= \int_S \rho(\mathbf{v} \cdot d\mathbf{s}) = \int_S ds \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) \end{aligned} \quad (2.10.6)$$

O lado esquerdo desta expressão corresponde à variação do número de moléculas de reagente (N^R) e o lado direito é transformado numa integral de superfície, usando o teorema de Gauss. Seu valor é interpretado como o fluxo de partículas através da superfície S , que limita o volume Ω . O vetor unitário $\mathbf{n}$ é perpendicular ao elemento diferencial de área ds , e sua direção aponta para fora do volume Ω . A escolha da superfície S , em termos de sua forma e posição, bem como a identificação desta com o estado de transição, são características fundamentais da TST. Para calcular a integral na equação 2.10.6, convém rodar o sistema de coordenadas para que uma delas, z , seja ortogonal à superfície S . Deste modo, um sistema com momento positivo associado a esta coordenada, ou seja, que se move na mesma direção e sentido do vetor $\mathbf{n}$, sai da região Ω seguindo para a região correspondente aos produtos

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = \frac{dz}{dt} = \frac{p_z}{\mu} > 0 \quad (2.10.7)$$

em que p_z é o momento conjugado à coordenada z . As demais $3N - 1$ coordenadas serão indicadas como $\mathbf{u} = (u_1, u_2, \dots, u_{3N-1})$ e os momentos conjugados a estas coordenadas serão chamados como $\mathbf{p}_{\mathbf{u}} = (p_{u_1}, p_{u_2}, \dots, p_{u_{3N-1}})$. O fluxo, neste sentido específico, é dado por

$$F = \int_{z=z_*} d^{6N-2} \tau \int_0^\infty dp_z \rho \frac{p_z}{\mu} \quad (2.10.8)$$

em que z_* é o valor de z na superfície divisora. Logicamente, esta expressão é uma aproximação do fluxo reativo, pois algumas das trajetórias que cruzam a superfície divisora podem ser não-reativas ou podem cruzar a superfície múltiplas vezes, mas mesmo assim contribuem, cada vez que cruzam a superfície divisora no sentido dos produtos, para o fluxo. Para excluir todas estas trajetórias que se originam nos reagentes e levam aos

produtos, seria necessário obter a trajetória completa e se certificar de que ela é reativa. Um procedimento deste tipo seria muito mais difícil e computacionalmente caro de ser realizado. A utilização da equação 2.10.8 para calcular o fluxo é a hipótese fundamental da TST, ou hipótese do não-recruzamento, pois ela só será exata se todas as trajetórias que cruzam a superfície divisora, ou seja, passam pelo estado de transição, o fizerem uma única vez. Portanto, é evidente que o fluxo reacional obtido pela TST é um limite superior para o fluxo clássico verdadeiro.

Se os reagentes estão em equilíbrio térmico, à temperatura T , a densidade de estados é dada pela distribuição de Boltzmann

$$\rho = \rho_0 e^{-H/k_B T} \quad (2.10.9)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann. A substituição desta densidade na equação 2.10.8 leva à seguinte expressão para o fluxo

$$\begin{aligned} F^{\text{GT}}(T, z_*) &= \rho_0 \int d^{6N-2} \tau \exp \left[-\frac{H^{\text{GT}}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_\mathbf{u}; z = z_*)}{k_B T} \right] \int_0^\infty dp_z \frac{p_z}{\mu} e^{\frac{-p_z^2}{2\mu k_B T}} \\ &= \rho_0 k_B T \int d^{6N-2} \tau \exp \left[-\frac{H^{\text{GT}}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_\mathbf{u}; z = z_*)}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (2.10.10)$$

em que H^{GT} é o hamiltoniano do estado de transição generalizado (*Generalized Transition-state* – GT), definido no valor z_* da coordenada z . Deve-se notar que a integral é realizada sobre o volume da superfície divisora, em $6N - 2$ dimensões, estando excluídos o momento p_z e a coordenada z .

Para uma reação bimolecular, a relação entre o fluxo e a constante de velocidade é dada por

$$k_C^{\text{GT}}(T, z_*) = \frac{F_C^{\text{GT}}(T, z_*)}{V[A][B]} \quad (2.10.11)$$

em que V é o volume, $[A]$ e $[B]$ são as concentrações dos reagentes e o subscrito C indica que o resultado é completamente clássico.

A utilização da equação 2.10.11 requer uma boa escolha para a superfície divisora. Esta é, em geral, definida a partir do caminho de energia mínima (*Minimum Energy Path* – MEP) da reação, que é o caminho de descida mais íngreme (*path of steepest descent*) começando no ponto de sela primário entre reagentes e produtos. Mais formalmente, o

MEP é definido por

$$\mathbf{q}'(s) \equiv \frac{d}{ds} \mathbf{q}^{\text{MEP}}(s) = - \frac{\nabla V(\mathbf{q})}{|\nabla V(\mathbf{q})|} \bigg|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}^{\text{MEP}}(s)} \quad (2.10.12)$$

em que $\mathbf{q}^{\text{MEP}}(s)$ são as coordenadas do sistema na posição s do caminho de reação e $\mathbf{q}'(s)$ é um vetor tangente ao MEP no ponto s , sendo igual ao gradiente normalizado do potencial naquele ponto. O MEP é obtido pela integração da equação 2.10.12, a partir do ponto de sela, para o qual se convencionou $s = 0$, para a região dos produtos ($s > 0$) e dos reagentes ($s < 0$). O primeiro passo de integração é feito na direção do modo normal que apresenta uma frequência harmônica imaginária, uma vez que o gradiente é zero em qualquer ponto estacionário. A partir desta definição, podemos identificar a coordenada z com o vetor $\mathbf{q}'(s)$, fazendo com que a superfície divisora seja ortogonal ao MEP e sua posição seja definida pelo valor de s .

Utilizando relações padrão da mecânica estatística clássica e as considerações acima, podemos reescrever a equação 2.10.11 como

$$k_C^{\text{GT}}(T, s) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_C^{\text{GT}}(T, s)}{Q_{\text{rel}}(T) Q_C^{\text{A}}(T) Q_C^{\text{B}}(T)} \exp \left[\frac{-V_{\text{MEP}}(s)}{k_B T} \right] \quad (2.10.13)$$

em que $Q_C^{\text{GT}}(T, s)$ é a função de partição clássica do estado de transição generalizado, definido por s ; $Q_{\text{rel}}(T)$, $Q_C^{\text{A}}(T)$ e $Q_C^{\text{B}}(T)$ são as funções de partição clássicas para, respectivamente, o movimento relativo dos reagentes, os graus de liberdade internos do reagente A e para os graus de liberdade internos do reagente B e $V_{\text{MEP}}(s)$ é o potencial do MEP no ponto s . Voltamos a enfatizar que o tratamento mostrado até aqui é clássico, a inclusão de efeitos quânticos na TST é feita de maneira *ad hoc*, através da substituição das funções de partição clássicas por aproximações das correspondentes quânticas e pelo uso de um coeficiente multiplicativo que leva em conta o tunelamento e a reflexão não clássica. Deixando este fator multiplicativo de lado, por enquanto, podemos reescrever a constante de velocidade, à temperatura T e para o estado de transição generalizado s , como:

$$k_C^{\text{GT}}(T, s) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_C^{\text{GT}}(T, s)}{Q_{\text{rel}}(T) Q_C^{\text{A}}(T) Q_C^{\text{B}}(T)} \exp \left[\frac{-V_{\text{MEP}}(s)}{k_B T} \right] \quad (2.10.14)$$

Nesta equação, $Q_C^{\text{GT}}(T, s)$ é a função de partição do estado de transição generalizado,

dada por

$$Q^{\text{GT}}(T, s) = Q_{\text{el}}^{\text{GT}}(T, s) Q_{\text{vib}}^{\text{GT}}(T, s) Q_{\text{rot}}^{\text{GT}}(T, s) \quad (2.10.15)$$

em que $Q_{\text{el}}^{\text{GT}}(T, s)$ é a função de partição eletrônica do estado de transição generalizado, normalmente aproximada pelo valor da degenerescência do estado eletrônico; $Q_{\text{vib}}^{\text{GT}}(T, s)$ é a função de partição vibracional, que dentro da aproximação harmônica é dada por

$$Q_{\text{vib}}^{\text{GT}}(T, s) = \prod_{m=1}^{3N-7} \frac{\exp[-\hbar\omega_m(s)/2k_{\text{B}}T]}{1 - \exp[-\hbar\omega_m(s)/k_{\text{B}}T]} \quad (2.10.16)$$

em que $\omega_m(s)$ é a frequência vibracional harmônica do m -ésimo modo vibracional, cujo valor depende da posição na coordenada de reação, s . Para calcular a função de partição rotacional, uma vez que a separação entre os níveis rotacionais geralmente é pequena, é possível utilizar a expressão clássica

$$Q_{\text{rot}}^{\text{GT}}(T, s) = \frac{2I(s)k_{\text{B}}T}{\hbar^2\sigma_{\text{rot}}} \quad (2.10.17)$$

para um estado de transição generalizado linear, em que $I(s)$ é o momento de inércia e σ_{rot} é o número de simetria rotacional. Para um estado de transição não-linear, a função de partição é dada por:

$$Q_{\text{rot}}^{\text{GT}}(T, s) = \left(\frac{2k_{\text{B}}T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{\pi^{1/2}[I_{\text{A}}(s)I_{\text{B}}(s)I_{\text{C}}(s)]^{1/2}}{\sigma_{\text{rot}}} \quad (2.10.18)$$

Para os reagentes A e B, são utilizadas expressões semelhantes às anteriores, em que são utilizados os momentos de inércia de equilíbrio e as frequências harmônicas de equilíbrio, além de se considerar os graus de liberdades apropriados, em cada caso. Por último, $Q_{\text{rel}}(T)$ é a função de partição para o movimento relativo dos reagentes, dada por

$$Q_{\text{rel}}(T) = \left(\frac{2\pi\mu_{\text{A-B}}k_{\text{B}}T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.10.19)$$

em que $\mu_{\text{A-B}} = (m_{\text{A}}m_{\text{B}})/(m_{\text{A}} + m_{\text{B}})$.

A partir das definições acima, a utilização da equação 2.10.14 requer a definição da posição do estado de transição. A escolha mais comum emprega a superfície divisora em $s = 0$, que corresponde à posição do ponto de sela primário, sendo chamada de teoria do

estado de transição convencional.

$$k^{\text{TST}}(T) = k^{\text{GT}}(T, s = 0) \quad (2.10.20)$$

Outra possibilidade é escolher a posição do estado de transição generalizado, para cada temperatura, através da minimização da constante de velocidade e, conseqüentemente, do fluxo unidirecional na superfície divisora. Este procedimento leva à teoria do estado de transição variacional canônica (*Canonical Variarional Transition State Theory*), ou simplesmente teoria variacional canônica (*Canonical Variational Theory* – CVT)

$$k^{\text{CVT}}(T) = k^{\text{GT}}(T, s_*^{\text{CVT}}(T)) = \min_s k^{\text{GT}}(T, s) \quad (2.10.21)$$

A equação 2.10.14 pode ser reescrita, equivalentemente, em uma forma quase-termodinâmica

$$k^{\text{GT}}(T, s) = \frac{k_{\text{B}}T}{hc^\ominus} \exp \left[-\frac{\Delta^{\text{GT}}G^\ominus(T, s)}{RT} \right] \quad (2.10.22)$$

em que $c^\ominus$ é a concentração correspondente ao estado padrão e $\Delta^{\text{GT}}G^\ominus(T, s)$ é a energia livre de Gibbs padrão para o estado de transição generalizado. O prefixo “quase” é necessário, uma vez que o estado de transição não corresponde verdadeiramente a uma espécie termodinâmica por possuir um grau de liberdade a menos. Portanto, a minimização da constante de velocidade da CVT, em relação à posição do estado de transição

$$\left. \frac{\partial}{\partial s} [k^{\text{GT}}(T, s)] \right|_{s=s_*^{\text{CVT}}} = 0 \quad (2.10.23)$$

implica na maximização da energia livre de ativação

$$\left. \frac{\partial}{\partial s} [\Delta^{\text{GT}}G^\ominus(T, s)] \right|_{s=s_*^{\text{CVT}}} = 0 \quad (2.10.24)$$

Isto nos permite interpretar a localização do estado de transição na CVT como um compromisso de um fator entrópico, associado às funções de partição, e um fator energético, associado à exponencial na equação 2.10.14. Este fator entrópico é ignorado na TST convencional, que utiliza a posição do ponto de sela (ponto de maior energia no MEP) como estado de transição.

A utilização da CVT representa uma melhoria em relação à TST convencional, pois

a minimização da constante de velocidade aproxima esta do valor da constante clássica exata, para a qual não há o problema dos recruzamentos. Uma maneira de melhorar ainda mais o valor da constante de velocidade é considerar um *ensemble* microcanônico, caracterizado pela energia total, enquanto o *ensemble* canônico é caracterizado pela temperatura. A constante de velocidade da teoria do estado de transição variacional microcanônica (*Microcanonical Variational Transition State Theory*), ou simplesmente teoria variacional microcanônica (*Microcanonical Variational Theory* – μ VT), é dada por

$$k^{\mu\text{VT}}(T) = \frac{k_B T Q_{\text{el}}^{\ddagger}(T)}{h Q_{\text{rel}}(T) Q^{\text{A}}(T) Q^{\text{B}}(T)} \int_0^{\infty} N_{\text{vr}}^{\mu\text{VT}}(E) e^{-E/k_B T} dE \quad (2.10.25)$$

em que $Q_{\text{el}}^{\ddagger}(T)$ é a função de partição eletrônica do estado de transição, e

$$N_{\text{vr}}^{\mu\text{VT}}(E) = N_{\text{vr}}^{\text{GT}}(E, s_*^{\mu\text{VT}}) = \min_s N_{\text{vr}}^{\text{GT}}(E, s) \quad (2.10.26)$$

em que $N_{\text{vr}}^{\text{GT}}(E, s)$ é a soma de estados vibracionais e rotacionais com energia abaixo de E , ou simplesmente o número de estados com energia abaixo deste valor, para o estado de transição generalizado s . Este tratamento é, portanto, mais completo porque a utilização do *ensemble* microcanônico leva em conta a conservação da energia na escolha do estado de transição. O número de estados para o estado de transição generalizado é dado por:

$$N_{\text{vr}}^{\text{GT}}(E, s) = \sum_{\mathbf{n}} \Theta[E - V_{\text{MEP}}(s) - E_{\text{vib}}^{\text{GT}}(\mathbf{n}, s)] N_{\text{rot}}^{\text{GT}}[E - V_{\text{MEP}}(s) - E_{\text{vib}}^{\text{GT}}(\mathbf{n}, s), s] \quad (2.10.27)$$

em que Θ é a função Heaviside (função degrau), $\mathbf{n}$ representa os números quânticos vibracionais do estado de transição, e para o número de estados rotacionais, $N_{\text{rot}}^{\text{GT}}$, é utilizada uma aproximação clássica, que para um estado de transição não-linear é dada por

$$N_{\text{rot}}^{\text{GT}}(E, s) = \frac{4}{3} \left[\left(\frac{2E}{\hbar^2} \right)^3 I_{\text{A}}(s) I_{\text{B}}(s) I_{\text{C}}(s) \right]^{1/2} \quad (2.10.28)$$

ou por

$$N_{\text{rot}}^{\text{GT}}(E, s) = \frac{2EI(s)}{\hbar^2} \quad (2.10.29)$$

para um estado de transição linear.

Logicamente, este tratamento requer muito mais informação a respeito da SEP que as aproximações anteriores. Uma alternativa a este tratamento é otimizar o estado de

transição microcanonicamente até um certo valor de energia e canonicamente para energias maiores. Isto leva à teoria do estado de transição variacional canônica aperfeiçoada (*Improved Variational Canonical Transition State Theory*), ou simplesmente teoria variacional canônica aperfeiçoada (*Improved Variational Canonical Theory* – ICVT), que utiliza duas superfícies divisoras: uma em $s_*^{\text{CVT}}(T = 0)$ para energias inferiores à energia do ponto de sela (incluindo a energia do ponto zero) e a outra em $s_*^{\text{CVT}}(T)$ para energias maiores que este valor. Desta forma, a ICVT pode ser vista como uma teoria intermediária entre a CVT, que utiliza uma superfície divisora para cada temperatura, e a μVT que utiliza diversas superfícies divisoras em um cálculo de constante de velocidade térmica, uma para cada energia. Por eliminar as trajetórias não reativas com energia abaixo da energia do ponto de sela, a ICVT é capaz de obter resultados próximos aos da μVT , porém os cálculos podem ser realizados tão facilmente quanto para a CVT. Comparando as diferentes variações da TST podemos estabelecer a seguinte relação

$$k^{\text{CTST}} \geq k^{\text{CVT}} \geq k^{\text{ICVT}} \geq k^{\mu\text{VT}} \quad (2.10.30)$$

em que CTST indica a TST convencional. Logicamente, quanto menor o valor da constante de velocidade mais esta se aproxima da constante de velocidade clássica exata, pois o problema relacionado à contagem das trajetórias que cruzam múltiplas vezes a superfície é gradativamente eliminado, conforme o aumento da sofisticação da teoria empregada.

Tunelamento

O formalismo apresentado evidencia que a TST é uma teoria clássica em que a quantização é feita através da utilização de expressões quânticas para o cálculo das funções de partição vibracionais. Desta forma, a coordenada de reação é tratada classicamente, desconsiderando a possibilidade de transmissão não-clássica, o tunelamento, e de reflexão não-clássica. De modo geral, assume-se que estes efeitos podem ser incluídos por um fator multiplicativo, o coeficiente de transmissão ($\kappa(T)$), levando à seguinte expressão para a constante de velocidade

$$k^{\text{X/Y}} = \kappa^{\text{Y}}(T)k^{\text{X}}(T) \quad (2.10.31)$$

em que X indica o modelo da TST empregado, e Y identifica a aproximação utilizada para tratar o tunelamento. Uma das formas mais simples de considerar o tunelamento é

a correção de Wigner

$$k^{\text{W}}(T) = 1 + \frac{1}{24} \left| \frac{\hbar \omega^{\ddagger}}{k_{\text{B}} T} \right|^2 \quad (2.10.32)$$

em que $\omega^{\ddagger}$ é a frequência imaginária do ponto de sela. Nesta correção, o potencial é aproximado por uma parábola e, portanto, só é válida se o tunelamento provém essencialmente da região do ponto de sela, e se não há acoplamento entre a coordenada de reação e os outros graus de liberdade do sistema.

