

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL MOLECULAR PARA ArHSO_2

Rodrigo Carlos da Silva

JUIZ DE FORA
FEVEREIRO, 2026

SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL MOLECULAR PARA ArHSO_2

RODRIGO CARLOS DA SILVA

Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

Mestrado em Física

Orientador: Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones

JUIZ DE FORA

FEVEREIRO, 2026

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

Da Silva, Rodrigo Carlos.

SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL MOLECULAR PARA ArHSO_2 / Rodrigo Carlos Da Silva. -- 2026.

67 p.

Orientadora: Maikel Yusat Ballester Furones

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2026.

1. Superfície de energia potencial (PES). I. Furones, Maikel Yusat Ballester, orient. II. Título.

Rodrigo Carlos da Silva

Superfície de Energia Potencial Molecular para ArHSO₂

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

Aprovada em 23 de fevereiro de 2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Profa. Dra. Llinersy Uranga Piña

Cergy Paris Université / Universidad de La Habana (CY-CERGY/UH CUBA)

Profa. Dra. Indhira Oliveira Maciel

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Juiz de Fora, 22/02/2026.



Documento assinado eletronicamente por **Indhira Oliveira Maciel, Servidor(a)**, em 23/02/2026, às 16:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maikel Yusat Ballester Furones, Membro**, em 23/02/2026, às 16:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Llinersy Uranga Pina, Usuário Externo**, em 23/02/2026, às 16:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2883192** e o código CRC **5A915A67**.

SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL MOLECULAR PARA ArHSO_2

Rodrigo Carlos da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO DE CIÊNCIAS
EXATAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, COMO PARTE INTE-
GRANTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM FÍSICA.

Aprovada por:

Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones

Prof^a. Dr^a. Indhira Oliveira Maciel

Prof^a. Dr^a. Llinersy Uranga Pina

JUIZ DE FORA
23 DE FEVEREIRO, 2026

Resumo

A reação entre os radicais OH e SO desempenha um papel fundamental na química atmosférica e em processos de combustão, sendo o birradical HSO_2 um intermediário central nessas cadeias reacionais. Entretanto, modelos teóricos baseados em colisões bimoleculares isoladas frequentemente falham em reproduzir as taxas de formação observadas experimentalmente, prevendo a redissociação prematura do complexo ativado. Este trabalho investiga o efeito de um terceiro corpo na estabilização do HSO_2 , focando na construção e caracterização de uma Superfície de Energia Potencial (PES) para o sistema quaternário $ArHSO_2$. Utilizando o formalismo de Energia de Muitos Corpos Dupla Camada (DMBE), mapeou-se a interação intermolecular entre o átomo de Argônio e o fragmento molecular. Os resultados revelaram uma paisagem energética altamente anisotrópica, com a identificação de um mínimo global apresentando energia de interação de $-0,44851/E_h$ na distância de equilíbrio $R = 4,15/a_0$. A análise vibracional ratificou a estabilidade dinâmica do sistema, com a ausência de frequências imaginárias ($k_{neg} = 0$) e a presença de modos intermoleculares de baixa energia ($\omega \approx 170\text{ cm}^{-1}$), característicos de complexos de van der Waals flexíveis, pois formam um conjunto de átomos que são mantidos unidos por forças intermoleculares fracas. Conclui-se que o Argônio atua como um banho térmico microscópico eficaz, facilitando a transferência de energia ($V - T$) e promovendo a estabilização térmica do birradical, preenchendo assim a lacuna entre a teoria e os dados experimentais.

Palavras-chave: Superfície de energia potencial (PES), DMBE, Estabilização Colisional, HSO_2 , Argônio.

Abstract

The reaction between OH and SO radicals is a key process in atmospheric chemistry and combustion, with the HSO_2 biradical serving as a pivotal intermediate. However, theoretical models based on isolated bimolecular collisions often fail to reproduce experimentally observed formation rates, predicting the premature redissociation of the activated complex. This work investigates the third-body effect on HSO_2 stabilization, focusing on the construction and characterization of a Potential Energy Surface (PES) for the $ArHSO_2$ quaternary system. Using the Double-Layer Many-Body Expansion (DMBE) formalism, the intermolecular interaction between the Argon atom and the molecular fragment was mapped. The results revealed a highly anisotropic energy landscape, identifying a global minimum with an interaction energy of $-0.44851/E_h$ at an equilibrium distance of $R = 4.15/a_0$. Vibrational analysis confirmed the dynamic stability of the system, showing no imaginary frequencies ($k_{neg} = 0$) and the presence of low-energy intermolecular modes ($\omega \approx 170\text{ cm}^{-1}$), typical of flexible van der Waals complexes, in which atoms are held together by weak intermolecular forces. It is concluded that Argon acts as an effective microscopic heat bath, facilitating $(V - T)$ energy transfer and promoting the thermal stabilization of the biradical, thus bridging the gap between theory and experimental data.

Keywords: Potential Energy Surfaces (PES), DMBE, Collisional Stabilization, HSO_2 , Argon.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Ary e Maria Irene, e aos meus irmãos, Ricardo, Richard, Rozivani, Regina e Renata, as minhas cunhadas, Letícia, Marcela e Juliana, e aos meus sobrinhos, Matheus, Maria Tereza, Luiza, Davi, Lucas, Vinícius, José Miguel e João Paulo, pelo apoio nas minhas decisões e pelos investimentos nos meus estudos.

Ao Edvaldo, por todo carinho, ajuda e apoio, que foram fundamentais ao longo de minha formação.

À Marina e Michelly, pelo carinho e amizade ao longo desses anos, e também pela valiosa ajuda computacional

Ao meu orientador, Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones, por todo o conhecimento compartilhado, pelo seu apoio, dedicação, amizade, pela paciência e, principalmente, por não ter desistido de mim mesmo nos vários obstáculos que surgiram.

Aos professores do Departamento de Física que contribuíram para a minha formação.

Aos amigos que fiz durante minha graduação.

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

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

Às agências financiadoras, FAPEMIG, CNPq e CAPES, pelas oportunidades de ser bolsista durante o curso e de poder contribuir para a ciência.

À Universidade Federal de Juiz de Fora, por ter me proporcionado crescer não só academicamente, mas também pessoalmente.

*“O matemático está envolvido num jogo
do qual ele mesmo escreve as regras,
enquanto o físico joga com as regras
fornecidas pela natureza.”*

Paul Dirac

Conteúdo

Lista de Figuras	6
1 Introdução	7
2 Metodologia Teórica	10
2.1 Fundamentação Teórica	10
2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	10
2.1.2 Construção Analítica e Representação Funcional	11
2.1.3 Determinação de Constantes Espectroscópicas e Validação	11
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	12
2.3 Descrição dos Potenciais Diatômicos	19
2.4 Constantes Espectroscópicas	29
3 Superfície de Energia Potencial do Birradical HSO_2	33
3.1 Motivação e Objetivos	35
3.2 Dados da PES do Birradical HSO_2	36
4 Construção e Caracterização da Superfície de energia Potencial do Complexo $ArHSO_2$	41
4.1 Caracterização da PES do Complexo $ArHSO_2$	41
4.2 Dados Numéricos	48
4.2.1 Caracterização do Mínimo Global e Estabilidade	48
4.2.2 Análise de Pontos Estacionários	48
5 Conclusões	58
Bibliografia	60

Lista de Figuras

2.1	Representação da função de damping $\chi_n(R)$ para os parâmetros α e β utilizados nesse trabalho.	24
2.2	Representação da superfície de energia potencial da diatômica ArH indicando a profundidade do poço.	25
2.3	Representação da superfície de energia potencial da diatômica ArO indicando a profundidade do poço.	26
2.4	Representação da superfície de energia potencial da diatômica ArS indicando a profundidade do poço.	27
3.1	Representação molecular do birradical HSO_2 mostrando uma possível ligação do Hidrogênio com um dos átomos de Oxigênio.	34
4.1	Representação esquemática de $ArHSO_2$ indicando as distâncias entre cada átomo adotadas nesse trabalho. Os dois oxigênios foram indicados como O_a e O_b	43
4.2	Representação da superfície de energia potencial de $ArHSO_2$ em que o Ar se localiza em diferentes pontos em torno do birradical HSO_2 fixo.	44
4.3	Representação do contorno da superfície de energia potencial de $ArHSO_2$ no plano do birradical HSO_2	45
4.4	Representação do mapa energético do contorno da superfície de energia potencial de $ArHSO_2$ no plano do birradical HSO_2	46
4.5	Representação da superfície de energia potencial de $ArHSO_2$ indicando o valor de energia mínima.	47
4.6	Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.	50
4.7	Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.	51
4.8	Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.	52
4.9	Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.	53
4.10	Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.	54
4.11	Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.	55

1 Introdução

A compreensão dos fenômenos químicos e físicos em nível molecular fundamenta-se na capacidade de descrever com precisão como a energia de um sistema varia em função das coordenadas nucleares. Historicamente, a modelagem de sistemas moleculares iniciou-se com o desenvolvimento de representações quantitativas para sistemas diatômicos, as quais evoluíram de osciladores harmônicos simples para funções analíticas sofisticadas, capazes de capturar todo o espectro vibracional e os limites de dissociação [1, 2, 3]. O pilar teórico que sustenta essa análise é a Aproximação de Born-Oppenheimer [4, 5, 6, 7]. Ao tirar proveito da disparidade de massa entre elétrons e núcleos, esse formalismo permite o desacoplamento de seus movimentos, estabelecendo o conceito central de Superfície de Energia Potencial (PES) [8, 10].

Para sistemas poliatômicos, a complexidade da PES aumenta exponencialmente com o acréscimo de graus de liberdade vibracionais e rotacionais [11, 12]. Uma das metodologias mais robustas para a descrição dessas superfícies é o método de Expansão de Muitos Corpos (*Double Many-Body Expansion* - DMBE) [13, 14]. Este formalismo decompõe a energia total em contribuições de n -corpos, garantindo que cada termo exiba o comportamento assintótico correto: desde a repulsão eletrônica em curtas distâncias até as forças de dispersão de longo alcance [9, 15, 16]. Recentemente, o campo tem sido impulsionado pela integração de técnicas de *machine learning* [17, 18], que visam automatizar a construção de formas funcionais a partir de extensos conjuntos de dados *ab initio*.

A motivação central deste trabalho reside em uma lacuna persistente entre as previsões teóricas e as observações experimentais em reações envolvendo espécies de enxofre, particularmente a reação $OH + SO \rightarrow H + SO_2$ [19]. Estudos anteriores mostraram que a superfície de energia potencial do sistema apresenta dois poços profundos associados às espécies $HOSO$ e HSO_2 [20], bem como uma interação atrativa de longo alcance responsável por um comportamento reacional do tipo captura. Apesar do excelente acordo entre cálculos QCT e medidas experimentais em temperaturas acima de 200 K, modelos

fundamentados exclusivamente em colisões bimoleculares não conseguem explicar satisfatoriamente a estabilização do birradical HSO_2 , prevendo frequentemente sua redissociação antes da dissipação eficiente da energia interna. Esse cenário aponta para a relevância de processos de estabilização colisional mediados por terceiros corpos. O intermediário desse sistema, o birradical HSO_2 , apresenta uma complexidade eletrônica notável. Para a astronomia molecular, por exemplo, é interessante entender a formação e estabilidade do complexo HSO_2 [20]. Estudos utilizando métodos multiconfiguracionais como CASPT2 [21] e de alta correlação como *Coupled-Cluster* [22] revelam uma paisagem energética rica em canais reacionais competitivos. Pesquisas recentes que conectam as regiões de alta e baixa energia da PES do HSO_2 enfatizam o desafio de manter a continuidade global da superfície [23].

No âmbito da dinâmica molecular, embora experimentos registrem constantes de velocidade elevadas, modelos teóricos de colisões isoladas frequentemente subestimam a eficiência da reação. O problema reside no tempo de vida do intermediário excitado HSO_2^* : em sistemas isolados, o excesso de energia vibracional frequentemente supera as barreiras de dissociação, levando à fragmentação prematura antes que o sistema se estabilize como produto. Essa discrepância sugere que a dinâmica real é fortemente influenciada pelo ambiente circundante, como um gás de banho térmico, onde a presença de um terceiro corpo pode induzir a estabilização colisional através do mecanismo de *chaperon* [15], que consiste na utilização do terceiro corpo (Ar) como um agente que auxilia o sistema HSO_2 a atingir uma configuração estável.

Neste cenário, a interação com um átomo inerte, como o Argônio (Ar), surge como o fator determinante para a convergência entre teoria e experimento. O Argônio atua como um dissipador térmico, removendo o excesso de energia interna do HSO_2^* e transferindo-o para energia translacional [24, 25]. Esse processo de relaxação é o que permite ao birradical acomodar-se em mínimos estáveis da PES. Estudos sobre a transferência de energia em colisões $Ar + SO_2$ [24] demonstram que a eficiência dessa desativação é sensível à topologia fina da superfície de interação intermolecular.

Modelar essa estabilização exige o conhecimento profundo da PES do sistema complexo $ArHSO_2$. A introdução do gás nobre adiciona novos graus de liberdade e

uma natureza altamente anisotrópica. A PES resultante deve descrever com precisão o poço de Van der Waals e as paredes repulsivas, utilizando funções de amortecimento (*damping functions*) para corrigir o comportamento da dispersão e evitar singularidades físicas [27, 28].

O objetivo deste trabalho é construir e caracterizar a PES para o sistema $ArHSO_2$, integrando o potencial do HSO_2 [9] à interação intermolecular com o Argônio. A escolha deste gás justifica-se por sua ampla utilização em experimentos de cinética e por servir de protótipo para o estudo de forças intermoleculares fracas através de métodos *ab initio* de alto nível [29]. Este estudo identifica os mínimos estáveis e analisa como a topologia da superfície favorece a sobrevivência térmica do birradical em ambientes de alta pressão ou condições astrofísicas [30].

2 Metodologia Teórica

A construção de uma Superfície de Energia Potencial (PES) para sistemas poliatômicos complexos, como o complexo de Van der Waals $ArHSO_2$, exige a aplicação de métodos de estrutura eletrônica de alto nível de correlação, que determina cuidadosamente a interação do terceiro corpo, que para esse trabalho foi utilizado o Ar, com cada átomo do birradical HSO_2 . O desafio reside na necessidade de descrever com precisão absoluta as sutis forças intermoleculares que governam o sistema, garantindo que os resultados não apenas mantenham concordância com dados experimentais e teóricos prévios [1, 9], mas também possuam a confiabilidade necessária para simulações de dinâmica molecular e estudos de transferência de energia [24, 25]. Este capítulo detalha o arcabouço teórico e computacional utilizado, seguindo uma ordem lógica que parte dos primeiros princípios até a parametrização final da superfície.

2.1 Fundamentação Teórica

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O ponto de partida para qualquer tratamento quântico de sistemas moleculares é a Aproximação de Born-Oppenheimer (BOA) [4, 5, 6]. Esta simplificação fundamental baseia-se na disparidade de massas entre elétrons e núcleos: como os elétrons são significativamente mais leves e rápidos, eles se ajustam instantaneamente às mudanças nas posições nucleares. Formalmente, a BOA permite o desacoplamento das equações de Schrödinger eletrônica e nuclear, o que dá origem ao conceito de energia eletrônica como uma função das coordenadas espaciais dos núcleos, definindo a própria PES [8]. Sem essa aproximação, a visualização da interação $Ar - HSO_2$ como uma paisagem energética contínua seria matematicamente inviável.

2.1.2 Construção Analítica e Representação Funcional

Para descrever a interação global, utiliza-se a estratégia de decomposição em termos de Muitos Corpos (*Many-Body Expansion*) [13, 14]. A precisão da PES resultante depende criticamente da descrição dos potenciais diatômicos que compõem o sistema. Estes termos de dois corpos devem representar fielmente os poços de potencial e os limites de dissociação [22].

Um aspecto técnico crucial na construção analítica é o tratamento das forças de dispersão de longo alcance e sua união com a região repulsiva de curto alcance. Para evitar a divergência física dos termos de Van der Waals à medida que os átomos se aproximam ($R \rightarrow 0$), aplica-se a função de *damping* (amortecimento) [27]. Essa função é essencial para suavizar o comportamento assintótico da energia, garantindo que a superfície mantenha a integridade física em todas as regiões do espaço configuracional e capture corretamente a anisotropia da interação entre o gás nobre e o birradical [28].

2.1.3 Determinação de Constantes Espectroscópicas e Validação

A qualidade final da PES é validada através do cálculo das constantes espectroscópicas para as interações diatômicas constituintes, especificamente os pares $Ar - H$, $Ar - O$ e $Ar - S$. A obtenção de parâmetros como a distância de equilíbrio (R_e), a profundidade do poço ($\mathcal{D}_e$) e as frequências vibracionais fundamentais é realizada por meio de métodos *ab initio* de alto nível, como o *Coupled-Cluster* ou estudos específicos de estrutura eletrônica para hidretos e óxidos de argônio [29].

