

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**Estudos de dinâmica quântica da colisão do íon  $S^+$   
com hidrogênio molecular**

Jessica Ferreira da Silva

Juiz de Fora

2018

Jessica Ferreira da Silva

# **Estudos de dinâmica quântica da colisão do íon $S^+$ com hidrogênio molecular**

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

Orientador: Prof. Dr. Maikel Yussat Ballester Furones

Juiz de Fora

2018

*"Na vida, não existe nada a temer, mas a entender."*

*Marie Curie*

# AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Maikel Yussat Ballester Furones, pela compreensão e paciente orientação. À minha mãe Sandra, pelo amor e carinho, pela criação que me fez ser a mulher que sou. Ao meu pai que, com muita tristeza não está presente comigo nessa etapa da minha vida, mas que nunca me esqueço de todo o amor que recebi, e que dedico todas as minhas conquistas. À meu namorado Carlos Renilton. À todos os professores que ao passarem por minha carreira acadêmica me possibilitaram a chegar onde estou, em especial a UESB e a UFJF. Aos amigos que carregarei para o resto da minha vida e que agradeço por todo o apoio e atenção que recebi. Aos demais alunos da UFJF. Agradeço também ao grupo de Física Atômica e Molecular. Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física da UFJF e todas as pessoas que me afeiçoei e em especial a cidade de Juiz de Fora, que me acolheu neste período. À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. À CAPES pelo apoio financeiro.

# RESUMO

A reação  $H_2S^+$  tem desempenhado um papel de destaque em muitas situações interessantes para estudos como descargas elétricas, processos interestelares, ionosferas planetárias entre outras. Esse fato tem despertado considerável interesse na comunidade científica no sentido de conhecer detalhes do processo colisional reativo  $H_2S^+$ . Este trabalho apresenta o estudo da colisão átomo-diátomo, com o objetivo de desenvolver o entendimento teórico da dinâmica quântica de um processo reativo por meio de cálculos quânticos das propriedades dinâmicas do sistema triatômico  $S^+ + H_2 \rightarrow H + HS^+$ ; para isso, descrevemos os fenômenos teóricos do cálculo de espalhamento reativo através da dinâmica quântica, com a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo para os movimentos dos núcleos sujeitos à uma energia potencial (SEP). Para a execução dos cálculos da dinâmica quântica deste trabalho, foi utilizado o programa computacional ABC, que usa o método dos canais acoplados nas coordenadas hiperesféricas de Delves, para obter os elementos da matriz S e, a partir, dela serem calculadas as propriedades dinâmicas da reação: a probabilidade de reação e a seção de choque integral.

Palavras-chave: Dinâmica Quântica, Espalhamento quântico reativo, Superfície de energia potencial.

# ABSTRACT

The  $H_2S^+$  reaction has played prominent role in many interesting areas of research, such as electric discharges, interstellar processes, planetary ionospheres and so on. This fact has created a great interest in the scientific community to realize the details of the  $H_2^+$  reactive collision process. In this study, we present the the atom-diatomic molecule collision, with the objective of developing the theoretical understanding of the quantum dynamics of a reactive process through the quantum calculations of the dynamical properties of the triatomic system  $S^+ + H_2 \longrightarrow H + HS^+$ . Was used the theoretical model of the reactive scattering calculation through quantum dynamics, with the resolution of the time independent Schrödinger equation for the movements of the nuclei subjected to the potential energy given by the potential energy surface (SEP). To obtain the quantum dynamics of this work we have used the ABC computational program, which uses the coupled channels method in the Delves hyperesphere coordinate to extract the elements of the matrix S, from which we have calculated the dynamic properties of the reaction, such as the probability of reaction and the integral cross section.

Keywords: Quantum Dynamics, Reactive quantum scattering, Potential energy surface.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>x</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Superfície de Energia Potencial - SEP</b>	<b>6</b>
2.1 Aproximação Born-Oppenheimer . . . . .	6
2.2 Introdução a SEP . . . . .	10
2.2.1 Método MBE . . . . .	10
2.2.2 Método DMBE . . . . .	11
2.3 Superfície de Energia Potencial para $H_2S^+(X^4A'')$ . . . . .	12
<b>3 Descrição quântica do sistema molecular</b>	<b>19</b>
3.1 Sistema de coordenadas . . . . .	20
3.1.1 Coordenadas de Jacobi . . . . .	20
3.1.2 Função de Rotação de Wigner . . . . .	22
3.1.3 Coordenadas Hipersféricas de Delves . . . . .	23
3.2 Método dos canais acoplados . . . . .	25

3.3	Matriz Espalhamento ou Matriz S . . . . .	27
3.4	Dinâmica molecular . . . . .	29
3.4.1	Método Clássico . . . . .	29
3.4.2	Método Quase-Clássico das Trajetórias (QCT) . . . . .	30
3.4.3	Dinâmica Quântica . . . . .	32
3.4.4	Espalhamento Quântico . . . . .	33
3.4.5	Propriedades Dinâmicas . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Teoria Quântica de Espalhamento</b>	<b>39</b>
4.1	O programa ABC . . . . .	39
4.2	Confiabilidade dos resultados . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>45</b>
5.1	Probabilidade de reação para $J=0$ . . . . .	45
5.2	Seção de choque integral $J=0$ . . . . .	48
5.3	Análise da probabilidade de reação em função de $J$ . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>54</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>58</b>

# Lista de Figuras

2.1	Curvas de energia potencial de $S^+H(X^3)$ . . . . .	13
2.2	a)Gráfico de contorno para alongamento de ligação em configuração colinear $[S - H - H]^+$ . b)Gráfico de contorno para inserção em forma de T de $S^+$ na diatômica $H_2$ . c)Gráfico de contorno para alongamento de ligação em configuração colinear $[H - S - H]^+$ . d)Gráfico de contorno para o átomo de H colidindo perpendicularmente com $SH^+$ [14]. . . . .	14
2.3	a)Gráfico de contorno de energia potencial quando $S^+$ se move em torno de $H_2$ diatômico fixado em sua geometria de equilíbrio $R_{HH} = 0.742 \text{ \AA}$ e deitado ao longo do eixo x com o centro da ligação fixada na origem. Os contornos são igualmente espaçados por 0.00054 eV, começando em -4.735 eV, mostrando no traço são contornos igualmente espaçados por 0.00054 eV, e começando em 4.735 eV. (b) Igualmente a (a), mas para o átomo de H em movimento em torno de $SH^+$ fixado em seu geometria de equilíbrio $R_{SH^+} = 1.363 \text{ \AA}$ . Os contornos são igualmente espaçados por 0.215 eV, começando -3.785 eV. Os contornos são igualmente espaçados em -0.003 eV começando em -3.680 eV [14].	16
2.4	Caminho mínimo de energia para a reação $S(^4S)+H_2(X^1) \sum_g^+ \longrightarrow SH^+(X^3) \sum_g^- + H(^2S)$ como função de $R_{H_2} - R_{SH^+}$ . a)Configuração perpendicular $S_{HH}$ formando ângulo $\alpha = 90^\circ$ . b)Configuração colinear $S_{HH}$ formando ângulo $\alpha = 180^\circ$ . [14]. . . . .	17
2.5	Seção de choque para a reação $H_2(v = 0, j = 0) + S^+ \longrightarrow H + HS^+$ obtida pelo método QCT. . . . .	18

3.1	Vetores utilizados para especificar a localização dos átomos A, B e C em relação ao centro de massa O. Os pontos $G_{BC}$ , $G_{AC}$ e $G_{AB}$ indicam as localizações dos centros de massa das diatômicas BC, AC e AB, respectivamente. . . . .	21
3.2	Parâmetro de impacto. . . . .	31
4.1	Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente D (deutério), considerando a molécula HF (hidrogênio e flúor) para $v=0$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos. . . . .	42
4.2	Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente H (hidrogênio), considerando a molécula DF (deutério e flúor) para $v=2$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos. . . . .	42
4.3	Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente H (hidrogênio), considerando a molécula DF (deutério e flúor) para $v=1$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos. . . . .	43
4.4	Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente H (hidrogênio), considerando a molécula DF (deutério e flúor) para $v=3$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos. . . . .	43
4.5	Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente H (hidrogênio), considerando a molécula DF (deutério e flúor) para $v=2$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos. . . . .	44
4.6	Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente H (hidrogênio), considerando a molécula DF (deutério e flúor) para $v=4$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos. . . . .	44

5.1	Probabilidade de reação em função da energia translacional da reação $S^+ + H_2 \longrightarrow HS^+(v = 0, j = 0) + H$ . . . . .	46
5.2	Probabilidade de reação em função da energia translacional da reação $S^+ + H_2 \longrightarrow HS^+(v = 1, j = 0) + H$ . . . . .	46
5.3	Probabilidade de reação em função da energia translacional da reação $S^+ + H_2 \longrightarrow HS^+(v = 2, j = 0) + H$ . . . . .	47
5.4	Probabilidade de reação em função da energia translacional da reação $S^+ + H_2 \longrightarrow HS^+(v = 3, j = 0) + H$ . . . . .	47
5.5	Seção de choque integral da reação $S^+ + H_2 \longrightarrow HS^+(v = 0, j = 0) + H$ para $J=0$ . . . . .	48
5.6	Seção de choque integral da reação $S^+ + H_2 \longrightarrow HS^+(v = 1, j = 0) + H$ para $J=0$ . . . . .	49
5.7	Seção de choque integral da reação $S^+ + H_2 \longrightarrow HS^+(v = 2, j = 0) + H$ para $J=0$ . . . . .	49
5.8	Seção de choque integral da reação $S^+ + H_2 \longrightarrow HS^+(v = 3, j = 0) + H$ para $J=0$ . . . . .	50
5.9	Probabilidade de reação em função da projeção do momento angular total $J$ ( $v=0$ ) com energia de colisão 1.0 eV. . . . .	51
5.10	Probabilidade de reação em função da projeção do momento angular total $J$ ( $v=0$ ) com energia de colisão 2 eV. . . . .	51
5.11	Probabilidade de reação em função da projeção do momento angular total $J$ ( $v=0$ ) com energia de colisão 10 eV. . . . .	52
5.12	Probabilidade de reação em função da projeção do momento angular total $J$ ( $v=0$ ) com energia de colisão de 14 eV. . . . .	52
5.13	Probabilidade de reação em função da projeção do momento angular total $J$ ( $v=3$ ) com energia de 2 eV. . . . .	53

# Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros do input ABC . . . . .	40
4.2	Informações sobre computadores . . . . .	41

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo teórico de processos de espalhamento na fase gasosa é fundamental para a compreensão de diversos fenômenos físicos, que se estendem desde a química atmosférica e o processo de combustão química, com importantes implicações no meio ambiente, fenômenos de interesse astrofísico que ocorrem nos meios estelares. Com o objetivo de melhor compreender a natureza desses processos, têm-se observados diversos progressos em estudos teóricos, tornando praticável a realização de cálculos precisos da dinâmica quântica para vários sistemas [1,2].

Esse progresso deve-se tanto ao desenvolvimento de novas técnicas como ao aparecimento de computadores mais poderosos, possibilitando tratar sistemas mais complexos e obter resultados mais precisos.

Segundo as referências [3, 4], a física atômica e molecular visa compreender os fenômenos que envolvem os átomos, moléculas e suas interações com partículas e fótons. Por meio de pesquisas teóricas, utilizamos colisões entre elétrons e moléculas: investigamos esses fenômenos colidindo átomos e moléculas entre si ou com partículas menores, analisando o resultado. A teoria física que fornece a melhor aproximação para esses fenômenos é a mecânica quântica. Vale ressaltar um aporte histórico: a teoria envolvendo a dinâmica de reações químicas iniciou-se em 1927, quando a aplicação das leis da mecânica quântica ao problema reativo forneceu uma descrição detalhada dos arranjos entre átomos e moléculas [5].

O estudo teórico dos processos de espalhamento na fase gasosa é fundamental para a compreensão de uma enorme variedade de fenômenos que compõem desde a quimioterapia atmosférica o processo de química da combustão, que tem implicações importantes para o meio ambiente, e até mesmo um interesse astrofísico que ocorre em meios estelares [6]. Amplos processos de colisão átomo-diatômico e excitação ro-vibracional de uma molécula através da colisão com uma partícula. Outro caso é o das reações biomoleculares, tais reações são importantes em vários processos físicos e químicos, e muitos efeitos quânticos foram encontrados em casos de colisões em “energias baixas”, [7].

As colisões consistem em um dos principais instrumentos para a compreensão dos fenômenos envolvendo átomos e moléculas. O estudo dessas colisões é importante instrumento para a compreensão de fenômenos, que variam desde reações químicas até correntes elétricas. Nas pesquisas sobre colisões são ditas “de baixa energia”, para diferenciar das pesquisas sobre as partículas mais elementares da matéria, que são feitas nos grandes aceleradores de partículas, que são ditas colisões de “alta energias”. O estudo teórico dos processos de espalhamento, na fase gasosa é fundamental para a compreensão significativa de uma grande variedade de fenômenos, estendendo-se desde a quimioterapia atmosférica, passando pelo processo de química de combustão, que tem importantes implicações para o meio ambiente, até o interesse astrofísico.

Como as colisões ocorrem em variados e importantes fenômenos físicos, seu estudo torna-se relevante ferramenta para a compreensão dos mesmos. Para usá-las na compreensão de tais fenômenos, passa-se por duas etapas: primeiramente, fazer experiências; posteriormente, entender o fenômeno da colisão, teoricamente, para que se possa interpretar as experiências com precisão. Temos como objeto de interesse a segunda etapa, para a qual são feitas simulações, como “experimentos” teóricos em computadores, cujos programas simulam o que, de fato, acontece quando elétrons colidem com moléculas.

O interesse deste estudo está voltado ao espalhamento quântico entre um íon e molécula diatômica. Se os elétrons tiverem energia suficiente, as moléculas poderão ser excitadas, armazenando em si mesmas parte da energia do elétron incidente. A excitação pode ser eletrônica (energia armazenada nos seus elétrons), vibracional (energia armazenada na

vibração de seus átomos constituintes), ou ainda rotacional (energia armazenada na rotação da molécula como um todo). Todas essas possibilidades revelam informações sobre a estrutura dos átomos e das moléculas e o modo como interagem com a matéria ao seu redor. Todas essas possibilidades revelam informações sobre como a estrutura dos átomos e moléculas e o modo como interagem com a matéria ao seu redor.

Finalmente, se os átomos tiverem energia translacional suficiente para ultrapassar uma barreira, a molécula pode quebrar-se de diferentes formas; cada uma dessas possibilidades é chamada de canal, que é um possível modo de fragmentação do sistema triatômico durante a colisão. As metodologias aplicadas ao estudo de espalhamento de átomos e/ou moléculas distinguem-se das que resolvem a equação de Schrödinger, dependente do tempo (ESDT) e das que resolvem a equação independente do tempo (ESIT). Os estudos que tratam o método dependente do tempo baseiam-se na evolução temporal do pacote de ondas, que é calculado em uma grade de pontos que expande o espaço das configurações. Se, por um lado, a vantagem desses métodos é serem mais simples de se implementarem, podendo ser empregados para tratar sistemas envolvendo maior número de graus de liberdade, por outro lado, têm como desvantagem serem, em geral, menos acurados. Em contrapartida, embora o tratamento independente do tempo seja, em geral, mais vantajoso para esclarecer os mecanismos de reação, permitindo realização direta de estudos no nível estado para estado, eles têm dificuldade de acoplamento entre um grande número de estados vibracionais e rotacionais conduzirem um grande conjunto de equações diferenciais acopladas para se resolver, sendo portanto maior o esforço computacional envolvido. Um importante desenvolvimento na teoria das reações bimoleculares foi a introdução de sistemas de coordenadas hiperesféricas [8,9].

Essas coordenadas têm a vantagem de descrever igualmente todos os canais (inelástico, reativo e dissociativo). A equação de Schrödinger para reações bimoleculares colineares expressa em coordenadas hiperesféricas polares (ou de Delves) permite uma separabilidade do movimento na coordenada hiper-radial do movimento hiperangular. Essencialmente, expande-se a função de onda em termos de novas funções de base que são autofunções da parte angular mais o potencial de interação para o hiper-raio fixo.

Assim, o hiper-raio é tratado como uma variável adiabática variando lentamente,

de modo análogo às distâncias internucleares na representação adiabática para moléculas, permitindo a redução de um problema multidimensional para unidimensional.

A determinação do espectro de energia para estados ligados de átomos e moléculas está associada à possibilidade de interpretação dos dados espectroscópicos experimentais para esses sistemas, auxiliando na compreensão de vários fenômenos físicos e químicos e contribuindo para o avanço em nanociência e nanotecnologia. Este avanço têm possibilitado a construção de dispositivos ou a redução de objetos até uma escala de dezena de nanômetros. Esses dispositivos e objetos nanométricos apresentam novas e incomuns propriedades físico-químicas, que certamente não poderão ser totalmente explicadas sem abordagem mecânico-quântica.

O rápido desenvolvimento das indústrias microeletrônicas, com atenção direcionadas às interações de elétrons com algumas séries de moléculas, é importantes para a formação de chips semicondutores, que são peças indispensáveis nesta era tecnológica, que requer transmissão de dados como computadores, aparelhos eletrônicos, automóveis entre outros.

Outra contribuição refere-se à investigação teórica e experimental, a partir de análises de reações químicas que têm sido utilizadas como modelos para estudos teóricos e experimentais com a perspectiva de estabelecer regras mais gerais no estudo de dinâmicas de reações mais complexas. Como exemplo, pode-se citar o efeito isômero: moléculas que contêm as mesmas fórmulas químicas, mas existindo em diferentes estruturas estáveis, podem ser identificadas por suas diferenças: seções de choque e outras propriedades obtidas através de métodos e modelos de estudos.

Desse modo, neste estudo, consideramos a abordagem da mecânica quântica independente do tempo, implementada no programa ABC, com o momento angular total  $J = 0$ . Determinaremos as probabilidades reativas estado a estado e a seção de choque integral em função da energia. Partindo da introdução como primeiro capítulo onde serão delineados os objetivos, esta dissertação apresenta no segundo capítulo os seguintes aspectos: conceito de superfície de energia potencial, a SEP global utilizada e suas propriedades; aproximação de Born-Oppenheimer [10, 11], descrição quântica de um processo colisional reativo; definições básicas para se entender o processo de colisão quântica. Já no terceiro capítulo será feito

---

um estudo metodológico sobre a dinâmica quase-clássica das trajetórias, detalhando-se a metodologia da dinâmica quântica. O quarto capítulo contém os procedimentos computacionais e informações complementares. Por fim, no quinto e no sexto capítulos serão apresentados os resultados, comparando com os dados experimentais e teóricos existentes na literatura e considerações conclusivas com perspectivas de futuras pesquisas, respectivamente.

# Capítulo 2

## Superfície de Energia Potencial - SEP

Neste capítulo, serão apresentadas a superfície de energia potencial e suas propriedades, bem como as principais ideias que descrevem os fenômenos teóricos do cálculo de espalhamento reativo da dinâmica quântica, para a reação de interesse  $S^+ + H_2 \rightarrow H + HS^+$  implementado pelo formalismo do espalhamento quântico independente do tempo dentro da aproximação de Born-Oppenheimer que pode ser usada para separar os movimentos nucleares e eletrônicos [12] [13], sujeito à uma dada superfície de energia potencial [14]. Determinaremos a matriz S de espalhamento que contém todas as informações relevante para o estudo sobre a colisão por meio do método de Coupled Channel (CC) que envolve uma expansão da função de onda no algoritmo de coordenadas hipersféricas de todos os três arranjos ( $A + BC, B + CA, C + AB$ ).

### 2.1 Aproximação Born-Oppenheimer

A função de estado é obtida a partir da equação de Schrödinger, que na forma não relativista e independente do tempo é dada a seguir:

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.1)$$

onde  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  representam as coordenadas eletrônicas e nucleares respectivamente. Uma das aproximações fundamentais da mecânica quântica é o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [15].