Uma forma mais geral de se considerar o efeito de tunelamento consiste em utilizar uma aproximação semiclássica unidimensional:

$$H(s, p_s) = \frac{p_s^2}{2\mu} + V_{\text{a}}^{\text{G}}(s) \quad (2.10.33)$$

em que o problema multidimensional é reduzido ao movimento de uma partícula de massa μ , ao longo da coordenada de reação, s , e com momento p_s . O potencial é dado pela curva adiabática do estado fundamental vibracional

$$V_{\text{a}}^{\text{G}}(s) = V_{\text{MEP}}(s) + \sum_i^{3N-7} \frac{\hbar \omega_i(s)}{2} \quad (2.10.34)$$

ou seja, o valor do potencial no MEP acrescido da energia do ponto zero dos modos ortogonais à coordenada de reação. O coeficiente de transmissão à temperatura T é dado pela razão entre as médias térmicas das probabilidades de transmissão quânticas e clássicas

$$\kappa(T) = \frac{\int_0^\infty P(E) e^{-E/k_{\text{B}} T} dE}{\int_0^\infty P_{\text{C}}(E) e^{-E/k_{\text{B}} T} dE} \quad (2.10.35)$$

em que $P_{\text{C}}(E)$ é a probabilidade de transmissão clássica, dada por

$$P_{\text{C}}(E) = \Theta [E - V^{\text{AG}}] \quad (2.10.36)$$

em que $V^{\text{AG}} = \max_s V_{\text{a}}^{\text{G}}(s)$, ou seja, tem valor um para energias acima da energia do estado de transição (incluindo a energia do ponto zero) e vale zero para energias inferiores a este valor. Para obter a probabilidade de transmissão quântica, $P(E)$, é conveniente dividi-la em certos intervalos de energia. Como o sistema não pode ser encontrado em

energias abaixo da energia do ponto zero, $P(E) = 0$ se $E < E_0$. Neste caso consideramos

$$E_0 = \max(V_a^G(s = +\infty), V_a^G(s = -\infty)) \quad (2.10.37)$$

Esta condição fica clara ao considerarmos que só é possível ocorrer tunelamento caso o sistema tenha energia acima da energia do ponto zero de reagentes e produtos. Entre E_0 e V^{AG} , a probabilidade de transmissão, numa aproximação semiclássica, é dada por

$$P(E) = \{1 + \exp[2\theta(E)]\}^{-1} \quad (2.10.38)$$

em que $\theta(E)$ é a integral da ação imaginária

$$\theta(E) = \frac{1}{\hbar} \int_{s_<}^{s_>} \{2\mu[V_a^G(s) - E]\}^{1/2} ds \quad (2.10.39)$$

em que $s_<$ e $s_>$ são os pontos de retorno clássicos dos reagentes e produtos, respectivamente. Para energias acima de V^{AG} , em que é possível ocorrer reflexão não-clássica, a aproximação do potencial por uma função parabólica leva à seguinte expressão

$$P(E) \approx 1 - P(2V^{AG} - E) \quad (2.10.40)$$

que pode ser considerada válida para energias entre V^{AG} e $2V^{AG} - E_0$. Para energias acima deste valor pode-se considerar a probabilidade de transmissão como sendo unitária. Nesta aproximação, assim como na correção de Wigner, não foi considerado o acoplamento entre a coordenada de reação e os modos perpendiculares a ela. Esta maneira de calcular o fator de transmissão é chamada de tunelamento de curvatura zero (*Zero-curvature Tunneling* – ZCT) que obtém coeficientes de transmissão muito pequenos. Isto porque os acoplamentos geram um efeito centrífugo interno que move o caminho de tunelamento para o lado côncavo do caminho de reação, levando a caminhos de transmissão mais curtos que o MEP e a maiores probabilidades de transmissão. A curvatura do caminho de reação, $\kappa(s)$, é dada por

$$\kappa(s) = \frac{d^2 \mathbf{x}}{ds^2} \quad (2.10.41)$$

em que $\mathbf{x}$ é uma configuração do sistema. Para considerar este efeito, em casos que a curvatura seja pequena, é possível utilizar uma massa efetiva que depende da curvatura do

caminho de reação. Isto dá origem à aproximação de tunelamento de pequena curvatura (*Small-curvature Tunneling* – SCT). No caso da falha desta aproximação, é necessário empregar métodos que considerem o tunelamento de grande curvatura (*Large-curvature Tunneling* – LCT). Em uma reação bimolecular $A + BC \rightarrow AB + C$ é possível relacionar o ângulo de inclinação (*skew angle*) da reação

$$\beta = \cos^{-1}\{m_A m_C / ((m_A + m_B)(m_C + m_B))\}^{1/2} \quad (2.10.42)$$

com a curvatura do caminho de reação do seguinte modo

$$\left[\int_{-\infty}^{+\infty} \kappa(s) ds \right] \cdot \frac{\mathbf{x}^R}{ds} = \left(\frac{d\mathbf{x}^P}{ds} - \frac{d\mathbf{x}^R}{ds} \right) \cdot \frac{d\mathbf{x}^R}{ds} = -(1 + \cos \beta) \quad (2.10.43)$$

em que $\mathbf{x}^R$ e $\mathbf{x}^P$ são, respectivamente, as geometrias de reagentes e produtos. O valor do ângulo de inclinação é limitado ao intervalo de zero a $\pi/2$. Embora grandes curvaturas ocorram quando m_B é muito menor que m_A e m_C , a característica do caminho de tunelamento pode depender da energia e de outros fatores. Para levar em conta os dois tipos de tunelamento (SCT e LCT) pode-se utilizar a aproximação chamada de tunelamento multidimensional otimizado microcanônico (*Microcanonical Multidimensional Optimized Tunneling* – μ OMT) em que a probabilidade de transmissão é dada por:

$$P^{\mu\text{OMT}}(E) = \max(P^{\text{LCT}}(E), P^{\text{SCT}}(E)) \quad (2.10.44)$$

Deste modo é possível obter fatores de transmissão acurados para uma grande variedade de reações de forma bastante eficiente.

2.10.2 Espalhamento Quântico

Desde o estudo pioneiro de Kuppermann e Schatz [121], em 1975, sobre o espalhamento reativo para o sistema $H+H_2$, tratado quanticamente em um modelo tridimensional, houve muito progresso. Atualmente, cálculos precisos são possíveis para uma grande variedade de sistemas, mas mesmo assim a reação $H+H_2$ e suas variantes isotópicas continuam sendo estudadas em grande detalhe [6, 122–124], servindo de teste para os modelos conhecidos [7] e guiando o estudo de sistemas mais complexos.

Há várias maneiras de se realizar um cálculo de espalhamento quântico, mas nesta subseção pretendemos apenas apresentar os principais aspectos da metodologia empregada

para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento nuclear em uma SEP, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, conforme implementado no programa ABC [125]. A breve descrição da teoria que envolve estes cálculos tem como referências os artigos de Kuppermann e Schatz [121, 126–129] e também alguns livros mais recentes que discutem este assunto [2, 130, 131].

Dada uma reação química genérica entre um átomo A e uma molécula diatômica BC:

pode-se obter como produtos genéricos, o átomo C (ou B) e a molécula diatômica AB (ou AC). O objetivo é obter informações quantitativas sobre a dinâmica deste processo por meio da resolução da equação de Schrödinger para os estados de espalhamento. Para este sistema, em coordenadas de Jacobi (vide Apêndice A), a equação é dada por:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(r, R, \gamma) - E \right) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (2.10.45)$$

em que $\vec{R}$ é o vetor posição do átomo A em relação ao centro de massa da diatômica BC, $\vec{r}$ é o vetor posição do átomo C em relação a B, $V(r, R, \gamma)$ é o potencial internuclear, que depende dos módulos dos vetores $\vec{R}$ e $\vec{r}$ e do ângulo entre eles, γ , E é a energia total (excluindo o movimento do centro de massa), $\mu_{A,BC}$ é a massa reduzida associada ao movimento relativo da diatômica BC em relação a A, e μ_{BC} é a massa reduzida associada ao movimento de B em relação a C. Estes fatores de massa podem ser simplificados utilizando uma massa efetiva μ definida como $\mu = (m_A m_B m_C / (m_A + m_B + m_C))^{1/2}$, de modo que a equação pode ser reescrita como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2} + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} + V(r, R, \gamma) - E \right] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (2.10.46)$$

em que $\mathbf{l}$ e $\mathbf{j}$ são os momentos angulares orbital e rotacional usuais, sendo que o operador momento angular total, $\mathbf{J}$, é dado pela soma vetorial de $\mathbf{l}$ e $\mathbf{j}$, e comuta com o Hamiltoniano (bem como sua componente $\mathbf{J}_z$). Portanto, uma solução geral deste Hamiltoniano pode ser expandida em termos de ondas parciais, que são autofunções simultâneas de $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{J}_z$ e

$\hat{\mathbf{H}}$ com autovalores $\hbar^2 J(J+1)$, $\hbar M$, e E , respectivamente:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J C_{JM} \Psi_{JM}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.10.47)$$

Esta expansão é importante, pois reduz bastante o custo computacional do problema, uma vez que, em geral, não é necessário calcular um número muito grande de termos para se obter propriedades convergidas em relação a J . Também, há uma série de esquemas e aproximações [132–134] que permitem recuperar a informação sobre todas as ondas parciais a partir de cálculos para apenas uma, geralmente $J = 0$.

O cálculo das autofunções é facilitado se forem utilizadas as coordenadas hiperesféricas de Delves (vide Apêndice B), pois nestas coordenadas o movimento não ligado está sempre relacionado ao hiper-raio, definido como:

$$\rho = (R^2 + r^2)^{1/2} \quad (2.10.48)$$

e o hiperângulo:

$$\eta = \arctan \frac{r}{R} \quad (2.10.49)$$

está sempre associado a um movimento ligado, uma vez que está definido entre 0 e $\beta = \sqrt{m_B(m_A + m_B + m_C)/m_A m_C}$, e tende a infinito quando se aproxima destes valores. Outra propriedade interessante é que em valores grandes de ρ o sistema se encontra nos vales dos reagentes ou produtos.

Então, a solução da equação de Schrödinger, para cada onda parcial, é expandida da seguinte maneira:

$$\Psi_{JM} = \sum_{\lambda} \sum_{\Omega_{\lambda}=-J}^J \sum_{j_{\lambda}=|\Omega_{\lambda}|}^{\infty} \sum_{v_{\lambda}}^{\infty} \frac{D_{M\Omega_{\lambda}}^J(\phi_{\lambda}, \theta_{\lambda}, 0) Y_{j_{\lambda}\Omega_{\lambda}}(\gamma_{\lambda}, \psi_{\lambda}) \varphi_{v_{\lambda}}(\eta_{\lambda})}{\rho^{5/2} \sin \eta_{\lambda} \cos \eta_{\lambda}} g_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}(\rho) \quad (2.10.50)$$

em que λ indica um dos três possíveis arranjos moleculares (A+BC, AB+C, AC+B), ϕ_{λ} , θ_{λ} e ψ_{λ} são os ângulos de Euler que especificam a orientação do plano da molécula no espaço, γ_{λ} e η_{λ} são os hiperângulos, ρ é o hiper-raio, J é o momento angular total, M é sua projeção no eixo $\hat{z}$ (fixo no espaço), Ω_{λ} é a projeção de $\mathbf{J}$ em $\hat{R}_{\lambda}$ (fixo na molécula), v_{λ} e j_{λ} devem ser interpretados como números quânticos vibracional e rotacional, pois no limite assintótico se relacionam com estas quantidades dos reagentes/produtos, $D_{M\Omega_{\lambda}}^J$ é a

função de rotação de Wigner (vide Apêndice C), $Y_{j_\lambda \Omega_\lambda}$ é um harmônico esférico, φ_{v_λ} é uma autofunção para o movimento ligado em η_λ com autovalor v_λ e $g_{\lambda v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda}$ são os coeficientes da expansão em função de todas as outras variáveis em cada valor de ρ . Assim sendo, a solução da equação de Schrödinger se reduz a determinar os coeficientes desta expansão em termos de funções. No caso implementado no programa ABC [125], são escolhidas as autofunções rovibracionais dos três limites assintóticos, de modo que se integra a equação de Schrödinger de $\rho \rightarrow 0$ a $\rho \rightarrow \infty$, mais precisamente entre um valor pequeno $\rho_{\min}$ e um valor grande $\rho_{\max}$ em certo número de pontos (*mtr*) igualmente espaçados, nos quais se determinam os coeficientes g . A dimensão da base é determinada pela truncagem das somas em v_λ e j_λ na equação 2.10.50, que no código ABC é controlada pelos parâmetros $E_{\max}$ e $j_{\max}$, que determinam, respectivamente, a energia e nível rotacional máximos que compõem a base em cada arranjo λ . No limite assintótico $\rho \rightarrow \infty$, os coeficientes da expansão se relacionam com a quantidade central dos cálculos de espalhamento, a matriz S , cujos elementos determinam a amplitude de probabilidade para a transição para uma determinada energia e momento angular total, entre reagentes num determinado estado quântico e produtos em um dado estado quântico. A partir desta quantidade, podem ser determinadas quaisquer propriedades dinâmicas de um sistema químico, como por exemplo a constante de velocidade:

$$k(T) = \frac{\int_0^\infty dE \sum_J (2J+1) \sum_{nn'} |S_{\lambda n, \lambda' n'}^J(E)|^2 e^{-E/k_B T}}{h Q_{\text{rel}}(T) Q_A(T) Q_{\text{BC}}(T)} \quad (2.10.51)$$

em que $S_{\lambda n, \lambda' n'}^J(E)$ é o elemento da matriz S de arranjos moleculares distintos λ e λ' ($A + BC$ e $AB + C$, por exemplo) e n e n' representam coletivamente os números quânticos que caracterizam os estados dos reagentes e produtos, $Q_{\text{rel}}(T)$, $Q_A(T)$ e $Q_{\text{BC}}(T)$ são as funções de partição do movimento relativo dos reagentes, do reagente átomo A e do reagente BC, respectivamente.

Em cada execução do programa ABC define-se o momento angular total, as energias em que a matriz S será calculada, e alguns parâmetros que determinam o tamanho da base e a grade de integração. Estes últimos têm que ser escolhidos com base em uma série de testes da convergência dos resultados. Em sua saída, o programa imprime os elementos da matriz S e a probabilidade cumulativa de reação (*Cumulative Reaction Probability* -

CRP), $N(E)$, dada para cada momento angular J :

$$N^J(E) = \sum_{nn'} |S_{\lambda\lambda'nn'}^J(E)|^2 \quad (2.10.52)$$

A probabilidade cumulativa de reação total é a soma das contribuições de todos os momentos angulares:

$$N(E) = \sum_J (2J + 1) N^J(E) \quad (2.10.53)$$

Então, a constante de velocidade pode ser reescrita como:

$$k(T) = \frac{\int_0^\infty dE N(E) e^{-E/k_B T}}{h Q_{\text{rel}}(T) Q_A(T) Q_{\text{BC}}(T)} \quad (2.10.54)$$

ou, também, em termos de contribuições de cada valor de momento angular:

$$k^J(T) = \frac{\int_0^\infty dE N^J(E) e^{-E/k_B T}}{h Q_{\text{rel}}(T) Q_A(T) Q_{\text{BC}}(T)} \quad (2.10.55)$$

de modo que a constante térmica seja obtida pela soma sobre todos os valores de momento angular total:

$$k(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) k^J(T) \quad (2.10.56)$$

A separação destas contribuições é importante, pois o custo computacional da obtenção das constantes aumenta muito com o valor do momento angular, muitas vezes tornando um cálculo sem aproximações adicionais impraticável. Uma das alternativas é o método chamado de *J-shifting* [132–134], em que a constante de velocidade de uma reação pode ser obtida através do cálculo da constante para momento angular zero, $k^{J=0}$. Esta aproximação associa o momento angular total de cada onda parcial ao momento angular de rotação do estado de transição, de modo que a probabilidade cumulativa de reação possa ser escrita em termos dos números quânticos J e K

$$N^J(E) = \sum_{K=-J}^K N^{J,K}(E) \quad (2.10.57)$$

e assume que a energia presente neste grau de liberdade não está disponível para reação, de modo que a probabilidade cumulativa de reação seja deslocada pelo valor da energia

rotacional

$$N^{J,K}(E) \approx N^{J=0}(E - E_{J,K}^\dagger) \quad (2.10.58)$$

sendo esta dada por

$$E_{J,K}^\dagger = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_{\bar{B}}} + \left(\frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_{\bar{B}}} \right) K^2 \hbar^2 \quad (2.10.59)$$

em que I_A e $I_{\bar{B}}$ são os momentos de inércia para um rotor simétrico ($I_A < I_B = I_C \equiv I_{\bar{B}}$) ou para um quase-simétrico ($I_A < I_B \approx I_C$), $I_{\bar{B}} = (I_B + I_C)/2$. A substituição das equações 2.10.57, 2.10.58 e 2.10.59 em 2.10.55 e 2.10.56 leva à seguinte expressão para a constante de velocidade térmica

$$k(T) = k^{J=0}(T) Q_{\text{rot}}^\dagger(T) \quad (2.10.60)$$

em que $Q_{\text{rot}}^\dagger(T)$ é a função de partição rotacional do estado de transição, dada por:

$$Q_{\text{rot}}^\dagger(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_{K=-J}^J e^{-E_{J,K}^\dagger/k_B T} \quad (2.10.61)$$

Caso o estado de transição seja linear, a probabilidade cumulativa de reação para $J=0$, por paridade, não inclui os estados da deformação angular que sejam ímpares, de modo que uma correção adicional é necessária, e o seguinte fator deve multiplicar o lado direito da equação 2.10.60:

$$C^\dagger(T) = \coth \left(\frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_b^\dagger}{k_B T} \right) \quad (2.10.62)$$

em que $\omega_b^\dagger$ é o valor da frequência de deformação angular do estado de transição.

A integração presente na equação 2.10.55 pode ser feita utilizando uma regra de Simpson estendida alternativa [105], dada por:

$$\int_{x_1}^{x_N} f(x) dx = h \left[\frac{17}{48} f_1 + \frac{59}{48} f_2 + \frac{43}{48} f_3 + \frac{49}{48} f_4 + f_5 + f_6 + \dots + f_{N-4} + \frac{49}{48} f_{N-3} + \frac{43}{48} f_{N-2} + \frac{59}{48} f_{N-1} + \frac{17}{48} f_N \right] + O \left(\frac{1}{N^4} \right) \quad (2.10.63)$$

em que $f_i \equiv f(x_i)$, x_i são os N pontos em que o valor da função é conhecida, e h

é a distância entre estes pontos. Além desta forma, há outras variantes da regra de Simpson e a quadratura por *spline* cúbico, que também foram utilizadas. Porém, o método de integração não afeta significativamente os valores de constantes de velocidade e as alternativas à regra de Simpson, mostrada na equação 2.10.63, serviram apenas como confirmação dos resultados.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1 Construção das Superfícies de Energia Potencial

Os pontos *ab initio* utilizados para gerar as SEPs foram calculados da seguinte maneira. Primeiramente, um cálculo DW-CASSCF [135–137] foi feito, com um espaço ativo de valência completo, excluindo-se os orbitais *s* de valência do oxigênio e do bromo. Nesta etapa, foram considerados três estados A' e três estados A'' , no grupo de ponto C_s , que é o menor número de estados capaz de descrever corretamente a degenerescência eletrônica no limite dos reagentes ($O(^3P_g) + HBr(^1\Sigma^+) \Rightarrow ^3A' + 2^3A''$) e dos produtos ($OH(^2\Pi) + Br(^2P_u) \Rightarrow 3^3A' + 3^3A''$). O fator β^{-1} com o valor de 3 eV foi empregado na média ponderada dinamicamente sobre os estados, de modo a levar em conta a diferença entre reagentes e produtos, e conectar estas regiões suavemente.

Esta etapa foi seguida por um cálculo MRCI [138, 139], com correção de Davidson (+Q) [140] para correlacionar todos os elétrons de valência ($1s$ do H, $2s2p$ do O, $4s4p$ do Br). Estes cálculos empregaram os conjuntos de bases atômicas aug-cc-pVnZ para hidrogênio e oxigênio [81, 82] e the aug-cc-pVnZ-PP para bromo [84, 87, 88], em que $n = T, Q, 5$, e o caroço interno ($1s-2p$) do bromo é substituído por um pseudopotencial relativístico [87]. O limite de base completa (*Complete Basis Set* – CBS) foi estimado por meio das seguintes expressões [141, 142]:

$$E(n) = E_{\text{CBS}} + A/n^3 \quad (n = 4, 5) \quad (3.1.1)$$

e

$$E(n) = E_{\text{CBS}} + Ae^{-(n-1)} + Be^{-(n-1)^2} \quad (n = 3, 4, 5) \quad (3.1.2)$$

Estas foram utilizadas para compor cinco estratégias de extrapolação. Na primeira, indicada como CBS1, a energia CBS foi obtida pela extrapolação das energias totais através da equação 3.1.1; o valor CBS2 também foi obtido pela extrapolação das energias totais, porém empregando a equação 3.1.2; para os valores CBS3 e CBS4 somente a energia de correlação foi extrapolada, pelas equações 3.1.1 e 3.1.2, respectivamente, e a energia total correspondente pela adição da energia da referência (CASSCF) obtida com a maior base

utilizada (AV5Z); na última variação, indicada como CBS5, a energia da referência foi extrapolada pela equação 3.1.2, enquanto a equação 3.1.1 foi utilizada para a energia de correlação.

O efeito spin-órbita foi incluído adicionando uma correção calculada no nível CASSCF/AVTZ(-PP) usando o operador completo de Breit-Pauli de acordo com a aproximação dos estados interagentes [143], na qual foram considerados 9 estados singlete (4 na simetria A' e 5 na A'') e 18 estados tripleto (8 na simetria A' e 10 na A'').

Para obter energias acuradas, correções adicionais foram feitas para os reagentes, produtos e outros pontos estacionários da SEP. Otimizações de geometria e cálculos de frequência foram feitos para os mínimos e estado de transição no nível CCSD(T) [144]. Mais especificamente, foi empregada uma variante de spin não-restrito da teoria CC que utiliza orbitais Hartree-Fock restritos de camada aberta (*Restricted Open Shell Hartree-Fock* – ROHF), conhecida como R/UCCSD(T) [145, 146]. Para bases atômicas, foram escolhidos os mesmos conjuntos mencionados anteriormente. Correções aditivas para incluir o efeito de triplas totais iterativas e excitações quádruplas, correlação caroço-valência, efeitos relativísticos escalares e spin-órbita foram calculadas utilizando as geometrias R/UCCSD(T)/AV5Z. A correção de excitações triplas (ΔT) foi definida como a diferença entre cálculos R/UCCSD(T) e CCSDT [147–149] utilizando a base aug-cc-pVTZ(-PP) [81, 82, 84]; de maneira similar, a correção de excitações quádruplas (ΔQ) foi calculada a partir de energias CCSDT e CCSDTQ [150–152] utilizando a base cc-pVDZ(-PP). A correlação caroço-valência foi incluída no nível CCSD(T) utilizando o conjunto de base aug-cc-pwCVTZ(-PP) [83, 89], correspondendo à diferença entre cálculos com o caroço congelado e aqueles com os elétrons $1s$ do oxigênio e os $3s3p3d$ do bromo correlacionados (ambos com a mesma base). O hamiltoniano de segunda ordem Douglas-Kroll-Hess [153] (DKH) juntamente com a base apropriada, aug-cc-pVTZ-DK [84, 85], foi utilizado para incluir efeitos relativísticos escalares nos átomos de oxigênio e hidrogênio, bem como corrigir a aproximação do pseudopotencial. Esta contribuição foi definida como a diferença entre energias R/UCCSD(T)/AVTZ(-PP) e DK-R/UCCSD(T)/AVTZ-DK na aproximação do caroço congelado. A última correção, para o efeito spin-órbita, adicionou a diferença entre um cálculo não-spin-órbita e um cálculo spin-órbita no nível CASSCF/AVTZ(-PP). Todos os cálculos foram realizados com o pacote de programas *ab initio* MOLPRO [154], exceto pelos cálculos CCSDT e CCSDTQ que foram feitos com o

programa MRCC [155], interfaceado com o MOLPRO.