Esses parâmetros servem como “âncoras” de validação: ao comparar as constantes espectroscópicas obtidas na nossa PES com os valores consolidados na literatura [1, 9], asseguramos que a base da superfície está correta. Esse procedimento é um pré-requisito fundamental para a identificação confiável dos mínimos locais e pontos de sela do sistema total $ArHSO_2$, que serão discutidos nos capítulos subsequentes.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

O estudo das interações atômicas é essencial para compreender a estrutura e o comportamento da matéria em nível fundamental. Estas interações determinam a organização de átomos em moléculas e sólidos, influenciando diretamente as propriedades físico-químicas dos materiais, tais como ligações químicas, mecanismos de reação e forças intermoleculares [1, 6]. Para descrever tais fenômenos, é necessário definir métodos de cálculo que permitam analisar as complexas interações do tipo núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron.

Considerando um sistema isolado composto por núcleos e elétrons, partimos da equação de Schrödinger dependente do tempo, que descreve a evolução temporal do estado quântico total do sistema [5]:

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

onde $\vec{r}_\mu$ representa as coordenadas eletrônicas e $\vec{R}_A$ representa as coordenadas nucleares.

De forma geral, pode-se considerar um sistema molecular constituído por M núcleos e N elétrons. Sendo assim, o Hamiltoniano [5] será

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|} + \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\gamma < 1}^M \frac{e^2}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\gamma|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^N \sum_{B < A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

em que M_A , Z_A e Z_B são massa e números atômicos dos núcleos, m_e é a massa do elétron e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo. O termo $-\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$ está associado ao operador de energia cinética $\hat{T}_n\{\vec{R}_A\}$ dos núcleos, $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$ ao operador de energia cinética $\hat{T}_e\{\vec{r}_\mu\}$ dos elétrons, $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|}$ ao operador de energia potencial atrativa $\hat{V}_{en}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\})$ de todas as interações elétron-núcleo, $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\gamma < 1}^M \frac{e^2}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\gamma|}$ é o operador energia potencial repulsiva $\hat{V}_{ee}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{r}_\gamma\})$ que inclui todas as interações elétron e

elétron e $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^N \sum_{B<A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$ é operador energia potencial repulsiva $\hat{V}_{nn}(\{\vec{R}_A\}, \{\vec{R}_B\})$ núcleo-núcleo.

Podemos considerar que

$$\begin{aligned} \hat{V}_{n-e}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}) = \\ -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\gamma<1}^M \frac{e^2}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\gamma|} + \sum_{A=1}^N \sum_{B<A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \right), \end{aligned} \quad (2.3)$$

e substituindo na equação (2.2), obtemos

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{n-e}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}). \quad (2.4)$$

Fazendo

$$\hat{H}_e(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{n-e}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}), \quad (2.5)$$

em que $\hat{H}_e(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\})$ é o hamiltoniano eletrônico, e substituindo a equação (2.5) em (2.4), obtemos

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \hat{H}_e(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}). \quad (2.6)$$

Podemos agora fixar os núcleos e supor que a solução da equação de Schrödinger independentente do tempo pode ser escrita como

$$\hat{H}_e(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\})\psi(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) = E\psi(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t). \quad (2.7)$$

Sendo assim, substituindo a equação (2.6) em (2.7) de forma a obter uma relação direta, teremos

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{n-e}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}) \right) \psi(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) = E(\{\vec{R}_A\})\psi(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t). \quad (2.8)$$

Podemos expandir a função de onda $\psi(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\})$ da equação acima como

$$\psi(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) = \sum_m \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t), \quad (2.9)$$

onde ϕ_m são os coeficientes da expansão, ou seja, autofunções de $\hat{H}_e$, e χ_m são as funções de onda nucleares.

Substituindo a equação acima em (2.8), obtemos

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{n-e}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}) \right) \sum_m \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) = E \sum_m \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t). \quad (2.10)$$

Da equação acima, temos que o Hamiltoniano eletrônico, que de acordo com a equação de Schrödinger, está associado à função de onda $\chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t)$ e autovalor $E_m(\{\vec{R}_A\})$,

$$\hat{H}_{ele}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}) = E_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}), \quad (2.11)$$

em que [6]

$$E_m(\{\vec{R}_A\}) = \epsilon_m(\{\vec{R}_A\}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^N \sum_{B<A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.12)$$

Uma das propriedades do $\hat{H}_{ele}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\})$ é que

$$[\hat{H}_{ele}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}), \vec{R}_A] = 0, \quad (2.13)$$

o que significa que $\hat{H}_{ele}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\})$ e $\vec{R}_A$ podem ser diagonalizados simultaneamente e assim, os autovalores do Hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para posições particulares nucleares $\vec{R}_A$.

Com isso, podemos escrever que

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ele}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}) \sum_m \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) = \\ \epsilon_m(\{\vec{R}_A\}) \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t), \end{aligned} \quad (2.14)$$

e

$$\sum_m [\hat{H}_{ele}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}) - \epsilon_m(\{\vec{R}_A\})] \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) = 0, \quad (2.15)$$

e assim, podemos desenvolver a equação:

$$\sum_m \left[- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \hat{H}_{ele}(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}) + E_m(\{\vec{R}_A\}) - \epsilon_m(\{\vec{R}_A\}) \right] \times \quad (2.16)$$

$$\phi_m(\vec{R}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) = E \sum_m \phi_m(\vec{R}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t),$$

$$\sum_m \left[- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_m(\{\vec{R}_A\}) \right] \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) = \quad (2.17)$$

$$E \sum_m (\{\vec{R}_A\}) \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t),$$

$$\sum_m \left[- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + (E_m(\vec{R}) - E) \right] \phi_m(\vec{R}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) = 0, \quad (2.18)$$

$$- \sum_m \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) + \quad (2.19)$$

$$\sum_m [E_m(\{\vec{R}_A\}) - E(\{\vec{R}_A\})] \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) = 0.$$

- Propriedade I:

Uma das propriedades do operador ∇ é que

$$\nabla^2(\phi \vec{A}) = \vec{A} \nabla^2 \phi + 2 \nabla \phi \nabla \vec{A} + \phi \nabla^2 \vec{A}. \quad (2.20)$$

Agora, aplicando a propriedade I na equação (2.19), e desenvolvendo, vamos obter

$$\begin{aligned}
& - \sum_m \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \chi_m(\vec{r}, \vec{R}, t) \nabla_A^2 \phi_m(\{\vec{R}_A\}) + \\
& \sum_m [E_m(\{\vec{R}_A\}) - E(\{\vec{R}_A\})] \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) = \\
& \sum_m \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} [2 \nabla_A \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \nabla_A \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t)] + \\
& \sum_m \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \nabla_A^2 \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t).
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Podemos agora recordar e recorrer à relação de ortogonalidade, a qual pode ser escrita como

$$\int \chi_n^*(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) dR = \delta_{m,n} = \begin{cases} 1; & \text{se } m = n \\ 0; & \text{se } m \neq n \end{cases}. \tag{2.22}$$

Dessa forma, multiplicando ambos os lados da equação (2.21) por $\chi_n^*(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t)$ e integrando em R , teremos

$$\begin{aligned}
& - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \int \sum_m \chi_n^*(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) \nabla_A^2 \phi_m(\{\vec{R}_A\}) dR + \\
& \int \sum_m [E_m(\{\vec{R}_A\}) - E(\{\vec{R}_A\})] \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \chi_n^*(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) dR = \\
& \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left[2 \int \sum_m \chi_n^*(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) \nabla_A \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \nabla_A \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) dR + \right. \\
& \left. \int \sum_m \chi_n^*(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) \phi_m(\{\vec{R}_A\}) \nabla_A^2 \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) dR \right].
\end{aligned} \tag{2.23}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_m(\{\vec{R}_A\}) + [E_m(\{\vec{R}_A\}) - E(\{\vec{R}_A\})] \phi_m(\{\vec{R}_A\}) = \\
& \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \left[\int \sum_m \chi_n^*(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) \nabla_A \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) dR + \right. \\
& \left. \frac{1}{2} \int \sum_m \chi_n^*(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) \nabla_A^2 \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) dR \right] \phi_m(\{\vec{R}_A\}).
\end{aligned} \tag{2.24}$$

Analisando a equação (2.24) acima, podemos considerar que

$$\begin{cases} X_{m,n}^{(A)} = \int \chi_n^*(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) \nabla_A \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) dR \\ Y_{m,n}^{(A)} = \frac{1}{2} \int \sum_m \chi_n^*(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) \nabla_A^2 \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}, t) dR \end{cases}, \quad (2.25)$$

de forma que os elementos que estão fora da diagonal, $X_{m,n}^{(A)}$ e $Y_{m,n}^{(A)}$, são os termos de acoplamentos não adiabáticos e os elementos da diagonal da matriz $Y = [\bar{Y}_{m,n}]$ são os adiabáticos.

Com isso, voltando e substituindo esses elementos na equação (2.24), ela será escrita como

$$\begin{aligned} - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_m(\{\vec{R}_A\}) + [E_m(\{\vec{R}_A\}) - E(\{\vec{R}_A\})] \phi_m(\{\vec{R}_A\}) = \\ \sum_m \sum_{A=1}^M [X_{m,n}^{(A)} \nabla_A + Y_{m,n}^{(A)}] \phi_m(\{\vec{R}_A\}). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Fazendo agora

$$C_{m,n}(\{\vec{R}_A\}, \nabla) = \sum_{A=1}^M [X_{m,n}^{(A)} \nabla_A + Y_{m,n}^{(A)}] \phi_m(\vec{R}), \quad (2.27)$$

de forma que quando substituimos $C_{m,n}$ na equação (2.26), tem-se:

$$\begin{aligned} - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_m(\{\vec{R}_A\}) + [E_m(\{\vec{R}_A\}) - E(\{\vec{R}_A\})] \phi_m(\{\vec{R}_A\}) = \\ \sum_m C_{m,n}(\{\vec{R}_A\}, \nabla) \phi_m(\{\vec{R}_A\}), \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_m(\{\vec{R}_A\}) + E_m(\{\vec{R}_A\}) \phi_m(\{\vec{R}_A\}) - E \phi_m(\{\vec{R}_A\}) = \\ \sum_m C_{m,n}(\{\vec{R}_A\}, \nabla) \phi_m(\{\vec{R}_A\}), \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi_m(\{\vec{R}_A\}) + E_m(\{\vec{R}_A\}) \phi_m(\{\vec{R}_A\}) = \\ E \phi_m(\{\vec{R}_A\}) + \sum_m C_{m,n}(\{\vec{R}_A\}, \nabla) \phi_m(\vec{R}). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Voltando agora na equação de Schrödinger dependente do tempo considerando também o movimento dos núcleos, podemos escrever que

$$\left(- \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_m(\{\vec{R}_A\}) + C_{m,n}(\{\vec{R}_A\}, \nabla) \right) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}; t). \quad (2.31)$$

A análise da Equação (2.31) permite concluir que, ao desprezar os termos de acoplamento não-adiabático $C_{m,n}$, obtém-se a equação de Schrödinger dependente do tempo que rege o movimento dos núcleos da molécula. Essa simplificação fundamenta-se na premissa de que a influência mútua entre diferentes estados eletrônicos é pequena o suficiente para ser negligenciada, permitindo que cada estado eletrônico contribua de forma independente para a dinâmica nuclear [4, 5].

Nesse contexto, o sistema molecular passa a ser tratado sob a aproximação adiabática [7]. Nela, o movimento dos núcleos ocorre em um potencial efetivo definido unicamente pela energia eletrônica $E_m(\{\vec{R}_A\})$, que atua como a força restauradora para os núcleos. Assim, a evolução temporal da função de onda nuclear leva em conta apenas o potencial correspondente à superfície de energia potencial (PES) associada ao estado eletrônico de interesse [8].

Essa abordagem é um padrão estabelecido na físico-química teórica [6], pois permite a separação consistente dos graus de liberdade eletrônicos e nucleares, reduzindo drasticamente a complexidade computacional do problema. A interpretação física é elegante: os núcleos, devido à sua inércia superior, movem-se sobre uma superfície que reflete a resposta instantânea da nuvem eletrônica à configuração nuclear corrente. Essa ideia constitui o cerne da aproximação de Born-Oppenheimer, base conceitual indispensável para o mapeamento de sistemas como o $ArHSO_2$ [9].

Todavia, é importante ressaltar que essa separação nem sempre é estritamente válida. Em regiões do espaço configuracional onde estados eletrônicos se aproximam energeticamente, os termos de acoplamento $C_{m,n}$ tornam-se singulares e não podem ser ignorados [10]. Nesses cenários, a dinâmica deve ser descrita por abordagens não-adiabáticas que consideram explicitamente o intercâmbio de população entre diferentes estados [5].

Com isso, podemos escrever que

$$\left(-\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_m(\{\vec{R}_A\}) \right) \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_m(\{\vec{r}_\mu\}, \{\vec{R}_A\}; t). \quad (2.32)$$

A Equação (2.32) representa a formalização da Aproximação de Born-Oppenheimer para os graus de liberdade eletrônicos $\{\vec{r}_\mu\}$ e nucleares $\{\vec{R}_A\}$. Historicamente, essa possibilidade fundamenta-se no princípio de separação de escalas proposto por Born e Oppenheimer [4], permitindo tratar a nuvem eletrônica como uma entidade que se ajusta instantaneamente à configuração dos núcleos [6]. Sob essa ótica, o problema quântico molecular é decomposto em partes independentes, o que possibilita o cálculo desacoplado de cada componente com elevada precisão e clareza conceitual [5, 6].

No contexto do presente trabalho, a adoção da Aproximação de Born-Oppenheimer é particularmente adequada. O sistema $ArHSO_2$ caracteriza-se por uma nítida distinção entre as energias associadas aos movimentos eletrônicos e nucleares. Como as interações entre o átomo de Argônio e o birradical HSO_2 são predominantemente de natureza fraca, as chamadas forças de Van der Waals, a paisagem energética resultante não apresenta cruzamentos eletrônicos próximos (intersecções cônicas) nem acoplamentos não-adiabáticos significativos nas regiões de interesse da superfície de energia potencial [9, 19].

Dessa maneira, a dinâmica nuclear pode ser descrita de forma consistente sobre uma única superfície adiabática, definida pela energia eletrônica $E_m(\{\vec{R}_A\})$. Isso permite que a PES seja tratada como uma função contínua e diferenciável das coordenadas nucleares, requisito fundamental para a modelagem analítica via expansão de muitos corpos [13, 14]. Essa abordagem fornece, portanto, o suporte teórico indispensável para a caracterização espectroscópica e estrutural do complexo $ArHSO_2$ [30], permitindo uma investigação detalhada das forças de interação que regem esse sistema [1].

2.3 Descrição dos Potenciais Diatômicos

O potencial de interação entre átomos representa a energia associada às forças fundamentais que atuam entre as partículas constituintes de um sistema molecular ou atômico [25, 34]. Este potencial é responsável por descrever o comportamento energético

do sistema em função da distância internuclear, refletindo a competição entre as naturezas atrativa e repulsiva das interações em diferentes regimes de separação. No regime de curto alcance, domina a repulsão eletrostática entre os núcleos e o princípio de exclusão de Pauli entre as nuvens eletrônicas; no regime de longo alcance, predominam as forças de dispersão de Van der Waals [9, 16]. Assim, o potencial permite compreender como os átomos se organizam, mantêm-se ligados ou se repelem, consolidando-se como uma ferramenta essencial para a descrição da estrutura e da dinâmica molecular [25, 31].

A descrição teórica da Superfície de Energia Potencial (PES) para o sistema $ArHSO_2$ fundamenta-se na premissa de que a energia total de um sistema poliatômico não é uma entidade monolítica, mas sim o resultado da soma de contribuições energéticas individuais e coletivas [13]. Matematicamente, essa decomposição é expressa através da Expansão de Muitos Corpos (*Many-Body Expansion* - MBE), formalismo originalmente proposto por Murrell e colaboradores [14] e amplamente utilizado na modelagem de sistemas moleculares e complexos fracamente ligados [15, 18].

Nessa abordagem, a energia potencial total do sistema é particionada em uma soma hierárquica de termos, conforme apresentado na Equação 2.33. Os termos de um corpo (V_i) representam as energias dos átomos ou fragmentos isolados em seus respectivos estados eletrônicos; os termos de dois corpos (V_{ij}), ou potenciais diatômicos, descrevem a interação entre pares de partículas; enquanto os termos de ordem superior ($V_{ijk}, \dots$) capturam os efeitos de n-corpos que não podem ser descritos apenas pela soma das partes diatômicas [14, 30].

$$V_{total} = \underbrace{\sum_i V_i}_{1\text{-corpo}} + \underbrace{\sum_{i<j} V_{ij}(r_{ij})}_{2\text{-corpos}} + \underbrace{\sum_{i<j<k} V_{ijk}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki})}_{3\text{-corpos}} + \dots \quad (2.33)$$

Para o complexo $ArHSO_2$, a precisão da PES global depende criticamente da qualidade das funções analíticas escolhidas para representar os potenciais de dois corpos, como os pares $Ar - H$, $Ar - O$ e $Ar - S$. Tais potenciais devem ser capazes de descrever fielmente as constantes espectroscópicas e os limites de dissociação observados na literatura [1, 29], garantindo que a base da expansão de muitos corpos seja fisicamente consistente [1, 2].

