

Francisco de Freitas Abreu

**Transferência de energia nas colisões entre  $N_2$  e  $H_2$ : um estudo quase-clássico**

JUIZ DE FORA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2017

Francisco de Freitas Abreu

**Transferência de energia nas colisões entre  $N_2$  e  $H_2$ : um estudo quase-clássico**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Juiz de Fora como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Maikel Yusat Ballester Furones

JUIZ DE FORA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2017

Dedico às mulheres da minha vida, Waldemira Freitas, Iole de Freitas e Letícia Alves.

*“Os dogmas do passado tranquilo são inadequados, ... por isso devemos pensar e agir de novas maneiras.”*

A. Lincoln

# Agradecimentos

A Deus, que sempre me deu forças para superar os desafios ao longo do caminho.

À minha mãe, Iole, por seu apoio incondicional.

À minha irmã, Sandra, por seu companheirismo.

À Sônia Vasconcelos, pelo incentivo ao estudo.

A Herique Barcelos, por todas as orientações.

Ao professor Maikel, pela orientação, apoio, confiança e paciência.

Ao professor Silvio da UFV, pelo exemplo.

A todos os professores do departamento de Física da UFJF com os quais tive a oportunidade de aprender algo nas disciplinas cursadas.

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

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

Ao 9gag, pelos momentos de inspiração e descontração.

A todos os meus amigos. Em especial, aos irmãos Thiago e André.

À Letícia Alves, por tudo.

# Sumário

<b>Sumário</b>	<b>vi</b>
<b>Resumo</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Superfície de Energia Potencial</b>	<b>3</b>
2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	3
2.2 Teoria Ab-initio para Elétrons . . . . .	8
2.2.1 A aproximação de Hartree-Fock . . . . .	8
2.2.2 Métodos pós Hartree-Fock . . . . .	13
2.2.3 Método de Campo auto-consistente Multifiguracional . . . . .	14
2.2.4 Métodos de Perturbação . . . . .	15
2.3 Outros Métodos . . . . .	16
2.4 Conjuntos de Base . . . . .	17
2.5 A Superfície de Energia Potencial . . . . .	19
2.5.1 Expansão Dupla de Muitos Corpos . . . . .	20
2.6 Propriedades de Funções de Energia Potencial . . . . .	22
<b>3 Dinâmica molecular</b>	<b>24</b>
3.1 Trajetórias clássicas . . . . .	24
3.1.1 Modelo quase clássico para reações bi-moleculares . . . . .	25
3.2 Funções de excitação e constante de velocidade . . . . .	27

3.2.1	Reações sem barreiras . . . . .	28
3.3	Fator de degenerescência eletrônica . . . . .	29
3.4	Correções quânticas para cálculos clássicos . . . . .	30
3.5	Propriedades dos produtos . . . . .	31
3.5.1	Velocidade relativa e energia de translação . . . . .	32
3.5.2	Ângulo de espalhamento . . . . .	33
3.5.3	Energia interna . . . . .	33
3.5.4	Momento angular rotacional . . . . .	33
3.5.5	Energias vibracionais e rotacionais . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Constantes de velocidade para Relaxação Vibracional</b>	<b>36</b>
4.1	Constantes de velocidade da relaxação V-T . . . . .	36
4.2	Constantes de velocidade de processos V-V e V-V' . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Metodologia e Resultados</b>	<b>45</b>
5.1	Resultados . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>62</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>63</b>
<b>A</b>	<b>Dedução da dinâmica molecular clássica</b>	<b>64</b>
<b>B</b>	<b>Tabelas: Relaxação vibracional de N<sub>2</sub></b>	<b>69</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>72</b>

# Resumo

ABREU, Francisco de Freitas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Fevereiro de 2017.  
**Transferência de energia nas colisões entre N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>: um estudo quase-clássico.**  
Orientador: Maikel Yusat Ballester Furones.

Processos de transferência de energia em colisões moleculares constituem uma área de grande interesse no ramo científico. Com este fomento, investigamos o processo de relaxação e ativação vibracional quando estudamos a colisão não reativa entre N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, com  $10\text{kcal/mol} \leq E_{tr} \leq 100\text{kcal/mol}$ , encontrando computacionalmente distribuições vibracionais do N<sub>2</sub>, a fim de obtermos informações sobre a seção de choque e da constante de velocidade. Neste trabalho, são desenvolvidos seis capítulos, sendo o primeiro destinado à introdução, e o último, às conclusões. Nos capítulos 2, 3 e 4, é feita uma revisão de literatura, que fornece um embasamento teórico para o estudo realizado. No capítulo 5, descrevemos a metodologia utilizada e apresentamos os resultados obtidos.

**Palavras-chave:** Dinâmica molecular, transferência de energia, trajetórias quase clássicas.



# Abstract

ABREU, Francisco de Freitas, Universidade Federal de Juiz de Fora, February, 2017. **Transfer energy in collisions between N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>: a quasi-classical study.** Adviser: Maikel Yusat Ballester Furones.

Energy transfer in molecular collisions are an area of great interest in the scientific field. Because of this, we investigate the vibrational excitation and deactivation process when we study the non-reactive collision between N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, with  $10\text{kcal/mol} \leq E_{tr} \leq 100\text{kcal/mol}$ , finding computationally vibrational distributions of N<sub>2</sub>, in order to obtain information about the cross section and the rate constant. In this work, six chapters are developed, the first one is for the introduction, and the last, for the conclusions. In chapters 2, 3 and 4, we present a literature review. In chapter 5, we describe the methodology used and present the results obtained.

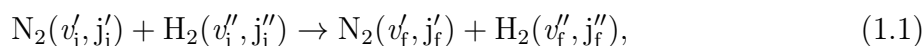
**Keywords:** Molecular dynamics, energy transfer, quase-classical trajectories.

# Capítulo 1

## Introdução

Sabemos que os processos de transferência de energia em colisões moleculares são de particular interesse para diversos estudos em físico-química.

Neste contexto, para a realização deste trabalho, investigamos o processo de relaxação vibracional quando estudamos a colisão não reativa entre  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ , com  $10\text{kcal/mol} \leq E_{tr} \leq 100\text{kcal/mol}$ . Nomeadamente, buscamos estudar o processo:



com  $v'_f < v'_i$  e  $j'_i = j'_f = 0$ , encontrando computacionalmente distribuições vibracionais do  $\text{N}_2$ , a fim de obtermos informações sobre a seção de choque e da constante de velocidade.

Discorreremos também sobre os resultados obtidos ao investigarmos o processo de excitação vibracional para (1.1), sob as mesmas condições citadas, salvo que agora  $v'_f > v'_i$ .

A presente dissertação está dividida em seis capítulos, sendo o primeiro destinado à introdução, e o último, às conclusões. Os capítulos 2, 3 e 4 são reservados à apresentação de conceitos fundamentais e diversos resultados existentes na literatura, que fornecem um embasamento teórico para o estudo realizado. No capítulo 5, encontram-se a metodologia e os resultados.

Mais especificamente, no capítulo 2, discorreremos sobre um dos conceitos mais fundamentais em toda ciência: a Superfície de energia potencial<sup>1</sup> (PES<sup>2</sup>). Tais funções são necessárias para qualquer estudo dinâmico clássico ou quântico de moléculas. Veremos como sua definição é consequência da separação dos movimentos nucleares e eletrônicos, proposta na aproximação de Born-Oppenheimer [1], e principais propriedades.

No capítulo 3, iremos expor as ideias centrais sobre dinâmica molecular. Uma vez que o problema eletrônico é resolvido, fornecendo uma representação adequada para PES,

---

<sup>1</sup>O termo superfície será utilizado extensivamente no lugar de hiper-superfície, embora o último seja matematicamente mais correto.

<sup>2</sup>PES é a sigla para Potential Energy Surface. Ao longo deste trabalho, utilizaremos as siglas dos termos científicos em inglês.

podemos entender uma reação química como o movimento de núcleos atômicos através de tal potencial. Deste modo, métodos clássicos ou mecânicos quânticos podem ser usados para caracterizar uma reação química. Como veremos na descrição da metodologia, para o estudo das reações apresentadas neste trabalho, utilizamos o método das trajetórias quase-clássicas (QCT). Por isto, dedicaremos parte deste capítulo a uma revisão da base deste método. Ao comentarmos sobre o modelo quase clássico para reações bi-moleculares, introduziremos conceitos fundamentais no estudo realizado, como a seção de choque de uma reação e a constante de velocidade.

No capítulo 4, apresentaremos resultados conhecidos para constantes de velocidade para relaxação vibracional.

Finalmente, no capítulo 5, iremos descrever com detalhes a metodologia utilizada e apresentar os resultados obtidos. Adiantamos que, para a realização dos cálculos envolvidos, utilizamos o método das trajetórias quase-clássicas implementado em uma versão adaptada do MERCURY [2]. Em tais cálculos, empregamos uma superfície de energia potencial de dimensão seis para o estado fundamental de  $N_2H_2$  [3], obtida usando a teoria da expansão dupla de muitos corpos (DMBE) .

# Capítulo 2

## Superfície de Energia Potencial

Superfície de energia potencial (PES) é, certamente, um dos conceitos mais fundamentais em toda ciência. Sua definição é consequência da separação dos movimentos nucleares e eletrônicos, proposta na aproximação de Born-Oppenheimer [1]. Estas funções são necessárias para qualquer estudo dinâmico clássico ou quântico de moléculas. Neste capítulo, discutiremos sobre as principais ideias relacionadas às superfícies de energia potencial moleculares.

### 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A descrição correta de qualquer sistema físico é feita a partir da equação de Schrödinger para todas as partículas do sistema. Do ponto de vista da mecânica quântica, encontrar a solução desta equação equivale a obter a informação mais completa possível sobre os estados do sistema, logo, sobre as propriedades que os caracteriza [4].

Os interesses teóricos e experimentais ainda podem ser satisfeitos se no lugar da descrição exata, como mencionado anteriormente, for feita uma descrição mais simplificada. Tais simplificações podem ser obtidas através de aproximações razoáveis e justificadas por estruturas próprias do sistema em estudo. Dentre as várias aproximações usualmente aceitas, as mais importantes são, sem dúvida, a aproximação adiabática e a aproximação de Born-Oppenheimer. Estas duas são intimamente relacionadas, uma vez que nos leva ao conceito de superfície de energia potencial, entendido como a energia de interação de um sistema vista como uma função das coordenadas relativas da posição.

Para um sistema molecular, a equação de Schrödinger estacionária é dada por:

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

onde  $\hat{H}$  denota o operador Hamiltoniano do sistema estudado,  $\Psi$  a função de onda e  $E$  a energia do sistema <sup>3</sup>.

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

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

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

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

onde  $\hat{T}_e(\mathbf{r})$  representa a energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$  inclui todas as interações elétron-elétron,  $\hat{V}_{en}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  todas as interações elétron-núcleo e  $\hat{V}_{nn}(\mathbf{R})$  as interações núcleo-núcleo.

Sabemos que para um sistema constituído por  $N$  núcleos e  $n_e$  elétrons, os termos representados acima são dados por:

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

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

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

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

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

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

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

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

onde  $\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  e  $\epsilon_i(\mathbf{R})$  denotam as autofunções e os autovalores adiabáticos para os elétrons considerando os núcleos fixos e as coordenadas  $\mathbf{R}$  como parâmetros, para o estado

<sup>3</sup>Vamos usar unidades atômicas neste capítulo.

eletrônico  $i$ . A equação (2.9) é conhecida como equação de Schrödinger eletrônica. As autofunções adiabáticas são ortonormais. Assim:

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

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

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

pode ser expandida na forma [5]:

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

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

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

Utilizando (2.2) em (2.13), obtemos que:

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

donde:

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

Multiplicando (2.15) por  $\phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  e integrando sobre todas as coordenadas eletrônicas, obtemos a igualdade (para cada  $j$ ):

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

Observamos agora que:

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

Observamos também que:

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

e que vale a simplificação:

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

Além disso, temos que:

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

Logo, denotando:

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

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

e

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

podemos reescrever (2.20) como:

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

Daí, pelas equações (2.24), (2.19) e (2.18), obtemos que:

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

Finalmente, pelas equações (2.25), (2.17) e (2.16), segue que:

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

Os elementos  $F_{ji}$  e  $G_{ji}$  definidos em (2.21) e (2.22) são chamados elementos de acoplamento não adiabáticos de primeira e segunda ordem, respectivamente. Por sua vez, a equação (2.23) nos fornece os elementos  $\hat{\Lambda}_{ji}$  da matriz de acoplamento  $\hat{\Lambda}$ . Em mecânica quântica, o cálculo direto desta matriz é uma tarefa muito difícil. Assim, o uso da aproximação adiabática [6], na qual os termos fora da diagonal ( $\hat{\Lambda}_{ji}$ , com  $i \neq j$ ) são descartados, torna-se muito útil. Esta aproximação justifica-se pelo argumento de que a massa nuclear é muito maior do que a massa eletrônica e, portanto, os núcleos movem-se muito mais lentamente do que os elétrons. Conseqüentemente, as energias cinéticas nucleares são geralmente muito menores do que as eletrônicas e, então, os elementos das matrizes de acoplamento não-adiabáticas, que resultam de movimentos nucleares, são geralmente pequenos.

Obtemos então a aproximação adiabática para função de onda nuclear:

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

ou equivalentemente,

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

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

Na aproximação de Born-Oppenheimer (BOA) [1], o termo de correção diagonal é negligenciado. A justificativa é que este termo é menor que  $\epsilon_j$  por um fator aproximadamente igual a razão de massas nucleares e eletrônicas. Com isto, a equação (2.28) toma a forma:

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

Conseguimos então uma separação completa dos movimentos eletrônico e nuclear,



primeiro obtendo autovalores eletrônicos  $\epsilon(\mathbf{R})$  em uma dada geometria nuclear e então resolvendo o problema da dinâmica nuclear usando  $\epsilon(\mathbf{R})$  como o potencial para núcleos. [7] Assim sendo,  $\epsilon(\mathbf{R})$  é uma superfície de energia potencial, na qual os núcleos atômicos do sistema molecular se movem (Ver apêndice A).

## 2.2 Teoria Ab-initio para Elétrons

Sabemos que para solucionar problemas químicos de dinâmica, começamos por resolver problemas eletrônicos. Conforme dito, em modelos dinâmicos que utilizam o método BOA, primeiro precisamos encontrar os autovalores  $\epsilon(\mathbf{R})$ , que formam um potencial para o movimento nuclear.

Consideremos um sistema molecular composto por  $n_e$  elétrons e  $N$  núcleos. Sejam  $Z_k$  a carga do  $k$ -ésimo núcleo,  $\mathcal{R}_{ik} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k\|$ . Para cada elétron  $i$ , definimos:

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

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

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

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

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

Observamos, contudo, que, por se tratar de um complexo de muitos corpos, encontrar a solução exata desta equação é inviável. Deste modo, precisamos introduzir métodos para encontrar soluções aproximadas. Começaremos com a aproximação de Hartree-Fock.

### 2.2.1 A aproximação de Hartree-Fock

Com largas aplicações em Matemática e Física, os métodos variacionais são úteis também para o cálculo de energia no estado fundamental de um sistema molecular [8]. Neste caso, a função de onda do átomo pode ser determinada encontrando-se a solução

do problema variacional:

$$\delta J(\psi) = \delta \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau, \quad (2.33)$$

onde supomos  $\psi$  normalizada, isto é,  $\langle \psi | \psi \rangle = \int \psi^* \psi d\tau = 1$ .

O artifício responsável pelo sucesso do método consiste em construir uma função de teste  $\psi$  que iremos supor ser um produto de diferentes funções de onda eletrônicas, isto é, para  $n_e$  elétrons com coordenadas  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n_e}$ , temos que:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n_e}) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_{n_e}(\mathbf{r}_{n_e}). \quad (2.34)$$

Esta escolha baseia-se na hipótese de que os elétrons se movem de forma independente um do outro no átomo. Observamos que a função  $\psi$  em (2.34) não satisfaz a simetria requisitada em permutações de pares de partículas, de forma que não estamos a considerar a correlação no movimento de elétrons causada pelo efeito de simetria. No que se segue, também consideraremos as funções de onda com a simetria correta.

Agora, substituindo (2.34) em  $J(\psi) = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau$ , com  $\hat{H}$  como em (2.31), obtemos que:

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

Usando as condições de normalização adicionais  $\int \psi_i^* \psi_i d^3 \mathbf{r}_i = 1$ , podemos rescrever  $\delta J = 0$  como:

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

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

$$\int \delta \psi_i^* \psi_i d^3 \mathbf{r}_i = 0. \quad (2.37)$$

Multiplicando cada uma das equações dadas em (2.37) pelo multiplicador de Lagrange  $\epsilon_i$  e comparando-as à equação (2.36), obtemos que:

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

ou equivalentemente,

$$\sum_i \int \delta \psi_i^* \left\{ \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^* \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_j d^3 \mathbf{r}_j - \epsilon_i \right\} \psi_i d^3 \mathbf{r}_i = 0. \quad (2.39)$$

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

quando as equações:

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

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

Estas equações dadas em (2.40) formam um conjunto de equações diferenciais integrais não lineares nas variáveis  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{n_e}$ . Baseado em ideias físicas sobre campo médio produzido por elétrons, Hartree foi o primeiro a propor este sistema de equações para determinar as funções de onda de um elétron  $\psi_i$  e as energias  $\epsilon_i$  [9]. Por sua vez, Fock obteve tal conjunto de equações utilizando o princípio variacional aqui descrito [10].

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

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

que é a energia média de interação do  $i$ -ésimo elétron, interagindo com todos os outros elétrons que estão nos estados descritos pelas funções  $\psi_j^{(0)}$ . Agora, substituindo (2.41) em (2.40), obtemos um conjunto de equações independentes a partir do qual podemos determinar as funções  $\psi_i^{(1)}$  na primeira aproximação:

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

Resolvendo este conjunto de equações podemos calcular a nova energia potencial:

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

a partir da qual podemos calcular as funções  $\psi_i^{(2)}$  da segunda aproximação:

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

Se o processo for convergente, procedendo sucessivamente como acima, iremos obter, para cada  $i$ , a energia potencial:

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

que na equação:

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

nos levará a obter quase as mesmas funções  $\psi_j$  que são usadas para calcular a energia potencial (2.45). Chamamos esta energia de campo de Hartree auto-consistente.

Vale observar que para a introdução do campo auto-consistente, foi feita uma redução de um problema de muitos elétrons para um problema de um elétron, visto que a solução de (2.46) depende das coordenadas de um único elétron. É importante notar que a aproximação descrita é baseada na representação de funções de onda de átomo na forma de um produto de funções de um elétron. Neste caso, o estado do átomo é considerado ser aproximadamente uma combinação de estados individuais de elétrons.

Contudo, tais escolhas não consideram o caráter fermiônico dos elétrons. Uma função de onda para um conjunto de elétrons mais adequada deveria ser anti-simétrica. Fock obteve um campo auto-consistente (SCF) que representa corretamente a simetria da função de onda eletrônica [10]. No método de Fock, a função teste é obtida via cálculo do determinante de Slater:

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

onde  $\xi_i$  denota as coordenadas espaciais e de spin do elétron  $i$ . As colunas no determinante de Slater são funções de onda de elétrons individuais, orbitais, enquanto as linhas representam as coordenadas dos elétrons. Além disso,  $n_e$  representa o número de elétrons e de orbitais.

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

Denotando  $\hat{A}$  o operador anti-simetrizador que é dado por:

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

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

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

Podemos verificar que  $\hat{A}$  satisfaz as seguintes relações:

- a)  $\hat{A}^2 = \sqrt{n_e!} \hat{A}$ ;
- b)  $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ ;
- c)  $\hat{A} \begin{pmatrix} 1 \\ r_{ij} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ r_{ij} \end{pmatrix} \hat{A}$ ;

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

Agora, com a função de teste dada por (2.47), obtemos que:

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

onde

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

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

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

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

$$\begin{aligned} II &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{n_e} \left[ \int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j^*(\xi_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_i(\xi_i)\psi_j(\xi_j)d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j - \right. \\ &\quad \left. - \int \psi_i^*(\xi_i)\psi_j^*(\xi_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_i(\xi_j)\psi_j(\xi_i)d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\mathcal{I}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}]. \end{aligned} \quad (2.52)$$

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

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

Vale observar que  $I = \sum_{i=1}^{n_e} \epsilon_i^{HF}$  é a soma dos valores médios das energias de mono-partículas. Já cada termo  $\mathcal{I}_{ij}$  corresponde à interação eletrostática de dois elétrons nos estados  $i$  e  $j$ . Por sua vez, cada termo  $\mathcal{K}_{ij}$  é chamado energia permutada e trata-se de uma consequência do caráter fermiônico dos elétrons, não havendo um conceito análogo em física clássica. Para calcular a energia de Hartree-Fock, as funções de onda  $\psi_i$  (orbitais) são necessárias. Por causa disto, utiliza-se um método iterativo similar àquele descrito para a aproximação de Hartree.

### 2.2.2 Métodos pós Hartree-Fock

Em essência, o método de Hartree-Fock (HF) é uma aproximação de campo médio na qual cada elétron se move sob a influência da interação média proveniente de todos os outros elétrons [11]. Como resultado, o método negligencia os movimentos instantâneos ou correlatados dos elétrons. Então, torna-se útil definir a diferença entre a energia exata do sistema eletrônico  $E_{exata}$  e a energia de Hartree-Fock como a energia de correlação eletrônica  $E_{corr}$ , isto é:

$$E_{corr} := E_{exata} - E_{HF}. \quad (2.54)$$

Ainda que, frequentemente, o erro relativo da energia de Hartree-Fock seja pequeno, sabe-se que, em diversos problemas químicos, a energia de correlação  $E_{corr}$  é bastante significativa e substancial em termos absolutos [11]. Por esta razão, o método HF é por vezes inadequado para obter quantidades como as energias. Tendo por finalidade recuperar a energia de correlação, é preciso trabalhar um pouco mais. A abordagem geral para calcular a energia de correlação de elétrons é incluir mais do que um determinante de Slater na expansão da função de onda dos elétrons. Assim,

$$\Psi = \sum_k c_k D_k, \quad (2.55)$$

onde  $D_0$  é o determinante de Slater para as funções de onda do estado fundamental, composto pelas  $n_e$  orbitais moleculares mais baixas e  $D_k$ , para  $k \geq 1$ , é o determinante de Slater com um ou mais elétrons em orbitais excitados. Designamos esta abordagem por Configuração de Interação (CI) [12]. Vale observar que cálculos em CI são classificados pelo número de excitações usado para efetuar cada determinante [13]:

- **CIS** (Configuração de interação de uma excitação): Apenas um elétron foi movido para cada determinante. Estes cálculos fornecem uma aproximação para os estados excitados da molécula, mas não modulam a energia do estado fundamental.
- **CISD** (Configuração de interação de uma e dupla excitação): Estes cálculos fornecem um estado fundamental com correlação corrigida.
- **CISDT** e **CISDTQ** (Tripla excitação e Quarta excitação): Tais cálculos são feitos apenas quando desejamos uma alta precisão dos resultados.
- **FCI** (Configuração de Interação Completa): É o cálculo de configuração de interação que utiliza todas as possíveis excitações. Tal cálculo usando um conjunto de base muito grande fornecerá um resultado exato da mecânica quântica.

Contudo, os cálculos CI completos são muito raramente feitos, pois requerem um computador muito potente. Deste modo, o cálculo preciso da energia de correlação para

elétrons em um sistema molecular é uma tarefa difícil. Por isto, tornam-se necessários outros métodos e truncamentos em expansões do CI. Em alguns cálculos, começa-se com uma aproximação de HF e, então, por meio de correções, inclui-se a correlação eletrônica. Dentre estes métodos, destacam-se a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP $n$ , sendo  $n$  a ordem da correção), o método da ligação de valência generalizada (GVB), campo auto-consistente multiconfiguracional (MCSCF) e Teoria dos aglomerados acoplados (CC). No que se segue, introduziremos alguns deles.