Uma grade definida nas coordenadas internas r_{OH} , r_{HBr} e $\theta_{\text{OHB r}}$ foi empregada para calcular a SEP:

$$\begin{aligned}
 r_{\text{OH}}[\text{a}_0] &= 1,35; 1,50; 1,65; 1,80; 2,00; 2,25; 2,50; 2,75; 3,00; 3,25; 3,50; \\
 &\quad 4,00; 5,00; 6,00 \\
 r_{\text{HBr}}[\text{a}_0] &= 2,20; 2,35; 2,50; 2,65; 2,85; 3,00; 3,35; 3,60; 3,85; 4,10; 4,35; \\
 &\quad 4,85; 5,85; 6,85 \\
 \theta_{\text{OHB r}}[\text{graus}] &= 179,99; 160; 140; 120; 100; 80; 60
 \end{aligned}$$

De todas as possibilidades, os pontos para os quais, simultaneamente, $r_{\text{OH}} > 2,50 \text{ a}_0$ e $r_{\text{HBr}} > 3,35 \text{ a}_0$ não foram considerados. Esta região do espaço de configurações, com todos os átomos relativamente distantes um dos outros, não contribui significativamente para a descrição do termo de três corpos do potencial, e a proximidade do limite de atomização poderia gerar problemas de quase-degenerescência que iriam requerer um cálculo CASSCF com todos os 18 estados tripleto dos três átomos separados. Desta forma, o número de pontos calculados por esta grade pôde ser reduzido para 1029. Estes pontos foram utilizados para as superfícies $^3A'$ e $^3A''$, sendo que para esta última um conjunto adicional de 81 pontos foi calculado em regiões próximas aos mínimos de van der Waals e ao estado de transição, para aprimorar sua descrição, de modo que o total de pontos utilizados na superfície $^3A''$ foi de 1110. Ambas superfícies foram descritas em termos de uma expansão de muitos corpos [101–103],

$$V(r_1, r_2, r_3) = V^{(1)} + \sum_{i=1}^3 V^{(2)}(r_i) + V^{(3)}(r_1, r_2, r_3) \quad (3.1.3)$$

em que $V^{(1)}$, $V^{(2)}(r_i)$ e $V^{(3)}(r_1, r_2, r_3)$ são, respectivamente, a soma das energias atômicas, o termo de dois corpos e o termo de três corpos.

Os termos de dois corpos para os potenciais OH e HBr foram ajustados por uma função do tipo “switched-MLJ” (Lennard-Jones Modificado), de Hajigeorgiou e Le Roy, [104]

$$V^{(2)}(r) = D_e \left[\left(1 - \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 e^{-\beta_{\text{MLJ}}^s(z)z} \right)^2 - 1 \right] \quad (3.1.4)$$

em que $z = (r - r_e)/(r + r_e)$, e

$$\beta_{\text{MLJ}}^s(z) = f_s(r) \left[\sum_{m=0}^M \beta_m z^m - \beta_\infty \right] + \beta_\infty \quad (3.1.5)$$

em que $\beta_\infty = \ln(2D_e r_e^6/C_6)$, e $f_s(r) = (e^{\alpha_s(r-r_s)} + 1)^{-1}$. D_e e r_e foram fixados em valores obtidos em ajustes polinomiais próximos à geometria de equilíbrio, enquanto que os parâmetros controlando a função “switch” foram mantidos próximos às recomendações dos autores, isto é, $\alpha_s \sim 4/(r_s - r_e)$ e $r_s \sim r_{\text{max}} + 1 \text{ a}_0$, em que r_{max} é o maior valor de r utilizado no ajuste. O coeficiente de dispersão, C_6 , define o comportamento de longo alcance da função, porque no limite $r \rightarrow \infty$ o potencial tem a forma $V(r) = -C_6/r^6$. Para obter um comportamento apropriado em grandes distâncias, os coeficientes C_6 foram fixados em valores obtidos de resultados experimentais para polarizabilidades atômicas e potenciais de ionização, 9,134 para OH e 32,274 para HBr, em unidades atômicas. No ajuste das funções finais foram utilizados 15 pontos para o HBr e 14 pontos para o OH. Os erros quadráticos médios foram de 0,035 e 0,041 kcal mol⁻¹ para HBr e OH, respectivamente, utilizando M=8 para ambos os potenciais. As curvas ajustadas para as moléculas OH e HBr são mostrados nas Figuras 3.1 e 3.2, respectivamente, juntamente com os dados *ab initio* utilizados. Nota-se que as curvas são bastante suaves e bem comportadas, inclusive no limite assintótico de dissociação, que é mostrado em detalhe. O potencial para a diatômica BrO foi representado por uma função repulsiva, assim como feito em um estudo do sistema análogo O + HCl [49]. Esta aproximação simplifica a descrição do sistema por evitar o aparecimento de mínimos não físicos na região em que $\theta_{\text{OHBr}} < 60^\circ$, na qual uma caracterização apropriada necessitaria de muitos mais cálculos. Esta aproximação é válida por que o canal H + BrO é cerca de 35 kcal mol⁻¹ mais alto em energia que os reagentes.

Os potenciais de três corpos foram descritos em termos da teoria dos espaços de reprodução de Hilbert (RKHS), como introduzida por Ho e Rabitz [109,110]. As funções de interpolação foram calculadas por

$$V^{(3)}(x_i, y_i, z_i) = \sum_{j=1}^N C_j Q^{6,6,2}(x_i, x_j; y_i, y_j; z_i, z_j) \quad (3.1.6)$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

Figura 3.1: Curva de energia potencial para o estado fundamental da molécula OH. Os pontos correspondem aos valores *ab initio* utilizados para realizar o ajuste do potencial de dois corpos, que é indicado pela linha sólida.

em que N é o número de pontos *ab initio* (1110 para a SEP $^3A''$ PES e 1029 para a SEP $^3A'$ PES), C_j são os coeficientes determinados utilizando a decomposição de Cholesky, e $Q^{6,6,2}$ são os núcleos tridimensionais, escritos como produtos de núcleos unidimensionais:

$$Q^{6,6,2} = q_1^{2,6}(x, x') q_1^{2,6}(y, y') q_2^2(z, z') \quad (3.1.7)$$

em que $x = r_{OH}$, $y = r_{HBr}$ e $z = (1 - \cos \theta_{OHBr})/2$ são as coordenadas empregadas na interpolação. O núcleo unidimensional para distância é

$$q_1^{2,6}(x, x') = \frac{1}{14} x_{>}^{-7} \left\{ 1 - \frac{7}{9} \frac{x_{<}}{x_{>}} \right\} \quad (3.1.8)$$

em que $x_{>} = \max(x, x')$, $x_{<} = \min(x, x')$ e o núcleo unidimensional para o ângulo é

$$q_2^2(x, x') = 1 + x_{<} x_{>} + 2x_{<}^2 x_{>} \left\{ 1 - \frac{1}{3} \frac{x_{<}}{x_{>}} \right\} \quad (3.1.9)$$

Um ajuste final realizado nas SEPs foi multiplicar por um fator de escala. Para a

Figura 3.2: Curva de energia potencial para o estado fundamental da molécula HBr. Os pontos correspondem aos valores *ab initio* utilizados para realizar o ajuste do potencial de dois corpos, que é indicado pela linha sólida.

SEP $^3A''$ o valor deste fator é 0,97714, obtido por tentativa e erro, de modo a reproduzir a melhor estimativa da altura da barreira; para a superfície $^3A'$, o fator utilizado foi de 0,9790, escolhido para garantir que os pontos de sela colineares das duas superfícies fossem degenerados.

Para ilustrar os cruzamentos próximos ao canal de entrada em um arranjo quase-linear e a dependência angular dos três estados que se correlacionam com o canal de entrada, $O(^3P) + HBr$ ($1^3A' + 2^3A''$), mostramos na Figura 3.3 um corte na superfície para $r_{HBr} = 2,67 a_0$ e $\theta_{OHBr} = 179,99^\circ$, no qual o mínimo de van der Waals no estado eletrônico de mais baixa energia ($^3A''$ no grupo de ponto C_s ou $^3\Sigma^-$ em $C_{\infty v}$) é evidente. Em $r_{OH} \sim 3 a_0$ há um cruzamento evitado entre os dois estados de simetria A'' , o que faz com que, na simetria linear, o estado $^3\Pi$ ($^3A' + ^3A''$ no grupo de ponto C_s) seja o estado com mais baixa energia na região da barreira colinear, portanto justificando a escolha do fator multiplicativo para a SEP $^3A'$. Também na Figura 3.3, mostramos a dependência angular destes estados eletrônicos em um corte para $r_{HBr} = 2,88 a_0$ e $r_{OH} = 2,52 a_0$, correspondente à região próxima ao ponto de sela colinear. Este gráfico torna claro o fato

Figura 3.3: Cruzamentos próximos ao canal de entrada em um arranjo quase-linear e dependência angular dos três estados eletrônicos que se correlacionam com o canal $O(^3P) + HBr$. Nota-se que na simetria linear os estados $^3A'$ e $^3A''$ são degenerados, correspondendo a um estado $^3\Pi$, e o estado $^3A'$ restante corresponde a um estado $^3\Sigma^-$.

de que em $\theta_{OHBr} = 180^\circ$ o estado de menor energia tem simetria Π , e que em ângulos menores ele se desdobra em um estado $^3A''$, a curva em um mínimo em torno de 130° , e um estado $^3A'$, com seu mínimo em configurações lineares. É interessante notar que o segundo estado $^3A''$ está aproximadamente 5 kcal mol^{-1} mais alto em energia que os outros estados, nesta região. Estas curvas foram calculadas no nível MRCI+Q/AVDZ(-PP) para ilustrar qualitativamente estas características do sistema.

O esquema de extrapolação para o limite CBS foi escolhido com base nas propriedades obtidas para os potenciais de dois corpos, no nível MRCISD+Q. Na Tabela 3.1 são mostradas as constantes espectroscópicas obtidas com as diferentes aproximações. Nota-se que, de maneira geral, os resultados obtidos com os diferentes esquemas de extrapolação são bastante consistentes: para a distância internuclear de equilíbrio da molécula OH a maior variação foi de $0,0007 a_0$ e para o r_e da diatômica HBr esta variação foi ainda menor, apenas $0,0003 a_0$; para as frequências vibracionais harmônicas a maior diferença entre os métodos foi de $3,1 \text{ cm}^{-1}$ para o OH e de $0,81 \text{ cm}^{-1}$ para o HBr; para a constante

de anarmonicidade observa-se o mesmo comportamento; para a energia de dissociação as diferenças entre os métodos são um pouco maiores, mas mesmo assim bastante pequenas, apenas 0,2 kcal mol⁻¹ para as duas moléculas. Outro valor utilizado para comparar os métodos foi a diferença de energia de reação, $\Delta_r V$, que é simplesmente a diferença entre as energias de dissociação de HBr e OH; novamente pouca variação é observada entre os diferentes procedimentos de extrapolação, apenas 0,05 kcal mol⁻¹. Comparados aos resultados experimentais, a aproximação chamada de CBS1 mostrou-se ligeiramente melhor, em especial para as energias de dissociação.

Vale a pena enfatizar que nesta etapa do cálculo não foi considerado o efeito spin-órbita e, portanto, a contribuição deste efeito foi removida dos resultados experimentais para a comparação com os valores teóricos; este procedimento é realizado considerando a energia como a média ponderada sobre os multipletos. Além dos resultados mostrados na Tabela 3.1, o procedimento CBS1 apresenta a vantagem de utilizar somente as energias totais e os valores calculados com as duas maiores bases (AVQZ e AV5Z), considerados melhores e, portanto, mais confiáveis. Desta forma, escolhemos este procedimento (CBS1 – equação 3.1.1 utilizando energias totais) para obter extrapolações para o limite CBS e, deste ponto em diante, os resultados obtidos desta forma serão indicados apenas como CBS.

Tabela 3.1: Propriedades dos potenciais de dois corpos utilizando diferentes extrapolações para o limite de base completa. Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados no nível MR-CISD+Q.

HO(² Π)						
	CBS1	CBS2	CBS3	CBS4	CBS5	Exptl. ^a
r_e (a ₀)	1,8316	1,8321	1,8320	1,8323	1,8318	1,8324
ω_e (cm ⁻¹)	3745,1	3743,0	3743,1	3742,0	3744,2	3737,8
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	88,7	88,6	88,3	88,4	88,5	84,9
D_e (kcal mol ⁻¹)	106,64	106,45	106,63	106,44	106,64	107,16
HBr(¹ Σ ⁺)						
	CBS1	CBS2	CBS3	CBS4	CBS5	Exptl. ^a
r_e (a ₀)	2,6805	2,6806	2,6808	2,6808	2,6806	2,6729
ω_e (cm ⁻¹)	2648,36	2648,17	2648,98	2648,55	2648,60	2648,98
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	40,89	41,05	41,06	41,17	40,95	45,22
D_e (kcal mol ⁻¹)	92,67	92,50	92,63	92,47	92,66	93,88
	CBS1	CBS2	CBS3	CBS4	CBS5	Exptl. ^a
$\Delta_r V$ ^b (kcal mol ⁻¹)	-13,97	-13,95	-14,00	-13,97	-13,98	-13,28

^a Contribuição de efeitos spin-órbita atômicos e moleculares removidos dos resultados experimentais

^b $D_e(\text{HBr}) - D_e(\text{OH})$.

As constantes espectroscópicas dos potenciais diatômicos calculados (CCSD(T)/CBS sem correção spin-órbita e MRCI+Q/CBS com e sem correção spin-órbita) e os correspondentes valores experimentais são mostrados na Tabela 3.2. É interessante notar a boa concordância entre os resultados CCSD(T) e MRCI+Q sem spin-órbita, entre si, e com os valores experimentais (com contribuições atômicas e moleculares do efeito spin-órbita para a energia de dissociação retiradas). A inclusão do efeito spin-órbita nas curvas de energia potencial MRCI+Q/CBS altera levemente as constantes espectroscópicas, que estão em acordo com os valores experimentais. O principal efeito desta correção ocorre nas energias de dissociação do HBr e do BrO, devido ao grande desdobramento spin-órbita do átomo de bromo. Os valores calculados de D_e para estas moléculas são de 89,4 kcal mol⁻¹ e 54,5 kcal mol⁻¹, diferindo da determinação experimental de 0,97 kcal mol⁻¹ e 2,5 kcal mol⁻¹, respectivamente. A qualidade das SEPs construídas não é afetada por este erro relativamente grande obtido para o potencial BrO, isto porque não estamos interessados no estudo do canal H + BrO. Outra maneira de testar a qualidade destes cálculos é comparar os valores calculados e experimentais para a variação de entalpia da reação $O(^3P) + HBr \rightarrow OH + Br$, no zero absoluto. Obtivemos o valor de -15,7 kcal mol⁻¹, em boa concordância com o valor experimental, $\Delta_r H(T = 0) = -15,14$ kcal mol⁻¹ [156,157]. Certamente as discrepâncias remanescentes entre os resultados *ab initio* e experimentais seriam minimizadas se efeitos de correlação caroço-valência e em ordens maiores, bem como efeitos relativísticos escalares nos átomos mais leves fossem considerados, mas a qualidade obtida empregando este nível de teoria é satisfatória. Notamos que, entretanto, cálculos mais detalhados, levando em conta estas contribuições foram realizados para a altura da barreira.

Lembrando que esta etapa teve como objetivo principal a construção de SEPs acuradas para o estudo da reação $O(^3P) + HBr$, é importante apontar que neste sistema os reagentes estão num estado eletrônico triplamente degenerado ($^3A' + 2\ ^3A''$ para configurações angulares ou $^3\Sigma^- + ^3\Pi$ para geometrias lineares) que levam a três superfícies reativas, conforme discutido por Urban e Staemmler [55]. Entretanto para a reação isovalente ($O + HCl$), sabe-se que somente as superfícies $^3A''$ e $^3A'$ são relevantes, esta última sendo importante somente em altas temperaturas devido a sua barreira energética maior [49,58]. Por este motivo, restringimos o estudo para os estados eletrônicos de mais baixa energia, $^3A''$ e $^3A'$.

Tabela 3.2: Propriedades dos potenciais de dois corpos calculados e dados experimentais correspondentes.

	D_e (kcal mol ⁻¹)	r_e (a ₀)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	α_e (cm ⁻¹)
HO(² Π)					
CCSD(T)/CBS	107,1	1,8324	3745,5	83,3	0,717
MRCI+Q/CBS	106,6	1,8316	3745,1	88,7	0,758
SO-MRCI+Q/CBS	106,6	1,8316	3744,8	88,6	0,758
Experimental ^a	107,05 ^b (107,16) ^c	1,8324	3737,8	84,9	0,724
HBr(¹ Σ ⁺)					
CCSD(T)/CBS	93,0	2,6816	2646,2	44,5	0,228
MRCI+Q/CBS	92,7	2,6805	2648,4	40,9	0,248
SO-MRCI+Q/CBS	89,4	2,6812	2649,0	41,7	0,238
Experimental ^d	90,37 (93,88) ^c	2,6729	2649,3	45,4	0,233
BrO(² Π)					
CCSD(T)/CBS	58,1	3,2483	734,0	4,57	0,0035
MRCI+Q/CBS	56,9	3,2558	722,4	4,50	0,0036
SO-MRCI+Q/CBS	54,5	3,2509	727,8	4,59	0,0036
Experimental ^e	57,0 ^f (59,3) ^c	3,2451 3,2516 ^g	732,9 725,4 ^g	4,65 4,65 ^g	0,0036 0,0036 ^g

^a Referência 158 exceto quando indicado.^b Referência 156 exceto quando indicado.^c Contribuição de efeitos spin-órbita atômicos e moleculares removidos dos resultados experimentais.^d Referência 157.^e Referência 159 exceto quando indicado.^f Referência 160.^g Média entre os estados X₁ ²Π_{3/2} e X₂ ²Π_{1/2}, valores da referência 159.

Geometrias e frequências harmônicas para os pontos estacionários da SEP ³A'' são mostrados na Tabela 3.3. Os resultados CCSD(T) foram obtidos diretamente do programa MOLPRO, utilizando suas rotinas de otimização e frequências; os resultados MRCI+Q foram calculados por meio de ajustes polinomiais de energias calculadas próximas aos estados estacionários, utilizando o programa SURFIT [161], e os valores identificados como PES e SO-PES correspondem aos obtidos empregando funções ajustadas a expressão mostrada na equação 3.1.3, sem e com correção spin-órbita, em conjunto com o programa SURFIT. Em geral, todos os métodos apresentam resultados consistentes, confirmando a qualidade da interpolação e justificando o uso de cálculos CC para se estimar acuradamente a altura de barreira.