Segundo a referência [15] o operador Hamiltoniano total pode ser escrito como a soma das energias cinética e potencial dos núcleos e elétrons:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

Este Hamiltoniano contém a energia cinética nuclear  $T_N$ , a energia cinética do elétron  $T_e$ , a atração Coulombiana dos elétrons e núcleos  $V_{eN}$ , a repulsão coulombiana elétron-elétron  $V_{ee}$  e nuclear-nuclear  $V_{NN}$ .

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.3)$$

Seguir-se-á usando unidades atômicas, no qual  $e = \hbar = m_e = 1$  e a unidade de comprimento é o raio de Bohr. Os núcleos são representados por  $\alpha$  e  $\beta$  e os elétrons por  $i$  e  $j$ .  $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|$  e  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  representa a distância entre cada par núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente.

As massas dos núcleos são muito maiores do que a massa dos elétrons o que indica que os elétrons vão se mover muito mais rápido do que os núcleos atômicos, podendo-se considerar que os elétrons vão se mover enquanto os núcleos atômicos permanecem fixos. Assim, é possível tratar apenas do problema eletrônico considerando os núcleos fixos:

$$\hat{H}_e \phi(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon_n(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.4)$$

onde  $(\vec{r}; \vec{R})$  significa que tanto a função de onda quanto o Hamiltoniano eletrônico dependem parametricamente de  $\vec{R}$ ,  $\phi(\vec{r}; \vec{R})$  e  $\epsilon_n(\vec{R})$  são as autofunções e os autovalores do Hamiltoniano

eletrônico (2.4) e  $\hat{H}_e$  representa o Hamiltoniano puramente eletrônico definido por:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.5)$$

para que

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_e \quad (2.6)$$

As coordenadas nucleares são fixas, mas as energias eletrônicas  $\epsilon_n(\vec{R})$  são diferentes para diferentes posições dos núcleos. Considerando  $\hat{T}_N$  como uma perturbação no Hamiltoniano (2.6) as funções de onda  $\phi_n(\vec{r}, \vec{R})$  formam um conjunto base útil para a função de onda total.

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.7)$$

Os coeficientes  $\chi_i(\vec{r})$  devem ser funções das coordenadas nucleares e  $\phi_i(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda nuclear na representação adiabática. Para encontrar esses coeficientes substituímos (2.7) em (2.1):

$$(\hat{T}_N + \hat{H}_e) \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

Tomando os operadores dentro da soma do lado esquerdo desta equação e separando as variáveis  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  para maior clareza a partir das funções de onda temos:

$$\sum_{i=0}^{\infty} \left[ \sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \hat{H}_e \right] \chi_i \phi_i = E \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i \phi_i \quad (2.9)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} \left[ \sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha (\phi_i \nabla_\alpha \chi_i + \chi_i \nabla_\alpha \phi_i + \chi_i \hat{H}_e \phi_i) \right] = E \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i \phi_i \quad (2.10)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} \left\{ \sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2M_{\alpha}} \left[ \phi_i(\nabla_{\alpha}^2 \chi_i) + 2(\nabla_{\alpha} \chi_i)(\nabla_{\alpha} \phi_i) + \chi_i(\nabla_{\alpha}^2 \phi_i) \right] + \chi_i E_i \phi_i \right\} = E \sum_{i=0}^{\infty} \chi_i \phi_i \quad (2.11)$$

Multiplicando a equação (2.11) por  $\phi_j^*$  e integrando sobre as coordenadas eletrônicas (sendo as diferentes autofunções ortogonais) encontramos:

$$\sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \chi_j + E_j(\vec{R}) \chi_j - \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_{\alpha}} \times \{2\langle \phi_j | \nabla_{\alpha} | \phi_i \rangle (\nabla_{\alpha} \chi_i) + \langle \phi_j | \nabla_{\alpha}^2 | \phi_i \rangle \chi_i\} = E \chi_j \quad (2.12)$$

Usando-se a matriz inteira, que aparece no termo entre chaves, temos uma aproximação não adiabática. Quando consideramos os núcleos em repouso, a matriz deve ser diagonalizada, uma vez que as massas nucleares são grandes em relação a massa dos elétrons, temos então uma aproximação adiabática. Para a aproximação Born-Oppenheimer (BO), negligenciamos os termos entre chaves.

Considerando os termos restantes na equação temos para cada estado eletrônico:

$$\hat{H}_{nuc} \chi_j = \left[ \sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_j(\vec{R}) \right] \chi_j(\vec{R}) = E \chi_j(\vec{R}) \quad (2.13)$$

que são reconhecidos como equação nuclear de Schrodinger. A Hamiltoniana para o movimento nuclear é apenas a soma do operador energia cinética e a energia potencial,  $E_j(\vec{R})$  é a energia eletrônica total para o estado eletrônico j. Assumindo que  $E_j(\vec{R})$  refere-se a energia potencial de qualquer estado eletrônico de interesse frequentemente dado pelo símbolo  $V(\vec{R})$ .

Em termos qualitativos, chegamos a equação (2.13) porque os núcleos são milhares de vezes mais massivos do que os elétrons, e portanto, movem-se muito mais lentamente, a velocidade dos processos envolvidos nessa reação são muito mais rápidos que a vibração nuclear o que nos fornece uma aproximação favorável para tratar os movimentos nucleares e eletrônicos separadamente, de modo que os núcleos se movem num potencial médio, enquanto os elétrons se movem e torno de núcleos estacionários. A energia de cada estado eletrônico é

uma função da posição dos núcleos.

## 2.2 Introdução a SEP

Os primeiros estudos teóricos de dinâmica da reação química foram realizados no ano de 1928, quando foram aplicadas as leis da mecânica quântica ao problema reativo. Esses estudos permitiram um conhecimento detalhado do rearrançamento microscópico entre átomos e moléculas. A interpretação teórica de grande parte dos experimentos de dinâmica de reação se baseia no conceito de que o sistema se move sobre uma única SEP (ABO). Ao conhecermos a SEP do processo colisional reativo temos todas as informações sobre as propriedades do sistema molecular. A SEP descreve a energia potencial de um sistema molecular em função das posições de seus núcleos, e sua definição é consequência da separação dos movimentos nucleares e eletrônicos, proposta pela aproximação Born-Oppenheimer [12].

### 2.2.1 Método MBE

A construção das SEP dos sistemas estudados neste trabalho fornece uma simplificação da representação das SEP de sistemas poliatômicos, conhecido como MBE (do inglês Many-Body Expansion) e foi introduzido pelo grupo de Murrell [16].

O modelo MBE elabora a SEP de sistemas poliatômicos mediante uma expansão de muitos corpos. Sendo assim, o potencial de um sistema constituído por N corpos se expressa como a soma dos potenciais dos subsistemas que o compõem da seguinte maneira:

$$V_{ABC\dots N}^{MBE} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) + \dots + V_{ABC\dots N}^N(R_i), \quad (2.14)$$

O primeiro termo  $\sum V_A^{(1)}$  representa todos os termos de um corpo ou de cada átomo que compõem o sistema, esses termos devem se anular quando todos os átomos dissociam no seu estado fundamnetal. O segundo termo  $\sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$  corresponde aos termos de dois

corpos e contém  $\binom{N}{2}$ . Os mesmos devem se anular quando  $R_{AB}$  tende para o  $\infty$ . O terceiro termo  $\sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC})$  representa os termos de três corpos e contém  $\binom{N}{3}$ . Cada um dos potenciais depende da geometria formada pelos três átomos e deve se anular quando algum dos átomos se separa dos demais. A expressão dada por  $V_{ABC\dots N}^N(R_i)$  representa o único termo de N Corpos. Sua contribuição para o potencial total depende da posição relativa de todos os átomos. Em um sistema molecular de três corpos, no caso  $A + BC$ , onde os átomos dissociados se encontram no estado fundamental, a SEP é reformulada da seguinte forma:

$$V_{ABC}^{MBE} = V_A^{(1)}(r_A) + V_B^{(1)}(r_B) + V_C^{(1)}(r_C) + V_{AB}^{(2)}(r_{AB}) + V_{BC}^{(2)}(r_{BC}) + V_{AC}^{(2)}(r_{AC}) + V^{(3)}(r_{AB}, r_{BC}, r_{AC}), \quad (2.15)$$

em que  $V_i^{(2)}$ , com  $i = AB, BC$  e  $AC$  representa os termos de dois corpos que dependem da distância internuclear do diátomo considerado e se anulam quando a distância internuclear torna-se grande. O termo  $V^{(ABC)}$  é o termo de três corpos e depende das três distâncias internucleares, esse torna-se nulo quando um dos átomos se afasta dos outros dois. Os parâmetros dos termos de dois corpos são determinados de modo a reproduzir as propriedades espectroscópica dos fragmentos diatômicos do sistema. Os parâmetros de três corpos são determinados otimizando a reprodução dos valores obtidos ao subtrairmos dos valores *ab initio* os valores dos potenciais diatômicos:

$$V^{(3)}(r_{AB}, r_{BC}, r_{AC}) = V_{ABC}^{MBE} - V_{AB}^{(2)}(r_{AB}) - V_{BC}^{(2)}(r_{BC}) - V_{AC}^{(2)}(r_{AC}) - V_A^{(1)}(r_A) - V_B^{(1)}(r_B) - V_C^{(1)}(r_C), \quad (2.16)$$

## 2.2.2 Método DMBE

Um desenvolvimento sucessivo do modelo MBE proposto por Varandas levou a um novo método: a expansão dupla de muitos corpos (DMBE), que consiste em descrever o potencial do sistema com a soma de um termo proveniente da contribuição do tipo Hartree-Fock e de um termo que representa a correlação eletrônica e desenvolve cada um destes termos em segundo a formulação MBE. Cada termo dos somatórios presentes na equação (2.17) é

dividido em duas partes: a energia de longo alcance ou *dynamical correlation* (dc) e a outra descrevendo o curto alcance ou energias *extended Hartree-Fock* (EHF) [17], [18, 19].

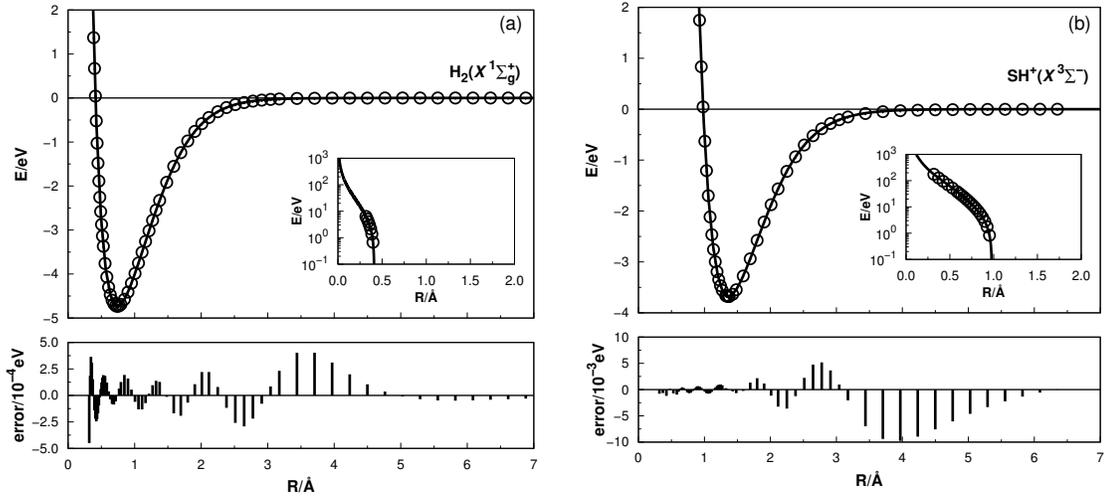
$$V(R^N) = \sum_{n=1}^N \sum_{R^n \subset R^N}^{max} \left[ V_{EHF}^{(n)}(R^n) + V_{dc}^{(n)}(R^n) \right] \quad (2.17)$$

em que,  $R^n$  indica qualquer conjunto de  $n(n-1)/2$  coordenadas do fragmento contendo  $n$  átomos, sendo um subconjunto de  $R^N \equiv [R_1, R_2, \dots, R_{N(N-1)/2}]$  e a última soma é realizada em todos esses subconjuntos. Segundo Varandas “o primeiro termo compreende, no máximo, excitações simples em um átomo enquanto que o último compreende excitações duplas e múltiplas em um átomo, além de excitações simples e múltiplas em mais de um átomo” [19]. A energia EHF deve conter a energia Coulombiana (devido às interações multipolares), a energia de troca (devido à troca de elétrons) e a energia de indução (devido às interações multipolares induzidas). A vantagem do método é descrever a região curto de alcance, onde se tem grande interesse para resultados espectroscópicos, com a representação polinomial precisa, enquanto para os cálculos de dinâmica, as descrições por expansões multipolares são representadas pelas interações de longo alcance [19].

### 2.3 Superfície de Energia Potencial para $H_2S^+(X^4A'')$

A superfície foi construída utilizando-se o método MBE [20, 21]. A SEP global utilizada neste trabalho para representar as interações interatômicas foi obtida a partir da referência [14], foi utilizado uma grade de 4552 pontos para o ajuste da superfície de energia potencial usada neste trabalho, foi obtida pelo método de expansão de vários corpos. O método de Expansão de muitos corpos (MBE) foram utilizado o conjunto de base aug-cc-p VQZ [14].

A figura acima mostra as curvas de energia potencial (PEC) de  $H_2(X^1\Delta_g^+)$  e  $SH^+(X^3\Sigma^-)$  indicando que os dois PECs exibem com precisão as energias *ab initio* calculadas, mostrando um bom comportamento tanto em curto quanto regiões de longo alcance [14]. Para a PEC do  $SH^+(X^3\Sigma^-)$  a distância internuclear de equilíbrio é  $R_e = 1.3633$


 Figura 2.1: Curvas de energia potencial de  $S^+H(X^3)$ 

$\dot{A}$  e a energia de dissociação é  $D_e = 3.6803$  eV que comparados com os resultados experimentais obtidos pelo [22] e comparando com os resultados obtidos pelo [14], observa-se dados muito bons a distância internuclear de equilíbrio é  $R_e = 1.3680$  Å e a energia de dissociação é  $D_e = 3.6999$  eV e para a PEC  $H_2(X^1\Delta_g^+)$  a distância internuclear de equilíbrio é  $R_e = 0.7420$  Å e a energia de dissociação é  $D_e = 4.7325$  eV que correspondem bem com os resultados experimentais  $R_e = 0.7414$  Å e  $D_e = 4.7399$  eV [23]. Os resultados teóricos correspondentes obtidos por Zanchet [24] são  $R_e = 1.3680$  Å e  $D_e = 3.6699$  para  $SH^+(X^3\Sigma^-)$  e  $R_e = 0.7441$  Å e  $D_e = 4.7299$  eV para  $H_2(X^1\Delta_g^+)$ . Nota-se que a distâncias internucleares de equilíbrio diatômicas e energias de dissociação obtido no trabalho, de [14] compara melhor com o valores experimentais do que os do SEP de Zanchet [24]. Que pode ter tido a causa devido às diferentes bases utilizadas, o que pode produzir valores diferentes, principalmente nos canais de dissociação assintótica. A figura 2 mostra o gráfico de contorno da energia potencial para alongamento das ligações na configuração colinear  $[S - H - H]^+$ . A partir dessa figura, a característica notável é a existência do estado de transição  $C\infty v(TS_1)$  localizado em  $R_1 = 0.746$  Å,  $R_2 = 2.921$  Å e  $R_3 = 3.666$  Å, em que  $R_1$  é a distância interatômica de HH, enquanto  $R_2$  e  $R_3$  são os dois SH. A Figura 2.b) exhibe o gráfico de contorno forma de T de  $S^+$  em diatômica  $H_2$ .

A figura 3.a) mostra o gráfico de contorno da energia potencial para o átomo de  $S^+$  que se move em torno da molécula diatômica de  $HH$  com sua distância internuclear sendo

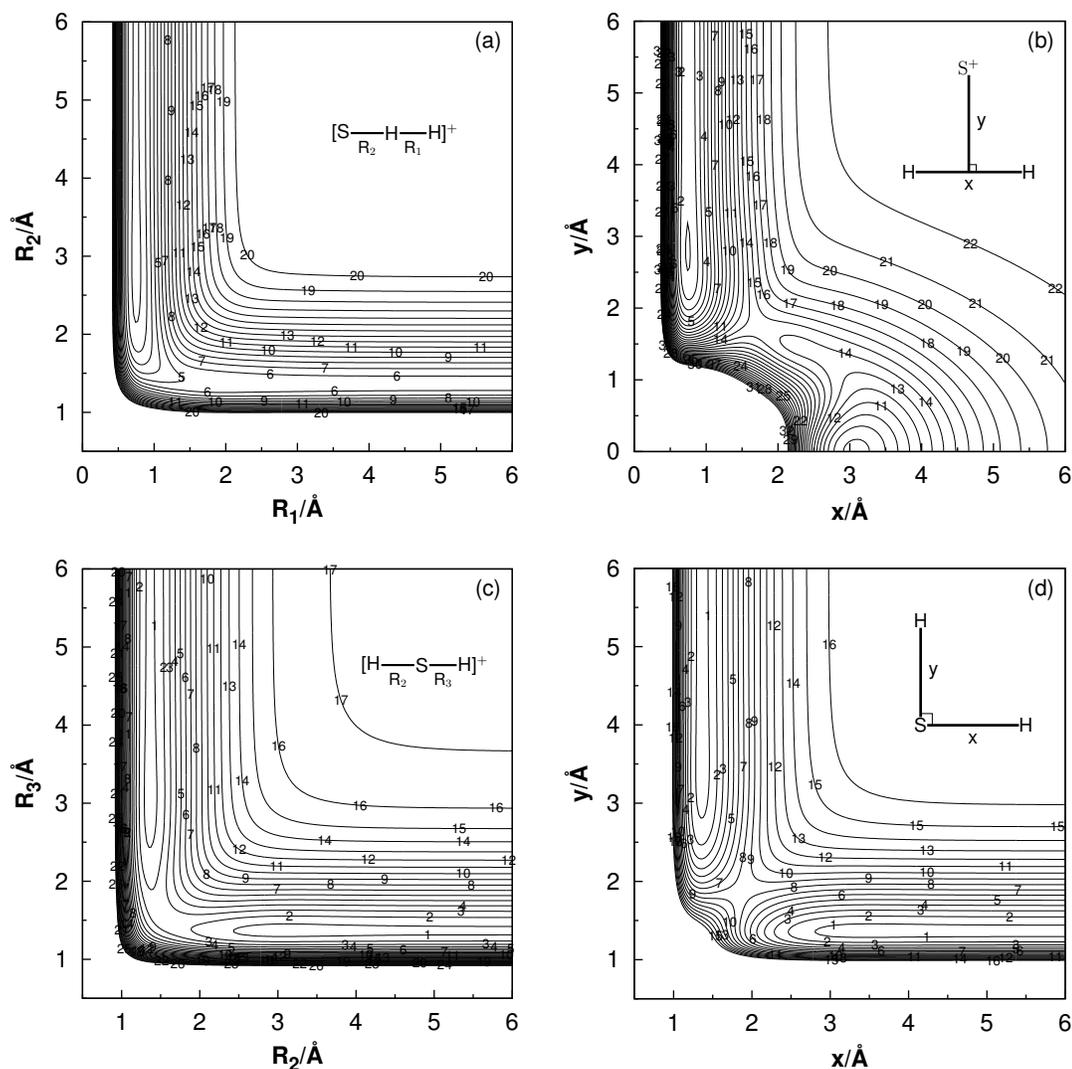


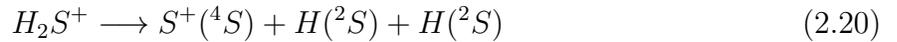
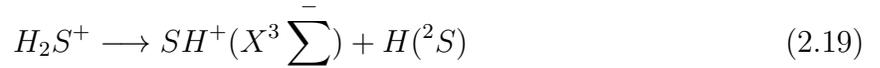
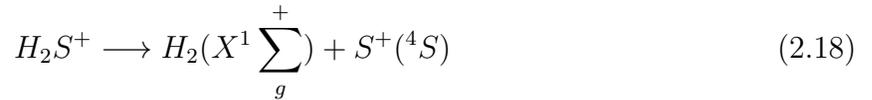
Figura 2.2: a)Gráfico de contorno para alongamento de ligação em configuração colinear  $[S-H-H]^+$ . b)Gráfico de contorno para inserção em forma de T de  $S^+$  na diatômica  $H_2$ . c)Gráfico de contorno para alongamento de ligação em configuração colinear  $[H-S-H]^+$ . d)Gráfico de contorno para o átomo de H colidindo perpendicularmente com  $SH^+$  [14].

fixada no seu equilíbrio geometria do  $R_{HH} = 0,742 \text{ \AA}$ , que fica ao longo da eixo x com o centro da ligação fixada na origem. O gráfico de contorno correspondente para o movimento de átomos de H em torno de uma diatômica  $SH^+$  fixa com o comprimento da ligação fixado em a geometria de equilíbrio correspondente  $R_{SH} = 1.363 \text{ \AA}$  é mostrado na figura 3.b) As duas parcelas revelam claramente um comportamento suave tanto em regiões de curto quanto longo alcance, garantindo o bom desempenho do SEP atual.

