

UNIVERSIDADE DO ALGARVE

Faculdade de Ciências e Tecnologia
Área Departamental de Química

ESTUDO DE SISTEMAS SIMPLES
ENVOLVENDO OXIGÉNIO E HIDROGÉNIO
E DINÂMICA DAS SUAS REACÇÕES

Carolina Maria Apolinário do Rio

Dissertação apresentada para prestação de provas de Doutoramento em Química

Faro
2002



TESES
SD

Estudo de sistemas
simples envolvendo
oxigénio e hidrogénio -
Rio.

Errata

Após entrega da tese chegaram ao nosso conhecimento dois trabalhos que não foram referidos, por esta razão são apresentadas a seguir correcções ao texto, a uma figura e à bibliografia. Na página que segue serão apresentadas correcções a pequenos erros de pormenor.

Pág./Linha	Onde se lê	Deve ler-se
86/20 86/23	de uma nova superfície, construída da molécula de água.	de duas novas superfícies, uma construída da molécula de água; a outra superfície construída por Varandas e colaboradores [256] constitui uma função triplamente valorada e é apresentada como uma modificação da superfície duplamente valorada publicada em 1997 [31].
177/4	resultados obtidos; a SEP	resultados obtidos, e do mesmo autor [257] os resultados mostrados na figura 5.6, apresentam já um comportamento próximo aos obtidos no nosso trabalho; a SEP

Na página 178 a figura 5.6 deverá ser substituída pela figura que se segue:

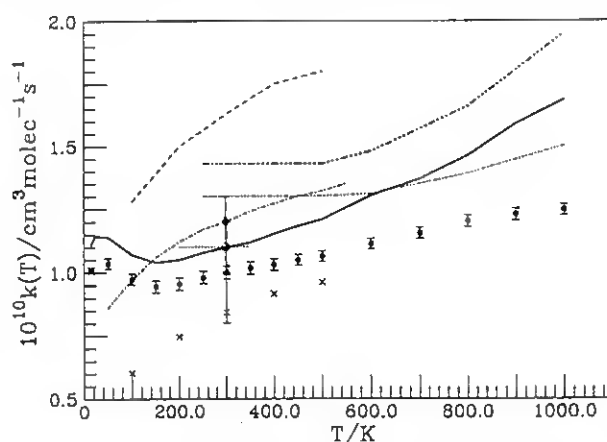


Figura 5.6: Constantes de velocidade para a reacção $O(^1D) + H_2$, a diferentes temperaturas. Dados teóricos: ● obtidos neste trabalho; — obtida neste trabalho com correcções; x, Schinke (SL1) [20]; ---, Varandas [39]; - · - · - , Varandas (ES-2v II) [257] e - · · · - , Schatz [40]. Dados experimentais: ■, Talukdar [38]; Δ, DeMore [37]; ○ e ·····, Atkinson [36].

Na página 253 deverão ser acrescentadas as duas referências que se seguem:

- [256] A. J. C. Varandas, A. I. Voronin e P. J. S. B. Caridade, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7623 (1998).
[257] A. J. C. Varandas, A. I. Voronin, P. J. S. B. Caridade e A. Riganelli, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 331 (2000).

Pág./Linha	Onde se lê	Deve ler-se
2/33	assunto que já referido	assunto que já foi referido
48/20 e 23	r_i	R_i
49/28	[154]	[205]
50/2	10,09729.	0,09729.
56/6	Note- -se que	Note-se que
59/34	para um distância	para uma distância
66/22	expressão seguinte	expressão seguinte
67/1	expressão 2.55	expressão 2.55
67/19	é apresentada na tabela 2.9	e é apresentada na tabela 2.9
81/31	esquema seguinte	esquema seguinte
90/25	uma vez que	uma vez que para
92/10	$\exp[-\sum_{i=1}^3 e_i X^i]$	$\exp[-\sum_{i=1}^3 e_i X^i] \times \chi_{exc}(R) V_{exc}^{asym}(R)$
92/16	$(X^i = R - R_m)$	$(X = R - R_m)$
96/22	3-corposeste	3-corpos
97/6	para um variação	para uma variação
99/9	D literatura	Da literatura
110/7	se uma nova	-se uma nova
110/8	um valor inferior	um valor superior
112/23	Os pontos e os respectivos pesos	Os pontos com pesos especiais
119/6	3.27, 3.29 e 3.31 $R_i^{1r,2r,12r}$	3.27, 3.29 e 3.31 $R_i^{(1),(2),(12)}$
121/22	A figura 3.23	A figura 3.27
139/13	3.15	1.3
153/27	(designada por μ_P)	(designada por μ_P)
156/16	esta deverá ser	esta não deverá ser
157/2	duas partículas que interagem	duas partículas interagem
163/12	5.2	5.2.
172/27	na quarta coluna	na quinta coluna
174/15	na literatura [36-38].	na literatura [36-38,257].
175/34	$k(300\text{ K})/10^{10}$	$k(300\text{ K})/10^{-10}$
176/14	os resultados	os resultados
178/9	$0,999 \pm 0,024 \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(0,999 \pm 0,024) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
178/9	$0,768 \pm 0,018 \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(0,768 \pm 0,018) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
183/24	$O(^1D) + D_2$ usu-se	$O(^1D) + D_2$ usou-se
187/5	para essa	para essa
187/12	(cálculos	(cálculos
189/27	$8P(v=4)/P(v=3)$.	$(P(v=4)/P(v=3))$
204/16 e 17	energia de col- isão [236]	energia de co- lisão [236]
207/15	A relação entre	A relação entre
220/8	de valores $(1,1 \pm 0,1) \times 10^{10}$	de valores $(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-10}$
220/10	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{10}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-10}$
221/7	$K)/10^{10}$	$K) \times 10^{10}$
221/8	$(\text{em cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$(\text{em cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})$
221/17	e de 0,18 eV	e de 0,18 eV

Na página 136 a tabela 3.12 deverá ser substituída pela tabela que se segue:

Tabela 3.12: Geometrias e energias de mínimos metaestáveis e pontos de sela previstos pela superfície obtida neste trabalho.

Ponto ^b	Propriedade ^a				
	R_1	R_2	R_3	$\angle\text{HOH}$	V
(1)	3,5230500	1,7539662	1,7690838	180,0	-0,3187002
(2)	5,9690555	4,1150065	1,8540490	180,0	-0,1758476
(3)	1,41124	4,7430591	4,7430591	17,11119	-0,1036791
(4)	1,4132597	4,4834532	4,4834532	18,13621	-0,1036700

^a R_i expresso em a_0 , $\angle\text{HOH}$ expresso em graus e V expresso em E_h .

^b Os pontos (1), (2) e (4) correspondem a pontos de sela.



UNIVERSIDADE DO ALGARVE

Faculdade de Ciências e Tecnologia
Área Departamental de Química

ESTUDO DE SISTEMAS SIMPLES ENVOLVENDO OXIGÉNIO E HIDROGÉNIO E DINÂMICA DAS SUAS REACÇÕES

Dissertação apresentada para prestação
de provas de Doutoramento em Química,
especialidade de Química Física, pela
Universidade do Algarve

Carolina Maria Apolinário do Rio

Faro
2002

UNIVERSIDADE DO ALGARVE	
SERVIÇO DE DOCUMENTAÇÃO	
10/03/04	54230
54 R10*Est	

30 41 T,

1

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer ao Prof. Doutor João Carlos Pereira Peres Brandão, meu supervisor, por me ter ensinado e apoiado nos meus estudos de Química Teórica e em todos os trabalhos que conduziram à apresentação desta dissertação. A ele devo também e principalmente a criação das condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho de investigação.

Quero aproveitar a oportunidade para expressar os meus agradecimentos aos colegas da Área Departamental de Química, em particular, ao Prof. Doutor Wenli Wang, membro do grupo de Química Teórica, pelo apoio e frutuosas discussões ao nível dos trabalhos de dinâmica aqui apresentados. Devo ainda um agradecimento a todos os colegas, que, de alguma forma, contribuíram para a execução deste trabalho.

Agradeço também ao Professor J. Tennyson todo o apoio que me dispensou durante a minha estadia no University College of London (UCL). Ao British Council agradeço parte do suporte financeiro desta deslocação, projecto LIS/882 (UK Engineering and Physical Sciences Research Council).

Agradeço à Universidade do Algarve a disponibilidade de tempo de cálculo nos seus computadores para realizar os cálculos iniciais deste trabalho.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (JNICT)

agradeço o financiamento do projecto PRAXIS/PCEX/C/QUI/102/96 que permitiu a aquisição de um computador onde foram executados a maior parte dos cálculos.

Ao Centro Multidisciplinar de Química do Ambiente, a que pertença, cabe-me agradecer o suporte financeiro de algumas das deslocações a conferências e estágios.

Agradeço ainda o apoio financeiro concedido pelo PRODEP no que se refere à aquisição de literatura fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

* * *

Por fim, um agradecimento muito especial à minha família, pela força que me deu ao longo destes anos. É, por isso, a ela que dedico o trabalho que agora apresento.

Índice Geral

1	Cálculos Vibro-Rotacionais no Radical HO₂	5
1.1	Importância do estudo no HO ₂	6
1.2	Funções de energia potencial	6
1.3	Cálculos vibro-rotacionais	11
1.4	Conclusões	22
2	Interações a Longas Distâncias na Molécula de H₂O	25
2.1	Importância do estudo na molécula de água	25
2.2	O conceito de forças intermoleculares	28
2.3	Cálculos efectuados	35
2.4	Resultados	36
2.4.1	A energia electrostática	39
2.4.2	A energia de indução	45
2.4.3	A energia de correlação dinâmica	47
2.4.4	Os coeficientes de dispersão	50
2.5	Conclusões	74
3	A Molécula de H₂O	79
3.1	Importância do estudo	79
3.2	Caracterização do estado fundamental	81
3.3	Superfícies existentes para a molécula de água	84
3.4	Construção da superfície	87
3.4.1	Termos a 2-corpos	88
3.4.2	A correlação dinâmica a 3-corpos	96
3.4.3	A energia electrostática	102
3.4.4	A energia de indução	105

3.4.5	A energia <i>Extended</i> Hartree-Fock não electrostática a 3-corpos	105
3.5	Descrição da superfície DMBE	120
3.6	Estudo espectroscópico na superfície	137
3.7	Conclusões	141
4	Método de Dinâmica Reaccional	143
4.1	O método QCT	143
4.1.1	Geração aleatória de v , J e E_{tr}	148
4.1.2	Análise final das trajectórias calculadas	153
4.1.3	Contagem das trajectórias	155
4.2	Modelo de captura	156
5	Dinâmica no Sistema H₂O	161
5.1	Apresentação	161
5.2	O porquê do estudo na reacção O (¹ D) + H ₂	162
5.3	Cálculo QCT a diferentes temperaturas	168
5.3.1	Cálculo na SEP do estado fundamental	168
5.3.2	O papel dos estados excitados	172
5.4	Efeito isotópico O (¹ D) + H ₂ /D ₂	175
5.4.1	Cálculos termalizados	175
5.4.2	Cálculo para distribuições de energias específicas	177
5.4.3	A relação $\Gamma_{H/D}$	181
5.5	Distribuição da população rotacional e vibracional	184
5.6	Cálculo QCT a energias de colisão fixas	188
5.6.1	Secção eficaz de colisão	188
5.6.2	Efeito isotópico OD/OH	197
5.7	Secção eficaz diferencial	198
5.7.1	Distribuição angular dos produtos na reacção O (¹ D) + H ₂	198
5.7.2	Distribuição angular dos produtos na reacção O (¹ D) + DH	202
5.7.3	Distribuição angular dos produtos na reacção O (¹ D) + D ₂	204
5.8	Função de opacidade	205
5.9	Distribuição das energias dos produtos	206
5.10	Estudos de captura na reacção O(¹ D) + H ₂	217

5.11 Conclusões	221
6 Conclusões Finais	225
A Factores de Conversão	229
A.1 Momentos multipolares	229
A.2 Polarizabilidades	230
A.3 Coeficiente C_6	231
B Representação de termos a 3-corpos	233

Índice de Figuras

2.1	Representação genérica dos ângulos θ_a , θ_b e ϕ_{ab}	30
2.2	Coordenadas usadas para representar as forças a longas distâncias para a molécula de H_2O	37
2.3	Valores óptimos para a dependência angular, $\mathcal{A}(\theta_b)$, em função do ângulo θ_b	42
2.4	Momento quadrupolar da diatómica H_2 ($^1\Sigma_g^+$)	43
2.5	Momento quadrupolar da diatómica H_2 ($^3\Sigma_u^+$)	44
2.6	Momento dipolar da diatómica OH ($^2\Sigma$)	46
2.7	Momento dipolar da diatómica OH ($^2\Pi$)	47
2.8	Componente perpendicular da polarizabilidade para a diatómica H_2 ($^1\Sigma_g^+$)	53
2.9	Componente paralela da polarizabilidade para a diatómica H_2 ($^1\Sigma_g^+$)	54
2.10	Componente perpendicular da polarizabilidade para a diatómica H_2 ($^3\Sigma_u^+$)	54
2.11	Componente paralela da polarizabilidade para a diatómica H_2 ($^3\Sigma_u^+$)	55
2.12	Componente perpendicular da polarizabilidade para a diatómica OH ($^2\Sigma$)	55
2.13	Componente paralela da polarizabilidade para a diatómica OH ($^2\Sigma$)	57
2.14	Componente perpendicular da polarizabilidade para a diatómica OH ($^2\Pi$)	57
2.15	Componente paralela da polarizabilidade para a diatómica OH ($^2\Pi$)	58
2.16	Número efectivo de electrões da diatómica OH , estados $^2\Sigma$ e $^2\Pi$	61

2.17	Número efectivo de electrões da diatómica H_2 , estados $^1\Sigma_g^+$ e $^3\Sigma_u^+$	63
2.18	Parâmetro R_0 para a interacção O-HH, em função da distância H-H, estados $^3\Sigma_u^+$ e $^1\Sigma_g^+$	68
2.19	Parâmetro R_0 para a interacção H-OH, em função da distância O-H, estados $^2\Sigma$ e $^2\Pi$	69
2.20	Componentes perpendicular e paralela do coeficiente de dispersão, C_n ($n = 6, 8$ e 10), para a interacção O-HH ($^3\Sigma_u^+$), em função da distância H-H	70
2.21	Componentes perpendicular e paralela do coeficiente de dispersão, C_n ($n = 6, 8$ e 10), para a interacção O-HH ($^1\Sigma_g^+$), em função da distância H-H	71
2.22	Componentes perpendicular e paralela do coeficiente de dispersão, C_n ($n = 6, 8$ e 10), para a interacção H-OH ($^2\Sigma$), em função da distância O-H	72
2.23	Componentes perpendicular e paralela do coeficiente de dispersão, C_n ($n = 6, 8$ e 10), para a interacção H-OH ($^2\Pi$), em função da distância O-H	73
2.24	Comportamento das energias electrostática, de indução e de correlação dinâmica, em função da distância $R_{H-OH(^2\Pi)}$	75
2.25	Comportamento das energias electrostática, de indução e de correlação dinâmica, em função da distância $R_{H-OH(^2\Sigma)}$	76
3.1	Coordenadas usadas para representar o sistema H_2O	88
3.2	Comparação entre valores calculados e obtidos da literatura, para o potencial diatómico da molécula H_2 , para o estado tripleto $^3\Sigma_u^+$	91
3.3	Potencial diatómico da molécula H_2 , para o estado tripleto $^3\Sigma_u^+$	94
3.4	Potencial diatómico da molécula OH, para o estado fundamental $^2\Pi$	97
3.5	Potencial diatómico da molécula OH, para o estado excitado $^2\Sigma$	98
3.6	Energia de correlação dinâmica a 3-corpos para o átomo O (3P) em torno da diatómica HH ($^3\Sigma_u^+$)	100
3.7	Energia de correlação dinâmica a 3-corpos para o átomo O (1D) em torno da diatómica HH ($^1\Sigma_g^+$)	100

3.8	Energia de correlação dinâmica a 3-corpos para o átomo H (2S) em torno da diatômica OH ($^2\Pi$)	101
3.9	Energia de correlação dinâmica a 3-corpos para o átomo H (2S) em torno da diatômica OH ($^2\Sigma$)	101
3.10	Energia electrostática para o átomo O (3P) em torno da diatômica HH ($^3\Sigma_u^+$)	103
3.11	Energia electrostática para o átomo O (1D) em torno da diatômica HH ($^1\Sigma_g^+$)	104
3.12	Energia electrostática para o átomo H em torno da diatômica OH ($^2\Sigma$)	104
3.13	Energia electrostática para o átomo H em torno da diatômica OH ($^2\Pi$)	105
3.14	Energia de indução para o átomo H em torno da diatômica OH ($^2\Sigma$)	106
3.15	Energia de indução para o átomo H em torno da diatômica OH ($^2\Pi$)	106
3.16	Energia de indução para o átomo O (1D) em torno da diatômica HH ($^1\Sigma_g^+$)	107
3.17	Energia de indução para o átomo O (3P) em torno da diatômica HH ($^3\Sigma_u^+$)	107
3.18	Deslocamentos associados às coordenadas de simetria Q .	117
3.19	Diagrama de contornos para a superfície de energia potencial para a inserção C_{2v} de O na diatômica H_2	124
3.20	Diagrama de contornos relativo às superfícies V_1 e V_2 para a inserção C_{2v} de O na diatômica H_2	125
3.21	Distribuição dos pontos <i>ab initio</i> utilizados na calibração das superfícies V_1 e V_2 para a inserção C_{2v} de O na diatômica H_2	126
3.22	Diagrama de contornos para os alongamentos das ligações na superfície de energia potencial, fixando o ângulo no valor do ângulo de valência do estado fundamental	127
3.23	Diagrama de contornos para os alongamentos das ligações na superfície de energia potencial, fixando o ângulo no valor de 180°	128
3.24	Diagrama de contornos para a geometria linear H-H-O .	129