O mínimo de van der Walls (vdW) do canal de entrada (O–HBr) é bastante raso, com cerca de $-1,68$ kcal mol⁻¹ de profundidade, em relação aos reagentes, com geometria linear e comprimentos de ligação de $4,469$ a₀ para r_{OH} e $2,684$ a₀ para r_{HBr} no nível de teoria

MRCI+Q/CBS. Esta estrutura representa a interação de um átomo de oxigênio com uma molécula de brometo de hidrogênio, fracamente ligados, com uma ligação HBr 0,003 a_0 mais longa e uma frequência de estiramento cerca de 13 cm^{-1} menor quando comparada com a molécula de HBr livre. Os resultados CCSD(T) com a base AV5Z são bastante similares aos valores MRCI+Q correspondentes, com uma distância r_{OH} 0,080 a_0 mais curta e uma ligação r_{HBr} 0,002 a_0 mais longa, e uma energia de $-1,43 \text{ kcal mol}^{-1}$. Para o mínimo de vdW do canal de saída, há, também, uma concordância entre os resultados MRCI+Q e CCSD(T), apesar de que esta geometria apresente um forte caráter multiconfiguracional, com quatro coeficientes maiores que 0,1 (0,72; 0,43; 0,40; 0,17). A maior diferença entre estes níveis de teoria é que a distância r_{HBr} calculada com MRCI+Q/AV5Z é 0,112 a_0 maior que o valor CCSD(T)/AV5Z, e esta discrepância é também visível nas frequências harmônicas. Apesar disto, as duas metodologias concordam no valor da energia relativa desta estrutura, $-20,49 \text{ kcal mol}^{-1}$ para MRCI+Q/CBS e $-21,04 \text{ kcal mol}^{-1}$ no nível CCSD(T)/AV5Z (em relação aos reagentes). Comparando a energia deste mínimo de vdW com o limite assintótico dos produtos, vê-se que este mínimo é muito mais profundo que o encontrado no canal de entrada, $-6,55 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-7,08 \text{ kcal mol}^{-1}$ para MRCI+Q e CCSD(T), respectivamente. Esta estabilidade é reduzida para $-3,76 \text{ kcal mol}^{-1}$ com a inclusão do efeito spin-órbita devido ao grande deslocamento da energia dos produtos. Para o estado de transição, as geometrias e frequências obtidas com MRCI+Q e CCSD(T) estão em boa concordância. É importante notar que o ponto de sela de menor energia do estado eletrônico $^3A''$ é uma estrutura angular, com um ângulo θ_{OHBr} de $135,4^\circ$, fato que não foi levado em conta pelos primeiros estudos, que consideraram apenas caminhos de energia mínima colineares. A energia do estado de transição calculada com MRCI+Q é cerca de $0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais alta que o valor obtido com cálculos CCSD(T).

Como mencionado anteriormente, fizemos alguns cálculos *benchmark* para obter energias relativas acuradas, com interesse especial no estado de transição. As contribuições de excitações triplas e quádruplas, correlação caroço-valência, efeitos relativísticos escalares e spin-órbita para o perfil energético da superfície $^3A''$ são mostrados na Tabela 3.4. Todos os valores são relativos à energia dos reagentes. A partir destes dados, vê-se que a altura da barreira aumenta com o tamanho do conjunto de base, e que a contribuição mais importante se deve às excitações triplas, seguida pela correção Douglas-Kroll-Hess e excitações quádruplas. A correlação caroço-valência e a interação spin-órbita têm um

pequeno efeito na altura da barreira, de modo que a melhor estimativa para esta quantidade é 5,01 kcal mol⁻¹, 0,91 kcal mol⁻¹ menor que o valor CCSD(T)/CBS e 1,54 kcal mol⁻¹ menor que a estimativa MRCI+Q/CBS+SO. É interessante notar que todas as contribuições são pequenas para todos os pontos estacionários, exceto as de correlação de ordem alta no mínimo de vdW do canal de saída e a do efeito spin-órbita nos produtos. Como dito anteriormente, o mínimo de vdW na região dos produtos tem um forte caráter multiconfiguracional e, neste caso, descrições com apenas um determinante de Slater não são as mais adequadas. O grande desdobramento spin-órbita do átomo de bromo é responsável pelo abaixamento de 3,29 kcal mol⁻¹ na energia dos produtos e tem pouco efeito no restante da SEP.

Tabela 3.3: Propriedades dos pontos estacionários na SEP ³A'' (sem correção do fator multiplicativo) em função do conjunto de base e do nível de teoria.

Método	ΔV (kcal mol ⁻¹)	r_{OH} (a ₀)	r_{HBr} (a ₀)	θ_{OHBr} (graus)	ω_s (cm ⁻¹)	ω_a (cm ⁻¹)	ω_b (cm ⁻¹)
O-HBr (mínimo do canal de entrada)							
MRCI+Q/AVQZ	-1,81	4,450	2,685	180,0	75,7	2653,6	141,9
MRCI+Q/AV5Z	-1,74	4,459	2,684	180,0	74,1	2652,7	141,5
MRCI+Q/CBS	-1,68	4,469	2,684	180,0	72,6	2652,7	140,9
PES	-1,65	4,483	2,684	180,0	70,9	2635,5	138,6
SO-PES	-1,56	4,477	2,685	180,0	70,8	2635,9	141,9
R/UCCSD(T)/AVQZ	-1,49	4,364	2,686	180,0	80,2	2624,4	141,0
R/UCCSD(T)/AV5Z	-1,43	4,379	2,686	180,0	--	--	--
Estado de transição							
MRCI+Q/AVQZ	6,34	2,589	2,871	136,4	1344,2	1332,7i	243,2
MRCI+Q/AV5Z	6,44	2,591	2,871	135,9	1356,7	1332,0i	242,4
MRCI+Q/CBS	6,55	2,593	2,871	135,4	1369,8	1331,3i	241,7
PES	6,59	2,598	2,871	134,8	1422,6	1314,7i	248,4
SO-PES	6,55	2,608	2,868	135,7	1400,6	1294,7i	232,1
R/UCCSD(T)/AVQZ	5,80	2,587	2,869	136,9	1367,6	1302,5i	231,8
R/UCCSD(T)/AV5Z	5,86	2,590	2,869	136,1	--	--	--
OH-Br (mínimo do canal de saída)							
MRCI+Q/AVQZ	-19,98	1,841	4,866	65,8	3691,3	225,9	583,2
MRCI+Q/AV5Z	-20,49	1,840	4,856	65,8	3697,5	229,1	604,6
MRCI+Q/CBS	-20,57	1,839	4,851	65,8	3701,0	230,5	605,3
PES	-20,57	1,839	4,854	65,6	3698,4	229,3	576,4
SO-PES	-20,96	1,838	4,880	66,4	3689,2	206,4	567,3
R/UCCSD(T)/AVQZ	-20,88	1,839	4,751	62,4	3705,3	321,1	676,2
R/UCCSD(T)/AV5Z	-21,04	1,838	4,744	62,4	--	--	--

A SEP ³A'' final teve seu potencial de três corpos multiplicado por um fator de modo que sua barreira coincidissem com a melhor estimativa de 5,01 kcal mol⁻¹, e como o ponto de sela colinear dos estados eletrônicos ³A'' e ³A' são degenerados, o fator para a superfície ³A' foi escolhido para manter esta degenerescência.

Tabela 3.4: Cálculos *benchmark* da energia para os pontos estacionários na SEP ${}^3A''$. Todos os valores relativos aos reagentes e estão em kcal mol $^{-1}$.

	O-HBr	Estado de transição	OH-Br	OH+Br
R/UCCSD(T)/AVQZ(-PP)	-1,49	5,80	-20,88	-13,91
R/UCCSD(T)/AV5Z(-PP)	-1,43	5,86	-21,04	-13,96
R/UCCSD(T)/CBS(-PP)	-1,36	5,92	-21,20	-14,02
ΔT	-0,01	-0,60	-3,97	-0,02
ΔQ	0,00	-0,15	-1,16	-0,06
ΔCV	-0,05	0,03	0,69	0,42
ΔDK	0,01	-0,26	-0,64	-0,46
ΔSO	0,20	0,07	-0,25	-3,29
$\Delta T + \Delta Q + \Delta CV + \Delta DK + \Delta SO$	0,15	-0,91	-5,33	-3,41
Melhor estimativa	-1,21	5,01	-26,53	-17,43

Na Tabela 3.5 são mostradas as propriedades dos pontos de sela nas superfícies ${}^3A''$ e ${}^3A'$ corrigidas e não corrigidas pelo fator multiplicativo do potencial de três corpos. No estado de transição da SEP ${}^3A''$, esta correção diminui a distância de ligação r_{HBr} em 0,019 a_0 , aumenta a distância r_{OH} em 0,021 a_0 , e aumenta o ângulo θ_{OHBr} em 1,8°. Mudanças similares ocorrem na geometria do ponto de sela da superfície ${}^3A'$. A distância de ligação r_{OH} aumenta em 0,022 a_0 e a distância r_{HBr} diminui em 0,019 a_0 , e a altura da barreira neste estado eletrônico é reduzida em 1,59 kcal mol $^{-1}$. Esta correção também modifica as frequências harmônicas dos estados de transição, mas não de maneira significativa. As barreiras vibracionalmente adiabáticas são de 3,44 kcal mol $^{-1}$ e 4,16 kcal mol $^{-1}$ para as SEPs ${}^3A''$ e ${}^3A'$, respectivamente. A Tabela 3.6 mostra o pequeno efeito deste ajusta nos mínimos de vdW da superfície ${}^3A''$.

Tabela 3.5: Propriedades dos pontos de sela nas superfícies ${}^3A''$ e ${}^3A'$ corrigidas e não corrigidas pelo fator multiplicativo do potencial de três corpos.

	${}^3A''$ (não corrigido)	${}^3A''$ (corrigido)	${}^3A'$ (não corrigido)	${}^3A'$ (corrigido)
$r_{\text{OH}}^\ddagger$ (a_0)	2,608	2,629	2,515	2,537
$r_{\text{HBr}}^\ddagger$ (a_0)	2,868	2,849	2,877	2,858
$\theta_{\text{OHBr}}^\ddagger$ (graus)	135,7	137,5	180,0	180,0
$\Delta^\ddagger V$ (kcal mol $^{-1}$)	6,55	5,01	8,04	6,45
$\Delta^\ddagger V_0^a$ (kcal mol $^{-1}$)	5,10	3,44	5,67	4,16
$\omega_b^\ddagger$ (cm $^{-1}$)	232,1	213,0	469,0	465,0
$\omega_s^\ddagger$ (cm $^{-1}$)	1400,6	1339,2	524,5	582,0
$\omega_a^\ddagger$ (cm $^{-1}$)	1294,7 <i>i</i>	1239,4 <i>i</i>	1495,8 <i>i</i>	1270,5 <i>i</i>

^a Incluindo energias do ponto zero local e dos reagentes.

Uma visão geral da SEP ajustada para o estado eletrônico ${}^3A''$ é mostrada nas Figuras 3.4, 3.5 e 3.6. Nestes gráficos de contornos, as energias (em kcal mol $^{-1}$), relativas ao limite assintótico O(3P) + HBr(r_e), são mostradas em função de r_{OH} e r_{HBr} para um

Tabela 3.6: Propriedades dos mínimos de van der Waals na superfície $^3A''$ corrigida e não corrigida pelo fator multiplicativo do potencial de três corpos.

	$^3A''$ (não corrigido)	$^3A''$ (corrigido)
O–HBr (mínimo do canal de entrada)		
r_{OH} (a_0)	4,477	4,375
r_{HBr} (a_0)	2,685	2,686
θ_{OHBr} (graus)	180,0	180,0
ΔV (kcal mol $^{-1}$)	−1,56	−1,63
ΔV_0^a (kcal mol $^{-1}$)	−1,27	−1,32
ω_b (cm $^{-1}$)	141,9	153,0
ω_s (cm $^{-1}$)	70,8	74,2
ω_a (cm $^{-1}$)	2635,9	2628,9
OH–Br (mínimo do canal de saída)		
r_{OH} (a_0)	1,838	1,837
r_{HBr} (a_0)	4,880	4,822
θ_{OHBr} (graus)	66,4	67,9
ΔV (kcal mol $^{-1}$)	−20,96	−21,05
ΔV_0^a (kcal mol $^{-1}$)	−18,37	−18,46
ω_b (cm $^{-1}$)	567,3	552,3
ω_s (cm $^{-1}$)	3689,2	3697,0
ω_a (cm $^{-1}$)	206,4	208,4

^a Incluindo energias do ponto zero local e dos reagentes.

ângulo θ_{OHBr} fixo. Vale a pena notar que estas representações mostram superfícies suaves, bem comportadas, e bastante similares às obtidas por Ramachandran e Peterson para o sistema O + HCl [49], sendo que para obter resultados satisfatórios estes autores usaram dois potenciais de três corpos enquanto as SEPs aqui apresentadas utilizam apenas um.

Na Figura 3.4 o ângulo θ_{OHBr} está fixado no valor de 180,0°, que corresponde ao ângulo de equilíbrio do mínimo de vdW do canal de entrada, estrutura facilmente identificada na parte inferior do gráfico. O comportamento da superfície neste corte é essencialmente o mesmo para $\theta_{OHBr} = 137,5^\circ$, valor do ângulo de equilíbrio do estado de transição, como mostrado na Figura 3.5. A Figura 3.6 mostra a superfície $^3A''$ para $\theta_{OHBr} = 67,9^\circ$. Neste corte a superfície é muito mais repulsiva no lado dos reagentes, à direita do gráfico, e exibe um profundo poço, à esquerda, correspondendo ao mínimo de vdW no canal de saída.

Nas Figuras 3.7, 3.8, 3.9 são mostrados cortes da SEP para o estado eletrônico $^3A'$. Da mesma maneira que para os cortes da SEP $^3A''$, foram escolhidos os valores de 180,0° (Figura 3.7), 137,5° (Figura 3.8) e 67,9° (Figura 3.9) para o ângulo θ_{OHBr} , mantido fixo. Conforme este ângulo diminui a SEP $^3A'$ se torna mais repulsiva, evidenciando o fato de que seu estado de transição é linear.

Nota-se também a ausência de mínimos de vdW, tanto no canal de saída quanto

Figura 3.4: Curvas de nível isotenciais para a SEP $^3A''$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço $(r_{\text{OH}}, r_{\text{HBr}})$ para $\theta_{\text{OHBr}} = 180,0^\circ$, que corresponde ao ângulo de equilíbrio do mínimo de van der Waals no canal de entrada. O zero de energia é limite assintótico $\text{O} + \text{HBr}(r_e)$. Energias negativas são mostradas como linhas pontilhadas e as linhas estão separadas por 5 kcal mol^{-1} , exceto quando indicado.

no canal de entrada. Mas a estrutura que parece um poço bastante raso no lado dos reagentes, na parte inferior direita dos gráficos, é na verdade um artefato gerado pela correção aditiva para o efeito spin-órbita.

Figura 3.5: Curvas de nível isotopenciais para a SEP $^3A''$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço $(r_{\text{OH}}, r_{\text{HBr}})$ para $\theta_{\text{OHBr}} = 137,5^\circ$, que corresponde ao ângulo de equilíbrio do estado de transição. O zero de energia é o limite assintótico $\text{O} + \text{HBr}(r_e)$. Energias negativas são mostradas como linhas pontilhadas e as linhas estão separadas por 5 kcal mol^{-1} , exceto quando indicado.

Figura 3.6: Curvas de nível isotopenciais para a SEP $^3A''$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço $(r_{\text{OH}}, r_{\text{HBr}})$ para $\theta_{\text{OHBr}} = 67,9^\circ$, que corresponde ao ângulo de equilíbrio do mínimo de van der Waals no canal de saída. O zero de energia é o limite assintótico $\text{O} + \text{HBr}(r_e)$. Energias negativas são mostradas como linhas pontilhadas e as linhas estão separadas por 5 kcal mol^{-1} .

Figura 3.7: Curvas de nível isotenciais para a SEP $^3A'$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço $(r_{\text{OH}}, r_{\text{HBr}})$ para $\theta_{\text{OHBr}} = 180,0^\circ$, que corresponde ao ângulo de equilíbrio do estado de transição. O zero de energia é o limite assintótico $\text{O} + \text{HBr}(r_e)$. Energias negativas são mostradas como linhas pontilhadas e as linhas estão separadas por 5 kcal mol^{-1} .

Figura 3.8: Curvas de nível isotenciais para a SEP $^3A'$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço $(r_{\text{OH}}, r_{\text{HBr}})$ para $\theta_{\text{OHBr}} = 137,5^\circ$, que corresponde ao ângulo de equilíbrio do estado de transição. O zero de energia é o limite assintótico $\text{O} + \text{HBr}(r_e)$. Energias negativas são mostradas como linhas pontilhadas e as linhas estão separadas por 5 kcal mol^{-1} .

Figura 3.9: Curvas de nível isopotenciais para a SEP $^3A'$, com a correção pelo fator multiplicativo, no espaço $(r_{\text{OH}}, r_{\text{HBr}})$ para $\theta_{\text{OHB r}} = 67,9^\circ$, que corresponde ao ângulo de equilíbrio do estado de transição. O zero de energia é o limite assintótico $\text{O} + \text{HBr}(r_e)$. Energias negativas são mostradas como linhas pontilhadas e as linhas estão separadas por 5 kcal mol^{-1} .

3.2 Cinética e Dinâmica

A etapa que seguiu a construção das SEPs, descrita na seção anterior, foi a utilização das mesmas em cálculos de Cinética Química para as reações $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HBr} \rightarrow \text{OH} + \text{Br}$ e $\text{O}(^3\text{P}) + \text{DBr} \rightarrow \text{OD} + \text{Br}$. Foram utilizadas duas abordagens, a teoria do estado de transição (TST) (vide subseção 2.10.1), em diversas aproximações implementadas no programa POLYRATE [162], e cálculos de espalhamento reativo quântico (vide subseção 2.10.2), realizados com o programa ABC [125]. Estes programas permitem, facilmente, a utilização de potenciais analíticos através de subrotinas que fornecem o potencial e seu gradiente em cada geometria.

Nos cálculos usando a TST, o caminho de reação foi calculado com um passo de 0,0005 a_0 e se escolheu um intervalo para o MEP suficientemente grande para que fossem amostrados os mínimos de vdW, tanto do lado dos reagentes como dos produtos, para a SEP $^3A''$ e reagentes e produtos, para a SEP $^3A'$.

Figura 3.10: Caminhos de energia mínima de reação para as SEPs $^3A''$ e $^3A'$.

Estes caminhos de energia mínima, para os dois estados eletrônicos, são mostrados na Figura 3.10. Notam-se curvas bastante suaves para os dois estados eletrônicos e ficam

evidentes algumas características desta reação: a barreira de reação no estado eletrônico $^3A''$ é menor que no estado $^3A'$, e a SEP $^3A''$ apresenta mínimos de vdW nos canais de entrada e saída, cuja profundidade é facilmente visualizada, diferentemente da SEP $^3A'$ que não apresenta este tipo de estrutura. Embora estes fatos já tenham sido discutidos antes, a Figura 3.10 ilustra muito bem estas características.

Um detalhe importante na realização destes cálculos foi a especificação de algumas opções para o procedimento de obtenção numérica das hessianas. Utilizamos o modelo chamado de quártico, em que se ajusta um polinômio de quarto grau para as derivadas primeiras do potencial, com uma separação de 0,0276 a_0 entre os pontos em que o gradiente é determinado. Esta escolha particular foi feita para reproduzir no POLYRATE os resultados, considerados acurados, obtidos com o programa SURFIT, utilizado na caracterização das SEPs.

Conforme discutido na subseção 2.10.2, o cálculo de constantes de velocidade a partir da resolução da equação de Schrödinger envolve a obtenção da probabilidade cumulativa de reação (*Cumulative Reaction Probability* – CRP), $N(E)$, para $J = 0$ e a partir dela calcula-se $k^{J=0}(T)$, a constante de velocidade para momento angular total zero, através da resolução numérica da integral na equação 2.10.55, juntamente com a determinação da função de partição dos reagentes. Esta foi obtida a partir de uma soma direta sobre todos os estados rotacionais e vibracionais da molécula HBr, calculados utilizando o potencial ajustado neste trabalho. Por último, a constante de velocidade final é obtida por meio da aproximação *J-shifting*, utilizando a equação 2.10.60.

Porém, antes de realizar este procedimento, é necessário testar a convergência da probabilidade cumulativa de reação em relação aos parâmetros numéricos relacionados à resolução da equação de Schrödinger. Estes parâmetros são: $E_{\max}$ (a energia interna máxima em cada canal), $j_{\max}$ (número quântico rotacional máximo em cada canal), $\rho_{\max}$ (hiper-raio máximo), $\rho_{\min}$ (hiper-raio mínimo) e mtr (número de pontos de integração).

O papel destas quantidades fica mais evidente observando-se a equação 2.10.50, pois como a função de onda é expandida na base de autofunções dos potenciais diatômicos de cada canal, os somatórios sobre j e v são truncados pelos parâmetros $E_{\max}$ e $j_{\max}$, de modo que a energia interna das funções de base não exceda $E_{\max}$ e o número quântico rotacional não seja maior que $j_{\max}$, assim sendo, estes dois valores determinam o tamanho desta base. Esta expansão é feita para cada valor de hiper-raio, entre $\rho_{\min}$ e $\rho_{\max}$, sendo

propagada do primeiro valor até o último, com mtr setores intermediários. O valor de $\rho_{\min}$ foi fixado em $2,2 a_0$, uma vez que este valor deve ser pequeno para que o potencial seja bastante repulsivo. Para os outros parâmetros, uma série de testes foi feita para que se obtivessem valores convergidos a um custo computacional razoável.