No contexto da modelagem de complexos de Van der Waals, o potencial de interação entre o átomo de argônio e os centros atômicos do birradical ($\alpha = \text{H, S, O}$) pode ser decomposto em termos que representam diferentes naturezas físicas da interação [24, 25]. Matematicamente, essa relação é expressa por

$$V_{Ar\alpha}(R) = V_{EHF}(R) + V_{dc}(R), \quad (2.34)$$

na qual R representa a distância internuclear entre o átomo de argônio e o fragmento α . O primeiro termo, V_{EHF} , descreve a energia no nível Hartree-Fock (ou repulsão de curto alcance), enquanto o segundo termo, V_{dc} , corresponde à energia de correlação dinâmica [16, 27]. Essa formulação é essencial para reproduzir com precisão o comportamento energético do sistema, conciliando os resultados *ab initio* com as propriedades assintóticas exigidas por observações experimentais [1, 9].

No presente trabalho, a expansão de muitos corpos é truncada ao nível de dois corpos. Esta decisão fundamenta-se na natureza das forças envolvidas: as interações entre o gás nobre e os centros atômicos do HSO_2 são predominantemente aditivas e governadas por forças de longo alcance [24, 29]. Contribuições de ordem superior (termos de três corpos ou mais) em sistemas contendo gases nobres são tipicamente pequenas e não alteram significativamente a topologia global da PES na região de baixas energias, o que justifica a adoção desta aproximação para o complexo ArHSO_2 [13, 15].

Em síntese, essa decomposição reflete uma abordagem física intuitiva e eficiente. As interações fundamentais, repulsão de Pauli, forças eletrostáticas e dispersão, são tratadas de forma separada, porém coerente, permitindo uma descrição realista das propriedades estruturais do sistema investigado [30]. Os parâmetros resultantes para as interações diatômicas Ar-H, Ar-O e Ar-S estão compilados na Tabela 2.1.

O termo repulsivo $V_{EHF}(R)$, conforme fundamentado por Da Silva e Ballester [24], descreve a energia no nível Hartree-Fock e pode ser representado por uma função exponencial do tipo Born-Mayer:

$$V_{EHF}(R) = A \exp(-bR), \quad (2.35)$$

na qual os parâmetros A e b são constantes ajustáveis determinadas via procedimentos de ajuste por mínimos quadrados sobre dados de estrutura eletrônica. Por outro lado, o potencial de correção dinâmica e dispersão, $V_{dc}(R)$, é responsável por capturar as interações atrativas de longo alcance [16, 24], sendo expandido na forma:

$$V_{dc}(R) = - \sum_{n=6,8,10} \chi_n(R) \frac{C_n}{R^n}, \quad (2.36)$$

onde os coeficientes C_6 , C_8 e C_{10} representam as contribuições de dispersão multipolar (dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente). A função $\chi_n(R)$ atua como uma função de amortecimento (damping function), essencial para mitigar a divergência matemática do termo R^{-n} em curtas distâncias internucleares, garantindo a integridade física do potencial na região de sobreposição eletrônica [16, 27, 28].

Para a construção da superfície de energia potencial do sistema complexo $ArHSO_2$, os parâmetros que definem tanto a componente repulsiva quanto os coeficientes de dispersão de longo alcance foram criteriosamente selecionados da literatura para os pares diatômicos constituintes. A Tabela 2.1 apresenta os valores adotados neste trabalho para as interações Ar–H, Ar–O e Ar–S, os quais foram obtidos por meio de ajustes utilizando energias eletrônicas ab initio obtidas no nível teórico MRCI+Q/AVQZ-Stutt e previamente reportados na literatura [24, 25, 26].

Tabela 2.1: Parâmetros utilizados nesse trabalho para os potenciais diatômicos ArH, ArO e ArS.

Parâmetros	ArH	ArO	ArS
A/E_h	61,94	111,8	127,853
R_0/a_0	7,09	1,96	1,547
b/a_0^{-1}	1,91	1,96	2,441
$C_6/E_h a_0^6$	20,0	32,17	-28,632
$C_8/E_h a_0^8$	426,0	590,0	21093,0
$C_{10}/E_h a_0^{10}$	12300,0	13176,4	-182693,0
Referência	[25]	[26]	[24]

Fonte: Tabela produzida pelo próprio autor (2025).

A função $\chi_n(R)$, introduzida na Equação (2.36), é denominada função de amortecimento (damping function). No formalismo DMBE, esta função é representada pela forma analítica proposta por Varandas [15]:

$$\chi_n(R) = \left[1 - \exp \left(-A_n \frac{R}{\rho} - B_n \frac{R^2}{\rho^2} \right) \right]^n. \quad (2.37)$$

Os coeficientes A_n e B_n [15, 25] são funções auxiliares que dependem da ordem n do termo de dispersão e são definidas como:

$$\begin{cases} A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1} \\ B_n = \beta_0 \exp(-\beta_1 n) \end{cases}. \quad (2.38)$$

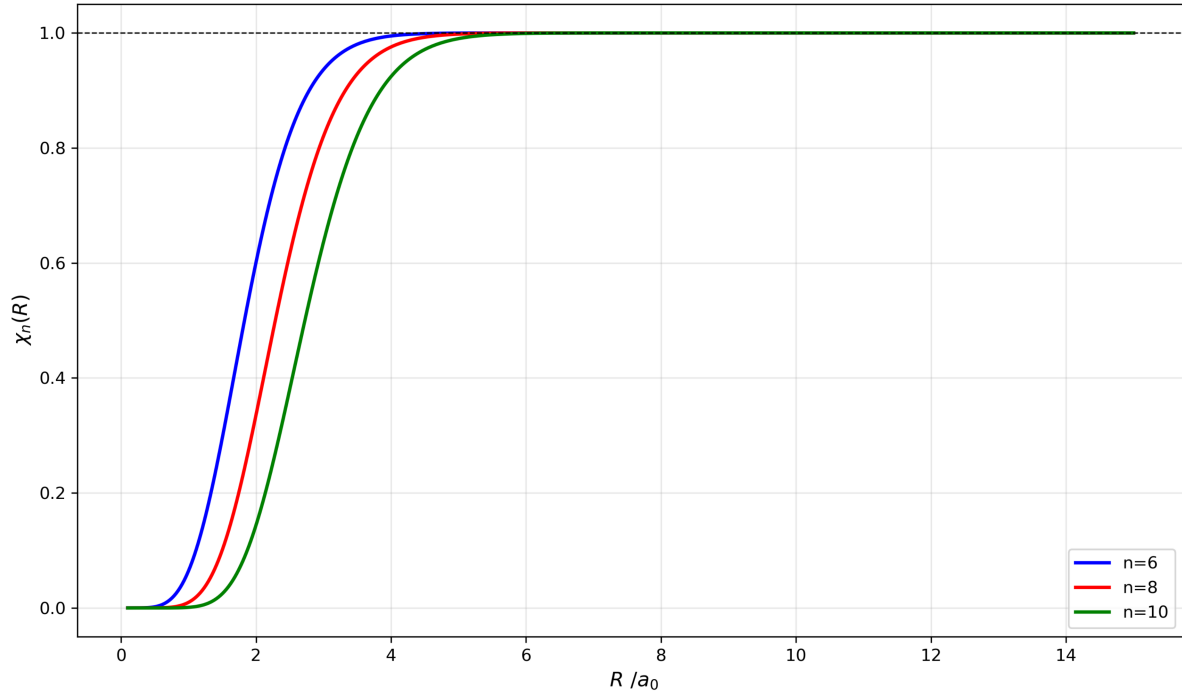
A utilização da função de damping é imperativa para garantir a integridade física do potencial de dispersão em pequenas distâncias internucleares. Sem esta correção, os termos atrativos do tipo R^{-n} divergem matematicamente quando $R \rightarrow 0$ (a chamada "catástrofe de curto alcance"), resultando em contribuições puramente matemáticas e não físicas na região onde a física deve ser dominada pela repulsão de Pauli entre as nuvens eletrônicas [27, 28].

A função $\chi_n(R)$ introduz, portanto, uma suavização controlada que anula as forças de dispersão na origem, assegurando que a transição entre o regime de curto alcance (repulsivo) e o de longo alcance (atrativo) ocorra de maneira contínua, diferenciável e fisicamente consistente [16, 27]. A grande vantagem da forma funcional adotada é sua universalidade, permitindo que a construção da PES mantenha uma base teórica unificada para diferentes pares de interação no complexo $ArHSO_2$.

A evolução da função de amortecimento adimensional $\chi_n(R)$ em termos da distância reduzida é ilustrada na Figura 2.1. O perfil gráfico detalha o comportamento para as ordens multipolares $n = 6, 8$ e 10 , utilizando os parâmetros universais α e β propostos no formalismo de Varandas [15]. Observa-se que, conforme a distância internuclear diminui, a função atua atenuando as contribuições de dispersão, garantindo que o potencial total permaneça fisicamente consistente e livre de divergências não-físicas na região de curto alcance [15, 27]. Além disso, nota-se que quanto maior a ordem n , mais abrupto é o de-

caimento da função, refletindo a necessidade de um amortecimento mais acentuado para os termos de dispersão de ordem superior à medida que os núcleos se aproximam [13, 16].

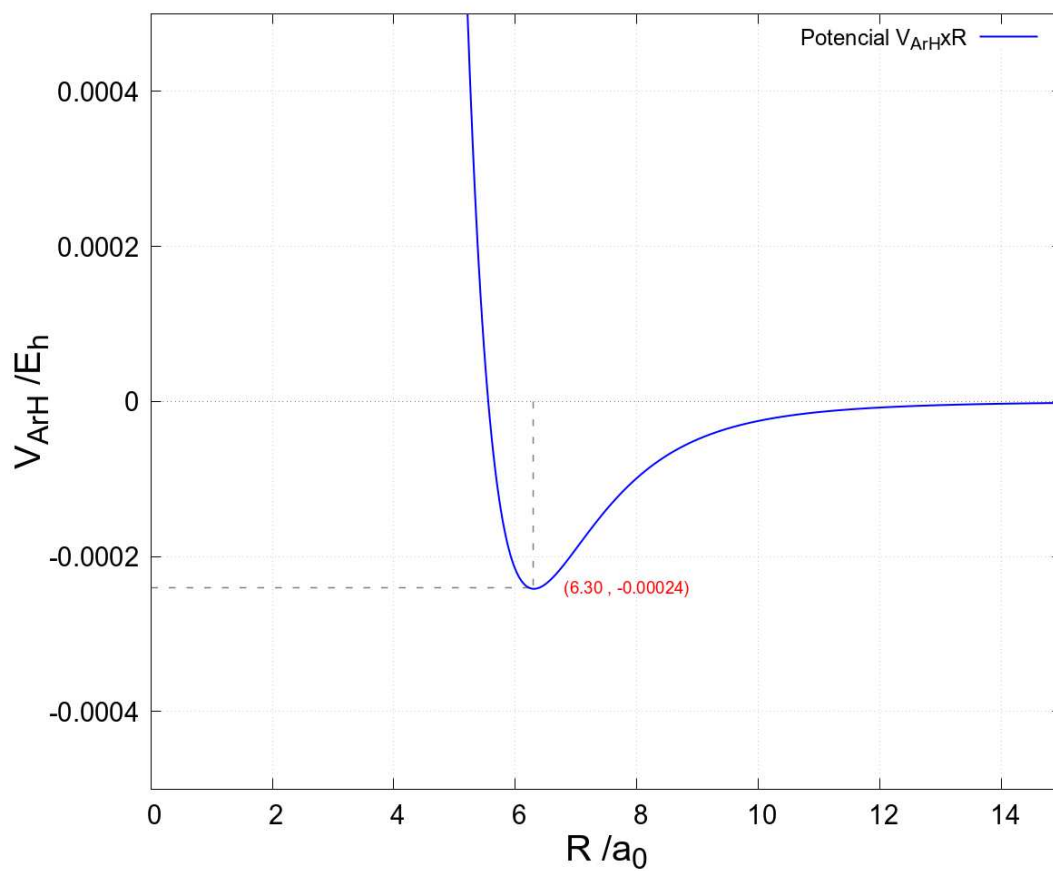
Figura 2.1: Representação da função de damping $\chi_n(R)$ para os parâmetros α e β utilizados nesse trabalho.



Fonte: Figura produzida pelo próprio autor.

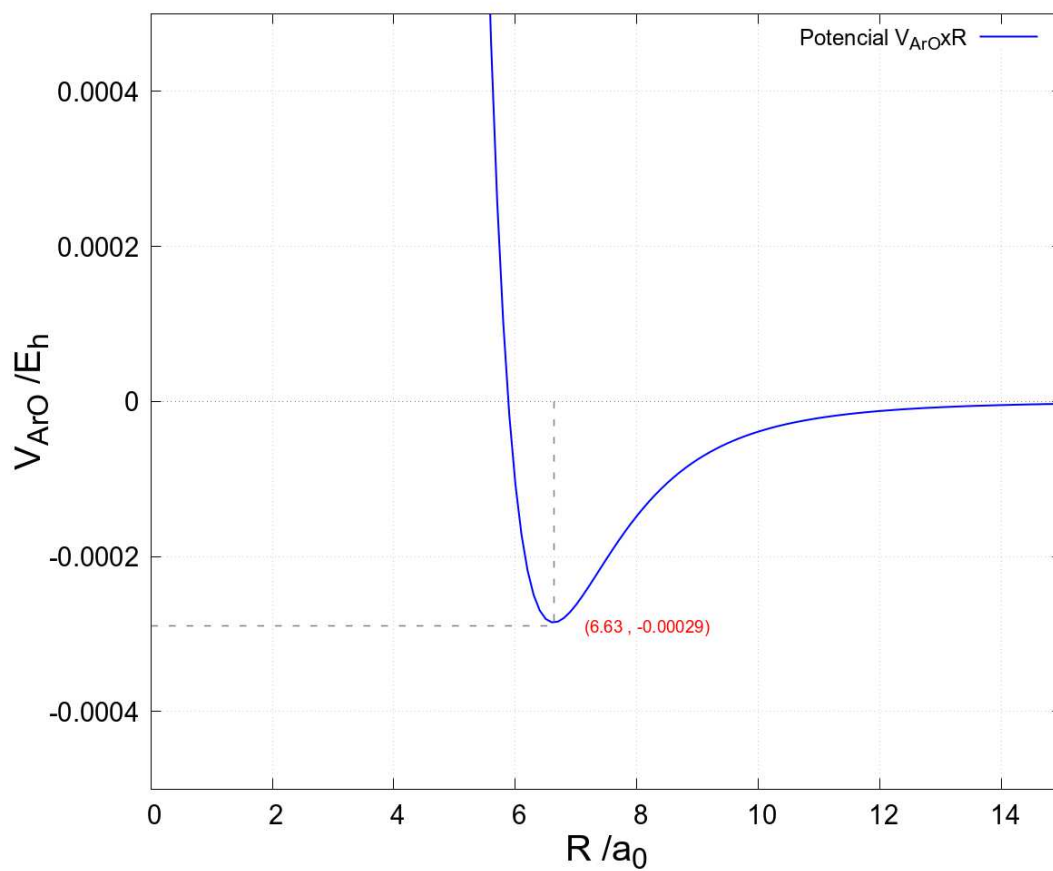
Com base nos dados teóricos previamente estabelecidos, foram feitas análises das diatômicas das PES's das interações entre ArH, ArO [26] e ArS. Tais resultados estão expostos por meio de um gráfico para cada uma que permite a visualização e interpretação da energia em função da distância interatômica. Esses gráficos são mostrados nas Figuras 2.2 a 2.4.

Figura 2.2: Representação da superfície de energia potencial da diatômica ArH indicando a profundidade do poço.



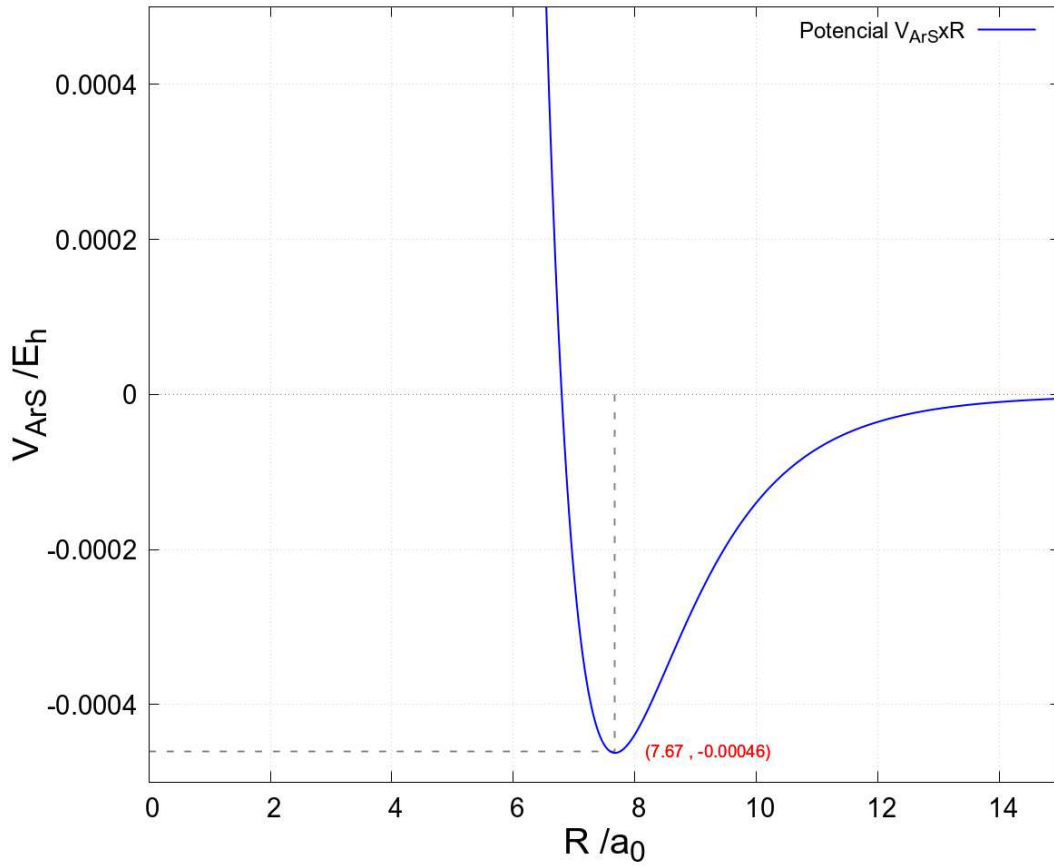
Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

Figura 2.3: Representação da superfície de energia potencial da diatômica ArO indicando a profundidade do poço.



Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

Figura 2.4: Representação da superfície de energia potencial da diatômica ArS indicando a profundidade do poço.



Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

Para cada diatômica, obteve-se, conforme é possível observar nos gráficos, $D_e = -0,00024/E_h$ e $R_e = 6,30/a_0$ para ArH, $D_e = -0,00029/E_h$ e $R_e = 6,63/a_0$ para ArO e $D_e = -0,00046/E_h$ e $R_e = 7,67/a_0$ para ArS. Tais valores mostram uma interação fraca entre o Ar e cada átomo de forma separada, ou seja, uma interação em que o Ar rouba o excesso de energia do birradical HSO_2 , sem alterar sua estrutura.

Dessa maneira, o potencial total do sistema é consolidado como a soma das contribuições provenientes das diferentes interações moleculares e intermoleculares que o constituem [9, 13]. Em complexos do tipo átomo-molécula, como o $ArHSO_2$, a energia potencial total (V_{total}) é obtida através do particionamento entre o potencial intramolecular do fragmento poliatômico e a soma dos potenciais de interação entre o átomo de Argônio e cada centro atômico da molécula hospedeira [15, 25].

Sob essa perspectiva, o potencial total incorpora a contribuição da estrutura in-

terna da molécula HSO_2 , representada pelo termo V_{HSO_2} , somada às interações específicas entre o átomo de Argônio e os centros atômicos que constituem o birradical [9, 15]. Assim, o potencial resultante depende das dez coordenadas internucleares $\{R_1, \dots, R_{10}\}$, conforme mostrado na Figura 4.1, que definem a configuração geométrica do complexo, refletindo adequadamente a dimensionalidade e a complexidade do sistema. A base consistente para o cálculo da PES do complexo $ArHSO_2$ é, portanto, expressa pela decomposição aditiva [13, 24]:

$$\begin{aligned} V_{ArHSO_2}(R_1, R_2, R_3, \dots, R_{10}) = & V_{HSO_2}(R_1, R_2, R_3, R_5, R_6, R_8) \\ & + V_{ArS}(R_4) + V_{ArO_a}(R_7) \\ & + V_{ArO_b}(R_9) + V_{ArH}(R_{10}), \end{aligned} \quad (2.39)$$

onde cada termo $V_{Ar\alpha}$ representa a contribuição energética de uma interação específica entre os constituintes, conforme o formalismo de muitos corpos [14, 30]. Esta decomposição é fundamental para o entendimento detalhado da estrutura e da estabilidade termodinâmica do complexo frente a processos colisionais [19, 24].

Uma etapa fundamental na validação da superfície de energia potencial construída consiste em verificar se a inclusão das interações com o átomo de Argônio preserva as propriedades intrínsecas do fragmento molecular [9]. Para esse fim, seguiu-se o protocolo de consistência sugerido por Varandas [13], comparando as energias mínimas e as geometrias de equilíbrio do HSO_2 isolado com aquelas obtidas a partir do potencial total V_{ArHSO_2} , mantendo o Argônio em uma separação assintótica suficientemente grande para que as interações de Van der Waals sejam desprezíveis [15]. A concordância entre esses valores, que serão apresentados e discutidos na seção de Resultados, assegura que a PES global é assintoticamente correta e que o potencial intramolecular foi integrado com sucesso à interação com o gás nobre [23].

2.4 Constantes Espectroscópicas

A partir da parametrização dos potenciais de interação diatômica estabelecidos na seção anterior, torna-se possível a determinação quantitativa das constantes espectroscópicas associadas a cada par de interação. Esta etapa é crucial para validar a precisão do modelo analítico, verificando quão fielmente o potencial descreve o comportamento vibracional e rotacional do sistema na região do poço de potencial [1, 2].

Os níveis de energia vibracional, fundamentais para a caracterização espectroscópica [33, 37], podem ser representados pela expansão anarmônica clássica

$$E(\nu) = \hbar c \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \hbar c \omega_e \chi_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \quad (2.40)$$

na qual ν é o número quântico vibracional, $\hbar$ representa a constante de Planck reduzida, c denota a velocidade da luz, ω_e é a frequência harmônica e $\omega_e \chi_e$ é a constante de anarmonicidade [34, 35].

Para a execução destes cálculos, foram empregadas as relações estabelecidas pelo formalismo de Dunham [32], que provê um elo matemático rigoroso entre as constantes espectroscópicas observáveis e as derivadas sucessivas do potencial de interação no ponto de equilíbrio [1, 36]. A expansão de Dunham demonstra que as constantes podem ser correlacionadas a um conjunto de parâmetros de expansão, a_n , que dependem intrinsecamente da curvatura da superfície de energia potencial [11, 42].

Neste contexto, define-se a função f_n , que representa as derivadas de ordem n do potencial diatômico avaliadas na distância de equilíbrio R_e . Este formalismo é articulado pela seguinte expressão:

$$f_n = \left(\frac{d^n V}{dR^n} \right)_{R=R_e}, \quad (2.41)$$

onde R_e corresponde à distância de equilíbrio da interação, o ponto de energia mínima onde a força resultante sobre os núcleos é nula [1, 31]. Através dessas derivadas, é possível extrair não apenas a frequência harmônica (ω_e), mas também parâmetros, como

de distorção, que descrevem pequenas deformações na molécula causadas pela rotação, e correções anarmônicas de ordem superior, permitindo uma comparação direta com dados experimentais consolidados na literatura [1, 2, 3].

A utilização das constantes da expansão de Dunham [1, 32] permite uma análise espectroscópica rigorosa, transformando as características topográficas de uma curva de energia potencial em parâmetros observáveis que podem ser confrontados diretamente com dados experimentais [2, 33]. O conhecimento das derivadas f_n no ponto de equilíbrio, em particular f_2 , f_3 e f_4 , é indispensável para o cálculo das constantes fundamentais que descrevem a dinâmica interna do sistema [35, 36].

Segundo a metodologia proposta por Araújo[1], tais parâmetros podem ser determinados mediante as relações fundamentais pela aproximação conforme apresentado a seguir.

- Frêquencia vibracilnal:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{f_2}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.42)$$

- Anarmonicidade:

$$\omega_e \chi_e = \left[\frac{5}{3} \left(\frac{f_3}{f_2} \right)^2 - \left(\frac{f_4}{f_2} \right) \right] \frac{2,1078 \times 10^{-16}}{\mu}, \quad (2.43)$$

em que $2,1078 \times 10^{-16}$ é um fator de conversão de unidades.

- Constante rotacional de equilíbrio:

$$B_e = \frac{\hbar}{8\pi^2 \mu R_e^2 c}. \quad (2.44)$$

- Constante de acoplamento vibração-rotação:

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(1 - \frac{R_e f_3}{3f_2} \right). \quad (2.45)$$

A aplicação das relações de Dunham aos dados obtidos para cada par diatômico

envolvendo o Argônio e os elementos constituintes do birradical HSO_2 (H , S e O) desempenha um papel duplo nesta investigação. Primeiramente, permite validar a fidelidade do ajuste da PES DMBE na região do poço de potencial, garantindo que as propriedades estruturais locais estejam em harmonia com os dados de referência [1, 9], que são os coeficientes dos níveis moleculares da equação (2.40) determinados experimentalmente. Em segundo lugar, fornece subsídios fundamentais para a interpretação das trajetórias dinâmicas, uma vez que a topologia da superfície nessas regiões governa os processos de espalhamento e captura colisional [24, 25, 31].

Com base no formalismo detalhado nas Equações (2.42), (2.43) e (2.44), foram determinadas as constantes espectroscópicas para as interações ArH , ArO e ArS . A Tabela 2.2 consolida os valores obtidos, permitindo uma análise comparativa da rigidez e da anarmonicidade de cada interação intermolecular [42].

Tabela 2.2: Constantes espectroscópicas para os potenciais diatômicos ArH , ArO e ArS .

	Constantes	ArH	ArO	ArS
Distância	R_e/a_0	6,30	6,63	7,33
Frequência	ω_e/cm^{-1}	55,23	67,61	92,67
Anarmonicidade	$\omega_e\chi_e/cm^{-1}$	2,24	13,02	42,12
Energia de Dissociação	D_e/cm^{-1}	27,62	63,65	100,95
Constante rotacional	B_e/cm^{-1}	0,54	2,12	3,06
Acoplamento vibracional-rotacional	α_e/cm^{-1}	0,001	0,005	0,008
Referência		[29]		

Fonte: Tabela produzida pelo próprio autor (2025).

A análise dos parâmetros compilados na Tabela 2.2 evidencia tendências físicas consistentes com a natureza das interações $Ar - X$ ($X = H, O, S$) no regime de Van der Waals [24, 25]. Observa-se que a frequência vibracional harmônica ω_e apresenta um decréscimo significativo ao transitar do sistema ArH para o ArO , comportamento que reflete o aumento da massa reduzida do par diatômico e a consequente redução da rigidez efetiva da interação [1, 2]. Tal tendência é característica de complexos fracamente ligados, nos quais as superfícies de energia potencial são marcadas por poços rasos e forças

restauradoras de pequena magnitude [16, 29].

A energia de dissociação eletrônica D_e exibe um incremento progressivo na sequência $ArH \rightarrow ArO \rightarrow ArS$, indicando uma estabilização energética mais acentuada na interação entre o Argônio e o átomo de Enxofre. Este fenômeno está intrinsecamente ligado à maior polarizabilidade do Enxofre em comparação ao Oxigênio e ao Hidrogênio, o que intensifica as contribuições de dispersão (correlação eletrônica de longo alcance) no potencial intermolecular [24, 27, 28]. Esse fortalecimento da interação, aliado ao aumento das massas atômicas, reflete-se diretamente nos valores da constante rotacional B_e , que diminuem à medida que o sistema se torna mais pesado e a distância de equilíbrio se desloca, resultando em um maior momento de inércia [33, 37].

Em suma, tais resultados corroboram a consistência física dos potenciais analíticos desenvolvidos via formalismo DMBE [9, 13]. A capacidade do modelo em reproduzir as tendências esperadas para complexos de Van der Waals, onde a dispersão é o motor da estabilidade, fornece a validação necessária para a utilização desta PES em estudos de dinâmica colisional e relaxação energética do birradical HSO_2 em banho de Argônio [19, 24, 25].

3 Superfície de Energia Potencial do Birradical HSO_2

O birradical HSO_2 [9, 21] constitui uma espécie molecular de interesse fundamental na físico-química de processos atmosféricos e em reações elementares envolvendo óxidos de enxofre [19, 23]. A complexidade da superfície de energia potencial do sistema é evidenciada pela presença de múltiplos mínimos e estados de transição. Em particular, a PES HSO_2 [9] revelou dois poços de potencial profundo correspondentes às estruturas HOSO e HSO, com profundidades aproximadas de 3 eV e 2 eV, respectivamente, conectados por uma barreira localizada próxima ao limite de dissociação $SO + OH$. Essa paisagem energética favorece processos de rearranjo intramolecular, competição entre canais reacionais e a formação de intermediários de vida relativamente longa. Do ponto de vista da estrutura eletrônica, o sistema é caracterizado pela presença de dois elétrons desemparelhados, cuja configuração confere reatividade elevada e uma topologia complexa à sua superfície de energia potencial, apresentando múltiplos caminhos de isomerização e diversos limites de dissociação energeticamente próximos [21, 22].

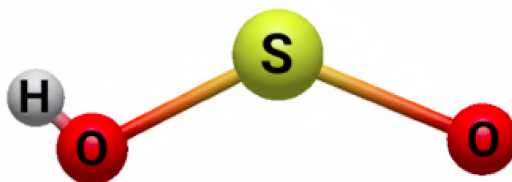
A determinação precisa da geometria de equilíbrio é uma etapa mandatória para a validação da PES intramolecular, uma vez que pequenas flutuações nas distâncias e ângulos de ligação podem resultar em desvios significativos nas frequências vibracionais e nas constantes espectroscópicas [1, 9]. No caso do birradical HSO_2 , a literatura e cálculos de alto nível indicam a coexistência de diferentes isômeros estáveis [9, 21]. Dentre estes, o arranjo em cadeia $H - O - S - O$ é de particular interesse para estudos de dinâmica molecular e estabilização colisional, dada a sua estabilidade relativa e conformação espacial característica [9, 23].

Diferente da estrutura em que o hidrogênio coordena-se diretamente ao átomo central de enxofre, a configuração apresentada na Figura 3.1 exhibe uma conectividade distinta: o átomo de hidrogênio liga-se a um dos oxigênios periféricos, que por sua vez está conectado ao enxofre. Esta organização espacial define a anisotropia do isômero, criando

regiões de densidade eletrônica contrastantes que atuarão como sítios preferenciais de interação (poços de Van der Waals) quando o sistema for expandido para incluir o átomo de Argônio [24, 25]

A Figura 3.1 ilustra a estrutura otimizada com a identificação de cada centro atômico, facilitando a correlação entre as coordenadas internas utilizadas na expansão de muitos corpos [13, 14] e a representação visual do sistema. Esta caracterização geométrica provê a base necessária para a subsequente modelagem da superfície global do complexo $ArHSO_2$ [30].

Figura 3.1: Representação molecular do birradical HSO_2 mostrando uma possível ligação do Hidrogênio com um dos átomos de Oxigênio.



Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

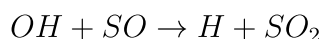
No contexto deste trabalho, o birradical HSO_2 [21] desempenha o papel de fragmento molecular fundamental sobre o qual se estabelece a interação intermolecular com o átomo de Argônio. Dentro do formalismo da Expansão de Muitos Corpos (*Double Many-Body Expansion* — DMBE), a descrição precisa de sua geometria de equilíbrio e de sua superfície intramolecular é imperativa para garantir que o potencial total, V_{ArHSO_2} , preserve integralmente as propriedades físicas, termodinâmicas e estruturais do sistema isolado [9, 13].

Essa consistência é vital para assegurar que a introdução do gás nobre como terceiro corpo atue apenas como um perturbador das coordenadas intermoleculares, ou seja, O Argônio não participa diretamente da reação, nem altera significativamente a estrutura eletrônica do birradical HSO_2 . Em vez disso, ele apenas introduz uma interação intermolecular relativamente fraca que modifica levemente a energia e a dinâmica do sistema, permitindo uma modelagem realista dos processos de transferência de energia e estabilização colisional sem distorcer a integridade eletrônica do fragmento poliatômico

[15, 23, 24].

3.1 Motivação e Objetivos

A motivação central deste trabalho fundamenta-se na persistente discrepância observada entre as previsões dos modelos teóricos de dinâmica molecular e os resultados experimentais obtidos para a cinética da reação



Estudos cinéticos experimentais registram constantes de velocidade elevadas, mesmo em regimes de baixas temperaturas, o que sugere um mecanismo de formação de produtos altamente eficiente e, possivelmente, sem barreira de energia [19, 23]. No entanto, simulações teóricas fundamentadas exclusivamente em colisões bimoleculares isoladas frequentemente subestimam essa eficiência, falhando em reproduzir a magnitude das taxas reacionais observadas em laboratório [9, 19].

Essa contradição teórica decorre, fundamentalmente, da natureza energética dos intermediários excitados formados durante o processo reacional. De acordo com Ballester et al. [19], a formação dos isômeros birradicais $HOSO^*$ e HSO_2^* constitui o estágio crítico do processo. Em modelos de vácuo absoluto (colisões isoladas), esses complexos ativados nascem com uma energia interna significativamente superior ao seu limite de dissociação [22]. Sem um meio de dissipação, a teoria prevê que esses intermediários sofram uma redissociação unimolecular rápida de volta aos reagentes ($OH + SO$) ou para canais de fragmentação não observados, antes que a estabilização como $H + SO_2$ possa ocorrer [19, 23].