3.25	Diagrama de contornos e vista em perspectiva da superfície de H_2O , estado X^1A' , para o átomo H em volta da molécula OH	130
3.26	Diagrama de contornos e vista em perspectiva da superfície de H_2O , estado B^1A' , para o átomo H em volta da molécula OH	131
3.27	Diagrama de contornos e vista em perspectiva da superfície de H_2O , estado X^1A' , para o átomo O em volta da molécula H_2	132
3.28	Diagrama de contornos e vista em perspectiva da superfície de H_2O , estado B^1A' , para o átomo O em volta da molécula H_2	133
3.29	Diagrama de contornos relativo às superfícies V_1 e V_2 para o átomo H em volta da molécula OH	134
3.30	Distribuição dos pontos <i>ab initio</i> utilizados na calibração das superfícies V_1 e V_2 para o átomo H em volta da diatómica OH	135
3.31	Coordenadas internas de Radau para o sistema H_2O	138
4.1	Representação genérica das componentes de um potencial efectivo	158
4.2	Representação genérica das coordenadas usadas no programa de captura	160
5.1	Variação da pressão atmosférica e da temperatura, com a altitude	165
5.2	Penetração da radiação solar como função da altitude e do comprimento de onda	166
5.3	Distribuição espectral da banda de Hartley do ozono	167
5.4	Distribuição vertical da concentração dos vários constituintes na estratosfera	169
5.5	Diagrama de correlação para a molécula de água	171
5.6	Constantes de velocidade para a reacção $\text{O}(^1D) + \text{H}_2$	178
5.7	Distribuição experimental da energia de colisão de centro de massa para DH	180
5.8	Distribuição experimental da energia de colisão de centro de massa para H_2	181

5.9	Distribuição experimental da energia de colisão de centro de massa para D_2	181
5.10	Secção eficaz para as reacções $O(^1D) + H_2/D_2$, a energias fixas	185
5.11	Relação $\Gamma_{H/D}$ para as reacções $O(^1D) + H_2/D_2$, a energias fixas	186
5.12	Distribuição da população rotacional na reacção $O(^1D) + H_2$, para $v = 4$	188
5.13	Distância <i>vs.</i> tempo para uma trajectória da reacção $O(^1D) + H_2$, a uma energia de colisão de $1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$	191
5.14	Distância <i>vs.</i> tempo para uma trajectória da reacção $O(^1D) + H_2$, a uma energia de colisão de $3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$	192
5.15	Distância <i>vs.</i> tempo para uma trajectória da reacção $O(^1D) + D_2$, a uma energia de colisão de $2,4$ e de $5,3 \text{ kcal mol}^{-1}$	194
5.16	Distância <i>vs.</i> tempo para uma trajectória da reacção $O(^1D) + DH$, onde os produtos são $OH + D$	197
5.17	Distância <i>vs.</i> tempo para uma trajectória da reacção $O(^1D) + DH$, onde os produtos são $OD + H$	198
5.18	Comportamento da secção eficaz com a energia de colisão	199
5.19	Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + H_2$, para a energia de colisão de $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$	201
5.20	Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + H_2$, para energias de colisão: $1,0$ e $5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$	202
5.21	Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + H_2$, para energias de colisão: $1,9$ e $3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$	202
5.22	Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + H_2$, para energias fixas de colisão entre $0,5$ e $5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$	203
5.23	Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + DH$, para a energia de colisão de $2,05 \text{ kcal mol}^{-1}$	204
5.24	Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + DH$, para energias de colisão de $3,7$ e $4,55 \text{ kcal mol}^{-1}$	205
5.25	Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + D_2$, para energias de colisão: $2,4$ e $5,3 \text{ kcal mol}^{-1}$	206
5.26	Probabilidade da reacção, P_r , <i>vs.</i> parâmetro de impacto, b , para a reacção $O(^1D) + H_2$	208
5.27	Probabilidade da reacção, P_r , <i>vs.</i> parâmetro de impacto, b , para as reacções $O(^1D) + DH$ e $O(^1D) + D_2$	209

5.28	Distribuição da energia translacional dos produtos para a reacção $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$	213
5.29	Distribuição da energia translacional dos produtos para a reacção $O(^1D) + DH$	214
5.30	Distribuição vibracional dos produtos para a reacção $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$	215
5.31	Distribuição vibracional dos produtos para a reacção $O(^1D) + DH$	216
5.32	Distribuição rotacional dos produtos para a reacção $O(^1D) + D_2$ e $O(^1D) + D_2$	217
5.33	Distribuição rotacional dos produtos para a reacção $O(^1D) + DH$	218
5.34	Comparação de constantes de velocidade para a reacção $O(^1D) + H_2$, obtidas por cálculos QCT e por captura . .	220

Índice de Tabelas

1.1	Geometria e energia do mínimo e do ponto de sela previstos pelas diferentes superfícies de energia potencial . . .	10
1.2	Propriedades espectroscópicas do radical hidroperoxilo .	11
1.3	Procura de convergência para o valor máximo de energia <i>cut off</i>	15
1.4	Procura de convergência do parâmetro NALF	15
1.5	Procura de convergência do parâmetro NPNT1	16
1.6	Procura de convergência do parâmetro NPNT2.	16
1.7	Energias das bandas vibracionais	17
1.8	Comparação entre constantes rotacionais obtidas a partir de valores expectáveis e a partir de níveis de energias, para o potencial DIM	20
1.9	Comparação das constantes rotacionais experimentais e calculadas	21
1.10	Energias e respectivas constantes rotacionais, para o estado fundamental, com energias a menos de 100 cm^{-1} do nível do estado excitado	24
2.1	Coefficientes obtidos da análise da série de Fourier, por forma a obter o melhor coeficiente electrostático quadrupolo-quadrupolo	42
2.2	Valores dos termos do momento quadrupolar da diatómica H_2	44
2.3	Valores dos termos dos momentos dipolares da diatómica OH	46
2.4	Coefficientes de dispersão dos potenciais diatómicos utilizados na construção da superfície de energia potencial para a molécula de água.	52

2.5	Valores dos termos das componentes paralela e perpendicular da polarizabilidade da diatômica H_2	53
2.6	Valores dos termos das componentes paralela e perpendicular da polarizabilidade da diatômica OH	56
2.7	N_{eff} para a diatômica OH , para os estados ${}^2\Pi$ e ${}^2\Sigma$	58
2.8	N_{eff} para a diatômica H_2	63
2.9	Definição dos coeficientes da expressão que define N_{eff}	64
3.1	Pontos usados no ajuste do potencial diatômico da molécula H_2 , para o estado tripleto ${}^3\Sigma_u^+$	92
3.2	Coefficientes do potencial diatômico da molécula H_2 , para o estado ${}^3\Sigma_u^+$	93
3.3	Coefficientes dos potenciais diatômicos da molécula OH , para os estados ${}^2\Pi$ e ${}^2\Sigma$	95
3.4	Pontos <i>ab initio</i> seleccionados para a construção da superfície de energia potencial (DMBE) de H_2O	111
3.5	Pontos e pesos especiais utilizados na construção do termo $V_{EHF,nele}^{(3)}$ da superfície V_2 da H_2O	113
3.6	Pontos a longas distâncias e pesos adicionais utilizados na construção do termo $V_{EHF,nele}^{(3)}$ da superfície V_2 da H_2O	113
3.7	Número de pontos <i>ab initio</i> seleccionados para a construção de cada uma das componentes do potencial global e respectiva origem	114
3.8	Geometrias de referência usadas para os diferentes elementos da matriz V	120
3.9	Coefficientes dos termos da energia <i>extended</i> Hartree-Fock a 3-corpos, $V_{1(EHF,nele)}^{(3)}$, da superfície de H_2O	122
3.10	Coefficientes dos termos da energia <i>extended</i> Hartree-Fock a 3-corpos, $V_{2(EHF,nele)}^{(3)}$, da superfície de H_2O	123
3.11	Coefficientes dos termos da energia <i>extended</i> Hartree-Fock a 3-corpos, $V_{12(EHF,nele)}^{(3)}$, da superfície de H_2O	123
3.12	Geometrias e energias de mínimos metaestáveis e pontos de sela previstos pela superfície obtida neste trabalho	136
3.13	Mínimo estável C_{2v} para a molécula de água	136
3.14	Propriedades espectroscópicas da molécula de água	136
3.15	Níveis vibracionais para diferentes SEP para a molécula de água	140

4.1	Parâmetros das diatómicas obtidos da literatura	145
4.2	Constantes para as moléculas diatómicas H ₂ , DH e D ₂ . . .	145
5.1	Reacções fotoquímicas na estratosfera	168
5.2	Constantes de velocidade a diferentes temperaturas	173
5.3	Constante de velocidade para O (¹ D) + D ₂ a 300 K	174
5.4	Constantes de velocidade corrigidas a diferentes temperaturas	176
5.5	Valores de $\langle E_{c.m.} \rangle$ e de $\langle v \rangle$ obtidos das distribuições de energias	182
5.6	Constante de velocidade e secção eficaz reactiva para O (¹ D) + H ₂ /D ₂ , usando uma distribuição de energias	182
5.7	Constante de velocidade e secção eficaz reactiva para O (¹ D) + H ₂ /D ₂ , obtidos da literatura	183
5.8	Constante de velocidade e secção eficaz reactiva para O (¹ D) + H ₂ /D ₂ , a energias fixas	184
5.9	Relação P($v = 4$)/P($v = 3$)	190
5.10	Secção eficaz de colisão a energias fixas para a reacção O (¹ D) + H ₂	191
5.11	Secção eficaz de colisão a energias fixas para a reacção O (¹ D) + D ₂	193
5.12	Secção eficaz de colisão a energias fixas para a reacção O (¹ D) + DH	195
5.13	Tempos de vida dos complexos formados para as reacções O (¹ D) + H ₂ /D ₂ /DH	196
5.14	Percentagem de energia translacional, vibracional e rotacional dos produtos da reacção O (¹ D) + H ₂	210
5.15	Percentagem de energia translacional, vibracional e rotacional dos produtos da reacção O (¹ D) + D ₂	210
5.16	Percentagem de energia rotacional, vibracional e translacional dos produtos da reacção O (¹ D) + DH	211
5.17	Constantes de velocidade termalizadas, obtidas pelo método de captura	219

Prefácio

Nesta dissertação é apresentado o trabalho desenvolvido pela autora, sob orientação do Professor João C. P. P. Brandão. Este trabalho foi desenvolvido no grupo de Química Teórica da Área Departamental de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve. Este trabalho segue a linha de estudos que tinha vindo a ser desenvolvida pelo seu orientador, ou seja, o estudo de sistemas que envolvem átomos de hidrogénio e de oxigénio. Estes estudos incluem a construção de superfícies de energia potencial (SEP), estudos de dinâmica reaccional e estudos espectroscópicos.

Este trabalho teve início com estudos espectroscópicos aplicados ao sistema triatómico hidroperóxido, HO₂ [1]. Para este radical, existem na literatura diversas superfícies de energia potencial [2–7]. O objectivo deste trabalho foi tentar saber até que ponto as SEP existentes conseguem ou não satisfazer a previsão de níveis vibracionais, bem como das respectivas constantes rotacionais, uma vez que se encontram disponíveis na literatura [8, 9] dados experimentais relativos a estes parâmetros. Nesta parte do trabalho contou-se ainda com a colaboração do Professor J. Tennyson do Departamento de Física e Astronomia do University College London (UCL), já que se trata de um dos autores do programa DVR3D [10] utilizado para efectuar os cálculos vibro-rotacionais, nas diferentes SEP usadas no desenvolvimento deste estudo.

As conclusões deste estudo comparativo encontram-se descritas no

final do primeiro capítulo e parecem deixar o caminho aberto ao possível aperfeiçoamento da SEP para o sistema em causa.

No segundo capítulo desta dissertação descreve-se, de forma pormenorizada, o estudo das forças a longas distâncias, para a molécula de água no seu estado fundamental, H_2O (X^1A') [11–13]. Com o objectivo de descrever de forma fidedigna este tipo de forças, foi necessário calcular os momentos multipolares e polarizabilidades de todos os fragmentos que constituem os diferentes canais de dissociação deste sistema átomo de oxigénio, nos estados 3P e 1D , diatómica de hidrogénio, nos estados $^3\Sigma_u^+$ e $^1\Sigma_g^+$ e por fim a diatómica OH, nos estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma$; note-se que para o átomo H (2S) estes dados são conhecidos.

Pretendeu-se, fundamentalmente, descrever o mais rigorosamente possível as forças a longas distâncias, dando especial atenção à zona assintótica da SEP para a molécula de água de modo a tentar obter bons resultados em estudos de trajectórias quasiclássicas, quando comparados com os dados experimentais disponíveis na literatura, pois sabe-se que quando não há barreira a dinâmica da reacção é dominada por esta região da SEP. Decorrida esta parte do trabalho, iniciou-se a construção da SEP, para o sistema H_2O , a partir de cálculos de estrutura electrónica na região de interacções fortes.

É ao longo do terceiro capítulo que é descrita a importância da construção da superfície de energia potencial para o sistema H_2O . Embora se encontre amplamente descrita na literatura, optou-se por introduzir neste terceiro capítulo e de uma forma breve a teoria relativa à construção de uma superfície de energia potencial.

A construção da SEP para a molécula de água é também descrita neste capítulo. Trata-se de uma superfície para o estado fundamental, H_2O (X^1A'), duplamente valorada [14, 15]. Usou-se para a sua construção informação *ab initio* obtida da literatura [16–18], e em zonas onde essa informação era escassa, efectuaram-se cálculos MCSCF (*multi-configuration self-consistent-field*) utilizando bases de funções de qualidade *triple-zeta*, fazendo uso do programa de cálculo *ab initio* GAMESS [19].

As forças a longas distâncias, assunto que já referido na apresentação do capítulo dois, foram obviamente introduzidas na construção da su-

perfície. Embora houvesse na literatura várias SEP para esta molécula [20–31], o objectivo da construção desta superfície foi tentar reunir, numa única SEP, um fiável comportamento na zona do mínimo, obtido exclusivamente a partir de informação *ab initio*, e um correcto comportamento assintótico para todos os canais de dissociação, para o estado fundamental da molécula de água.

No quarto capítulo é apresentada, de uma forma breve, a teoria envolvida nos estudos de dinâmica reaccional, trajectórias quasiclássicas e estudos de captura. Optou-se por fazer esta descrição num capítulo autónomo pelo carácter geral deste assunto. Este breve apontamento teórico serve de base introdutória ao quinto capítulo, onde serão apresentados os estudos de dinâmica reaccional realizados na nova superfície.

A autora apresenta o estudo de dinâmica quasiclássica efectuado nesta SEP [32–35] no quinto capítulo desta dissertação. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados experimentais que se encontram na literatura [36–38]. Simultaneamente, efectuou-se uma comparação com estudos de dinâmica usando outras SEP [20, 39, 40] tentando, deste modo, verificar a importância da cuidada construção das forças a longas distâncias, implementado na superfície aqui construída, fazendo salientar deste modo a sua importância nos estudos da dinâmica da reacção $O(^1D) + H_2$.

No início deste capítulo é referido ainda o interesse e a importância do estudo desta reacção na química do ozono [41, 42] e [43] (página 111), em processos de combustão [44] e no estudo da fotólise por laser [45]. Descrevem-se ainda, na parte final do capítulo, estudos de captura efectuados na nova SEP.

É com as conclusões finais que termina esta dissertação, pretende-se, nesta parte, referir a importância das conclusões obtidas e o provável caminho em que seguirão os estudos da autora referindo, simultaneamente, a importância do trabalho já efectuado na construção de futuras SEP envolvendo átomos de oxigénio e de hidrogénio.

Capítulo 1

Cálculos Vibro-Rotacionais no Radical HO₂

Foram comparadas seis superfícies de energia potencial para o radical hidropéroxido, HO₂. Estes potenciais foram obtidos a partir de cálculos *ab initio* muito precisos, de dados espectroscópicos e ainda por combinação destas duas aproximações.

Cálculos vibro-rotacionais foram efectuados para cada um dos potenciais e os resultados foram comparados com os experimentais existentes na literatura.

Nenhum dos potenciais testados parece ser inteiramente satisfatório, contudo o que revelou melhores resultados espectroscópicos foi o potencial MORBID (Bunker e colaboradores, *J. Molec. Spectrosc.*, **155**, 44 (1992)).

Permanece ainda sem solução o problema do efeito do primeiro estado electrónico excitado, A^2A' , nas propriedades espectroscópicas do estado electrónico fundamental deste sistema.