Vemos na figura 4.a), uma grande barreira de cerca de 2.06 eV quando  $S^+$  se apro-

xima perpendicularmente de  $H_2$  localizado em  $r_{SH^+} = 1.624 \text{ \AA}$  e  $r_{HH} = 1.410 \text{ \AA}$ , na figura 4.b) não há barreira ao longo do caminho de reação, mas apresenta uma característica endotérmica de 1.05 eV que ainda é 1.0 eV que é inferior a barreira do caminho mínimo de energia perpendicular. Essas características que aparecem na SEP influenciaram a dinâmica da reação  $S(^4S) + H_2(X^1 \sum_g^+)$ , que favorece as reações de configurações lineares. Essa diferença pode estar relacionada ao conjunto de bases maior usado aqui, que é esperado para descrever com mais precisão a região de interação de longo alcance. A energia limite para que ocorra a reação só aparece próximo de 1.8 eV (threshold energy).

O  $S^+H_2$  apresenta o seguinte esquema de dissociação que descreve sistemas atômicos e diatômicos, essas dissociações representam a definição dos canais possíveis :



em que  $S^+$  é o íon e os dois átomos de H, e  $(^4S)$ ,  $(^2S)$  representa os seu estados terrestres, respectivamente. A seção de choque para a reação  $H_2(v=0, j=0) + S^+ \longrightarrow H + HS^+$  exibe os resultados obtidos pelo método QCT, obtida os resultados do trabalho proposto na referência [14], usando a metodologia IEQMT [25], em que nesse método, é exigido que cada produto tenha uma energia interna maior do que seu zero point energy (ZPE) correspondente. Calculado com uma energia translacional de  $1 \leq E_{tr}(eV) \leq 12.0$  para cinco estados vibratórios de  $H_2(v, j)$ ,  $v_{H_2} = 0, 1, 2, 3, 4$ ,  $j=0$  e cinco estados rotacionais de  $H_2(v, j)$ ,  $j_{H_2} = 0, 1, 2, 3, 4$ ;  $v=0$ , foram calculadas 100000 trajetórias.

A figura 2.5 representa os resultados obtidos a partir da referência [14].

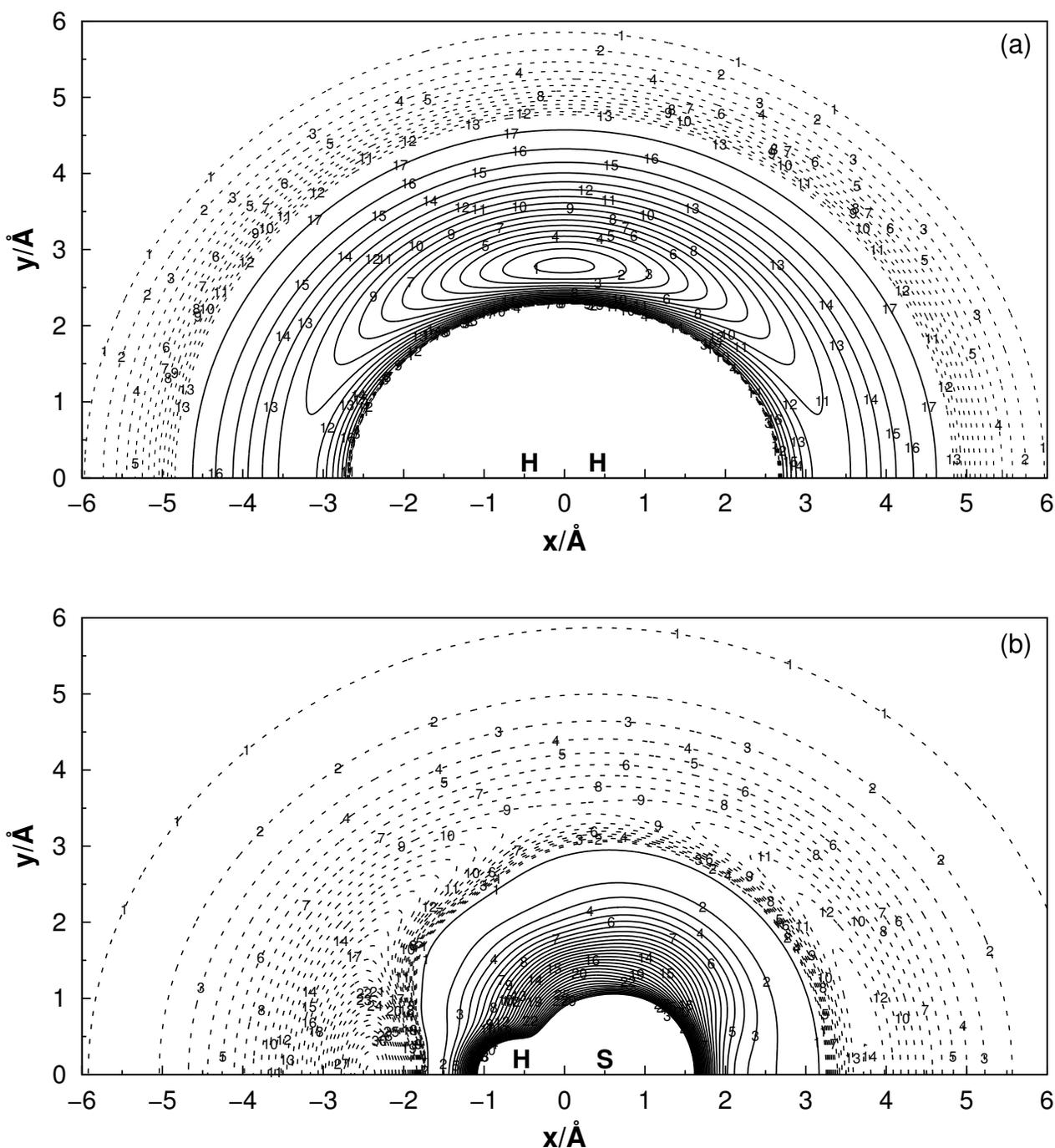


Figura 2.3: a) Gráfico de contorno de energia potencial quando  $S^+$  se move em torno de  $H_2$  diatômico fixado em sua geometria de equilíbrio  $R_{HH} = 0.742 \text{ \AA}$  e deitado ao longo do eixo  $x$  com o centro da ligação fixada na origem. Os contornos são igualmente espaçados por  $0.00054 \text{ eV}$ , começando em  $-4.735 \text{ eV}$ , mostrando no traço são contornos igualmente espaçados por  $0.00054 \text{ eV}$ , e começando em  $4.735 \text{ eV}$ . (b) Igualmente a (a), mas para o átomo de H em movimento em torno de  $SH^+$  fixado em seu geometria de equilíbrio  $R_S H^+ = 1.363 \text{ \AA}$ . Os contornos são igualmente espaçados por  $0.215 \text{ eV}$ , começando  $-3.785 \text{ eV}$ . Os contornos são igualmente espaçados em  $-0.003 \text{ eV}$  começando em  $-3.680 \text{ eV}$  [14].

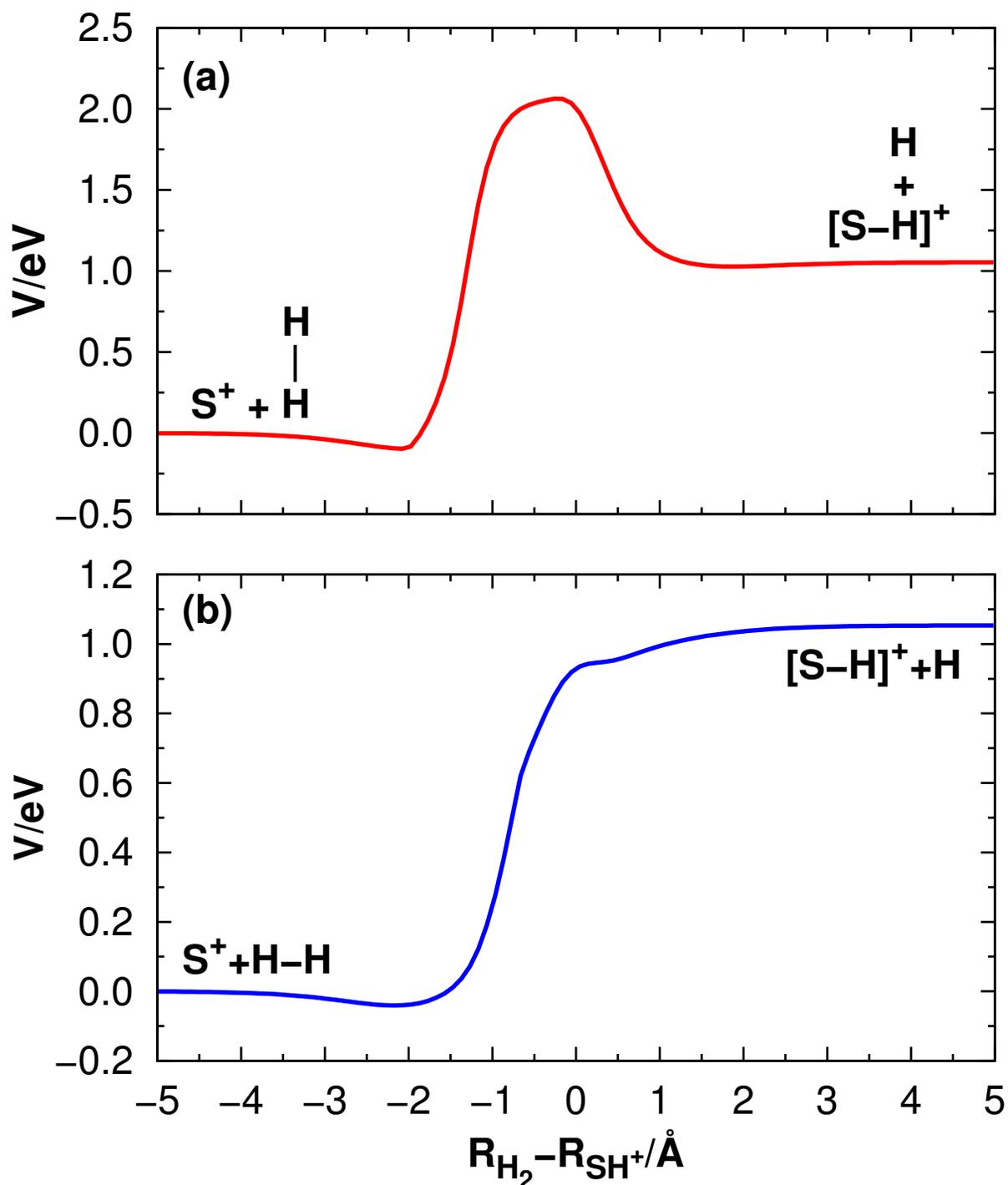


Figura 2.4: Caminho mínimo de energia para a reação  $S(^4S) + H_2(X^1)\Sigma_g^+ \rightarrow SH^+(X^3)\Sigma_g^- + H(^2S)$  como função de  $R_{H_2} - R_{SH^+}$ . a) Configuração perpendicular  $S_{HH}$  formando ângulo  $\alpha = 90^\circ$ . b) Configuração colinear  $S_{HH}$  formando ângulo  $\alpha = 180^\circ$ . [14]

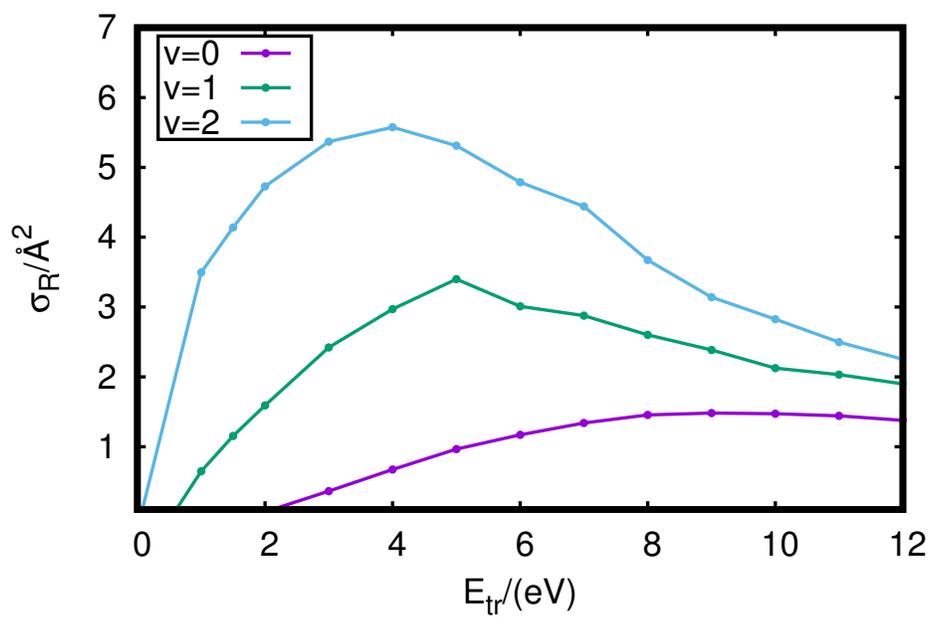


Figura 2.5: Seção de choque para a reação  $H_2(v=0, j=0) + S^+ \rightarrow H + HS^+$  obtida pelo método QCT.

# Capítulo 3

## Descrição quântica do sistema molecular

O sistema molecular (SM) é um aglomerado envolvendo átomos e moléculas que depende dos possíveis estados quânticos. O estudo completo de um sistema molecular não é viável mesmo para sistemas simples exceto, para o átomo de hidrogênio. A implementação computacional possibilita o tratamento de sistemas grandes e complexos, pois descreve sistemas moleculares com extrema precisão. Para resolver o SM são necessárias modelagens e aproximações. A função de onda em um processo de espalhamento está livre para se propagar em toda a região do espaço de configuração e a energia assume valores contínuos, não sendo mais um valor desconhecido e sim um dado de entrada. Um processo colisional reativo do tipo:  $A + BC \leftrightarrow \{AB + C, AC + B\}$ , onde  $A, B$  e  $C$  representam as espécies químicas que podem ser descrito teoricamente utilizando a metodologia quântica ou quase-clássicas. Descrevendo quanticamente o processo reativo é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, dada pela seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_t\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

em que  $E_t$  é a energia total do sistema,  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  representam todas as coordenadas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.

No entanto, a interação elétron-núcleo é forte o bastante para que a mesma não seja desprezada. Dessa forma, torna-se impossível resolver essa equação sem usar aproximações, mesmo numericamente. Para contornar esse problema utiliza-se, a aproximação de Born-Oppenheimer [12].

## 3.1 Sistema de coordenadas

No estudo da dinâmica de sistemas de partículas, tanto no ponto de vista da mecânica clássica quanto da mecânica quântica, é de crucial importância a escolha adequada do sistema de coordenadas a ser utilizado. Tal sistema de coordenadas deve permitir a máxima exploração das simetrias do problema tornando o hamiltoniano o mais simples possível. Definindo as coordenadas escalonadas de Jacobi [26] e, as quais são utilizadas nas coordenadas hipersféricas e em suas parametrizações angulares [27], e assim a partir delas as hipersféricas na parametrização de Delves [28], esboçaremos o funcionamento do programa computacional ABC.

### 3.1.1 Coordenadas de Jacobi

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

O vetor  $\vec{R}_\alpha$  é o vetor que parte do centro de massas da molécula BC, representado como  $G_{BC}$ , e vai até o átomo A, e o vetor  $\vec{r}_\alpha$  é o vetor que sai de B e vai até o átomo C. Se  $|\vec{r}_\alpha| \rightarrow \infty$ , obtém-se o arranjo do canal A+BC, indicado pelo símbolo  $\alpha$ . Os vetores  $\vec{R}_\beta, \vec{r}_\beta$ , e  $\vec{R}_\gamma, \vec{r}_\gamma$  são definidas de maneira análoga e que correspondem aos canais  $B + AC(\beta)$  e  $C + AB(\gamma)$ . A definição desses vetores é cíclica nos índices  $\alpha\beta\gamma$  e usamos a representação  $\lambda\nu\kappa$  para representar qualquer uma das permutações cíclicas  $\alpha\beta\gamma, \beta\gamma\alpha$  e  $\gamma\alpha\beta$ . Uma forma conveniente de expressar um potencial que seja função da configuração deste sistema é utilizar as coordenadas de Jacobi:  $\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda$  e  $\gamma_\lambda$  ( $\lambda = \alpha, \beta$ , ou  $\gamma$ ) em que  $\lambda_\gamma$  é o ângulo entre  $\vec{R}_\lambda$  e  $\vec{r}_\lambda$ ,

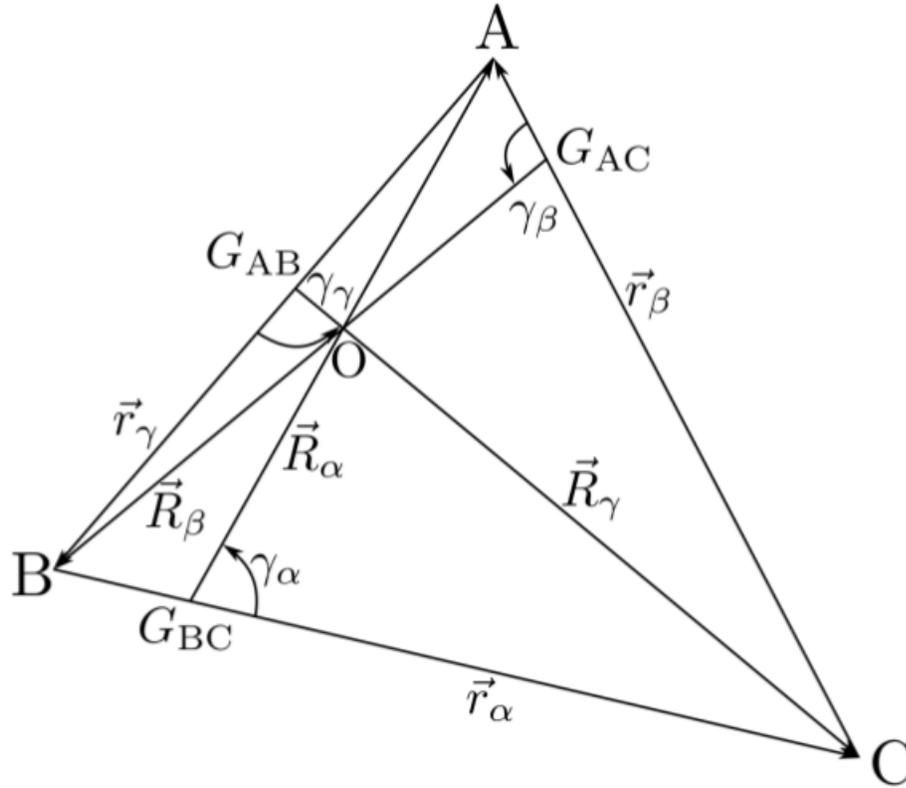


Figura 3.1: Vetores utilizados para especificar a localização dos átomos A, B e C em relação ao centro de massa O. Os pontos  $G_{BC}$ ,  $G_{AC}$  e  $G_{AB}$  indicam as localizações dos centros de massa das diatômicas BC, AC e AB, respectivamente.

definido por

$$\gamma_\lambda = \left( \frac{\vec{R}_\lambda \cdot \vec{r}_\lambda}{|\vec{R}_\lambda| |\vec{r}_\lambda|} \right), \quad (3.2)$$

O conjunto de variáveis que descreve o movimento das moléculas triatômicas, e a energia potencial na forma  $V = V^\lambda(r_\lambda, R_\lambda, \gamma_\lambda)$  para configurações em que  $R_\lambda$  é maior que  $R_\nu$  e  $R_\kappa$ .