Os resultados dos cálculos feitos para determinar $E_{\max}$ e $j_{\max}$, utilizados no estudo da reação $O + HBr$, são mostrados na Tabela 3.7. A distinção entre a reação envolvendo hidrogênio e a reação envolvendo deutério na definição destes parâmetros é necessária porque a base utilizada na solução do problema de espalhamento é construída com os estados vibracionais e rotacionais dos reagentes e produtos, cuja energia depende fortemente da massa dos átomos envolvidos.

O critério escolhido para definir os valores a serem utilizados nos cálculos de produção foi que o valor da probabilidade cumulativa de reação não poderia diferir, nas três energias de espalhamento calculadas, em mais que 0,5% do valor obtido com os maiores parâmetros. Desta forma, é possível garantir que as constantes de velocidade obtidas são suficientemente acuradas e eventuais desvios não tenham sua origem nesta etapa do cálculo. Os valores escolhidos foram $E_{\max} = 2,0$ eV e $j_{\max} = 35$. Assim, a base de autoestados dos potenciais assintóticos tem 368 funções, correspondendo a todos os níveis vibrorotacionais das diatômicas HBr e OH (a SEP construída considera o potencial de dois corpos BrO como puramente repulsivo) que satisfazem o critério de corte, ou seja, em cada ponto da propagação uma matriz 368×368 é diagonalizada.

O passo seguinte foi determinar a convergência em relação aos parâmetros $\rho_{\max}$ e mtr . Os valores de probabilidade cumulativa de reação calculados para diferentes combinações destes parâmetros, para a reação $O + HBr$, são mostrados na Tabela 3.8 para a SEP $^3A''$ e na Tabela 3.9 para a SEP $^3A'$. O critério empregado foi o mesmo utilizado para os dois parâmetros anteriores, de modo que foram escolhidos os valores de $\rho_{\max} = 22 a_0$ e $mtr = 200$ para manter o desvio em relação ao resultado do cálculo com os maiores valores dos parâmetros menor que 0,5%.

Depois de definidos os parâmetros, a CRP foi calculada para 134 energias de espalhamento, separadas de 0,01 eV, no intervalo de 0,17 a 1,50 eV, como mostrado na Figura 3.11. Estes valores de energia de espalhamento são medidos em relação ao fundo do poço do canal entrada ($O + HBr(r_e)$), e o valor mínimo da energia de espalhamento foi escolhido por ser ligeiramente maior que a energia do ponto zero dos reagentes. Nota-se

Tabela 3.7: Testes de convergência, em relação aos parâmetros $j_{\max}$ e $E_{\max}$, da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação O + HBr na SEP $^3A''$. Calculados para $J = 0$, $\rho_{\max} = 22 \text{ a}_0$ e $mtr = 250$.

$j_{\max}$	$E \text{ (eV)}$	$E_{\max} \text{ (eV)}$				
		1,50	1,75	2,00	2,25	2,50
25	1,00	15,96687	15,72659	15,68295	15,68123	15,68123
	1,25	24,75144	24,74523	24,84128	24,83806	24,83806
	1,50	32,10822	32,48460	32,61413	32,66901	32,66910
30	1,00	16,42380	16,23473	16,21361	16,21106	16,21279
	1,25	27,30702	27,25290	26,92632	26,77103	26,71912
	1,50	36,58549	36,58406	36,66167	36,79499	36,87745
35	1,00	16,42692	16,23958	16,21834	16,21571	16,21660
	1,25	27,49059	27,33539	27,07012	27,00245	26,99135
	1,50	38,00118	38,29781	38,20946	38,22211	38,24033
40	1,00	16,42670	16,23870	16,21771	16,21580	16,21704
	1,25	27,49049	27,32794	27,06894	27,00159	26,99304
	1,50	38,21231	38,45187	38,37575	38,33939	38,32059
45	1,00	16,42578	16,23819	16,21760	16,21585	16,21696
	1,25	27,49052	27,32832	27,06780	27,00178	26,99308
	1,50	38,21151	38,45175	38,37111	38,33866	38,32072

Tabela 3.8: Testes de convergência, em relação aos parâmetros $\rho_{\max}$ e mtr , da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação O + HBr na SEP $^3A''$. Calculados para $J = 0$, $E_{\max} = 2,0 \text{ eV}$, e $j_{\max} = 35$.

$\rho_{\max} \text{ (a}_0\text{)}$	$E \text{ (eV)}$	mtr				
		150	200	250	350	500
18	1,00	16,22333	16,23152	16,23569	16,23938	16,24163
	1,25	27,05204	27,05854	27,05936	27,05804	27,05746
	1,50	38,03775	38,03881	38,03953	38,00387	38,03700
20	1,00	16,15298	16,15851	16,16124	16,16369	16,16501
	1,25	27,10458	27,09863	27,09594	27,09347	27,09154
	1,50	38,17424	38,17362	38,16933	38,16587	38,16272
22	1,00	16,21707	16,21778	16,21834	16,21898	16,21939
	1,25	27,09030	27,07195	27,07012	27,06820	27,06657
	1,50	38,25606	38,21096	38,20946	38,20776	38,20687
25	1,00	16,24091	16,19825	16,20162	16,20518	16,20726
	1,25	27,05838	27,09043	27,08862	27,08604	27,08422
	1,50	38,09769	38,36816	38,35412	38,34390	38,33872

Tabela 3.9: Testes de convergência, em relação aos parâmetros $\rho_{\max}$ e mtr , da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação $O + HBr$ na SEP $^3A'$. Calculados para $J = 0$, $E_{\max} = 2,0$ eV, e $j_{\max} = 35$.

$\rho_{\max}$ (a_0)	E (eV)	mtr				
		150	200	250	350	500
18	1,00	14,28472	14,28516	14,28565	14,28607	14,28646
	1,25	24,31475	24,31648	24,31305	24,30927	24,30714
	1,50	35,02291	35,02889	35,03023	35,03210	35,03317
20	1,00	14,43168	14,43465	14,43623	14,43780	14,43865
	1,25	24,29632	24,29720	24,29758	24,29821	24,29856
	1,50	35,07520	35,07467	35,07197	35,07129	35,07146
22	1,00	14,36379	14,36723	14,36953	14,28607	14,37148
	1,25	24,31663	24,32785	24,33076	24,30927	24,33488
	1,50	35,10792	35,20633	35,21665	35,03210	35,23667
25	1,00	14,33453	14,39306	14,39649	14,39972	14,40156
	1,25	24,15915	24,32731	24,32753	24,32906	24,33007
	1,50	35,00501	35,17952	35,17923	35,17507	35,17432

que a CRP para a SEP $^3A''$ apresenta ressonâncias, diferentemente da SEP $^3A'$, o que se deve à presença de mínimos de van der Waals na primeira e à ausência destas estruturas na segunda SEP. Há também um deslocamento da CRP da superfície $^3A'$ para energias maiores, que é explicado pela maior barreira energética desta em relação à SEP $^3A''$.

Figura 3.11: Probabilidade cumulativa de reação ($O + HBr$) para momento angular total zero, $N^{J=0}(E)$, calculada para as SEPs $^3A''$ e $^3A'$.

Este mesmo procedimento de determinação dos parâmetros empregados no cálculo de espalhamento quântico foi realizado para a reação $O + DBr$. Na Tabela 3.10 são mostrados os testes de convergência da CRP em relação a $j_{\max}$ e $E_{\max}$. Nota-se que a CRP é, ao menos nesta faixa de energias, pouco sensível ao valor de $E_{\max}$, porém bastante dependente do valor de $j_{\max}$, em especial para $j_{\max} < 50$. Os valores escolhidos para estes parâmetros foram $E_{\max} = 2,0$ eV e $j_{\max} = 50$. Esta escolha levou a uma base com 709 estados, quase o dobro do tamanho da base utilizada no cálculo para a reação $O + HBr$, o que mostra a necessidade da realização destes testes de convergência para garantir a qualidade dos resultados obtidos.

Tabela 3.10: Testes de convergência, em relação aos parâmetros $j_{\max}$ e $E_{\max}$, da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação $O + DBr$ na SEP $^3A''$. Calculados para $J = 0$, $\rho_{\max} = 22$ a₀ e $mtr = 250$.

$j_{\max}$	E (eV)	$E_{\max}$ (eV)						
		1,50	1,75	2,00	2,25	2,50	2,75	3,00
25	1,00	23,51059	23,32397	23,30008	23,41380	23,58672	23,39390	23,41252
	1,25	32,68014	32,79785	32,67518	32,72003	33,10650	32,99102	32,61629
	1,50	42,78305	43,07142	43,04628	43,38665	42,72207	42,74240	42,93012
30	1,00	27,79991	27,84692	27,95263	27,86384	27,81629	27,83747	28,04430
	1,25	41,10878	40,64756	40,67073	40,46699	40,54580	40,38690	40,89413
	1,50	53,94392	53,94875	54,98830	53,94799	54,09726	54,17958	54,61295
35	1,00	30,23708	30,04190	30,07045	30,16741	30,28462	30,04240	29,93038
	1,25	46,22077	45,80517	45,75245	45,82655	45,91600	45,78936	45,64947
	1,50	63,91104	63,76639	63,90374	64,39965	64,40736	64,12614	64,21283
40	1,00	31,19146	30,98718	31,05731	31,05758	31,05887	31,05954	31,05912
	1,25	49,25351	48,75413	48,32090	48,32241	48,56152	48,34225	48,56003
	1,50	70,05892	69,65519	69,89520	69,78337	69,73241	69,67302	69,45204
45	1,00	31,18063	30,97690	31,04844	31,04766	31,04766	31,04735	31,04813
	1,25	50,89729	50,33200	49,91977	49,88439	49,89135	49,89930	49,90655
	1,50	72,95352	72,41985	72,48031	72,29351	72,34489	72,38853	72,49360
50	1,00	31,17757	31,00123	31,04922	31,04771	31,04747	31,04730	31,04786
	1,25	50,91295	50,37068	49,96854	49,92856	49,92934	49,92791	49,92692
	1,50	74,11523	73,49649	73,55124	73,37937	73,44107	73,45721	73,48074
55	1,00	31,17518	31,01826	31,04912	31,04782	31,04748	31,04720	31,04746
	1,25	50,91073	50,36740	49,96841	49,92874	49,92956	49,92753	49,92634
	1,50	74,57570	73,83431	73,79644	73,65773	73,70782	73,70577	73,70490
60	1,00	31,16691	31,01756	31,04905	31,04770	31,04742	31,04714	31,04640
	1,25	50,91056	50,36590	49,96750	49,92892	49,92928	49,92718	49,92628
	1,50	74,57510	73,83424	73,79765	73,65707	73,70709	73,70540	73,70495

A convergência das CRP em relação aos parâmetros de integração, $\rho_{\max}$ e mtr , também foi testada para reação $O + DBr$ tanto na SEP $^3A''$, conforme mostrado na Tabela 3.11 quanto na SEP $^3A'$, como pode ser visto na Tabela 3.12. Estes testes empregaram os valores de $j_{\max}$ e $E_{\max}$ determinados anteriormente e permitiram que fossem escolhidos os

valores $\rho_{\max} = 22 \text{ a}_0$ e $mtr = 200$.

Tabela 3.11: Testes de convergência, em relação aos parâmetros $\rho_{\max}$ e mtr , da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação $\text{O} + \text{DBr}$ na SEP $^3\text{A}''$. Calculados para $J = 0$, $E_{\max} = 2,0 \text{ eV}$, e $j_{\max} = 50$

$\rho_{\max} \text{ (a}_0\text{)}$	$E \text{ (eV)}$	mtr				
		150	200	250	350	500
18	1,00	31,02634	31,04707	31,08641	31,05845	31,06637
	1,25	49,96711	49,98809	49,99600	50,00168	50,00427
	1,50	73,21932	73,30400	73,31340	73,31715	73,32017
20	1,00	31,06343	31,01268	30,82765	31,05235	31,06304
	1,25	49,84453	49,93457	49,93343	49,93239	49,93135
	1,50	72,90501	73,23045	73,23566	73,24174	73,24411
22	1,00	31,06130	31,06316	31,04922	31,03803	31,03381
	1,25	49,63594	49,96698	49,96854	49,96952	49,97008
	1,50	72,38357	73,53101	73,55124	73,55656	73,55876
25	1,00	30,74237	31,07107	31,05824	31,04237	31,03594
	1,25	48,77782	49,93470	49,98148	49,98322	49,98477
	1,50	70,72739	73,62322	73,93979	73,94859	73,95266

Tabela 3.12: Testes de convergência, em relação aos parâmetros $\rho_{\max}$ e mtr , da probabilidade cumulativa de reação, $N(E)$, para o cálculo de dinâmica quântica da reação $\text{O} + \text{DBr}$ na SEP $^3\text{A}'$. Calculados para $J = 0$, $E_{\max} = 2,0 \text{ eV}$, e $j_{\max} = 50$.

$\rho_{\max} \text{ (a}_0\text{)}$	$E \text{ (eV)}$	mtr				
		150	200	250	350	500
18	1,00	24,99278	25,00042	25,00483	25,00884	25,01103
	1,25	44,54685	44,56141	44,57454	44,58526	44,59054
	1,50	66,10839	66,18221	66,18017	66,17843	66,17687
20	1,00	24,95368	24,98302	25,00890	25,00148	25,00344
	1,25	44,42060	44,52504	44,54019	44,55332	44,56025
	1,50	65,90434	66,17766	66,17218	66,17096	66,17116
22	1,00	24,86586	24,99429	25,00153	25,00680	25,00967
	1,25	44,31860	44,52155	44,53982	44,55180	44,55801
	1,50	65,31112	66,15496	66,21640	66,21700	66,21614
25	1,00	24,66140	24,96118	24,99414	25,00137	25,00546
	1,25	43,67798	44,50012	44,55356	44,56747	44,57523
	1,50	64,27258	66,01291	66,20267	66,20692	66,20749

Este conjunto de parâmetros foi utilizado para calcular as CRPs para a reação $\text{O} + \text{DBr}$, nas SEPs $^3\text{A}''$ e $^3\text{A}'$, em 139 energias de espalhamento no intervalo de 0,12 a 1,5 eV, conforme mostrado na Figura 3.12.

Nota-se que o comportamento das CRPs para a reação $\text{O} + \text{DBr}$ é essencialmente o mesmo que o observado para a reação $\text{O} + \text{HBr}$: a presença de ressonâncias associadas aos mínimos de vdW na SEP $^3\text{A}''$ e a ausência destas estruturas na SEP $^3\text{A}'$. A principal diferença é o crescimento mais rápido do valor de $N^{J=0}$ com a energia para o sistema

Figura 3.12: Probabilidade cumulativa de reação ($O + DBr$) para momento angular total zero, $N^{J=0}(E)$, calculada para as SEPs $^3A''$ e $^3A'$.

deuterado. Logicamente, esta é uma consequência direta da substituição isotópica que leva a um número de estados maior, devido à massa maior, quando comparado a um sistema constituído por um átomo mais leve.

Todas as constantes de velocidade calculadas (TST e QM/JS) incluíram um fator multiplicativo que considera o desdobramento spin-órbita do átomo de oxigênio e a multiplicidade de spin do estado de transição, ou seja, as degenerescências dos estados eletrônicos de reagentes e do estado de transição. Este fator é dependente da temperatura e é dado por:

$$f(T) = 3/(5 + 3e^{-227,71/T} + e^{-326,57/T}) \quad (3.2.1)$$

em que se assumiu para o estado de transição uma tripla degenerescência independente da temperatura, enquanto para o oxigênio utilizamos os desdobramentos experimentais entre dos estados 3P_2 , 3P_1 e 3P_0 ; já para o HBr, no estado fundamental $^1\Sigma^+$, considerou-se degenerescência um.

Definido todo o processo que antecedeu a obtenção das constantes de velocidade propriamente ditas, partimos para a apresentação destes resultados.

Três diferentes modelos baseados na teoria de estado de transição foram utilizados: a

teoria convencional (*Transition State Theory* - TST), a teoria variacional canônica aperfeiçoada (*Improved Canonical Variational Theory* - ICVT) e a ICVT com contribuições de tunelamento multidimensional otimizado microcanônico (*Microcanonical Optimized Multidimensional Tunneling* - μ OMT), além da aproximação dinâmica quântica/*J-shifting* (QM/JS).

Reação O + HBr

As constantes de velocidade para a reação O + HBr ocorrendo na SEP $^3A''$, obtidas com esta variedade de métodos, são mostradas na Tabela 3.13. A teoria de estado de transição prevê uma constante de velocidade quase oito vezes maior que a teoria variacional na temperatura de 200 K; essa diferença se reduz para um fator de 2,3 na temperatura de 1000 K. A contribuição do tunelamento é evidente comparando-se as constantes ICVT e ICVT/ μ OMT: a 200 K, o tunelamento aumenta a constante de velocidade por um fator de quase 15 e a temperaturas altas, como 1000 K, contribui menos de 15% para o valor da constante de velocidade. Este fato evidencia que o tunelamento é um efeito importantíssimo ao se estudar uma reação como esta, uma abstração de hidrogênio, em especial a baixas temperaturas. Deve-se notar que, qualitativamente, o resultado da teoria do estado de transição mais simples é bastante bom, uma vez que a redução do valor da constante de velocidade proporcionado pelo tratamento variacional é compensado pelo aumento da reatividade devido ao tunelamento, numa forma de cancelamento de erros bastante favorável. As diferenças entre os valores ICVT/ μ OMT e QM/JS não ultrapassam 20% em todo o intervalo de temperaturas estudado.

Tabela 3.13: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação O + HBr na SEP $^3A''$.

T (K)	TST	ICVT	ICVT/ μ OMT	QM/JS
200	$2,39 \cdot 10^{-15}$	$3,01 \cdot 10^{-16}$	$4,37 \cdot 10^{-15}$	$5,40 \cdot 10^{-15}$
298	$4,53 \cdot 10^{-14}$	$1,01 \cdot 10^{-14}$	$3,62 \cdot 10^{-14}$	$3,35 \cdot 10^{-14}$
300	$4,72 \cdot 10^{-14}$	$1,06 \cdot 10^{-14}$	$3,74 \cdot 10^{-14}$	$3,45 \cdot 10^{-14}$
400	$2,25 \cdot 10^{-13}$	$6,67 \cdot 10^{-14}$	$1,38 \cdot 10^{-13}$	$1,23 \cdot 10^{-13}$
500	$6,06 \cdot 10^{-13}$	$2,09 \cdot 10^{-13}$	$3,35 \cdot 10^{-13}$	$2,97 \cdot 10^{-13}$
600	$1,22 \cdot 10^{-12}$	$4,61 \cdot 10^{-13}$	$6,42 \cdot 10^{-13}$	$5,64 \cdot 10^{-13}$
700	$2,08 \cdot 10^{-12}$	$8,30 \cdot 10^{-13}$	$1,06 \cdot 10^{-12}$	$9,24 \cdot 10^{-13}$
800	$3,17 \cdot 10^{-12}$	$1,31 \cdot 10^{-12}$	$1,59 \cdot 10^{-12}$	$1,36 \cdot 10^{-12}$
900	$4,50 \cdot 10^{-12}$	$1,91 \cdot 10^{-12}$	$2,22 \cdot 10^{-12}$	$1,86 \cdot 10^{-12}$
1000	$6,04 \cdot 10^{-12}$	$2,60 \cdot 10^{-12}$	$2,94 \cdot 10^{-12}$	$2,43 \cdot 10^{-12}$

Uma análise das tendências relativas destes valores é mais facilmente visualizada em

Figura 3.13: Constantes de velocidade da reação $O + HBr$ na SEP $^3A''$ calculadas com diversos métodos.

um gráfico de Arrhenius, como mostrado na Figura 3.13. Vê-se claramente que a TST convencional fornece constantes de velocidade maiores que a TST variacional. Os resultados de ambas variantes da TST aparecem como retas neste gráfico, comportamento alterado pela inclusão da contribuição do efeito de tunelamento que aumenta consideravelmente o valor da constante de velocidade a temperaturas mais baixas, mas tem pouca influência em temperaturas mais altas, gerando a curvatura observada nos resultados ICVT/ μ OMT, que são muito próximos aos QM/JS.

Já para a reação estudada no estado $^3A'$, cujas constantes de velocidade são mostradas na Tabela 3.14, há uma diferença maior entre o melhor tratamento da teoria do estado de transição e o modelo quântico. Esta diferença é de um fator de 1,42 a 200 K que chega a 2,56 a 1000 K. Provavelmente, este desvio se deve à aproximação do *J-shifting*, uma vez que o tratamento de reações com estados de transição lineares requer atenção especial devido à ausência dos estados ímpares da deformação angular. Contribuições da teoria variacional são pequenas e o tunelamento só é importante a baixas temperaturas. As diferenças entre os métodos, bem como a dependência das constantes de velocidade

Tabela 3.14: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação $\text{O} + \text{HBr}$ na SEP $^3\text{A}'$.