1.1 Importância deste estudo no HO₂

O estado electrónico fundamental do radical hidroperoxilo, X^2A'' , constitui um importante intermediário na combustão [46-50] desempenhando um papel importante na química interestelar. Por esta razão, e porque este radical surge como um intermediário na reacção $H + O_2 \rightarrow O + OH$, têm sido efectuados vários estudos na superfície de energia potencial para o estado fundamental, ver por exemplo as referências [51,52] bem como referências inclusas nestes artigos.

A reacção anteriormente apresentada constitui também o passo dominante nas cadeias de ignição e de propagação de chama no sistema H_2/O_2 , nas cadeias de oxidação de muitos hidrocarbonetos [47,53,54], assim como na reacção de recombinação a três corpos $H + O_2 + M \rightarrow O + OH + M$ (em que M é um gás inerte) [55,56], que participa no ciclo HO_x da química da atmosfera [56].

Por outro lado, o conhecimento da superfície de energia potencial para o sistema HO₂ reveste-se de grande importância em estudos teóricos de espectroscopia vibro-rotacional, em estudos de dinâmica e de relaxação vibracional na colisão do O₂ com H e ainda na construção de funções de energia potencial de sistemas poliatómicos (como por exemplo, H₂O₂), que apresentem o estado fundamental deste radical como fragmento de dissociação, quer usando expansão multi-corpos (MBE) [57], quer usando a dupla expansão multi-corpos (DMBE) [58].

Foi efectuado neste trabalho um estudo sistemático comparativo entre os vários potenciais deste radical e os resultados experimentais. Os resultados deste estudo são apresentados nas secções seguintes.

1.2 Funções de energia potencial

A vasta informação teórica e experimental permitiu a construção de várias superfícies de energia potencial para o radical hidroperoxilo, HO₂ (X^2A'').

De entre os potenciais publicados para o estado electrónico fundamental deste radical, optou-se, neste trabalho, por testar seis desses potenciais [2-7], os quais usam na sua construção diferentes procedimentos. Estes potenciais encontram-se descritos a seguir, de uma forma breve.

por ordem de publicação.

O potencial MBE (*Many-Body Expansion*) de Farantos e colaboradores [2] usa uma expansão multi-corpos [57] tendo os seus parâmetros sido ajustados por forma a reproduzir a geometria experimental [59], a profundidade do mínimo [60], bem como o campo de forças deste radical, obtido a partir dos dados vibracionais experimentais de Ogilvie [59]. Este potencial MBE não inclui qualquer correcção para efeitos anarmónicos.

O potencial DMBE IV (*Double Many-Body Expansion*), construído por Pastrana e colaboradores [3], é um potencial que tem como base a dupla expansão multi-corpos. Resulta do ajuste a pontos *ab initio*, calculados por Walch e colaboradores [61], corrigidos semiempiricamente usando o método DMBE-SEC [62]. Usa ainda pontos *ab initio* de Melius e Blint [63] e de Walch e Rohlfling [64]. A construção deste potencial foi condicionada por forma a reproduzir a geometria de equilíbrio experimental [65], a energia de dissociação [61] e as constantes de força quadráticas [2, 66], para o radical hidroperoxilo. A informação vibracional foi introduzida usando um campo de forças harmónico.

O terceiro potencial considerado neste trabalho foi construído por Bunker e colaboradores [4]. Este potencial resultou do ajuste de pontos *ab initio* recentes, de Walch e Duchovic [67], a uma função do tipo MORBID (*Morse Oscillator Rigid Bender International Dynamics*). Para além destes, foram reajustados quatro parâmetros, usando como método de cálculo o MORBID [68, 69], de forma a reproduzir as quatro energias vibracionais conhecidas [8, 9] e as respectivas constantes rotacionais. O método MORBID é aproximado, tal como é referido na literatura [70].

Bunker e colaboradores compararam os resultados obtidos pelo MORBID, no cálculo de energias vibracionais e de constantes rotacionais, com os que obtiveram usando o método de representação discreto de variáveis independentes (DVR). Note-se que os resultados obtidos no nosso trabalho, usando este último método e que serão apresentados posteriormente, não coincidem exactamente com os cálculos DVR de Bunker e colaboradores. Finalmente, a forma funcional usada no potencial de Bunker e colaboradores não reproduz a simetria necessária para descrever a variação de posição do átomo de hidrogénio entre os dois átomos de oxigénio pelo que apenas a profundidade relativa ao mínimo parece ser reproduzida. O potencial de Bunker e colaboradores será referido ao longo do texto como potencial MORBID.

O potencial WDD (Walch, Dateo e Duchovic) foi construído por Dateo [5] usando pontos *ab initio* de Walch e Duchovic [67], anteriormente utilizados por Bunker usando, no entanto, uma forma funcional diferente. A superfície WDD apresenta termos de energia a dois-corpos e termos a três-corpos, representando cada um deles, respectivamente, termos a curta e longa distância, de forma similar à que é descrita pelo método DMBE.

Uma aproximação diferente foi utilizada por Kendrick e Pack [6] sendo designada por DIM (*diatomics-in-molecules*) [71, 72]. Usando o modelo DIM, Kendrick e Pack ajustaram com rigor uma vasta gama de cálculos *ab initio* obtidos por Walch e colaboradores [61, 64, 67, 73, 74]. O modelo DIM é uma aproximação de multi-superfícies, devendo por isso reproduzir as intersecções cónicas existentes nas geometrias C_{2v} e colinear do radical HO₂. Todos os outros potenciais são superfícies simplesmente valoradas. Contudo, no potencial de Kendrick e Pack, os potenciais diatómicos são potenciais de Morse, não descrevendo correctamente estados vibracionais excitados para além do terceiro nível vibracional.

O último potencial usado neste trabalho é o DMBE IV-S, construído por Varandas e colaboradores [7]. Este potencial resulta do ajuste do potencial DMBE IV de forma a reproduzir as frequências fundamentais do radical hidroperóxido, H¹⁶O₂ [9, 75]. Este procedimento usa dados vibracionais rigorosos e escalonamento de coordenadas internas. Tal como é referido pelos autores deste potencial, o procedimento adoptado (escalonamento) provoca modificações nas propriedades da geometria de equilíbrio relativamente à superfície de energia potencial original, DMBE IV, introduzindo conseqüentemente, pequenos erros nas respectivas constantes rotacionais.

Em resumo, nesta parte do trabalho foram testadas superfícies de energia potencial com diferentes origens. Surgiram do uso exclusivo do campo de forças, MBE [2], de cálculos *ab initio* e do uso do campo de forças, DMBE IV [3], da combinação de cálculos *ab initio* e de cálculos vibracionais usando o método MORBID, MORBID [4], do ajuste a cálculos *ab initio* usando funções simplesmente valoradas, WDD [5], tendo como base o modelo *diatomics-in-molecules*, DIM [6], e ainda do uso de cálculos vibracionais rigorosos, DMBE IV-S [7].

Das superfícies acima descritas, apenas o potencial MORBID, parece não cobrir todo o espaço configuracional. A partir do estudo espec-

troscópico, este potencial não reproduz a dissociação dos fragmentos diatômicos nem a isomerização interna de HOO para OOH, processo este necessário para efectuar estudos de dinâmica. Todos os outros potenciais parecem reproduzir as características da superfície de energia potencial do radical HO₂, para o estado fundamental.

Nas tabelas 1.1 e 1.2 apresentam-se resultados de um estudo comparativo do que é previsto por cada um dos potenciais, no que respeita à geometria e ao valor da energia e resultados relativos ao campo de forças para o radical HO₂.

Um aspecto que importa realçar, quando se calcula o espectro deste radical, é o ponto de sela relativo à troca de posição do átomo de hidrogénio entre os dois átomos de oxigénio. Na tabela 1.1 faz-se também a comparação da geometria e energia deste ponto para cada um dos diferentes potenciais em análise. Bunker e colaboradores consideraram a localização deste ponto, próximo de 13000 cm⁻¹, não apresentando, por isso, efeitos significativos nas energias vibracionais do primeiro estado excitado. Note-se, no entanto, que esta posição determina a diferença entre estados com paridade par ou ímpar das funções de onda vibracionais.

Relativamente às propriedades espectroscópicas resumidas na segunda tabela, é de notar que foram ajustados apenas os potenciais MBE e DMBE IV, embora com diferentes origens, para reproduzir informação experimental disponível relativa à geometria, à profundidade e ao campo de forças. Os potenciais MORBID, WDD e DIM usaram resultados *ab initio* de Walch e colaboradores. As pequenas diferenças encontradas entre estes potenciais resultam de ajustes a diferentes formas funcionais. O potencial MORBID foi reajustado de forma a reproduzir dados espectroscópicos experimentais, originando um campo de forças ligeiramente diferente.

Estabelecendo um paralelo entre os potenciais DMBE IV e DMBE IV-S, pôde verificar-se o efeito do escalonamento usado no ajuste do potencial DMBE IV-S. É interessante notar que, na tabela 1.2, os potenciais ajustados a dados *ab initio* ou frequências vibracionais observadas apresentam valores elevados para as constantes de força (em particular para F_{11} , F_{22} e $F_{\alpha\alpha}$) quando comparadas com resultados obtidos a partir de dados experimentais. Verifica-se ainda que, quando se comparam estes dois potenciais, o potencial DMBE IV reproduz com exactidão o campo de forças experimental, mas o potencial DMBE IV-S, que resultou da

Tabela 1.1: Propriedades (geometria e energia) do mínimo e do ponto de sela de simetria C_{2v}, para as superfícies de energia potencial do estado electrónico fundamental do radical HO₂, usadas neste trabalho.

	Exp. ^a	MBE ^b	DMBE IV	MORBID	WDD	DIM	DMBE IV-S
mínimo							
R _{O-O} /a ₀	2,5143	2,570	2,5143	2,5134	2,5166	2,524	2,4930
R _{O-H} /a ₀	1,8346	1,861	1,8345	1,8358	1,8357	1,839	1,8386
α _{OOH} /deg	104,30	106,0	104,29	104,31	103,84	100,61	102,28
-D _e /E _h	0,2790	0,27466	0,27897	-	0,26755	0,27407	0,27897
ponto de sela							
R _{O-O} /a ₀	-	2,422	2,806	-	2,686	2,663	2,758
R _{O-H} /a ₀	-	2,205	2,272	-	2,184	2,207	2,256
α _{HO} /deg	-	66,63	76,27	-	75,89	74,21	75,36
V/E _h ^c	-	0,0668	0,0649	-	0,0611	0,0604	0,0649

^aValores experimentais, ver referências [61,65].

^bEste potencial usou, como *input*, os valores experimentais fornecidos pelas referências [59,60].

^cRelativamente à profundidade do mínimo.

recalibração do potencial DMBE IV por forma a reproduzir o espectro vibracional observado, não o reproduz.

Cálculos efectuados no decorrer deste trabalho revelam diferenças nos resultados entre estados com paridade par ou ímpar relativamente à troca entre os dois átomos de oxigénio (ver por exemplo Barclay e colaboradores [76]) para os diferentes potenciais.

Acresce ainda que, para estados de maior energia, a comparação efectuada entre cálculos com simetria par e ímpar apresenta oscilações na ordem de 0,001 cm⁻¹. Oscilações desta ordem são possivelmente pouco significativas, especialmente quando, nestes e em estudos anteriores, se ignoram efeitos de spin em níveis rotacionais. Consequentemente, e em última análise para o H¹⁶O₂, esta oscilação não pode ser determinada experimentalmente, razão pela qual não nos debruçaremos sobre este aspecto no decorrer deste trabalho.

Finalmente, é de referir que o HO₂ apresenta um estado electrónico excitado, A²A'. Este estado aparece a cerca de 7029 cm⁻¹ do estado fundamental [8], esperando-se, por este motivo, uma perturbação em

Tabela 1.2: Propriedades espectroscópicas do radical hidroperoxilo, para o estado electrónico fundamental, previstas pelas superfícies de energia potencial usadas neste trabalho.

	Exp. ^a	MBE ^b	DMBE IV	MORBID	WDD	DIM	DMBE IV-S
$F_{11}/E_h a_0^{-2}$	0,3774	0,370	0,377	0,415	0,459	0,438	0,401
$F_{22}/E_h a_0^{-2}$	0,4286	0,409	0,429	0,482	0,504	0,509	0,455
$F_{\alpha\alpha}/E_h$	0,2211	0,252	0,221	0,239	0,239	0,248	0,258
$F_{12}/E_h a_0^{-2}$		0,0093	0,0063	0,0161	0,0142	0,0189	-0,0156
$F_{1\alpha}/E_h a_0^{-1}$	0,0414	0,0520	0,0414	0,0798	0,0941	0,0642	0,0376
$F_{2\alpha}/E_h a_0^{-1}$		-0,0549	-0,0621	-0,0118	-0,0109	-0,0185	-0,0740

^aValores experimentais, ver referência [66].

^bEste potencial utiliza o refinamento de I. M. Mills e de S. Carter para o campo de forças apresentado na referência [59].

níveis excitados associados ao estado fundamental deste radical. Este facto deverá ser tido em consideração quando se analisam as bandas vibracionais de maior energia do estado fundamental. A banda (200) apresentou experimentalmente esta perturbação [8, 77].

De facto, em observações recentes efectuadas por Fink e Ramsay [78] surgiram dúvidas nas correcções a efectuar nestes níveis.

1.3 Cálculos vibro-rotacionais

Numerosos métodos para desenvolver cálculos quânticos exactos de estados próprios vibracionais (energias e funções de onda dos níveis), têm sido desenvolvidos, para moléculas tri-atómicas e tetra-atómicas. A eficiência destes cálculos depende, em todos, da escolha de coordenadas apropriadas para o sistema, de bases multidimensionais e do método de resolução da matriz do Hamiltoniano.

Recentemente, Bramley e colaboradores [79] realizaram um estudo comparativo entre dois destes métodos. Comparam um método que usa a técnica da representação discreta de variáveis, DVR, com o denominado

método de Lanczos. Concluíram que, para o caso de sistemas triatômicos, o primeiro método, porque pressupõe a otimização de vários parâmetros, apresenta diversas formas de avaliar a sua eficiência. Quanto ao método de Lanczos, concluíram não ser muito menos eficiente que o método DVR.

Para os cálculos efectuados neste trabalho, usou-se o programa DVR-3D que implementa o método DVR a três dimensões. Este encontra-se descrito na literatura [10], pelo que, neste trabalho só se mencionarão os aspectos considerados mais relevantes. O programa permite calcular as energias dos níveis vibracionais, bem como as respectivas funções de onda, para sistemas triatômicos, usando coordenadas de Jacobi, ou opcionalmente coordenadas de Radau [80,81]. Estas últimas são particularmente apropriadas para moléculas com ligações fortes, ABC, onde A representa um átomo mais pesado que os átomos B e C. As coordenadas de Jacobi [82] são especialmente indicadas para descrever a dinâmica de van der Waals em interações átomo-diátomo e em moléculas triatômicas que possuam um átomo muito mais leve que os outros dois.

Este tipo de coordenadas permite tirar partido da simetria permutacional para um qualquer sistema AB_2 , sendo, no caso do sistema HO_2 , coordenadas que satisfazem a simetria relativa ao mínimo em cálculos onde são considerados movimentos nucleares. Pelos motivos anteriormente mencionados, optou-se pelo uso de coordenadas de Jacobi já que parecem satisfazer os requisitos impostos pelo sistema em estudo. Por forma a descrever estas coordenadas, definiu-se o comprimento da diatômica (entre os dois átomos mais pesados) como vector r_1 , o comprimento da ligação do terceiro átomo ao centro de massa da diatômica como vector r_2 e o ângulo θ entre os dois vectores. A grande amplitude da vibração é descrita, nos dois casos, de uma forma eficiente pelo ângulo θ .

Os alongamentos para a diatômica O-O, r_1 , e para a interacção átomo-diátomo H-O₂, r_2 , usam como base de tratamento os zeros de funções do tipo oscilador de Morse [10], associadas a polinómios de Laguerre. Obviamente, houve necessidade de definir os parâmetros que caracterizam este tipo de funções ($r_e; D_e; w_e$) [10].

Para determinar r_e , D_e e w_e , frequentemente designados por distância de equilíbrio, energia de dissociação e frequência fundamental, partiu-se da massa atómica relativa dos átomos que constituem o sistema e da geometria de equilíbrio fornecida pelo potencial DMBE IV, em que a distância de equilíbrio da diatômica O-O, R_{1eq} , apresenta o valor

$2.5143 a_0$, a distância de equilíbrio da diatômica H-O, R_{2eq} , apresenta o valor $1.8345 a_0$ e o ângulo de equilíbrio, $\angle \text{HOO}$, assume o valor $104,29^\circ$.

Foi inicialmente necessário determinar a massa reduzida [83], μ_i , expressa por:

$$\mu_1^{-1} = g_2^2 + m_2^{-1} + (1 - g_2)^2 m_3^{-1}, \quad (1.1)$$

$$\mu_2^{-1} = g_1^2 m_2^{-1} + m_1^{-1} + (1 - g_1)^2 m_3^{-1}, \quad (1.2)$$

onde g_1 e g_2 são definidos, para este tipo de coordenadas, como

$$g_1 = \frac{m_2}{m_2 + m_3}, \quad (1.3)$$

$$g_2 = 0. \quad (1.4)$$

Os valores das energias de dissociação, D_e , para a diatômica O-O e para a distância H-O₂, foram determinados considerando $r_1 = 12,0 a_0$ e $r_2 = 12,0 a_0$, respectivamente. Calcularam-se ainda as constantes de força, k_i , necessárias para determinar as frequências fundamentais, w_{e_i} , relativas a cada uma das distâncias r_1 e r_2 . Para este último cálculo foi usada a expressão seguinte:

$$w_{e_i} = \sqrt{k_i \mu_i}. \quad (1.5)$$

Desta forma, obtiveram-se, em unidades atômicas, os parâmetros de Morse ($r_e; D_e; w_e$) para a interação O-O (2,514; 0,27293; 0,0051204) e para a interação H-O₂ (2,467; 0,10289; 0,0132207).