Neste cenário, a hipótese do efeito de terceiro corpo surge como a explicação mais provável para a convergência entre teoria e experimento. Em ambientes gasosos reais ou em condições de matriz, a presença de um átomo inerte, como o Argônio (Ar), possibilita a ocorrência de colisões secundárias que atuam na remoção do excesso de energia vibracional do intermediário HSO_2^* [24]. Este processo de estabilização colisional, frequentemente associado ao mecanismo de chaperon [26], que é o mecanismo em que o

Ar não participa diretamente da transformação principal, mas auxilia o sistema a atingir uma configuração estável, promovendo o “resfriamento” do complexo ativado, permitindo que ele decaia para as regiões de mínimos estáveis da PES antes de atingir o limiar de dissociação reversa [24, 25].

Portanto, a construção de uma PES analítica e precisa para o sistema complexo $Ar - HSO_2$ representa uma etapa fundamental e inédita para a compreensão desta rede reacional. O mapeamento detalhado das interações de van der Waals entre o Argônio e o fragmento molecular permite descrever, em nível molecular, os mecanismos de transferência de energia intermolecular [1, 15]. Compreender a topografia desta PES, incluindo a localização de seus mínimos e a inclinação de suas paredes repulsivas, é essencial para validar a hipótese de estabilização por terceiro corpo e fornecer uma base confiável para futuros cálculos de dinâmica que visem reproduzir fielmente as constantes de velocidade observadas experimentalmente em condições de pressão finita [9, 24].

3.2 Dados da PES do Birradical HSO_2

A caracterização precisa da Superfície de Energia Potencial (PES) do birradical HSO_2 exige a definição de um conjunto de coordenadas internas que descrevam, de forma inequívoca, todos os graus de liberdade vibracionais do sistema. Dado que o HSO_2 é um sistema tetratômico, a sua geometria é completamente determinada por $3N - 6 = 6$ coordenadas internas.

A geometria do birradical HSO_2 foi parametrizada através de um conjunto de seis distâncias interatômicas, denotadas por R_i , que mapeiam a configuração espacial conforme exposto a seguir.

- $R_1 = d_{S-O_a}$: Distância entre Enxofre e Oxigênio (a);
- $R_2 = d_{S-O_b}$: Distância entre Enxofre e Oxigênio (b);
- $R_3 = d_{S-H}$: Distância entre Enxofre e Hidrogênio;
- $R_4 = d_{O_a-O_b}$: Distância entre Oxigênio e Oxigênio;
- $R_5 = d_{O_a-H}$: Distância entre Oxigênio (a) e Hidrogênio;

- $R_6 = d_{O_b-H}$: Distância entre Oxigênio (b) e Hidrogênio.

A modelagem teórica da interação entre o átomo de argônio e o birradical HSO_2 impõe um aumento significativo na complexidade do sistema de coordenadas. Enquanto o fragmento isolado HSO_2 é descrito por 6 coordenadas internas ($3N - 6$), a inclusão do átomo de gás nobre expande o sistema para um total de $3N - 6 = 9$ graus de liberdade internos, considerando o complexo como uma única supermolécula pentatômica. Contudo, para garantir uma descrição redundante e completa que facilite o mapeamento de todas as contribuições energéticas de dois, três e quatro corpos no formalismo DMBE, foi necessário a utilização de um conjunto de 10 distâncias interatômicas, sendo 6 distâncias interatômicas entre os átomos do birradical, e 4 distâncias interatômicas referentes ao Ar com cada átomo do HSO_2 .

As distâncias que envolvem o argônio (R_4, R_7, R_9 e R_{10}) são fundamentais para caracterizar o potencial das diatômicas ArS , ArO_a , ArO_b e ArH . Abaixo, estão detalhados o conjunto completo de coordenadas R_i ajustadas para este trabalho:

- $R_1 = d_{S-O_a}$: Distância entre Enxofre e Oxigênio (a);
- $R_2 = d_{S-O_b}$: Distância entre Enxofre e Oxigênio (b);
- $R_3 = d_{S-H}$: Distância entre Enxofre e Hidrogênio;
- $R_4 = d_{S-Ar}$: Distância entre Enxofre e Argônio;
- $R_5 = d_{O_a-O_b}$: Distância entre o Oxigênio (a) e Oxigênio (b);
- $R_6 = d_{O_a-H}$: Distância entre o Oxigênio (a) e Hidrogênio;
- $R_7 = d_{O_a-Ar}$: Distância entre o Oxigênio (a) e Argônio;
- $R_8 = d_{O_b-H}$: Distância entre o Oxigênio (b) e Hidrogênio;
- $R_9 = d_{O_b-Ar}$: Distância entre o Oxigênio (b) e Argônio;
- $R_{10} = d_{Ar-H}$: Distância entre o Argônio e Hidrogênio.

A determinação precisa da geometria de equilíbrio é o primeiro passo fundamental para validar a PES construída. Através de algoritmos de minimização numérica aplicados

sobre a PES intramolecular do HSO_2 , foi possível localizar o ponto de estacionalidade correspondente ao mínimo global de energia do sistema. Este ponto representa a configuração geométrica de maior estabilidade termodinâmica, onde o gradiente do potencial em relação às coordenadas nucleares é nulo e a matriz Hessiana é definida positiva (confirmando que a estrutura não é um estado de transição, mas um mínimo verdadeiro).

A caracterização da superfície de energia potencial do fragmento HSO_2 foi consolidada através da identificação de seus pontos críticos de mínima energia. A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros geométricos otimizados e a energia correspondente para o mínimo global do sistema, utilizando o conjunto de coordenadas internas que definem a conectividade do isômero $HOSO$.

Tabela 3.1: Parâmetros geométricos e energia para os mínimos da superfície de energia potencial HSO_2 .

Distâncias Interatômicas	
R_1/a_0	2,72
R_2/a_0	2,72
R_3/a_0	2,86
R_4/a_0	4,58
R_5/a_0	4,63
R_6/a_0	4,64
Energia / E_h	-0,4481

Estes resultados estruturais são cruciais, pois a precisão nas distâncias de equilíbrio impacta diretamente o gradiente do potencial e, por conseguinte, as frequências vibracionais e as constantes espectroscópicas do sistema [1, 33]. Qualquer desvio significativo em relação aos dados experimentais ou aos cálculos ab initio de alto nível, como os realizados via MRCI ou Coupled-Cluster [21, 22], comprometeria a descrição dos modos vibracionais e a integridade da dinâmica de colisões do complexo $ArHSO_2$.

A excelente concordância dos valores expostos com os dados já existentes [9] valida o uso do formalismo DMBE [13, 14] para a descrição do fragmento HSO_2 neste trabalho. Esta consistência assegura que a superfície intramolecular é capaz de representar fielmente o birradical, provendo uma base sólida para o mapeamento das interações intermoleculares

com o átomo de Argônio [23, 24].

A análise vibracional, fundamentada nos autovalores da matriz Hessiana, revelou a existência de seis frequências vibracionais reais e positivas, além das seis frequências nulas associadas aos graus de liberdade translacionais e rotacionais do sistema [11, 33]. A ausência de frequências imaginárias (autovalores negativos) confirma categoricamente que a estrutura localizada trata-se de um mínimo estável na superfície de energia potencial, e não de um ponto de sela ou estado de transição [10].

Os parâmetros estruturais e as frequências harmônicas resultantes, que variam de 379,48 a 1380,67 cm^{-1} , encontram-se detalhados na Tabela 3.2. A correta descrição destes modos normais de vibração é de suma importância, pois eles refletem a curvatura local do potencial e ditam a capacidade de armazenamento de energia interna do birradical [9, 35]. A concordância entre as frequências calculadas através do formalismo DMBE e os dados experimentais ou ab initio de alta precisão [9, 21] valida a integridade do fragmento HSO_2 , assegurando que as propriedades dinâmicas do sistema sejam representadas de forma fidedigna durante os processos de relaxação colisional [19, 23].

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais, energéticos e vibracionais obtidos para o mínimo global da PES do HSO_2 .

Propriedade	Valor Obtido
Energia de Mínimo (V_{min})	$-0,4481/E_h$
Número de Frequências Imaginárias	0
Frequências Vibracionais (cm^{-1})	
ν_1	1380,67
ν_2	1315,45
ν_3	1103,26
ν_4	1011,32
ν_5	667,40
ν_6	379,48

A compreensão completa da dinâmica deste sistema reacional exige a inclusão de um novo elemento perturbador, aqui representado pelo átomo de Argônio. A transição de um sistema isolado para um complexo de van der Waals impõe um aumento significativo na dimensionalidade do problema, exigindo que a PES seja expandida para acomodar interações anisotrópicas de longo alcance e correções de dispersão [16, 24].

Dessa forma, os dados obtidos nesta etapa servem como o alicerce fundamen-

tal sobre o qual será construída, no capítulo seguinte, a superfície de energia potencial total para o sistema quaternário $ArHSO_2$. Nesse novo estágio, o foco recairá sobre a correta descrição das forças de dispersão e a integração dos novos graus de liberdade intermoleculares [15, 25]. Essa expansão permitirá, futuramente, o estudo detalhado das trajetórias dinâmicas, elucidando como a interação colisional provê o mecanismo de relaxação necessário para a sobrevivência térmica do intermediário HSO_2^* em ambientes gasosos [24, 26].

4 Construção e Caracterização da Superfície de energia Potencial do Complexo $ArHSO_2$

A construção da Superfície de Energia Potencial (PES) do complexo $ArHSO_2$ constitui uma etapa fundamental para a investigação detalhada das interações intermoleculares presentes nesse sistema quaternário. Esta análise provê o embasamento teórico necessário para a elucidação das propriedades estruturais, dinâmicas e espectroscópicas que regem o comportamento do birradical em ambientes colisionais [9, 24].

Portanto, o presente capítulo tem como finalidade apresentar, de maneira organizada e crítica, os resultados obtidos na caracterização do potencial de interação que define a paisagem energética do sistema $ArHSO_2$. Além de expor os dados numéricos, discute-se sua relevância física, as tendências de longo alcance e as implicações dinâmicas derivadas da análise da PES, oferecendo uma visão abrangente de como a presença do Argônio altera o destino químico do birradical HSO_2 [9, 15].

4.1 Caracterização da PES do Complexo $ArHSO_2$

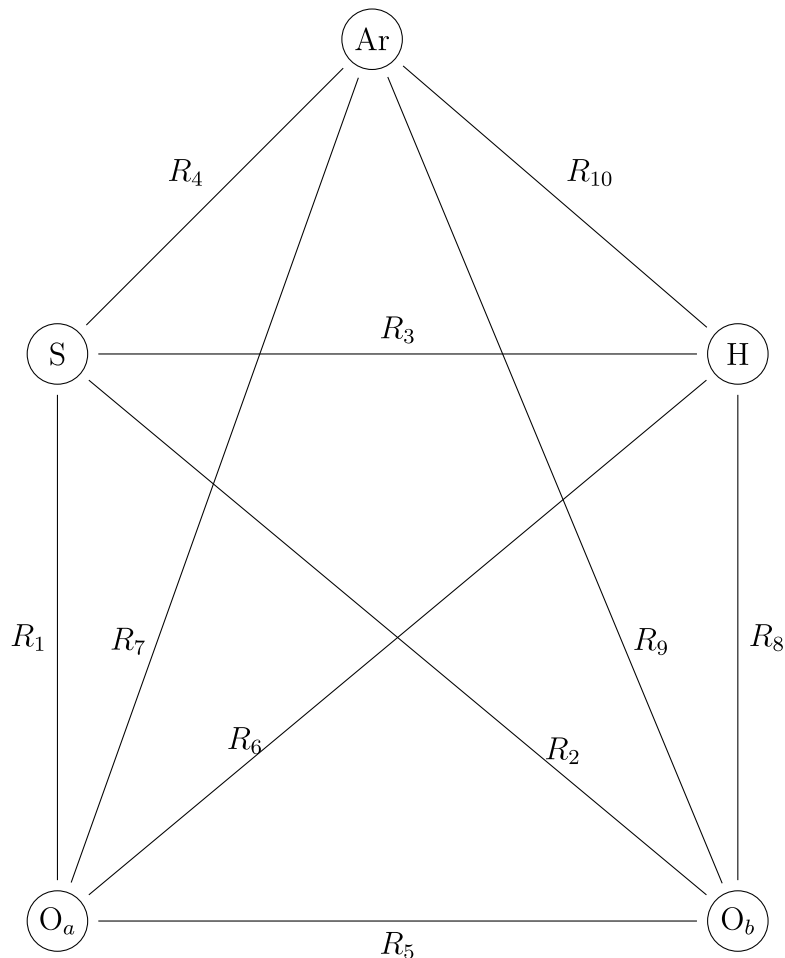
A caracterização da PES DMBE para o estado fundamental do HSO_2 revela uma arquitetura molecular complexa, composta por uma rede de mínimos locais e globais interconectados. O mínimo global corresponde ao isômero planar HOSO, que exibe uma conectividade em cadeia onde o hidrogênio está ligado a um dos oxigênios periféricos. Adicionalmente, localizam-se mínimos locais de energia mais elevada, como o isômero HSO_2 (de simetria C_s , com o hidrogênio ligado diretamente ao enxofre) e o arranjo instável $HSOO$.

Além dos mínimos covalentes, ou seja, poços profundos correspondentes aos isômeros ligados covalentemente (HSO e HOSO) e poços rasos correspondentes aos complexos pré-reativos ou pós-reativos de van der Waals ($H\cdots OSO$, $HSO\cdots O$, $SO\cdots OH$), a superfície descreve diversos mínimos de van der Waals de longo alcance, que governam as

interações assintóticas e os canais de entrada da reação. Entre essas estruturas, destacam-se os complexos fracamente ligados $H \cdots OSO$, $HSO \cdots O$ e $SO \cdots OH$, cujas geometrias refletem a anisotropia das forças intermoleculares e as regiões de atração eletrostática e de dispersão entre os fragmentos. Esta multiplicidade de configurações estáveis, conectada por diversos estados de transição (TS), como os que interconvertem os isômeros $HSO_2 \rightleftharpoons HOSO$ ou descrevem os limites de dissociação $H + SO_2 \rightleftharpoons HOSO$, evidencia a necessidade de uma descrição analítica precisa para o correto tratamento da transferência de energia colisional com o Argônio.

A transição de um sistema de quatro centros para um sistema de cinco centros exige uma parametrização rigorosa das interações de longo alcance e da acentuada anisotropia do potencial, garantindo que as forças de dispersão e o amortecimento sejam descritos de forma fisicamente consistente. A descrição estrutural das distâncias internucleares $\{R_1, \dots, R_{10}\}$, que definem a configuração espacial e a conectividade do complexo $ArHSO_2$, será detalhada a seguir na Figura 4.1, fundamentando a base geométrica para o mapeamento das interações intermoleculares.

Figura 4.1: Representação esquemática de $ArHSO_2$ indicando as distâncias entre cada átomo adotadas nesse trabalho. Os dois oxigênios foram indicados como O_a e O_b .



Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

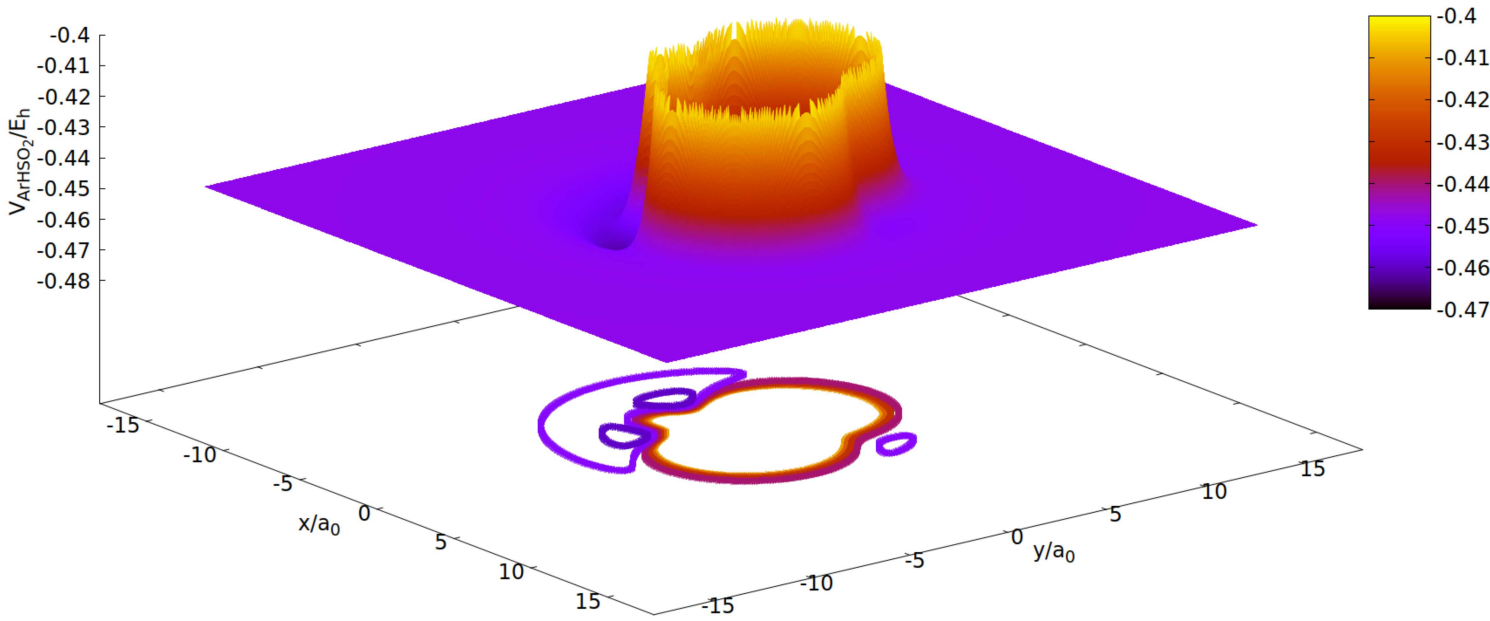
Para a caracterização da PES do sistema complexo $ArHSO_2$, adotou-se uma estratégia de mapeamento em que o birradical HSO_2 foi mantido em sua geometria de equilíbrio, enquanto o átomo de Argônio realizou uma varredura espacial em seu entorno. O objetivo central dessa análise foi determinar as regiões de máxima estabilidade e o valor da energia de interação mínima para o sistema total. Como resultado dessa varredura, identificou-se um mínimo global de energia aproximadamente em $-0,44657 E_h$.