As coordenadas podem ser consideradas como variáveis naturais para descrever os movimentos de translação, vibração e rotação para o canal  $\lambda$ , mas são inadequadas e ineficientes para descrever o arranjo dos canais  $\nu$  e  $\kappa$ .

### 3.1.2 Função de Rotação de Wigner

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

$$\hat{D}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp\left(-\frac{i\hat{J}_z\alpha}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{J}_y\beta}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{J}_z\gamma}{\hbar}\right), \quad (3.3)$$

a função de rotação de Wigner é escrita como:

$$D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) \equiv \langle jm' | \hat{D}(\alpha, \beta, \gamma) | jm \rangle \quad (3.4)$$

$$e^{-i(m'\alpha+m\gamma)} \langle jm' | e^{-i\hat{J}_y\beta/\hbar} | jm \rangle, \quad (3.5)$$

Definindo o termo que se refere à rotação em torno do eixo y como uma função de Wigner

$$d_{m'm}^j(\beta) = \langle jm' | \exp\left(-\frac{i\hat{J}_y\beta}{\hbar}\right) | jm \rangle, \quad (3.6)$$

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

$$d_{m'm}^j(\beta) = \sum_k (-1)^{k-m+m'} \frac{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!}}{(j+m-k)!k!(j-k-m')!(k-m+m')!} \quad (3.7)$$

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

### 3.1.3 Coordenadas Hiperesféricas de Delves

O estudo da dinâmica de átomos e moléculas envolve a solução de um conjunto grande de equações diferenciais acopladas entre si. É de extrema importância a escolha adequada do sistema de coordenadas a ser utilizado, já que o mesmo é pré-requisito para qualquer aproximação numérica. As coordenadas baseadas em argumentos unicamente geométricos caracterizam a estrutura de forma simples, mas dificultam enormemente o tratamento dinâmico. A escolha das coordenadas podem ser estabelecidas seguindo critérios específicos: (i) deve permitir a máxima exploração das simetrias exatas e aproximadas presentes no problema a fim de conduzir a um entendimento qualitativo do problema ajudando a propor as aproximações numéricas para solucioná-lo quantitativamente; (ii) deve permitir uma representação conveniente dos modos normais de vibração e rotação do sistema, conduzindo a um hamiltoniano o menos acoplado possível; (iii) é preferível a utilização de coordenadas ortogonais pois negligenciam os termos de acoplamento cruzados no operador energia cinética. Como as coordenadas devem descrever todo espaço de configurações acessíveis do problema, uma dificuldade comum, principalmente no estudo de reações químicas, é que o sistema de coordenadas que melhor descreve uma determinada região do espaço nem sempre é o que descreve melhor uma outra região. Portanto, são comumente usados diferentes sistemas de coordenadas em regiões diferentes do espaço de configurações. No estudo de reações de três corpos bimoleculares do tipo  $A + BC \rightarrow AB + C$  as coordenadas convenientes para estudar os reagentes e produtos podem ser os diferentes conjuntos de vetores de Jacobi ou até mesmo os vetores de Radau-Smith, quando A e C são tratados simetricamente em relação ao átomo B. Assim, não é possível utilizar um único conjunto dessas coordenadas para ambos os canais, de modo que é necessário fazer uma mudança de coordenadas do estado inicial para o final para descrever os rearranjos.

Embora seja possível tratar teoricamente o problema reativo com as coordenadas de Jacobi, as quais permite que o movimento de três corpos no espaço físico seja reduzido ao de um único com massa  $\mu$  em um espaço de seis dimensões, temos o inconveniente fato de termos de trocar os arranjos através da rotação cinemática conforme a reação ocorre não pode ser desconsiderado. As coordenadas de Jacobi expressam bem as condições assintóticas, mas

é desvantajoso para descrever a região de forte interação. Enquanto as coordenadas hiperesféricas permite explorar adequadamente todas as regiões do espaço de configuração levando em conta diversos efeitos quânticos e fornecendo um bom mapeamento para a superfície de energia potencial.

O uso das coordenadas hiperesféricas de Delves têm motivação na procura de um sistema de coordenadas que conecte naturalmente reagentes e produtos, em que os limites assintóticos com arranjos moleculares distintos. As coordenadas de Jacobi se identificam com um determinado limite assintótico e são pouco adequadas para outras regiões. As coordenadas de Jacobi são o ponto de partida para a obtenção das coordenadas hiperesféricas, simplesmente dadas como coordenadas polares, em que a variável radial,  $\rho$ , definida como

$$\rho = (R_\lambda^2 + r_\lambda^2)^{1/2}, \quad (3.8)$$

é independente do arranjo. O ângulo polar é dado por:

$$\eta_\lambda = \arctan\left(\frac{r_\lambda}{R_\lambda}\right), \quad (3.9)$$

e o ângulo azimutal é o ângulo entre os vetores  $\vec{R}_\lambda$  e  $\vec{r}_\lambda$ . Esses ângulos dependem do arranjo, a semelhança entre as coordenadas de Jacobi e as coordenadas hiperesféricas podem ser observadas no limite de  $\rho$  grande, em que a variável radial se identifica com  $\vec{R}_\lambda$  enquanto que o ângulo polar é paralelo à coordenadas  $\vec{r}_\lambda$ . Para  $\rho$  fixo, o valor de  $\eta_\lambda$  indica qual canal a região do espaço de configurações pertence, assim, as coordenadas hiperesféricas de Delves se modificam suavemente conforme passa da região dos reagentes para a região dos produtos. O ângulo do hiper-raio é de grande importância para sabermos em qual etapa o processo de colisão se encontra. Pois sendo  $\rho$  pequeno: sabemos que os três átomos se encontram próximo em um região de forte interação. À medida que ele aumenta, a configuração muda para a de um diátomo formado longe do átomo restante, o que equivale a uma das regiões assintóticas da SEP.

## 3.2 Método dos canais acoplados

O método de canais acoplados (CC, do inglês Coupled-Channels) constitui, do ponto de vista teórico, o modelo mais imediato e fundamental pois o sistema de equações diferenciais acopladas, que dá nome ao modelo, surge naturalmente da equação de Schrödinger total do sistema após a expansão da função de onda total na base de auto-estados internos. Consideremos o espalhamento de um núcleo por outro de forma que a massa reduzida do sistema seja  $\mu$  e que a energia cinética assintótica da partícula incidente, no centro de massa, seja  $E$ . Considerando uma colisão em que a interação entre o átomo e a molécula diatômica depende de  $\mathbf{r}$  e algumas coordenadas internas dos participantes da colisão, que serão representados por  $\xi$ . O Hamiltoniano do sistema no referencial do seu centro de massa pode ser escrito como:

$$H(r, \xi) = K(r) + h(\xi) + V(r, \xi), \quad (3.10)$$

em que  $K(r)$  é o operador de energia cinética associada ao movimento relativo,  $V(r, \xi)$  é a interação entre o átomo e a molécula e  $h(\xi)$  é o hamiltoniano interno do sistema, dependente apenas dos graus de liberdade internos  $\xi$ . O canal elástico e o inelástico que são envolvidos na colisão auto-estados do Hamiltoniano intrínseco, que satisfazem as equações

$$h_\alpha \varphi_\alpha(\xi) = \epsilon_\alpha \varphi_\alpha(\xi), \quad (3.11)$$

$$(\varphi_\alpha | \varphi_{\alpha'}) = \delta_{\alpha, \alpha'}, \quad (3.12)$$

em que  $\alpha = 0$  representa o canal elástico e  $(\varphi_\alpha | \varphi_{\alpha'})$  indica produtos escalares no espaço dos graus de liberdade  $\xi$ . No método dos canais acoplados a função de onda do sistema é expandida na seguinte forma:

$$\Psi^{(+)}(r, \xi) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^{(+)}(r) \varphi_{\alpha}(\xi), \quad (3.13)$$

sendo esta a expansão usada na equação de Schrödinger que descreve a colisão,

$$[E - H(r, \xi)] \Psi^{(+)}(r, \xi) = 0, \quad (3.14)$$

Tomamos o produto escalar da equação resultante com cada um dos estados intrínsecos  $(\varphi_\alpha|$ . Deste modo, obtemos o conjunto de equações acopladas,

$$[E_\alpha - H_\alpha] \Psi^{(+)}(r) = \sum_{\alpha \neq \alpha'}^{\infty} V_{\alpha, \alpha'}(r) \Psi_{\alpha'}^{(+)}(r), \quad (3.15)$$

com  $\alpha = 0, 1, \dots$ , onde o  $H_\alpha$  é o Hamiltoniano no canal  $\alpha$ ,

$$H_\alpha = K + \int d\xi \varphi_\alpha^*(\xi) V(r, \xi) \varphi_\alpha(\xi), \quad (3.16)$$

As equações envolvem também os elementos de matriz da interação não diagonais no espaço de canais ( $\alpha \neq \alpha'$ )

$$V_{\alpha, \alpha'}(r) = \int d\xi \varphi_\alpha^*(\xi) V(r, \xi) \varphi_{\alpha'}(\xi), \quad (3.17)$$

Utilizamos a notação compacta para os elementos de matriz diagonais:  $V + \alpha = V_{\alpha, \alpha}(r)$ . Em aplicações, truncamos as séries infinitas das equações (3.4) e (3.6), dessa forma obtemos um número finito de equações acopladas.

Procurando uma solução das equações acopladas com a condição de contorno de espalhamento. Correspondendo a uma onda incidente no canal elástico, e ondas esféricas emergentes em todos os canais. Como existem forças Coulombianas a onda incidente e as emergentes apresentam distorções assintóticas. Assim, em distâncias assintóticas, a função de onda deve apresentar o comportamento (com a normalização  $A = (2\pi)^{-3/2}$ )

$$\Psi^{(+)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{\alpha} \left[ \phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \delta_{\alpha, 0} + \bar{f}_{\alpha}(\mathbf{k}_{\alpha}, \mathbf{k}) \frac{\exp[i\theta_{\alpha}(r)]}{r} \right], \quad (3.18)$$

em que  $\theta_{\alpha}(r)$  é a fase assintótica da onda esférica no canal  $\alpha$ ,

$$\theta_{alpha}(r) = k_{\alpha}r - \eta_{\alpha} \log(2k_{\alpha}r), \quad (3.19)$$

e  $k_{\alpha}$  é o vetor de onda nesse canal elástico. Na equação acima,  $\eta_{\alpha}$  é o parâmetro de Sommerfeld do canal, dado por

$$\eta_{\alpha} = \frac{Z_P Z_T e^2}{\hbar v_{\alpha}}, \quad (3.20)$$

onde  $v_{\alpha} = \sqrt{2E_{\alpha}/\mu}$ .

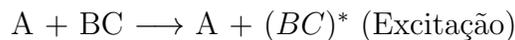
No caso do espalhamento por potencial, a seção de choque é determinada pela amplitude de espalhamento.

$$\frac{d\sigma_{\alpha}(\Theta)}{d\Omega} = \frac{k_{\alpha}}{k} |f_{\alpha}(\theta) + \delta_{\alpha,0} + \bar{f}_{\alpha}(\theta)|^2, \quad (3.21)$$

em que o fator  $k_{\alpha}/k$  é introduzido para compensar a diferença entre as velocidades no canal de entrada e de saída. Onde  $\theta$  é o ângulo de observação,  $f_c(\theta)$  é a amplitude Coulombiana, e  $\bar{f}_{\alpha}(\theta)$  é a correção resultante da interação de curto alcance.

### 3.3 Matriz Espalhamento ou Matriz S

Para melhor compreensão do conceito de matriz S ou de espalhamento, iniciaremos a discussão abordando o tratamento de colisões entre partículas compostas (por exemplo, átomos e moléculas) conceito de canal. Um canal é qualquer possível modo de arranjo do sistema no curso da colisão. Para simplificar, limitemos nossa atenção a um sistema triatômico A, B e C. Tomamos, como exemplo, o átomo A e o diátomo BC entrando em colisão, este é chamado de canal de entrada. Alguns dos possíveis configurações finais são:



Cada um dos diferentes produtos de partículas após a colisão em algum particular estado quântico corresponde a um canal. No caso independente do tempo a função de onda assintótica é a solução da equação de Schrödinger independente do tempo bem antes da colisão ter começado (função de onda incidente) mais a solução após a colisão totalmente terminada (função de onda emergente). Assim, a expressão geral da função onda na região assintótica é dada por:

$$\Psi(\xi, \eta) = \sum_j C_j^{in} \frac{b_j}{\sqrt{k_j}} e^{-ik_j \xi} \chi_j(\eta) - \sum_j C_j^{em} \frac{b_j}{\sqrt{k_j}} e^{ik_j \xi} \chi_j(\eta), \quad (3.22)$$

onde a coordenada  $\xi$  descreve o movimento translacional do sistema e  $\eta$  descreve os movimentos rotacional e vibracional; a função  $\chi_j(\eta)$  representa um estado assintótico ligado com número quântico  $j$  e autovalor de energia  $E_j$ ; a energia total é  $E$  sendo que

$$K_j = \sqrt{\frac{2\mu(E - E_j)}{\hbar^2}}, \quad (3.23)$$

está associado ao momento translacional;  $b_j = 1$  ou  $0$  se  $j$  representa um canal aberto ( $E < E_j$ ) ou fechado ( $E > E_j$ ) e  $C_j^{in}$ ,  $C_j^{em}$  são os coeficientes da função de onda incidente e emergente, respectivamente.

Em processos de espalhamento quântico as medidas são feitas, em partículas antes e após a colisão. Conseqüentemente, toda informação experimentalmente relevante está contida em um operador que conecta a função de onda incidente com a função de onda emergente, este operador é chamado de operador  $\hat{S}$  de espalhamento, e quantidades físicas, como seção de choque de espalhamento e probabilidade de reação, são relacionadas com os elementos da matriz  $S$  de espalhamento. A relação matemática da matriz  $S$  com a função assintótica é dada por:

$$C^{em} = SC^{in}, \quad (3.24)$$

em que  $C^{in}$  e  $C^{em}$  são os vetores dos coeficiente  $\{C_j^{in}\}$  e  $\{C_j^{em}\}$ . A probabilidade de transição do sistema de um dado estado assintótico incidente para um dado estado assintótico emergente é relacionada com os elementos da matriz S da seguinte forma:

$$P_{ij}(E) = |S_{ij}|^2, \quad (3.25)$$

## 3.4 Dinâmica molecular

Nesta seção são exibidos a metodologias do método clássico, método das trajetórias quase-clássicas e a dinâmica quântica, para processos colisionais entre átomo-molécula.

### 3.4.1 Método Clássico

O processo de espalhamento clássico ou quântico, com massa elevada e de altas energias, tem como limite as trajetórias clássicas [29, 30] e [31]. Quando são usadas as trajetórias clássicas para descrever as reações químicas, muitas vezes, por simplicidade, é preciso considerar condições quânticas para minimizar o erro, ou seja, em muitos casos, esses processos clássicos são considerados com algumas correções quânticas requeridas sob certas condições [32]. Como no caso da presença de tunelamento, por exemplo, não demonstraram mudanças significativas, visto que o comprimento de onda de De Broglie é muito pequeno [29]. Sendo assim, vemos que, em um tratamento quântico e clássico do mesmo sistema molecular, não foram obtidas diferenças significativas [30, 33]. Já em baixas energias translacionais, essas diferenças podem ser mais significativas, ou seja, é possível notar uma diferença devido aos efeitos quânticos [29]. Quando se obtém um conjunto completo de trajetórias, os valores finais de coordenadas e momentos são transformados em quantidades como constante de velocidade de reação, que pode ser comparada com a experiência. Para encontrar distribuições apropriadas de valores iniciais de coordenadas e momentos, são comumente usados métodos de Monte Carlo, uma vez que a escolha das coordenadas e dos momentos iniciais constitui um aspecto significativo de uma simulação de trajetórias. Essas condições iniciais devem

ser escolhidas de tal forma que os resultados de um conjunto de trajetórias possam tanto ser comparados com a experiência e com a teoria quanto ser usados para predições sobre a dinâmica molecular do sistema.

### 3.4.2 Método Quase-Clássico das Trajetórias (QCT)

O método das trajetórias quase-clássicas [34] é baseado na resolução clássica das equações de movimento, mas ao mesmo tempo, as condições iniciais das colisões levam em consideração os estados quânticos ro-vibracionais dos reagentes. Os estados quânticos ro-vibracionais dos produtos podem ser determinados identificando os números quânticos que melhor descrevem os movimentos ro-vibracionais.

Apresentando alguns conceitos básicos das colisões bi-moleculares. Sejam A e B dois reagentes que se aproximam com uma velocidade relativa inicial  $v_{rel}$  e um parâmetro de impacto  $b$ . Esse parâmetro é definido como a menor distância à qual se aproximariam os reagentes supondo que não existisse interação entre eles. O maior valor do parâmetro de impacto que conduz à ocorrência de reação é chamado de parâmetro de impacto máximo,  $b_{max}$ . Colisões com parâmetro de impacto maior que  $b_{max}$  têm uma probabilidade desprezível de produzir reação.

A medida da área efetiva de colisão é a seção de choque. A seção de choque dos reagentes A+B para formar produtos de reação deve ser função da energia translacional relativa inicial  $E_{tr}$  e dos estados energéticos ro-vibracionais das espécies que interagem. Assim, a seção de choque pode ser representada como:

$$\sigma_R = \sigma_R(E_{tr}, v, j), \quad (3.26)$$

em que  $v$  e  $j$  são os números quânticos vibracionais e rotacionais respectivamente. A seção de choque produto de uma combinação fixa de estados ro-vibracionais dos reagentes é referida como seção de choque específica [35]. Se os estados quânticos ro-vibracionais dos reagentes são distribuídos seguindo alguma distribuição estatística em função da temperatura, a seção de choque fica da seguinte forma:

$$\sigma_R(E_{tr}, T) = \sum_v \sum_j \sigma_R(E_{tr}, v, j) P_v(T) P_j(T), \quad (3.27)$$

em que  $P_v$  e  $P_j$  são, respectivamente, a distribuição de probabilidades dos estados quânticos vibracional e rotacional dos reagentes em função da temperatura  $T$ . As trajetórias quase-clássicas são calculadas combinando os estados quânticos ro-vibacionais dos reagentes.

Sendo  $N_T$  o número de trajetórias calculadas e  $N_r$  o número delas que forma reação, a seção de choque específica de reação [36] pode ser calculada da forma:

$$\sigma_R = \frac{N_r}{N_T} \pi b_{max}^2, \quad (3.28)$$

em que  $b_{max}$  é o parâmetro de impacto máximo.