Quanto ao programa de cálculo DVR3D [10], utiliza, como já foi referido, representação discreta de variáveis (DVR), usando para isso quadraturas de Gauss-Legendre e de Gauss-Laguerre para as três coordenadas internas conduzindo a uma representação completa das funções de onda. Na utilização deste programa foi necessário introduzir uma subrotina com a superfície de energia potencial implementada, para cada um dos potenciais em estudo, aqui designada por POTV (V,R1,R2,XCOS), onde V representa o potencial (em *Hartree*) para um dado ponto arbitrário R1 = r_1 , R2 = r_2 (em *Bohr*) e XCOS assume o valor de $\cos \theta$.

Tal como já foi referido no início desta secção, a utilização do programa DVR3D implica a optimização de vários parâmetros. Realizaram-se, por isso, extensos testes de convergência. Os parâmetros que se optimizaram são descritos a seguir de uma forma breve:

- NALF representa o número de pontos DVR usados na quadratura de Gauss-Legendre relativo ao ângulo θ ;
- NPNT1 refere-se ao número de pontos DVR usados na quadratura de Gauss-Laguerre relativo a r_1 ;
- NPNT2 representa o número de pontos DVR usados na quadratura de Gauss-Laguerre relativo a r_2 .

A convergência foi estudada para cada um destes parâmetros, fixando todos os outros e efectuando pequenas alterações ao seu valor. Em cada cálculo foram comparadas as energias dos níveis vibracionais para os estados (001), (010), (100) e (200).

O parâmetro considerou-se convergido se ao introduzirmos pequenas alterações ao seu valor, este não reflectia no resultado final (energias vibracionais) melhorias que justificassem a referida alteração. Este procedimento foi conduzido de uma forma sistemática para os três parâmetros em causa. Tornou-se necessário, em alguns potenciais, efectuar um elevado número de cálculos por forma a obter resultados fidedignos para o nível vibracional (200).

Tenta-se mostrar de seguida, com algum pormenor, este estudo para o potencial DMBE IV considerando, em todos os cálculos, paridade par. Após terem sido efectuados alguns cálculos preliminares, iniciaram-se os estudos de convergência partindo dos seguintes parâmetros:

NALF	NPNT1	NPNT2	MAX2D	MAX3D
40	30	45	1600	4000

É de referir que os parâmetros MAX2D e MAX3D representam a dimensão máxima do Hamiltoniano intermédio 2D e a dimensão máxima do Hamiltoniano final, respectivamente. Partiu-se de um limite máximo para a energia *cut off* de $0,28057E+5 \text{ cm}^{-1}$. Este valor é usado como controlo na truncatura de soluções 2D (isto é, faz o controlo do tamanho da base final). Foram então efectuados sucessivos cálculos aumentando este valor. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 1.3.

Tabela 1.3: Procura de convergência para o valor máximo da energia de truncatura *cut off*.

Ensaio	<i>cut off</i>	(200)	Ensaio	<i>cut off</i>	(200)
1	0.28E+5	6492,741	5	0,38E+5	6492,378
2	0.33E+5	6492,467	6	0,39E+5	6492,373
3	0.34E+5	6492,422	7	0,40E+5	6492,370
4	0.36E+5	6492,400			

Optou-se por fixar o valor limite de energia em $0,40000\text{E}+5\text{ cm}^{-1}$, que parece garantir a convergência na segunda decimal. Optimizou-se de seguida o parâmetro NALF, atribuindo inicialmente o valor 26, os resultados obtidos encontram-se na tabela 1.4.

Tabela 1.4: Procura de convergência do parâmetro NALF.

Ensaio	NALF	(200)	Ensaio	NALF	(200)
1	26	6456.631	6	36	6492,356
2	28	6494,244	7	38	6492,329
3	30	6485,835	8	40	6492,370
4	32	6492,249	9	42	6492,367
5	34	6491,693			

Após a análise destes resultados optou-se por fixar o valor de NALF em 40, pelo critério de garantir duas decimais. Para definir o parâmetro NPNT1 fizeram-se os cálculos apresentados a seguir.

O valor de NPNT1 foi então fixado em 28. Optimizando, em seguida, o parâmetro NPNT2. Encontram-se tabelados a seguir os resultados dos ensaios efectuados.

Para valores de NPNT2 superiores a 20, as variações observadas parecem aleatórias e parecem não depender de NPNT2. Como resultado do trabalho aqui exposto usaram-se nos cálculos finais, para o movimento

Tabela 1.5: Procura de convergência do parâmetro NPNT1.

Ensaio	NPNT1	(200)	Ensaio	NPNT1	(200)
1	15	6493.358	5	25	6492,376
2	18	6492.678	6	28	6492,370
3	20	6492,489	7	32	6492,370
4	23	6492,391	8	35	6492,370

Tabela 1.6: Procura de convergência do parâmetro NPNT2.

Ensaio	NPNT2	(200)	Ensaio	NPNT2	(200)
1	15	6492,391	9	33	6492,370
2	16	6492.378	10	35	6492,371
3	17	6492.378	11	38	6492,376
4	18	6492.386	12	40	6492,376
5	19	6492.369	13	42	6492,369
6	20	6492.369	14	45	6492,370
7	25	6492.369	15	50	6492,375
8	30	6492.380			

angular *bending* (NALF) uma grelha de 40 pontos associados a polinómios de Legendre e para os alongamentos *stretching* da diatómica O₂ (NPNT1) e da interacção átomo-diátomo H-O₂ (NPNT2), uma grelha de 28 e de 20 pontos, respectivamente.

Para cálculos em que se considerou o momento angular total zero, $N = 0$, o Hamiltoniano final a diagonalizar apresenta a dimensão de 3100. Para cálculos em que o momento angular total foi um, $N = 1$, observou-se que no segundo passo dos cálculos, o Hamiltoniano atingiu a dimensão 1000, para se obterem resultados convergidos para a constante rotacional C do estado vibracional (200).

Para cada um destes potenciais, o modo (200) foi identificado ten-

Tabela 1.7: Valores de cálculos vibracionais, em cm^{-1} , previstos pelos potenciais usados neste trabalho.

Estado	Exp. ^a	MBE	DMBE IV	MORBID	WDD	DIM	DMBE IV-S
(001)	1097,63	1075,54	1065,50	1097,47	1139,49	1149,29	1097,83
(010)	1391,75	1136,96	1296,40	1391,75	1413,75	1410,30	1392,03
(100)	3436,20	2871,77	3333,73	3436,49	3516,53	3524,02	3436,59
(200)	6646,59	5385,09	6492,37	6646,24	6783,33	6794,63	6687,62

^aVer referências [8, 9, 75, 84].

do como base as diferenças de energia e os valores expectáveis para as distâncias O-O e H-O₂. O alongamento O-H deverá apresentar um valor elevado para $\langle R_{\text{H-OO}} \rangle$ e simultaneamente um valor pequeno para $\langle R_{\text{O-O}} \rangle$.

Dependendo da superfície que se está a considerar, o estado (200) varia entre os níveis 28 e 31, em cálculos $J = 0$ e paridade par. Para os potenciais MBE, WDD e DIM, este método revelou-se eficaz, permitindo atribuir o nível 31 do potencial MBE e o nível 28 dos potenciais WDD e DIM. Para os potenciais DMBE IV e DMBE IV-S, atribuiu-se o nível 31 ao estado (200) mas, tal como foi referido por Varandas e colaboradores [7], verificou-se a existência de mistura com o nível 30 ao qual foi atribuído o estado (103).

O acoplamento entre estes dois estados, níveis 29 e 30, para o potencial MORBID, é, para este caso, ainda mais evidente por apresentar uma mistura particularmente forte. Como Bunker e colaboradores ajustaram o potencial ao nível 29, optou-se neste trabalho por apresentar os resultados deste potencial para o mesmo nível. Contudo, deve referir-se que, experimentalmente, a atribuição deveria ter em consideração intensidades de transições, aspecto este que não foi testado neste trabalho. O método usado permitiu que os resultados finais convergissem a menos de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ no que se refere ao estado (200), para estados vibracionais menores os resultados que se obtiveram são melhores.

O papel do spin nuclear nos níveis do H¹⁶O₂ tem sido objecto de es-

tudo [85]. Contudo, apenas estados com paridade par relativa à parte angular são espectroscopicamente observáveis sendo, por isso, apresentados resultados relativos a esta paridade. Contrariamente, existem outros estudos [86–90], em que os resultados apresentados correspondem apenas a estados de paridade ímpar.

O potencial MBE revela-se particularmente insatisfatório no que se refere à representação do modo (100), alongamento fundamental para H–O₂. O potencial *ab initio* WDD apresenta também diferenças de cerca de 90 cm⁻¹ para o mesmo modo e de 50 cm⁻¹ para o modo que representa a deformação fundamental (001).

Talvez não seja de surpreender que os dois potenciais que melhor estimam os níveis fundamentais sejam os que resultam do ajuste directo a dados: os potenciais MORBID e DMBE IV-S. Inversamente, os potenciais que usam dados harmónicos não apresentam uma representação satisfatória dos níveis vibracionais fundamentais. Bunker e colaboradores [4] e outros, apresentaram dados rotacionais experimentais e determinaram as constantes rotacionais.

No presente trabalho, estas constantes foram determinadas, partindo de resultados fornecidos pelo DVR3D, usando dois tipos de procedimento. No primeiro processo fizeram-se cálculos para $N = 1$ usando valores dos três termos rotacionais determinados para definir as constantes. Neste método tornou-se necessário definir o tipo de molécula relativamente aos seus eixos principais de inércia. Assumem-se como desprezáveis os efeitos de distorção centrífuga para $N = 1$ e que nenhum dos níveis apresenta perturbação para $N = 1$.

Para uma molécula não linear [91, 92], existem sempre três direcções simultaneamente perpendiculares. A estas direcções chamam-se *eixos principais* sendo os momentos de inércia correspondentes designados por momentos principais de inércia, I_A , I_B e I_C . O caso mais geral é o *asymmetric top*, onde todos os momentos principais de inércia são diferentes ($I_A \neq I_B \neq I_C$). Neste tipo de moléculas encontra-se o sistema em estudo, HO₂. As energias dos níveis rotacionais podem ser representadas por [91]:

$$F_\nu(J_\tau) = \frac{1}{2}(B_\nu + C_\nu)J(J+1) + [A_\nu - \frac{1}{2}(B_\nu + C_\nu)]W_{J_\tau}^\nu. \quad (1.6)$$

Nesta expressão A_ν , B_ν e C_ν são as constantes rotacionais corresponden-

tes aos momentos de inércia I_A , I_B e I_C , para o nível vibracional ν .

As constantes rotacionais A_ν , B_ν e C_ν da equação 1.6 são dadas pelas seguintes relações:

$$\begin{aligned} A_\nu &= A_e - \sum \alpha_i^A(\nu_i + 1/2) + \dots, \\ B_\nu &= B_e - \sum \alpha_i^B(\nu_i + 1/2) + \dots, \\ C_\nu &= C_e - \sum \alpha_i^C(\nu_i + 1/2) + \dots, \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$A_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_A^e}, \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_B^e}, \quad C_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_C^e}.$$

$W_{J\tau}^\nu$, apresenta $2J + 1$ valores diferentes para cada valor de J . O seu valor é obtido a partir de equações algébricas complexas para cada J , que dependem do parâmetro de assimetria,

$$b = \frac{C_\nu - B_\nu}{2[A_\nu - \frac{1}{2}(B_\nu + C_\nu)]}. \quad (1.8)$$

Por forma a distinguir os $2J + 1$ subníveis para um dado J , o parâmetro

$$\tau = J, J - 1, J - 2, \dots, -J \quad (1.9)$$

é definido para os diferentes níveis consoante o valor da sua energia, isto é, J_{+J} refere-se ao mais elevado, J_{+J-1} ao segundo mais elevado, ..., J_{-J} ao menor.

As expressões exactas para os vários valores possíveis de $W_{J\tau}^\nu$, são apresentadas a seguir (neste trabalho, para $J = 1$) e dependem do valor do parâmetro de assimetria, b .

J	τ	$W_{J\tau}^\nu$
1	-1	1 - b
	0	0
	+1	1 + b

Foi então possível, através deste primeiro processo, determinar o valor das constantes rotacionais, já que o programa DVR3D calcula o valor das energias para os diferentes níveis, $F_\nu(J_\tau)$.

O segundo processo usa explicitamente as funções de onda do cálculo para $N = 0$ resultando a média vibracional apropriada, inverso do tensor de inércia. para isso usou-se o programa XPECT3 [93], onde houve necessidade de definir na subrotina PROP as propriedades necessárias para efectuar o cálculo de valores expectáveis para as constantes rotacionais.

Fez-se a comparação entre as aproximações, obtidas a partir dos dois processos, para todas as superfícies de energia potencial em estudo, encontrando-se na tabela 1.8 resumidos os resultados obtidos para o potencial DIM, o qual deverá ser considerado como caso típico.

Tabela 1.8: Comparação entre constantes rotacionais obtidas a partir de valores expectáveis e a partir de níveis de energias, em cm^{-1} , para o potencial DIM [6].

Estado	Partindo de valores expectáveis			Partindo de níveis de energia		
	A	B	C	A	B	C
(000)	19,75	1.113	1.053	19,74	1.117	1.053
(001)	19.71	1.099	1.039	19,70	1,103	1.039
(010)	20,37	1.107	1.048	20,36	1,117	1.049
(100)	19,02	1.115	1,049	19.02	1,119	1.053
(200)	18,32	1.115	1.045	18.31	1,122	1,052

Da análise dos resultados obtidos pelas duas aproximações verificou-se que o nível de concordância entre estes é em geral muito boa, mesmo para as constantes rotacionais do estado (200). Destas observações passou-se a considerar apenas os resultados obtidos usando como valores expectáveis as constantes obtidas a partir dos cálculos para $N = 1$, que mostraram ser ligeiramente mais sensíveis à convergência destes cálculos.

Na tabela 1.9 são comparadas as constantes rotacionais obtidas neste trabalho para os cinco estados vibracionais, para os quais existem constantes experimentalmente determinadas.

O potencial *ab initio* WDD prevê de forma razoavelmente melhor o valor destas constantes, contrariamente à forma como reproduz os dados vibracionais. Este comportamento resulta da precisão com que este potencial reproduz a geometria de equilíbrio, embora com pior descrição da

Tabela 1.9: Comparação das constantes rotacionais experimentais com as obtidas a partir dos potenciais estudados neste trabalho.

	Exp. ^a	MBE	DMBE IV	MORBID	WDD	DIM	DMBE IV-S
(000)							
A	20,357	20,43	20,46	20,55	20,50	19,75	19,89
B	1,118	1,062	1,118	1,115	1,113	1,113	1,143
C	1,056	1,008	1,058	1,056	1,054	1,053	1,079
(001)							
A	20,309	20,43	20,21	20,50	20,46	19,71	19,70
B	1,106	1,051	1,094	1,101	1,098	1,099	1,119
C	1,043	0,997	1,036	1,043	1,040	1,039	1,057
(010)							
A	20,957	21,92	21,25	21,16	21,18	20,37	20,57
B	1,116	1,048	1,119	1,108	1,105	1,107	1,142
C	1,050	0,997	1,062	1,050	1,047	1,048	1,081
(100)							
A	19,584	29,04	19,68	19,81	19,76	19,02	19,06
B	1,122	1,036	1,125	1,120	1,118	1,115	1,151
C	1,058	0,990	1,061	1,056	1,055	1,049	1,082
(200)							
A	18,212	485,89	18,95	19,48	19,36	18,32	18,69
B	1,117	1,064	1,117	1,089	1,152	1,115	1,130
C	1,057	0,974	1,049	1,026	0,996	1,045	1,060

^aVer referências [8, 9, 75, 84, 94].

profundidade (ver tabela 1.1).

Dos potenciais determinados empiricamente, apenas os potenciais DMBE IV e MORBID se baseiam numa correcta geometria de equilíbrio, apresentando constantes rotacionais satisfatórias.

É de notar que, o potencial DMBE IV-S não apresenta valores razoáveis para as constantes rotacionais; no entanto, fornece resultados excelentes para os estados vibracionais fundamentais. Este potencial resulta do escalonamento do potencial DMBE IV apresentando este bons



resultados para as constantes rotacionais. Refira-se ainda que o método de escalonamento usado foi o ajuste a parâmetros de geometria, por forma a melhorar a estimativa dos níveis vibracionais [7]. Este procedimento foi usado por Bowman e colaboradores para algumas moléculas triatómicas [95,96].

Dos resultados obtidos, deve sublinhar-se o facto de que, nenhum dos potenciais aqui testados parece satisfazer inteiramente o objectivo do seu conhecimento. A importância de ter o verdadeiro potencial para uma molécula é a possibilidade de obter representações fiáveis tanto para níveis vibracionais como para níveis rotacionais, tendo sido recentemente objecto de estudo e discussão [97].