T (K)	TST	ICVT	ICVT/ μOMT	QM/JS
200	$2,65 \cdot 10^{-17}$	$2,48 \cdot 10^{-17}$	$6,96 \cdot 10^{-17}$	$4,91 \cdot 10^{-17}$
298	$1,29 \cdot 10^{-15}$	$1,23 \cdot 10^{-15}$	$1,96 \cdot 10^{-15}$	$7,65 \cdot 10^{-16}$
300	$1,36 \cdot 10^{-15}$	$1,30 \cdot 10^{-15}$	$2,06 \cdot 10^{-15}$	$8,00 \cdot 10^{-16}$
400	$1,08 \cdot 10^{-14}$	$1,03 \cdot 10^{-14}$	$1,34 \cdot 10^{-14}$	$4,67 \cdot 10^{-16}$
500	$4,05 \cdot 10^{-14}$	$3,87 \cdot 10^{-14}$	$4,57 \cdot 10^{-14}$	$1,58 \cdot 10^{-14}$
600	$1,05 \cdot 10^{-13}$	$9,96 \cdot 10^{-14}$	$1,12 \cdot 10^{-13}$	$3,93 \cdot 10^{-14}$
700	$2,16 \cdot 10^{-13}$	$2,05 \cdot 10^{-13}$	$2,23 \cdot 10^{-13}$	$8,05 \cdot 10^{-14}$
800	$3,87 \cdot 10^{-13}$	$3,66 \cdot 10^{-13}$	$3,90 \cdot 10^{-13}$	$1,45 \cdot 10^{-13}$
900	$6,26 \cdot 10^{-13}$	$5,90 \cdot 10^{-13}$	$6,21 \cdot 10^{-13}$	$2,36 \cdot 10^{-13}$
1000	$9,42 \cdot 10^{-13}$	$8,84 \cdot 10^{-13}$	$9,22 \cdot 10^{-13}$	$3,59 \cdot 10^{-13}$

Tabela 3.15: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação $\text{O} + \text{HBr}$ nas SEPs $^3\text{A}''$ e $^3\text{A}'$.

T (K)	ICVT/ μOMT	QM/JS
200	$4,44 \cdot 10^{-15}$	$5,07 \cdot 10^{-15}$
298	$3,82 \cdot 10^{-14}$	$3,43 \cdot 10^{-14}$
300	$3,95 \cdot 10^{-14}$	$3,54 \cdot 10^{-14}$
400	$1,51 \cdot 10^{-13}$	$1,29 \cdot 10^{-13}$
500	$3,81 \cdot 10^{-13}$	$3,16 \cdot 10^{-13}$
600	$7,54 \cdot 10^{-13}$	$6,11 \cdot 10^{-13}$
700	$1,28 \cdot 10^{-12}$	$1,02 \cdot 10^{-12}$
800	$1,98 \cdot 10^{-12}$	$1,53 \cdot 10^{-12}$
900	$2,84 \cdot 10^{-12}$	$2,13 \cdot 10^{-12}$
1000	$3,86 \cdot 10^{-12}$	$2,82 \cdot 10^{-12}$

com a temperatura também são mostradas na Figura 3.14, sob a forma de um gráfico de Arrhenius. Neste gráfico fica evidente que a contribuição do tunelamento é muito pequena para temperaturas maiores que 500 K e que a TST e a ICVT fornecem resultados praticamente idênticos. Além disso, nota-se a discrepância entre as constantes de velocidade QM/JS e ICVT/ μOMT .

A constante de velocidade total para a reação $\text{O} + \text{HBr}$ é obtida simplesmente pela soma das constantes de velocidade em cada um dos estados eletrônicos. Esta soma, das constantes de velocidade calculadas nas aproximações QM/JS e ICVT/ μOMT é mostrada na Tabela 3.15, para temperaturas no intervalo de 200 a 1000 K. Vê-se que apesar da diferença relativamente grande entre os resultados ICVT/ μOMT e QM/JS para a reação ocorrendo na SEP $^3\text{A}'$, a constante de velocidade global é pouco afetada, exibindo um comportamento qualitativo bastante semelhante, sendo que os valores ICVT/ μOMT e QM/JS diferem no máximo em 27%, a 1000 K, conforme pode ser visto na Tabela 3.15. Vale a pena notar que a SEP $^3\text{A}'$, que tem uma barreira $1,44 \text{ kcal mol}^{-1}$ maior que a

Figura 3.14: Constantes de velocidade da reação $\text{O} + \text{HBr}$ na SEP $^3\text{A}'$ calculadas com diversos métodos.

barreira na SEP $^3\text{A}''$, contribui, a 200 K, com menos de 1% da velocidade de reação, segundo os cálculos QM/JS, e 1,6% de acordo com a teoria do estado de transição, porém a 1000 K, esta contribuição passa para 12,7% e 23,9%, respectivamente. Apresentamos, na Figura 3.15, as contribuições individuais de cada estado eletrônico e a soma destas constantes de velocidade, na forma de um gráfico de Arrhenius. Desta forma, evidencia-se que a contribuição da SEP $^3\text{A}'$ para a velocidade da reação aumenta com a temperatura, porém, mesmo na mais alta temperatura para qual realizamos os cálculos, esta corresponde somente a uma pequena parcela.

Reação $\text{O} + \text{DBr}$

Conforme dito anteriormente, realizamos para a reação $\text{O} + \text{DBr}$ os mesmos tipos de cálculos realizados para a reação $\text{O} + \text{HBr}$. Logicamente, estes resultados fornecem um teste a mais para as SEPs calculadas. Primeiramente, apresentamos, na Tabela 3.16, os resultados calculados com diferentes aproximações da teoria do estado de transição e com o método QM/JS para a reação $\text{O} + \text{DBr}$ na SEP $^3\text{A}''$.

Figura 3.15: Constantes de velocidade da reação $O + HBr$ nas SEPs $^3A''$, $^3A'$ e sua soma.

Vê-se que a teoria do estado de transição convencional prevê um valor de constante de velocidade, a 200 K, cerca de 2,7 vezes maior que o previsto pela teoria variacional; diferença que se reduz para um fator de 1,87 a 1000 K. Comparando estas diferenças com a reação $O + HBr$ na SEP $^3A''$, nota-se que o efeito de minimização da constante de velocidade pela teoria variacional é bem mais pronunciado na reação com hidrogênio: fatores de 7,94 a 200 K e de 2,32 a 1000 K. Logicamente, o efeito do tunelamento também é menor para a reação deuterada. A 200 K, a inclusão do efeito de tunelamento aumenta a constante de velocidade da reação $O + DBr$ por um fator de 5,94, um valor bem menor que o aumento de quase 15 vezes observado para a reação com hidrogênio. A 1000 K, a contribuição do tunelamento cai drasticamente, correspondendo a um aumento de 7% no valor da constante de velocidade para a reação $O + DBr$. Nesta mesma temperatura o tunelamento aumenta em 13% a constante de velocidade da reação $O + HBr$. Para finalizar, comparamos os resultados obtidos pelo modelo QM/JS com os derivados da ICVT/μOMT. A 200 K, a constante de velocidade QM/JS é 50% maior que a constante ICVT/μOMT. Em todo o intervalo de temperatura estudado os valores previstos pelo modelo QM/JS são superiores aos obtidos pela ICVT/μOMT, porém a 1000 K esta diferença

se reduz para apenas 12%. É difícil identificar precisamente a origem desta discrepância e este ponto será melhor discutido quando compararmos estes resultados diretamente às determinações experimentais.

As diferenças entre estes valores de constante de velocidade, calculados com as aproximações TST, ICVT, ICVT/ μ OMT e QM/JS na SEP $^3A''$, também podem ser observadas no gráfico de Arrhenius mostrado na Figura 3.16.

Tabela 3.16: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação $\text{O} + \text{DBr}$ na SEP $^3A''$.

T (K)	TST	ICVT	ICVT/ μ OMT	QM/JS
200	$4,21 \cdot 10^{-16}$	$1,58 \cdot 10^{-16}$	$9,39 \cdot 10^{-16}$	$1,41 \cdot 10^{-15}$
298	$1,30 \cdot 10^{-14}$	$6,08 \cdot 10^{-14}$	$1,34 \cdot 10^{-14}$	$2,05 \cdot 10^{-14}$
300	$1,37 \cdot 10^{-14}$	$6,39 \cdot 10^{-15}$	$1,39 \cdot 10^{-14}$	$2,13 \cdot 10^{-14}$
400	$8,44 \cdot 10^{-14}$	$4,32 \cdot 10^{-14}$	$6,68 \cdot 10^{-14}$	$9,83 \cdot 10^{-14}$
500	$2,67 \cdot 10^{-13}$	$1,42 \cdot 10^{-13}$	$1,88 \cdot 10^{-13}$	$2,63 \cdot 10^{-13}$
600	$6,03 \cdot 10^{-13}$	$3,26 \cdot 10^{-13}$	$3,95 \cdot 10^{-13}$	$5,26 \cdot 10^{-13}$
700	$1,11 \cdot 10^{-12}$	$6,03 \cdot 10^{-13}$	$6,95 \cdot 10^{-13}$	$8,83 \cdot 10^{-13}$
800	$1,81 \cdot 10^{-12}$	$9,76 \cdot 10^{-13}$	$1,09 \cdot 10^{-12}$	$1,32 \cdot 10^{-12}$
900	$2,68 \cdot 10^{-12}$	$1,44 \cdot 10^{-12}$	$1,57 \cdot 10^{-12}$	$1,83 \cdot 10^{-12}$
1000	$3,73 \cdot 10^{-12}$	$1,99 \cdot 10^{-12}$	$2,13 \cdot 10^{-12}$	$2,39 \cdot 10^{-12}$

Figura 3.16: Constantes de velocidade da reação $\text{O} + \text{DBr}$ na SEP $^3A''$ calculadas com diversos métodos.

Da mesma forma que para a reação com hidrogênio, estudamos a reação $O + DBr$ ocorrendo no estado eletrônico $^3A'$. Estas constantes de velocidade, no intervalo de 200 a 1000 K, calculadas com diferentes modelos de cinética, são mostradas na Tabela 3.17. Vê-se que, assim como para a reação com hidrogênio, há apenas uma pequena diferença entre as constantes TST e ICVT: 1,7% a 200 K e 9,38% a 1000 K. Também se vê que o tunelamento aumenta a constante de velocidade por um fator de quase cinco, a 200 K, e esta contribuição se reduz a apenas 7% a 1000 K. Para este sistema, as abordagens ICVT/ μ OMT e QM/JS estão em ótima concordância, em todo o intervalo de temperaturas; apresentam uma diferença de apenas 0,7% a 200 K, chegando a 20% a 1000 K. Estas relações podem ser visualizadas no gráfico de Arrhenius, mostrado na Figura 3.17, em que fica claro que os modelos TST e ICVT fornecem resultados muito similares, e a inclusão do tunelamento faz com que os valores obtidos pela abordagem ICVT/ μ OMT praticamente coincidam com os resultados QM/JS.

Tabela 3.17: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação $O + DBr$ na SEP $^3A'$.

T (K)	TST	ICVT	ICVT/ μ OMT	QM/JS
200	$2,87 \cdot 10^{-18}$	$2,82 \cdot 10^{-18}$	$1,40 \cdot 10^{-17}$	$1,41 \cdot 10^{-17}$
298	$2,71 \cdot 10^{-16}$	$2,62 \cdot 10^{-16}$	$5,61 \cdot 10^{-16}$	$6,15 \cdot 10^{-16}$
300	$2,88 \cdot 10^{-16}$	$2,79 \cdot 10^{-16}$	$5,92 \cdot 10^{-16}$	$6,49 \cdot 10^{-16}$
400	$3,29 \cdot 10^{-15}$	$3,13 \cdot 10^{-15}$	$4,84 \cdot 10^{-15}$	$5,22 \cdot 10^{-15}$
500	$1,55 \cdot 10^{-14}$	$1,46 \cdot 10^{-14}$	$1,94 \cdot 10^{-14}$	$1,99 \cdot 10^{-14}$
600	$4,67 \cdot 10^{-14}$	$4,36 \cdot 10^{-14}$	$5,32 \cdot 10^{-14}$	$5,14 \cdot 10^{-14}$
700	$1,08 \cdot 10^{-13}$	$9,97 \cdot 10^{-14}$	$1,15 \cdot 10^{-13}$	$1,05 \cdot 10^{-13}$
800	$2,09 \cdot 10^{-13}$	$1,92 \cdot 10^{-13}$	$2,15 \cdot 10^{-13}$	$1,86 \cdot 10^{-13}$
900	$3,59 \cdot 10^{-13}$	$3,27 \cdot 10^{-13}$	$3,58 \cdot 10^{-13}$	$2,97 \cdot 10^{-13}$
1000	$5,65 \cdot 10^{-13}$	$5,12 \cdot 10^{-13}$	$5,51 \cdot 10^{-13}$	$4,39 \cdot 10^{-13}$

Tabela 3.18: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação $O + DBr$ nas SEPs $^3A''$ e $^3A'$.

T (K)	ICVT/ μ OMT	QM/JS
200	$9,53 \cdot 10^{-16}$	$1,41 \cdot 10^{-15}$
298	$1,40 \cdot 10^{-14}$	$2,11 \cdot 10^{-14}$
300	$1,45 \cdot 10^{-14}$	$2,19 \cdot 10^{-14}$
400	$7,16 \cdot 10^{-14}$	$1,04 \cdot 10^{-13}$
500	$2,07 \cdot 10^{-13}$	$2,83 \cdot 10^{-13}$
600	$4,48 \cdot 10^{-13}$	$5,77 \cdot 10^{-13}$
700	$8,10 \cdot 10^{-13}$	$9,88 \cdot 10^{-13}$
800	$1,30 \cdot 10^{-12}$	$1,51 \cdot 10^{-12}$
900	$1,93 \cdot 10^{-12}$	$2,13 \cdot 10^{-12}$
1000	$2,68 \cdot 10^{-12}$	$2,83 \cdot 10^{-12}$

Na Tabela 3.18, apresentamos a soma das constantes de velocidade, nas SEPs $^3A''$

Figura 3.17: Constantes de velocidade da reação $O + DBr$ na SEP $^3A'$ calculadas com diversos métodos.

e $^3A'$, para a reação $O + DBr$. A partir destes resultados é possível notar que a SEP $^3A'$ contribui muito pouco para a velocidade da reação a 200 K, cerca de 1%, seja com a ICVT/ μ OMT ou com a abordagem QM/JS; a 1000 K a contribuição da SEP de maior energia aumenta para cerca de 15% (QM/JS) ou 20% (ICVT/ μ OMT). Outro ponto notável é a diferença entre os valores das constantes de velocidade obtidas por estas duas aproximações. Embora a 1000 K o resultado QM/JS seja apenas 5,6% maior que o valor ICVT/ μ OMT, esta diferença chega a quase 50% na temperatura de 200 K. Logicamente, isto se deve ao fato de que as constantes de velocidade para a reação $O + DBr$ na SEP $^3A''$ calculadas com o método QM/JS superestimam as constantes de velocidade ICVT/ μ OMT. Isto pode ser facilmente visualizado na Figura 3.18, em que as contribuições de cada SEP e sua soma são mostradas sob a forma de um gráfico de Arrhenius.

Este fato tem uma consequência importante: na temperatura de 900 K as constantes de velocidade das reações $O + HBr$ e $O + DBr$, calculadas com o método QM/JS são iguais e a 1000 K a reação deuterada tem uma constante de velocidade ligeiramente maior que a reação com hidrogênio. Desta forma, a aproximação QM/JS prevê que a partir de 1000 K

Figura 3.18: Constantes de velocidade da reação $O + DBr$ nas SEPs $^3A''$, $^3A'$ e sua soma.

estas reações exibem efeito isotópico invertido, ou seja, a reação com o isótopo mais pesado é mais rápida que a reação com o isótopo mais leve. Porém este tipo de comportamento não é previsto pela teoria do estado de transição com contribuições de tunelamento ou por extrapolações de resultados experimentais (não foram obtidos resultados experimentais a esta temperatura).

Uma possível fonte de erros seria a aproximação *J-shifting*, porém a investigação desta possibilidade iria requerer a obtenção da probabilidade cumulativa de reação total para todos os momentos angulares. Na prática, a expansão em J é truncada em um valor para o qual se considera que a CRP esteja convergida, de acordo com algum critério. Foram realizados alguns testes neste sentido que revelaram que a convergência em relação a J é muito lenta, o que torna este tipo de cálculo impraticável, pois o custo computacional do cálculo de espalhamento é, grosseiramente, proporcional a $(2J + 1)^3$.

Além disso, para a reação $O + HBr$ houve excelente concordância entre os métodos ICVT/ μ OMT e QM/JS para a SEP $^3A''$ e discordância nas constantes de velocidade calculadas na SEP $^3A'$, enquanto para a reação $O + DBr$ houve diferenças entre as constantes de velocidade, calculadas por estes dois métodos, para a SEP $^3A''$, já para a SEP $^3A'$ as

abordagens ICVT/ μ OMT e QM/JS apresentaram resultados muito semelhantes. Desta forma, é difícil identificar a fonte de erro, pois até mesmo a precisão intrínseca destes métodos não é facilmente conhecida, uma vez que eventuais desvios possam ter origem em algum problema associado aos potencial utilizados, como, por exemplo, o pequeno poço no canal de entrada da SEP $^3A'$.

Comparação com Resultados Experimentais

Conforme discutido anteriormente, devido a alguns desvios, em especial ao comportamento da constante de velocidade a 1000 K da reação $O + DBr$, calculada com a aproximação QM/JS, preferimos excluir a SEP $^3A'$ da descrição da cinética das reações $O + HBr$ e $O + DBr$. Portanto, ao compararmos nossos resultados aos valores experimentais consideramos somente as constantes de velocidade obtidas na SEP $^3A''$. Como a SEP $^3A'$ contribui de forma mais significativa para a reação somente em altas temperaturas (cerca de 20% a 1000 K), esta simplificação não prejudica os resultados, e, muito menos, a comparação com os resultados experimentais, que só estão disponíveis em temperaturas mais baixas.

Além disso, nos limitamos a comparar diretamente as constantes de velocidade das duas reações com os valores experimentais, deixando de lado o cálculo do efeito isotópico. Isto porque os valores de efeito isotópico para este par de reações não foram determinados experimentalmente, ou seja, embora existam medidas para as duas reações, tanto com hidrogênio quanto com deutério, as medidas foram publicadas separadamente e realizadas em temperaturas diferentes. Logicamente, poderíamos estimar o efeito isotópico por meio de um ajuste dos dados experimentais, mas certamente as incertezas associadas a este tipo de abordagem comprometeriam a possibilidade de se realizar uma boa discussão deste parâmetro.

Na Tabela 3.19 mostramos as constantes de velocidade para a reação $O + HBr$, calculadas com as aproximações ICVT/ μ OMT e QM/JS, acompanhadas dos resultados experimentais [32, 33, 35–37]. Estes mesmos valores são mostrados na Figura 3.19, em um gráfico de Arrhenius.

A concordância com os dados experimentais é excelente, tanto para as constantes de velocidade calculadas com a teoria de estado de transição com contribuições de tunelamento, quanto pelo método quântico de espalhamento reativo. Este fato evidencia o

Tabela 3.19: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação $\text{O} + \text{HBr}$ calculadas e experimentais.