### 2.2.3 Método de Campo auto-consistente Multifconfiguracional

O Método de Campo auto-consistente Multifconfiguracional (MCSCF) [13] pode ser considerado uma combinação entre o método CI e a aproximação HF. Mais especificamente, neste método a função de onda é um truncamento da expansão CI (2.55) em que ambos os fatores de expansão (coeficientes e orbitais moleculares das configurações) são variacionalmente otimizados. O orbital molecular é otimizado por meio dos coeficientes do conjunto de base no qual ele é expandido.

Como otimizações simultâneas de orbitais e coeficientes são bastante difíceis, torna-se necessária a criação de um espaço de configurações suficientemente versátil para descrever o sistema molecular, mas com um número de variáveis computacionalmente tratável.

Conhecido como método de campo auto-consistente de espaço ativo completo (CAS-SCF), uma abordagem bem sucedida para selecionar as configurações em MCSCF é particionar o espaço orbital em três subespaços, contendo orbitais inativas, ativas e virtuais (desocupadas), respectivamente [14]. Comumente, os orbitais centrais do sistema são tratados como inativos e os orbitais de valência como ativos. Deste modo, o espaço ativo completo (CAS) consiste em todas as configurações obtidas quando distribuimos os elétrons de valência de todas as maneiras possíveis nos orbitais ativos, mantendo os orbitais principais duplamente ocupadas em todas as configurações, o que é normalmente chamado de valência completa do espaço ativo (FVCAS) [14]. Frequentemente, a configuração assim obtida é referida como a configuração de referência e o espaço correspondente é chamado de espaço de referência.

Sendo a expansão de configuração gerida no âmbito da teoria CASSCF e correspondente a pequenos espaços ativos, geralmente, torna-se impossível recuperar a correlação dinâmica via funções de onda MCSCF. Para alta precisão e tratamento de correlação dinâmica, devem ser realizados cálculos suplementares, com base na descrição inicial do MCSCF.

### 2.2.4 Métodos de Perturbação

Para aplicar a Teoria de Perturbação [8] no cálculo de energia correlacionada, é preciso escolher o Hamiltoniano não perturbado  $\hat{H}_0$ . É comum tomá-lo como uma soma de operadores de Fock [15], nos levando à Teoria de Perturbação de Møller Plesset (MP) [16]. Neste caso, a repulsão dos elétrons é contada duas vezes. Tal escolha não é consistente com a hipótese de que a perturbação deveria ser pequena quando comparada com  $\hat{H}_0$  [8]. Entretanto, ela satisfaz a exigência de que soluções da equação de Schrodinger não perturbada devem ser conhecidas.

Considerando que:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{F}_i = \sum_{i=1}^{n_e} \left( \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^{n_e} (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \right) \quad (2.56)$$

e subtraindo o Hamiltoniano não perturbado do total, obtemos a perturbação:

$$\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \left( \sum_{i=1}^{n_e} \hat{h}(i) + V_{ee} \right) - \sum_{i=1}^{n_e} \left( \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^{n_e} (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \right) \quad (2.57)$$

$$= V_{ee} - 2 \langle V_{ee} \rangle . \quad (2.58)$$

A energia de Hartree Fock é encontrada ao fim da perturbação:

$$MP1 = MP0 + E(MP1) = E_{HF}. \quad (2.59)$$

Vale destacar a existência de ordens mais elevadas de perturbações (MP3, MP4 e assim por diante). No caso ideal, os resultados de HF, MP2, MP3 e MP4 convergem monotonicamente para um valor limite, com as correções sendo de mesmo sinal e numericamente inferiores a ordem de aumento da perturbação. Contudo, este não é o comportamento típico [17].

Em termos práticos, somente ordens baixas da teoria de perturbação podem ser efetuadas, sendo frequentemente observado que os resultados de HF e MP2 apresentam diferenças consideráveis; os de MP3 retrocedem para os de HF e os de MP4 se afastam novamente.

Contudo, o método MP oferece uma forma mais comedida para calcular a energia de correlação eletrônica, quando comparado a outras aproximações. Ademais, em métodos de perturbação, a energia calculada de dois fragmentos colocados infinitamente distantes é igual a soma das energias de cada fragmento, uma vantagem significativa em relação aos métodos variacionais [13].

Vale destacar que métodos de perturbação também são usados com funções multireferenciais. Por exemplo no caso do CASTn [13, 18, 19, 20], onde os cálculos (de n-esima



ordem) da teoria da perturbação são realizados usando funções de onda CASSCF como aproximação de ordem zero. Uma inconveniência neste método é que a função de onda CASSCF não é uma autofunção para o Hamiltoniano não perturbado (2.56). Então  $\hat{H}_0$  deve ser redefinido a fim de ser recuperada tal propriedade.

Uma solução, inicialmente proposta por Andersson *at al* [19], foi projetar o operador  $\hat{H}_0$  sobre o espaço das funções de configuração de interação. Para isto, utilizou-se os operadores de projeção  $\hat{P}_0$ ,  $\hat{P}_k$ ,  $\hat{P}_{SD}$  e  $\hat{P}_{TQ}$  sobre os espaços  $V_0$ ,  $V_k$ ,  $V_{SD}$  e  $V_{TQ}$ , respectivamente, onde  $V_0$  denota o espaço das funções de onda de referência,  $V_k$  é definido como o complemento ortogonal de  $V_0$  no subespaço restrito usado para gerar as funções de onda CAS,  $V_{SD}$  é gerado por todos os estados unicamente e duplamente modificados gerados de  $V_0$  e  $V_{TQ}$  é o espaço contendo todas as excitações de ordem alta não inclusas nos espaços anteriores. Desta forma, o operador Hamiltoniano não perturbado, pode ser escrito como:

$$\hat{H}_0^{CASPT} = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_k \hat{F} \hat{P}_k + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ} \hat{F} \hat{P}_{TQ}, \quad (2.60)$$

onde  $\hat{F}$  é o operador de Fock em CASSCF [19]. Partindo desta ideia e utilizando um formalismo matemático não trivial, uma parte significativa da energia de correlação pode ser recuperada na energia CASPT2.

Para uma função de onda de referência em CASSCF, dominada por um único determinante, pequenas contribuições para a energia são esperadas dos termos que não são de tamanho grande [13]; enquanto que para uma função de onda na qual vários determinantes têm grandes pesos, são esperadas contribuições maiores e não separáveis.

Finalmente, observamos que método CASPT é importante porque fornece uma ferramenta aplicável para o cálculo *ab initio* de efeitos de correlação dinâmica em sistemas eletrônicos multiconfiguracionais abertos e fechados [13].

## 2.3 Outros Métodos

No estudo de estruturas moleculares, seja para obter uma superfície de energia potencial ou para calcular as propriedades moleculares, além dos que já foram apresentados anteriormente, diferentes métodos são utilizados. No que se segue, iremos descrever de forma sucinta mais alguns deles.

Desenvolvidas na década de 1980, as teorias de Gauss (Gn) tem sido de grande utilidade no cálculo de energias precisas. Em tais teorias, a energia é composta, montada a partir de diversos métodos quânticos, utilizando conjuntos de base de diferentes sofisticções para se obter energias eficazes em níveis elevados e grandes conjuntos de base.

Os meios pelos quais isto é conseguido pode ser ilustrado com a equação:

$$E(Gn) = E[MP2/SP] + \Delta E(+) + \Delta E(2df, p) + \Delta E(QCI) + \\ + \Delta E(MP2/large) + E(HLC),$$

onde cada termo representa a contribuição correspondente para a energia no nível específico,  $E(HLC)$  denota a correção de nível superior, dependente dos números  $\alpha$ ,  $\beta$  (spin up e down) dos elétrons de valência [21].

É importante destacar que nas teorias de Gauss, a precisão pode ser extremamente boa para sistemas similares àqueles para os quais elas foram parametrizadas, o estado fundamental de moléculas orgânicas. Entretanto, para outros sistemas, tais como estruturas de transição ou aglomerados, tais métodos são, frequentemente, menos precisos do que alguns *ab initio* computacionalmente menos trabalhosos [11].

Em Teorias do Funcional da Densidade (DFT), assume-se que o estado fundamental da energia eletrônica é totalmente determinado pela densidade  $\rho$  de elétrons em vez da função de onda [15]. Em outras palavras, existe uma correspondência bijetiva entre a densidade de elétrons de um sistema e a energia [22].

Por sua vez, a teoria de Perturbação Multireferencial (MRMP2) é outra forma de calcular a correlação eletrônica utilizando funções de onda multireferenciais e a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset [23]. Essencialmente, a ideia é semelhante ao quadro apresentado nos métodos CASPT. O MRMP2 tem por base a aplicação da aproximação generalizada independente elétron-par (IEPA) [24], que consiste em aproximar a energia de correlação total como a soma de contribuições de pares, calculada de forma independente, para uma função de referência MCSCF.

## 2.4 Conjuntos de Base

A introdução de um conjunto de base é fundamental para os métodos de aproximação essencialmente *ab initio*, quando desejamos expandir uma função desconhecida num conjunto de funções conhecidas. [15]

Um conjunto de base é uma base completa se um número infinito de funções deve ser utilizado na expansão, o que é impossível para fins práticos. Entretanto, vale destacar que a precisão da aproximação é influenciada pelo tamanho do conjunto, mas também pelo tipo de funções utilizado. Quanto melhor é o tipo de funções de base, menos funções de base são necessárias para atingir um determinado nível de precisão. No que se segue, iremos introduzir algumas ideias sobre os tipos de conjuntos de base.

Também chamadas orbitais atômicos (ainda que, em geral, não sejam soluções da equação de Schrodinger), as funções de base utilizadas em cálculos de estruturas eletrô-

nicas podem ser do tipo Slater (STOs) ou do tipo gaussiano (GTOs). Orbitais do tipo Slater são as soluções da equação de Schrodinger para o átomo de hidrogênio [25]. As integrais eletrônicas destas funções não podem ser resolvidas analiticamente. Assim, STOs são usadas somente para sistemas atômicos e diatômicos onde é necessária alta precisão. Ao utilizar GTOs, mais funções são necessárias para representar os orbitais, no entanto, integrais eletrônicas podem ser resolvidas analiticamente [26].

Após escolhermos o tipo de função (STO ou GTO) a ser empregado, devemos escolher o número de funções a ser utilizado. O conjunto com o menor número de funções possível, contendo todos os elétrons de um átomo neutro, é chamado conjunto de base mínimo. Por exemplo, para átomos de hidrogênio ou hélio, é necessária uma  $s$ -função. Para os elementos da primeira linha da tabela periódica são necessárias duas  $s$ -funções ( $1s, 2s$ ) e um conjunto de  $p$ -funções ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) e assim por diante.

Um melhoramento pode ser feito dobrando-se todas as funções de base, produzindo uma base que designamos do tipo dupla zeta (DZ). Então, uma base do tipo DZ emprega duas funções  $s$  para o hidrogênio ( $1s$  e  $1s'$ ), quatro  $s$  e duas funções  $p$  para os elementos na primeira linha, e assim por diante. Pode-se também avançar para as bases chamadas do tipo tripla zeta (TZ), quádrupla Zeta (QZ) e quádrupla Zeta (5Z). Na prática, cálculos dobrando o número de orbitais nucleares raramente são considerados. Frequentemente, as funções de valência são dobradas, produzindo um conjunto de base VDZ.

Devido às diferenças entre as distribuições de elétrons ao longo de uma ligação e na direção perpendicular, introduziu-se em conjuntos de base as chamadas funções de polarização. Adicionando um único conjunto de funções de polarização (função  $p$  átomos de hidrogênio e funções  $d$  em átomos pesados) para a base DZ, forma-se um conjunto de base dupla zeta mais polarizado (DZP).

Um conjunto de base otimizado que fornece uma boa descrição da parte exterior da função de onda é necessariamente muito grande. No entanto, conjuntos de bases contraídos podem levar a uma melhor descrição da parte externa com um número menor de funções. Um conjunto de base contraído é obtido via combinação das funções de conjuntos de base completos, conhecidos como GTOs primitivos, em um conjunto menor de funções (designado GTO contraído), formando combinações lineares fixas.

Funções difusas (funções de base com pequenos expoentes) podem melhorar a descrição da função de onda muito longe do núcleo. Elas são necessários para descrever as interações em longas distâncias ou quando existem elétrons ligados fracamente. Um conjunto de base com funções difusas é chamado de conjunto de base aumentado.

Comumente, conjuntos de base são implementados em pacotes *ab initio* para cálculos de estrutura eletrônica. No entanto, ao selecionar um conjunto de base, deve-se levar em conta a precisão desejada para o cálculo, bem como o poder de computação disponível.

## 2.5 A Superfície de Energia Potencial

Conforme discutido por Wright e Gray [27] e comentado por Varandas [28], para que uma representação de uma PES seja bem sucedida, ela deve obedecer a certos critérios. Mais especificamente:

1. Ela deve caracterizar com precisão os reagentes assintóticos e moléculas produto (ou mais geralmente qualquer fragmento do sistema inteiro).
2. Ela deve ter propriedades corretas da simetria do sistema.
3. Ela deve representar a verdadeira superfície de energia potencial em regiões de interação para as quais estão disponíveis dados teóricos experimentais ou não-empíricos (incluindo, em princípio, as regiões de curto e longo alcance associadas com vários canais assintóticos [29]).
4. Ela deve se comportar de uma maneira fisicamente razoável naquelas partes da região de interação para os quais não estão disponíveis dados experimentais ou teóricos.
5. Ela deve conectar de forma suave e fisicamente razoável as regiões assintótica e de interação.
6. A função e suas derivadas devem ter uma forma algébrica tão simples quanto possível, de acordo com a qualidade desejada do ajuste.
7. Deve-se exigir um número pequeno de pontos necessários para alcançar um ajuste preciso.
8. Ela deve convergir para a verdadeira superfície à medida que sejam conhecidos mais dados.
9. Deve-se indicar qual local é mais significativo para calcular os pontos de dados.
10. Ela deve ter uma quantidade mínima de "*ad hoc*" ou "remendos".

Observamos que os critérios de 1 a 5 devem ser obedecidos a fim de obtermos resultados razoáveis em cálculos subsequentes que utilizem a função. Por sua vez, os critérios de 6 a 10 são requeridos por motivos práticos. Encontrar uma função que atenda a esses critérios pode ser uma tarefa difícil, pois requer habilidade, experiência e paciência [11].

A fim de construir a superfície de energia potencial que será utilizada nos cálculos dinâmicos deste trabalho, buscamos uma representação global, tendo em conta as condições acima mencionadas. O método utilizado foi o método de expansão dupla de muitos corpos.

### 2.5.1 Expansão Dupla de Muitos Corpos

Essencialmente, o método da expansão de muitos corpos (MBE) busca descrever a interação total de um sistema poliatômico pela adição de todas as interações de muitos corpos de cada fragmento.

A expansão de muitos corpos para uma superfície de energia potencial de valor único de um sistema  $n$ -atômico pode ser escrita na seguinte forma [30]:

$$V_{ABC\dots N}(\mathbf{R}) = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) + \dots + V_{ABC\dots N}^{(N)}(\mathbf{R}), \quad (2.61)$$

onde os somatórios indicam as somas de todos os termos correspondentes aos fragmentos de  $m$  corpos, para  $1 \leq m \leq N$ .  $V_A^{(1)}$  é a energia do átomo  $A$  no estado que é obtido pela remoção adiabática deste átomo do aglomerado.  $\sum V_A^{(1)}$  denota a soma de todos os termos de um corpo. Se a energia de referência é tomada como a energia de todos os átomos em seus estados fundamentais, então  $V_A^{(1)}$  será diferente de zero, se, na dissociação, o átomo  $A$  estiver em um estado excitado. Por sua vez,  $V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$  é o termo de energia de dois corpos, que depende da distância que separa os dois átomos e que tende a zero quando  $R_{AB}$  tende a infinito.  $V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC})$  é a energia de três corpos, dependente das três distâncias do triângulo  $ABC$ . Todos os termos de três corpos devem ser zero se algum dos átomos é muito afastado dos outros dois. O último termo na expansão  $V_{ABC\dots N}^{(N)}(\mathbf{R})$  é a energia de  $N$  corpos. Este termo será zero se qualquer dos átomos for movido para o infinito. Ele depende, como a função do potencial total, de  $3N - 6$  coordenadas internas (distâncias interatômicas).

Até aqui, parece não haver nenhuma simplificação do problema, uma vez que para obter todo o potencial, é necessária uma função de acordo com o conjunto de variáveis. Contudo, quando a série converge suficientemente rápido ou existem formas funcionais simples para os termos de ordem alta da expansão esta representação se torna conveniente. Sabe-se que em todo sistema tetratômico estudado por este meio, as principais características da superfície parecem estar incluídas nos termos de energia de dois e três corpos, e o termo de quatro corpos pode ser considerado como um ajuste fino, para dar uma precisão de química desejada [31].

Vale destacar que mesmo não havendo convergência rápida na expansão de muitos corpos, o potencial é calculado para satisfazer todos os limites de dissociação, e também fornece uma estratégia para a construção de sistemas poliatômicos maiores.

O método MBE tem por finalidade encontrar uma representação analítica da superfície de energia potencial para todas as configurações possíveis do sistema. Assim, a sua forma funcional deve reproduzir corretamente todas as regiões, desde as de interações de curto alcance até aquelas de longo alcance. Contudo, há uma falha no método ao manter

uma única função para reproduzir ambos tipos alcance. Surgiu então a ideia de dividir cada termo de muitos corpos em duas partes. Nesse intuito, Varandas [32, 29, 33, 34] estendeu a expansão de muitos corpos para a expansão dupla de muitos corpos (DMBE), em que cada termo de muitos corpos é dividido em duas partes: uma considerando as interações de longo alcance ou energia de correlação dinâmica e outra que descreve as de curto alcance ou energia de Hartree-Fock:

$$V(R^N) = \sum_{n=1}^N \sum_{R^n \subset R^N} [V_{EHF}^{(n)}(R^n) + V_{dc}^{(n)}(R^n)], \quad (2.62)$$

onde  $R^n$  denota qualquer conjunto de  $\frac{n(n-1)}{2}$  coordenadas do fragmento contendo  $n$  átomos, subconjunto de  $R^N = [R_1, R_2, \dots, R_{\frac{N(N-1)}{2}}]$ .

No método DMBE, a energia de Hartree-Fock estendida é essencialmente construída por trocas de primeira ordem e contribuições de energia eletrostática, em conjunto com a energia de indução de segunda ordem. Por sua vez, a energia de correlação dinâmica inclui todos os casos de excitações duplas e múltiplas em um dos átomos (correlação intraatômica), bem como excitações simples e múltiplas em mais de um átomo (correlação interatômica e termos de acoplamento intra-inter) [29].

A vantagem do modelo DMBE sobre outras representações consiste na possibilidade de descrever a região de curto alcance, de grande interesse quando se compara com os resultados espectroscópicos, com a representação polinomial precisa, enquanto interações de longo alcance, de interesse para os cálculos de dinâmica, são descritas por expansões multipolares [35, 36]. Além disso, uma vez que o DMBE é uma expansão de muitos corpos, cada termo de energia de n-corpos, uma vez deduzido, pode ser usado em todos os poliatômicos em que tais sistemas de n-corpos são contidos.

Em uma série de artigos, Varandas e seus colaboradores de trabalho [29, 33, 35, 36, 37, 38] apresentaram expressões gerais para os termos de energia dinâmica correlacionada de n-corpos, para reproduzir o comportamento assintótico adequado da superfície de energia potencial. Aproximações da energia correlacionada de Hartree-Fock estendida para interações de dois e três corpos também têm sido propostas (EHFACE2 e EHFACE3), enquanto EHFACE2U foi introduzido para representar adequadamente o limite do átomo unido para diatômicos [36].

O método DMBE foi aplicado com sucesso em numerosos sistemas triatômicos e poliatômicos [39, 28]. Acreditamos que o DMBE oferece um método confiável para construir uma superfície de energia potencial global para o sistema molecular a ser estudado.

## 2.6 Propriedades de Funções de Energia Potencial

Após representarmos adequadamente uma função de energia potencial (PES), devemos efetuar análises a fim de obtermos informações sobre o sistema químico. Tal função constitui a descrição mais completa de todos os conformeros, isômeros e movimentos energeticamente acessíveis de um sistema [31, 15].

Mínimos nesta superfície correspondem a geometrias otimizadas, qualquer movimento de afastamento de um mínimo fornece uma configuração com uma energia mais elevada. O mínimo de menor energia é chamado de mínimo global. Pode haver muitos mínimos locais, tais como conformadores de maior energia ou isômeros. A estrutura de transição entre os reagentes e os produtos de uma reação, ou a configuração de energia máxima entre eles, é um ponto de sela nesta superfície.

Uma PES pode ser utilizada para encontrar os pontos de sela e coordenadas de reação, bem como para estudar a dinâmica da reação e obter as propriedades do sistema de vibração molecular [15].

No que se segue, vamos representar a função de energia potencial como  $f(\mathbf{x})$ , onde  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ . Otimização é um termo geral para encontrar pontos estacionários de uma função, isto é, pontos onde todas as primeiras derivadas são zero. A condição de pontos estacionários pode ser escrita em termos do gradiente  $\nabla f$ , vetor formado pelas derivadas de primeira ordem de  $f$ , e do hessiano  $\mathbf{H}$ , uma matriz simétrica cujas entradas são as derivadas de segunda ordem de  $f$ . Por meio de transformações ortogonais, podemos diagonalizar a matriz  $\mathbf{H}$ , obtendo uma matriz semelhante a  $\mathbf{H}$ , que denotaremos por  $\mathbf{H}'$  [40].

Quando todos os elementos da diagonal de  $\mathbf{H}'$  são positivos, o ponto estacionário corresponde a uma configuração mínima. Em outras palavras, se  $\nabla f(\mathbf{x}_0) = 0$  e  $\mathbf{H}'_{ii}(\mathbf{x}_0) > 0$ , então em  $\mathbf{x}_0$  a função  $f$  atinge um mínimo local. Se o valor da função neste ponto é o menor de todos os mínimos, então  $\mathbf{x}_0$  representa a configuração mínima global.

Quando um dos elementos da diagonal de  $\mathbf{H}'$  é negativo, então a configuração  $\mathbf{x}_0$  corresponde a um ponto de sela.

O Hessiano, uma vez diagonalizado, fornece não só uma condição para definir se uma dada configuração é um ponto de sela ou um mínimo, mas também os modos normais de frequências, cujos valores são proporcionais à raiz quadrada dos elementos da diagonal. Deste modo, um ponto de sela será um ponto estacionário com uma frequência imaginária. Esta frequência imaginária caracteriza a coordenada ligando os dois mínimos. Também existem pontos estacionários que tem mais de uma frequência imaginária. No entanto, em geral, estes não tem um significado especial.

Para encontrar essas configurações correspondentes aos pontos de mínimos e de sela, técnicas de otimização são necessárias [41].

Os produtos de dissociação de um sistema poliatômico correspondem a regiões no

infinito, onde a superfície de energia potencial é plana em uma ou mais dimensões. Assim, o gradiente da PES é zero. As regiões assintóticas podem ser referidas como vales. A inclinação de um vale muda gradualmente quando os átomos se aproximam um do outro. Se eles se movem em direção a um ponto de sela, então a inclinação será positiva. Por sua vez, um valor negativo indica a aproximação para um mínimo.

Utilizamos o termo caminho para nomear a hiper-curva definida pela função de energia onde as coordenadas mudam de uma configuração para outra. Assim, um caminho de reação é um caminho que liga a configuração dos reagentes à dos produtos. Um caminho de reação de energia mínima, dentre todos os caminhos possíveis, corresponde à descida mais acentuada desde o ponto de sela até os limites de produtos e reagentes. O ponto de sela é a configuração de energia máxima no caminho de reação de energia mínima [42].