1.4 Conclusões

Neste trabalho foram testadas seis superfícies de energia potencial, construídas para o estado fundamental do radical HO₂. Nenhuma destas superfícies parece ser completamente satisfatória.

O potencial MORBID de Bunker e colaboradores [4] fornece a melhor representação para dados espectroscópicos mas não dissocia correctamente. De facto, este potencial não apresenta a barreira entre as duas simetrias que permitem descrever correctamente o mínimo. Este aspecto deverá influenciar as energias espectroscópicas do sistema quando a oscilação *tunneling splittings* for significativa.

O potencial DMBE IV de Pastrana e colaboradores [3] representa as características globais da superfície de energia potencial do sistema HO₂ resultando valores satisfatórios para as constantes rotacionais. Contudo, as frequências vibracionais previstas por este potencial apresentam um erro considerável.

As discrepâncias encontradas neste potencial indicam, com alguma clareza, que a escolha do campo de forças para calibrar um potencial é um mau ponto de partida. Numa tentativa de rectificar este problema Varandas e colaboradores [7] construíram o potencial DMBE IV-S, este apresenta, de facto, bons resultados para os termos vibracionais conhecidos: no entanto, a estrutura rotacional parece agora apresentar alguns problemas.

Fink e Ramsay [78] efectuaram recentemente um estudo sobre as tran-

sições entre o estado excitado e o estado fundamental do radical hidropéroxilo, $A^2A' \rightarrow X^2A''$. Identificaram no espectro algumas perturbações nos níveis rotacionais do estado excitado, A^2A' , que, segundo eles, resultam de interacções com o estado (112) do estado fundamental, X^2A'' . O critério por eles definido para identificarem esta perturbação, refere que, o nível perturbado do estado fundamental deverá apresentar-se a cerca de 100 cm^{-1} do nível do estado excitado com o qual interactua, cujo valor de energia é $7029,68 \text{ cm}^{-1}$. Relativamente às constantes rotacionais dos estados fundamental e excitado envolvidos na perturbação observada, apresentaram os valores tabelados a seguir:

Constantes Rotacionais	X^2A''	A^2A'
A	20,0907	20,4858
B	1,0958	1,0213
C	1,0249	0,9680

Segundo este estudo, a perturbação deverá fazer-se sentir, no estado fundamental, dentro da gama de energia atrás referida, onde o nível do estado fundamental (perturbado) deverá apresentar valores mais elevados para as constantes rotacionais B e C, enquanto que, o valor da constante rotacional A deverá apresentar um valor inferior, relativamente às constantes do estado excitado.

Tentou-se de seguida, fazer uma análise exaustiva, do possível aparecimento desta perturbação nos potenciais testados neste trabalho. O potencial MORBID, construído por Bunker e colaboradores, não apresenta nenhum estado cuja energia apresente um valor a menos de 100 cm^{-1} do estado excitado ($7029,68 \text{ cm}^{-1}$). Esta situação é verificada para outros dois potenciais, WDD e DIM.

Os restantes potenciais, embora apresentem para o estado fundamental deste radical estados dentro desta gama de energia, não parecem satisfazer o critério, relativo às constantes rotacionais, delineado por Fink e Ramsay de forma a identificar a perturbação por eles observada.

Parece evidente que os potenciais testados neste trabalho não reproduzem o verdadeiro potencial para o estado fundamental, já que nenhum

Tabela 1.10: Energias e respectivas constantes rotacionais, para o estado fundamental, com energias a menos de 100 cm⁻¹ do nível do estado excitado (cuja energia é 7029,68 cm⁻¹).

Potencial	Energia vibracional (nível)	Constantes rotacionais		
		A	B	C
MBE	6988,02 (54)	447,022	1,021	0,981
	7076,57 (55)	20,854	0,995	0,942
DMBE IV	6959,55 (36)	21,494	1,080	1,023
	7093,38 (37)	22,437	1,085	1,030
MORBID	6928,83 (33)	20,489	1,075	1,017
	7145,78 (34)	22,076	1,066	1,011
WDD	6874,92 (31)	19,686	1,069	1,010
	7068,76 (32)	21,631	1,047	0,994
DIM	6896,17 (31)	19,470	1,051	0,993
	7092,36 (32)	20,325	1,064	1,007
DMBE IV-S	6977,84 (33)	18,601	0,992	0,939
	7056,01 (34)	19,358	1,090	1,028

deles apresenta de forma clara a perturbação existente entre o estado fundamental e o estado excitado. É forçoso concluir que, nenhuma destas superfícies parece representar em toda a sua extensão os dados experimentais disponíveis para a superfície de energia potencial do sistema HO₂, ainda que fossem considerados os efeitos introduzidos pela ausência da aproximação de Born-Oppenheimer.

Por fim, é ainda importante referir que, os resultados espectroscópicos previstos pelos potenciais aqui estudados são também insatisfatórios.

Capítulo 2

Interacções a Longas Distâncias na Molécula de H₂O

2.1 Importância do estudo na molécula de água

Apesar de recentemente terem sido publicados estudos na superfície de energia potencial (SEP) para o estado fundamental da molécula de água [16, 28–31], H₂O (X^1A'), permanece, no entanto, uma lacuna no que diz respeito ao estudo das interacções a longas distâncias para este sistema.

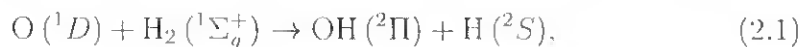
Ainda recentemente, Lester e colaboradores [98] ao estudar a reacção de O (1D) + H₂, referiram que mesmo para colisões que ocorram a baixa energia, as forças a longas distâncias podem exercer enorme influência na dinâmica da colisão, orientando os reagentes uns relativamente aos outros à medida que se aproximam do estado de transição.

As forças anisotrópicas de longas distâncias guiam os reagentes até

uma orientação globalmente favorável para que possa ocorrer reacção ou podem ainda conduzir a uma orientação molecular distante da configuração aceitável para que possa ocorrer a referida reacção.

No mesmo trabalho [98] são ainda evidenciados exemplos em que as forças a longas distâncias podem efectivamente influenciar as reacções químicas. Alguns experimentalistas observaram a existência de interacções intermoleculares fracas entre as espécies reactivas (ver por exemplo as referências [99–103]).

Na ausência de estudos relativos a forças a longas distâncias para a molécula de água, e mais interessados no espectro rovibracional desta molécula, os potenciais publicados não reproduzem estas interacções ou usam formas simplificadas para as representar. Quando as descrevem, como é o caso das superfícies de energia potencial de Varandas [28, 31], em particular, não consideram ‘a dependência intra-molecular para os coeficientes de dispersão átomo-diatómo’. Simultaneamente, nenhuma destas superfícies apresenta a interacção electrostática quadrupolo-quadrupolo entre o átomo de oxigénio e a diatómica de hidrogénio, que deverá ter um papel importante a grandes distâncias. Acresce ainda que a reacção



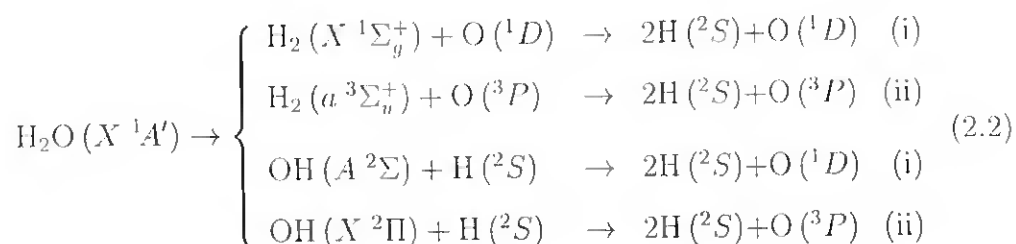
que ocorre neste sistema, não deverá apresentar barreira de activação. Devem, deste modo, as forças a longas distâncias entre o átomo de oxigénio e a diatómica de hidrogénio desempenhar um papel importante [39] na sua dinâmica.

A reacção 2.1 tem sido objecto de numerosos estudos experimentais e teóricos [20, 104, 105] já que se pensa ser uma importante reacção na química da atmosfera [41], [43](página 111) e [42](páginas 1-57) devido à elevada reactividade de um dos seus produtos, OH, com diversas espécies, entre as quais se encontra, por exemplo, o ozono. A reacção referida parece também desempenhar um papel importante em processos de combustão [44] bem como no desenvolvimento da química do laser [45].

Por outro lado, a investigação experimental de reacções que envolvam O (¹D) é problemática, uma vez que estes átomos apresentam uma elevada reactividade.

A molécula de água é um sistema que correlaciona com diferentes estados electrónicos dos produtos da sua dissociação. Dependendo do

caminho seguido na dissociação, é a seguir apresentado um esquema de dissociação para esta molécula, no estado fundamental [21].



Os fragmentos de dissociação (ii) são obtidos sempre que um átomo é removido a partir da molécula no equilíbrio, ao longo de qualquer caminho com simetria C_s , enquanto que os fragmentos (i) são obtidos ao longo de um caminho com simetria $C_{\infty v}$.

Os dois estados do átomo de oxigénio, 3P e 1D , podem ainda resultar directamente do estado fundamental da molécula de água, se afastarmos o átomo de O da molécula H_2 . Quando a distância internuclear da diatómica é grande obtém-se $\text{O} (^3P)$; se pelo contrário, esta distância é pequena então obter-se-á o estado excitado do átomo de oxigénio, $\text{O} (^1D)$, aquando do afastamento deste átomo da diatómica H_2 .

Uma descrição mais detalhada da forma como os diferentes canais de dissociação da molécula de água, no estado fundamental, podem ser obtidos, será posteriormente apresentada no capítulo 3, onde se efectuará a descrição da construção da SEP para esta molécula.

Por forma a caracterizar as interacções acima representadas, fizeram-se neste trabalho, cálculos *ab initio* ao nível MCSCF para determinar a distribuição de carga quadrupolar, bem como as polarizabilidades dipolares. Estes cálculos foram efectuados para os diferentes átomos e diatómicas, no estado fundamental e primeiro estado excitado, que surgem como fragmentos na dissociação na superfície de energia potencial duplamente valorada da molécula de água (ver esquema 2.2). Em particular, estudaram-se os estados 3P e 1D do átomo de oxigénio, O, os estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma$ da diatómica OH e os estados $^1\Sigma_g^+$ e $^3\Sigma_u^+$ da diatómica H_2 .

Partindo destes resultados, foi possível, usando um modelo semiempírico, representar as energias electrostática, de indução e de dispersão, necessárias para definir o sistema no caso em que um dos seus componentes

se afasta.

2.2 O conceito de forças intermoleculares

As forças a longas distâncias são avaliadas a partir de interações entre a distribuição de cargas de multipolos eléctricos de dois sistemas [106](página 50) e [107](página 176), quando a sobreposição das suas funções de onda é pequena ou nula.

Uma interacção deste tipo, onde a sobreposição das orbitais pode ser considerada desprezável, pode descrever-se da forma que se segue:

$$V(r, w) = V_{ele}(r, w) + V_{ind}(r, w) + V_{dc}(r, w). \quad (2.3)$$

Nesta expressão, r representa a separação dos centros de massa das distribuições de carga, relativas aos dois subsistemas em interacção, e w refere-se à orientação relativa no espaço dos dois subsistemas.

Para definir a interacção, tem-se então em consideração contribuições electrostáticas (entre cargas e momentos permanentes), $V_{ele}(r, w)$, de indução (entre cargas e momentos permanentes e momentos induzidos), $V_{ind}(r, w)$, e de correlação dinâmica (entre momentos instantâneos e momentos induzidos), $V_{dc}(r, w)$.

Os métodos mais indicados para o estudo das forças intermoleculares [108], parecem ser os métodos perturbacionais, já que permitem obter a interacção directamente como uma perturbação na energia de dois subsistemas isolados A e B. Para esta situação, onde não há sobreposição orbital, a teoria das perturbações de Rayleigh-Schrödinger é aplicável. Considere-se como funções de ordem zero as funções próprias dos subsistemas A e B:

$$H_A(e_a)\psi_a^A(e_a) = E_a^A\Psi_a^A(e_a) \quad (2.4)$$

$$H_B(e_b)\psi_b^B(e_b) = E_b^B\Psi_b^B(e_b) \quad (2.5)$$

$$\hat{H}_{AB}(e_a, e_b) = [H_A(e_a) + H_B(e_b)] + V(e_a, e_b, n_a, n_b) \quad (2.6)$$

onde e_a e e_b representam os electrões associados aos estados próprios a e b dos subsistemas A e B; n_a e n_b correspondem aos respectivos núcleos. O termo $V(e_a, e_b, n_a, n_b)$ da expressão 2.6, representa o operador perturbação.

Para o estado fundamental, obtém-se, em primeira ordem

$$E_{00}^{(1)} = \langle \Psi_0^A \Psi_0^B | V | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle, \quad (2.7)$$

que traduz as interacções electrostáticas dos subsistemas. Este termo de energia ocorre sem distorção das correspondentes nuvens electrónicas.

No caso em que a distância entre A e B, r , apresenta valores muito superiores às dimensões dos subsistemas A e B, a energia electrostática poderá expressar-se através duma série de potências inversas de r [109-112],

$$V_{elec}(r, w) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n(w) r^{-n} \quad (2.8)$$

onde $C_n(w)$ representa os coeficientes que dependem dos momentos de carga, bem como da sua orientação (expressa em coordenadas esféricas). Desprezando os momentos de carga de ordem superior ao momento quadrupolar, os primeiros termos desta expansão serão [112]:

$$C_1 = Q_A Q_B \quad (2.9)$$

$$C_2 = Q_A \mu_B \cos \theta_b - \mu_A Q_B \cos \theta_a \quad (2.10)$$

$$C_3 = -\mu_A \mu_B (2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos \phi_{ab}) + \frac{1}{2} Q_A \Theta_B (3 \cos^2 \theta_b - 1) + \frac{1}{2} Q_B \Theta_A (3 \cos^2 \theta_a - 1) \quad (2.11)$$

$$C_4 = \frac{3}{2} \{ \mu_A \Theta_B [\cos \theta_a (3 \cos^2 \theta_b - 1) - 2 \sin \theta_a \sin \theta_b \cos \theta_b \cos \phi_{ab}] - \mu_B \Theta_A [\cos \theta_b (3 \cos^2 \theta_a - 1) - 2 \sin \theta_b \sin \theta_a \cos \theta_a \cos \phi_{ab}] \} \quad (2.12)$$

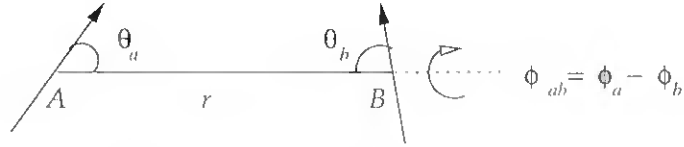


Figura 2.1: Representação genérica dos ângulos θ_a , θ_b e ϕ_{ab} .

$$C_5 = \frac{3}{4} \Theta_A \Theta_B (1 - 5 \cos^2 \theta_a - 5 \cos^2 \theta_b + 17 \cos^2 \theta_a \cos^2 \theta_b + 2 \sin^2 \theta_a \sin^2 \theta_b \cos^2 \phi_{ab} - 16 \sin \theta_a \sin \theta_b \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \phi_{ab}) \quad (2.13)$$

onde θ_a e θ_b são os ângulos entre o eixo do respectivo momento de carga e o vector que une os centros de distribuição de carga e $\phi_{ab} = \phi_a - \phi_b$ é o ângulo diedro entre esses eixos, ver figura 2.1. O valor dos momentos depende da definição do centro de cargas, com excepção do primeiro momento diferente de zero. A carga permanente do sistema i , Q_i , localizada numa posição vectorial \mathbf{r}_i , pode ser expressa por

$$Q = \sum_i Q_i \quad (2.14)$$

o primeiro momento de carga designa-se por momento dipolar e é definido como

$$\mu = \sum_i Q_i \mathbf{r}_i. \quad (2.15)$$

Uma definição análoga é apresentada para o segundo momento de distribuição de carga

$$\Theta = \sum_i Q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i, \quad (2.16)$$

que representa um tensor com nove componentes. Torna-se conveniente, contudo, definir as diferentes componentes do tensor Θ que podemos designar por tensor momento quadrupolar. A relação que se segue permite

definir os diferentes elementos:

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i Q_i \{3r_{i\alpha}r_{i\beta} - r_i^2\delta_{\alpha\beta}\}. \quad (2.17)$$

Nesta expressão, $r_{i\alpha}$ representa as componentes x , y ou z do vector \mathbf{r}_i , o qual define a posição da carga Q_i , α toma valores 1, 2 ou 3, e $\delta_{\alpha\beta}$ corresponde ao delta de Kronecker ($\delta_{\alpha\beta} = 1$ se $\alpha = \beta$ e $\delta_{\alpha\beta} = 0$ se $\alpha \neq \beta$). Para clarificar a definição 2.17 apresentam-se a seguir, como exemplo, dois dos elementos:

$$\begin{aligned} \Theta_{xx} = \Theta_{11} &= \frac{1}{2} \sum_i Q_i (2x_i^2 - y_i^2 - z_i^2), \\ \Theta_{xy} = \Theta_{12} &= \frac{3}{2} \sum_i Q_i x_i y_i. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Se a distribuição de carga é linear ao longo do eixo dos zz , o qual contém a origem O ($x_i = y_i = 0$, para todo i), então todos os elementos fora da diagonal são nulos e $\Theta_{xx} = -\frac{1}{2} \sum_i Q_i z_i^2 = \Theta_{yy} = -\frac{1}{2} \Theta_{zz}$. Para cada distribuição de carga, o tensor momento quadrupolar pode ser especificado como uma quantidade escalar $\Theta = \Theta_{zz} = \sum_i Q_i z_i^2$.