A configuração do birradical fixo engloba os arranjos estruturais discutidos anteriormente, como o isômero estável HOSO (mínimo global) e o isômero local HSO_2 . Além disso, a estrutura da superfície é influenciada pelos diversos caminhos da transformação da estrutura molecular, sem que ocorra dissociação completa dos fragmentos, e limites

de dissociação definidos pelos estados de transição (TS_1 a TS_6), que conectam arranjos como $H + SO_2 \rightleftharpoons HOSO$ e $HSO_2 \rightleftharpoons HOSO$.

A influência espacial do átomo de Argônio e a profundidade do poço de potencial encontrado podem ser observadas na Figura 4.5, que apresenta a representação tridimensional da superfície V_{ArHSO_2} , que representa o potencial de como o Ar se localiza em diferentes pontos em torno do HSO_2 , e suas respectivas curvas de contorno no plano xy .

Figura 4.2: Representação da superfície de energia potencial de $ArHSO_2$ em que o Ar se localiza em diferentes pontos em torno do birradical HSO_2 fixo.



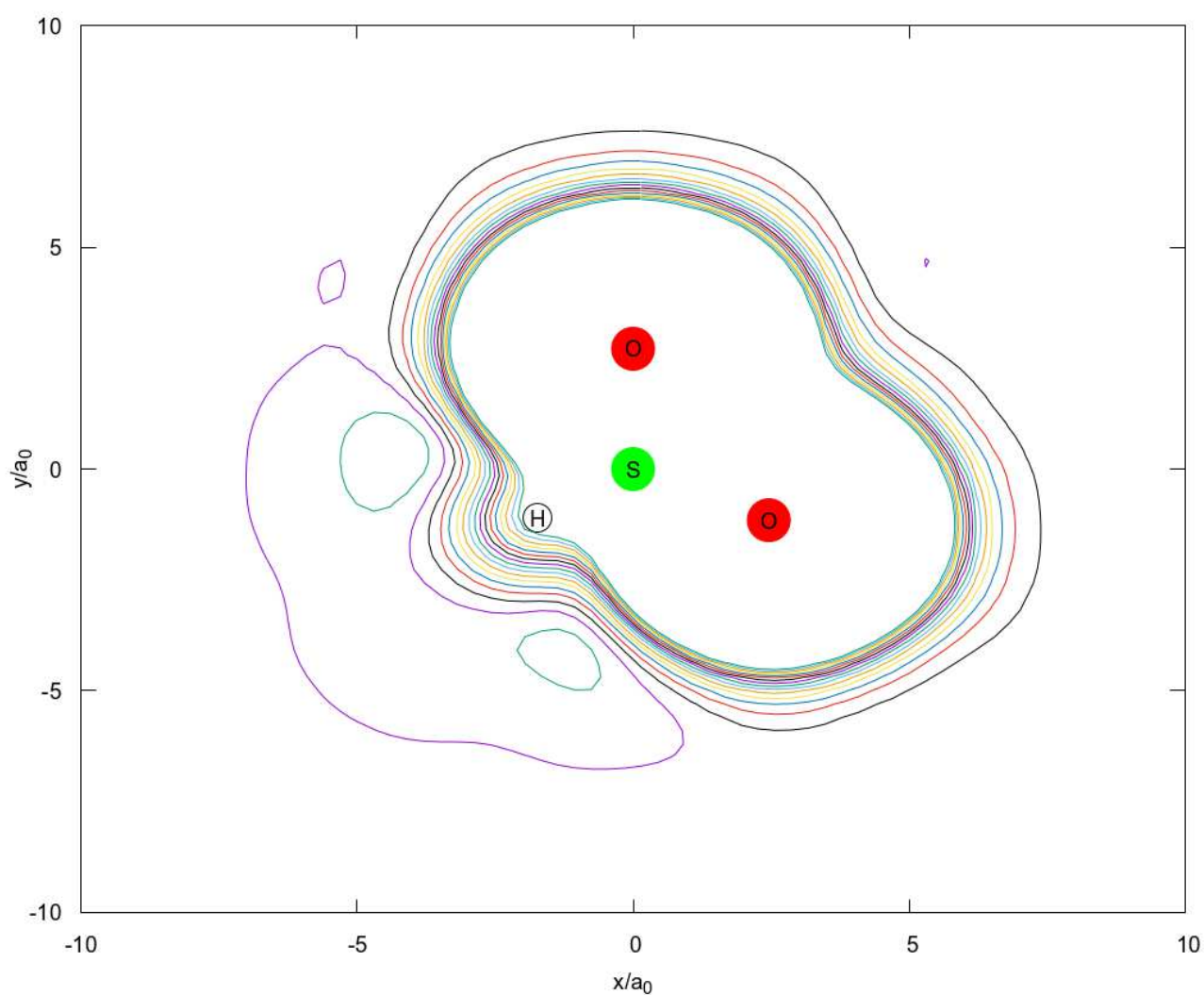
Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

O contorno bidimensional, mapeado no plano xy , constitui uma representação planificada das variações de energia potencial inerentes ao movimento translacional do átomo de Argônio em torno do birradical HSO_2 . Nesta análise, a geometria de equilíbrio do birradical é mantida fixa, permitindo que a representação sintetize fielmente a PES intermolecular. Esse mapeamento é essencial para a identificação espacial das orientações nas quais a interação $ArHSO_2$ é energeticamente mais favorável, revelando os mínimos e máximos locais que definem a dinâmica do sistema.

Na Figura 4.3, observa-se a projeção do birradical HSO_2 no plano, onde as curvas de nível de energia delimitam os canais de entrada que facilitam a transferência de energia colisional e a consequente estabilização do complexo ativado. Tal detalhamento é

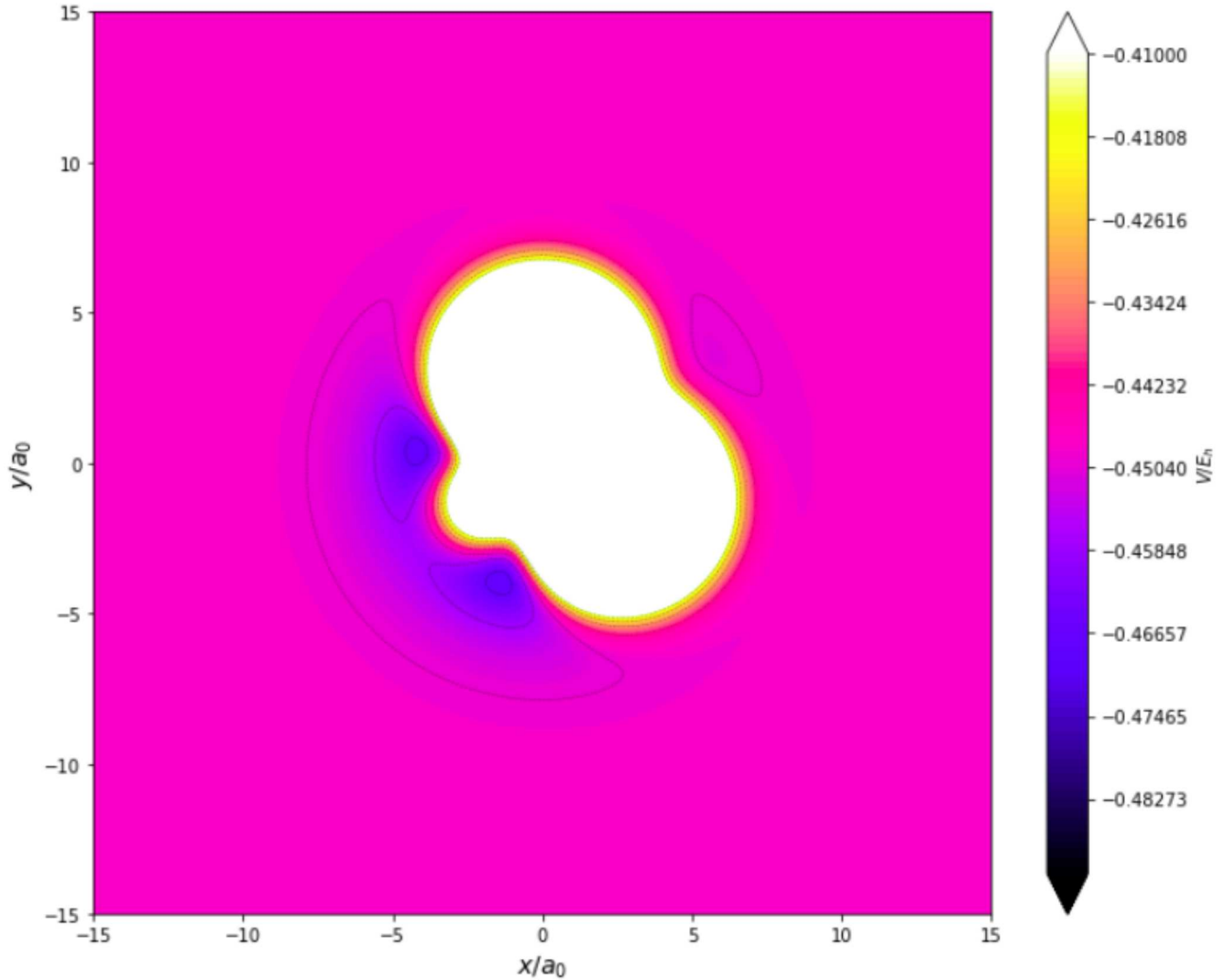
fundamental para validar a hipótese do efeito de terceiro corpo, garantindo que o potencial de interação descreva corretamente a relaxação vibracional do sistema. A Figura 4.4 representa o mapa energético do HSO_2 para pontos diferentes de localização do Ar em seu torno.

Figura 4.3: Representação do contorno da superfície de energia potencial de $ArHSO_2$ no plano do birradical HSO_2 .



Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

Figura 4.4: Representação do mapa energético do contorno da superfície de energia potencial de $ArHSO_2$ no plano do birradical HSO_2 .



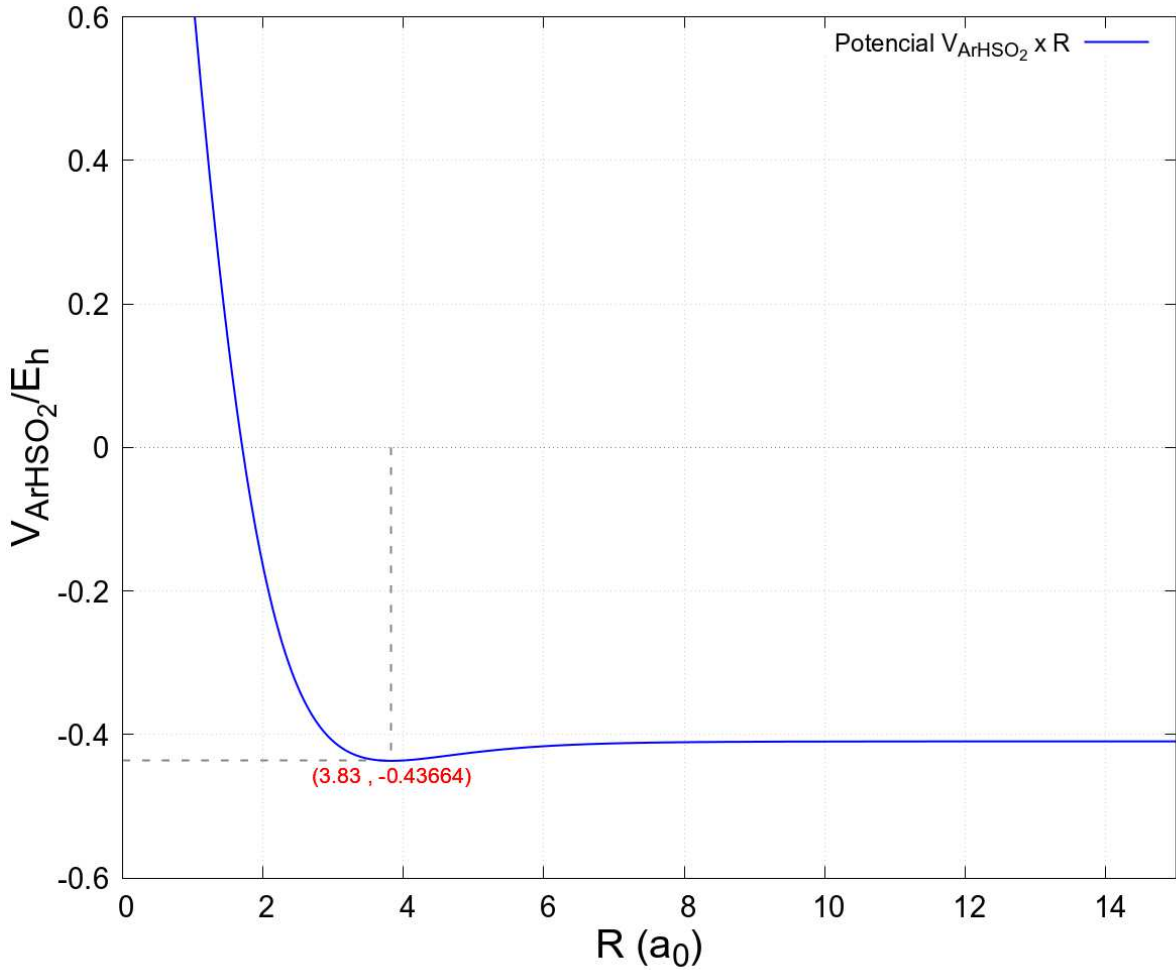
Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

A assimetria observada nas curvas de isocontorno é um reflexo direto da natureza não isotrópica do potencial de interação intermolecular. Esta característica indica que determinadas trajetórias de aproximação do Argônio são energeticamente mais acessíveis, sugerindo a existência de sítios preferenciais de interação localizados nas proximidades das regiões de maior densidade eletrônica do fragmento molecular.

Conforme detalhado anteriormente, o potencial de interação total, V_{ArHSO_2} , foi consolidado através do somatório do termo intramolecular V_{HSO_2} com as contribuições das interações diatômicas V_{ArH} , V_{ArO} e V_{ArS} . Este arranjo permite descrever como o átomo de gás nobre interage com cada centro atômico do birradical, resultando no perfil energético apresentado na Figura 4.5, que é um corte energético da interação do Ar com HSO_2 com

relação ao seu centro de massa, em que R é um dos canais (R_4, R_7, R_9, R_{10}).

Figura 4.5: Representação da superfície de energia potencial de $ArHSO_2$ indicando o valor de energia mínima.



Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

Através da análise da curva de potencial $V_{ArHSO_2} \times R$, é possível examinar o comportamento da interação à medida que o Argônio se desloca em relação ao birradical HSO_2 , mantido fixo em sua geometria de equilíbrio. O perfil gráfico ilustra a competição entre as forças atrativas de longo alcance (dispersão) e as forças repulsivas de curto alcance (sobreposição eletrônica).

Em distâncias curtas, o potencial exhibe um aumento abrupto, caracterizando a barreira repulsiva de Pauli. Ao avançar para coordenadas intermédias, o sistema atinge uma região de máxima estabilidade térmica, onde se localiza o mínimo global da interação. Este ponto de equilíbrio está situado na distância $R = 3,83 a_0$, apresentando

uma profundidade de poço correspondente a $-0,43664 E_h$. Além deste ponto, a curva tende assintoticamente ao limite de dissociação, evidenciando o alcance das forças de Van der Waals que operam no complexo.

4.2 Dados Numéricos

Esta seção apresenta a análise detalhada dos resultados numéricos obtidos através do mapeamento da Superfície de Energia Potencial (PES) para o complexo quaternário $ArHSO_2$. O foco principal reside na caracterização dos pontos estacionários, na avaliação da estabilidade geométrica e na determinação das propriedades vibracionais que regem a interação entre o gás nobre e o birradical.

4.2.1 Caracterização do Mínimo Global e Estabilidade

O mapeamento da PES possibilitou a identificação das configurações de maior estabilidade para o sistema. O mínimo global determinado representa a separação internuclear de equilíbrio entre o átomo de Argônio e o fragmento HSO_2 . Este estado define um complexo fracamente ligado, típico de sistemas de Van der Waals, onde a estabilização energética é governada predominantemente por forças de dispersão e contribuições eletrostáticas residuais. Para distâncias internucleares inferiores ao ponto de equilíbrio, observa-se o aumento abrupto do potencial devido à repulsão eletrônica de curto alcance. Inversamente, para separações superiores ao mínimo, o potencial converge gradualmente para o regime assintótico, aproximando-se do limite de dissociação onde a energia de interação entre as espécies torna-se desprezível.