T (K)	ICVT/ μOMT	QM/JS	Exptl.
221	$7,73 \cdot 10^{-15}$	$8,43 \cdot 10^{-15}$	$(7,51 \pm 1,16) \cdot 10^{-15}$ a
250	$1,50 \cdot 10^{-14}$	$1,48 \cdot 10^{-14}$	$(1,65 \pm 0,09) \cdot 10^{-14}$ b
254	$1,63 \cdot 10^{-14}$	$1,60 \cdot 10^{-14}$	$(1,39 \pm 0,13) \cdot 10^{-14}$ a
267	$2,12 \cdot 10^{-14}$	$2,02 \cdot 10^{-14}$	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-14}$ c
272	$2,33 \cdot 10^{-14}$	$2,20 \cdot 10^{-14}$	$(2,55 \pm 0,09) \cdot 10^{-14}$ b
283	$2,84 \cdot 10^{-14}$	$2,64 \cdot 10^{-14}$	$(3,3 \pm 0,15) \cdot 10^{-14}$ c
291	$3,26 \cdot 10^{-14}$	$3,00 \cdot 10^{-14}$	$(3,7 \pm 0,15) \cdot 10^{-14}$ c
298	$3,62 \cdot 10^{-14}$	$3,35 \cdot 10^{-14}$	$(3,37 \pm 0,35) \cdot 10^{-14}$ a
298	$3,62 \cdot 10^{-14}$	$3,35 \cdot 10^{-14}$	$(3,51 \pm 0,16) \cdot 10^{-14}$ b
298	$3,62 \cdot 10^{-14}$	$3,35 \cdot 10^{-14}$	$(3,51 \pm 0,26) \cdot 10^{-14}$ b
298	$3,62 \cdot 10^{-14}$	$3,35 \cdot 10^{-14}$	$(3,52 \pm 0,17) \cdot 10^{-14}$ d
298	$3,62 \cdot 10^{-14}$	$3,35 \cdot 10^{-14}$	$(3,56 \pm 0,15) \cdot 10^{-14}$ b
298	$3,62 \cdot 10^{-14}$	$3,35 \cdot 10^{-14}$	$(3,65 \pm 0,15) \cdot 10^{-14}$ b
298	$3,62 \cdot 10^{-14}$	$3,35 \cdot 10^{-14}$	$(4,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-14}$ e
303	$3,98 \cdot 10^{-14}$	$3,62 \cdot 10^{-14}$	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-14}$ c
311	$4,51 \cdot 10^{-14}$	$4,07 \cdot 10^{-14}$	$(5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$ c
326	$5,63 \cdot 10^{-14}$	$5,04 \cdot 10^{-14}$	$(5,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$ c
333	$6,22 \cdot 10^{-14}$	$5,55 \cdot 10^{-14}$	$(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-14}$ c
344	$7,21 \cdot 10^{-14}$	$6,41 \cdot 10^{-14}$	$(6,87 \pm 0,12) \cdot 10^{-14}$ d
345	$7,31 \cdot 10^{-14}$	$6,49 \cdot 10^{-14}$	$(7,12 \pm 0,53) \cdot 10^{-14}$ b
346	$7,41 \cdot 10^{-14}$	$6,58 \cdot 10^{-14}$	$(7,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-14}$ c
361	$8,96 \cdot 10^{-14}$	$7,92 \cdot 10^{-14}$	$(9,95 \pm 0,49) \cdot 10^{-14}$ a
368	$9,75 \cdot 10^{-14}$	$8,61 \cdot 10^{-14}$	$(9,1 \pm 0,25) \cdot 10^{-14}$ c
391	$1,27 \cdot 10^{-13}$	$1,12 \cdot 10^{-13}$	$(1,26 \pm 0,05) \cdot 10^{-13}$ c
402	$1,42 \cdot 10^{-13}$	$1,25 \cdot 10^{-13}$	$(1,52 \pm 0,14) \cdot 10^{-13}$ b
407	$1,50 \cdot 10^{-13}$	$1,32 \cdot 10^{-13}$	$(1,58 \pm 0,02) \cdot 10^{-13}$ d
419	$1,69 \cdot 10^{-13}$	$1,49 \cdot 10^{-13}$	$(1,65 \pm 0,17) \cdot 10^{-13}$ c
430	$1,88 \cdot 10^{-13}$	$1,65 \cdot 10^{-13}$	$(1,77 \pm 0,12) \cdot 10^{-13}$ c
455	$2,36 \cdot 10^{-13}$	$2,07 \cdot 10^{-13}$	$(2,46 \pm 0,17) \cdot 10^{-13}$ a
499	$3,35 \cdot 10^{-13}$	$2,94 \cdot 10^{-13}$	$(3,72 \pm 0,08) \cdot 10^{-13}$ d
554	$4,90 \cdot 10^{-13}$	$4,30 \cdot 10^{-13}$	$(5,06 \pm 0,17) \cdot 10^{-13}$ d

^a Referência 36.

^b Referência 37.

^c Referência 33.

^d Referência 35.

^e Referência 32.

sucesso da abordagem adotada na descrição da cinética de processos elementares e atesta a qualidade da superfície de energia potencial construída, principalmente, porque o cálculo dos elementos da matriz S depende de todo o potencial e não somente das regiões próximas ao estado de transição. Podemos, então, afirmar que as regiões mais importantes da superfície para descrever a reação $\text{O} + \text{HBr} \rightarrow \text{OH} + \text{Br}$, ou seja, a altura e largura da barreira, que, respectivamente, determinam o valor da constante de velocidade e a contribuição do tunelamento estão bem caracterizadas.

Neste ponto é interessante lembrar que a altura da barreira da SEP $^3A''$ foi determinada a partir do valor obtido no nível de teoria CCSD(T)/CBS, ao qual foram feitas

Figura 3.19: Dados experimentais obtidos das referências: NW [37], NBS [36], SC [35], BS [33] e TG [32].

correções aditivas para considerar efeitos relativísticos escalares e spin-órbita, correção caroço-valência e a contribuição de excitações triplas e quádruplas. Estas correções diminuíram o valor da barreira CCSD(T)/CBS em $0,91 \text{ kcal mol}^{-1}$, diferença que, embora seja considerada dentro da chamada precisão química, corresponderia a um erro por um fator de 4,6 na determinação da constante de velocidade desta reação a 298 K. Outra comparação pertinente é a análise da barreira no nível MRCISD+Q/CBS+SO, procedimento empregado para obter a superfície que foi corrigida pelo cálculo de *benchmark* da barreira. Nesta superfície não corrigida pelo fator multiplicativo, a barreira de reação era ainda maior que a obtida no nível CCSD(T)/CBS: $6,55 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esta diferença de $1,54 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a nossa melhor estimativa, de $5,01 \text{ kcal mol}^{-1}$, corresponderia a um erro por um fator de 13,5 na constante de velocidade a 298 K. Desta discussão é importante notar que mesmo níveis de cálculo considerados bastante rigorosos podem ter erros consideráveis na constantes de velocidade, porém estes podem se beneficiar de cancelamentos de erros utilizando métodos cinéticos mais simples, como a teoria do estado de transição convencional.

Logicamente, os resultados aqui apresentados podem também ter sido beneficiados por este tipo de cancelamento de erros, porém o nível de cálculo empregado na construção da SEP, a ótima concordância entre os dois modelos cinéticos utilizados e também destes com os valores experimentais, nos dão confiança para acreditar que não seja este o caso.

Nossos resultados para a reação $O + HBr$, mostrados na Tabela 3.13, foram ajustados a uma expressão de Arrhenius modificada, $BT^n \exp(-C/T)$. Para os resultados QM/JS, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, foi obtida a seguinte expressão

$$k = 4,793 \cdot 10^{-19} T^{2,336} e^{-621,0/T} \quad (3.2.2)$$

que reproduz os dez valores da Tabela 3.13 com desvio médio de 5,2%. Para as constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, obtidas com o método ICVT/ μ OMT, os dados foram ajustados pela expressão

$$k = 6,348 \cdot 10^{-18} T^{2,014} e^{-832,0/T} \quad (3.2.3)$$

com desvio médio de 2,2%.

Para a reação $O + DBr$, os resultados experimentais estão limitados às medidas realizadas por Brown e Smith [34] em 1978. A comparação direta destes valores com nossos resultados, obtidos com as aproximações ICVT/ μ OMT e QM/JS, é mostrada na Tabela 3.20.

Tabela 3.20: Constantes de velocidade, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a reação $O + DBr$ calculadas e experimentais.

T (K)	ICVT/ μ OMT	QM/JS	Exptl. ^a
295	$1,25 \cdot 10^{-14}$	$1,93 \cdot 10^{-14}$	$(1,36 \pm 0,13) \cdot 10^{-14}$
305	$1,52 \cdot 10^{-14}$	$2,35 \cdot 10^{-14}$	$(1,93 \pm 0,3) \cdot 10^{-14}$
320	$2,01 \cdot 10^{-14}$	$3,09 \cdot 10^{-14}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-14}$
326	$2,24 \cdot 10^{-14}$	$3,43 \cdot 10^{-14}$	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-14}$
340	$2,83 \cdot 10^{-14}$	$4,31 \cdot 10^{-14}$	$(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-14}$
356	$3,63 \cdot 10^{-14}$	$5,50 \cdot 10^{-14}$	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-14}$
380	$5,12 \cdot 10^{-14}$	$7,66 \cdot 10^{-14}$	$(5,15 \pm 0,3) \cdot 10^{-14}$
396	$6,32 \cdot 10^{-14}$	$9,37 \cdot 10^{-14}$	$(6,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-14}$
419	$8,34 \cdot 10^{-14}$	$1,22 \cdot 10^{-13}$	$(8,35 \pm 0,8) \cdot 10^{-14}$

^a Referência 34.

Vê-se que a concordância dos resultados obtidos pela teoria do estado de transição com contribuições de tunelamento e os valores experimentais é excelente, enquanto as constantes de velocidade calculadas a partir do modelo de espalhamento quântico superestimam

Figura 3.20: Constantes de velocidade da reação $O + DBr$ calculadas e experimentais. Dados experimentais obtidos da referência 34.

os resultados experimentais por cerca de 40%, em média. Logicamente, este excelente desempenho da teoria do estado de transição frente às determinações experimentais, tanto para a reação $O + DBr$ quanto para $O + HBr$, nos faz crer que os desvios observados podem estar associados à aproximação *J-shifting*, como mencionado anteriormente. Além disso, há somente um conjunto de dados experimentais, no qual algumas determinações apresentam incertezas de até 15%. A comparação entre nossos valores e estes resultados experimentais também é mostrada na Figura 3.20.

Por fim, nossos resultados para a reação $O + DBr$ foram ajustados a expressões de Arrhenius modificadas. As constantes de velocidade, calculadas pelo método QM/JS, mostradas na Tabela 3.16, são reproduzidas pela expressão

$$k = 2,036 \cdot 10^{-16} T^{1,546} e^{-1247,8/T} \quad (3.2.4)$$

com desvio médio de 2,9%. Para as constantes de velocidade ICVT/μOMT foi obtida a expressão

$$k = 6,531 \cdot 10^{-18} T^{2,011} e^{-1135,9/T} \quad (3.2.5)$$

que apresenta um erro médio de 2,7%.

Capítulo 4

Conclusão

Neste trabalho, estudamos as reações de interesse atmosférico $O + HBr$ e $O + DBr$. Numa primeira etapa, construímos as superfícies de energia potencial necessárias para a descrição do sistema utilizando uma abordagem totalmente *ab initio*. Estas foram obtidas através de funções analíticas interpoladas pelo método RKHS, a partir de cálculos de estrutura eletrônica no nível de teoria MRCISD+Q/CBS. Com o intuito de obter a melhor estimativa possível para a altura da barreira de reação, realizamos uma série de correções aditivas para este parâmetro, em que foram considerados efeitos relativísticos (escalares e spin-órbita), correlação caroço-valência e correlação de ordem alta (excitações triplas e quádruplas).

O estudo cinético, baseado nas superfícies obtidas, utilizou a teoria do estado de transição, em que se pode observar a contribuição da minimização da constante de velocidade em relação à posição do estado de transição bem como a contribuição do efeito de tunelamento, que permitiram uma descrição que resultou em constantes de velocidades muito próximas às experimentais. Além deste tratamento semiclássico, empregamos uma aproximação de espalhamento reativo quântico (QM/JS) que levou a ótimos resultados, concordando tanto com os cálculos de TST quanto com os valores experimentais da literatura. Estes fatos confirmam a qualidade das superfícies construídas e utilizadas neste trabalho, bem como dos procedimentos escolhidos, tanto na parte de estrutura eletrônica quanto de cinética.

Dado o sucesso deste estudo podemos afirmar que aprendemos a dominar estas técnicas, que são, de modo geral, aplicáveis a quaisquer reações entre átomos e moléculas diatômicas em fase gasosa. Além disso, há algumas potencialidades do tratamento empregado que ainda podem ser exploradas: cálculo de quantidades mais detalhadas da dinâmica da reação, como constantes de velocidade estado-a-estado e distribuição de estados vibrorotacionais do produto OH e a utilização das SEPs em cálculos de trajetórias semiclássicas.

Referências

- [1] L. Pauling, *General Chemistry*, W. H. Freeman, 3^a edição, 1970.
- [2] R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press, 2005.
- [3] P. L. Houston, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, McGraw-Hill Companies, 2001.
- [4] G. E. Moore, *Electronics* **38**, 4 (1965).
- [5] A. Fernández-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein e D. G. Truhlar, *Chem. Rev.* **106**, 4518 (2006).
- [6] D. G. Fleming, D. J. Arseneau, O. Sukhorukov, J. H. Brewer, S. L. Mielke, G. C. Schatz, B. C. Garrett, K. A. Peterson e D. G. Truhlar, *Science* **331**, 448 (2011).
- [7] M. H. Alexander, *Science* **331**, 411 (2011).
- [8] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, 2000.
- [9] Y. Bedjanian e G. Poulet, *Chem. Rev.* **103**, 4639 (2003).
- [10] M. J. Molina e F. S. Rowland, *Nature* **249**, 810 (1974).
- [11] R. J. Cicerone, *Science* **237**, 35 (1987).
- [12] S. C. Wofsy, M. B. McElroy e Y. L. Yung, *Geophys. Res. Lett.* **2**, 215 (1975).
- [13] P. Wennberg, R. Cohen, R. Stimpfle, J. Koplow, J. Anderson, R. Salawitch, D. Falney, E. Woodbridge, E. Keim, R. Gao, C. Webster, R. May, D. Toohey, L. Avallone, M. Proffitt, M. Loewenstein, J. Podolske, K. Chan e S. Wofsy, *Science* **266**, 398 (1994).
- [14] Y. L. Yung, J. P. Pinto, R. T. Watson e S. P. Sander, *J. Atmos. Sci.* **37**, 339 (1980).
- [15] A. G. S. de Oliveira-Filho, Y. A. Aoto e F. R. Ornellas, *J. Chem. Phys.* **135**, 044308 (2011).
- [16] F. B. C. Machado, S. M. Resende e F. R. Ornellas, *Mol. Phys.* **100**, 699 (2002).
- [17] F. R. Ornellas, *J. Chem. Phys.* **125**, 114314 (2006).
- [18] F. R. Ornellas, *J. Chem. Phys.* **126**, 204314 (2007).
- [19] A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, *Chem. Phys. Lett.* **510**, 31 (2011).
- [20] W. Hermoso e F. R. Ornellas, *J. Chem. Phys.* **132**, 194316 (2010).
- [21] W. Hermoso e F. R. Ornellas, *Chem. Phys.* **397**, 98 (2012).
- [22] F. R. Ornellas, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 469 (2000).
- [23] F. R. Ornellas e S. M. Resende, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **33**, L383 (2000).
- [24] S. M. Resende e F. R. Ornellas, *J. Phys. Chem. A* **104**, 11934 (2000).

- [25] Y. A. Aoto e F. R. Ornellas, *J. Phys. Chem. A* **111**, 521 (2007).
- [26] W. Hermoso e F. R. Ornellas, *Chem. Phys. Lett.* **459**, 77 (2008).
- [27] W. Hermoso e F. R. Ornellas, *Chem. Phys. Lett.* **479**, 201 (2009).
- [28] W. Hermoso e F. R. Ornellas, *Chem. Phys. Lett.* **499**, 213 (2010).
- [29] Y. A. Aoto, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **902**, 90 (2009).
- [30] A. G. S. de Oliveira-Filho, Y. A. Aoto e F. R. Ornellas, *J. Phys. Chem. A* **113**, 1397 (2009).
- [31] W. Hermoso, N. B. Jaufeerally, P. Ramasami e F. R. Ornellas, *Int. J. Quantum Chem.* (2012), no prelo.
- [32] G. A. Takacs e G. P. Glass, *J. Phys. Chem.* **77**, 1182 (1973).
- [33] R. D. H. Brown e I. W. M. Smith, *Int. J. Chem. Kinet.* **7**, 301 (1975).
- [34] R. D. H. Brown e I. W. M. Smith, *Int. J. Chem. Kinet.* **10**, 1 (1978).
- [35] D. L. Singleton e R. J. Cvetanović, *Can. J. Chem.* **56**, 2934 (1978).
- [36] D. F. Nava, S. R. Bosco e L. J. Stief, *J. Chem. Phys.* **78**, 2443 (1983).
- [37] J. M. Nicovich e P. H. Wine, *Int. J. Chem. Kinet.* **22**, 379 (1990).
- [38] J. E. Spencer e G. P. Glass, *Int. J. Chem. Kinet.* **9**, 97 (1977).
- [39] K. G. McKendrick, D. J. Rakestraw e R. N. Zare, *Faraday Discuss.* **84**, 39 (1987).
- [40] K. G. McKendrick, D. J. Rakestraw, R. Zhang e R. N. Zare, *J. Phys. Chem.* **92**, 5530 (1988).
- [41] M. Brouard e C. Vallance, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3602 (2001).
- [42] B. A. Hodgson e J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* **55**, 4745 (1971).
- [43] J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.* **5**, 161 (1972).
- [44] L. J. Kirsch e J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* **57**, 4498 (1972).
- [45] C. A. Parr, J. C. Polanyi e W. H. Wong, *J. Chem. Phys.* **58**, 5 (1973).
- [46] H. Koizumi, G. C. Schatz e M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **95**, 6421 (1991).
- [47] B. Ramachandran, J. Senekowitsch e R. E. Wyatt, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 387 (1997).
- [48] B. Ramachandran, E. A. Schrader III, J. Senekowitsch e R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.* **111**, 3862 (1999).
- [49] B. Ramachandran e K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **119**, 9590 (2003).

- [50] A. J. Binder, R. Dawes, A. W. Jasper e J. P. Camden, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2940 (2010).
- [51] S. W. Mayer e L. Schieler, *J. Phys. Chem.* **72**, 236 (1968).
- [52] E. J. Shipsey, *J. Chem. Phys.* **58**, 232 (1973).
- [53] M. Broida, M. Tamir e A. Persky, *Chem. Phys.* **110**, 83 (1986).
- [54] A. Persky e H. Kornweitz, *Chem. Phys.* **133**, 415 (1989).
- [55] J. Urban e V. Staemmler, *Chem. Phys.* **178**, 279 (1993).
- [56] S. P. Sander, J. Abbatt, J. R. Barker, J. B. Burkholder, R. R. Friedl, D. M. Golden, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, V. L. Orkin e P. H. Wine, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 17, 2011, JPL Publication 10-6, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- [57] A. F. Jalbout, *J. Mol. Struc. (THEOCHEM)* **571**, 103 (2001).
- [58] T. Xie, J. M. Bowman, K. A. Peterson e B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.* **119**, 9601 (2003).
- [59] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [60] M. Born e K. Huang, *The Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, 1954.
- [61] L. Pauling e E. B. Wilson, Jr., *Introduction to Quantum Mechanics: with applications to Chemistry*, McGraw-Hill, 1935.
- [62] G. C. Schatz e M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Prentice Hall, 1993.
- [63] D. G. Truhlar, *Potential Energy Surfaces*. In: R. A. Meyers (Ed.) *The Encyclopedia of Physical Science and Technology*, vol. 13, Academic Press, 3^a edição, 2001. p. 9–17.
- [64] D. R. Yarkony, *Chem. Rev.* **112**, 481 (2012).
- [65] K. Piszczatowski, G. Łach, M. Przybytek, J. Komasa, K. Pachucki e B. Jeziorski, *J. Chem. Theory Comp.* **5**, 3039 (2009).
- [66] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **112**, 371 (2012).
- [67] S. L. Mielke, D. W. Schwenke, G. C. Schatz, B. C. Garrett e K. A. Peterson, *J. Phys. Chem. A* **113**, 4479 (2009).
- [68] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure theory*, McGraw-Hill, 1989.
- [69] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, 2^a edição, 1990.

- [70] D. B. Cook, *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Oxford University Press, 1998.
- [71] T. Helgaker, P. Jørgensen e J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, 2000.
- [72] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley, 2^a edição, 2004.
- [73] C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim e G. E. Scuseria (Eds.), *Theory and Applications of Computational Chemistry : The First Forty Years*, Elsevier, 2005.
- [74] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 2^a edição, 2006.
- [75] N. H. Morgon e K. Coutinho (Eds.), *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, 2007.
- [76] I. Shavitt e R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics : MBPT and Coupled-Cluster Theory*, Cambridge University Press, 2009.
- [77] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. A* **117**, 610 (1928).
- [78] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. A* **118**, 351 (1928).
- [79] W. Pauli, *Phys. Rev.* **58**, 716 (1940).
- [80] R. P. Feynman, R. B. Leighton e M. Sands, *Lições de Física de Feynman*, Bookman, 2008.
- [81] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [82] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. e R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [83] K. A. Peterson e T. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **117**, 10548 (2002).
- [84] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson e T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **110**, 7667 (1999).
- [85] W. A. de Jong, R. J. Harrison e D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **114**, 48 (2001).
- [86] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **119**, 11099 (2003).
- [87] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll e M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003).
- [88] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen e H. Stoll, *J. Phys. Chem.A* **110**, 13877 (2006).
- [89] K. A. Peterson e K. E. Yousaf, *J. Chem. Phys.* **133**, 174116 (2010).
- [90] D. E. Woon e T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- [91] N. J. DeYonker, K. A. Peterson e A. K. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **111**, 11383 (2007).