Com o crescente nível de poder computacional, a construção de possíveis superfícies de energia pode parecer uma ideia um tanto quanto arcaica. Sem a necessidade de uma representação analítica da função, a ideia é obter energias *ab initio*, gradientes e constantes de força, necessários para uma dada configuração da trajetória [43]. Usando grandes instalações computacionais, a tendência seria pensar em uma grade muito densa de pontos *ab initio*, em vez de uma função contínua [44].

Contudo, deve-se ter em mente que os cálculos *ab initio* não fornecem uma solução exata da equação de Schrodinger, nem dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Como vimos, muitas aproximações foram usadas para tal objetivo. Assim, eventualmente, podemos obter soluções inadequadas para o problema real, mesmo utilizando um nível de teoria mais avançado. Por outro lado, representações de PESs através de funções fornecem uma visão global [45]. Ademais, uma função que represente uma PES pode ser corrigida com evidências experimentais e, como no método DMBE, pode ser usada na representação de sistemas maiores [28].



# Capítulo 3

## Dinâmica molecular

O estudo da dinâmica de uma reação envolve os movimentos intra e inter-moleculares que caracterizam o ato elementar de uma reação química. Ele também abrange os estados quânticos dos reagentes e produtos. Sendo o problema eletrônico resolvido, fornecendo uma representação adequada para PES como referido no capítulo anterior, podemos entender uma reação química como o movimento de núcleos atômicos através de tal potencial. Assim, métodos clássicos ou mecânicos quânticos podem ser usados para caracterizar uma reação química. Para o estudo das reações apresentadas neste trabalho, utilizamos o método das trajetórias quase-clássicas (QCT). Neste capítulo, faremos uma breve revisão da base deste método, bem como de algumas características da dinâmica de uma reação molecular.

### 3.1 Trajetórias clássicas

Sabemos que as trajetórias clássicas são vistas como limites, para partículas de massas elevadas e altas energias, do processo de espalhamento mecânico-quântico [46, 47]. Elas são usadas quando lidamos com um processo molecular em toda a complexidade e realidade, fornecendo uma conexão possível entre as observações experimentais e o potencial de interação dos átomos.

Uma questão natural quando usamos as trajetórias clássicas é se as reações químicas estão próximas da simplicidade clássica ou se necessitamos de uma atenção mais detalhada com considerações quânticas. Em resposta, geralmente consideramos esses processos como clássicos, com algumas correções quânticas requeridas sob certas condições [48].

Qualitativamente, uma justificativa é que o comprimento de onda de Broglie é suficientemente curto e que ainda não foi demonstrado que as correções de encapsulamento tenham grande importância para as interpretações clássicas [46]. Ademais, em muitos trabalhos de Karplus *et al* [49, 50, 51], observou-se que em um tratamento clássico e

quântico do mesmo sistema molecular, não foram obtidas diferenças significativas. É claro que algumas discrepâncias aparecem para processos de baixa energia translacional, nos quais espera-se que os efeitos quânticos sejam significativos [46].

Em estudos de trajetórias clássicas, os movimentos dos átomos individuais são simulados pela resolução de equações clássicas de movimento, frequentemente escritas na forma das equações de Hamilton [40]:

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

onde a função hamiltoniana do sistema,  $H$ , se escreve como a soma das energias cinéticas  $T(p, q)$  e potenciais  $V(q)$ , isto é,  $H = T(p, q) + V(q)$ . Recordamos que a função de energia potencial  $V(q)$  (que descreve a superfície de energia potencial) já foi mencionada no capítulo anterior (Ver também apêndice A).

Observamos que as equações de Hamilton podem ser resolvidas numericamente por diversos algoritmos já desenvolvidos [46]. Quando um conjunto de trajetórias é completado, os valores finais de momentos e coordenadas são transformados em quantidades, como a constante de velocidade de reação, que pode ser comparada com a experiência.

Vale destacar que a escolha das coordenadas e momentos iniciais constitui um aspecto significativo na simulação de trajetórias. Estas condições iniciais devem ser escolhidas de tal forma que os resultados de um conjunto de trajetórias possam ser comparados com a experiência e a teoria, e serem usados para previsões sobre a dinâmica molecular do sistema. Para encontrar distribuições apropriadas de valores iniciais de coordenadas e momentos, métodos de Monte Carlo são comumente usados [52, 53].

Nas colisões moleculares estudadas neste trabalho, foi utilizada uma versão adaptada do Mercury [2]. Em tal versão, utiliza-se o método de Monte Carlo para selecionar as condições iniciais dos reagentes. A integração das equações clássicas de movimento é efetuada através de uma combinação dos algoritmos de Runge-Kutta de quarta ordem e de Adams Multon de sexta ordem [46].

### 3.1.1 Modelo quase clássico para reações bi-moleculares

Conforme dito, um estudo dinâmico de uma colisão pode ser realizado por meio de equações clássicas. Contudo, uma vez que as configurações dos reagentes separados são descritas por seus estados quânticos vibracionais e rotacionais (ro-vibracional), as condições iniciais da colisão devem ser geradas considerando-os.

A ideia das trajetórias quase clássicas é justamente resolver equações clássicas de movimento, considerando as condições iniciais dos reagentes de acordo com seus estados quânticos [50]. Analogamente, os estados das moléculas do produto podem ser atribuídos pela determinação dos números quânticos, descrevendo o melhor movimento ro-vibracional.

No que se segue, vamos introduzir alguns conceitos básicos de colisões.

Consideremos duas moléculas reagentes  $A$  e  $B$ . Os reagentes se aproximam com uma velocidade relativa  $\mathbf{v}_{rel}$ , de módulo  $v_{rel}$ , que pode ser orientada de modo que os reagentes se aproximem de frente, ao longo de um linha que liga os centros de massa (colisão frontal) ou com uma colisão de raspão. A diferença entre estas duas colisões é quantificada pelo parâmetro de impacto da colisão, que denotaremos por  $b$  e que é definido como a menor distância entre os reagentes na ausência de quaisquer interações entre eles. Assim, uma colisão frontal ocorre quando  $b = 0$ . Por outro lado,  $b > 0$  significa um colisão de raspão. O valor máximo de  $b$  que leva à reação é chamado parâmetro máximo de impacto,  $b_{max}$ . Para valores maiores que  $b_{max}$ , as colisões são tão de raspão que a probabilidade de reação é pequena.

A região chamada seção de choque nos fornece uma medida efetiva da área de colisão. Em uma reação entre  $A$  e  $B$  para formar produtos ( $A + B \rightarrow$  produtos), a seção de choque pode ser dada em termos da energia de translação relativa  $E_{tr}$  de  $A + B$  e dos níveis de energia ro-vibracional de ambas as espécies [47].

Uma seção de choque pode ser expressa como  $\sigma_R = \sigma_R(E_{tr}, v, J)$ , onde  $v$  e  $J$  denotam os números quânticos vibracionais e rotacionais dos reagentes, respectivamente. Em geral, é referida como uma seção específica reativa para observar o que deriva de uma configuração ro-vibracional específica ou fixa dos reagentes [54, 55].

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

$$\sigma_r(E_{tr}, T) = \sum_v \sum_J \sigma_R(E_{tr}, v, J) \mathcal{P}_v(T) \mathcal{P}_J(T), \quad (3.2)$$

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

Multiplicando  $\sigma(E_{tr}, T)$  pela velocidade relativa  $v_{rel}$  e integrando sobre a distribuição de Boltzmann, obtemos a constante de velocidade térmica bi-molecular:

$$k(T) = \int_0^\infty v_{rel} \sigma(E_{tr}, T) \mathcal{P}(v_{rel}, T) dv_{rel}, \quad (3.3)$$

Observamos agora que inserindo a distribuição de Maxwell-Boltzmann para  $\mathcal{P}(v_{rel}, T)$  em (3.3) e substituindo a energia translacional pela relação  $E_{tr} = \frac{\mu_{AB} v_{rel}^2}{2}$ , podemos escrever:

$$k(T) = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \sigma(E_{tr}, T) \frac{E_{tr}}{(k_B T)^2} \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr}, \quad (3.4)$$

onde  $\mu$  denota a massa reduzida do sistema, e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

Se calculamos um lote de  $N_T$  trajectórias e  $N_r$  delas foram reativas, a seção de choque

da reação (quer para níveis ro-vibracionais específicos, quer não) pode ser calculada como [49]:

$$\sigma_r = \frac{N_r}{N_T} \pi b_{max}^2, \quad (3.5)$$

sendo  $b_{max}$  o maior parâmetro de impacto que leva à reação.

## 3.2 Funções de excitação e constante de velocidade

Sabe-se que experimentos com feixes moleculares fornecem uma boa escolha para energias iniciais de colisão, sendo frequentemente utilizados para medir a dependência de energia de translação da seção de choque da reação (função de excitação) [56]. Grande parte da informação interessante sobre uma reação química elementar pode ser resumida em tal função [57].

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

Adequando-se aos dados disponíveis, LeRoy propôs alguns modelos específicos [57]:

**Reações de Classe I:** Para este caso,

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} C(E_{tr} - E_0)^n \exp(-m[E_{tr} - E_0]), & \text{se } E_{tr} \geq E_0 \\ 0, & \text{se } E_{tr} < E_0 \end{cases}, \quad (3.6)$$

onde  $m, n \geq 0$ . Essas funções crescem a partir de  $E_{tr} = E_0$  até que o termo exponencial faz com que a função de excitação passe através de um máximo, conforme o aumento de energia. Tal dependência descreve adequadamente as funções de excitação para reações neutras-neutras. Esta classe contempla as reações estudadas no presente trabalho e, conforme veremos, utilizaremos esta proposta de representação para a seção de choque.

Substituindo (3.6) em (3.4), obtemos uma expressão analítica para a constante de velocidade:

$$k(T) = C \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{(k_B T)^n \exp(-\frac{E_0}{k_B T})}{(1 + mk_B T)^{n+2}} \left[ \Gamma(n+2) + \Gamma(n+1) \frac{(1 + mk_B T)E_0}{k_B T} \right], \quad (3.7)$$

onde  $\Gamma$  é a função gamma, isto é, para  $x \in \mathbb{R}$ ,

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

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

**Reações de Classe II:** Aqui,

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} \frac{C(E_{tr}-E_0)^n}{E_{tr}} \exp(-m[E_{tr} - E_0]), & \text{se } E_{tr} \geq E_0 \\ 0, & \text{se } E_{tr} < E_0 \end{cases}, \quad (3.8)$$

Estas funções são muito semelhantes às anteriores. Contudo, incluem a função de excitação para a colisão de esferas duras que requer uma energia crítica  $E_0$ . Esta função de excitação fornece:

$$k(T) = C \left( \frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(k_B T)^{n-1} \Gamma(n+1) \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)}{(1 + mk_B T)^{n+1}}. \quad (3.9)$$

**Reações de Classe III:** Para este tipo,

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} CE_{tr}^n, & \text{se } E_{tr} \geq E_0 \\ 0, & \text{se } E_{tr} < E_0 \end{cases}, \quad (3.10)$$

Este tipo de funções aplica-se a colisões entre íons de baixa energia e moléculas polarizáveis. Para essas funções, a constante de velocidade se torna:

$$k(T) = C \left( \frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} (k_B T)^n [\Gamma(n+2) - P(n+2, E_0/(k_B T))], \quad (3.11)$$

onde  $P$  é a função gamma incompleta, isto é, para  $x \in \mathbb{R}$  e  $a > 0$ ,

$$P(x, a) = \frac{1}{\Gamma(x)} \int_0^a s^{x-1} \exp(-s) ds.$$

### 3.2.1 Reações sem barreiras

Em uma colisão de duas partículas, que iremos supor de massas  $m_1$  e  $m_2$ , e que se interagem ao longo da linha que une seus centros de massa, o problema de dois corpos pode ser simplificado em um problema de um corpo. Para isto, consideramos uma partícula de massa  $\mu$  ( $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ), que se move sob a influência de um potencial efetivo ( $V_{efe}$ ), dado pela soma da interação entre ambas as partículas e um potencial centrífugo [40].

Para as reações que se desenvolvem em uma superfície de energia potencial atrativa, sem uma barreira, a barreira centrífuga no potencial efetivo  $V_{efe}$  pode ainda impedir a reação. Para obter um modelo simples de tal tipo de colisão, serão assumidos reagentes

sem estrutura. Consideramos também um potencial atrativo de longo alcance na forma:

$$V(R) = -\frac{C_n}{R^n}, \quad (3.12)$$

onde  $C_n$  e  $n$  são parâmetros que dependem do tipo de interação. Mais especificamente, temos  $n = 3$ , quando ocorre o tipo dipolo-dipolo,  $n = 4$  para quadrupolo-dipolo, e assim por diante [58, 59]. A distância entre os reagentes é denotada por  $R$ .

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

O potencial efetivo se torna:

$$V_{efe}(R) = E_{tr} \frac{b^2}{R^2} - \frac{C_n}{R^n}, \quad (3.13)$$

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

$$R_0 = \left( \frac{nC_n}{2E_{tr}b^2} \right)^{1/(n-2)}. \quad (3.14)$$

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

$$\sigma(E_{tr}) = \pi b_{max}^2 = n\pi(n-2)^{\frac{2-n}{n}} \left( \frac{C_n}{2E_{tr}} \right)^{\frac{2}{n}}. \quad (3.15)$$

Substituindo (3.15) em (3.4), obtemos a constante de velocidade:

$$k(T) = 2n\pi(n-2)^{\frac{2-n}{n}} \left( \frac{2}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{C_n}{2} \right)^{\frac{2}{n}} \Gamma \left( \frac{2n-2}{n} \right) (k_B T)^{\frac{n-4}{2n}}. \quad (3.16)$$

### 3.3 Fator de degenerescência eletrônica

Até o momento, a degenerescência dos estados eletrônicos em sistemas moleculares não foi abordada no quadro apresentado, dos núcleos movendo-se sobre uma superfície de energia potencial.

Sabe-se que os resultados de ter diferentes estados eletrônicos têm um efeito quantitativo quando estudamos colisões moleculares. Ravinowich, em 1936, notou que constantes de velocidade calculadas teoricamente diferiam em um fator daquelas obtidas em resultados experimentais [60]. Tal fator depende da degenerescência eletrônica das espécies

envolvidas. Bunker e Davidson [60, 61] observaram o papel desse fator. A inclusão adequada da degenerescência eletrônica foi apresentada no trabalho de Truhlar [62]. Já Muckerman e Newton apontaram sua dependência da temperatura [63].

No que se segue, apresentamos brevemente as principais ideias do fator de degenerescência.

Em alguns processos de colisão (por exemplo, He + Ne) os átomos envolvidos têm a mesma degenerescência  $g$ , ( $g = 2$ ). É uma boa aproximação considerar que o movimento internuclear é regido por uma superfície de energia potencial, correspondendo ao estado eletrônico do sistema de energia mais baixa (degenerado ou não).

Para a maioria dos problemas de colisão, devemos considerar mais de um estado eletrônico. Por exemplo,  $I^2P_{3/2}$  tem  $g = 4$ , então  $I + I$  tem  $g = 16$ . Entretanto, o estado fundamental de  $I_2$  é não degenerado. O acoplamento entre os dezesseis estados de  $I_2$  é esperado em grandes distâncias internucleares, onde os estados estão quase degenerados. Na ausência de um tratamento detalhado desse acoplamento não adiabático, é razoável usar a aproximação de Born-Oppenheimer em todas as distâncias internucleares. Nesta aproximação, cada colisão ocorre em uma superfície de energia potencial, mas apenas  $\frac{1}{16}$  das colisões ocorrem na superfície do estado fundamental [62].

Assim, ao comparar as constantes de velocidade com os valores experimentais deve-se incluir um fator:

$$g_e = \frac{g_{comp}}{g_{reag_1} g_{reag_2}}, \quad (3.17)$$

onde o numerador denota a degenerescência de todo o sistema molecular e o denominador, o produto das degenerescências dos reagentes. Note que estes fatores devem incluir a dependência da temperatura de spin órbita.

### 3.4 Correções quânticas para cálculos clássicos

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

Quando uma partícula está passando por uma barreira de energia potencial, uma consequência direta da mecânica quântica é o chamado efeito de tunelamento. Cálculos clássicos não explicam esse efeito. Observamos, contudo, que algumas tentativas foram feitas para incluir tal efeito em cálculos clássicos [64]. Neste trabalho, não consideraremos efeitos de tunelamento.

As trajetórias reativas sub-limiais (que aparecem em algumas reações com energias translacionais abaixo do limiar quântico) constituem um erro importante que surge dos cálculos clássicos. Este fato pode ser significativo, especialmente para reações do tipo

barreira, onde a energia limiar determina a magnitude e a inclinação da constante de velocidade. Para contornar este problema em algumas reações, podemos utilizar uma ideia apresentada por Varandas e colaboradores [65], que consiste em calcular trajetórias para energias translacionais acima do limiar energético, cujo valor é fixado à entalpia convencional do estado de transição.

Os cálculos clássicos não proíbem que os sistemas moleculares tenham energia vibracional abaixo do valor mais baixo dado pelos cálculos quânticos. Frequentemente, isso é referido como vazamento de energia de ponto zero (ZPE). Muitas estratégias foram propostas para considerar o vazamento de ZPE dos cálculos clássicos [66, 67]. Destacamos os seguintes métodos:

- IEQMT [34] (Limiar Mecânico Quântico da Energia Interna): Neste método, é exigido que cada produto tenha uma energia interna maior do que seu ZPE correspondente.
- VEQMT[68] (Limiar Mecânico Quântico da Energia Vibracional): Para este método, considera-se que a energia vibracional de cada produto deve ser maior do que a sua ZPE.
- IVEQMT (Limiar intermediário Mecânico Quântico da Energia Vibracional): A energia vibracional de cada produto deve ser maior que uma fração do seu ZPE correspondente.
- VEQMT<sub>C</sub> [67] (Limiar Mecânico Quântico da Energia Vibracional do Complexo): Considera-se que a energia vibracional do complexo, pouco antes da dissociação, deve ser maior do que a soma das energias ZPE dos produtos formados.

Finalmente, observamos que embora a mecânica quântica deva ser usada para o tratamento exato da dinâmica dos sistemas moleculares, os métodos clássicos são ferramentas úteis para obter seções de choque para a maioria dos sistemas de interesse químico, quer para grandes poliatômicos, quer para pequenos sistemas contendo átomos pesados.

### 3.5 Propriedades dos produtos

Em cálculos QCT, o ponto final de uma trajetória ocorre quando ela entra em uma região do espaço de fase designada como espaço dos reagentes ou produtos. Uma vez que as moléculas do produto são determinadas testando distâncias interatômicas, com critérios geométricos e energéticos, é possível determinar se as moléculas estão ligadas, quase-ligadas ou no estado dissociativo [53].

Em uma reação química da forma  $A + B \rightarrow C + D$ , as propriedades com interesse



são comumente: a energia translacional relativa de  $C + D$ , as energias vibracionais e rotacionais de  $C$  e  $D$ , e o ângulo de espalhamento entre o vetor de velocidade relativa inicial de  $A + B$  e o final de  $C + D$ . Estas propriedades são calculadas a partir de coordenadas cartesianas fixas no espaço e de momentos no término de uma trajetória clássica. Para o cálculo das trajetórias das reações estudadas neste trabalho, utilizamos os procedimentos aqui descritos incorporados a uma versão adaptada do MERCURY [2].

### 3.5.1 Velocidade relativa e energia de translação

Por definição, a velocidade relativa do produto é a diferença entre as velocidades dos centros de massa de  $C$  e  $D$ . A componente  $x$  da posição do centro de massa e a velocidade do produto  $D$  (por exemplo) são dadas, respectivamente, por:

$$X_D = \sum_{i=1}^{n_D} m_i x_i / M_D, \quad \dot{X} = \sum_{i=1}^{n_D} m_i \dot{x}_i / M_D, \quad (3.18)$$

onde  $n_D$  denota o número de átomos em  $D$ ,  $m_i$  são as massas e  $x_i$  são as coordenadas  $x$  dos átomos.  $M_D$  é a massa de  $D$ , variáveis em letras maiúsculas identificam a posição do centro de massa e velocidade. A velocidade relativa do produto,  $\dot{\mathbf{R}}$ , é a derivada temporal da coordenada relativa,  $\mathbf{R}$ , onde:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \mathbf{R}_D - \mathbf{R}_C \\ &= (X_D - X_C)\mathbf{i} + (Y_D - Y_C)\mathbf{j} + (Z_D - Z_C)\mathbf{k} \\ &= R_x\mathbf{i} + R_y\mathbf{j} + R_z\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Assim,  $\dot{\mathbf{R}} = \dot{R}_x\mathbf{i} + \dot{R}_y\mathbf{j} + \dot{R}_z\mathbf{k}$ , onde  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  denotam os vetores da base canônica de  $\mathbb{R}^3$ . A energia translacional do produto é dada por:

$$E_{rel} = \frac{\mu_{CD} \langle \dot{\mathbf{R}}, \dot{\mathbf{R}} \rangle}{2}, \quad (3.20)$$

onde  $\mu_{CD} = \frac{M_C M_D}{M_C + M_D}$  é a massa reduzida de  $CD$ .  $E_{rel}$  também pode ser escrita como a soma da energia translacional relativa ao longo da linha dos centros  $C - D$  e a energia do movimento orbital (angular):

$$E_{rel} = \frac{\mu_{CD} \dot{R}^2}{2} + \frac{l^2}{2\mu_{CD} R^2}, \quad (3.21)$$

sendo  $\dot{R}$  o módulo da velocidade ao longo da linha de centros (velocidade radial), e  $R$  a distância entre eles, isto é,  $R = \langle \mathbf{R}, \mathbf{R} \rangle^{1/2}$  e  $\dot{R} = \frac{R_x \dot{R}_x + R_y \dot{R}_y + R_z \dot{R}_z}{R}$ .

Denotando  $\mathbf{l}$  o momento angular orbital e  $l$  o seu módulo, temos que:

$$\mathbf{l} = \mu_{CD} \mathbf{R} \times \dot{\mathbf{R}} = l_x \mathbf{i} + l_y \mathbf{j} + l_z \mathbf{k}. \quad (3.22)$$

### 3.5.2 Ângulo de espalhamento

O ângulo de espalhamento de velocidade  $\theta_v$  é o ângulo entre o vetor de velocidade relativa dos reagentes,  $\dot{\mathbf{R}}^0$ , e o vetor de velocidade relativa dos produtos,  $\dot{\mathbf{R}}$ . Logo,

$$\theta_v = \arccos \left( \frac{\langle \dot{\mathbf{R}}, \dot{\mathbf{R}}^0 \rangle}{\dot{R} \dot{R}^0} \right). \quad (3.23)$$

### 3.5.3 Energia interna

Para calcular a energia rotacional e vibracional interna dos produtos, é necessário calcular as coordenadas e velocidades de cada átomo da molécula no centro de massa da molécula:  $x'_i = x_i - X_D$ ,  $\dot{x}'_i = \dot{x}_i - \dot{X}_D$ , para  $i \in \{1, \dots, n_D\}$ . A energia interna de  $D$  é:

$$E_D = T_D + V_D, \quad (3.24)$$

onde  $T_D$  e  $V_D$  são as energias cinética e vibracional de  $D$ , respectivamente.  $V_D$  é determinada a partir da função de energia potencial e  $T_D$  é dada por:

$$T_D = \sum_{i=1}^{n_D} \frac{m_i (\dot{x}'_i{}^2 + \dot{y}'_i{}^2 + \dot{z}'_i{}^2)}{2}. \quad (3.25)$$

### 3.5.4 Momento angular rotacional

O momento angular rotacional  $\mathbf{j}$  da molécula  $D$  do produto é dado pela soma do momento angular  $\mathbf{j}_i$  dos átomos individuais de  $D$  em relação ao seu centro de massa. Assim,

$$\mathbf{j}_D = \sum_{i=1}^{n_D} \mathbf{j}_i = j_x \mathbf{i} + j_y \mathbf{j} + j_z \mathbf{k}, \quad (3.26)$$

onde

$$\mathbf{j}_i = m_i \mathbf{r}'_i \times \dot{\mathbf{r}}'_i. \quad (3.27)$$

O momento angular total dos produtos  $C + D$  é a soma vetorial:

$$\mathcal{L} = \mathbf{l} + \mathbf{j}_C + \mathbf{j}_D. \quad (3.28)$$

### 3.5.5 Energias vibracionais e rotacionais

Se o produto corresponder a uma espécie diatômica, então o procedimento anteriormente descrito nas equações (3.20)-(3.22) pode ser utilizado. A energia interna  $T_D$  de uma molécula diatômica 1-2, pode ser escrita como:

$$T_D = \frac{\mu_{12}\dot{r}^2}{2} + \frac{j^2}{2\mu_{12}r^2} \quad (3.29)$$

onde  $\mu_{12}$  denota a massa reduzida de  $D$ ,  $r$  é o comprimento de ligação 1-2. Expressões semelhantes a (3.20)-(3.22) são usadas para  $r$  e  $\dot{r}$ . O número quântico de rotação,  $J$ , para  $D$  é encontrado a partir da expressão:

$$j = \sqrt{J(J+1)}\hbar. \quad (3.30)$$

Por se tratar de um cálculo clássico, valores não inteiros são obtidos para  $J$ . Por isto, arredondamentos são frequentemente usados.