4.2.2 Análise de Pontos Estacionários

Além do isômero estável HOSO (mínimo global) e do isômero local HSO_2 , a superfície descreve diversos mínimos de Van der Waals de longo alcance, como os complexos $H \cdots OSO$, $HSO \cdots O$ e $SO \cdots OH$.

A Tabela 4.1 sumariza as energias e as coordenadas interatômicas para os seis principais mínimos localizados nesta investigação.

Tabela 4.1: Energias e coordenadas interatômicas para os pontos selecionados da superfície de energia potencial do sistema $ArHSO_2$.

Distâncias	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
R_1/a_0	2,74	2,73	2,73	2,69	2,73	2,73
R_2/a_0	2,75	2,75	2,75	2,72	2,74	2,74
R_3/a_0	2,88	2,84	2,88	5,76	4,86	4,87
R_4/a_0	6,13	6,13	6,13	7,96	6,83	7,78
R_5/a_0	4,71	4,69	4,71	4,62	4,74	4,73
R_6/a_0	4,62	4,61	4,61	3,79	6,39	6,67
R_7/a_0	5,41	5,03	5,41	6,80	5,67	5,53
R_8/a_0	4,71	4,72	4,72	6,56	6,66	6,18
R_9/a_0	5,24	7,31	5,23	6,71	5,28	6,18
R_{10}/a_0	6,59	6,62	6,61	5,17	4,67	4,11
Energia / E_h	-0,43999	-0,43997	-0,43996	-0,41720	-0,40985	-0,40922

Fonte: Tabela produzida pelo próprio autor (2025).

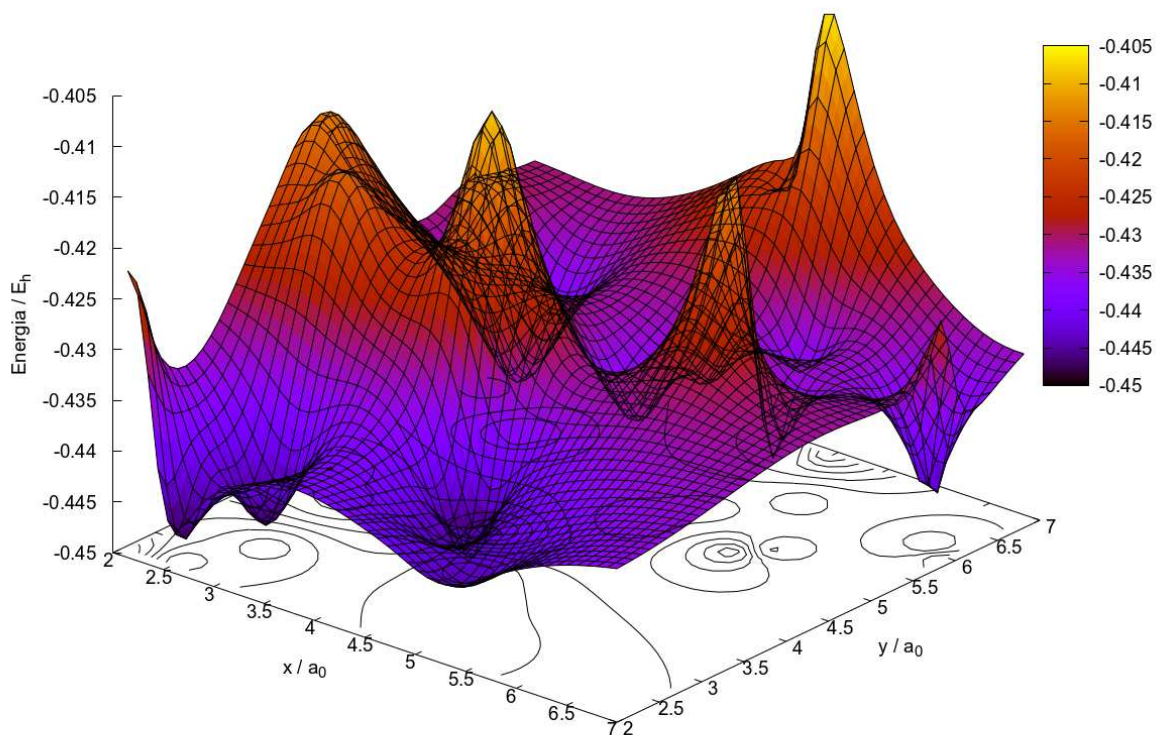
A investigação da Superfície de Energia Potencial (PES) para o sistema $ArHSO_2$ revelou uma paisagem energética rica em pontos estacionários, cujas propriedades geométricas e energéticas para os seis principais pontos selecionados estão sumarizadas na Tabela 4.1. Essas configurações representam diferentes orientações espaciais do átomo de Argônio ao redor do birradical HSO_2 , indicando que a estabilidade do complexo é sensível à disposição angular do gás nobre.

A Tabela 4.1 detalha as dez coordenadas interatômicas que definem a conectividade do sistema quaternário. Observa-se que, para os Pontos 1, 2 e 3, as distâncias R_1 (S-O) e R_3 (O-H) permanecem próximas aos valores de equilíbrio do fragmento isolado ($R_1 \approx 2,74 a_0$ e $R_3 \approx 2,88 a_0$), demonstrando que a presença do Argônio nestas configurações exerce uma perturbação mínima na estrutura interna do birradical. A energia de interação para estes pontos situa-se em torno de $-0,4399 E_h$, caracterizando-os como as regiões de maior estabilidade identificadas nesta série.

A visualização da complexidade da PES é facilitada pelos mapas de contorno

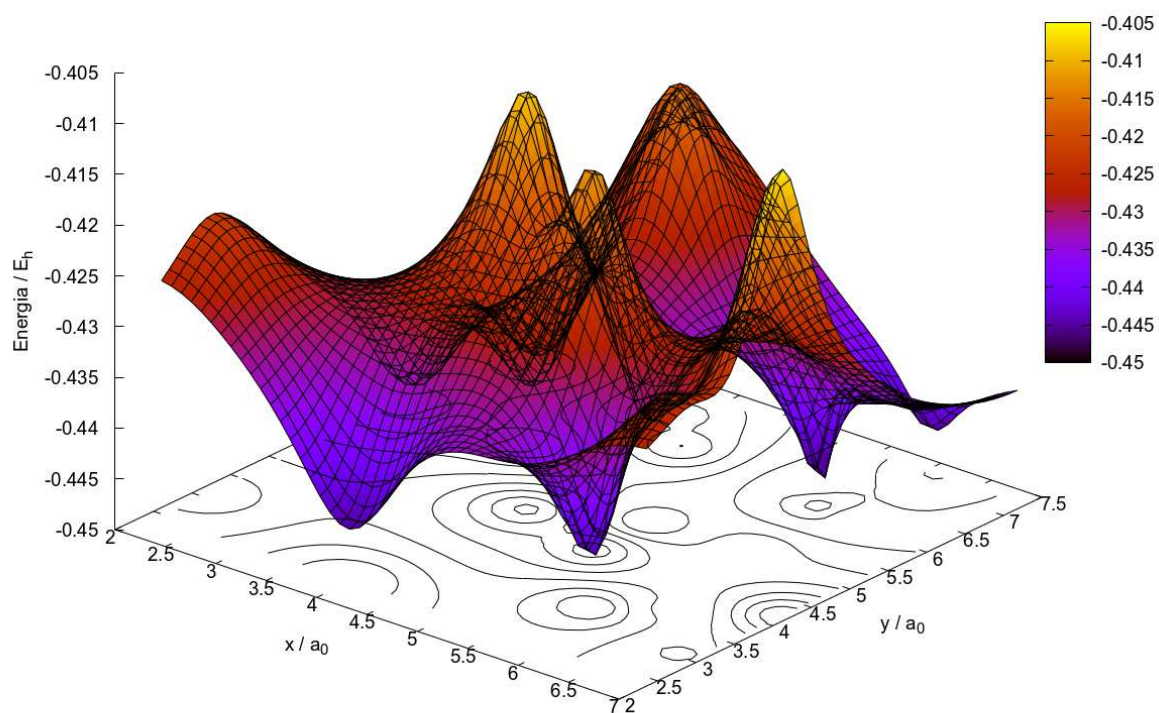
apresentados nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11. Estas superfícies indicam que as barreiras de potencial que separam os mínimos listados na Tabela 4.1 são relativamente baixas, permitindo que o sistema explore diferentes orientações espaciais por meio de movimentos quase livres do átomo de Argônio em torno do birradical.

Figura 4.6: Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.



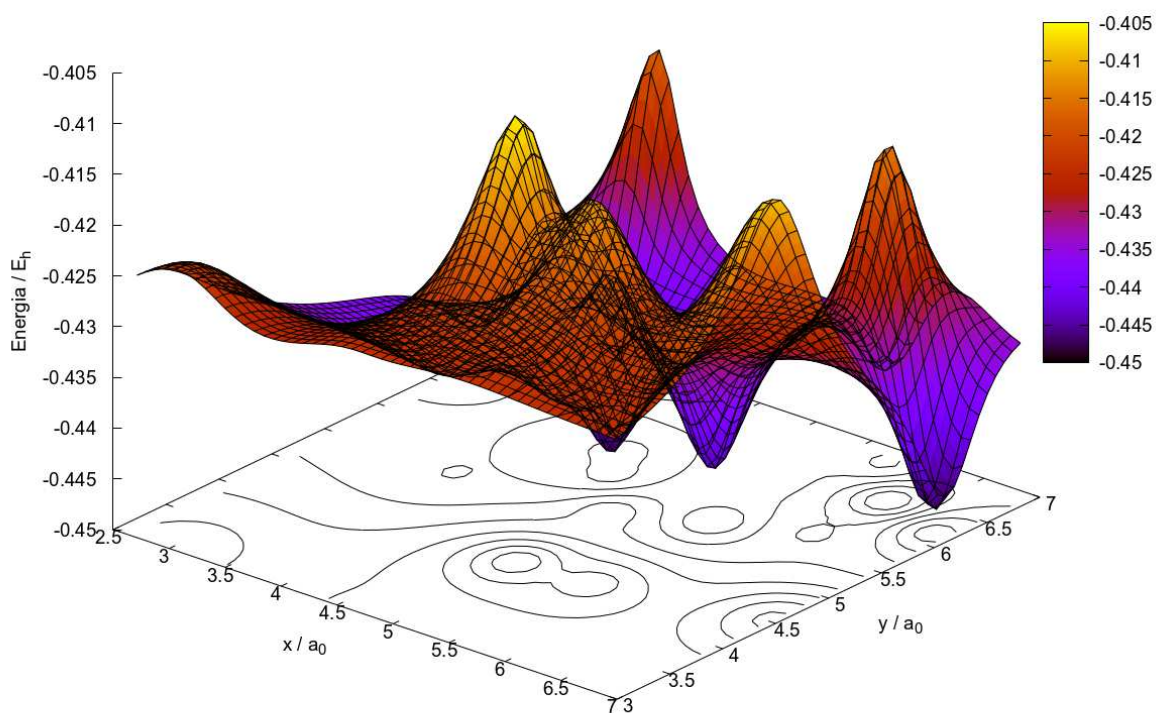
Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

Figura 4.7: Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.



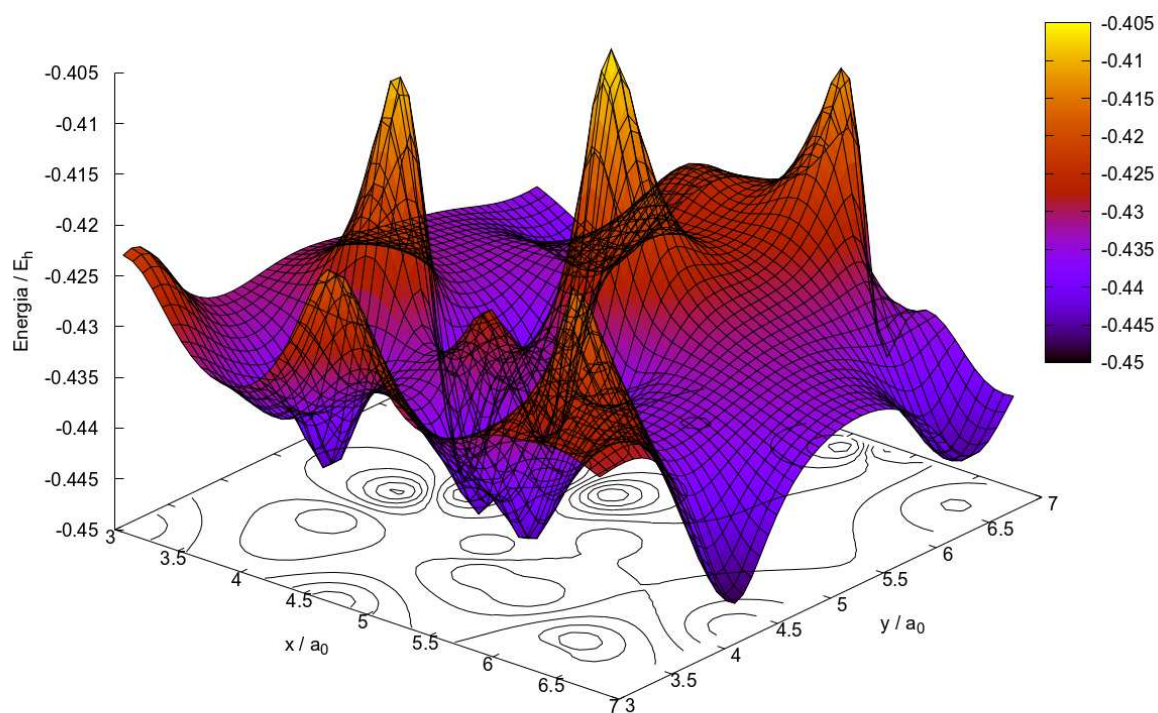
Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

Figura 4.8: Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.



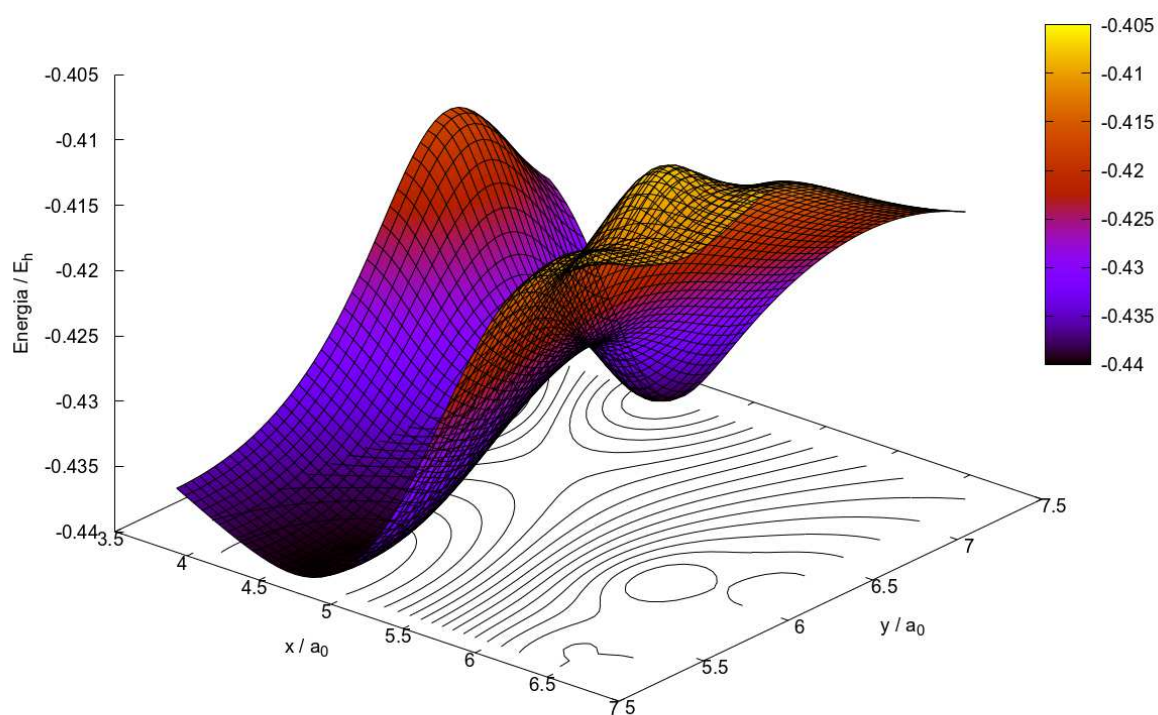
Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

Figura 4.9: Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.