Para um tratamento tensorial pormenorizado das expressões que traduzem os momentos de carga definidos anteriormente, ver por exemplo as referências [110,112]. Na literatura encontram-se diferentes processos de definir os momentos de carga, pelo que estas expressões, em particular as que envolvem momentos quadrupolares, podem apresentar diferenças nos respectivos coeficientes numéricos.

A partir das expressões 2.9 a 2.13 para a energia electrostática verifica-se que uma mesma interacção pode ser atractiva e repulsiva consoante os ângulos entre os respectivos momentos de distribuição de carga.

A contribuição para a energia do estado fundamental é, em segunda ordem, dada pela expressão

$$\begin{aligned} E_{00}^{(2)} &= - \sum_r' \frac{|\langle \Psi_r^A \Psi_0^B | V | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{E_r^A - E_0^A} - \sum_s' \frac{|\langle \Psi_0^A \Psi_s^B | V | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{E_s^B - E_0^B} \\ &\quad - \sum_r' \sum_s' \frac{|\langle \Psi_r^A \Psi_s^B | V | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{(E_r^A + E_s^B) - (E_0^A + E_0^B)} \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde a plica (r) indica que o índice não toma o valor 0 e \sum representa a soma sobre os estados discretos e integração sobre o contínuo do sistema não perturbado.

Esta energia é também conhecida como energia de polarização pois envolve a distorção das nuvens electrónicas dos sistemas interactuantes.

Na expressão 2.19, os dois primeiros termos correspondem à energia de indução entre uma carga ou multipolo permanente num dos subsistemas e a distribuição de cargas por este induzida no outro subsistema. O último termo da equação 2.19 diz respeito à energia de correlação. É o primeiro termo não nulo quando os subsistemas não apresentam cargas ou momentos permanentes.

De forma similar ao que foi descrito para a energia de primeira ordem, também neste caso a expansão multipolar do operador de interacção dá origem a uma expansão assintótica destas contribuições em potências inversas de r . Por forma a definir a energia de indução, pode-se escrever:

$$V_{ind}(r, w) = - \sum_{n=4}^{\infty} C_n(w) r^{-n}. \quad (2.20)$$

Quando um subsistema, A, é colocado num campo eléctrico estático, ε , criado pela distribuição de cargas de um outro subsistema, B, origina distorções na distribuição de carga do primeiro subsistema, induzindo, deste modo, a formação de multipolos eléctricos. No caso de A ser um sistema com simetria esférica, podemos escrever que o momento dipolar induzido é proporcional ao campo eléctrico e paralelo a este,

$$\mu_{ind} = \alpha_A(0) \varepsilon \quad (2.21)$$

onde $\alpha_A(0)$ corresponde à polarizabilidade dipolar estática [112] para o subsistema A. Se o campo eléctrico induzir em A momentos de ordem superior, e em particular o momento quadrupolar, obtém-se uma expressão do tipo

$$\Theta_{ind} = \frac{1}{2} \beta_A \varepsilon^2, \quad (2.22)$$

onde β_A representa a polarizabilidade quadrupolar, sendo o campo em A

dado por

$$\varepsilon = \left\{ \frac{Q_B^2}{r^4} + \frac{4Q_B\mu_B \cos \theta_b}{r^5} + \frac{\mu_B^2 (3 \cos^2 \theta_b + 1)}{r^6} + \dots \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (2.23)$$

Atendendo apenas à polarizabilidade dipolar do subsistema A, a energia de um dipolo μ num campo eléctrico ε pode ser calculada por:

$$V_{ind} = - \int_0^\varepsilon \mu \cdot d\varepsilon = -\frac{1}{2} \alpha_A(0) \varepsilon^2. \quad (2.24)$$

Quando se substituem as expressões 2.21 e 2.23 na expressão 2.20 obtêm-se para os coeficientes da expressão 2.20, funções que assumem a seguinte forma [112]:

$$C_4 = \frac{\alpha_A(0) Q_B^2}{2}, \quad (2.25)$$

$$C_5 = 2 \alpha_A(0) Q_B \mu_B \cos \theta_b \quad (2.26)$$

e

$$C_6 = \frac{\alpha_A(0) \mu_B^2 (3 \cos^2 \theta_b + 1)}{2}. \quad (2.27)$$

Destas expressões, pode verificar-se que o primeiro termo de energia de indução entre sistemas neutros, apresentando um deles momento dipolar permanente, varia com r^{-6} . No nosso caso, o termo de energia de indução será definido entre o momento dipolar da diatómica OH, μ_{OH} , e a polarizabilidade do átomo de hidrogénio, α_H .

Expressões semelhantes às propostas anteriormente encontram-se descritas na literatura [113], para as diferentes componentes da polarizabilidade do subsistema A.

A energia de correlação, que a longas distâncias tende para a energia de dispersão, poderá ser definida como

$$V_{dc}(r, w) = \sum_{l_A=1}^{\infty} \sum_{l_B=1}^{\infty} C_n(l_A, l_B) r^{-2(l_A+l_B+1)}, \quad (2.28)$$

onde $n = 2(l_A + l_B + 1)$ e $C_n(l_A, l_B)$ corresponde aos coeficientes de dispersão. Esta série é frequentemente truncada para $n = 10$. Estes coeficientes estão relacionados com as polarizabilidades dinâmicas dos subsistemas de acordo com a expressão de Casimir-Polder, descrita em pormenor na literatura [114]:

$$C_n(l_A, l_B) = \frac{(2l_A + 2l_B)!}{2\pi (2l_A)! (2l_B)!} \int_0^\infty \alpha_{l_A}^A(iw) \alpha_{l_B}^B(iw) dw, \quad (2.29)$$

onde $\alpha_l(iw)$ corresponde à polarizabilidade dinâmica. A frequência imaginária indica que a intensidade do campo externo varia exponencialmente com o tempo. A principal vantagem desta expressão reside no facto de usar informação separada dos subsistemas interactuantes.

O cálculo dos coeficientes C_n pode ser efectuado partindo do conhecimento das polarizabilidades dinâmicas de cada um dos subsistemas. Vários métodos foram propostos e desenvolvidos, por forma a obter estimativas razoáveis destes coeficientes [115–121].

As polarizabilidades dinâmicas necessárias à implementação da expressão 2.29, podem ainda ser obtidas a partir de métodos *ab initio*, sendo, neste caso, necessário o conhecimento das funções de onda para o estado fundamental e estados excitados dos subsistemas, bem como as respectivas energias, usando para isso bases de funções grandes e flexíveis. Na literatura encontram-se descritos alguns destes cálculos [122–132].

Apenas para sistemas com poucos electrões é possível fazer um cálculo rigoroso. É o caso da interacção H-H, onde são conhecidos com precisão os coeficientes C_n até $n = 30$ [133], podendo o cálculo ser efectuado usando a função de onda exacta [134]. Estes métodos são os únicos capazes de fornecer a dependência dos coeficientes de dispersão com a orientação.

Uma vez que no decorrer desta fase do trabalho se verificou que na literatura as unidades usadas na definição de muitas das grandezas eram muitas vezes diferentes, decidiu-se nesta dissertação, apresentar no apêndice A, ver página 229, quer as unidades, quer os factores de conversão, que são normalmente usados neste capítulo e na literatura que serviu de suporte ao estudo das forças a longas distâncias.

2.3 Cálculos efectuados

Para determinar os momentos multipolares e polarizabilidades pretendidas, os cálculos foram realizados usando o programa GAMESS [19], ao nível MCSCF com bases de funções de qualidade *triple-zeta* que, para este caso, na literatura são designadas por *aug-cc-pVTZ*.

Dunning e colaboradores [135] desenvolveram bases de funções do tipo *cc-pVDZ*, *cc-pVTZ*, *cc-pVQZ* e *cc-pV5Z*, designadas de uma forma geral por *cc-pVXZ*, onde *X* representa o número de gaussianas para cada orbital. Estas podem ser usadas em métodos de cálculo, tal como CI (*configuration interaction*) que inclui correlação electrónica. Como exemplo, numa base designada por *cc-pVDZ*, *cc* refere-se à correlação consistente, *pV* à valência polarizada e *DZ* corresponde à *double-zeta*. Para átomos da primeira linha da tabela periódica, a base *cc-pVDZ* é constituída por [3s2p1d] e a base *cc-pVTZ* é constituída por [4s3p2d1f].

A adição de gaussianas primárias a bases do tipo *cc-pVXZ* originou a criação de bases que foram designadas por *cc-pCVDZ*, *cc-pCVTZ*,... (onde *CV* significa *Core/Valence*), o que corresponde, em termos de cálculo, a incluir efeitos de correlação envolvendo os electrões do *core* (electrões que se encontram em camadas interiores à camada de valência). A adição de funções difusas não polarizadas e de funções polarizadas a estas bases de funções originam bases aumentadas, vulgarmente designadas por *aug-cc-pVDZ*, *aug-cc-pVTZ*,... e *aug-cc-pCVDZ*, *aug-cc-pCVTZ*,... aconselhadas para cálculos com correlação em aniões e espécies com ligações de hidrogénio. As bases de funções usadas neste trabalho, como já foi referido, são do tipo *aug-cc-pVTZ*.

Para os átomos de oxigénio e de flúor usou-se a base [10s5p3d1f/4s3p2d1f] aumentada com funções *tight* [2s2p1d] e com funções difusas [1s1p1d1f] [136]; para o átomo de hidrogénio usou-se a base [5s2p1d/3s2p1d] com funções difusas [1s1p1d] [137]; finalmente, para o átomo de hélio usou-se a base [6s2p1d/3s2p1d] com funções difusas [1s1p1d] [138].

Foram ainda, numa fase inicial, executados testes usando as bases de funções referidas no parágrafo anterior e as bases de Sadljec [139]. Estas últimas foram optimizadas pelo seu autor por forma a determinar momentos multipolares e polarizabilidades. Destes testes obtiveram-se valores similares para as polarizabilidades; no entanto, a base *triple-zeta*

fornece menores valores para a energia, pelo que se optou por usar esta última.

Por forma a definir o espaço activo para os cálculos multiconfiguracionais, usaram-se todas as orbitais moleculares geradas a partir das orbitais atómicas 1s e 2s do átomo de hidrogénio e 1s, 2s, 2p, 3s e 3p do átomo de oxigénio e foram consideradas todas as configurações geradas dentro deste espaço.

Verificou-se ainda que, em cálculos MCSCF considerando este espaço activo, obtiveram-se melhores valores de energia do que em cálculos CASSCF-CI (*complete active space self-consistent-field configuration interaction*) usando nestes um maior número de orbitais externas.

As polarizabilidades foram calculadas usando o método do campo eléctrico finito [140](página 175) e [106](página 50) implementado no programa GAMESS.

2.4 Resultados

No esquema 2.2 apresentado na página 27 estão resumidos os fragmentos que constituem os diferentes canais de dissociação, para o estado fundamental da molécula de água. Houve necessidade, nesta fase do trabalho, de verificar quais as propriedades, momentos multipolares e polarizabilidades, a determinar para cada um dos fragmentos, OH ($^2\Pi$), OH ($^2\Sigma$), H₂ ($^1\Sigma_g^+$), H₂ ($^3\Sigma_u^+$), H (2S), O (3P) e O (1D).

Para alguns dos fragmentos que aqui nos propusemos estudar, em particular, para o caso da diatómica H₂, existem valores precisos na literatura. Estes valores foram comparados com os que se obtiveram. Esta comparação serviu ainda de teste aos cálculos efectuados. Em todos os casos verificou-se uma concordância razoável. Sempre que na literatura se encontraram resultados mais precisos, foram utilizados estes últimos.

Os resultados obtidos para as diferentes distâncias das diatómicas foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados de modo a obter funções analíticas que representem as propriedades aqui calculadas, polarizabilidade e momentos dipolares e quadrupolares, que respeitem ao mesmo tempo o correspondente comportamento assintótico [141].

As contribuições a grandes distâncias para a energia potencial mole-

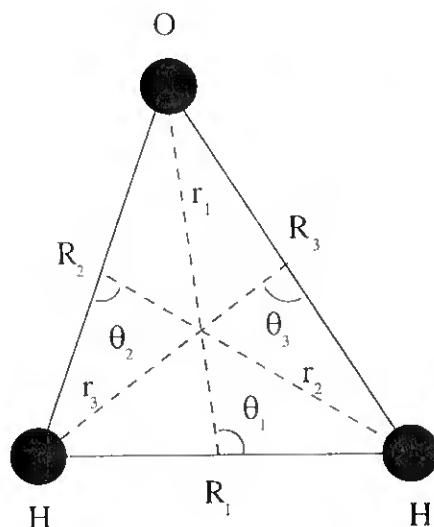


Figura 2.2: Coordenadas usadas para representar as forças a longas distâncias para a molécula de H_2O .

cular são representadas dentro do espírito da Dupla Expansão Multicorpos (DMBE) [142], isto é, cada um dos termos tem a sua própria forma funcional a longas distâncias, amortecida para dar conta dos efeitos de sobreposição orbital, sendo os efeitos a 2-corpos tratados separadamente dos efeitos a 3-corpos.

Neste trabalho, e ao contrário do usual, a representação dos termos a 3-corpos que reflectem a interacção átomo-diátomo é feita utilizando coordenadas de Jacobi. Deste modo, é possível garantir um correcto comportamento assintótico, incluindo a anisotropia, usando para isso uma expressão relativamente simples.

A figura 2.2 mostra as coordenadas utilizadas na descrição das forças a longas distâncias para a molécula de água. Como é habitual, num sistema AB_2 , R_1 representa a distância internuclear da diatómica homonuclear H_2 , sendo R_2 e R_3 as distâncias do átomo de oxigénio a cada um dos átomos da diatómica H_2 .

Sempre que o átomo em interacção com a diatómica não se encontrava num estado S , tornou-se necessário não considerar a sua orientação. Para

a energia electrostática utilizou-se uma aproximação adiabática [143] permitindo, deste modo, que o átomo de oxigénio oriente o eixo do seu quadrupolo de forma a minimizar a energia de interacção.

Para os estados 3P e 1D do átomo de oxigénio consideraram-se as polarizabilidades das componentes $m_l = 1$ [144] e $m_l = 0$ [145], respectivamente, pois são estes os estados que correlacionam com as correspondentes diatómicas OH. Foram então adoptados, para a polarizabilidade do átomo de oxigénio, estados 3P e 1D , os valores (em unidades atómicas) de 5,393 e de 5,62136, respectivamente.

A partir dos valores obtidos para as propriedades (polarizabilidade e momentos dipolares e quadrupolares) para as diatómicas em estudo, foi possível definir a sua dependência em função da sua distância internuclear, R , por ajuste à seguinte forma funcional:

$$F(R) = A + \left(\sum_{i=0}^3 B_i R^i \right) \exp\left(- \sum_{i=1}^3 C_i R^i\right) + (1 - \exp(-D_3 R^5)) E_3/R^3 + (1 - \exp(-D_6 R^8)) E_6/R^6. \quad (2.30)$$

Esta apresenta um conjunto de termos que resultam do produto de um polinómio por uma exponencial, tendo um outro polinómio no expoente. Estes termos garantem uma maior flexibilidade. São ainda adicionados dois termos em R^{-n} com o objectivo de melhor reproduzir os termos a grandes distâncias, onde n pode tomar os valores 3 e/ou 6.

O estudo apresentado na literatura por Certain e Fortune [141] sobre a variação da polarizabilidade da molécula de hélio com a distância internuclear, apresenta uma dependência em R^{-3} e R^{-6} , a grandes distâncias; para anular esta contribuição a menores distâncias usaram-se, como funções de amortecimento, expressões do tipo $(1 - \exp(-D_3 R^5))$ e $(1 - \exp(-D_6 R^8))$. No trabalho atrás referido são ainda apresentadas duas funções que dependem da distância internuclear e que podem ser expandidas numa série de potências em R^{-1} .

As duas funções apresentadas [141] para definir as duas componentes da polarizabilidade paralela, α^{\parallel} , e perpendicular, α^{\perp} , apresentam termos em R^{-3} e R^{-6} . É de notar que, para $\alpha^{\perp}(R)$, o termo em R^{-3} é negativo e para α^{\parallel} o mesmo termo é positivo. Este facto é observado nas funções

que foram ajustadas no trabalho desenvolvido e que definem as duas componentes da polarizabilidade das diatómicas que se calcularam. Em todos os casos o ajuste parece ser bom, o que é atestado pelas figuras apresentadas no decorrer deste capítulo.

Em todo o capítulo, salvo indicação em contrário, são usadas unidades atómicas para descrever as diversas grandezas. Uma vez que da literatura foram recolhidos valores de grandezas expressos em diferentes unidades, optou-se por resumir os factores de conversão entre sistemas de unidades das grandezas aqui estudadas no apêndice A, tal como já foi referido.