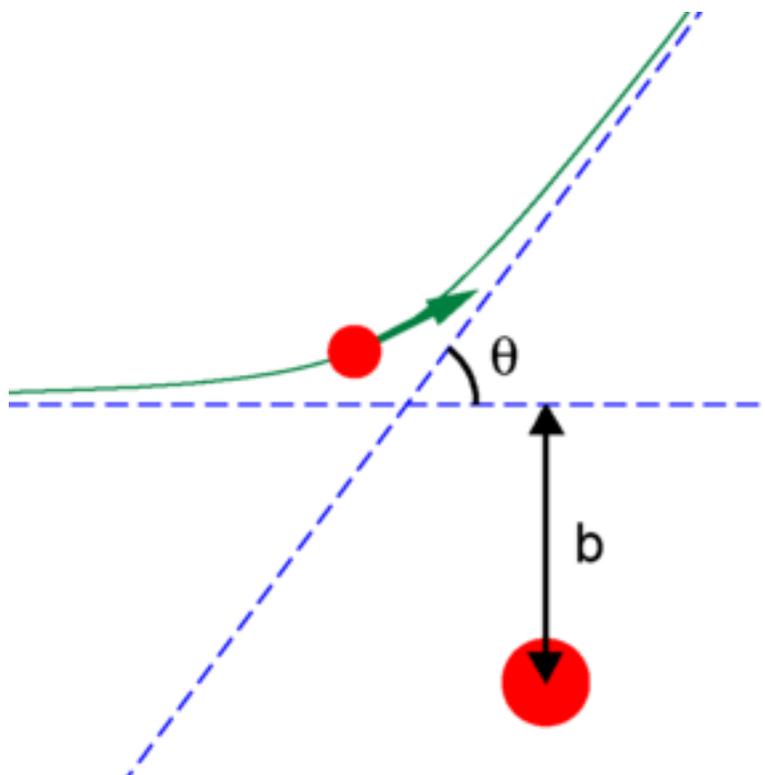


Figura 3.2: Parâmetro de impacto.

O parâmetro  $b$  é definido como a menor distância entre os sistemas diatômicos na ausência de quaisquer interações entre eles. Assim, uma colisão frontal ocorre quando  $b = 0$ . Por outro lado,  $b > 0$  significa um colisão de raspão. O valor máximo de  $b$  que leva à reação

é chamado parâmetro máximo de impacto,  $b_{max}$ . Para valores maiores que  $b_{max}$ , as colisões têm a probabilidade de reação desprezível.

Realizou-se para uma determinada quantidade de trajetórias com diferentes valores para energia translacional  $E_{tr}$  com o objetivo de obter uma estatística satisfatória para seção de choque, em seguida foi calculado a probabilidade de reação para cada canal:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{N_{i=f}}{N_{Total}}, \quad (3.29)$$

Para definição dos canais reativos e a probabilidade de reação para determinado quantidade de trajetórias calculou-se a seção de choque pela equação:

$$\sigma_r(E_{tr}; \nu_{NH}; j_{NH}) = \pi b_{max}^2 P_r, \quad (3.30)$$

e a incerteza associada é:

$$\Delta\sigma_r = \left( \frac{N_T - N_R}{N_T N_R} \right)^{1/2} \sigma_r, \quad (3.31)$$

sendo  $N_T$  é o número total de trajetórias e  $N_R$  é o número de trajetórias reativas.

### 3.4.3 Dinâmica Quântica

A dinâmica quântica descreve as reações elementares em nível molecular, na escala de cada colisão reativa, através de experimentos e cálculos que objetivam entender as reações químicas no nível mais fundamental possível. Descreveremos os fundamentos teóricos do cálculo de espalhamento reativo pelo método quântico. O objetivo deste tipo de cálculo é resolver a equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos sujeitos à uma dada energia potencial dado pela SEP (Superfícies de Energias Potenciais) e determinar a matriz S de espalhamento, que contém as informações relevantes ao processo reativo. Uma das grandes dificuldades em se realizar este tipo de cálculo é a escolha das coordenadas adequadas. Enquanto que a implementação de um cálculo de trajetórias clássicas é praticamente inde-

pendente do sistema de coordenadas empregado, já que basta realizar a transformação de coordenadas das equações clássicas de movimento, para a resolução da equação de Schrödinger é necessário impor as condições de contorno apropriadas, e o sistema de coordenadas neste caso desempenha papel fundamental. No caso de um processo de espalhamento reativo, os sistemas de coordenadas que possibilitam a implementação das condições de contorno para o sistema nos canais dos reagentes e dos produtos não são necessariamente os mesmos. A solução deste problema é a principal etapa em um cálculo de dinâmica quântica e diversas alternativas foram propostas desde os trabalhos pioneiros de Kuppermann e Schatz [37]. Para a realização dos cálculos de dinâmica quântica desta dissertação, foi escolhido o método dos canais acoplados usando coordenadas hiperesféricas.

### 3.4.4 Espalhamento Quântico

Partindo da expressão da dinâmica quântica para o movimento nuclear, onde é apresentado as equações de dinâmica para o movimento dos núcleos, podemos reescrevê-las como a evolução do tempo de um sistema que é regida pela equação do Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{q}, t) \quad (3.32)$$

em que  $\psi(\mathbf{q}, t)$  é a função de onda, que depende das coordenadas generalizadas das partículas envolvidas,  $\mathbf{q}$ , e  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano.

A partir da equação de Schrödinger dependente do tempo, que é frequentemente usada na teoria eletrônica se estamos lidando com um sistema conservativo. Neste caso, o operador hamiltoniano é independente do tempo. Isso significa que podemos fazer o seguinte ansatz para as funções de onda  $\psi(\mathbf{q}, t)$

$$\psi(\mathbf{q}, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \Phi(\mathbf{q}) \quad (3.33)$$

Substituindo a equação da função de onda na equação (3.8), a ESDT, pode ser

escrita como:

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{q}) = E\Phi(\mathbf{q}) \quad (3.34)$$

que é a equação de Schrödinger independente do tempo. Para um sistema conservativo, ambas as equações são igualmente aplicáveis e fornecem respostas semelhantes.

Agora, apresentaremos os aspectos da metodologia empregada para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento nuclear em uma SEP, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, conforme implementado no programa ABC. A breve descrição da teoria que envolve estes cálculos tem como referências os artigos de Kuppermann e Schatz [37]. Para a realização dos cálculos de dinâmica quântica desse trabalho, escolhemos o método dos canais acoplados usando coordenadas hiperesféricas, que resumimos a seguir. O desenvolvimento apresentado aqui é baseado nas referências [28, 38].

As coordenadas hiperesféricas são definidas considerando o canal  $\alpha = A + BC$ , as coordenadas de Jacobi,  $\bar{R}_\alpha$  e  $\bar{r}_\alpha$ , correspondem às coordenadas do átomo A em relação ao centro de massas da diatômica BC e às coordenadas do átomo C em relação ao átomo B, respectivamente. A partir destas, definimos as coordenadas de Jacobi escalonadas, como  $R_\alpha = a_\alpha \bar{R}_\alpha$  e  $r_\alpha = a_\alpha^{-1} \bar{r}_\alpha$  nas quais  $a_\alpha = (\mu_{A-BC}/\mu_{BC})^{1/4}$ . As coordenadas hiperesféricas são definidas como as coordenadas esféricas polares  $\zeta = \sqrt{r_\alpha^2 + R_\alpha^2}$ ,  $\eta_\alpha = \tan^{-1}(r_\alpha/R_\alpha)$  e  $\gamma_\alpha = \cos^{-1} \frac{r_\alpha \cdot R_\alpha}{R_\alpha r_\alpha}$

Destacamos aqui, que  $\chi$  o hiper-raio, é independente do canal reativo escolhido [39]. Analogamente, definimos os ângulos hiperesféricos para os canais  $\beta = B + CA$  e  $\gamma = C + AB$  definem completamente a posição relativa dos três núcleos, mas a fim de especificar completamente o sistema triatômico ABC usamos ainda os ângulos de Euler,  $\varphi_\lambda, \theta_\lambda, \psi_\lambda$ , que fornecem a orientação do sistema triatômico no espaço.

$$B_{\lambda\nu\lambda j_\lambda \Omega_\lambda}^{JM} = \frac{D_{M\Omega\lambda}^J(\varphi_\lambda, \theta_\lambda, 0) Y_{j_\lambda \Omega_\lambda}(\gamma_\lambda, \psi_\lambda) \phi_{\nu_\lambda j_\lambda}(\eta_\lambda)}{\zeta^{5/2} \sin\eta_\lambda \cos\eta_\lambda}, \quad (3.35)$$

$$\Psi_{JM} = \sum_{\lambda v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda} B_{\lambda v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda}^{JM} g_{\lambda v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda}, \quad (3.36)$$

Nestas expressões, o índice  $\lambda$  corresponde a  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ , o canal reativo considerado; os outros são números quânticos do sistema interpretados da seguinte maneira:  $j$  é o número quântico rotacional total do sistema triatômico;  $M$  e  $\Omega_\lambda$  são as projeções do operador momento angular total no sistema espaço-fixa e corpo-fixa;  $j_\lambda$  e  $v_\lambda$  são os números quânticos rotacional e vibracional da diatômica correspondente ao canal  $\lambda$ . As funções  $D_{M\Omega_\lambda}^J$  e  $Y_{j\lambda\Omega_\lambda}$  são as matrizes de rotação de Wigner e os harmônicos esféricos e estão relacionadas com a orientação do sistema no espaço e com a orientação do átomo em relação à diatômica. Finalmente, as funções  $\varphi_{v_\lambda j_\lambda}$  são funções vibracionais da molécula diatômica do canal correspondente. O objetivo do cálculo de dinâmica quântica fica então reduzido ao problema de se encontrar os coeficientes  $g_{\lambda v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda}$  e obter destes as informações de espalhamento necessárias.

A substituição da expansão acima na equação de Schrödinger fornece a equação fundamental do procedimento de canais acoplados:

$$\frac{d^2 \mathbf{g}}{d\zeta^2} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{g}, \quad (3.37)$$

com  $\mathbf{S}$  a matriz de sobreposição das funções da base e  $\mathbf{U}$  a matriz de acoplamento das energias potencial e cinética:

$$S_{\lambda v_\lambda \Omega_\lambda}^{\lambda' v'_\lambda \Omega'_\lambda} = \langle B_{\lambda v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda}^{JM} | B_{\lambda' v'_\lambda j'_\lambda \Omega'_\lambda}^{JM} \rangle, \quad (3.38)$$

$$U_{\lambda v_\lambda \Omega_\lambda}^{\lambda' v'_\lambda \Omega'_\lambda} = \langle B_{\lambda v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda}^{JM} | \frac{2\mu}{\hbar^2} (\bar{H} - E) - \frac{1}{4\zeta^2} | B_{\lambda' v'_\lambda j'_\lambda \Omega'_\lambda}^{JM} \rangle, \quad (3.39)$$

nas quais  $\mu = \sqrt{\frac{m_a m_b m_c}{m_a + m_b + m_c}}$  e  $\bar{H}$  é a parte do hamiltoniano que não contém derivadas em relação a  $\zeta$

Após a integração da equação (3.10) para grandes valores de  $\zeta$ , é realizada a análise da função de onda para a obtenção dos elementos da matriz de espalhamento. É dada pela

expressão:

$${}^J S_{\alpha\nu_\alpha j_\alpha \Omega_\alpha}^{\lambda\nu_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda} = \left( \frac{i}{\hbar} \right) \langle \Psi_{\alpha\nu_\alpha j_\alpha \Omega_\alpha}^{JM(-)} | H - E | \langle \Psi_{\lambda\nu_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda}^{JM(+)} \rangle \quad (3.40)$$

em que  $\Psi_{\nu\nu_\nu j_\nu \Omega_\nu}^{JM(\pm)}$  refere-se à função assintótica no canal  $\nu = \alpha, \beta$  ou  $\gamma$  com os números quânticos  $\nu_\nu, j_\nu$  e  $\Omega_\nu$  propagada no sentido da colisão (-) ou no sentido oposto da colisão (+).

A partir da matriz de espalhamento  ${}^J S_{\alpha\nu_\alpha j_\alpha \Omega_\alpha}^{\lambda\nu_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda}$  as várias propriedades da colisão reativa ou da colisão inelástica podem ser calculadas. A propriedade do processo  $\alpha\nu_\alpha j_\alpha \rightarrow \lambda\nu_\lambda j_\lambda$ , isto é, do sistema no canal  $\alpha$  no estado descrito pelos números quânticos  $\nu_\alpha, j_\alpha$  ir para o canal  $\lambda$  no estado descrito pelos números quânticos  $\nu_\lambda, j_\lambda$  após a colisão é dada por:

$${}^J P_{\lambda\nu_\lambda j_\lambda \leftarrow \alpha\nu_\alpha j_\alpha} = (2j_\alpha + 1)^{-1} \sum_{\Omega_\alpha, \Omega_\lambda} | {}^J S_{\alpha\nu_\alpha j_\alpha \Omega_\alpha}^{\lambda\nu_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda} |^2, \quad (3.41)$$

enquanto que as seções de choque total e diferencial podem ser obtidas pelas expressões:

$$\frac{d\sigma_{\lambda\nu_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda \leftarrow \alpha\nu_\alpha j_\alpha \Omega_\alpha}(\theta, E)}{d\Omega} = \left| \frac{1}{2ik_\alpha} \sum_J (2J + 1) d_{\Omega_\lambda \Omega_\alpha}^J {}^J S_{\alpha\nu_\alpha j_\alpha \Omega_\alpha}^{\lambda\nu_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda} \right|, \quad (3.42)$$

$$\sigma_{\lambda\nu_\lambda j_\lambda \leftarrow \alpha\nu_\alpha j_\alpha}(E) = \frac{\pi}{k_\alpha^2} \sum_J (2J + 1)^J P_{\lambda\nu_\lambda j_\lambda \leftarrow \alpha\nu_\alpha j_\alpha}, \quad (3.43)$$

### 3.4.5 Propriedades Dinâmicas

Uma vez aplicada a aproximação de Born-Oppenheimer à equação de Schrödinger independente do tempo que descreve um sistema molecular, o problema torna-se separável em uma parte eletrônica e uma parte nuclear. Sabendo-se a função de energia potencial, somos capazes de resolver a equação nuclear, de onde extraímos as propriedades dinâmicas (espectros ro-vibracionais e probabilidade de reação) e as propriedades cinéticas (taxas térmicas de reação). Em cada execução do programa ABC define-se o momento angular total, as energias em que a matriz S será calculada, e alguns parâmetros que determinam o tamanho da base e a grade de integração. Em seu arquivo de saída, o programa imprime os elementos da matriz

S e a probabilidade cumulativa de reação (Cumulative Reaction Probability - CRP),  $P(E)$ , dada para cada momento angular total  $J$ :

$$P^J(E) = \sum_{v_j} |S_{v_j \Omega(E)}^J|^2, \quad (3.44)$$

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

$$P(E) = \sum_J (2J + 1) N^J(E), \quad (3.45)$$

O processo colisional pode ser reativo, não reativo, elástico e inelástico. As propriedades de interesse nestes processos são as probabilidades de reação inelástica e reativa, e as seções de choque diferencial e integral.

O cálculo das probabilidades de reação associadas com um nível vibracional, de um canal reativo  $H_2S^+$  ou num canal não reativo, fornece informações mais detalhadas do processo de colisão, e como ocorre a distribuição da energia proveniente do projétil H ao ser espalhado por uma molécula de  $HS^+$ . Um determinado nível vibracional será acessível em uma colisão se o projétil possuir energia suficiente para provocar uma excitação, considerando a conservação da energia.

$$P_{v_j}^J(E) = \frac{2}{2j + 1} \sum_{\Omega \Omega'} \sum_{v' j' \epsilon} |S_{v_j \Omega, v' j' \Omega'}^{J \epsilon}|^2, \quad (3.46)$$

onde,  $K_{v_j} = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$  é número de onda,  $\mu = m_S m_{H_2} / (m_S + m_{H_2})$  é massa reduzida,  $\epsilon = \pm 1$  é a paridade.

O espalhamento elástico é o processo mais simples na colisão entre dois núcleos, o que conseqüentemente envolve o menor rearrajo, sendo mantido a identidade dos núcleos participantes como a energia cinética total. A distribuição de probabilidades das partículas espalhadas por um núcleo alvo pode ser convenientemente descrita por cálculos da seção de choque diferencial desse processo, em função de seu ângulo de espalhamento. A seção de choque de espalhamento elástico depende da amplitude de espalhamento, e esta depende da

resolução da equação de Schrödinger com o potencial de interação, detalharemos o formalismo e as grandezas a serem utilizadas.

A seção de choque diferencial estado-a-estado é calculada :

$$\sigma_{vj,v'j'}(E) = \frac{1}{2j+1} \sum_{\Omega\Omega'} \sigma_{vj\Omega,v'j'\Omega'}(E), \quad (3.47)$$

A seção de choque integral:

$$\sigma_{vj\Omega,v'j'\Omega'} = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \sum_{J\varepsilon} (2J+1) |S_{vj\Omega,v'j'\Omega'}^{J\varepsilon}|^2, \quad (3.48)$$

onde,  $K_{vj} = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$  é número de onda,  $\mu = m_S m_{H_2} / (m_S + m_{H_2})$  é a massa reduzida,  $\varepsilon = \pm 1$  é a paridade e  $\Omega$  é o ângulo de projeção do momento angular total.

# Capítulo 4

## Teoria Quântica de Espalhamento

Neste capítulo serão mostrados os detalhes do código computacional ABC [40], juntamente com o teste de verificação dos resultados para um sistema molecular presente em diversas pesquisas já publicadas.

### 4.1 O programa ABC

Para realização do espalhamento reativo da reação  $S^+ + H_2 \longrightarrow H + HS^+$  foi utilizado o software livre ABC [40], que é um programa computacional usado para espalhamento quântico. O método de solução do programa ABC utiliza o método de canais acoplados usando coordenadas hiperesférica para resolver a equação de Schrödinger para o movimento do três núcleos (A, B e C), dentro da aproximação de Born-Oppenheimer sujeito à uma dada superfície de energia potencial. As condições de contorno de espalhamento quântico são aplicados, sem utilizar um potencial absorção imaginário [41], e o acoplamento entre o momentos angulares iniciais e orbitais finais e rotacionais que também é implementado corretamente para cada valor do número quântico de momento angular. O método de canal acoplado utilizado envolve uma expansão da função de onda no algoritmo de coordenadas hiperesféricas de todos os três arranjos químicos (A + BC, B + CA, C + AB).

Para este sistema em particular,  $A = S^+$  e  $B=C=H$ , a obtenção das funções de onda

pode ser desacoplada em dois processos independentes do programa, dependendo se estamos interessados em soluções pares ou ímpares conforme pode ser visto na referência [28].

Observa-se também que o programa ABC proporciona a possibilidade de determinarmos quantidades nas quais os estados do reagente e o do produto devem ser simultaneamente especificados. Contudo, apresenta a desvantagem que surge com essa rica descrição, o acréscimo no tempo durante o qual o programa precisa rodar. O programa ABC fornece boa descrição de todo processo colisional reativo, uma vez que podemos determinar simultaneamente os estados nos quais o reagente e o produto devem ser encontrados, enriquecendo as informações sobre o sistema molecular. Em cada execução do programa ABC define-se o momento angular total, as energias em que a matriz  $S$  [42, 43] será calculada, e alguns parâmetros que determinam o tamanho da base e a grade de integração. Portanto, obtemos os elementos da matriz de espalhamento para valores suficientes de  $J$  e para muitas energias, eles podem ser usadas para calcular qualquer propriedade observável da reação.

Mostraremos na tabela 1, os parâmetros de entrada para o programa ABC.