O número quântico vibracional é obtido com a ajuda da condição de quantificação semi-clássica [8]:

$$\oint p_r dr = \left(n + \frac{1}{2}\right) 2\pi\hbar, \quad (3.31)$$

onde  $p_r = \mu\dot{r}$  e a integral curvilínea denota integração sobre uma órbita. Pelas equações (3.24) e (3.29), segue que:

$$p_r = \left[2\mu_{12} \left(E_D - \frac{j^2}{2\mu_{12}r^2} - V_D(r)\right)\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.32)$$

Como para  $J$ , valores não-inteiros de  $n$  são frequentemente obtidos.

Se  $D$  é uma espécie poliatômica, não é simples calcular os números quânticos rotacionais e vibracionais. No caso de moléculas diatômicas, apresentado acima, a quantificação semi-clássica pode ser usada. No entanto, principalmente por causa do caráter multidimensional, tal tarefa pode se tornar tediosa. Como resultado, a maior parte da quantificação semi-clássica tem sido limitada a triatômicos. Ainda não há uma forma geral de calcular tanto os números quânticos rotacionais quanto vibracionais de suas coordenadas cartesianas [53].

Contudo, podemos sempre calcular as energias de vibração e de rotação médias de um produto poliatômico:

$$E_D = \langle E_D^{vib} \rangle + \langle E_D^{rot} \rangle. \quad (3.33)$$

Devido ao acoplamento ro-vibracional, as energias vibracionais e rotacionais de  $D$ ,  $E_D^{vib}$  e  $E_D^{rot}$ , flutuam à medida que a molécula vibra. Uma energia rotacional instantânea

para  $D$  pode ser calculada utilizando:

$$E_D^{rot} = \frac{1}{2} \langle \omega_{\mathbf{D}}, \mathbf{j}_D \rangle, \quad (3.34)$$

sendo  $\mathbf{j}_D$  definida em (3.26) e  $\omega_{\mathbf{D}}$ , a velocidade angular de  $D$ .

A energia rotacional média é calculada pela média ao longo do período de vibração mais longo do produto. Então, por meio da equação (3.34), a energia vibracional média também pode ser obtida.

## Capítulo 4

# Constantes de velocidade para Relaxação Vibracional

Podemos dividir os dados experimentais sobre relaxação vibracional (bem como os sobre relaxação rotacional) em três categorias: a primeira categoria inclui os tempos característicos de relaxação da energia vibracional; a segunda envolve as probabilidades (ou coeficientes de taxa) das transições entre diferentes níveis; e a terceira, as seções de choque diferenciais para colisões inelásticas que conduzem a transições vibracionais. As probabilidades, denotadas por  $P_{mn}$ , utilizadas nos cálculos cinéticos estão relacionadas com a média das seções de choque diferenciais sobre os ângulos de dispersão e as energias relativas das partículas em colisão [69].

A maior parte dos dados disponíveis correspondem às duas primeiras categorias citadas há pouco. Os métodos experimentais utilizados para obter esses dados baseiam-se no estudo de diferentes fenômenos relacionados ao não-equilíbrio vibracional. O principal método de investigação de relaxação vibracional em altas temperaturas ( $> 1000\text{K}$ ) é a análise da zona de relaxação por trás de uma onda de choque em tubos de ondas de choque. Para temperaturas  $T < 1000\text{K}$ , a maior parte dos resultados é obtida a partir da dispersão ultra-sônica e das características de absorção associadas ao não equilíbrio vibracional. Para a criação do não-equilíbrio, frequentemente, também são usados métodos óticos (em particular, bombeamento a laser) para investigar a cinética vibracional.

### 4.1 Constantes de velocidade da relaxação V-T

Processos de relaxação vibracional-translacional (V-T) para pequenos desvios do equilíbrio podem ser descritos pelo modelo do oscilador harmônico. Neste caso, sabe-se que o tempo de relaxação vibracional  $\tau_{VT}$  de moléculas diatômicas é conectado com a probabi-

lidade  $P_{10}$  de transições  $1 \rightarrow 0$  pela relação de Landau-Teller [70]:

$$\tau_{VT} = \frac{1}{ZP_{10}(1 - \exp(-\hbar\omega/kT))}, \quad (4.1)$$

onde  $Z$  é a frequência da colisão,  $\omega$  é a frequência da transição  $1 \rightarrow 0$  e  $T$  é a temperatura do gás. Neste caso, a probabilidade  $P_{10}$  é conectada com as probabilidades de transições  $n \rightarrow n \pm 1$  pelas expressões:

$$P_{n+1,n} = (n + 1)P_{10} \quad (4.2)$$

e

$$P_{nm} \exp\left(\frac{E_n}{kT}\right) = P_{mn} \exp\left(\frac{E_m}{kT}\right). \quad (4.3)$$

É importante destacar que, em geral, a relação (4.1) não é correta para moléculas poliatômicas ou para moléculas diatômicas vibracionais em não-equilíbrio forte.

Atualmente, processos de relaxação vibracional das moléculas atmosféricas  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$  e  $H_2O$  têm sido investigados experimentalmente com detalhes. Os resultados obtidos podem ser utilizados para descrever aproximações analíticas simples e teoricamente bem fundamentadas.

A constante de velocidade  $k_{10}$  ( $cm^3/s$ ) para a desativação do nível vibracional de excitação mais baixo, bem como o valor adimensional  $P_{10}$ , são geralmente usados para descrever os dados experimentais em relaxações vibracionais. A seguinte igualdade relaciona  $P_{10}$  e  $k_{10}$ :

$$k_{10} = P_{10} \frac{Z}{N}, \quad (4.4)$$

onde  $Z/N = 2d_{12}^2 \sqrt{2\pi kT/\mu}$  é o número de colisões por unidade de tempo de uma molécula em relaxação com as partículas do gás circundante à unidade de densidade,  $d_{12}$  é o diâmetro da colisão, isto é,  $d_{12} = \frac{d_1 + d_2}{2}$ , onde  $d_1$  e  $d_2$  são os diâmetros das esferas duras das partículas em colisão, e  $\mu$  é a massa reduzida das partículas em colisão.

Baseada na Teoria SSH [71], uma fórmula empírica para  $k_{10}$  (em  $cm^3/s$ ) é proposta em [72]:

$$k_{10} = 0,92 \times 10^{-6} \left(\frac{\mu}{10}\right)^{2,06} \left(\frac{\omega}{2000}\right)^{2,66} \exp\left\{-22,37 \left(\frac{\omega}{2000}\right)^{0,681} \left(\frac{\mu}{10}\right)^{0,302} \left(\frac{T}{1000}\right)^{\frac{1}{3}}\right\}. \quad (4.5)$$

Aqui,  $\mu$  é dada em u.a.,  $\omega$  em  $cm^{-1}$  e  $T$  em Kelvin.

Para  $T > 1000K$ , a expressão (4.5) descreve com precisão de um fator de  $\sim 3$  grande parte dos dados experimentais de relaxação V-T para [72]:  $O_2$  em uma atmosfera de Ar, He  $H_2$ ;  $N_2$  numa atmosfera de  $N_2$ ; e  $CO$  numa atmosfera de Ar,  $CO$ , He ou  $H_2$ .

Existem aproximações mais exatas de dados experimentais para cada par específico de partículas em colisão. Mais uma vez, fundamentadas pela teoria SSH [71], as seguintes

aproximações também podem ser usadas para descrever dados experimentais:

$$k_{10}(\text{cm}^3/\text{s}) = AT^n \exp \left\{ -\frac{B}{T^{1/3}} + \frac{C}{T^m} \right\} \left[ 1 - D \exp \left( -\frac{E_{tr}}{T} \right) \right]^{-1}. \quad (4.6)$$

Aqui, a energia da transição  $1 \rightarrow 0$  é medida em Kelvin. O parâmetro  $D$  é igual a 1 ou 0. Tomando  $D = 1$ , é possível considerar o termo entre parênteses em (4.1). Em alguns casos, isto também permite que valores mais precisos de  $k_{10}$  sejam obtidos a partir de dados sobre os tempos de relaxação  $\tau_{VT}$ , sempre que tais dados estejam disponíveis. Isso pode ser importante para altas temperaturas  $T \geq E_{10}$ .

A seguinte tabela mostra valores recomendados para os parâmetros  $n, m, A, B, C, D$  em (4.6) para relaxação V-T de  $\text{N}_2$  com várias espécies:

$M$	$n$	$m$	$A$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$B$ ( $\text{K}^{1/3}$ )	$C$ ( $\text{K}^m$ )	$D$
$\text{N}_2$	1	1	$7,8 \times 10^{-12}$	218	690	1
$\text{H}_2$	1	2/3	$4,9 \times 10^{-12}$	167,1	394	1
He	1/3	1	$3 \times 10^{-8}$	196	1680	0
$\text{H}_2\text{O}$	1	0	$2,5 \times 10^{-15}$	21,18	0	0
$\text{CO}_2$	1	1	$1,1 \times 10^{-12}$	218	690	1

Ao modelarmos processos cinéticos vibracionais, a constante de velocidade  $k_{v+1,v}$  para transições entre níveis vibracionais superiores  $v > 1$  precisam ser conhecidos com frequência. Estes coeficientes podem ser calculados a partir da expressão:

$$k_{v+1,v} = k_{10}G(v+1), \quad (4.7)$$

onde  $G(v+1)$  é uma função de escala apropriada. Usando a teoria SSH e algumas aproximações para o modelo do oscilador de Morse, podemos obter a seguinte expressão para  $G(v+1)$  [73]:

$$G(v+1) \simeq Z_{v+1} \exp\{v\delta_{VT}\}, \quad (4.8)$$

$$Z_{v+1} \simeq \frac{(v+1)(1-x_e)}{1-(v+1)x_e}, \quad (4.9)$$

$$\delta_{VT} \simeq \begin{cases} \frac{4\Delta E}{3E_{10}}\gamma_0 \equiv 0,427\Delta EL\sqrt{\frac{\mu}{T}}, & \gamma_v < 20, \\ \frac{4\Delta E}{E_{10}}\gamma_0^{2/3} \equiv \frac{1,87\Delta EL^2/3\mu^{1/3}}{E_{10}^{1/3}T^{1/3}}, & \gamma_v \geq 20 \end{cases} \quad (4.10)$$

$$\gamma_v = 0,32E_{v+1,v}L\sqrt{\frac{\mu}{T}}, \quad (4.11)$$

em que  $x_e$  é a anarmonicidade da molécula;  $\Delta E$  é a anarmonicidade (em K);  $E_{v+1,v}$  é a energia de transição vibracional;  $\mu$  é a massa de colisão reduzida (em u.a.);  $L$  (em Å) é o parâmetro característico do potencial de curto alcance  $U \sim \exp(-r/L)$ . Os valores de  $L$

estão normalmente na faixa de  $0,16 - 0,4 \text{ \AA}$  (tipicamente,  $\sim 0,2 \text{ \AA}$ ).

Observa-se que as constantes de velocidade  $k_{v+1,v}$  aumentam com  $v$  e, para os níveis altos, suas grandezas dependem fortemente dos valores escolhidos para parâmetros  $\tau_{TV}$  ou  $L$ . É importante notar também que esses parâmetros devem ser cuidadosamente escolhidos de tal forma que os valores de  $k_{v+1,v}$  para altos níveis não excedam o valor de  $k_{TT}$ . Além disso, a teoria SSH deve ser usada com cautela para transições envolvendo altos níveis vibracionais [74, 75].

Além da relaxação vibracional por colisões com moléculas e átomos de gases inertes, a relaxação V-T por colisões com átomos dissociados (como N, O, H) pode ser importante para gases moleculares e plasmas de alta temperatura, nos quais o grau de dissociação pode ser bastante alto. Tais átomos quimicamente ativos são geralmente mais eficazes para desativação vibracional do que moléculas e átomos de gases inertes. Por exemplo, a eficiência da relaxação vibracional por átomos de O é explicada pela sua não-adiabacidade vibracional-eletrônica em colisões [75].

No que se segue, vamos discutir brevemente dados para a relaxação V-T por colisões com átomos O, N e H. Consideramos os processos do tipo:



com  $M = \text{O}, \text{N}, \text{H}$ .

Devido à sua natureza química e as interações não-adiabáticas vibracionais-eletrônicas envolvendo átomos  $\text{O}(^3\text{P}_{2,1,0})$ , a relaxação V-T (4.12) é rápida para  $M = \text{O}$ . Em alguns casos, os dados experimentais foram aproximados pela expressão de Landau-Teller:

$$k_{10}(\text{cm}^3/\text{s}) = 1,2 \times 10^{-13} \exp(-27,6T^{-1/3}). \quad (4.13)$$

Contudo, esta dependência de temperatura, segundo a teoria SSH para transições adiabáticas, não é típica de processos não-adiabáticos [71]. No lugar dela, podemos considerar uma aproximação do tipo de Arrhenius da forma:

$$k_{10}(\text{cm}^3/\text{s}) = 2,3 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{1280}{T}\right) + 2,7 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{10840}{T}\right). \quad (4.14)$$

As estimativas experimentais para a relaxação V-T de  $\text{N}_2$  por átomos de nitrogênio mostram que a relaxação V-T para o nível  $v = 1$  é muito lenta [76]. Isto é confirmado por cálculos numéricos que também mostram que as constantes de velocidade aumentam acentuadamente com o número do nível vibracional e com a temperatura do gás. Cálculos numéricos das constantes de velocidade  $k_v(\text{N}_2 - \text{N})$  para transições do nível  $v$  para todos



os níveis mais baixos  $v - \Delta v$ , com  $1 \leq \Delta v \leq v$ , podem ser aproximados pela expressão:

$$k_v = \begin{cases} k^0 \exp\left(-\frac{E_a}{T} + \frac{\beta E_0}{T}\right) & \beta E_0 \geq E_a \\ k^0 & \beta E_0 < E_a \end{cases}, \quad (4.15)$$

onde  $E_v$  é a energia vibracional de nível  $v$  (em  $K$ ) e  $k^0$ ,  $E_a$ ,  $\beta$  são parâmetros do processo. Observamos que, algumas vezes, a equação (4.15) tem sido usada para descrever a interação de átomos quimicamente ativos com moléculas excitadas vibracionalmente quando há uma barreira de energia para a interação [77]. Em (4.15),  $E_a$  é a energia dessa barreira (energia de ativação);  $\beta < 1$  é um fator que contabiliza uma possível diminuição da energia de ativação devido à energia vibracional ( $E_v$ ) da molécula.

A relaxação V-T de múltiplos números quânticos em colisões de moléculas com átomos quimicamente ativos normalmente tem natureza química. Assim, a equação (4.15) pode ser usada para uma descrição aproximada deste tipo de relaxação V-T.

Por simplicidade, podemos assumir que as constantes de velocidade  $k_{v,v-\Delta v}$  para transições V-T  $v \rightarrow v - \Delta v$  são relacionadas com a constante de velocidade (4.15) pela expressão:

$$k_{v,v-\Delta v} = \begin{cases} \frac{1}{v} k_v, & 1 \leq v \leq v_m \\ \frac{1}{\Delta v_m} k_v, & v > \Delta v_m; \quad \Delta v \leq \Delta v_m \\ 0, & v > \Delta v_m; \quad \Delta v > \Delta v_m \end{cases}. \quad (4.16)$$

Para colisões  $N_2(v) + N$ , tem-se assumido  $k_0 \simeq 4 \times 10^{-10}(T/300)^{0,5}$  ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ) e  $E_a$ ,  $\beta$  são obtidos por ajuste de (4.15) com cálculos numéricos, para  $T = 500\text{K}$ . O melhor ajuste foi obtido para  $E_a \simeq 7280\text{K}$ ,  $\beta \simeq 0,065$  [78]. Os resultados numéricos mostram que os principais canais de relaxação V-T são as transições para os cinco níveis inferiores. Portanto  $\Delta v_m = 5$  pode ser usado em (4.16).

Finalmente, para  $M = H$ , o processo (4.12) é importante para a cinética dos níveis vibracionais mais altos de  $N_2$ . As constantes de velocidade para este processo foram estimados usando as equações (4.15) e (4.16). De acordo com cálculos *ab initio*, a colisão  $N_2 - H$  tem uma barreira de energia  $E_a = 7500\text{K}$  para a produção de espécies de  $N_2H$  de vida curta, que subsequentemente se dissociam, gerando novamente  $N_2 - H$ .

Assumindo que os processos V-T (4.12) para  $M = H$  ocorrem através da formação de espécies  $N_2H$  como um passo intermediário, alguns resultados podem ser usados para estimar as constantes de velocidade [79]. Para estes processos, foram proposto em [80], os valores  $E_a = 7500\text{K}$ ,  $k^0 \simeq 4 \times 10^{-10}(T/300)^{0,5}$  e  $\Delta v_m = v$  nas equações (4.15) e (4.16). O parâmetro  $\beta$  em (4.15) foi obtido ajustando as mudanças relativas calculadas no campo elétrico  $E$  e na emissão de  $N_2^+(B)$  para medições em uma descarga de  $N_2$  com uma pequena adição de  $H_2$ . Devido à dissociação na descarga, esta mistura fornece átomos de  $H$  que diminuem o nível de vibracional da população de  $N_2$  via processo V-T (4.12). Como consequência, a taxa de ionização associativa do bombeamento de  $N_2$  e  $N_2^+(B)$  também

diminui. O melhor ajuste encontrado ocorre para  $\beta \simeq 0,105$ .

## 4.2 Constantes de velocidade de processos V-V e V-V'

Agora, iremos apresentar e discutir brevemente dados disponíveis sobre as constantes de velocidade para processos de troca de energia V-V:

$$A(v) + A(w) \rightarrow A(v - 1) + A(w + 1) \quad (4.17)$$

A constante de velocidade  $k_{10}^{01}$  do processo (4.17) para as moléculas de  $N_2$  foi estimada experimentalmente [81, 82, 83] e calculada pelo método da trajetória [84] e da teoria SSH [85]. A seguir, resumimos os resultados obtidos:

$$k_{10}^{01}(N_2 - N_2) \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right) \simeq \begin{cases} 0,9 \times 10^{-14}(T/300)^{1,5} & [84] \\ 2,5 \times 10^{-14}(T/300)^{1,5} & [81] \\ 10,9 \times 10^{-14}(T/300)^{1,5} & [82, 83, 85] \end{cases} \quad (4.18)$$

Não há uma razão muito clara que possa justificar estes diferentes resultados. A dissensão entre o segundo e terceiro valor em (4.18) pode ser relacionada à escolha do parâmetro  $\delta_{VV}$ , que influencia os valores de  $k_{v,v-1}^{w,w+1}$  para transições entre níveis altos e, juntamente com  $k_{10}^{01}$ , determina a cinética de relaxação V-V.

Cálculos baseados na teoria SSH [85] e o método de trajetória [86, 87] fornecem os seguintes valores de  $k_{10}^{01}$  para moléculas de  $O_2$  e  $H_2$ :

$$k_{10}^{01}(O_2 - O_2)(\text{cm}^3/\text{s}) \simeq \begin{cases} 0,9 \times 10^{-14}(T/300)^{1,5} \\ 2 \times 10^{-14}(T/300)^{1,04} \end{cases} \quad (4.19)$$

$$k_{10}^{01}(H_2 - H_2)(\text{cm}^3/\text{s}) \sim 4,23 \times 10^{-15}(300/T)^{1/3}. \quad (4.20)$$

A equação (4.20) é um ajuste [85] que fornece concordância com medições de  $k_{10}^{01}(H_2 - H_2)$  para  $T = 300\text{K}$  [88]. Para a análise dos dados experimentais [88], os valores de  $k_{10}^{01}(H_2 - H_2)$ ,  $k_{10}(H_2 - H_2)$  e  $k_{21}(H_2 - H_2)$  foram obtidos a partir de cálculos que fornecem valores de  $k_{10}(H_2 - H_2)$  concordantes com a experiência [89].

Como a molécula de CO tem um momento dipolar, a interação dipolo-dipolo de longa distância pode influenciar as constantes de velocidade para transições vibracionais. Considerações teóricas que levam em conta as interações de curto e longo alcance, juntamente com análises de dados experimentais disponíveis, produzem [90, 91, 92]:

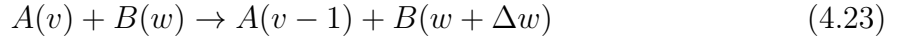
$$k_{10}^{01}(\text{CO} - \text{CO})(\text{cm}^3/\text{s}) \simeq 3,14 \times 10^{-10}(T/300)^{0,5}[S_{10}^{01} + L_{10}^{01}], \quad (4.21)$$

sendo

$$S_{10}^{01} = 1,64 \times 10^{-6}T \quad \text{e} \quad L_{10}^{01} = 1,61/T, \quad (4.22)$$

onde  $T$  é dada em Kelvin. As quantidades  $S_{10}^{01}$  e  $L_{10}^{01}$  correspondem às contribuições das interações de curto e longo alcance, respectivamente.

Os processo V-V':



também podem ser importantes para a cinética vibracional. Nos processos (4.23), as moléculas A e B podem ser distintas ou do mesmo tipo mas excitadas em modos vibracionais diferentes, no caso de moléculas poliatômicas. Os processos (4.23) incluem transições multiquânticas ( $\Delta w > 1$ ). Casos nos quais  $\Delta w > 2$  podem ser importantes quando as condições ressonantes ou quase-ressonantes são satisfeitas [69].