Para definir os diferentes termos de energia é usada habitualmente a notação $V^{(2)}$ e $V^{(3)}$. A primeira corresponde a termos de interacção a dois-corpos que se anulam quando se dá a dissociação da molécula diatómica; a notação $V^{(3)}$ corresponde a interacções a três-corpos (A-B-C) que tendem para zero quando é atingido o limite de dissociação átomo + diátomo (A + BC) e quando BC dissocia a interacção deverá tender para a soma de duas interacções a dois-corpos, diátomo + diátomo (AB + AC).

2.4.1 A energia electrostática

O termo de interacção electrostática a longas distâncias encontra-se, para o sistema em estudo, associado à interacção entre os momentos quadrupolares do átomo de oxigénio e da molécula de hidrogénio. Para esta interacção, a energia electrostática quadrupolo-quadrupolo [109] assume a forma

$$V_{ele}^{(3)} = \frac{3}{4} \Theta_b(R) \Theta_a \mathcal{A}(\omega) \chi_5(r) r^{-5}, \quad (2.31)$$

onde ω representa a variável colectiva de todas as coordenadas angulares, e Θ_a e Θ_b representam, respectivamente, os momentos quadrupolares do átomo A e da molécula B que intervêm na interacção. Na expressão semiempírica para a energia electrostática surge ainda a função χ_5 definida posteriormente como uma função de amortecimento (ver secção 2.4.3).

É de notar que, no presente trabalho, $\Theta_b(R)$ corresponde ao momento quadrupolar da diatómica de hidrogénio, para os estados $^3\Sigma_u^+$ e $^1\Sigma_g^+$, calculado a diferentes distâncias da diatómica H-H. Ainda na expressão

anterior. r representa a distância do átomo A ao centro de massa da diatómica B. O factor angular, $\mathcal{A}(\omega)$, que surge na expressão 2.31 é definido por:

$$\mathcal{A}(\omega) = [1 - 5 \cos^2 \theta_a - 5 \cos^2 \theta_b - 15 \cos^2 \theta_a \cos^2 \theta_b + 2(4 \cos \theta_a \cos \theta_b + \sin \theta_a \sin \theta_b \cos \phi_{ab})^2], \quad (2.32)$$

onde θ_a e θ_b , são os ângulos entre o respectivo momento de carga e o vector que une os centros de distribuição de carga e $\phi_{ab} = \phi_b - \phi_a$ é o ângulo diedro entre esses eixos, tal como já foi apresentado na figura 2.1.

Para definir esta dependência angular, várias estratégias foram sugeridas. Clary e Werner [146,147], propuseram a ‘teoria adiabática’; nesta teoria o ângulo do momento de carga da diatómica é fixado no valor que conduz à menor energia electrostática para a respectiva interacção.

Contudo, a aproximação de Clary pressupõe que a orientação do eixo do quadrupolo do átomo de oxigénio se dá sempre ao longo do vector que liga este átomo ao centro de massa da molécula de H₂. Consequentemente, surge uma mudança de sinal no potencial conforme o ângulo de aproximação do átomo de oxigénio a cada um dos átomos de hidrogénio (H _{α} ou H _{β}) da diatómica (H _{α} –H _{β}), isto é, a interacção resultante, apresenta uma troca de sinal devido à presença do termo $\cos \theta_b$.

Uma aproximação adiabática mais satisfatória foi sugerida por Varandas, Brandão e Quintales [143] e independentemente por Murrell, Hassini e Hudson [148]. Nesta aproximação é sugerido que, para cada configuração do sistema triatómico, a distribuição de carga do átomo se ajusta instantaneamente à distribuição de carga da diatómica de modo a minimizar a energia potencial do sistema.

Posteriormente, Walch e colaboradores [61] realizaram cálculos *ab initio* de energia electrostática, para um sistema triatómico, que confirmaram a reorientação do eixo principal do momento quadrupolar do átomo, em função do ângulo θ da rotação deste em torno da diatómica.

De tudo o que foi descrito, pode-se concluir que, qualquer que seja o ângulo de aproximação θ_b , o ângulo θ_a ajusta-se por forma a obter a menor energia potencial.

$$\theta_a = \frac{1}{2} \left\{ \arctan \left[\pm 32 \sin \theta_b \cos \frac{\theta_b}{10 - 34 \cos^2 \theta_b + 4 \sin^2 \theta_b} \right] + m\pi \right\} \quad (2.33)$$

onde $m = 0, 1, \dots$. Para determinar os extremos que conduzem a valores mínimos para a energia de interacção, surgem quatro soluções para os sinais positivo e negativo e $m = 0$ e 1 . Note-se que o sinal positivo é associado a $\phi_{ab} = 0^\circ$ e o sinal negativo a $\phi_{ab} = 180^\circ$. O valor de ϕ_{ab} pode ser estabelecido limitando a escolha a $m = 0$ ou 1 .

Considerou-se, neste estudo, que Θ_a assume o valor do momento quadrupolar do oxigénio, para os estados 3P e 1D . Estes estados foram calculados neste trabalho, embora para o estado fundamental deste átomo haja resultados disponíveis na literatura [149]. Calcularam-se ainda os momentos quadrupolares para as diatómicas H_2 , a diferentes distâncias $H-H$, para os estados $^3\Sigma_u^+$ e $^1\Sigma_g^+$, que correlacionam com os respectivos estados do átomo de oxigénio (ver esquema 2.2). Os valores que foram usados para o momento quadrupolar do átomo de oxigénio, estados 3P e 1D foram, respectivamente, $\Theta_{O(^3P)} = -1,334483$ B e $\Theta_{O(^1D)} = 1,233793$ B. Quanto ao momento quadrupolar da diatómica de hidrogénio, estado $^3\Sigma_u^+$ para $R = 0,0 a_0$, o valor usado corresponde ao átomo de He no estado excitado e foi obtido da literatura [109].

É de salientar que o quadrupolo do estado fundamental (singuleto) da diatómica de H_2 é positivo, sendo negativo para o estado tripleto. O mesmo sucede aos momentos quadrupolares do átomo de oxigénio. Deste modo, a dependência angular desta interacção é similar para as duas interacções.

O mínimo $\mathcal{A}(\omega)$ é obtido por substituição de valores optimizados de θ_a e de ϕ_{ab} na expressão 2.32. Uma representação conveniente da dependência angular, $\mathcal{A}(\theta_b)$, pode então ser descrita em termos de expansão de Fourier [143]:

$$\mathcal{A}(\theta_b) = b_0 + \sum_{j=1}^N b_j \cos(2j\theta_b), \quad (2.34)$$

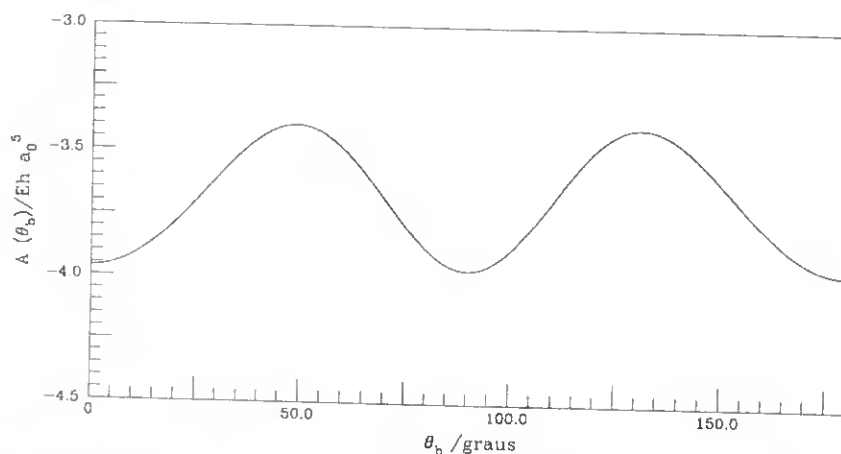
onde N pode geralmente ser restringido aos primeiros termos. Para o caso em estudo considerou-se $N = 3$ [150]. Os coeficientes b_j , obtidos para a equação 2.34, encontram-se resumidos na tabela 2.1.

Na figura 2.3 são apresentados os valores para a dependência angular, $\mathcal{A}(\theta_b)$, em função do ângulo θ_b , sendo que, para o presente caso, b representa a diatómica de hidrogénio.

Foi, desta forma, possível determinar as energias electrostáticas para as interacções entre o átomo de oxigénio, nos estados 3P e 1D , e a

Tabela 2.1: Coeficientes obtidos da análise da série de Fourier (equação 2.34) por forma a obter o melhor coeficiente electrostático quadrupolo-quadrupolo.

b_j	Coef. da eq.(2.34)
$j = 0$	-3.686668
$j = 1$	-0.039135
$j = 2$	-0.277479
$j = 3$	0.040256

Figura 2.3: Valores óptimos para a dependência angular, $\mathcal{A}(\theta_b)$, para a interação electrostática a grandes distâncias O-HH, em função do ângulo θ_b .

molécula de hidrogénio, nos estados $^3\Sigma_u^+$ e $^1\Sigma_g^+$, com os quais correlacionam.

Como foi referido, o termo de interação electrostática encontra-se associado a momentos quadrupolares do átomo de oxigénio e da diatómica de hidrogénio, para o estado fundamental e primeiro estado excitado, já que são estes que correlacionam com o estado fundamental da água que se pretende estudar (ver os canais de dissociação da molécula de água no esquema 2.2).

Das propriedades que aqui nos propusemos determinar, apenas no caso do momento quadrupolar da diatômica de hidrogénio para o estado singuleto, $H_2 (^1\Sigma_g^+)$, encontramos na literatura [151, 152] dados de grande precisão.

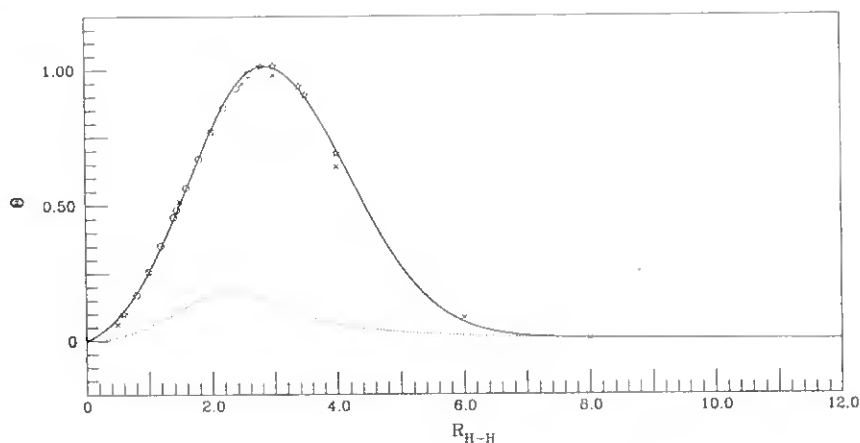


Figura 2.4: Momento quadrupolar da diatômica $H_2 (^1\Sigma_g^+)$; a linha ——— corresponde ao ajuste a três grupos de pontos: \times corresponde aos valores calculados com correcção, \circ e \star correspondem a pontos obtidos da literatura [151] e [152], a linha ······ corresponde ao termo em R^{-3} .

Fez-se uma comparação entre os três conjuntos de pontos (da literatura [151, 152] e os determinados neste trabalho) e concluiu-se que, embora os dados da literatura fossem mais precisos não cobriam todas as distâncias pretendidas neste trabalho. A comparação entre os pontos calculados e os pontos obtidos da literatura revela um comportamento idêntico. Decidiu-se então, fazer uma pequena correcção de 8% aos resultados obtidos neste trabalho. A concordância entre as três gamas de valores parece agora ser razoável, tendo-se deste modo ultrapassado a inexistência de dados na literatura para distâncias superiores a $4.0 a_0$.

Fez-se o ajuste destes pontos à forma funcional 2.30. Na figura 2.4 é então evidenciada a coerência entre as três gamas de dados, bem como, a qualidade do referido ajuste.

Para o momento quadrupolar da diatômica de hidrogénio no estado excitado, $H_2 (^3\Sigma_u^+)$, uma vez que não se encontraram na literatura dados

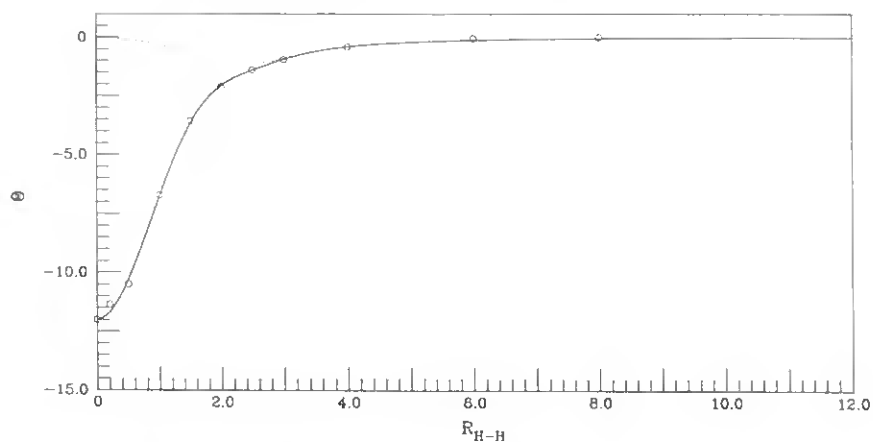


Figura 2.5: Momento quadrupolar da diatômica H₂ ($^3\Sigma_u^+$); a linha ——— corresponde ao ajuste dos pontos calculados \circ , a linha ······ corresponde ao termo em R^{-3} .

Tabela 2.2: Valores dos termos da expressão 2.30, para o momento quadrupolar da diatômica H₂, estados singuleto ($^1\Sigma_g^+$) e tripleto ($^3\Sigma_u^+$).

Termos	Θ H ₂ ($^1\Sigma_g^+$)	Θ H ₂ ($^3\Sigma_u^+$)
A	-	-
B_0	-	-1,200E+1
B_1	9,229E-2	-
B_2	-1,019E-2	-
B_3	1,031E-2	-
C_1	-1,064	1,993E-2
C_2	2,848E-1	6,077E-1
C_3	1,196E-8	-
D_3	1,347E-2	1,241E-2
E_3	3,904	-2,553E+1
D_6	-	-
E_6	-	-

disponíveis, decidiu-se introduzir o mesmo tipo de correcção efectuada para estado o fundamental, $H_2 (^1\Sigma_g^+)$. Os pontos apresentados na figura 2.5, foram obtidos após a correcção.

Partindo das várias propriedades, já definidas e ajustadas, iniciou-se o estudo das interacções entre estas para os diferentes canais de dissociação apresentados.

Com os valores obtidos por estes ajustes, a energia electrostática fica definida pela equação 2.31, para as diferentes distâncias e ângulos.

2.4.2 A energia de indução

Para determinar a energia de indução para o sistema H_2O , considerá-mos apenas a interacção entre o átomo de hidrogénio e a diatómica OH que apresenta um momento dipolar permanente por se considerar que esta seria a interacção mais importante.

A expressão que permitiu o cálculo da energia de indução assume a fórmula geral que a seguir se apresenta:

$$V_{ind}^{(3)} = - \sum_{i=2}^3 \mu_{OH_i}^2 (R_i) \alpha_H (3 \cos^2 \theta_i + 1) \chi_6(r_i) / (2 r_i^6), \quad (2.35)$$

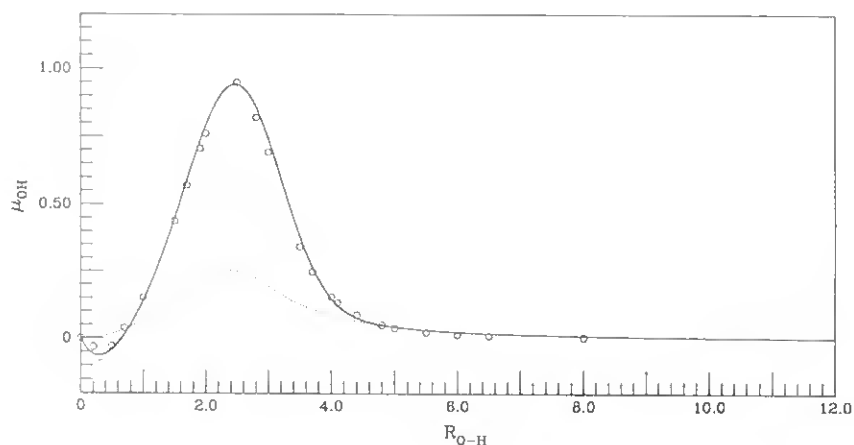
onde μ_{OH_i} representa o momento dipolar, para cada uma das diatómicas OH_i ($i = 2$ e 3), calculado para a distância R_i ($i = 2$ e 3) entre os dois átomos; α_H é a polarizabilidade dipolar do átomo de H; r_i corresponde à distância entre o centro de massa da diatómica OH e outro átomo de hidrogénio; θ_i traduz o ângulo formado entre R_i e r_i (ver figura 2.2). Finalmente, χ_6 constitui a função de amortecimento definida pela expressão 2.40, que será apresentada na página 48.

Para determinar a energia de indução houve necessidade de conhecer os momentos dipolares do OH, estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma$, bem como a polarizabilidade dipolar do átomo de H. O termo de indução resultou, então, da interacção entre estes dois fragmentos (ver esquema 2.2).