- [92] D. Feller, K. A. Peterson e J. G. Hill, *J. Chem. Phys.* **135**, 044102 (2011).
- [93] K. Balasubramanian, *Relativistic Effects in Chemistry Part A: Theory and Techniques*, Wiley, 1997.
- [94] T. Nakajima e K. Hirao, *Chem. Rev.* **112**, 385 (2012).
- [95] O. Tishchenko e D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **130**, 024105 (2009).
- [96] M. L. Abrams e C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **107**, 5611 (2003).
- [97] A. A. Golubeva, A. V. Nemukhin, S. J. Klippenstein, L. B. Harding e A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. A* **111**, 13264 (2007).
- [98] L. B. Harding, S. J. Klippenstein e A. W. Jasper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4055 (2007).
- [99] J. S. Wright e S. K. Gray, *J. Chem. Phys.* **69**, 67 (1978).
- [100] G. C. Schatz, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 669 (1989).
- [101] K. S. Sorbie e J. N. Murrell, *Mol. Phys.* **29**, 1387 (1975).
- [102] A. J. C. Varandas e J. N. Murrell, *Faraday Discuss.* **62**, 92 (1977).
- [103] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley e A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley, 1984.
- [104] P. G. Hajigeorgiou e R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **112**, 3949 (2000).
- [105] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling e B. P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing (FORTRAN Version)*, Cambridge University Press, 1989.
- [106] J. W. Eaton, *GNU Octave Manual*, Network Theory Limited, 2002.
- [107] K. A. Peterson, S. Skokov e J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **111**, 7446 (1999).
- [108] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **113**, 4598 (2000).
- [109] T.-S. Ho e H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **104**, 2584 (1996).
- [110] T. Hollebeek, T.-S. Ho e H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **106**, 7223 (1997).
- [111] T. Hollebeek, T.-S. Ho e H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **114**, 3940 (2001).
- [112] T.-S. Ho e H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **119**, 6433 (2003).
- [113] K. J. Laidler, *Pure Appl. Chem.* **53**, 753 (1981).
- [114] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).
- [115] H. Eyring, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 41 (1938).
- [116] M. G. Evans e M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 875 (1935).

- [117] M. G. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 49 (1938).
- [118] D. G. Truhlar, A. D. Isaacson e B. C. Garrett, *Generalized Transition State Theory*. In: M. Baer (Ed.), *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, vol. 4, CRC Press, 1985. p. 65–137.
- [119] B. C. Garrett e D. G. Truhlar, *Variational Transition State Theory*. In: C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim e G. E. Scuseria (Eds.), *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, Elsevier, 2005. p. 67–87.
- [120] A. Fernández-Ramos, B. A. Ellingson, B. C. Garrett e D. G. Truhlar, *Variational Transition State Theory with Multidimensional Tunneling*. In: K. B. Lipkowitz e T. R. Cundari (Eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 23, Wiley-VCH, 2007. p. 125–232.
- [121] A. Kuppermann e G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **62**, 2502 (1975).
- [122] S. L. Mielke, B. C. Garrett e K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **116**, 4142 (2002).
- [123] S. L. Mielke, K. A. Peterson, D. W. Schwenke, B. C. Garrett, D. G. Truhlar, J. V. Michael, M.-C. Su e J. W. Sutherland, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 063201 (2003).
- [124] D. G. Fleming, D. J. Arseneau, O. Sukhorukov, J. H. Brewer, S. L. Mielke, D. G. Truhlar, G. C. Schatz, B. C. Garrett e K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **135**, 184310 (2011).
- [125] D. Skouteris, J. F. Castillo e D. E. Manolopoulos, *Comput. Phys. Commun.* **133**, 128 (2000).
- [126] A. Kuppermann, G. C. Schatz e M. Baer, *J. Chem. Phys.* **65**, 4596 (1976).
- [127] G. C. Schatz e A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **65**, 4624 (1976).
- [128] G. C. Schatz e A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **65**, 4642 (1976).
- [129] G. C. Schatz e A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **65**, 4668 (1976).
- [130] A. Laganà e A. Riganelli (Eds.), *Lecture Notes in Chemistry - Reaction and Molecular Dynamics*, Springer Berlin / Heidelberg, 1999.
- [131] J. Z. H. Zhang, *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*, World Scientific, 1999.
- [132] Q. Sun, J. M. Bowman, G. C. Schatz, J. R. Sharp e J. N. L. Connor, *J. Chem. Phys.* **92**, 1677 (1990).
- [133] J. M. Bowman, *J. Phys. Chem.* **95**, 4960 (1991).
- [134] J. M. Bowman, *Theor. Chem. Acc.* **108**, 125 (2002).
- [135] H.-J. Werner e P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [136] P. J. Knowles e H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).
- [137] M. P. Deskevich, D. J. Nesbitt e H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **120**, 7281 (2004).

- [138] H.-J. Werner e P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- [139] P. J. Knowles e H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
- [140] S. R. Langhoff e E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **8**, 61 (1974).
- [141] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch e J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997).
- [142] K. A. Peterson, D. E. Woon e T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **100**, 7410 (1994).
- [143] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles e P. Palmieri, *Mol. Phys.* **98**, 1823 (2000).
- [144] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople e M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [145] J. D. Watts, J. Gauss e R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 8718 (1993).
- [146] P. J. Knowles, C. Hampel e H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **99**, 5219 (1993).
- [147] J. Noga e R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987).
- [148] G. E. Scuseria e H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 382 (1988).
- [149] M. Kállay e P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* **115**, 2945 (2001).
- [150] S. A. Kucharski e R. J. Bartlett, *Theor. Chim. Acta* **80**, 387 (1991).
- [151] S. A. Kucharski e R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **97**, 4282 (1992).
- [152] N. Oliphant e L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **95**, 6645 (1991).
- [153] M. Douglas e N. M. Kroll, *Ann. Phys.* **82**, 89 (1974).
- [154] H.-J. Werner, P. J. Knowles, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, G. Knizia, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang e A. Wolf, MOLPRO, versão 2010.1, um pacote de programas *ab initio*, 2010.
- [155] MRCC, um programa de Química Quântica baseado em *string* escrito por M. Kállay. Veja também M. Kállay, P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* **115** 2945 (2001), bem como www.mrcc.hu.
- [156] B. Ruscic, A. F. Wagner, L. B. Harding, R. L. Asher, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, Y. Song, X. Qian, C.-Y. Ng, J. Liu, W. Chen e D. W. Schwenke, *J. Phys. Chem. A* **106**, 2727 (2002).
- [157] E. A. Shenyavskaya e V. S. Yungman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **33**, 923 (2004).
- [158] K. P. Huber e G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, 1979.

- [159] B. J. Drouin, C. E. Miller, H. S. Müller e E. A. Cohen, *J. Mol. Spectrosc.* **205**, 128 (2001).
- [160] H. Kim, K. S. Dooley, E. R. Johnson e S. W. North, *J. Chem. Phys.* **124**, 134304 (2006).
- [161] J. Senekowitsch, *Spektroskopische Eigenschaften aus Elektronischen Wellenfunktionen*, Tese de Doutorado, Universität Frankfurt, 1988.
- [162] J. Zheng, S. Zhang, B. J. Lynch, J. C. Corchado, Y.-Y. Chuang, P. L. Fast, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, G. C. Lynch, K. A. Nguyen, C. F. Jackels, A. F. Ramos, B. A. Ellingson, V. S. Melissas, J. Villà, I. Rossi, E. L. Coitiño, J. Pu, T. V. Albu, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Isaacson e D. G. Truhlar, POLYRATE 2010-A, University of Minnesota, Minnesota, 2010.

Apêndice A

Coordenadas de Jacobi

Ao considerar a colisão de um átomo A com uma molécula BC e, paralelamente, as colisões de B com CA, e C com AB, é necessário escolher uma maneira conveniente de especificar a localização destes átomos, conforme mostrado no sistema de coordenadas contido da Figura A.1.

Figura A.1: Vetores utilizados para especificar a localização dos átomos A, B e C em relação ao centro de massa O. Os pontos G_{BC} , G_{AC} e G_{AB} indicam as localizações dos centros de massa das diatômicas BC, AC e AB, respectivamente. As definições dos vetores e ângulos indicados são fornecidas no texto.

O vetor $\vec{R}_\alpha$ é o vetor que parte do centro de massas da molécula BC, indicado como G_{BC} , e vai até o átomo A, e o vetor $\vec{r}_\alpha$ é o vetor que sai de B e vai até o átomo C. Se $|\vec{R}_\alpha| \rightarrow \infty$ com $|\vec{r}_\alpha|$ finito, obtém-se o arranjo do canal A + BC, indicado pelo símbolo α . Os vetores $\vec{R}_\beta$, $\vec{r}_\beta$ e $\vec{R}_\gamma$, $\vec{r}_\gamma$ são definidos de maneira análoga e correspondem aos canais B + AC (β) e C + AB (γ). A definição destes vetores é cíclica nos índices $\alpha\beta\gamma$ e utilizamos a representação $\lambda\nu\kappa$ para representar qualquer uma das permutações cíclicas $\alpha\beta\gamma$, $\beta\gamma\alpha$ e $\gamma\alpha\beta$.

Uma forma conveniente de expressar um potencial que seja função da configuração deste sistema é utilizar as coordenadas de Jacobi: $\vec{R}_\lambda$, $\vec{r}_\lambda$ e γ_λ ($\lambda = \alpha, \beta$, ou γ) em que λ_γ

é o ângulo entre $\vec{R}_\lambda$ e $\vec{r}_\lambda$, definido por

$$\gamma_\lambda = \arccos \left(\frac{\vec{R}_\lambda \cdot \vec{r}_\lambda}{|\vec{R}_\lambda| |\vec{r}_\lambda|} \right) \quad (\text{A.1})$$

Este conjunto de variáveis é bastante útil para descrever o movimento de moléculas tri-atômicas, e a energia potencial na forma $V = V^\lambda(r_\lambda, R_\lambda, \gamma_\lambda)$, para configurações em que R_λ é significantemente maior que R_ν e R_κ , por exemplo. Desta forma, estas coordenadas podem ser consideradas como variáveis naturais para descrever os movimentos de translação, vibração e rotação para o canal λ , mas são inadequadas e ineficientes para descrever o arranjo dos canais ν e κ .

Apêndice B

Coordenadas Hiperesféricas de Delves

O uso das coordenadas hiperesféricas de Delves tem motivação na procura de um sistema de coordenadas que conecte naturalmente reagentes e produtos, ou seja, limites assintóticos com arranjos moleculares distintos. Conforme mostrado no Apêndice A, as coordenadas de Jacobi se identificam com um determinado limite assintótico e são pouco adequadas para outras regiões. As coordenadas de Jacobi são o ponto de partida para a obtenção das coordenadas hiperesféricas, simplesmente dadas como coordenadas polares, em que a variável radial, ρ , definida como

$$\rho = (R_\lambda^2 + r_\lambda^2)^{1/2} \quad (\text{B.1})$$

é independente do arranjo. O ângulo polar é dado por

$$\eta_\lambda = \arctan \left(\frac{r_\lambda}{R_\lambda} \right) \quad (\text{B.2})$$

e o ângulo azimutal é o ângulo entre os vetores $\vec{R}_\lambda$ e $\vec{r}_\lambda$ (eq. A.1). Nota-se que estes ângulos dependem do arranjo. A semelhança entre as coordenadas de Jacobi e as coordenadas hiperesféricas pode ser vista no limite de ρ grande, em que a variável radial se identifica com R_λ enquanto o ângulo polar é paralelo à coordenada r_λ . Para ρ fixo, o valor de η_λ indica a qual canal a região do espaço de configurações pertence, então, neste sentido, as coordenadas hiperesféricas de Delves se modificam suavemente conforme passa da região dos reagentes para a região dos produtos.

Apêndice C

Função de Rotação de Wigner

A função de rotação de Wigner, $D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma)$, é um elemento de matriz da representação do operador de rotação, $\hat{\mathcal{D}}$, na base de autoestados de $\hat{\mathbf{J}}^2$ e $\hat{J}_z$. Como uma rotação arbitrária pode ser especificada pelos três ângulos de Euler, nesta parametrização, o operador de rotação é dado por

$$\hat{\mathcal{D}}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp\left(-\frac{i\hat{J}_z\alpha}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{J}_y\beta}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{J}_z\gamma}{\hbar}\right) \quad (\text{C.1})$$

e, portanto, a função de rotação de Wigner é escrita como

$$\begin{aligned} D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) &\equiv \langle jm' | \hat{\mathcal{D}}(\alpha, \beta, \gamma) | jm \rangle \\ &= e^{-i(m'\alpha+m\gamma)} \langle jm' | e^{-i\hat{J}_y\beta/\hbar} | jm \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

É conveniente definir o termo que se refere à rotação em torno do eixo y como a função d de Wigner

$$d_{m'm}^j(\beta) = \left\langle jm' \left| \exp\left(-\frac{i\hat{J}_y\beta}{\hbar}\right) \right| jm \right\rangle \quad (\text{C.3})$$

uma vez que a determinação destes elementos não é trivial, pois o operador $\hat{J}_y$ não é diagonal nesta base. Uma fórmula fechada para a função d de Wigner é dada por:

$$\begin{aligned} d_{m'm}^j(\beta) &= \sum_k (-1)^{k-m+m'} \frac{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!}}{(j+m-k)!k!(j-k-m')!(k-m+m')!} \\ &\quad \times \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2j-2k+m-m'} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2k-m+m'} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

em que a soma sobre o índice k é feita para que os fatoriais que o envolvem não sejam negativos.

Súmula Curricular

- Dados Pessoais

Nome: Antonio Gustavo Sampaio de Oliveira Filho

Data e Local de Nascimento: 20/09/1986 - Jarú - Rondônia.

- Educação

Colégio Bom Jesus, Ensino Fundamental, Curitiba - PR, 2000.

Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Ensino Médio, Curitiba - PR, 2003.

Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2004. Graduação Engenharia Química - Incompleto

Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2006. Graduação Bacharelado em Química - Incompleto

Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2009. Graduação Bacharelado em Química

Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2013. Doutorado em Química

- Formação Complementar

Estágio de Iniciação Científica, University of Minnesota, Minneapolis - MN - EUA, 2009.

Vibros II – Curso de Espectroscopia Vibracional “Prof. Oswaldo Sala”. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2009.

6th MOLCAS Workshop. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2010.

- Congressos e Simpósios

- 14th International Congress of Quantum Chemistry, 2012.

- I Encontro de Cinética e Dinâmica Química dos Países do Cone Sul, 2012.

- XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2011.

- 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

- 36^o Congrès de Chimie Théorique d'expression latine, 2010.
- XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2009.
- I Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química - USP, 2009.
- 31^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2008.
- XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008.
- XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2007.
- Ocupação
 - Bolsista de Iniciação Científica, FAPESP, 10/2007 - 07/2009.
 - Bolsista de Doutorado Direto, FAPESP, 08/2009 - 11/2012.
- Publicações
 - A. G. S. de Oliveira-Filho, F. R. Ornellas e K. A. Peterson, Accurate *ab initio* potential energy surfaces for the $^3A''$ and the $^3A'$ electronic states of the $O(^3P) + HBr$ system. *J. Chem. Phys.* **136**, 174316 (2012).
 - Y. A. Aoto, A. G. S. de Oliveira-Filho, K. Franzreb e F. R. Ornellas, Metastable BrO^{2+} and NBr^{2+} molecules in the gas phase, *J. Chem. Phys.* **134**, 104303 (2011).
 - A. G. S. de Oliveira-Filho, T. V. Alves, V. W. Ribas, L. F. A. Ferrão, O. Roberto-Neto, F. B. C. Machado e F. R. Ornellas, A CASSCF/MRCI study of the low-lying electronic states of the BeS molecule. *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 1694 (2011).
 - A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, Electronic Structure and Spectra of a New Molecular Species: SI. A Theoretical Contribution. *Chem. Phys. Lett.* **510**, 31 (2011).
 - A. P. L. Batista, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, Excited Electronic States, Transition Probabilities, and Radiative Lifetimes of CAs: A Theoretical Contribution and Challenge to Experimentalists. *J. Phys. Chem. A* **115**, 8399 (2011).

◦ A. G. S. de Oliveira-Filho, Y. A. Aoto e F. R. Ornellas, Full-dimensional analytical *ab initio* potential energy surface of the ground state of HOI. *J. Chem. Phys.* **135**, 044308 (2011).

◦ A. G. S. de Oliveira-Filho, Y. A. Aoto e F. R. Ornellas, New Molecular Species of Potential Interest to Atmospheric Chemistry: Isomers on the [H, S₂, Br] Potential Energy Surface. *J. Phys. Chem. A* **113**, 1397 (2009).

◦ Y. A. Aoto, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, Isomers on the [H, S₂, Cl] potential energy surface: A high level investigation. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **902**, 90 (2009).

◦ T. V. Alves, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, The Reaction of Methyl Radical with Nitrogen Atom on the Triplet Potential Energy Surface: A CCSD(T)/CBS Characterization. *Chem. Phys. Lett.* **457**, 36 (2008).

• Resumos em Congressos

◦ A. G. S. de Oliveira-Filho, F. R. Ornellas e Kirk A. Peterson. Accurate *ab initio* potential energy surfaces for the $O + HBr \rightarrow OH + Br$ reaction. 14th International Congress of Quantum Chemistry, 2012, Boulder - CO - EUA.

◦ A. G. S. de Oliveira-Filho, Y. A. Aoto e F. R. Ornellas, Global analytical *ab initio* potential energy surface of the ground state of HOI. XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2011, Ouro Preto - MG.

◦ A. P. L. Batista, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, Electronic structure and spectroscopic properties of the low-lying states of CAs. XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2011, Ouro Preto - MG.

◦ Y. A. Aoto, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, The metastable BrO²⁺ and NBr²⁺ molecules. XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2011, Ouro Preto - MG.

◦ A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, The Kinetics of Association Between HS and the Halogen Atoms Chlorine and Bromine. 36^o Congrès de Chimie Théorique d'expression latine, 2010, Anglet, França.

◦ A. G. S. de Oliveira-Filho, P. T. A. Sumodjo e G. A. Marson, Aprendizado por Problemas num Curso Introdutório de Termodinâmica. 33^a Reunião Anual da

Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia - SP.

◦ A. G. S. de Oliveira-Filho, T. V. Alves e F. R. Ornellas, Descrição MRCI do estado fundamental e dos estados excitados de mais baixa energia do radical H_2CN .

32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza - CE.

◦ A. G. S. de Oliveira-Filho, T. V. Alves e F. R. Ornellas, Estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula BeS . XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2009, Poços de Caldas - MG.

◦ A. G. S. de Oliveira-Filho, T. V. Alves e F. R. Ornellas, Estudo da superfície de energia potencial do tipo $[\text{H}, \text{Br}, \text{S}_2]$. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia - SP.

◦ A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, Cinética das Reações $\text{HS} + \text{SBr}$ e $\text{HSS} + \text{Br}$: Um Estudo Qualitativo de Reações na Superfície de Energia Potencial Singlete $[\text{H}, \text{S}_2, \text{Br}]$. XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau - SC.

◦ T. V. Alves, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, Cinética das Reações $\text{CH}_2 + \text{NH}$ e $\text{HCN} + \text{H}_2$: Um Estudo Qualitativo de Reações na Superfície de Energia Potencial $^3[\text{H}_3, \text{C}, \text{N}]$. XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau - SC.

◦ T. V. Alves, A. G. S. de Oliveira-Filho e F. R. Ornellas, Estudo Teórico da Reação $\text{CH}_3 + \text{N}(^4\text{S})$. XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2007, Poços de Caldas - MG.

- Prêmios

Melhor pôster do I Encontro de Cinética e Dinâmica Química dos Países do Cone Sul.

- Outros

◦ Participação no Programa de Estágio de Aperfeiçoamento Didático do Instituto de Química (ESTADIQ), como aluno-monitor de graduação na disciplina QFL2441 – Físico-Química I sob a supervisão do prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo, no 2º semestre de 2008.

o Participação no Programa de Estágio de Aperfeiçoamento Didático do Instituto de Química (ESTADIQ), como aluno-monitor de graduação na disciplina QFL2452 – Físico-Química II sob a supervisão da profa. Dra. Susana I. C. de Torresi, no 1º semestre de 2009.

o Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina QFL2452 – Físico-Química II sob a supervisão da profa. Dra. Susana I. C. de Torresi, no 1º semestre de 2010.

o Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina QFL2441 – Físico-Química I sob a supervisão do prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo, no 2º semestre de 2010.

o Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE, da Universidade de São Paulo, como estagiário/bolsista na disciplina CCM214 – Química III sob a supervisão do prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo, no 2º semestre de 2011.