A constante de velocidade  $k_{10}^{01}$  do processo exotérmico (4.23) para  $\Delta w = 1$ ,  $A = \text{N}_2$ ,  $B = \text{O}_2$  foi estimada experimentalmente como [93]:

$$k_{10}^{01}(\text{N}_2 - \text{O}_2)(\text{cm}^3/\text{s}) \simeq 3,69 \times 10^{-2} \frac{\text{T}}{300} \exp\left(-\frac{104}{\text{T}^{1/3}}\right). \quad (4.24)$$

De acordo com [80], a constante de velocidade  $k_{10}^{01}$  do processo exotérmico (4.23) para  $\Delta w = 1$ ,  $A = \text{H}_2$ ,  $B = \text{N}_2$  é:

$$k_{10}^{01}(\text{H}_2 - \text{N}_2)(\text{cm}^3/\text{s}) \simeq 1,9 \times 10^{-13} \left(\frac{\text{T}}{300}\right)^{3/2} F\left(\frac{144}{\text{T}^{1/2}}\right), \quad (4.25)$$

onde  $F(x)$  é dada por:

$$F(x) = \begin{cases} 0,5 \left[3 - \exp\left(-\frac{2x}{3}\right)\right] \exp\left(-\frac{2x}{3}\right), & \text{se } x \leq 20 \\ 8 \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/2} x^{7/3} \exp\left(-3x^{2/3}\right) & \text{se } x > 20 \end{cases}. \quad (4.26)$$

A função  $F(x)$  com  $x = \gamma_0$  (4.11) é uma aproximação bastante conhecida da função de adiabacidade na teoria SSH para o cálculo de constantes de velocidade vibracionais [71, 73]. A equação (4.25) concorda com dados experimentais para  $T = 295\text{K}$  [94]. A dependência da temperatura nesta expressão é obtida supondo  $L = 0,25\text{\AA}$ .

Observamos ainda que  $F(x)$  também pode ser útil para calcular as constantes de velocidade  $k_{v+1,v}^{w,w+1}$  para trocas V-V e V-V' entre níveis altos devido a interações de curto alcance:

$$k_{v+1,v}^{w,w+1} = k_{10}^{01} G_S(v+1, w+1), \quad (4.27)$$

onde  $G_S(v+1, w+1)$  é a função de escala dada por:

$$G_S(v+1, w+1) = Z_{v+1}^A Z_{w+1}^B \frac{F(y_{v+1,v}^{w,w+1})}{y_{10}^{01}}. \quad (4.28)$$

Aqui,  $Z_{v+1}^A$  e  $Z_{w+1}^B$  são as mesmas funções definidas em (4.9), mas para as anharmoniciades  $x_e^a$  e  $x_e^b$  das moléculas  $A$  e  $B$  envolvidas no processo (4.23). No caso do processo (4.17),  $B = A$ . As variáveis  $y_{v+1,v}^{w,w+1}$  são definidas como:

$$y_{v+1,v}^{w,w+1} = 0, 32(E_{v+1,v} - E_{w+1,w})L\sqrt{\frac{\mu}{T}}, \quad (4.29)$$

onde  $E_{i+1,i}$  é a energia da transição  $i+1 \rightarrow i$  (em Kelvin);  $E_{v+1,v} - E_{w+1,w}$  é a mudança total na energia vibracional devido à transição  $v+1, w \rightarrow v, w+1$ ;  $L$  está em Å; a massa reduzida da colisão,  $\mu$ , está em u.a.; e  $T$  está em Kelvin.

Para os processos V-V (4.17), a função  $G_S(v+1, w+1)$  pode ser simplificada como:

$$G_S(v+1, w+1) \simeq Z_{v+1}^A Z_{w+1}^B \exp(\delta_{VV}|v-w|), \quad (4.30)$$

onde

$$\delta_{VV} \simeq 0, 427\Delta EL\sqrt{\frac{\mu}{T}}. \quad (4.31)$$

Observamos que  $\delta_{VT} = \delta_{VV}$  para colisões entre moléculas do mesmo tipo. Portanto, o valor real de  $k_{v+1,v}^{w,w+1}$  é determinado pela escolha de  $k_{10}^{01}$  e  $\delta_{VV}$  (ou  $L$ ). Por exemplo, o primeiro valor em (4.19) e  $L \simeq 0, 22\text{Å}$  foram recomendados [85] para calcular as constantes de velocidade  $k_{v+1,v}^{w,w+1}(\text{O}_2 - \text{O}_2)$  usando a teoria SSH. Por outro lado, o ajuste proposto na tese de doutorado de Guerra V. A. [69] aplica-se a cálculos de trajetória de  $k_{v+1,v}^{w,w+1}(\text{O}_2 - \text{O}_2)$  com os valores da segunda linha de (4.19) e  $L \simeq 0, 18\text{Å}$ . Ambos os tipos de cálculos concordam com valores experimentais de  $k_{v+1,v}^{01}(\text{O}_2 - \text{O}_2)$ , para  $v \simeq 10 - 16$ . Contudo, os cálculos SSH são mais adequados para  $v \simeq 8$ .

Vale observar que as funções de escala  $G_S(v+1, w+1)$  calculadas a partir de métodos de trajetória semi-clássicas podem diferir de (4.28) e (4.30), que são derivadas da teoria SSH. As constantes de velocidade  $k_{v,v-1}^{w-1,w}$  para colisões  $\text{N}_2 - \text{N}_2$  [84] podem ser aproximadas pela expressão [95]:

$$k_{v,v-1}^{w-1,w}(\text{N}_2 - \text{N}_2) \simeq k_{10}^{01} \times G_S(v, w) \times g(v, w), \quad (4.32)$$

onde  $k_{10}^{01}$  é determinada pelo primeiro valor em (4.18),  $G_S(v, w)$  é a função dada em (4.28) para  $L = 0, 2\text{\AA}$ , e  $g(v, w)$  é uma correção dada por:

$$g(v, w) = \begin{cases} 1 - 0,04 \times \max\{v, w\}, & \text{se } \max\{v, w\} < 10 \\ 0,645 + 0,617 \times \left(\frac{\max\{v, w\} - 10}{30}\right)^3, & \text{se } \max\{v, w\} \geq 10 \end{cases} \quad (4.33)$$

Para as colisões  $\text{H}_2 - \text{H}_2$ , as constantes de velocidade calculadas dos processos V-V [87] também podem ser aproximadas usando (4.27), (4.20), (4.30),  $\delta_{VV} = 0,21\sqrt{\frac{T}{300}}$  e uma função de correção  $g(v, w)$  dada por [95]:

$$g(v, w) = \exp[\Delta_1(v - w) - \Delta_2(v - w)^2], \quad \text{se } v > w, \quad (4.34)$$

onde

$$\Delta_1 \simeq 0,236(T/300)^{1/4} \quad \text{e} \quad \Delta_2 \simeq 0,0572(300/T)^{1/3}. \quad (4.35)$$

Por fim, consideremos os cálculos das constantes de velocidade  $k_{v+1,v}^{w,w+1}$  para colisões entre moléculas dipolo, como por exemplo CO. Nesse caso:

$$k_{v+1,v}^{w,w+1} = 3,4 \times \left(\frac{T}{100}\right)^{1/2} \times [S_{10}^{01} \times G_S(v+1, w+1) + L_{10}^{01} \times G_L(v+1, w+1)]. \quad (4.36)$$

Aqui,  $S_{10}^{01}$  e  $L_{10}^{01}$  consideram as interações de curto e longo alcance, respectivamente (4.22). A função de escala  $G_L(v, w)$  devido a interações de longo alcance é dada por [90, 91, 92]:

$$G_L(v+1, w+1) \simeq Z_{v+1}Z_{w+1} \exp\left[-\frac{(\Delta E)^2(v-w)^2}{bT}\right], \quad (4.37)$$

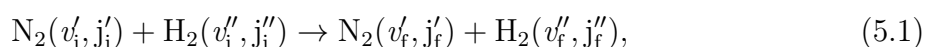
onde  $b$  denota uma constante determinada pelo momento de dipolo da molécula. Para colisões CO - CO,  $b = 39,9\text{K}$  [90, 92], quando  $\Delta E$  e  $T$  são expressas em Kelvin. Estes dados concordam satisfatoriamente com os cálculos semi-clássicos das constantes para processos V-V e V-T dadas em [96].

Para encerrar este capítulo, ressaltamos que um conjunto completo de constantes V-V e V-T para o sistema CO -  $\text{N}_2$  foi obtido usando dinâmica semi-clássica [97].

# Capítulo 5

## Metodologia e Resultados

Neste capítulo, apresentaremos a metodologia utilizada e os resultados obtidos ao investigarmos o processo de relaxação vibracional quando estudamos a colisão não reativa entre  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ , com  $10\text{kcal/mol} \leq E_{tr} \leq 100\text{kcal/mol}$ . Mais especificamente, buscamos estudar o processo:



com  $v'_f < v'_i$  e  $j'_i = j''_i = 0$ , encontrando computacionalmente distribuições vibracionais do  $\text{N}_2$ , a fim de obtermos informações sobre a seção de choque e da constante de velocidade.

Discorreremos também sobre os resultados obtidos ao investigarmos o processo de excitação vibracional para (5.1), sob as mesmas condições citadas, salvo que agora  $v'_f > v'_i$ .

Conforme visto na revisão teórica, o estudo dinâmico de colisão pode ser realizado por meio de equações clássicas. Contudo, uma vez que as configurações dos reagentes separados são descritas por seus estados quânticos vibracionais e rotacionais (ro-vibracional), as condições iniciais da colisão devem ser geradas levando-os em consideração. A ideia das trajetórias quase clássicas é justamente resolver equações clássicas de movimento, considerando as condições iniciais dos reagentes de acordo com seus estados quânticos.

Antes de iniciarmos a descrição da metodologia utilizada, vale recordar os seguintes conceitos básicos de colisões, fundamentais no estudo realizado. Vimos que o parâmetro de impacto  $b$  é definido como a menor distância entre os reagentes na ausência de quaisquer interações entre eles. O valor máximo de  $b$  que leva à reação é chamado parâmetro máximo de impacto,  $b_{max}$ . A região chamada seção de choque nos fornece uma medida efetiva da área de colisão.

Para a realização dos cálculos envolvidos, utilizamos o método das trajetórias quase-clássicas implementado em uma versão adaptada do MERCURY [2]. Em tais cálculos, empregamos uma superfície de energia potencial de dimensão seis para o estado fundamental de  $\text{N}_2\text{H}_2$  [3]. Nesta referência citada, os autores relatam a construção desta

superfície, que é obtida usando a teoria da expansão dupla de muitos corpos (DMBE) para ajuste extensivo de dados *ab initio* de alto-nível. Para obter tal representação, os autores realizaram um estudo *ab initio* anterior que tinha por objetivo explorar as principais características de uma PES para  $N_2H_2$ . Os cálculos realizados no nível da teoria da configuração de interação multireferencial (MRCI), incluindo a popular correção de Davidson para excitações quádruplas (comumente indicada como MRCI(Q) ou MRCI+Q), reproduziram com precisão as geometrias, frequências e energias relativas dos estados de mínimos e de transições para  $N_2H_2$ . Em [3], um total de 3509 energias *ab initio* foram envolvidas para a calibração, todas elas calculadas no nível da teoria MRCI(Q), usando funções de onda de campo autoconsistente de espaço ativo completo como referência (12 elétrons correlacionados distribuídos em 10 orbitais) e corrigidas aplicando a correção de tamanho-extensivo de Davidson. Seguindo uma conclusão do estudo anterior realizado, os autores utilizaram dois conjuntos de base para realizar tais cálculos de MRCI(Q): os conjuntos de base AVQZ e AVTZ de Dunning.

A dissociação do  $N_2H_2$  descreve sistemas triatômicos e diatômicos. Os autores de [3] dedicaram uma atenção para a dissociação dada pelas equações (5.5) e (5.6), pois apresentam sistemas moleculares em diferentes estados eletrônicos. Foi feita uma análise energética da dissociação do  $NH_2(^2A'')$  duplete e do  $NH_2(^4A'')$  quarteto.



Na figura seguinte, apresentamos o gráfico de contorno da PES para o canal  $N_2 + H_2 \rightleftharpoons N_2H_2 \rightleftharpoons N_2H + H$ :

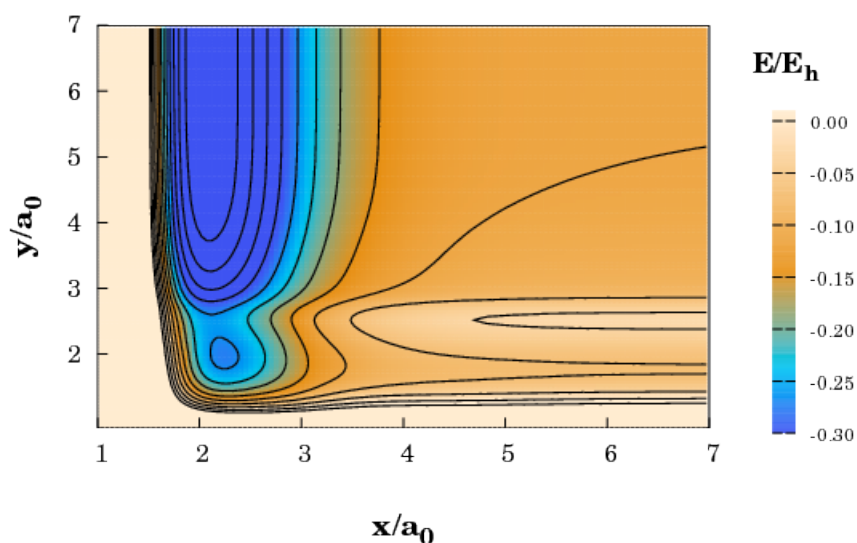


Figura 5.1: Gráfico de contorno da SEP.

Como já mencionado, foram utilizados diferentes valores de energia translacional no intervalo  $10.0 \leq E_{tr}/\text{kcal mol}^{-1} \leq 100.00$ . Como justificativa, apresentamos a seguinte figura, que ilustra o gráfico energético. Nele podemos observar que para energias superiores a  $100\text{kcal mol}^{-1}$ , ocorre a formação de novos produtos. Como estamos interessados em colisões não reativas entre  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ , optamos por trabalhar com energia translacional inferior a  $100\text{kcal mol}^{-1}$ .

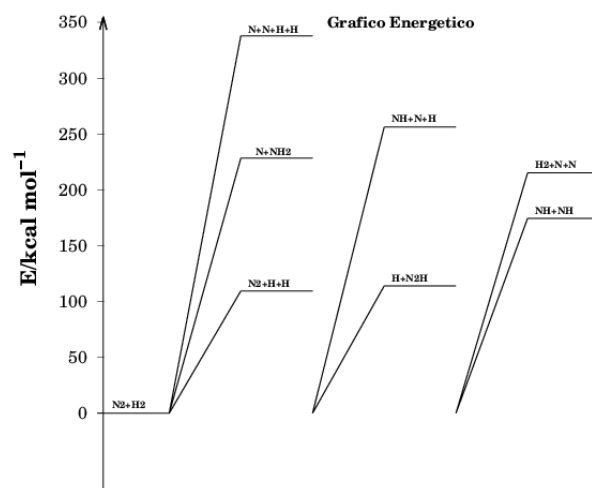


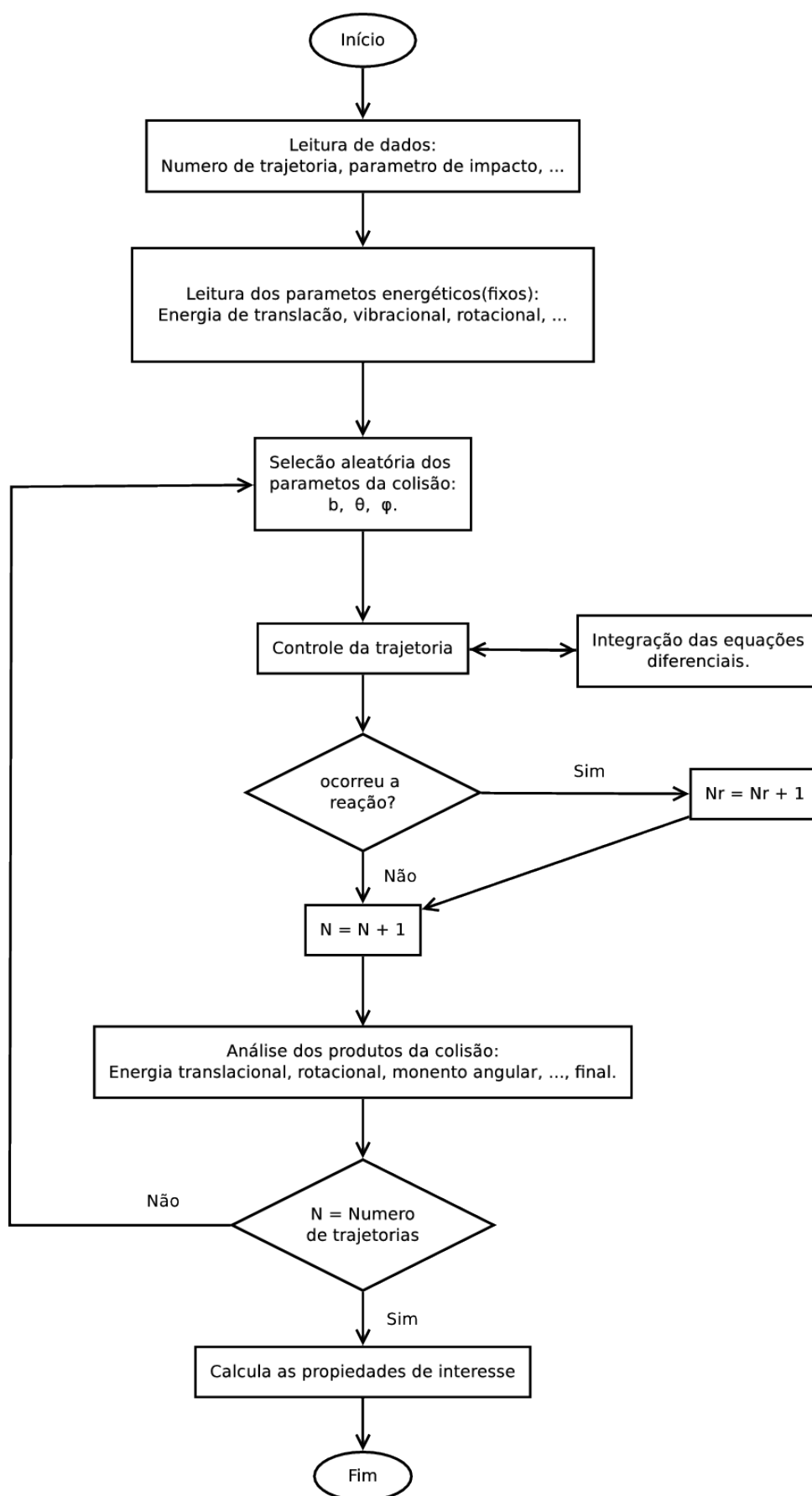
Figura 5.2: Gráfico energético.



Conforme dito, para a realização dos cálculos envolvidos, utilizamos o método das trajetórias quase-clássicas implementado em uma versão adaptada do MERCURY [2]. Abaixo, apresentamos a estrutura dos programas de trajetórias quase clássicas (QCT) descrita em forma de esquema [98]:

- o Ler dados e inicialização.
- o Loop das trajetórias.
  - Gerar números aleatórios.
  - Calcular parâmetro de colisão.
  - Calcular coordenadas e momentos iniciais.
  - Escrever condições iniciais.
  - Loop no passo de tempo.
    - \* Loop nas equações diferenciais.
      - x Calcular derivados da energia de potencial.
    - \* Fim do loop das equações diferenciais.
    - \* Verifica o fim da trajetória.
  - Fim do loop do passo de tempo.
  - Avaliar as propriedades finais.
  - Escrever as propriedades finais.
- o Fim do loop das trajetórias.
- o Calcular as propriedades reativas.

Baseados nele, construímos o seguinte fluxograma:



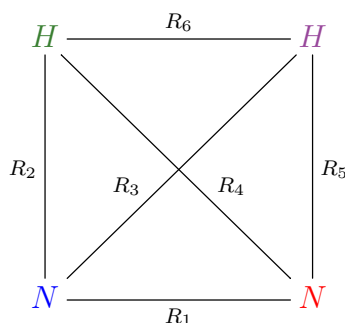
Dentre os dados de input no MERCURY, estão todos canais possíveis de saída (produtos) para o canal de entrada (reagentes)  $N_2 + H_2$ . Temos 14 canais:

- Canal 1:  $N_2 + H_2$
- Canal 2:  $NH + NH$
- Canal 3:  $NH + NH$
- Canal 4:  $N + NH_2$
- Canal 5:  $N + NH_2$
- Canal 6:  $H + N_2H$
- Canal 7:  $H + N_2H$
- Canal 8:  $NH + N + H$
- Canal 9:  $NH + N + H$
- Canal 10:  $NH + N + H$
- Canal 11:  $NH + N + H$
- Canal 12:  $N_2 + H + H$
- Canal 13:  $H_2 + N + N$
- Canal 14:  $N + H + N + H$

Utilizamos as colorações de azul e vermelho para distinguir os dois átomos de nitrogênio, e as de roxo e verde, para distinguir os de hidrogênio.

Vale observar que mesmo reações fisicamente ou quimicamente improváveis não são descartadas, pois trata-se de um estudo teórico/computacional.

A seguinte figura ilustra as distâncias interatômicas  $N_2H_2$ :



A tabela abaixo fornece as distâncias interatômicas entre os átomos envolvidos para os possíveis canais de saída.

Canal	Produtos	$R_1/\text{Å}$	$R_2/\text{Å}$	$R_3/\text{Å}$	$R_4/\text{Å}$	$R_5/\text{Å}$	$R_6/\text{Å}$
1	$\text{N}_2 + \text{H}_2$	1,098	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0,741
2	$\text{NH} + \text{NH}$	$\infty$	$\infty$	1,040	1,040	$\infty$	$\infty$
3	$\text{NH} + \text{NH}$	$\infty$	1,040	$\infty$	$\infty$	1,040	$\infty$
4	$\text{N} + \text{NH}_2$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,472	1,472	3,017
5	$\text{N} + \text{NH}_2$	$\infty$	1,472	1,472	$\infty$	$\infty$	3,017
6	$\text{H} + \text{N}_2\text{H}$	3,716	$\infty$	1,243	$\infty$	1,243	$\infty$
7	$\text{H} + \text{N}_2\text{H}$	3,716	1243	$\infty$	1,243	$\infty$	$\infty$
8	$\text{NH} + \text{N} + \text{H}$	$\infty$	1,040	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$
9	$\text{NH} + \text{N} + \text{H}$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,040	$\infty$	$\infty$
10	$\text{NH} + \text{N} + \text{H}$	$\infty$	$\infty$	1,040	$\infty$	$\infty$	$\infty$
11	$\text{NH} + \text{N} + \text{H}$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,040	$\infty$
12	$\text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	1,098	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$
13	$\text{H}_2 + \text{N} + \text{N}$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0,741
14	$\text{N} + \text{H} + \text{N} + \text{H}$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$

Tabela 5.1: Possíveis canais. O canal 1 é o canal de entrada.

Para o canal reativo (canal 1)  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ , consideramos a tabela abaixo com as informações sobre as distâncias interatômicas, as energias de dissociação e as frequências:

	$R_x$	$E_d/\text{kcal mol}^{-1}$	$R_e/\text{Å}$	$\omega/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e X_e/\text{cm}^{-1}$
N2	$R_1$	-228.4426	1.09768	2337.86874	17.086
H2	$R_6$	-109.4855	0.74137	4396.65420	126.16

Tabela 5.2: Átomos ligados.  $R_x$  é a distância interatômica fixa para obter os átomos ligados,  $E_d$  é a energia de dissociação,  $R_e$  é a distância interatômica e  $\omega$  é a frequência.

A tabela 5.3 fornece as frequências e as constantes de não harmonicidade dadas pelo National Institute of Standards and Technology (Nist):

	$\omega/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e X_e/\text{cm}^{-1}$
$\text{N}_2$	2358.57	14.324
$\text{H}_2$	4401.21	121.33

Tabela 5.3: Frequências e constantes de não harmonicidade pelo Nist.