Tabela 4.1: Parâmetros do input ABC

Parâmetro	Significado
$mass= 32,1,1$	Massas dos 3 átomos em unidades de massa atômica
$j_{tot}=0$	Número quântico de momento angular total $J$
$i_{par} = 1$	Autovalor de paridade triatômica $P = (-1)^J$
$j_{par} = 0$	Autovalor de paridade diatômica $p = (-1)^j$
$e_{max} = 2$	Energia interna máxima em qualquer dos canais
$j_{max} = 40$	Número quântico rotacional máximo de qualquer dos canais
$k_{max} = 0$	Parâmetro de truncamento da helicidade
$r_{max} = 45$	Hiperraios máximo (em unidades de $a_0$ )
$m_{tr} = 100$	Número de setores de propagação no método de derivadas logarítmicas
$e_{nrg} = 300$	Energia total inicial do espalhamento (em unidades de eV)
$d_{nrg} = 0.05$	Incremento na energia total de espalhamento
$n_{out} = 0,1,2$	Valor máximo de $v$ para o qual requer-se o output
$j_{out} = 0$	Valor máximo de $j$ para o qual requer-se o output

Na tabela 2, apresentamos as informações essenciais sobre os computadores que foram utilizados para realização das simulações e tratamento dos resultados.

Tabela 4.2: Informações sobre computadores

Computador	Workstation dual quad-core	Workstation dual quad-core
Processadores	Intel Xeon E5130	Intel Xeon E5130
Sistema Operacional	CentOs	Ubuntu
Fortran Compilador	f77	f77
Tempo de execução	4:45.12	1:59.2

## 4.2 Confiabilidade dos resultados

Para garantir a confiabilidade dos resultados foi realizado o teste como reprodução de um sistema molecular, foi escolhida a reação que apresentava dois canais possíveis e com  $F + HD(v = 0, j = 0) \longrightarrow HF + D$  para energias de colisão 0,5 kcal/mol, e que contém picos de ressonâncias, e que não pode ser reproduzido por cálculos de trajetórias quase-clássicas. A ressonância ou captura eletrônica, ocorre quando a energia do elétron incidente é muito próxima da energia permitida ligada à molécula, o elétron incidente fica temporariamente preso no átomo, e seu espalhamento posterior é muito mais acentuado.

Assim, para iniciar-se a pesquisa foi observado e calculado os resultados obtidos do [40], com isso foram bem reproduzidos e ao comparar com os dados obtidos como uma forma de verificação do programa, apresentou o mesmo comportamento, conclui-se que tal procedimento se mostra extremamente eficaz ao permitir resolver os cálculos de espalhamento quântico para um sistema molecular triatômico.

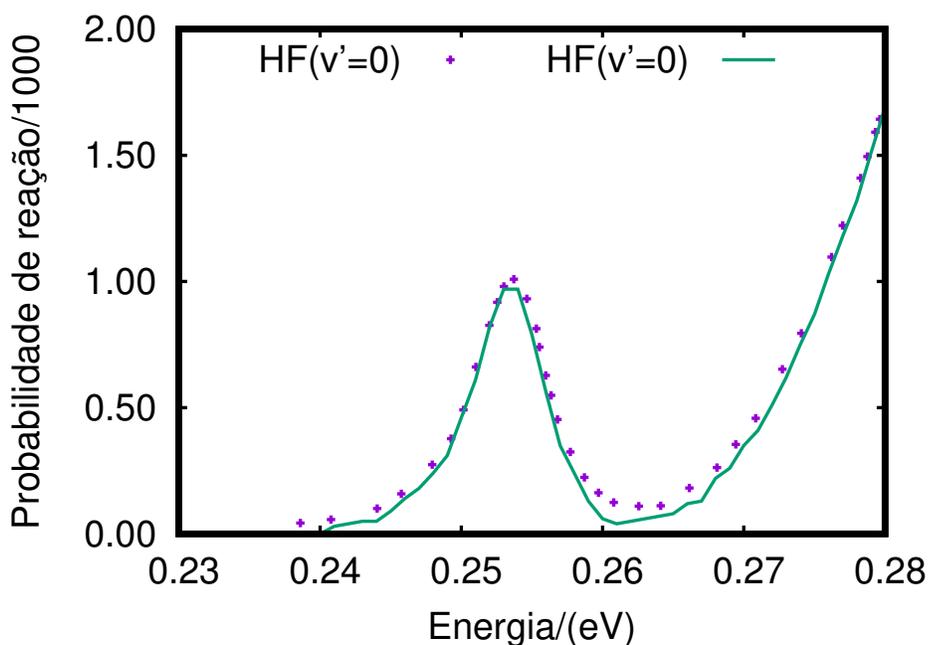


Figura 4.1: Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente D (deutério), considerando a molécula HF (hidrogênio e flúor) para  $v=0$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos.

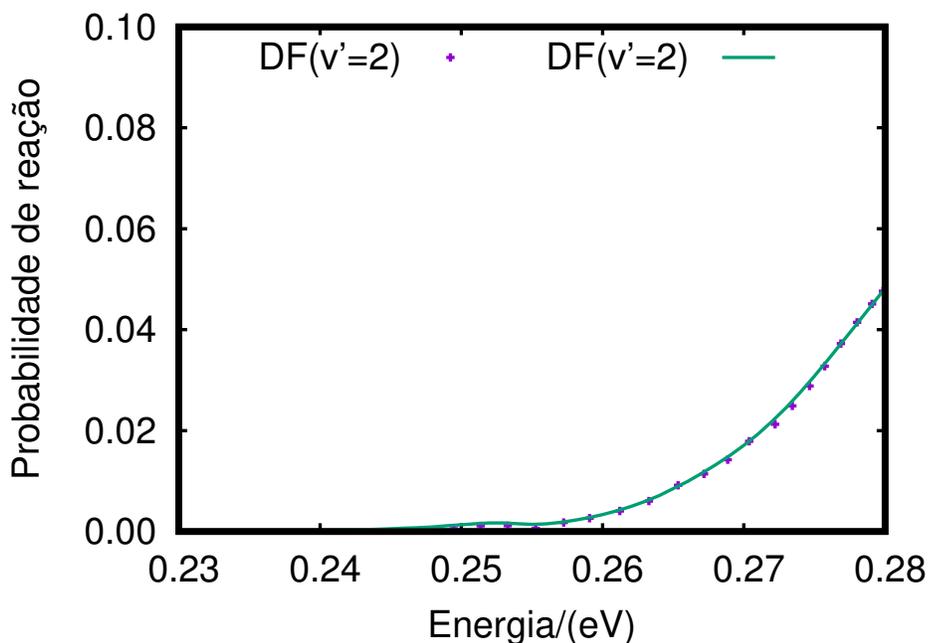


Figura 4.2: Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente H (hidrogênio), considerando a molécula DF (deutério e flúor) para  $v=2$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos.

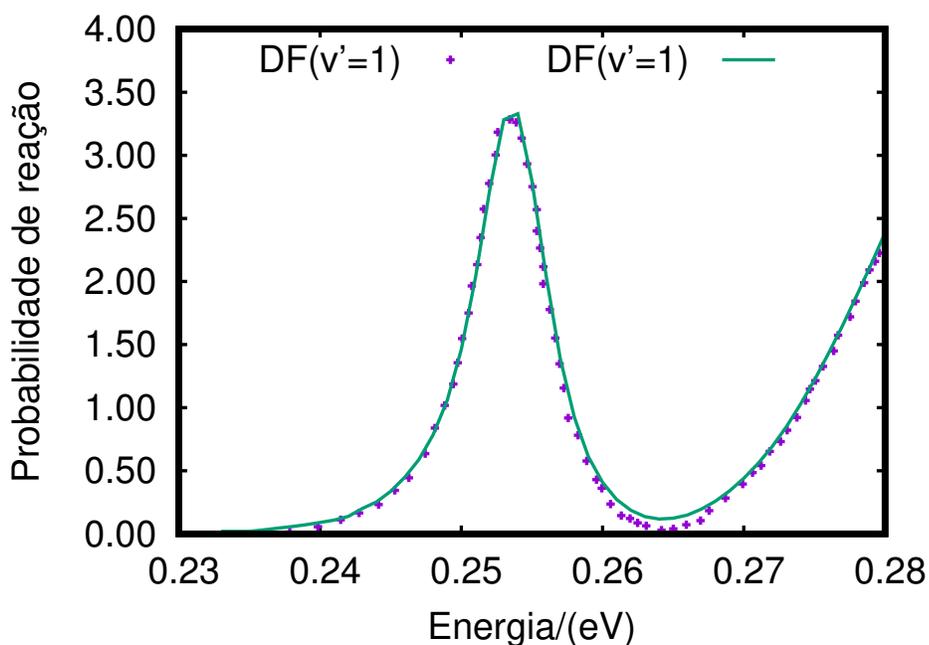


Figura 4.3: Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente H (hidrogênio), considerando a molécula DF (deutério e flúor) para  $v=1$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos.

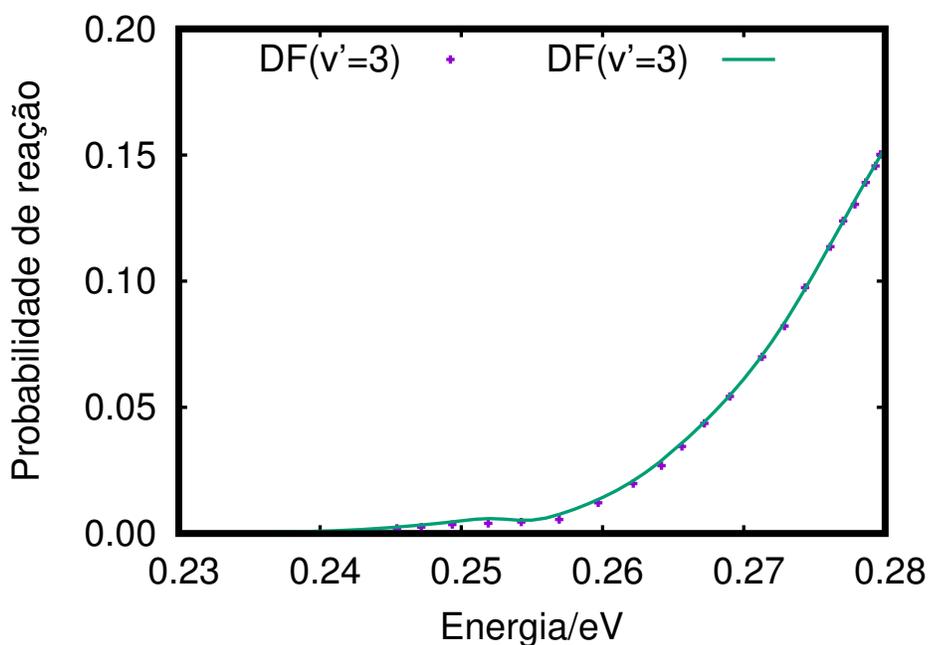


Figura 4.4: Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente H (hidrogênio), considerando a molécula DF (deutério e flúor) para  $v=3$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos.

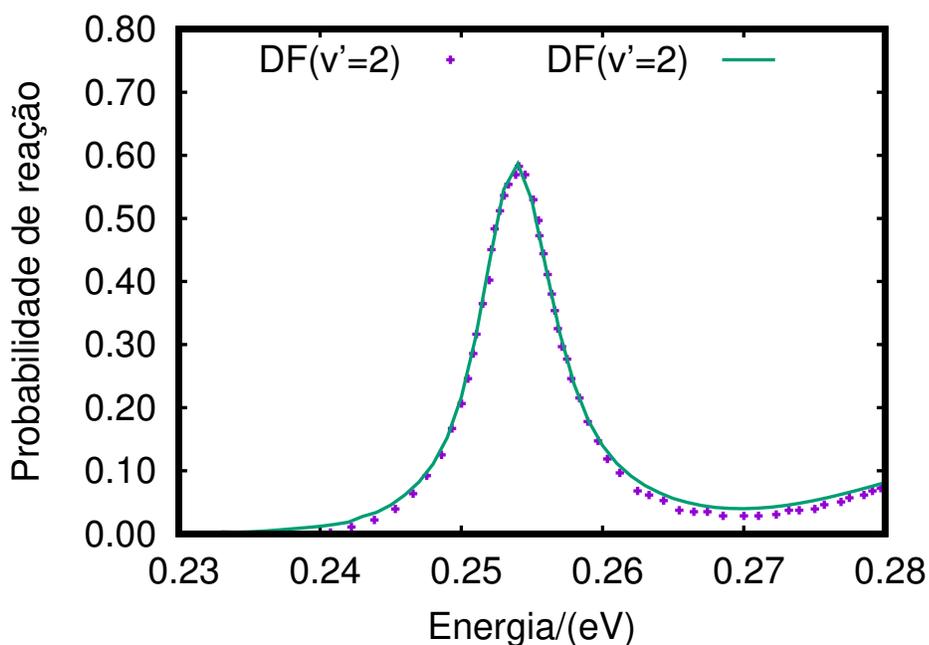


Figura 4.5: Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente H (hidrogênio), considerando a molécula DF (deutério e flúor) para  $v=2$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos.

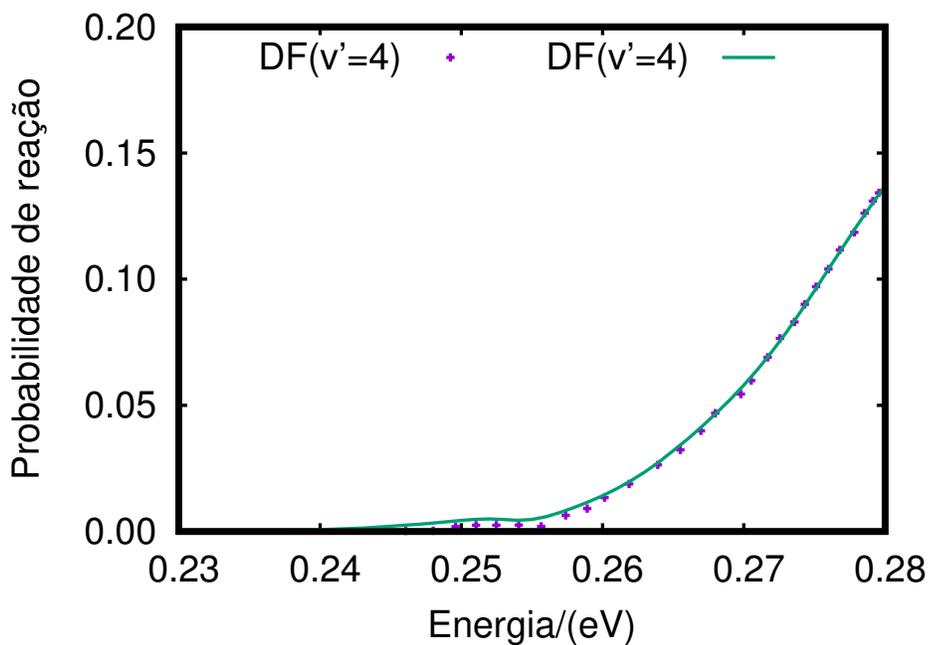


Figura 4.6: Probabilidade de reação em função da energia translacional do reagente H (hidrogênio), considerando a molécula DF (deutério e flúor) para  $v=4$ , sendo representado os resultados da referência [40] com linha, e os resultados obtidos neste trabalho com pontos.

# Capítulo 5

## Resultados e discussões

Neste capítulo, serão apresentados os dados referentes ao estudo da reação  $S^+ + H_2$  tendo como análise todos os canais reativos, considerando diversas energias de colisão, verificando a medida que elas afetam a dinâmica do sistema.

### 5.1 Probabilidade de reação para $J=0$

Nesta seção, calcularemos a probabilidade de reação para o  $S^+ + H_2(v = 0, j = 0)$ , a partir dos elementos matriciais da matriz  $S$  de espalhamento e resolvemos a equação (5.1) para  $J = 0$ .

$$P_{vj}^0(E) = \frac{2}{2j + 1} \sum_{\Omega\Omega'} \sum_{v'j'\epsilon} |S_{vj\Omega, v'j'\Omega'}^{0\epsilon}|^2, \quad (5.1)$$

As condições iniciais aplicadas neste trabalho foram para o momento angular total  $J = 0$ , do sistema molecular  $S^+ + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow HS^+ + H$  energias translacionais variando no intervalo de 0 a 14 eV, números quânticos vibracionais  $v = 0, 1, 2, 3$  e o número quântico rotacional  $j = 0$ . Foram utilizados estes parâmetros para poder comparar com os trabalhos existentes na literatura, De posse, destes parâmetros foram calculadas as equações

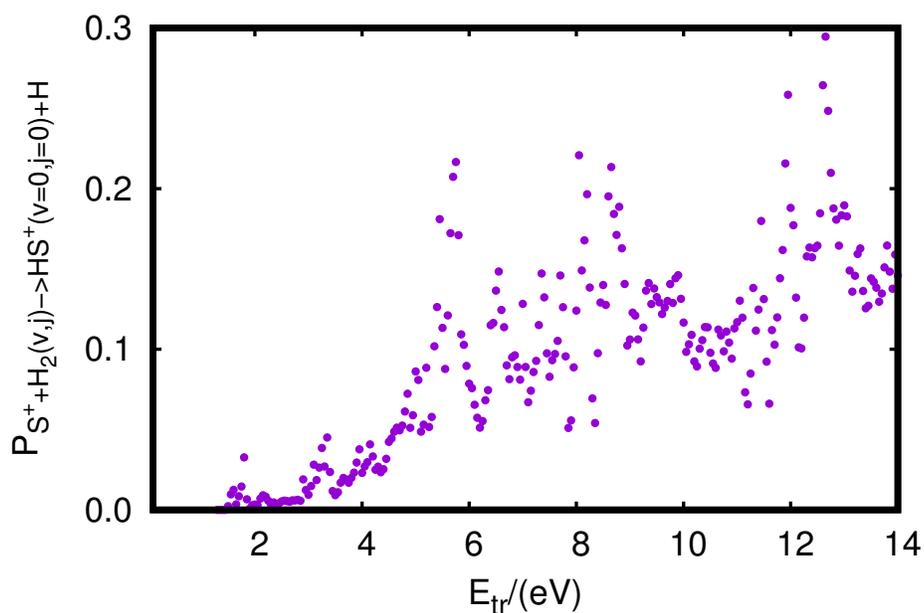


Figura 5.1: Probabilidade de reação em função da energia translacional da reação  $S^+ + H_2 \rightarrow HS^+(v = 0, j = 0) + H$ .

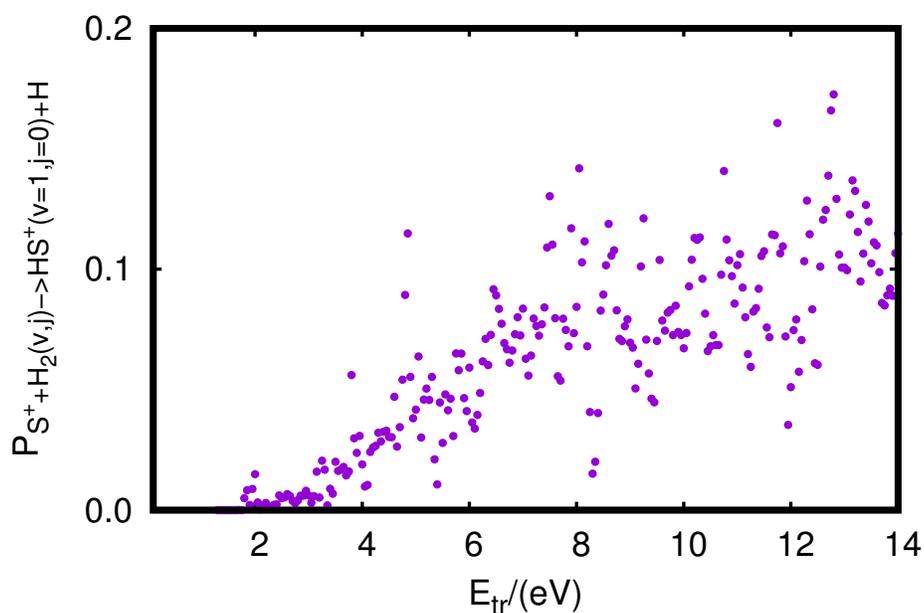


Figura 5.2: Probabilidade de reação em função da energia translacional da reação  $S^+ + H_2 \rightarrow HS^+(v = 1, j = 0) + H$ .