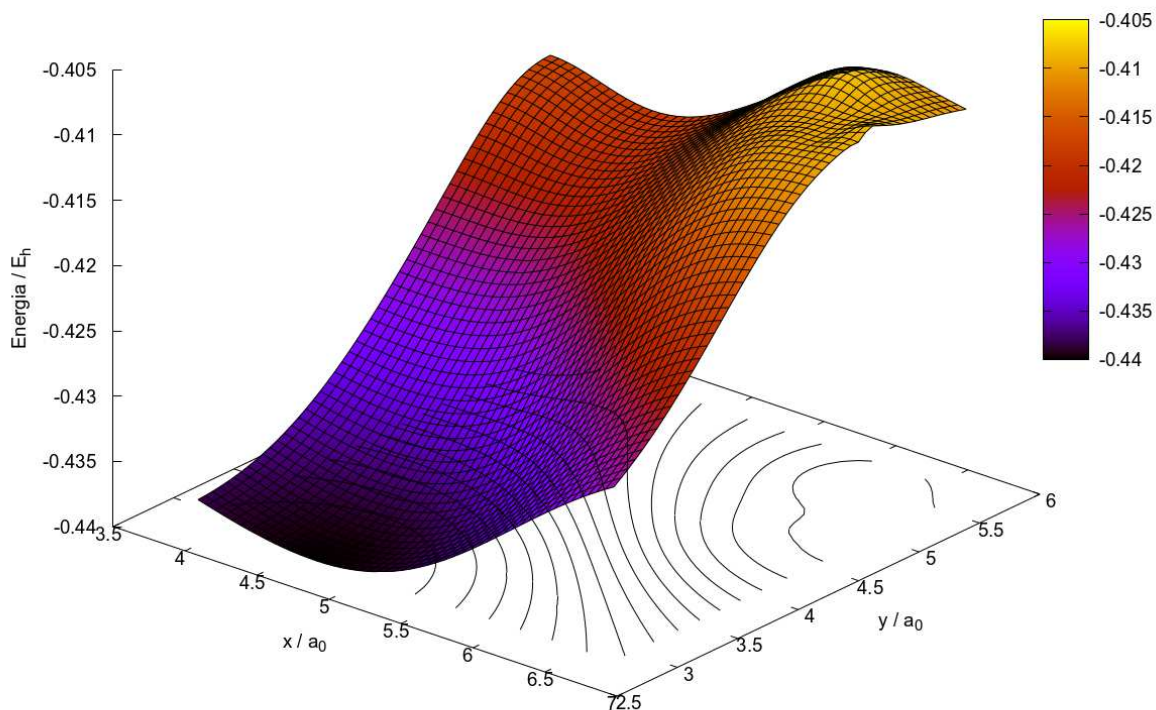
Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

Figura 4.10: Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.



Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

Figura 4.11: Mapa de contorno da superfície de energia potencial para diferentes configurações interatômicas para os pontos de transição dos mínimos apresentados na Tabela 4.1.



Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2025).

Observa-se que as barreiras de potencial que separam os mínimos listados na Tabela 4.1 são relativamente baixas, o que corrobora os resultados das frequências vibracionais de baixa energia, como observado para o modo $\omega_9 \approx 170 \text{ cm}^{-1}$. Tal característica indica que o complexo possui uma dinâmica interna flexível, típica de sistemas fracamente ligados por forças de van der Waals, onde o átomo de argônio apresenta uma mobilidade considerável em torno do birradical HSO_2 .

Para complementar a caracterização estrutural e confirmar a natureza dos pontos estacionários, realizou-se a análise vibracional a partir do cálculo dos modos normais na geometria de mínima energia. Esta etapa é fundamental para validar se as configurações obtidas correspondem, de fato, a mínimos verdadeiros na PES. Conforme apresentado na

Tabela 4.2, a ausência de frequências imaginárias ($k_{neg} = 0$) para todos os conjuntos analisados ratifica que as estruturas localizadas representam mínimos locais ou globais, e não estados de transição.

Os modos normais de vibração permitem identificar as principais contribuições dos movimentos internos que governam a dinâmica do sistema. No complexo $ArHSO_2$, as frequências mais elevadas (como ω_1 e ω_2) estão associadas aos estiramentos intramoleculares do fragmento HSO_2 , enquanto as frequências de menor magnitude refletem os modos intermoleculares de estiramento e deformação angular entre o gás nobre e o birradical. A flexibilidade do sistema, evidenciada pelas baixas frequências vibracionais intermoleculares, sugere que o complexo pode explorar diferentes orientações espaciais com baixo custo energético, favorecendo processos de transferência de energia colisional.

Tabela 4.2: Frequências vibracionais (cm^{-1}) da PES $ArHSO_2$

Modos	Conj. 1	Conj. 2	Conj. 3	Conj. 4	Conj. 5	Conj. 6
ω_1	2914,29	3020,13	2914,29	3992,10	3992,10	3992,10
ω_2	2809,38	2875,08	2809,38	4902,07	4902,07	4902,07
ω_3	1813,80	2045,91	1813,80	3210,14	3210,14	3210,14
ω_4	1097,71	1173,35	1097,71	72,53	269,18	711,36
ω_5	907,98	1012,27	907,98	1360,05	1360,05	1360,05
ω_6	706,70	753,74	706,70	650,85	650,85	650,85
ω_7	2429,97	2469,06	2429,97	62,64	1715,69	339,05
ω_8	178,02	199,09	178,02	1519,53	1519,53	1519,53
ω_9	170,47	192,34	170,47	77,67	84,25	85,53
k_{neg}	0	0	0	0	0	0

Os resultados compilados na Tabela 4.2 ratificam a estabilidade dinâmica de todas as estruturas estacionárias localizadas durante o mapeamento da superfície. A confirmação de que o número de frequências imaginárias (k_{neg}) é nulo para todos os conjuntos assegura que os pontos reportados correspondem a mínimos verdadeiros na

PES, e não a estados de transição ou pontos de sela de ordem superior.

A distribuição do espectro vibracional revela uma clara distinção entre os graus de liberdade internos e externos do complexo

- Os modos de menor frequência, exemplificados por ω_8 e ω_9 nos conjuntos iniciais, estão associados a movimentos de translação e libração do átomo de Argônio em relação ao centro de massa do HSO_2 .
- Os valores situados tipicamente abaixo de 200 cm^{-1} refletem a baixa curvatura do potencial nas regiões de interação de longo alcance, característica fundamental de sistemas fracamente ligados por forças de van der Waals.
- As frequências mais elevadas (ω_1 a ω_3) permanecem vinculadas aos modos normais do birradical HSO_2 , apresentando apenas pequenos deslocamentos (*red/blue shifts*) em comparação ao monômero isolado, o que indica que a perturbação eletrônica causada pelo Argônio é sutil, mas mensurável.

Em suma, a convergência entre a análise estrutural, os mapas de contorno apresentados nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11, e o espectro vibracional, valida a consistência da superfície de energia potencial construída via formalismo DMBE. A existência desses isômeros estáveis e a flexibilidade das barreiras energéticas sugerem que o sistema $ArHSO_2$ possui as propriedades necessárias para atuar eficientemente em processos de transferência de energia colisional, fundamentais para a estabilização térmica do birradical em ambientes gasosos.

5 Conclusões

A presente dissertação cumpriu o objetivo primordial de investigar a Superfície de Energia Potencial (PES) e a estabilidade dinâmica do complexo $ArHSO_2$, fornecendo uma descrição detalhada das interações intermoleculares responsáveis pela estabilização do sistema. A motivação central do trabalho consistiu em compreender o papel do Argônio como terceiro corpo na dinâmica de formação e permanência do birradical HSO_2 , espécie de elevada relevância em processos atmosféricos e reações, como por exemplo, na astronomia molecular. Em modelos baseados exclusivamente em colisões bimoleculares, o intermediário formado retém energia interna suficiente para ultrapassar o limiar de dissociação e retornar aos reagentes, o que dificulta a reprodução teórica das taxas observadas experimentalmente. Nesse contexto, os resultados obtidos demonstram que a presença do Argônio introduz um mecanismo eficiente de estabilização colisional, capaz de promover a redistribuição e dissipação da energia excedente do complexo ativado. Dessa forma, o terceiro corpo atua como um agente estabilizador que prolonga o tempo de vida do intermediário e favorece seu aprisionamento em regiões de mínimo da superfície de energia potencial. Assim, os resultados apresentados oferecem uma explicação teórica consistente para a discrepância historicamente observada entre previsões baseadas em modelos bimoleculares isolados e os dados experimentais disponíveis para sistemas envolvendo o birradical HSO_2 .

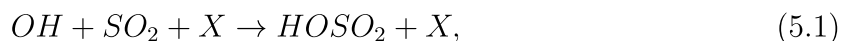
Os principais resultados que sustentam o sucesso deste trabalho são destacados a seguir.

- Identificou-se um mínimo global de energia para o complexo em aproximadamente $-0,44851 E_h$, localizado na distância de equilíbrio $R = 4,15 a_0$. Este valor caracteriza o sistema como um complexo de van der Waals fracamente ligado, essencial para a captura colisional.
- A análise das superfícies de contorno revelou uma arquitetura energética altamente anisotrópica, com barreiras de potencial reduzidas entre os isômeros. Essa topografia

permite que o átomo de Argônio explore diversas orientações espaciais com baixo custo energético.

- A análise de frequências confirmou a estabilidade de todos os seis conjuntos de mínimos localizados, apresentando $k_{neg} = 0$ em todos os casos. A detecção de modos vibracionais de baixa energia, como $\omega_9 \approx 170 \text{ cm}^{-1}$, corrobora a natureza flexível do complexo e sua capacidade de sofrer relaxação vibracional.
- Os resultados confirmam que o Argônio atua como um banho térmico microscópico eficaz, facilitando a transferência de energia $V - T$ (vibracional-translacional). Isso permite que o HSO_2 excitado decaia para poços estáveis (como o $HOSO$), inibindo a via de redissociação indesejada.

Considerando o conjunto dos dados apresentados, a convergência entre as propriedades estruturais e as evidências vibracionais valida a consistência da PES construída via formalismo DMBE. A satisfação da motivação inicial não apenas ratifica a metodologia empregada, mas também estabelece uma base sólida para futuros estudos de dinâmica molecular e cálculos de constantes de velocidade em sistemas atmosféricos para reações de combustão, como:



em que X representa o terceiro corpo,



e



e também essencial no estudo da formação do HSO_2 em astronomia molecular.

Bibliografia

- [1] ARAÚJO, Judith P.; BALLESTER, Maikel Y. A comparative review of 50 analytical representation of potential energy interaction for diatomic systems: 100 years of history. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 121, n. 24, p. e26808, 2021.
- [2] MORSE, Philip M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. **Physical Review**, v. 34, n. 1, p. 57–64, 1929.
- [3] RYDBERG, R. Graphical representation of diatomic molecular potential energy curves. **Zeitschrift für Physik**, v. 73, p. 376–385, 1931.
- [4] GOMES, Delvany de Castro. Estudo quase-clássico da colisão entre dois radicais NH. 2017.
- [5] MARX, Dominik; HUTTER, Jurg. Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation. **Modern methods and algorithms of quantum chemistry**, v. 1, n. 301-449, p. 141, 2000.
- [6] VIANNA, José David M. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**. Livraria da Física, 2004.
- [7] BORN, Max; HUANG, Kun. **Dynamical Theory of Crystal Lattices**. Oxford: Clarendon Press, 1954.
- [8] VARANDAS, A. J. C. Energy switching approach to potential surfaces: An accurate single-valued function for the water molecule. **The Journal of chemical physics**, v. 105, n. 9, p. 3524-3531, 1996.
- [9] BALLESTER, M. Y.; VARANDAS, A. J. C. Double many-body expansion potential energy surface for ground state HSO 2. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 11, p. 2305-2317, 2005.

- [10] TRUHLAR, Donald G.; GARRETT, Bruce C.; KLIPPENSTEIN, Stephen J. Current status of transition-state theory. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 12771–12800, 1996.
- [11] WILSON JR., E. Bright; DECIUS, John C.; CROSS, Paul C. **Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra**. New York: McGraw-Hill, 1955.
- [12] BOWMAN, Joel M.; CARRINGTON JR., Tucker; MEYER, Hans-Dieter. Variational quantum approaches for computing vibrational energies of polyatomic molecules. **Molecular Physics**, v. 106, n. 16–18, p. 2145–2182, 2008.
- [13] VARANDAS, A. J. C. Intermolecular and Intramolecular Potentials: Topographical Aspects, Calculation, and Functional Representation via A Double Many-Body Expansion Method. **Advances in Chemical Physics**, v. 74, p. 255–338, 1988.
- [14] VARANDAS, António JC; MURRELL, John N. A many-body expansion of polyatomic potential energy surfaces: application to H_n systems. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 62, p. 92–109, 1977.
- [15] VARANDAS, A. J. C.; RODRIGUES, S. P. J. Double many-body expansion potential energy surface for ground-state HCN based on realistic long range forces and accurate ab initio calculations. **The Journal of chemical physics**, v. 106, n. 23, p. 9647–9658, 1997.
- [16] TANG, K. T.; TOENNIES, J. P. An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 8, p. 3726–3741, 1984.
- [17] RANGEL, Cipriano; ESPINOSA-GARCIA, Joaquin. Potential energy surfaces: - machine learning from analytical functional forms. 2025.
- [18] BRAAMS, Bastiaan J.; BOWMAN, Joel M. Permutationally invariant potential energy surfaces in high dimensionality. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 577–606, 2009.

- [19] BALLESTER, M. Y.; CARIDADE, P. J. S. B.; VARANDAS, A. J. C. Dynamics and kinetics of the $\text{H} + \text{SO}_2$ reaction: A theoretical study. **Chemical physics letters**, v. 439, n. 4-6, p. 301-307, 2007.
- [20] FUENTE, A. et al. Gas phase Elemental abundances in Molecular cloudS (GEMS)-I. The prototypical dark cloud TMC 1. **Astronomy Astrophysics**, v. 624, p. A105, 2019.
- [21] GARRIDO, Juan D. et al. CASPT2 study of the potential energy surface of the HSO_2 system. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 9, p. 1453-1461, 2011.
- [22] MARAN, Anderson Luis Oliveira; GARRIDO ARRATE, Juan de Diós; CABALLERO GONZALEZ, Norma Beatriz. Modelagem das moléculas correspondentes aos limites de dissociação do sistema HSO_2 ao nível coupled-cluster. 2014.
- [23] FREITAS, Gabriel N. et al. Connection between the upper and lower energy regions of the potential energy surface of the ground electronic state of the hso_2 system. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 29, p. 7677-7685, 2012.
- [24] DA SILVA, Ramon S.; BALLESTER, Maikel Y. A theoretical study of energy transfer in $\text{Ar} (1\text{S}) + \text{SO}_2 (X1\text{A})$ collisions: Cross sections and rate coefficients for vibrational transitions. **Journal of Chemical Physics**, v. 149, n. 14, 2018.
- [25] RODRIGUES, S. P. J.; VARANDAS, A. J. C. Dynamics study of the reaction $\text{Ar} + \text{HCN} \rightarrow \text{Ar} + \text{H} + \text{CN}$. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 31, p. 6266-6273, 1998.
- [26] VARANDAS, A. J. C. et al. On the chaperon mechanism for association rate constants: the formation of HO_2 and O_3 . **Chemical physics letters**, v. 249, n. 3-4, p. 264-271, 1996.
- [27] GRIMME, Stefan; EHRLICH, Stephan; GOERIGK, Lars. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of computational chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1456-1465, 2011.

- [28] MALTSEV, Maxim A. et al. Ab initio calculations of the interaction potentials and thermodynamic functions for ArN and ArN⁺. **Journal of Computational Chemistry**, v. 44, n. 12, p. 1189-1198, 2023.
- [29] ROSENKRANTZ, Marcy E. Ab Initio Study of ArH, ArH⁺, Ar₂H, Ar₂H⁺, and Ar₄H⁺. **Chemical physics letters**, v. 173, n. 4, p. 378-383, 1990.
- [30] VARANDAS, A. J. C. Advanced Series in Physical Chemistry. **World Scientific Publishing**, p. 91, 2004.
- [31] LEVINE, Raphael D. **Molecular Reaction Dynamics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [32] DUNHAM, J. L. The energy levels of a rotating vibrator. **Physical Review**, v. 41, n. 6, p. 721–731, 1932.
- [33] BERNATH, Peter F. **Spectra of Atoms and Molecules**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2005.
- [34] MCQUARRIE, Donald A. **Quantum Chemistry**. Mill Valley: University Science Books, 2008.
- [35] PAPOUŠEK, D.; ALIEV, M. R. **Molecular Vibrational-Rotational Spectra**. Amsterdam: Elsevier, 1982.
- [36] JENSEN, Poul. **Introduction to Computational Molecular Spectroscopy**. Chichester: John Wiley Sons, 2000.
- [37] BROWN, John M.; CARRINGTON, Alan. **Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules**. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- [38] BUNKER, Philip R.; JENSEN, Poul. **Molecular Symmetry and Spectroscopy**. 2nd ed. Ottawa: NRC Research Press, 1998.
- [39] LIGHT, John C.; CARRINGTON JR., Tucker. Discrete-variable representations and their utilization. **Advances in Chemical Physics**, v. 114, p. 263–310, 2000.

-
- [40] BARONE, Vincenzo. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 1, 014108, 2005.
- [41] YARKONY, David R. Conical intersections: Diabolical and often misunderstood. **Reviews of Modern Physics**, v. 68, n. 4, p. 985–1013, 1996.
- [42] TENNYSON, Jonathan. Perspective: Accurate ro-vibrational calculations on small molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 12, 120901, 2016.