Observamos, assim, que as diferenças entre o valor calculado e o dado pelo Nist para  $\omega_e X_e$  para  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  são, respectivamente,  $2.762\text{cm}^{-1}$  (ou  $0.0079\text{ kcal mol}^{-1}$ ) e  $4.830\text{cm}^{-1}$  (ou  $0.0138\text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Conforme visto na seção 4 do Capítulo 3, os cálculos clássicos não proíbem que os

sistemas moleculares tenham energia vibracional abaixo do valor mais baixo dado pelos cálculos quânticos; o que é referido como vazamento de energia de ponto zero (ZPE). Assim, a correção do ZPE é um ponto importante no estudo realizado. Na seção referida, destacamos alguns dos métodos de correção do ZPE frequentemente utilizados na literatura. Em nosso estudo, utilizamos o IVEQMT. Mais especificamente, todas as trajetórias nas quais uma molécula do produto termina com energia vibracional abaixo de uma fração escolhida ( $1/2$ ) do ZPE correspondente foram consideradas não físicas e, portanto, descartadas.

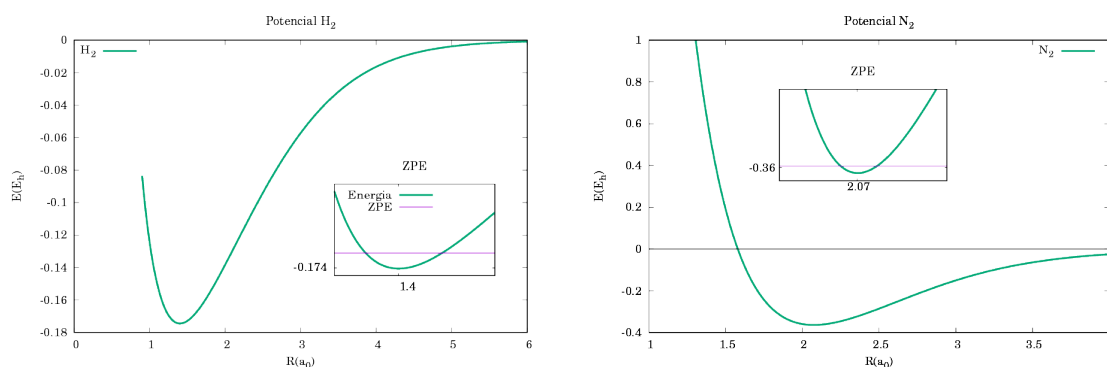


Figura 5.3: Energias Potenciais e seus respectivos ZPEs, à esquerda para a molécula  $H_2$  e à direita, para  $N_2$ .

Ainda descrevendo os detalhes computacionais, destacamos que a separação diatômica-diatômica inicial foi de  $15 \text{ \AA}$ . O passo de integração das equações de movimento foi determinado de acordo com o procedimento habitual, isto é, para garantirmos a conservação de energia, com precisão de duas casas decimais. Notificamos também que as trajetórias são integradas pelo algoritmo Runge-Kutta de quarta ordem, combinado ao algoritmo preditor-corretor Adams-Moulton de sexta ordem. Quando as trajetórias são concluídas, seus momentos e coordenadas cartesianas finais são transformados em observáveis experimentais.

O parâmetro de impacto máximo foi encontrado através da execução de 1000 trajetórias com valores fixos de  $b$ , diminuindo-se este valor até ser encontrada pelo menos uma colisão não reativa desejada.

Com o  $b_{max}$  e os demais dados de input definidos, obtemos em output o valor da energia vibracional final da molécula  $x$  estudada,  $E_f^x$ . Para definirmos o número quântico vibracional final de uma molécula após a colisão, procedemos da seguinte forma: Se

$$\frac{E^x(v_k) + E^x(v_k - 1)}{2} < E_f^x(v) < \frac{E^x(v_k + 1) + E^x(v_k)}{2}, \quad (5.7)$$

onde  $E^x(v_k)$  é o valor da energia vibracional para um nível de vibração  $v_k$  da molécula  $x$ , ( $x = N_2$  ou  $H_2$ ), então  $v = v_k$ . A energia  $E^x(-1)$  é definida como zero [99].

Para cada energia translacional considerada, calculamos a seção de choque:

$$\sigma_{E_i, E_f}^x(E_{tr}) = \pi b_{max}^2(E_{tr}) P_{E_i, E_f}^x(E_{tr}), \quad (5.8)$$

com as incertezas associadas dadas por:

$$\Delta\sigma_{E_i, E_f}^x(E_{tr}) = \left( \frac{N_{E_i} - N_{E_i, E_f}^x}{N_{E_i} N_{E_i, E_f}^x} \right)^{1/2} \sigma_{E_i, E_f}^x, \quad (5.9)$$

onde  $P_{E_i, E_f}^x = N_{E_i, E_f}^x / N_{E_i}$  é a probabilidade de transição correspondente, calculada considerando 10000 trajetórias.

Para cada processo estudado, foi proposta uma seção de choque da forma:

$$\sigma(E) = C(E - E_0)^n e^{-m(E - E_0)} = a(E - E_0)^n e^{-mE}, \quad (5.10)$$

onde os parâmetros foram ajustados para aproximar os dados obtidos por simulação [57].

Para obter a constante de velocidade, foi calculado:

$$k^{N_2} = g_e(T) \left( \frac{2}{k_b T} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{\pi \mu} \right)^{1/2} \int_{E_0}^{\infty} E_{tr} \sigma^{N_2}(E_{tr}) \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr}, \quad (5.11)$$

donde usando (5.10), temos que:

$$k^{N_2} = a g_e(T) (2\beta)^{3/2} \left( \frac{1}{\pi \mu} \right)^{1/2} (\Gamma(n+2) + E_0(\beta+m)\Gamma(n+1)), \quad (5.12)$$

onde  $\beta = 1/k_b T$ .

## 5.1 Resultados

Ao estudarmos a colisão não reativa  $N_2(1) + H_2(0) \rightarrow N_2(0) + H_2(v_f'')$ , para os diferentes valores de  $E_{tr}$ , encontramos os seguintes valores de  $b_{max}$ :

$E_{tr}$ , kcal/mol	$b_{max}$ , Å
10	0.1
20	1.9
30	2.2
40	2.3
50	2.3
60	2.4
70	2.5
80	2.6
90	2.7
100	2.7

Tabela 5.4: Valores de  $b_{max}$  para diferentes valores de  $E_{tr}$ .

Em seguida, utilizando (5.8), encontramos os pontos:

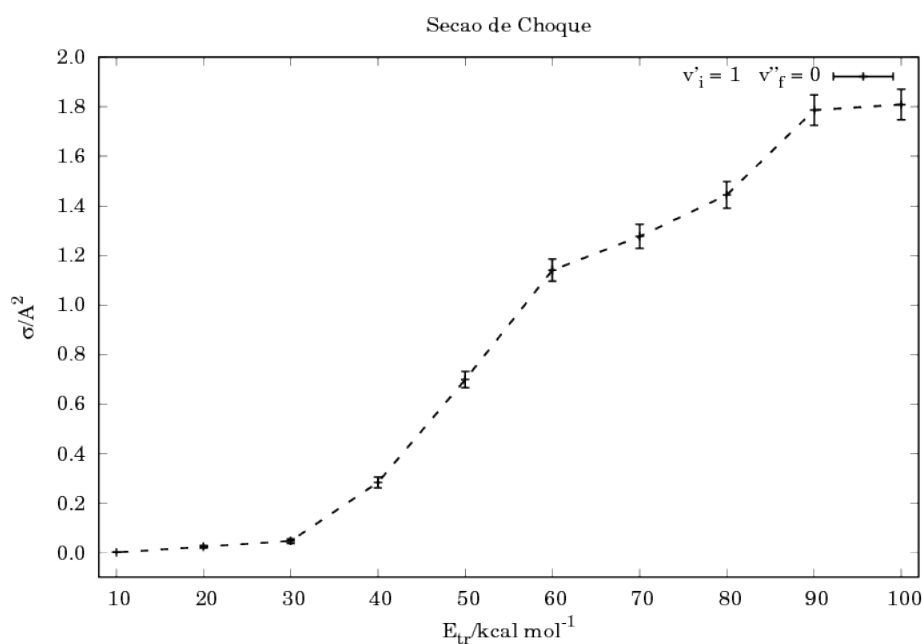


Figura 5.4: Valores obtidos para a seção de choque em função de diferentes valores de  $E_{tr}$  para o processo  $N_2(1) + H_2(0) \rightarrow N_2(0) + H_2(v_f'')$ .

Tendo em vista (5.10) e os pontos obtidos computacionalmente, propomos um ajuste para a seção de choque. Para isto, começamos por propor um valor inteiro para  $n$ , calculamos  $m$  de modo a obter em  $E = E_f$  o valor máximo de  $\sigma(E)$ , donde  $m = \frac{n}{E_f - E_0}$ . Com o software gnuplot, obtemos o valor para  $a$  que realiza o melhor ajuste.

O melhor ajuste encontrado foi para  $n = 4$ ,  $m = 4/90(\text{kcal/mol})^{-1}$  e  $a = 2,311 \times 10^{-6} \text{Å}^2 / (\text{kcal/mol})^n$ .

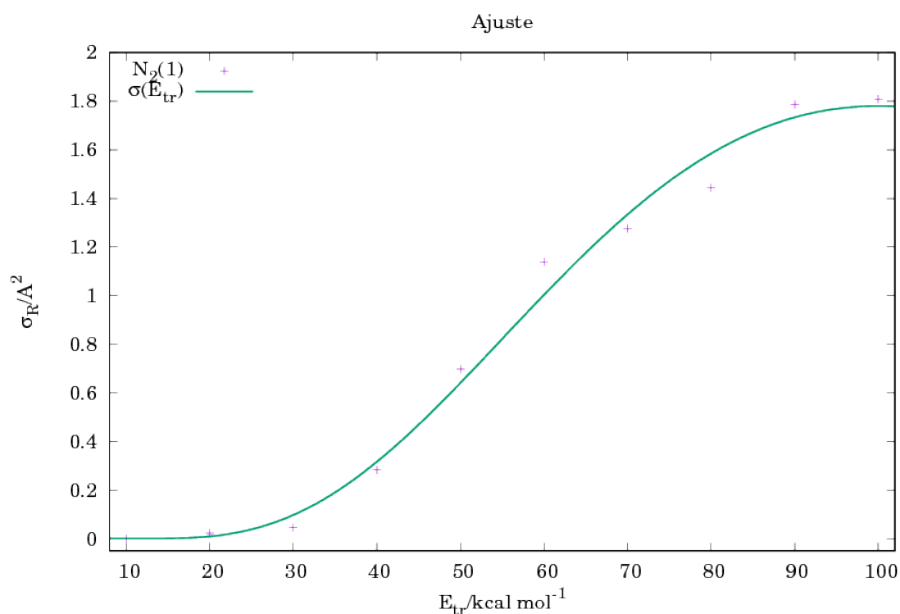


Figura 5.5: Ajuste realizado para os pontos da figura 5.4.

Por fim, utilizando (5.12), obtemos a constante de velocidade em função da temperatura  $T$ .

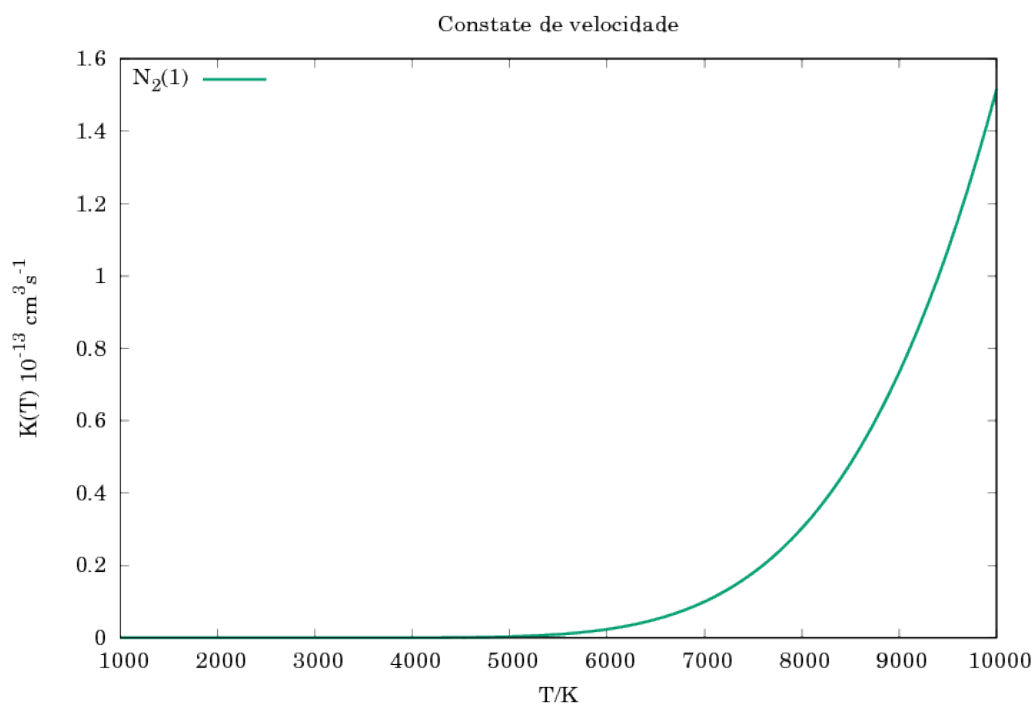


Figura 5.6: Constante de velocidade em função da temperatura para a colisão não reativa  $\text{N}_2(1) + \text{H}_2(0) \rightarrow \text{N}_2(0) + \text{H}_2(v_f'')$ .



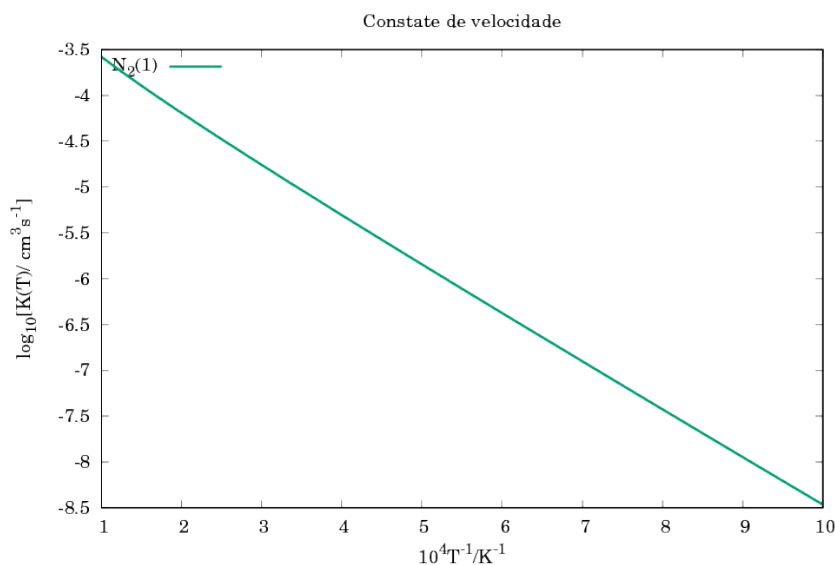
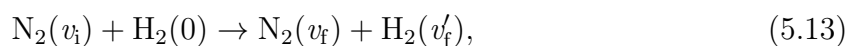


Figura 5.7: Arrhenius plots para a constante de velocidade.

Mais geralmente, este procedimento foi executado para o estudo dos processos de relaxação de  $N_2$ :



para os valores  $v_i = 1, 2, 3, 5, 6$ , e os valores  $v_f < v_i$  possíveis para cada  $v_i$ .

Na tabela 5.6, exibimos os dados obtidos e os pontos calculados para a seção de choque dos processos de relaxação de  $N_2$  indicados na primeira coluna. A tabela 5.5 mostra os parâmetros do ajuste realizado para a seção de choque de cada processo de relaxação do  $N_2$  estudado:

$v'_i \rightarrow v'_f$	a, $10^{-6} \text{Å}^2 / (\text{kcal/mol})^n$	m, $(\text{kcal/mol})^{-1}$	n
1 → 0	2.31	0.044	4
2 → 1	2132.82	0.024	2
2 → 0	465.98	0.025	2
3 → 2	4640.71	0.027	2
3 → 1	4113.86	0.027	2
3 → 0	2975.55	0.028	2
5 → 4	1.04	0.035	4
5 → 3	0.33	0.027	3
5 → 2	0.92	0.037	4
5 → 1	0.82	0.047	4
5 → 0	0.04	0.049	3
6 → 5	83.14	0.070	4
6 → 4	35.07	0.070	4
6 → 3	176.36	0.045	3
6 → 2	211.84	0.057	3
6 → 1	159.75	0.055	3
6 → 0	141.27	0.060	3

Tabela 5.5: Parâmetros do ajuste realizado para a seção de choque de cada processo de relaxação do  $N_2$  estudado.

$v'_i \rightarrow v'_f$	$E_{tr}$ , kcal mol <sup>-1</sup>	$b_{max}$ , Å	$N_T$	$N_{traj}^{IVEQMT}$	$\sigma$ , Å <sup>2</sup>	$\Delta\sigma$ , Å <sup>2</sup>
1 → 0	30	2.2	10000	9878	0.046	0.008
	40	2.3	10000	9853	0.282	0.021
	50	2.3	10000	9851	0.697	0.033
	60	2.4	10000	9897	1.140	0.043
	70	2.5	10000	9879	1.276	0.048
	80	2.6	10000	9773	1.444	0.053
	90	2.7	10000	9646	1.786	0.061
	100	2.7	10000	9632	1.809	0.062
2 → 0	30	2.3	10000	9893	0.315	0.022
	40	2.1	10000	9889	0.537	0.031
	50	2.2	10000	9881	0.705	0.035
	60	2.4	10000	9873	0.868	0.040
	70	2.6	10000	9827	1.126	0.049
	80	2.7	10000	9786	1.258	0.054
	90	2.5	10000	9703	1.270	0.050
	100	2.5	10000	9701	1.295	0.055
3 → 0	30	1.7	10000	9893	0.087	0.008
	40	1.8	10000	9904	0.028	0.016
	50	1.9	10000	9823	0.382	0.020
	60	1.9	10000	9887	0.551	0.024
	70	2.1	10000	9832	0.692	0.029
	80	2.2	10000	9799	0.900	0.035
	90	2.4	10000	9775	1.083	0.050
	100	2.4	10000	9784	1.091	0.043
5 → 0	35	0.3	10000	9893	0.156	0.008
	40	0.7	10000	9924	0.263	0.011
	50	1.6	10000	9919	0.584	0.018
	60	2.0	10000	9903	0.824	0.031
	70	2.3	10000	9887	0.902	0.035
	80	2.3	10000	9854	0.983	0.039
	90	2.6	10000	9838	1.008	0.042
	100	2.6	10000	9821	0.989	0.045
6 → 0	35	0.1	10000	9893	0.020	0.004
	40	0.9	10000	9933	0.038	0.006
	50	1.6	10000	9925	0.079	0.009
	60	1.7	10000	9916	0.106	0.011
	70	2.0	10000	9898	0.123	0.013
	80	2.0	10000	9887	0.150	0.015
	90	2.1	10000	9880	0.159	0.016
	100	2.3	10000	9877	0.163	0.016

Tabela 5.6: Dados obtidos e pontos calculados para a seção de choque dos processos de relaxação indicados. Mais resultados no Apêndice B.

Com a relação (5.12), obtemos a constante de velocidade para cada processo de relaxação estudado. Construímos então a seguinte tabela:

$v'_i$	$v'_f = 0$	1	2	3	4	5	$v'_f < v'_i$
$T = 3400 \quad 10^{13}k$							
0							
1	0.9977						0.9977
2	0.6275	2.2923					2.9198
3	0.5459	0.7364	2.9292				4.2115
5	0.0626	0.9783	1.2812	1.7437	4.4038		8.4696
6	0.1356	0.3354	0.2634	0.2869	0.9752	8.0755	10.0823
$T = 5000 \quad 10^{12}k$							
0							
1	0.8011						0.8011
2	0.4490	1.8596					2.3086
3	0.4425	0.5958	2.5859				3.6242
5	0.0325	0.3982	0.6413	0.8370	4.6821		6.5911
6	0.1443	0.3054	0.5216	0.4980	0.7978	4.2918	6.5285
$T = 10000 \quad 10^{11}k$							
0							
1	3.1753						3.1753
2	0.2490	4.7552					5.0452
3	0.2327	1.3130	5.0055				6.5512
5	0.0672	0.1403	0.5294	1.9396	5.4817		8.8158
6	0.0992	0.6873	0.6911	0.7158	0.9719	7.9706	9.0159

Tabela 5.7: Valor da constante de velocidade dos processos de relaxação estudados para as temperaturas  $T = 3400K$ ,  $T = 5000K$  e  $T = 10000K$ .

Inspirados no artigo de Caridade [100], escolhemos as temperaturas  $T = 3400K$ ,  $T = 5000K$  e  $10000K$  e construímos o gráfico da constante de velocidade em função do número quântico vibracional do  $N_2$  em cada processo de relaxação do  $N_2$  estudado.

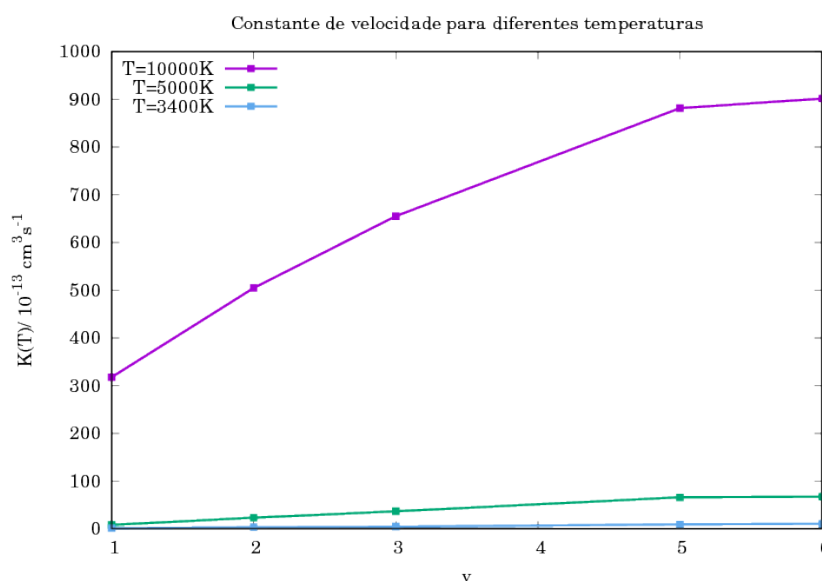
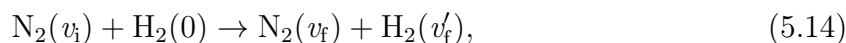


Figura 5.8: Constante de velocidade em função do número quântico vibracional do  $N_2$  para as temperaturas  $T = 3400K$ ,  $T = 5000K$  e  $10000K$ .

Ainda nas condições citadas no início deste capítulo e utilizando a mesma metodologia descrita, realizamos o estudo dos processos de excitação vibracional do N<sub>2</sub>:



para os valores  $v_i = 1, 2, 3, 5, 6$ , e os valores  $v_f > v_i$  de interesse para cada  $v_i$ .

Na tabela 5.8, fornecemos os parâmetros do ajuste realizado para a seção de choque de cada processo de excitação vibracional estudado:

$v'_i \rightarrow v'_f$	a, $10^{-6} \text{Å}^2 / (\text{kcal/mol})^n$	m, $(\text{kcal/mol})^{-1}$	n
1 → 2	3.02	0.0521	5
1 → 3	2.15	0.0333	5
1 → 4	1.95	0.0635	5
2 → 3	3.06	0.0625	4
2 → 4	7.80	0.0553	4
3 → 4	4.50	0.0400	4
3 → 5	0.30	0.0333	4
3 → 6	0.12	0.0500	3
5 → 6	89.62	0.0257	3
5 → 7	0.77	0.0432	4
6 → 7	5.58	0.0398	4
6 → 8	0.94	0.0413	4

Tabela 5.8: Parâmetros do ajuste realizado para a seção de choque de cada processo de excitação do N<sub>2</sub> estudado.