(5.1) para a seção de choque integral, e a equação (5.3) para a probabilidade de reação. Aqui apresentamos os gráficos das probabilidades de reação para os números quânticos vibracionais

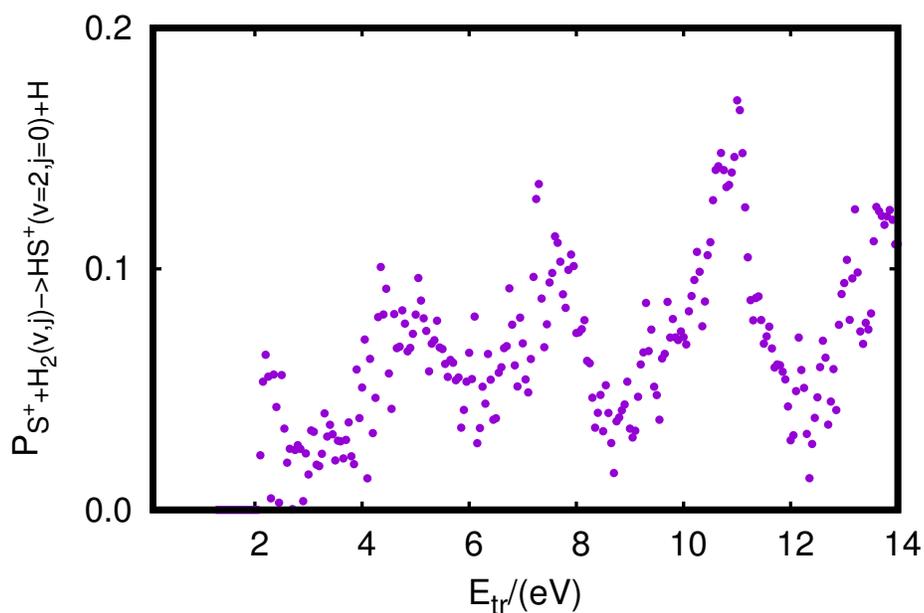


Figura 5.3: Probabilidade de reação em função da energia translacional da reação  $S^+ + H_2 \rightarrow HS^+(v = 2, j = 0) + H$ .

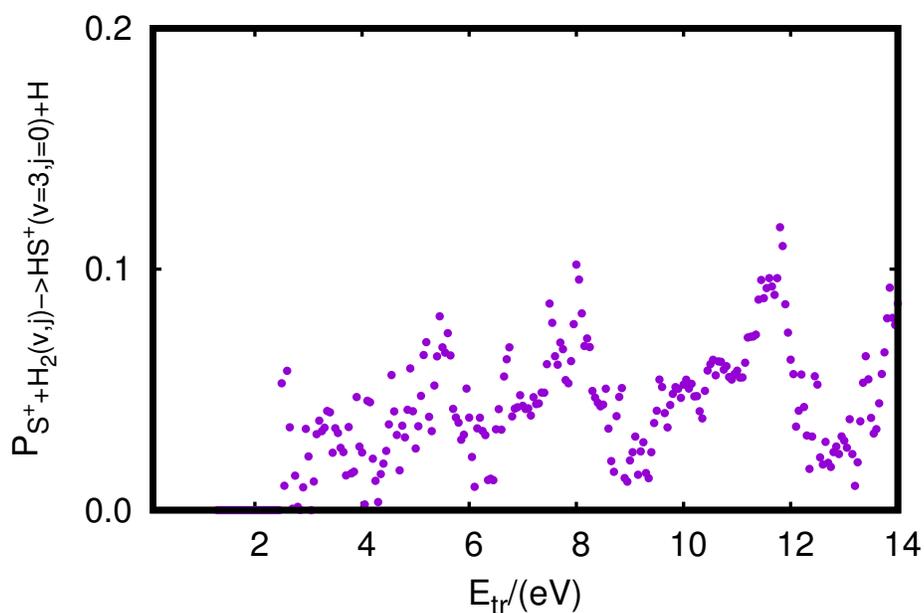


Figura 5.4: Probabilidade de reação em função da energia translacional da reação  $S^+ + H_2 \rightarrow HS^+(v = 3, j = 0) + H$ .

$v = 0, 1, 2, 3$ . Podemos notar que em todos os gráficos a probabilidade de reação aumenta com o aumento do valor da energia translacional, corroborando com os resultados experimentais

[44], em que ele detecta essa relação de crescimento da probabilidade de reação em função da energia translacional que pode ser explicado devido os processos reativos precisarem de um mínimo de energia para acontecer, assim somente quando a energia do sistema ultrapassar este valor mínimo (threshold) a reação acontece.

## 5.2 Seção de choque integral $J=0$

Nesta seção, foi calculada a seção de choque integral para a reação  $S^+ + H_2(v = 0, j = 0)$  de maneira similiar ao cálculo das probabilidade de reação, obtemos os elementos da matriz  $S$  de espalhamento e resolvemos a equação (5.2) para  $J = 0$ .

$$\sigma_{vj\Omega, v'j'\Omega'} = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \sum_{J\epsilon} (2J + 1) |S_{vj\Omega, v'j'\Omega'}^{J\epsilon}|^2, \quad (5.2)$$

$$\sigma_{vj\Omega, v'j'\Omega'} = \frac{\pi}{k_{vj}^2} |S_{vj\Omega, v'j'\Omega'}^{0\epsilon}|^2, \quad (5.3)$$

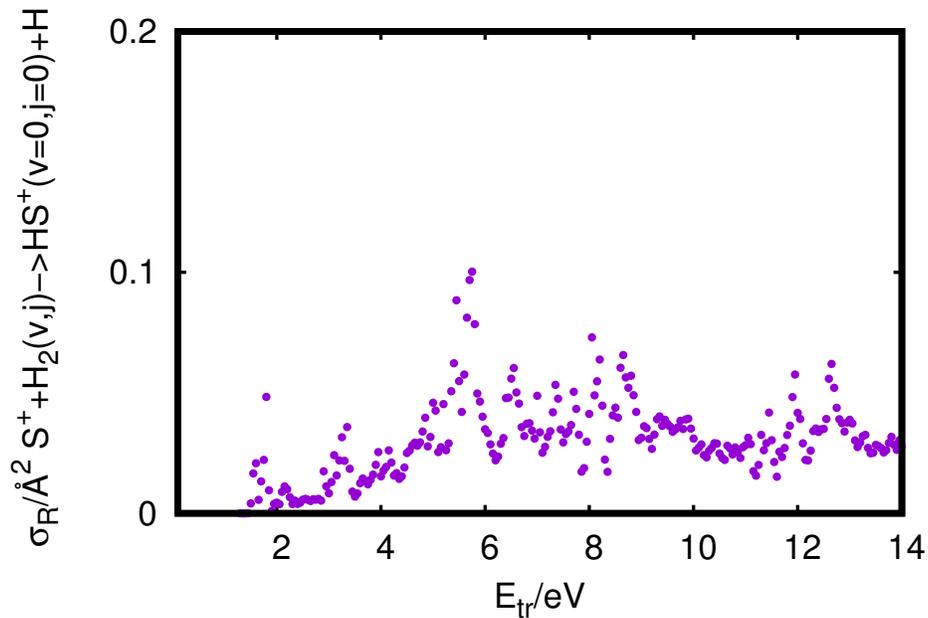


Figura 5.5: Seção de choque integral da reação  $S^+ + H_2 \rightarrow HS^+(v = 0, j = 0) + H$  para  $J=0$ .

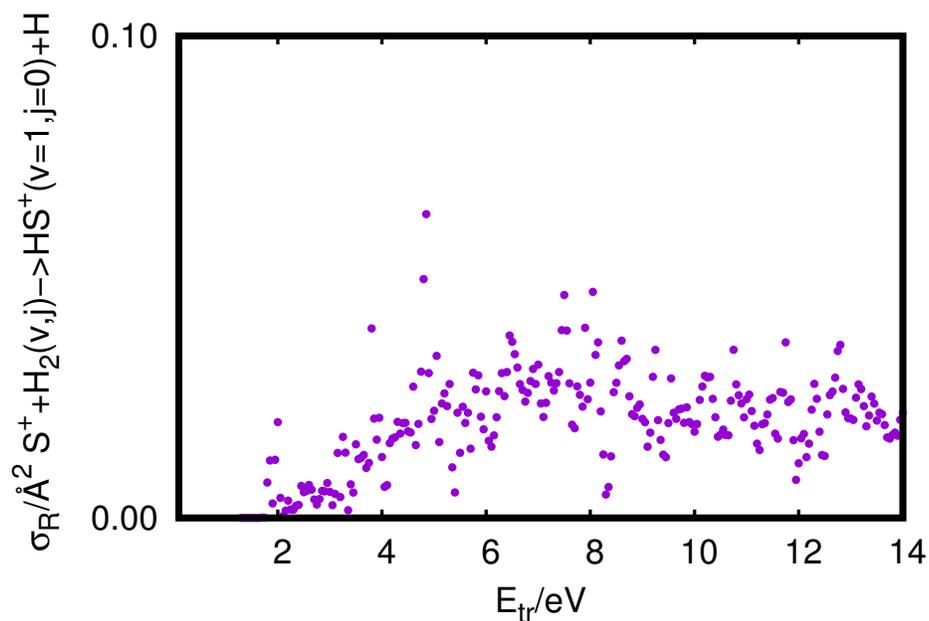


Figura 5.6: Seção de choque integral da reação  $S^+ + H_2 \rightarrow HS^+(v = 1, j = 0) + H$  para  $J=0$ .

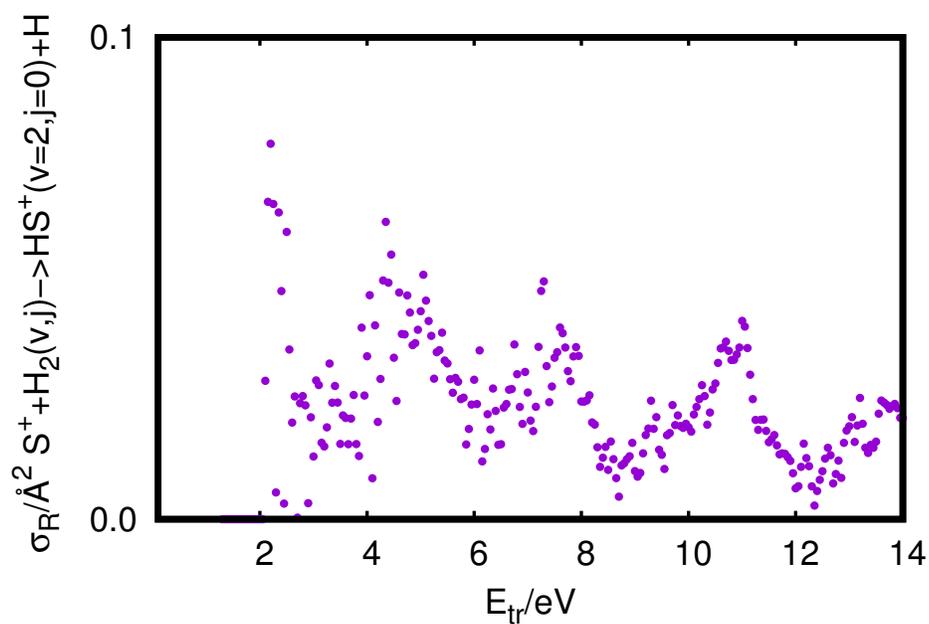


Figura 5.7: Seção de choque integral da reação  $S^+ + H_2 \rightarrow HS^+(v = 2, j = 0) + H$  para  $J=0$ .

Vemos que os gráficos apresentam menos pontos na região de energia translacional baixas estudada, em comparação com os outros resultados, a reação deve ser mais provável

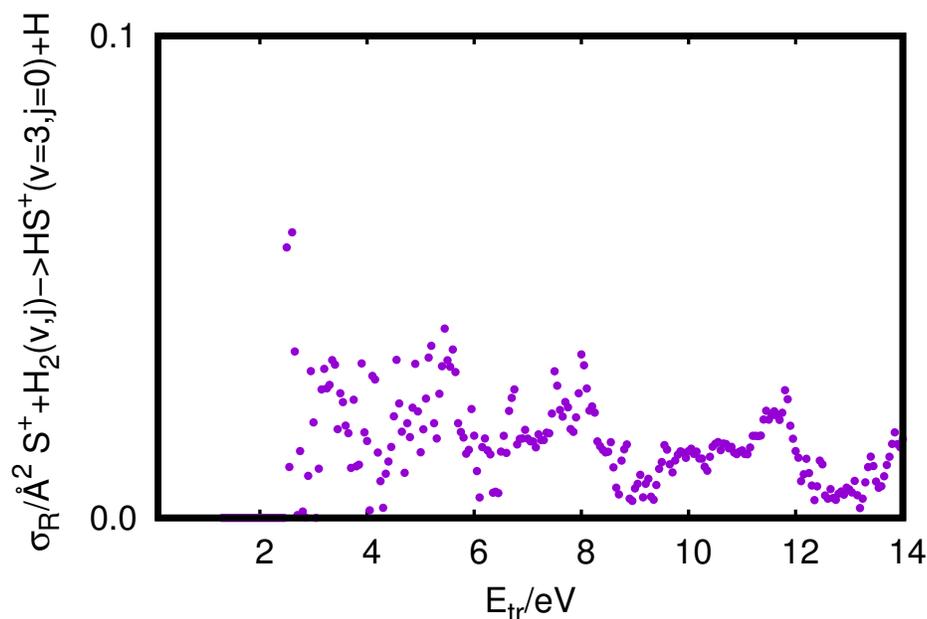


Figura 5.8: Seção de choque integral da reação  $S^+ + H_2 \longrightarrow HS^+(v = 3, j = 0) + H$  para  $J=0$ .

para energias translacionais maiores que 14 eV. E que ao para o gráficos com número quântico vibracional  $v=2$ , o gráfico mostra picos de ressonância.

### 5.3 Análise da probabilidade de reação em função de $J$

Nesta seção, trataremos a contribuição da projeção do momento angular total  $J$  para valores maiores que zero em função da probabilidade de reação. Para estudarmos a possível dependência do mecanismo de reação com a energia, começaremos estudando a probabilidade de reação para diferentes valores de momentos angulares  $J$ .

Assim, observamos os gráficos da seção acima, vemos que para  $J$  variando de 0 até 40 a contribuição da probabilidade de reação é muito baixa, temos picos nos valores de  $J$  próximo de 10 à 15, assim aos observarmos os gráficos para valores de  $J > 15$  a probabilidade é muito baixa em todas as energias observadas, a partir dos gráficos da probabilidade de reação em função do momento angular total podemos estabelecer um critério para o truncamento das equações (5.2) e (5.3) e assim determinar a seção de choque diferencial até  $J = 50$ . Para

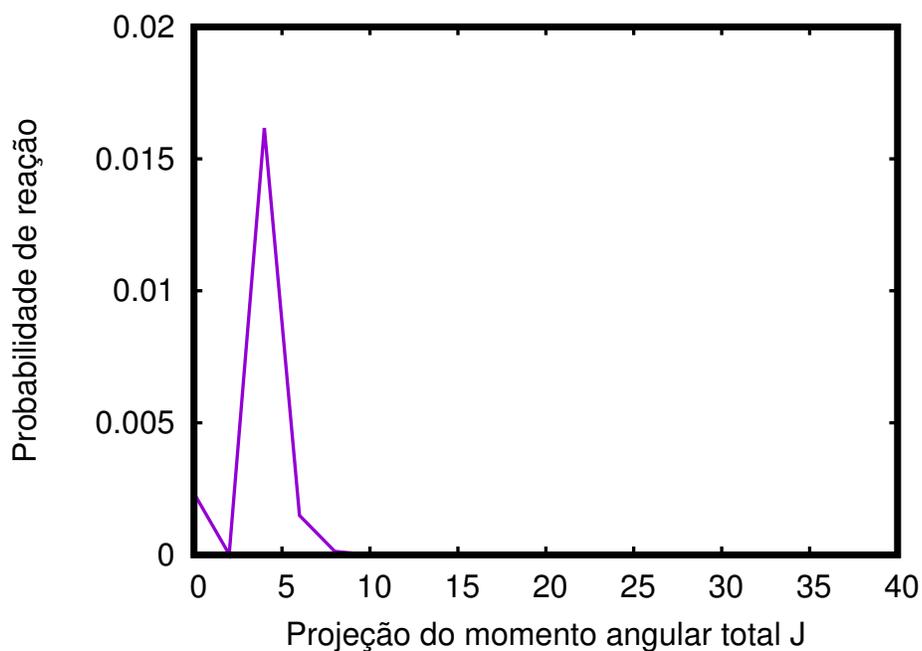


Figura 5.9: Probabilidade de reação em função da projeção do momento angular total  $J$  ( $v=0$ ) com energia de colisão 1.0 eV.

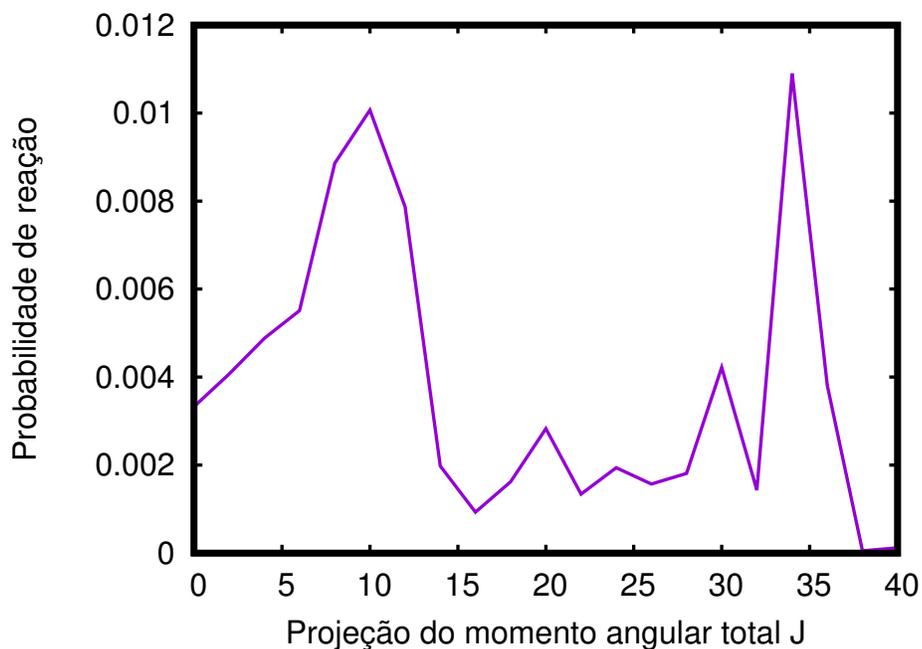


Figura 5.10: Probabilidade de reação em função da projeção do momento angular total  $J$  ( $v=0$ ) com energia de colisão 2 eV.

altas energias pode-se truncar o momento angular total  $J = 10$ , para baixas energias pode-se truncar até  $J = 50$ , logo ao truncar a série de  $J$  até 50 nos possibilita obter a seção de choque

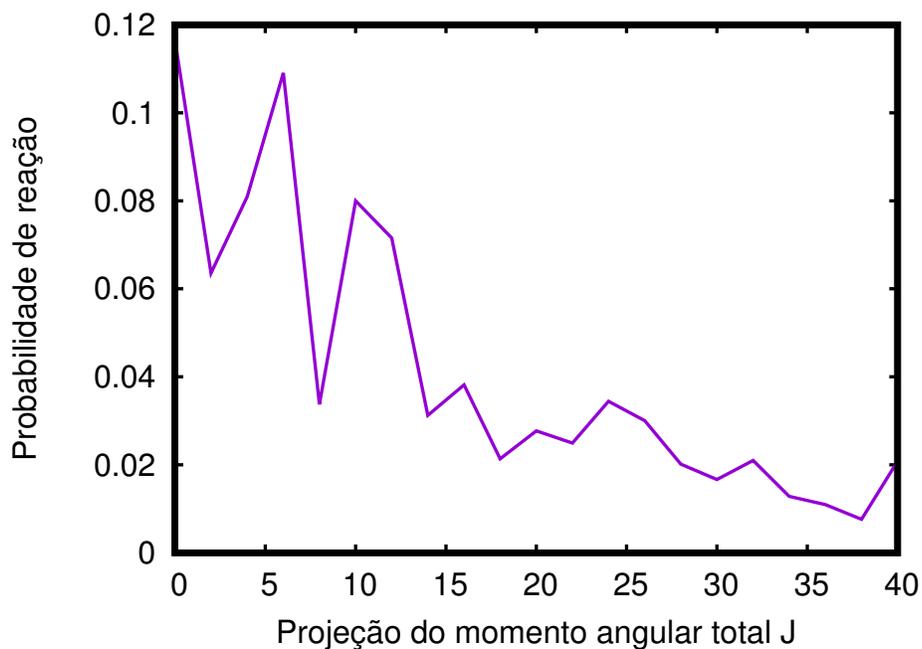


Figura 5.11: Probabilidade de reação em função da projeção do momento angular total J ( $v=0$ ) com energia de colisão 10 eV.