Novamente, com a relação (5.12), obtemos a constante de velocidade para cada processo de excitação estudado. Construimos então a seguinte tabela:

$v'_i$	$v'_f = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	$v'_f > v'_i$
$T = 3400$		$10^{13}k$								
1			0.8732	0.0957	0.0037					0.9726
2				2.7382	0.9382					3.6764
3					4.8732	0.3123	0.0727			5.2582
5							8.3211	0.3217		8.6428
6								27.3272	1.3211	28.6483
$T = 5000$		$10^{12}k$								
1			1.2721	0.3726	0.0531					1.6978
2				2.9072	0.7072					3.6144
3					5.2104	0.6231	0.0329			5.8664
5							10.5318	1.0032		11.5350
6								13.3215	0.9731	14.2946
$T = 10000$		$10^{11}k$								
1			2.1153	0.3725	0.0015					2.4893
2				5.3237	0.4993					5.8230
3					5.8819	0.9732	0.0917			6.9468
5							7.3271	1.2860		8.6131
6								9.1779	0.7423	9.9202

Tabela 5.9: Valor da constante de velocidade dos processos de excitação vibracional estudados para as temperaturas  $T = 3400\text{K}$ ,  $T = 5000\text{K}$  e  $T = 10000\text{K}$ .

Mais uma vez, para as temperaturas  $T = 3400\text{K}$ ,  $T = 5000\text{K}$  e  $10000\text{K}$ , construímos o gráfico da constante de velocidade em função do número quântico vibracional do  $\text{N}_2$  em cada processo de excitação vibracional estudado.

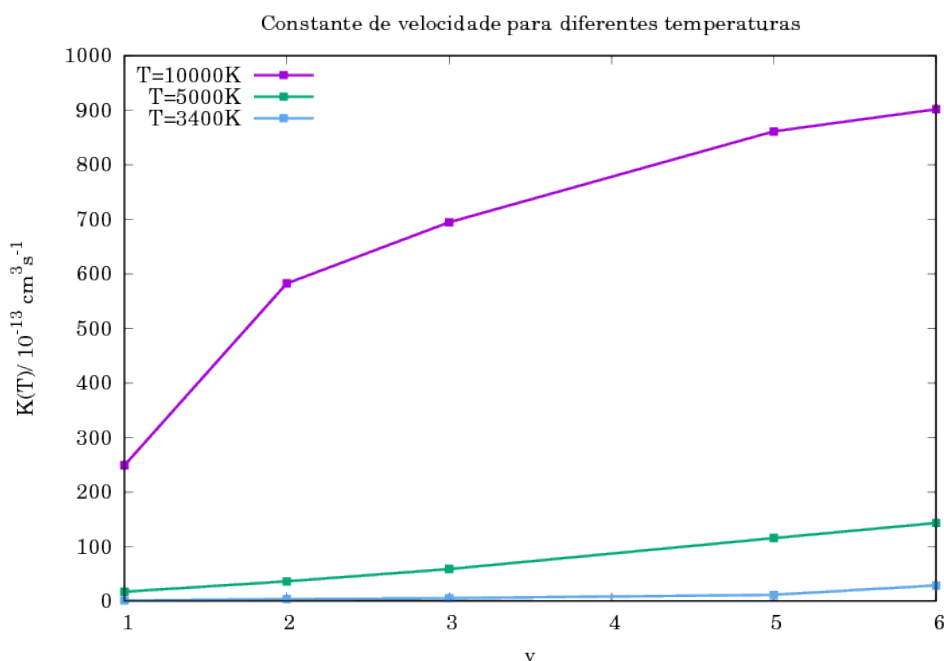


Figura 5.9: Constante de velocidade em função do número quântico vibracional de  $\text{N}_2$  para as temperaturas  $T = 3400\text{K}$ ,  $T = 5000\text{K}$  e  $10000\text{K}$ .

Nos resultados finais apresentados nas tabelas 5.7 e 5.9, podemos observar como a transição de um quanta para os processos de relaxação e ativação é mais significativa, para as três temperaturas estudadas. Embora as transições multiquanta possam ocorrer, sua contribuição é quase sempre residual para todas as temperaturas e estados vibracionais iniciais da molécula de  $\text{N}_2$ . Tal comportamento pode estar intimamente relacionado à ausência de um mínimo profundo que permita a randomização de energia entre os graus de liberdade do sistema estudado.

Ainda pelas tabelas 5.7 e 5.9, podemos inferir que a probabilidade de excitação é, para todas as temperaturas e estados vibracionais iniciais fixados, maior do que a de relaxação. Isto ocorre, independentemente de se considerarem transições de um quanta ou transições multiquanta. Tal dominância da excitação sobre a desativação é ilustrada nas figuras 5.8 e 5.9, onde a discrepância cresce ao aumentarmos o valor da temperatura.

Por fim, destacamos que foram simuladas aproximadamente  $3 \times 10^6$  trajetórias no presente trabalho. A fim de compararmos com resultados da literatura, apresentamos abaixo resultados obtidos por Caridade [100]. Neste referência, o estudo das trajetórias quase clássicas é realizado entre colisões de nitrogênio atômico e molecular.

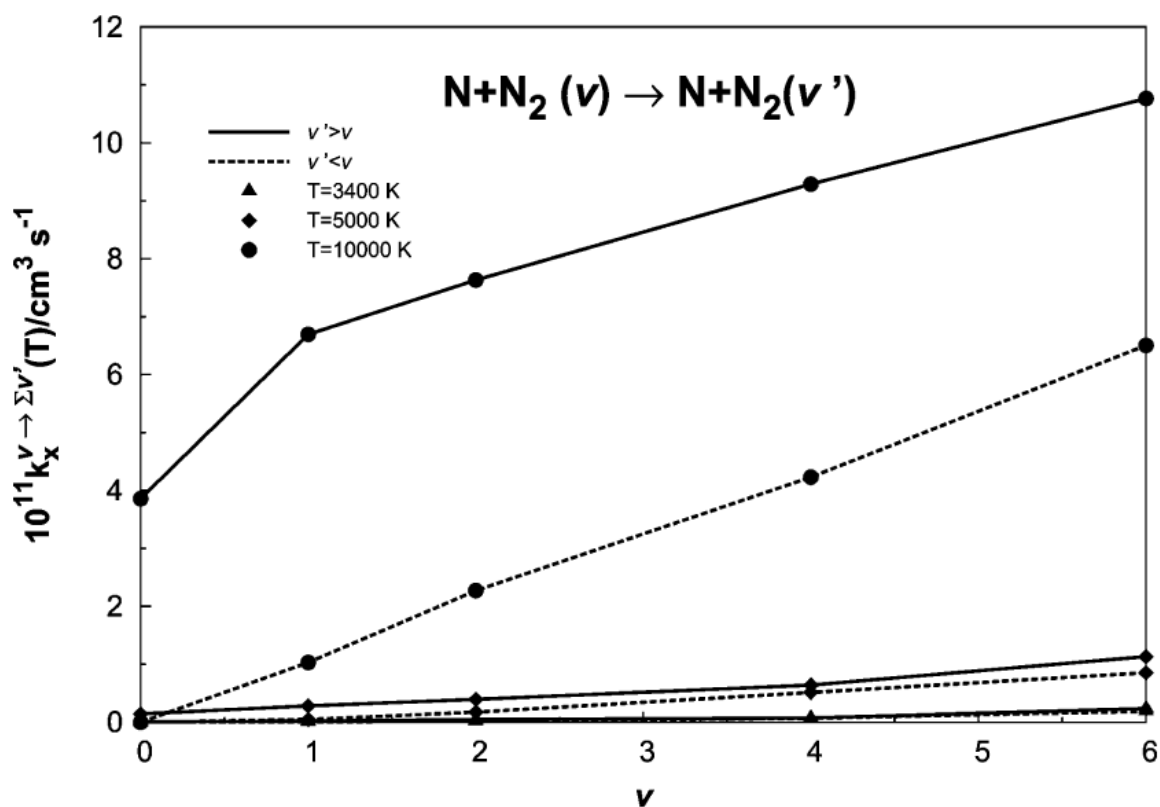


Figura 5.10: Constante de velocidade em função do número quântico vibracional para diferentes temperaturas. Excitação (linhas sólidas) e relaxação (linhas pontilhadas). Fonte [100].

Comparando com os resultados obtidos nesse trabalho, 5.8 e 5.9, temos uma fração de concordância de aproximadamente 0.92, o que é um valor aceitável.

# Capítulo 6

## Conclusões

A dinâmica da reação  $N_2 + H_2$  foi estudada através da execução de trajetórias em uma superfície de energia potencial de dimensão seis para o estado fundamental de  $N_2H_2$  [3], obtida usando a teoria da expansão dupla de muitos corpos (DMBE).

Conforme apresentado, investigamos o processo de relaxação e excitação vibracional da molécula de  $N_2$  em uma colisão não reativa entre  $N_2$  e  $H_2$ , com  $10\text{kcal/mol} \leq E_{tr} \leq 100\text{kcal/mol}$ . Para isto, encontramos computacionalmente distribuições vibracionais do  $N_2$  e obtivemos informações sobre a seção de choque e da constante de velocidade.

Com o estudo desenvolvido, foi possível compreender diversos conceitos e resultados relacionados à teoria de colisões moleculares.

Dentre os resultados obtidos, destacamos que nos processos de relaxação e excitação vibracional do  $N_2$ , encontramos uma seção de choque do tipo barreira. Vimos também que em colisão não reativa, as transições de um quanta são dominantes.

Destacamos ainda que a ordem de grandeza das constantes de velocidade estimadas corroboram as previsões da literatura [100].

É importante observar que o conteúdo abordado neste trabalho é bastante amplo e interdisciplinar, pois requer conhecimentos de várias áreas, como probabilidade e estatística, cálculo diferencial e integral, físico-química e noções de programação. A revisão de literatura apresentada, juntamente com os resultados obtidos, proporciona a construção de um panorama sobre a teoria de colisões moleculares e poderá servir de embasamento e referencial teórico para trabalhos futuros mais completos.

# Apêndices



# Apêndice A

## Dedução da dinâmica molecular clássica

O ponto de partida do que se segue é a mecânica quântica não-relativista, formalizada através da equação de Schrödinger dependente do tempo [101]

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) = \mathcal{H}\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (\text{A.1})$$

em sua representação de posição, em conjunto com o Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \\ &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \mathcal{H}_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

para os graus de liberdade eletrônicos  $\{\mathbf{r}_i\}$  e nucleares  $\{\mathbf{R}_I\}$ . Assim, apenas as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo de Coulomb são levadas em consideração. Aqui,  $M_I$  e  $Z_I$  denotam a massa e o número atômico, respectivamente, do  $I$ -ésimo núcleo. A massa e a carga eletrônicas são denotadas, respectivamente, por  $m_e$  e  $-e$ , e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo.

Nosso objetivo é derivar a dinâmica molecular de partículas pontuais clássica, que é essencialmente a mecânica clássica, a partir da equação de onda de Schrödinger (A.1) para elétrons e núcleos [102, 103, 104].

Para isto, começamos por considerar a parte eletrônica do hamiltoniano para núcleos fixos, isto é, a parte  $\mathcal{H}_e$  do hamiltoniano completo, (A.2). Em seguida, assumimos que a solução exata da correspondente equação de Schrödinger eletrônica (estacionária) inde-

pendente do tempo,

$$\mathcal{H}_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})\Psi_k = E_k(\{\mathbf{R}_I\})\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \quad (\text{A.3})$$

é conhecida para núcleos fixados nas posições  $\{\mathbf{R}_I\}$ . Aqui, assumimos que o espectro de  $\mathcal{H}_e$  é discreto e que as autofunções são ortonormalizadas em todas as posições possíveis dos núcleos:

$$\int \Psi_k^*(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})\Psi_l(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})d\mathbf{r} = \delta_{kl}, \quad (\text{A.4})$$

onde  $\int \dots d\mathbf{r}$  refere-se à integração sobre todas as variáveis  $\mathbf{r}_i, i, \dots$  ( $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$ ). Conhecendo todas essas autofunções adiabáticas em todas as possíveis configurações nucleares, podemos expandir a função de onda total na equação (A.1) em termos do conjunto completo de autofunções  $\{\Psi_l\}$  de  $\mathcal{H}_e$ , onde as funções de onda nucleares podem ser vistas como coeficientes de expansão dependentes do tempo:

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) = \sum_{l=0}^{\infty} \Psi_l(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})\chi_l(\{\mathbf{R}_I\}; t). \quad (\text{A.5})$$

Este é um ansatz da função de onda total, introduzido por Born em 1951 para o problema sem dependência do tempo, a fim de separar sistematicamente os elétrons leves dos núcleos pesados, invocando um ponto de vista hierárquico [6, 105].

Inserindo (A.5) em (A.1), efetuando a multiplicação à esquerda por  $\Psi_k^*(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$  e integrando sobre todas as coordenadas eletrônicas  $\mathbf{r}$ , obtemos um conjunto de equações diferenciais acopladas:

$$\left[ -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k(\{\mathbf{R}_I\}) \right] \chi_k + \sum_l C_{kl} \chi_l = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k, \quad (\text{A.6})$$

onde

$$\begin{aligned} C_{kl} = & \int \Psi_k^* \left[ -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \right] \Psi_l d\mathbf{r} + \\ & + \frac{1}{M_I} \sum_I \left\{ \int \Psi_k^* [-i\hbar \nabla_I] \Psi_l d\mathbf{r} \right\} [-i\hbar \nabla_I] \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

é o operador de acoplamento não-adiabático exato. O primeiro termo é um elemento da matriz do operador de energia cinética dos núcleos, enquanto que o segundo termo depende de seus momentos.

A contribuição diagonal  $C_{kk}$  depende apenas de uma única função de onda adiabática  $\Psi_k$  e, como tal, representa uma correção ao autovalor adiabático  $E_k$  da equação de Schrödinger eletrônica (A.3) no estado  $k$ . Como resultado, a "aproximação adiabática" para o problema totalmente não-adiabático (A.6) é obtida considerando somente esses termos

diagonais,

$$C_{kk} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \int \Psi_k^* \nabla_I^2 \Psi_k d\mathbf{r}, \quad (\text{A.8})$$

sendo zero o segundo termo de (A.7) quando a função de onda eletrônica é real, o que leva a uma dissociação completa do conjunto original de equações diferenciais (A.6) totalmente acoplado.

$$\left[ - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k(\{\mathbf{R}_I\}) + C_{kk}(\{\mathbf{R}_I\}) \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k \quad (\text{A.9})$$

Isto, por sua vez, implica que o movimento dos núcleos prossegue sem alterar o estado quântico,  $k$ , do subsistema eletrônico durante a evolução do tempo. Correspondentemente, a função de onda acoplada em (A.1) pode ser desacoplada em um produto direto de uma função de onda eletrônica e uma nuclear:

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) \approx \Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \chi_k(\{\mathbf{R}_I\}; t). \quad (\text{A.10})$$

Observe que isso equivale a levar em conta apenas um único termo na expansão geral (A.5).

A simplificação final consiste em negligenciar também os termos de acoplamento diagonais

$$\left[ - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k(\{\mathbf{R}_I\}) \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k, \quad (\text{A.11})$$

o que define a famosa "aproximação de Born-Oppenheimer". Assim, tanto a aproximação adiabática quanto a aproximação de Born-Oppenheimer (introduzida na Ref. [1]) são prontamente derivadas como casos especiais baseados no ansatz de (A.5) da função de onda total. Na suposição simplificada acima apresentada, as sutilezas devidas à fase geométrica de Berry foram ignoradas [106]. As referências [107, 108, 109] cobrem este fenômeno de forma mais geral com foco em sistemas moleculares.

O próximo passo na dedução da dinâmica molecular é a tarefa de aproximar os núcleos como partículas pontuais clássicas. Como isso pode ser obtido em uma estrutura onde uma equação de onda quântica completa,  $\chi_k$ , descreve o movimento de todos os núcleos em um estado eletrônico selecionado  $\Psi_k$ ? Para prosseguir, deve-se notar, primeiramente, que, para um grande número de situações físicas, a aproximação de Born-Oppenheimer pode ser aplicada com segurança. Com base nessa suposição, a seguinte derivação será feita sobre (A.11), a aproximação de Born-Oppenheimer para a solução totalmente acoplada, (A.6). Em segundo lugar, um roteiro bem conhecido para extrair a mecânica semiclássica da mecânica quântica começa, geralmente, reescrevendo-se a função de onda correspondente em termos de um fator de amplitude  $A_k$  e de uma fase  $S_k$ , ambos considerados reais e

$A_k > 0$  nesta representação polar [110, 111].

$$\chi_k(\{\mathbf{R}_I\}; t) = A_k(\{\mathbf{R}_I\}; t) \exp[iS_k(\{\mathbf{R}_I\}; t)/\hbar]. \quad (\text{A.12})$$

Depois de transformar a função de onda nuclear em (A.11) para um estado eletrônico escolhido  $k$  e após separar as partes real e imaginária, as equações para os núcleos são reexpressas em termos das novas variáveis  $S_k$  e  $A_k$ , em vez de usar  $\text{Re}\chi_k$  e  $\text{Im}\chi_k$

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S_k)^2 + E_k = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A_k}{A_k}, \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial A_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\nabla_I A_k)(\nabla_I S_k) + \sum_I \frac{1}{2M_I} A_k (\nabla_I S_k)^2 = 0. \quad (\text{A.14})$$

Observamos que esta representação dinâmica quântica de fluido (ou hidrodinâmica, Bohmian) [112], equações (A.13) e (A.14), pode realmente ser usada para resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo [113].

A relação para a amplitude, (A.14), pode ser reescrita após multiplicada à esquerda por  $2A_k$  como uma equação de continuidade com a ajuda da identificação da densidade de probabilidade nuclear  $\rho_k = |\chi_k|^2 \equiv A_k^2$ , obtida diretamente da definição de (A.12), e com a densidade de corrente associada definida como  $\mathbf{J}_{k,l} = A^2(\nabla_I S_k)/M_I$  [110, 111].

$$\frac{\partial A_k^2}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I (A_k^2 \nabla_I S_k) = 0 \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \sum_I \nabla_I \mathbf{J}_{k,l} = 0 \quad (\text{A.16})$$

Esta equação de continuidade (A.16) não depende de  $\hbar$  e assegura localmente a conservação da densidade de probabilidade de partículas  $|\chi_k|^2$  dos núcleos na presença de um fluxo.

Algo muito importante para o presente propósito é uma discussão detalhada da relação para a fase  $S_k$ , (A.13), da função de onda nuclear que está associada ao  $k$ -ésimo estado eletrônico. Esta equação contém um termo que depende explicitamente de  $\hbar$ , uma contribuição que desaparece

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S_k)^2 + E_k = 0 \quad (\text{A.17})$$

se o limite clássico é tomado com  $\hbar \rightarrow 0$ . Observamos que uma expansão sistemática em termos de  $\hbar$  conduziria a uma hierarquia de métodos semiclássicos. A equação resultante (A.17) é agora isomorfa à equação do movimento na formulação de Hamilton-Jacobi da

mecânica clássica [114]:

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + H_k(\{\mathbf{R}_I\}, \{\nabla_I S_k\}) = 0, \quad (\text{A.18})$$

com a função de Hamilton clássica:

$$H_k(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{P}_I\}) = T(\{\mathbf{P}_I\}) + V_k(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (\text{A.19})$$

para uma dada energia conservada  $\frac{d}{dt} E_k^{tot} = 0$  e assim,

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = -(T + E_k) = -E_k^{tot} = \text{const.}, \quad (\text{A.20})$$

definida em termos de coordenadas (generalizadas)  $\{\mathbf{R}_I\}$  e seus momentos canônicos conjugados  $\{\mathbf{P}_I\}$ . Com a ajuda da transformação de conexão

$$\mathbf{P}_I \equiv \nabla_I S_k \quad \left[ = M_I \frac{\mathbf{J}_{k,l}}{\rho_k} \right] \quad (\text{A.21})$$

as equações Newtonianas de movimento,  $\dot{\mathbf{P}}_I = -\nabla_I V_k(\{\mathbf{R}_I\})$ , correspondendo à forma de Hamilton-Jacobi, podem ser lidas como:

$$\frac{d\mathbf{P}_I}{dt} = -\nabla_I E_k \quad (\text{A.22})$$

ou

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I V_k^{BO}(\{\mathbf{R}_I(t)\}) \quad (\text{A.23})$$

separadamente para cada estado eletrônico desacoplado  $k$ . Assim, os núcleos se movem de acordo com a mecânica clássica em um potencial efetivo,  $V_k^{BO}$ , que é dado pela superfície de energia potencial de Born-Oppenheimer  $E_k$ , obtida pela resolução simultânea da equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo para o estado  $k$ , (A.3), na configuração nuclear dada  $\{\mathbf{R}_I(t)\}$ . Em outras palavras, esse potencial de interação tempo-local de muitos corpos devido aos elétrons quânticos é uma função do conjunto de todas as posições nucleares clássicas no tempo  $t$ . Uma vez que as energias totais de Born-Oppenheimer num estado eletrônico adiabático específico produzem diretamente as forças utilizadas nesta variante da dinâmica molecular ab initio, esta abordagem particular é frequentemente designada por "dinâmica molecular de Born-Oppenheimer".

# Apêndice B

## Tabelas: Relaxação vibracional de N<sub>2</sub>

Aqui, apresentamos os resultados obtidos para a relaxação vibracional do nitrogênio molecular.

$v'_i \rightarrow v'_f$	$E_{tr}$ , kcal mol <sup>-1</sup>	$b_{max}$ , Å	$N_T$	$N_{traj}^{IVEQMT}$	$\sigma$ , Å <sup>2</sup>	$\Delta\sigma$ , Å <sup>2</sup>
3 → 2	30	1.8	10000	9891	0.089	0.009
	40	2.1	10000	9885	0.828	0.012
	50	2.0	10000	9833	1.003	0.019
	60	2.2	10000	9803	1.342	0.023
	70	2.3	10000	9788	1.421	0.028
	80	2.4	10000	9755	1.903	0.031
	90	2.4	10000	9753	2.188	0.044
	100	2.7	10000	9723	2.193	0.041
5 → 2	35	0.4	10000	9967	0.088	0.008
	40	1.6	10000	9928	0.902	0.011
	50	1.5	10000	9909	0.987	0.014
	60	1.7	10000	9875	1.057	0.022
	70	1.7	10000	9816	1.206	0.039
	80	2.0	10000	9787	1.614	0.047
	90	2.3	10000	9760	1.987	0.052
	100	2.4	10000	9767	1.979	0.053
6 → 2	35	0.4	10000	9974	0.091	0.005
	40	1.2	10000	9954	0.933	0.011
	50	1.1	10000	9947	1.123	0.015
	60	1.7	10000	9939	1.203	0.016
	70	1.8	10000	9899	1.123	0.019
	80	2.0	10000	9716	1.528	0.021
	90	2.1	10000	9726	1.993	0.028
	100	2.2	10000	9723	1.989	0.029

Tabela B.1: Dados obtidos e pontos calculados para a seção de choque dos processos de relaxação indicados.

$v'_i \rightarrow v'_f$	$E_{tr}$ , kcal mol <sup>-1</sup>	$b_{max}$ , Å	$N_T$	$N_{traj}^{IVEQMT}$	$\sigma$ , Å <sup>2</sup>	$\Delta\sigma$ , Å <sup>2</sup>
2 → 1	30	2.3	10000	9893	0.315	0.022
	40	2.2	10000	9873	0.985	0.027
	50	2.3	10000	9807	1.245	0.033
	60	2.4	10000	9796	1.343	0.039
	70	2.5	10000	9753	1.926	0.043
	80	2.6	10000	9746	2.298	0.053
	90	2.6	10000	9739	2.376	0.050
	100	2.7	10000	9721	2.398	0.067
3 → 1	30	1.7	10000	9893	0.087	0.011
	40	1.9	10000	9915	0.828	0.022
	50	2.0	10000	9883	0.997	0.028
	60	2.0	10000	9868	1.245	0.032
	70	2.1	10000	9848	1.302	0.039
	80	2.4	10000	9823	1.503	0.043
	90	2.4	10000	9799	1.988	0.054
	100	2.5	10000	9763	1.995	0.052
5 → 1	35	0.4	10000	9893	0.076	0.009
	40	1.3	10000	9928	0.127	0.013
	50	1.4	10000	9909	0.888	0.015
	60	1.6	10000	9875	1.023	0.026
	70	1.8	10000	9833	1.134	0.035
	80	1.9	10000	9819	1.532	0.039
	90	2.2	10000	9813	1.799	0.047
	100	2.2	10000	9798	1.798	0.049
6 → 1	35	0.3	10000	9893	0.029	0.005
	40	1.1	10000	9937	0.097	0.011
	50	0.9	10000	9926	0.322	0.015
	60	1.2	10000	9913	1.108	0.016
	70	1.6	10000	9891	1.356	0.019
	80	1.9	10000	9869	1.436	0.021
	90	2.0	10000	9826	1.869	0.028
	100	2.0	10000	9799	1.875	0.029

Tabela B.2: Dados obtidos e pontos calculados para a seção de choque dos processos de relaxação indicados.

$v'_i \rightarrow v'_f$	$E_{tr}$ , kcal mol <sup>-1</sup>	$b_{max}$ , Å	$N_T$	$N_{traj}^{IVEQMT}$	$\sigma$ , Å <sup>2</sup>	$\Delta\sigma$ , Å <sup>2</sup>
5 → 3	35	0.6	10000	9954	0.097	0.007
	40	1.6	10000	9926	1.102	0.009
	50	1.7	10000	9911	1.184	0.012
	60	1.8	10000	9836	1.546	0.018
	70	1.7	10000	9803	1.703	0.028
	80	2.1	10000	9797	1.789	0.033
	90	2.4	10000	9751	2.133	0.048
	100	2.5	10000	9743	2.129	0.054
5 → 4	35	0.6	10000	9942	0.099	0.008
	40	1.7	10000	9923	1.122	0.010
	50	1.8	10000	9905	1.198	0.015
	60	1.7	10000	9842	1.543	0.027
	70	1.9	10000	9799	1.745	0.031
	80	2.3	10000	9787	1.904	0.035
	90	2.5	10000	9723	2.323	0.052
	100	2.6	10000	9733	2.331	0.054
6 → 3	35	0.4	10000	9963	0.101	0.006
	40	1.2	10000	9957	1.179	0.009
	50	1.1	10000	9943	1.211	0.011
	60	1.7	10000	9932	1.646	0.016
	70	1.8	10000	9886	1.699	0.019
	80	2.0	10000	9698	1.798	0.023
	90	2.1	10000	9707	2.211	0.031
	100	2.2	10000	9693	2.215	0.030
6 → 4	35	0.5	10000	9961	0.123	0.007
	40	1.4	10000	9953	1.234	0.010
	50	1.5	10000	9949	1.278	0.016
	60	1.9	10000	9924	1.687	0.018
	70	2.0	10000	9882	1.764	0.022
	80	2.3	10000	9723	1.934	0.027
	90	2.7	10000	9703	2.467	0.033
	100	2.7	10000	9689	2.454	0.032
6 → 5	35	0.7	10000	9901	0.222	0.011
	40	1.5	10000	9909	1.454	0.013
	50	1.4	10000	9892	1.605	0.017
	60	1.9	10000	9884	1.763	0.023
	70	2.4	10000	9865	1.932	0.029
	80	2.4	10000	9709	2.443	0.038
	90	2.8	10000	9713	2.933	0.052
	100	2.9	10000	9632	2.932	0.053

Tabela B.3: Dados obtidos e pontos calculados para a seção de choque dos processos de relaxação indicados.



# Referências Bibliográficas

- [1] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [2] mercury Hase, W. L., RJ Duchovic, X Hu, A Komornik, KF Lim, DH Lu, GH Pesslerbe, KN Swamy, SR van de Linde, AJC Varandas, et al. Mercury: a general monte carlo classical trajectory computer program, qcpe# 453. *An updated version of this code is VENUS96: Hase, WL*, 1996.
- [3] LA Poveda, M Biczysko, and AJC Varandas. Accurate ab initio based dmbe potential energy surface for the ground electronic state of N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. *The Journal of chemical physics*, 131(4):044309, 2009.
- [4] Victor Manuel Fonseca Morais. Estudos teóricos sobre superfícies de energia potencial e dinâmica molecular em trímeros de metais alcalinos. 1990.
- [5] John Zeng Hui Zhang. *Theory and application of quantum molecular dynamics*. World Scientific, 1998.
- [6] Max Born, Kun Huang, and M Lax. Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7):474–474, 1955.
- [7] Nicholas C Handy and Aaron M Lee. The adiabatic approximation. *Chemical physics letters*, 252(5-6):425–430, 1996.
- [8] Trans. Davydov A.S.; D. Ter Haar. *Quantum mechanics*. Monographs in Natural Philosophy. Pergamon Press, 1st eng edition, 1965.
- [9] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [10] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2):126–148, 1930.
- [11] D. Young. *Computational Chemistry*. Wiley, 2001.

- [12] Ira N Levine, Daryle H Busch, and Harrison Shull. *Quantum chemistry*, volume 6. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009.
- [13] Trygve Helgaker, Poul Jorgensen, and Jeppe Olsen. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons, 2014.
- [14] Björn O Roos, Peter R Taylor, Per EM Si, et al. A complete active space scf method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chemical Physics*, 48(2):157–173, 1980.
- [15] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons, 2001.
- [16] Chr Møller and Milton S Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46(7):618, 1934.
- [17] Thom H Dunning Jr and Kirk A Peterson. Use of møller-plesset perturbation theory in molecular calculations: Spectroscopic constants of first row diatomic molecules. *The Journal of chemical physics*, 108(12):4761–4771, 1998.
- [18] Björn O Roos, Per Linse, Per EM Siegbahn, and Margareta RA Blomberg. A simple method for the evaluation of the second-order-perturbation energy from external double-excitations with a CASSCF reference wavefunction. *Chemical Physics*, 66(1-2):197–207, 1982.
- [19] Kerstin Andersson, Per Aake Malmqvist, Björn O Roos, Andrzej J Sadlej, and Krzysztof Wolinski. Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *Journal of Physical Chemistry*, 94(14):5483–5488, 1990.
- [20] Hans-Joachim Werner. Third-order multireference perturbation theory the CASPT3 method. *Molecular Physics*, 89(2):645–661, 1996.
- [21] John A Pople, Martin Head-Gordon, Douglas J Fox, Krishnan Raghavachari, and Larry A Curtiss. Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. *The Journal of Chemical Physics*, 90(10):5622–5629, 1989.
- [22] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [23] K Hirao. Multireference Møller—Plesset method. *Chemical physics letters*, 190(3-4):374–380, 1992.
- [24] O Sinanoglu. *Advances in chemical physics*, vol. 6. by Prigogine, J.). New York: Interscience Publishers, page 315, 1964.
- [25] John C Slater. Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1):57, 1930.

- [26] S Francis Boys. Electronic wave functions. I. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 200, pages 542–554. The Royal Society, 1950.
- [27] James S Wright and Stephen K Gray. Rotated Morse curve–spline potential function for A+ BC reaction dynamics: Application to (Cl, HBr), (F, H<sub>2</sub>), and (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>). *The Journal of Chemical Physics*, 69(1):67–81, 1978.
- [28] AJC Varandas. Modeling and interpolation of global multi-sheeted potential energy surfaces. *Conical Intersections. Advanced in Physical Chemistry. WORLD SCIENTIFIC, vol. 15, pp. 205-270*, 15:205–270, 2004.
- [29] AJC Varandas. Intermolecular and intramolecular potentials. *Adv. Chem. Phys*, 74:255–338, 1988.
- [30] António JC Varandas and John N Murrell. A many-body expansion of polyatomic potential energy surfaces: application to H<sub>n</sub> systems. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 62:92–109, 1977.
- [31] John Norman Murrell. *Molecular potential energy functions*. J. Wiley, 1984.
- [32] AJC Varandas. Reaction and Molecular Dynamics: Proceedings of the european school on computational chemistry; laganá, a.; riganelli, a., eds. *Lecture Notes in Chemistry*, 75:33.
- [33] AJC Varandas. A double many-body expansion of molecular potential energy functions: I. hartree-fock-approximate correlation energy (HFACE) potential for the HeH<sub>2</sub> van der waals molecule. *Molecular Physics*, 53(6):1303–1325, 1984.
- [34] AJC Varandas. A new formulation of three-body dynamical correlation energy for explicit potential functions. *Chemical physics letters*, 194(4-6):333–340, 1992.
- [35] AJC Varandas. A general approach to the potential energy functions of small polyatomic systems: Molecules and van der Waals molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 120:401–424, 1985.
- [36] António JC Varandas et al. Hartree–fock approximate correlation energy (HFACE) potential for diatomic interactions. Molecules and van der waals molecules. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 82(4):593–608, 1986.
- [37] AJC Varandas and J Brandao. A simple semi-empirical approach to the intermolecular potential of van der waals systems: I. isotropic interactions: application to

- the lowest triplet state of the alkali dimers† the results of the present work were presented under the title ‘a simple, yet reliable, approach to the lowest triplet state of alkali diatoms’ at the 4th annual meeting of the portuguese chemical society, lisbon, april 1981. *Molecular Physics*, 45(4):857–875, 1982.
- [38] AJC Varandas and J Brandao. A double many-body expansion of molecular potential energy functions: Ii. Application to selected AB<sub>2</sub>-type van der Waals molecules and more stable molecules: the ground-state surfaces of HeH<sub>2</sub>, HeLi<sub>2</sub> and HO<sub>2</sub>. *Molecular Physics*, 57(2):387–414, 1986.
- [39] MR Pastrana, LAM Quintales, J Brandao, and AJC Varandas. Recalibration of a single-valued double many-body expansion potential energy surface for ground-state hydroperoxy and dynamics calculations for the oxygen atom+ hydroxyl. fwdarw. oxygen+ hydrogen atom reaction. *Journal of Physical Chemistry*, 94(21):8073–8080, 1990.
- [40] Herbert Goldstein. *Classical mechanics*. Pearson Education India, 1965.
- [41] Roger Fletcher. *Practical methods of optimization*. John Wiley & Sons, 2013.
- [42] Alan D McNaught and Andrew Wilkinson. Compendium of chemical terminology: IUPAC. *Blackwell Science, Oxford*, 1997.
- [43] Michael A Collins. Molecular potential-energy surfaces for chemical reaction dynamics. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 108(6):313–324, 2002.
- [44] Timothy Hollebeek, Tak-San Ho, and Herschel Rabitz. Constructing multidimensional molecular potential energy surfaces from ab initio data. *Annual review of physical chemistry*, 50(1):537–570, 1999.
- [45] AJC Varandas. Four-atom bimolecular reactions with relevance in environmental chemistry: Theoretical work. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19(2):199–245, 2000.
- [46] DL Bunker. Classical trajectory methods,“. *Methods of computational physics*, 10:287, 2012.
- [47] RD Levine. RB bernstein molecular reaction dynamics. *Clarendon, Oxford*, 1974.
- [48] AJC Varandas. A novel non-active model to account for the leak of zero-point energy in trajectory calculations. application to H + O<sub>2</sub> reaction near threshold. *Chemical physics letters*, 225(1-3):18–27, 1994.

- [49] M Karplus, RN Porter, and RD Sharma. Exchange reactions with activation energy. i. simple barrier potential for (H, H<sub>2</sub>). *The Journal of Chemical Physics*, 43(9):3259–3287, 1965.
- [50] M Karplus, RN Porter, and RD Sharma. Dynamics of reactive collisions: The H+H<sub>2</sub> exchange reaction. *Journal of Chemical Physics*, 40(7), 1964.
- [51] M Karplus and KT Tang. Quantum-mechanical study of H+H<sub>2</sub> reactive scattering. *Discussions of the Faraday Society*, 44:56–67, 1967.
- [52] Gilles H Peslherbe, Haobin Wang, and William L Hase. Monte Carlo sampling for classical trajectory simulations. *Advances in Chemical Physics: Monte Carlo Methods in Chemical Physics, Volume 105*, pages 171–201, 2007.
- [53] William L Hase. Classical trajectory simulations: final conditions. *Encyclopedia of Computational Chemistry*, 1998.
- [54] PJSB Caridade, M Betancourt, JD Garrido, and AJC Varandas. Dynamics study of the OH+O<sub>2</sub> branching atmospheric reaction. 3. Dissociation in collisions of vibrationally excited reactants. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(31):7435–7440, 2001.
- [55] PJSB Caridade, L Zhang, JD Garrido, and AJC Varandas. Dynamics study of the OH+O<sub>2</sub> branching atmospheric reaction. 2. Influence of reactants internal energy in HO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> formation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(18):4395–4402, 2001.
- [56] Mark Brouard. Reaction dynamics. *Oxford Chemistry Primers*, 61(1):ALL–ALL, 1998.
- [57] Rodney L LeRoy. Relation between Arrhenius activation energies and excitation functions. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(12):4338–4344, 1969.
- [58] John David Jackson and Ronald F Fox. Classical electrodynamics. *American Journal of Physics*, 67(9):841–842, 1999.
- [59] Joseph Hirschfelder, R Byron Bird, and Charles F Curtiss. Molecular theory of gases and liquids. 1964.
- [60] E Rabinowitch. The recombination-velocity of free atoms. *Transactions of the Faraday Society*, 33:283–293, 1937.
- [61] Don L Bunker. Mechanics of atomic recombination reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 32(4):1001–1005, 1960.

- [62] Donald G Truhlar. Multiple potential energy surfaces for reactions of species in degenerate electronic states. *The Journal of Chemical Physics*, 56(6):3189–3190, 1972.
- [63] JT Muckerman and MD Newton. Comment on“Multiple potential energy surfaces for reactions of species in degenerate electronic states”by DG Truhlar. *The Journal of Chemical Physics*, 56(6):3191–3192, 1972.
- [64] AJC Varandas and GV Mil’nikov. Incorporation of tunneling effects in classical trajectories via a method of canonical transformations. *Chemical physics letters*, 259(5-6):605–610, 1996.
- [65] AJC Varandas, PJSB Caridade, JZH Zhang, Q Cui, and KL Han. Dynamics of  $X+CH_4$  ( $X= H, O, Cl$ ) reactions: How reliable is transition state theory for fine-tuning potential energy surfaces? *The Journal of chemical physics*, 125(6):064312, 2006.
- [66] William H Miller, William L Hase, and Cynthia L Darling. A simple model for correcting the zero point energy problem in classical trajectory simulations of polyatomic molecules. *The Journal of chemical physics*, 91(5):2863–2868, 1989.
- [67] AJC Varandas and L Zhang.  $OH(v)+ O_3$ : Does chemical reaction dominate over non-reactive quenching? *Chemical physics letters*, 340(1):62–70, 2001.
- [68] AJC Varandas. Excitation function for  $H+O_2$  reaction: A study of zero-point energy effects and rotational distributions in trajectory calculations. *The Journal of chemical physics*, 99(2):1076–1085, 1993.
- [69] Mario Capitelli, Carlos M Ferreira, Boris F Gordiets, and Alexey I Osipov. *Plasma kinetics in atmospheric gases*, volume 31. Springer Science & Business Media, 2013.
- [70] L Landau and E Teller. Theory of sound dispersion. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 10(34):34–43, 1936.
- [71] Evgeniĭ Nikitin. Theory of elementary atomic and molecular processes in gases.
- [72] Assa Lifshitz. Correlation of vibrational de-excitation rate constants of diatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 61(6):2478–2479, 1974.
- [73] James Keck and George Carrier. Diffusion theory of nonequilibrium dissociation and recombination. *The Journal of Chemical Physics*, 43(7):2284–2298, 1965.
- [74] GD Billing. The semiclassical treatment of molecular roto/vibrational energy transfer. *Computer Physics Reports*, 1(5):239–296, 1984.

- [75] Mario Capitelli. *Molecular physics and hypersonic flows*, volume 482. Springer Science & Business Media, 2012.
- [76] PV Kozlov, VN Makarov, VA Pavlov, AV Uvarov, and OP Shatalov. Application of CALS spectroscopy in studying of excitation and deactivation of nitrogen molecule oscillations in supersonic gas flow. *ZHURNAL TEKHNIČESKOI FIZIKI*, 66(9):43–57, 1996.
- [77] Vladimir Dmitrievich Rusanov and Alexander A Fridman. The physics of a chemically active plasma. *Moscow Izdatel Nauka*, 1984.
- [78] I Armenise, M Capitelli, E Garcia, C Gorse, A Lagana, and S Longo. Deactivation dynamics of vibrationally excited nitrogen molecules by nitrogen atoms. effects on non-equilibrium vibrational distribution and dissociation rates of nitrogen under electrical discharges. *Chemical physics letters*, 200(6):597–604, 1992.
- [79] SP Walch and RJ Duchovic. Rohlffid cm. *Chem Phys. Lett*, 103:437, 1984.
- [80] B Gordiets, CM Ferreira, MJ Pinheiro, and A Ricard. Self-consistent kinetic model of low-pressure-flowing discharges: I. volume processes. *Plasma Sources Science and Technology*, 7(3):363, 1998.
- [81] Iu S Akishev, AV Demianov, Igor’Valerianovich Kochetov, Anatolii Petrovich Nartovitch, SV Pashkin, VV Ponomarenko, VG Pevgov, and Vyacheslav Borisovich Podobedov. Determination of vibrational exchange constants in N<sub>2</sub> from heating of gas. *Teplofizika vysokikh temperatur*, 20:658–666, 1983.
- [82] NG Basov, VA Danilychev, VI Dolinina, AN Lobanov, AN Oraevskii, VI Panteleev, AF Suchkov, BM Urin, FS Faizullof, Yu N Shebeko, et al. Theoretical and experimental investigation of electron-beam-controlled synthesis of nitrogen-containing compounds. *Journal of Soviet Laser Research*, 2(1):26–56, 1981.
- [83] Valyanskiĭ. Determination of the rate constant for vibrationai-vibrationai exchange in nitrogen under biharmonic excitation conditions.
- [84] Gert Due Billing and ER Fisher. VV and VT rate coefficients in N<sub>2</sub> by a quantum-classical model. *Chemical Physics*, 43(3):395–401, 1979.
- [85] AS Kirillof. The calculation of TV, VT, VV, VV’- rate coefficients for collisions of the main atmospheric components. In *Annales Geophysicae*, volume 16, pages 838–846. Springer, 1998.
- [86] Gert Due Billing and RE Kolesnick. Vibrational relaxation of oxygen. state to state rate constants. *Chemical Physics Letters*, 200(4):382–386, 1992.

- [87] Mario Cacciatore, Rosanna Caporusso, and Gert D Billing. Isotope and centrifugal coupling effects on VV and VT rate constants for energy transfer in hydrogen. *Chemical physics letters*, 197(1-2):92–98, 1992.
- [88] Thomas G Kreutz, Jack Gelfand, Richard B Miles, and Herschel Rabitz. A time domain photoacoustic study of the collisional relaxation of vibrationally excited H<sub>2</sub>. *Chemical physics*, 124(3):359–369, 1988.
- [89] Marie-Martine Audibert, Ramon Vilaseca, Jacques Lukasik, and Jacques Ducuing. Experimental study of the vibrational relaxation of ortho and para-h<sub>2</sub> in collisions with 4He in the range 300–50 K. *Chemical Physics Letters*, 37(3):408–411, 1976.
- [90] C Flament, T George, KA Meister, JC Tufts, JW Rich, VV Subramaniam, J-P Martin, B Piar, and M-Y Perrin. Nonequilibrium vibrational kinetics of carbon monoxide at high translational mode temperatures. *Chemical Physics*, 163(2):241–262, 1992.
- [91] RD Sharma and Charles A Brau. Energy transfer in near-resonant molecular collisions due to long-range forces with application to transfer of vibrational energy from  $\nu_3$  mode of CO<sub>2</sub> to N<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 50(2):924–930, 1969.
- [92] Robert L DeLeon and J William Rich. Vibrational energy exchange rates in carbon monoxide. *Chemical physics*, 107(2-3):283–292, 1986.
- [93] PV Kozlov, VN Makarov, VA Pavlov, AV Uvarov, and OP Shatalov. Use of cars spectroscopy to study excitation and deactivation of nitrogen molecular vibrations in a supersonic gas stream. *Journal of Technical Physics*, 41:882–889, 1996.
- [94] Jerry F Bott. Vibrational energy exchange between H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HCl, and CO<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 65(10):3921–3928, 1976.
- [95] AA Matveyev and VP Silakov. Kinetic processes in a highly-ionized non-equilibrium hydrogen plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 4(4):606, 1995.
- [96] Mario Cacciatore and Gert Due Billing. Semiclassical calculation of VV and VT rate coefficients in CO. *Chemical Physics*, 58(3):395–407, 1981.
- [97] Mario Cacciatore, Mario Capitelli, and Gert D Billing. Theoretical semiclassical investigation of the vibrational relaxation of CO colliding with <sup>14</sup>N<sub>2</sub>. *Chemical physics*, 89(1):17–31, 1984.
- [98] Antonio Laganà and Antonio Riganelli. *Reaction and Molecular Dynamics: Proceedings of the European School on Computational Chemistry, Perugia, Italy, July (1999)*, volume 75. Springer Science & Business Media, 2012.



- [99] PJSB Caridade, J Sabin, JD Garrido, and AJC Varandas. Dynamics of OH+O<sub>2</sub> vibrational relaxation processes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(20):4959–4969, 2002.
- [100] PJSB Caridade, BRL Galvao, and AJC Varandas. Quasiclassical trajectory study of atom-exchange and vibrational relaxation processes in collisions of atomic and molecular nitrogen. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(19):6063–6070, 2010.
- [101] Dominik Marx and Jürg Hutter. *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [102] Mike P Allen and Dominic J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 1989.
- [103] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Academic press, 2001.
- [104] Dennis C Rapaport, Robin L Blumberg, Susan R McKay, Wolfgang Christian, et al. The art of molecular dynamics simulation. *Computers in Physics*, 10(5):456–456, 1996.
- [105] Werner Kutzelnigg. The adiabatic approximation I. the physical background of the born-handly ansatz. *Molecular Physics*, 90(6):909–916, 1997.
- [106] Frank Wilczek and Alfred Shapere. *Geometric phases in physics*, volume 5. World Scientific, 1989.
- [107] A Bohm, B Kendrick, and Mark E Loewe. The Berry phase in molecular physics. *International journal of quantum chemistry*, 41(1):53–75, 1992.
- [108] C Alden Mead. The geometric phase in molecular systems. *Reviews of Modern Physics*, 64(1):51, 1992.
- [109] David R Yarkony. Diabolical conical intersections. *Reviews of Modern Physics*, 68(4):985, 1996.
- [110] Paul Adrien Maurice Dirac. *The principles of quantum mechanics*. Number 27. Oxford university press, 1981.
- [111] Jun John Sakurai, San-Fu Tuan, and Eugene D Commins. *Modern quantum mechanics*, revised edition, 1995.
- [112] David Bohm. *Quantum theory*. Courier Corporation, 1951.

- 
- [113] Bijoy K Dey, Attila Askar, and H Rabitz. Multidimensional wave packet dynamics within the fluid dynamical formulation of the schrödinger equation. *The Journal of chemical physics*, 109(20):8770–8782, 1998.
- [114] Frank Grossmann. A hierarchy of semiclassical approximations based on Gaussian wavepackets. *Comments on Atomic and Molecular Physics*, 34(3):141–160, 1999.