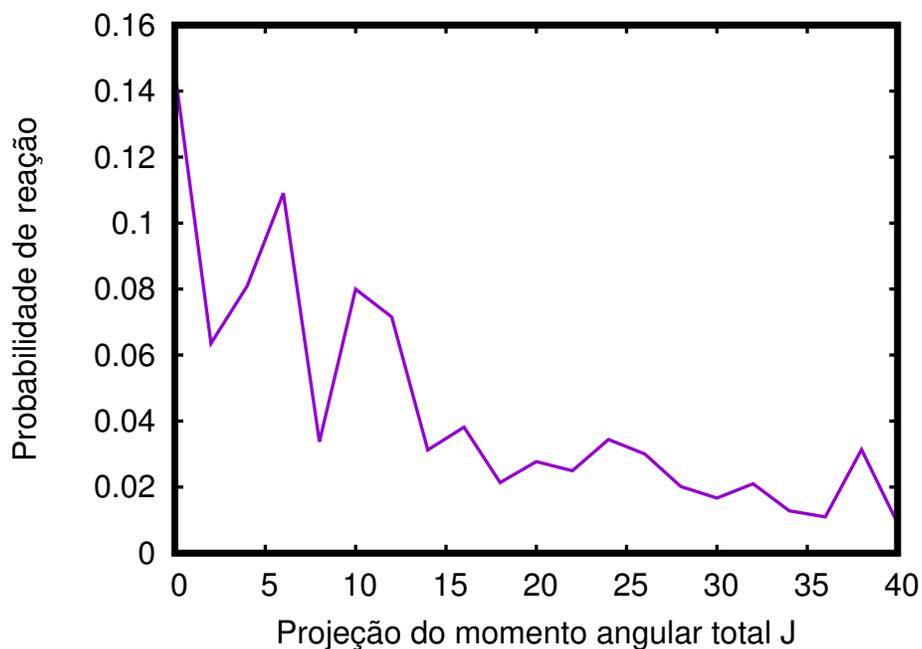


Figura 5.12: Probabilidade de reação em função da projeção do momento angular total J ( $v=0$ ) com energia de colisão de 14 eV.

real.

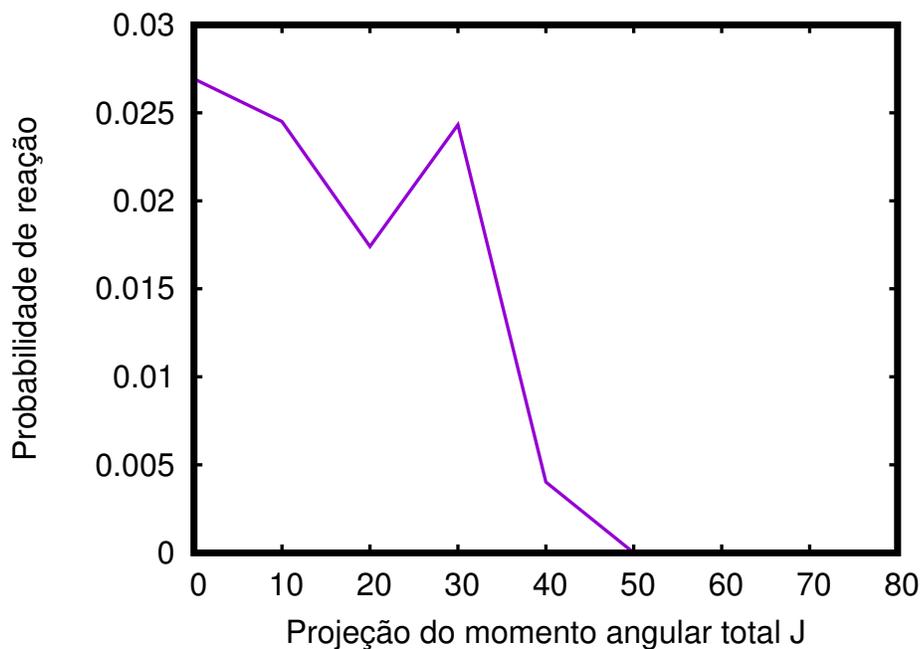


Figura 5.13: Probabilidade de reação em função da projeção do momento angular total  $J$  ( $v=3$ ) com energia de 2 eV.

Os efeitos da projeção do momento angular pode ser visto nas figuras acima, em que cálculos para  $J = 0$ , contudo, também foram executados para vários valores de  $J > 80$  e estados vibracionais e rotacionais em seu estados fundamentais. Comparados com os dados apresentados na referência [45].

# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foi realizado um estudo do formalismo da dinâmica quântica para a colisão reativa para a reação  $S^+ + H_2$ , implementado computacionalmente com um programa de dispersão reativa chamado ABC [40] para sistemas de muitos corpos, usado para determinar algumas propriedades relevantes para investigação de colisões entre átomos e moléculas. Foi estudada a interação do íon de enxofre colidindo com a molécula diatômica de hidrogênio molecular.

Inicialmente, no primeiro capítulo foram apresentados a introdução do estudo teórico dos processos de espalhamento, a partir da colisão como um instrumento para extrair informações sobre os sistemas moleculares e analisar fenômenos importantes. Consideramos a abordagem da mecânica quântica independente do tempo, implementada no programa ABC, com o momento angular total  $J = 0$ , para tratar o sistema triatômico  $H_2S^+$ , assim, determinaremos as probabilidades reativas estado a estado e a seção de choque integral, ambos em função da energia translacional.

No segundo capítulo, apresentamos a metodologia necessária para desenvolver o estudo do cálculo de espalhamento quântico reativo. Juntamente, com alguns aspectos metodológicos da superfície de energia potencial, além disso, foi discutidas as características da SEP da reação  $H_2S^+$ , e a descrição quântica do sistema molecular. Foi apresentado o sistema de coordenadas hipersféricas de Delves, que permitem a separação das variáveis

hiperangulares e hiper-radial no mesmo sentido que a conhecida separação adiabática dos movimentos eletrônicos e nucleares, o método dos canais acoplados, a aproximação que parece mais natural é a de canais acoplados. Nessa formulação, têm-se uma eliminação das funções de onda eletrônicas, ora uma substituição das mesmas por potenciais modelo, ora ainda uma associação a elementos de matriz acoplados, apresentando o efeito exato do movimento nuclear na interação entre os elétrons de espalhamento e a molécula, enquanto que as excitações eletrônicas da molécula não são consideradas. A função de onda do sistema elétron-molécula é projetada sobre a função de onda eletrônica do estado fundamental da molécula obtida pela aproximação de Born-Oppenheimer, este método fornece os dados que serão utilizados para obtermos as propriedades dinâmicas do sistema molecular.

No terceiro capítulo, apresentamos os principais aspectos da dinâmica molecular, em específico os métodos clássicos, quase-clássico e o quântico. Já no quarto capítulo, fornecemos os dados sobre o procedimento computacional usado neste trabalho, e a verificação da confiabilidade dos resultados aplicado ao sistema  $F + HD$ . No quinto capítulo foi apresentado os resultados e discussões acerca das probabilidades de reação e seções de choque integral para o caso do momento angular total  $J = 0$ , e a análise das probabilidade de reação para valores de  $J > 0$ , foi apresentamos os gráficos das probabilidades de reação para os números quânticos vibracionais  $v = 0, 1, 2, 3$ . Observamos que em todos os gráficos a probabilidade de reação aumenta com o aumento do valor da energia translacional, corroborando com os resultados experimentais [44], que detecta essa relação de crescimento da probabilidade de reação em função da energia translacional que pode ser explicado devido os processos reativos precisarem de um mínimo de energia para acontecer, assim somente quando a energia do sistema ultrapassar este valor mínimo (threshold) a reação acontece. E no último capítulo, apresentamos as conclusões e perspectivas futuras.

A respeito dos estudo deste sistema específico apontamos alguns aspectos importantes considerando os resultados do quinto capítulo. Primeiramente, foi possível verificar que a presente metodologia fornece ótimos resultados comparados com os dados já existentes na literatura teórica e experimental [14], [44].

Os canais de reação para esse sistema molecular específico abrem a partir de 1.3

eV, os resultados obtidos pelos métodos das trajetórias quase-clássicas e quânticas utilizando a mesma superfície de energia potencial, e comparado com resultados clássicos e quânticos utilizando outras SEPs, nos mostram que ao aumentar o número quântico vibracional consequentemente aumenta-se a probabilidade de reação. Que pode ser explicado devido a barreira de potencial que fica visível nos gráficos do caminho de mínima energia.

O fato dos canais reativos pelo método QCT [14] abrem somente para valores de energias translacionais maiores que 1.25 eV, podem ser observados nas figuras 4.a) e 4.b) que para qualquer energia translacional abaixo de 1.8 eV não haverá reação devido a barreira formada que é bem visível no MEP, o valor da barreira na figura 4 é de 2.06 eV. Concluimos que à medida que os níveis ro-vibracionais  $(v, j)$  são mais elevados, maiores são os valores das probabilidades de reação para as maiores energias. A partir dessa metodologia obtemos resultados confiáveis, coerentes com a experiência.

Como perspectivas futuras, para pesquisas que podem ser desenvolvidas, pretende-se fazer:

1. um estudo estereodinâmico que irá descrever as reações químicas em termos das propriedades vetoriais especificadas não apenas por magnitude, mas também pelas direções no espaço;
2. calcular a seção de choque diferencial até  $J = 50$ , realizar comparações da seção de choque diferencial analisando sob os resultados dos métodos QCT e o método da dinâmica quântica;
3. comparação detalhada dos métodos quânticos e quase-clássicos a partir da seção de choque diferencial;
4. realizar um estudo detalhado da probabilidade de reação em função de  $J$  para várias energias translacionais;
5. obtenção do cálculo da probabilidade cumulativa de reação (Cumulative Reaction Probability - CRP) para valores de  $J > 0$ , recorrendo à aproximação do “J-shifting” [46];
6. verificar com os resultados experimentais e teóricos publicados.

---

Dado os resultados deste estudo deseja-se afirmar o interesse de dominar este método de cálculo de espalhamento quântico, e torná-las aplicáveis a quaisquer reações entre átomos e moléculas diatômicas em fase gasosa com mais de três corpos.

# Referências Bibliográficas

- [1] R. Wyatt. Dynamics of molecules and chemical reactions. 1996.
- [2] H. Nakamura. Theoretical studies of chemical dynamics: overview of some fundamental mechanisms. *Annual review of physical chemistry*, 48(1):299–328, 1997.
- [3] L. Pauling and E. B. Wilson. *Introduction to quantum mechanics with applications to chemistry*. Courier Corporation, 2012.
- [4] A. Messiah. *Mecanique quantique*. 1995.
- [5] F. London. Quantenmechanische deutung des vorgangs der aktivierung. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 35(9):552–555, 1929.
- [6] M. N. Guimaraes and F. V. Prudente. Theoretical study of bimolecular collinear reactions using variational r matrix formalism and p-version of the finite element method: Application to H+ HD reaction. *Revista Mexicana de Física*, 56(2):81–84, 2010.
- [7] G. Nyman and H. G. Yu. Quantum theory of bimolecular chemical reactions. *Reports on Progress in Physics*, 63(7):1001, 2000.
- [8] V. Aquilanti, G. Capecchi, and S. Cavalli. Hyperspherical coordinates for chemical reaction dynamics. *Advances in quantum chemistry*, 36:341–363, 2000.
- [9] M. Ragni, A. C. P. Bitencourt, and V. Aquilanti. Hyperspherical and related types of coordinates for the dynamical treatment of three-body systems. In *Topics in the theory of chemical and physical systems*, pages 123–146. Springer, 2007.
- [10] Max Born and Kun Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon press, 1954.

- [11] A. W. Bushmaker, V. V. Deshpande, S. Hsieh, M. W. Bockrath, and S. B. Cronin. Direct observation of born- oppenheimer approximation breakdown in carbon nanotubes. *Nano letters*, 9(2):607–611, 2009.
- [12] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [13] L. S. Cederbaum. Born-oppenheimer approximation and beyond for time-dependent electronic processes. *The Journal of chemical physics*, 128(12):124101, 2008.
- [14] Y. Z. Song, Y. Zhang, S. B. Gao, Q. T. Meng, C. K. Wang, and M. Y. Ballester. A global potential energy surface for  $H_2S^+(X^4A'')$  and quasi-classical trajectory study of the  $S^+(4S) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$  reaction. *Molecular Physics*, 116(1):129–141, 2018.
- [15] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, 2013.
- [16] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley, and A. J. C. Varandas. *Molecular potential energy surfaces*. Wiley, New York, 1984.
- [17] A. J. C. 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*, volume 53. Taylor & Francis, 1984.
- [18] A. J. C. Varandas. *Intermolecular and intramolecular potentials*, volume 74. 1988.
- [19] A. J. C. Varandas. *A new formulation of three-body dynamical correlation energy for explicit potential functions*, volume 194. Elsevier, 1992.
- [20] A. Aguado, C. Tablero, and M. Paniagua. *Global fit of ab initio potential energy surfaces I. Triatomic systems*, volume 108. Elsevier, 1998.
- [21] A. Aguado and C. Sieiro. Struct.(theochem). *J. Chem. Phys*, 98:308, 1993.
- [22] J. Rostas, M. Horani, J. Brion, D. Daumont, and J. Malicet. Electronic spectra of the  $SH^+$  and  $SD^+$  molecular ions: Rotational structure, perturbation and predissociation effects in the  $a^3\Pi X^3\Sigma^-$  transition. *Molecular Physics*, 52(6):1431–1452, 1984.

- [23] K. Huber. *Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [24] A. Zanchet, M. Agundez, V. J. Herrero, A. Aguado, and O. Roncero. Sulfur chemistry in the interstellar medium: the effect of vibration excitation of  $H_2$  in the reaction  $S^+ + H_2 \rightarrow H + HS^+$ . *The Astronomical Journal*, 146(5):125, 2013.
- [25] A. J. C. Varandas, J. Brandao, and M. R. Pastrana. Quasiclassical trajectory calculations of the thermal rate coefficients for the reactions  $H(D) + O_2 \rightarrow OH(D) + O$  and  $O + OH(D) \rightarrow O_2 + H(D)$  as a function of temperature. *The Journal of chemical physics*, 96(7):5137–5150, 1992.
- [26] J. Z. H. Zhang. Theory and application of quantum molecular dynamics. 1999.
- [27] L. R. Salviano. Validação de novas ferramentas utilizadas em ajustes de superfícies de energia potencial. 2009.
- [28] G. C. Schatz. Quantum reactive scattering using hyperspherical coordinates: results for  $H + H_2$  and  $Cl + HCl$ . *Chemical physics letters*, 150(1-2):92–98, 1988.
- [29] T. D. Sewell and D. L. Thompson. Classical trajectory methods for polyatomic molecules. *International Journal of Modern Physics B*, 11(09):1067–1112, 1997.
- [30] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma. Exchange reactions with activation energy. i. simple barrier potential for  $(H, H_2)$ . *The Journal of Chemical Physics*, 43(9):3259–3287, 1965.
- [31] G. H. Peslherbe, H. Wang, and W. 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.
- [32] A. J. C. Varandas. A novel non-active model to account for the leak of zero-point energy in trajectory calculations. application to  $H + O_2$  reaction near threshold. *Chemical physics letters*, 225(1-3):18–27, 1994.

- [33] M. Karplus, R. N. Porter, and R.D. Sharma. Dynamics of reactive collisions: The  $H + H_2$  exchange reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 40(7):2033–2034, 1964.
- [34] C. P. Shukla, N. Sathyamurthy, and I. P. Khuller. On the possibility of vibrational inhibition in a bimolecular exchange reaction. *The Journal of chemical physics*, 87(5):3251–3251, 1987.
- [35] P. J. S. B. Caridade, M. Betancourt, J. D. Garrido, and A. J. C. Varandas. Dynamics study of the  $OH + O_2$  branching atmospheric reaction. 3. dissociation in collisions of vibrationally excited reactants. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(31):7435–7440, 2001.
- [36] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma. Energy dependence of cross sections for hot tritium reactions with hydrogen and deuterium molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 45(10):3871–3873, 1966.
- [37] G. C. Schatz and A. Kuppermann. Quantum mechanical reactive scattering for three-dimensional atom plus diatom systems. ii. accurate cross sections for  $H + H_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, 65(11):4668–4692, 1976.
- [38] G. C. Schatz, L. M. Hubbard, P. S. Dardi, and W. H. Miller. Coupled channel distorted wave calculations for the three-dimensional  $H + H_2$  reaction. *The Journal of chemical physics*, 81(1):231–240, 1984.
- [39] A. Kuppermann. A useful mapping of triatomic potential energy surfaces. *Chemical Physics Letters*, 32(2):374–375, 1975.
- [40] D. Skouteris, J. F. Castillo, and D. E. Manolopoulos. Abc: a quantum reactive scattering program. *Computer Physics Communications*, 133(1):128–135, 2000.
- [41] D. Neuhasuer and M. Baer. The time-dependent schrödinger equation: Application of absorbing boundary conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 90(8):4351–4355, 1989.
- [42] J. Linderberg. An algorithm for r matrix calculations for atom–diatom reactive scattering. *International Journal of Quantum Chemistry*, 35(6):801–811, 1989.

- [43] D. C. Clary. *The theory of chemical reaction dynamics*, volume 170. Springer Science & Business Media, 2012.
- [44] G. F. Stowe, R. H. Schultz, C. A. Wight, and P. B. Armentrout. Translational and electronic energy dependence of  $S^+ + H_2(D_2, HD) \rightarrow SH^+(SD^+) + H(D)$ : spin-allowed and spin-forbidden pathways. *International journal of mass spectrometry and ion processes*, 100:177–195, 1990.
- [45] A. Zanchet, O. Roncero, and N Bulut. Quantum and quasi-classical calculations for the  $S^+ + H_2(v, j) \rightarrow SH^+ + (v', j') + H$  reactive collisions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(16):11391–11400, 2016.
- [46] J. M. Bowman. Reduced dimensionality theory of quantum reactive scattering. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(13):4960–4968, 1991.