Os momentos dipolares dos dois estados da diatómica OH foram determinados, neste trabalho, em função das distâncias entre os átomos da diatómica. Foram posteriormente ajustados a uma função do tipo da apresentada na expressão 2.30, tendo em conta os valores para o átomo

Tabela 2.3: Valores dos termos da expressão 2.30, para o momento dipolar das diatómicas OH, estados fundamental ²Π e excitado ²Σ.

Termos	μ OH (² Π)	μ OH (² Σ)
A	—	—
B_0	3,346E-6	—
B_1	1,101	-5,354E-1
B_2	-9,243E-1	6,449E-1
B_3	3,471E-1	8,533E-3
C_1	-3,626E-1	1,288
C_2	3,673E-1	-7,478E-1
C_3	—	1,839E-1
D_3	6,831E-3	1,351E-2
E_3	2,393	5,533
D_6	—	—
E_6	—	—

Figura 2.6: Momento dipolar da diatômica OH (²Σ); a linha ——— corresponde ao ajuste dos pontos calculados ○, a linha ····· corresponde ao termo em R^{-3} .

unido ($R_{\text{OH}} = 0,0 a_0 \sim$ átomo de flúor), e para o limite de dissociação ($R_{\text{OH}} = \infty \sim$ átomo de oxigénio e átomo de hidrogénio). O valor para a

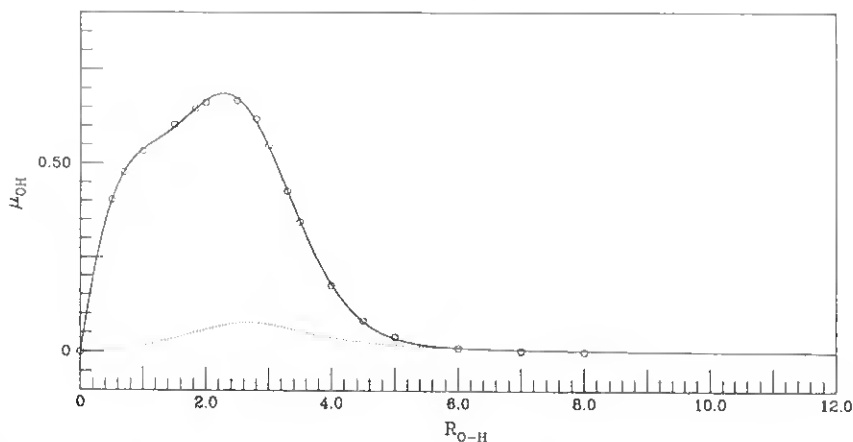


Figura 2.7: Momento dipolar da diatômica OH ($^2\Pi$); a linha ——— corresponde ao ajuste dos pontos calculados \circ , a linha $\cdots\cdots$ corresponde ao termo em R^{-3} .

polarizabilidade dipolar do átomo de H é de $4,5 a_0^3$ (valor obtido analiticamente [120]).

Com estas propriedades, foi então possível estudar a principal componente do termo de indução para a interação entre dois fragmentos. Os resultados do cálculo destas propriedades conduziram à definição dos termos da função 2.30 e encontram-se resumidos na tabela 2.3.

As figuras 2.6 e 2.7, mostram os cálculos a diferentes distâncias inter-nucleares O-H; a linha (—) evidencia a qualidade dos ajustes à função 2.30. Quanto à polarizabilidade do átomo de hidrogénio, tal como já foi referido, foi usado o valor exacto.

Deste modo, foi possível definir a energia de indução que representa um papel importante na interação entre o átomo de hidrogénio e a diatômica OH.

2.4.3 A energia de correlação dinâmica

A energia de correlação dinâmica, $V_{dc}(R)$, traduz a correlação dinâmica dos electrões; $R = R_1, R_2, R_3$, representa uma variável que corres-

ponde às diferentes separações internucleares.

$$V_{dc}(R) = V_{dc,i}^{(2)}(R_i) + V_{dc}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (2.36)$$

Nesta expressão, todos os fragmentos a dois-corpos e a três-corpos são assumidos conforme o esquema 2.2 apresentado para definir os canais de dissociação da molécula de água. Na expressão 2.36 i pode tomar o valor 1, 2 e 3 representando, respectivamente, a ligação homonuclear H-H, e as duas ligações OH (ver figura 2.2).

A energia de correlação entre um átomo e uma diatômica constitui, certamente, um termo a três-corpos, embora apresente um comportamento assintótico em potências inversas da distância entre os sistemas átomo-diatômico. A esta correlação chama-se correlação dinâmica a três-corpos, sendo, neste trabalho, definida da forma

$$V_{dc}^{(3)} = \sum_{i=1}^3 S(R_i, r_i) \sum_{n=6}^{10} C_n^i(R_i, \theta_i) \chi_n(r_i) r_i^{-n}. \quad (2.37)$$

Nesta, tal como na expressão 2.39, surge uma função *switch* $S(R, r)$ [153], definida pela expressão

$$S(R, r) = \frac{1}{2} \{1 + \tanh[4,5(\frac{r}{R} - 2)]\} \quad (2.38)$$

onde R representa a distância entre os dois átomos da diatômica e r representa a distância do terceiro átomo ao centro de massa da diatômica.

Os termos a dois-corpos estudados podem ser traduzidos por

$$V_{dc}^{(2)} = \sum_{i=1}^3 [(\prod_{j \neq i} (1 - S(R_j, r_j)^2)) - 1] \sum_{n=6}^{10} C_n^i \chi_n(r_i) r_i^{-n}. \quad (2.39)$$

Nesta expressão, C_n^i corresponde aos coeficientes de dispersão que descrevem a interação instantânea entre os momentos multipolares induzidos nos átomos definidos na tabela 2.4, r_i corresponde às diferentes diatômicas do sistema e χ_n , dependente de R , representa as funções de amortecimento que são responsáveis pelo cumprimento dos limites assintóticos. As funções de amortecimento são definidas [154] por

$$\chi_n(R_i) = \left[1 - \exp \left(-\frac{A_n R_i}{\rho} - \frac{B_n R_i^2}{\rho^2} \right) \right]^n \quad (2.40)$$

onde,

$$A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1}, \quad (2.41)$$

$$B_n = \beta_0 \exp(-\beta_1 n). \quad (2.42)$$

Para generalizar a função 2.40 a diferentes sistemas, usa-se a coordenada de redução ρ , definida em unidades atômicas por

$$\rho = \frac{R_m + \gamma R_0}{2} \quad (2.43)$$

e

$$\gamma = 2,5$$

$$R_0(X - Y) = 2 (\langle r_X^2 \rangle^{\frac{1}{2}} + \langle r_Y^2 \rangle^{\frac{1}{2}}). \quad (2.44)$$

Partindo do parâmetro de Le Roy [155], R_0 , como limite para a expansão assintótica multipolar [156], onde $\langle r_X^2 \rangle$ e $\langle r_Y^2 \rangle$ correspondem aos valores expectáveis do quadrado do raio da orbital de valência exterior dos respectivos átomos X e Y que participam na interacção. Alguns destes valores ($\langle r_X^2 \rangle$ e $\langle r_Y^2 \rangle$) encontram-se na literatura [157].

O peso, γ , com que R_0 entra na determinação de ρ foi definido de modo a que, partindo dos valores médios para os coeficientes de dispersão de Li_2 de Tang, Norbeck e Certain [119] e dos pontos SCF de Olson e Konowalson [158], se reproduzisse o potencial da mesma referência para o estado $^3\Sigma_g^+$ do Li_2 . R_m é a posição do mínimo do potencial diatómico total obtido por autocorência.

A vantagem de usar ρ em vez de R_m reside no facto deste último ser uma medida das forças atractivas e repulsivas e não da extensão da sobreposição orbital. No entanto, a inclusão da posição do mínimo de energia da molécula na definição das funções de amortecimento permite incluir, nestas funções, os efeitos de troca que dependem do estado de spin da molécula.

Os termos A_n e B_n ($n = 6, 8$ e 10) foram determinados usando as constantes universais [154], α_i e β_i ($i = 0, 1$), que apresentam os

seguintes valores: $\alpha_0 = 25.952776$, $\alpha_1 = 1.186793$, $\beta_0 = 15.738100$ e $\beta_1 = 10.09729$.

Todos os parâmetros necessários para os fragmentos diatómicas, H₂, estados $^3\Sigma_u^-$ e $^1\Sigma_g^+$, e OH, estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma$, estão numericamente definidos na tabela 2.4 da secção 2.4.4 (ver página 52).

Importa ainda referir que, para determinar a correlação dinâmica a três-corpos, foi necessário calcular as funções que definem os coeficientes de dispersão, $C_n^i(R_i, \theta_i)$ ($n = 6, 8$ e 10). Estas dependem da distância internuclear da diatómica e do ângulo entre esta e o terceiro átomo (ver expressão 2.47 na secção 2.4.4). O procedimento adoptado para efectuar o cálculo destes coeficientes encontra-se também exposto, com algum pormenor, na secção 2.4.4.

2.4.4 Os coeficientes de dispersão

A contribuição da energia de dispersão para definir as forças a longas distâncias foi modelada semiempiricamente. O coeficiente de dispersão C_6 , bem como a sua dependência radial e angular, pode ser obtido também semiempiricamente, usando a expressão de Kirkwood [159]:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{2} \frac{\bar{\alpha}_A \bar{\alpha}_B}{\sqrt{\frac{\bar{\alpha}_A}{N_{eff}(A)}} + \sqrt{\frac{\bar{\alpha}_B}{N_{eff}(B)}}}. \quad (2.45)$$

A partir das componentes paralela e perpendicular da polarizabilidade das diatómicas e dos átomos, $\alpha^{\parallel,\perp}$ foi possível determinar a polarizabilidade média. O número efectivo de electrões da camada de valência foi aqui designado por N_{eff} . Na expressão 2.45, $\bar{\alpha}$ representa a polarizabilidade média e é definida na literatura [160] da seguinte forma:

$$\bar{\alpha} = \frac{2}{3} \alpha^\perp + \frac{1}{3} \alpha^\parallel. \quad (2.46)$$

A expressão 2.45 é válida para a interacção entre átomos mas não permite determinar a dependência angular dos coeficientes de dispersão

no caso de uma molécula triatómica ABC, $C_n(R_i, \theta_i)$ (para $n = 6, 8$ e 10). Esta dependência foi determinada por expansão usando dois termos da série de Legendre, pelo que basta usar as componentes paralela e perpendicular.

$$C_n(R_i, \theta_i) = \frac{1}{3} (2C_n^\perp(R) + C_n^\parallel(R)) + \frac{1}{3} (C_n^\parallel(R) - C_n^\perp(R)) \times (3 \cos^2 \theta_i - 1). \quad (2.47)$$

O termo $C_6^{\parallel, \perp}$ pode ser aproximado semiempiricamente pela expressão 2.48:

$$C_6^{\parallel, \perp}(\text{AB} - \text{C})(R) = \frac{3}{2} \alpha_{\text{AB}}^{\parallel, \perp}(0)(R) \alpha_{\text{C}}(0) \times \left[\left(\frac{\alpha_{\text{AB}}^{\parallel, \perp}(0)(R)}{N_{\text{eff}}^{\text{AB}}(R)} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\alpha_{\text{C}}(0)}{N_{\text{eff}}^{\text{C}}(R)} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-1}. \quad (2.48)$$

Genericamente, para um sistema triatómico ABC, há necessidade de determinar o valor do coeficiente de dispersão para a interacção entre uma diatómica e um átomo. Por exemplo, para a interacção AB-C o coeficiente de dispersão $C_6^{\parallel, \perp}(\text{AB} - \text{C})$ tem de ser definido em relação à distância internuclear da diatómica A-B, que aqui será designada por R . Calcularam-se, então, as componentes paralela e perpendicular da polarizabilidade da diatómica AB a diferentes valores de R . A polarizabilidade do átomo C foi também determinada. Todos os cálculos foram realizados para os diferentes estados electrónicos das diatómicas e átomos que participam nos canais de dissociação da molécula de água.

Os resultados que se obtiveram para as polarizabilidades das várias diatómicas que tivemos necessidade de determinar são apresentados nas figuras 2.8 a 2.15. Através dos pontos calculados, \circ , obteve-se a linha — que resultou do ajuste destes pontos à função 2.30 apresentada na secção 2.4. Os coeficientes que resultaram dos diferentes ajustes estão também compilados nas tabelas 2.5 e 2.6.

Na secção 2.4 foi referido que os termos da forma funcional 2.30 em R^{-3} e R^{-6} haviam sido usados por Certain e Fortune num trabalho publicado em 1971 [141] e que o termo em R^{-3} apresentava sinal negativo para

Tabela 2.4: Coeficientes de dispersão dos potenciais diatômicos utilizados na construção da superfície de energia potencial para a molécula de água.

Coeficiente	H ₂		OH	
	$^3\Sigma_u^+$	$^1\Sigma_g^+$	$^2\Pi$	$^2\Sigma$
R ₀	6,928203	6,928203	6,29489	6.334299622
R _M	7,82	1,40100	1,8344	1,9086
C ₆	6,499027	6,499027	10,00	10,34
C ₈	124,3991	124,3991	180,45	306,8585254
C ₁₀	3285,828	3285,828	3685,26	6328,709221

a componente perpendicular e sinal positivo para a componente paralela da polarizabilidade. Neste trabalho, pode verificar-se, que nas tabelas 2.5 e 2.6, o termo em R^{-3} apresenta o mesmo tipo de comportamento. Podemos ainda referir que, da observação das figuras que aqui apresentamos para os resultados obtidos para a polarizabilidade, os ajustes parecem ser razoáveis.

O procedimento usado para calcular o coeficiente de dispersão para a interação AB-C, $C_6^{\parallel,\perp}(AB-C)(R)$, foi seguido, obviamente, para determinar os coeficientes de dispersão para as outras interações possíveis: AC-B, $C_6^{\parallel,\perp}(AC-B)(R)$, e BC-A, $C_6^{\parallel,\perp}(BC-A)(R)$, pelo que será descrito com mais detalhe.

A expressão 2.48 permite avaliar o coeficiente $C_6^{\parallel,\perp}(AB-C)$, obrigando deste modo à determinação do número efectivo de electrões, quer para o átomo C, quer para a diatômica AB, respectivamente designados por N_{eff}^C e $N_{eff}^{AB}(R)$; neste último caso o número efectivo de electrões para as diatômicas será determinado neste trabalho como uma função da distância internuclear da diatômica. Para o sistema em estudo houve necessidade de determinar os valores de N_{eff} de todas as diatômicas e átomos que participam nos diferentes canais de dissociação (ver esquema 2.2).

Este procedimento foi possível já que os coeficientes de dispersão das diatômicas necessários a este estudo existem na literatura [120], sendo apresentados na tabela 2.4 os valores usados.

Tabela 2.5: Valores dos termos da expressão 2.30, para as componentes paralela e perpendicular da polarizabilidade da diatômica H_2 , estado singuleto e tripleto.

Termos	$\alpha_{\perp} H_2 (^1\Sigma_g^+)$	$\alpha_{\parallel} H_2 (^1\Sigma_g^+)$	$\alpha_{\perp} H_2 (^3\Sigma_u^+)$	$\alpha_{\parallel} H_2 (^3\Sigma_u^+)$
A	9,000	9,000	9,000	9,000
B_0	-7,617	-7,617	9,209	9,209
B_1	4,875	6,313	7,763E+1	3,738E+3
B_2	-1,868	-2,868	-	-
B_3	3,822E-1	7,777E-1	-	-
C_1	-5,635E-1	-7,697E-1	1,696	4,931
C_2	2,811E-1	2,812E-1	4,344E-9	-7,254
C_3	-	-	2,753E-1	4,267
D_3	1,786E-3	4,157E-3	4,773E-3	3,897E-2
E_3	-2,827E+1	1,507E+2	-5,816E+1	1,345E+1
D_6	-	-	-	2,477E-2
E_6	-	-	-	8,992E+2

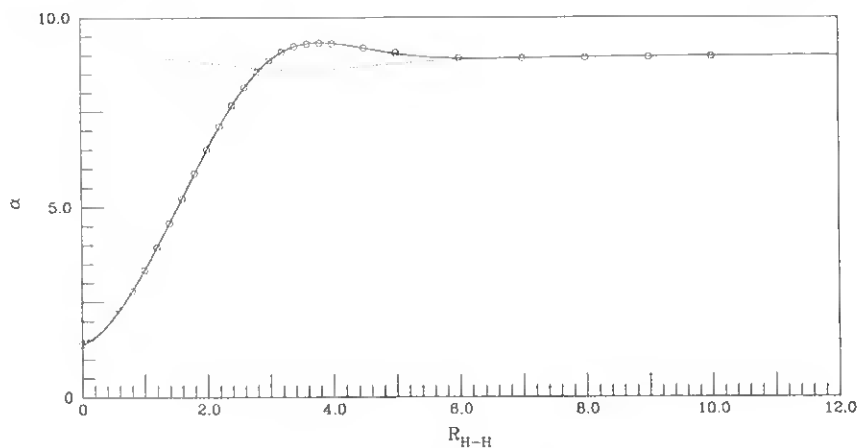


Figura 2.8: Componente perpendicular da polarizabilidade da diatômica $H_2 (^1\Sigma_g^+)$; a linha ——— corresponde ao ajuste dos pontos calculados α , a linha ······ corresponde ao termo em R^{-3} .

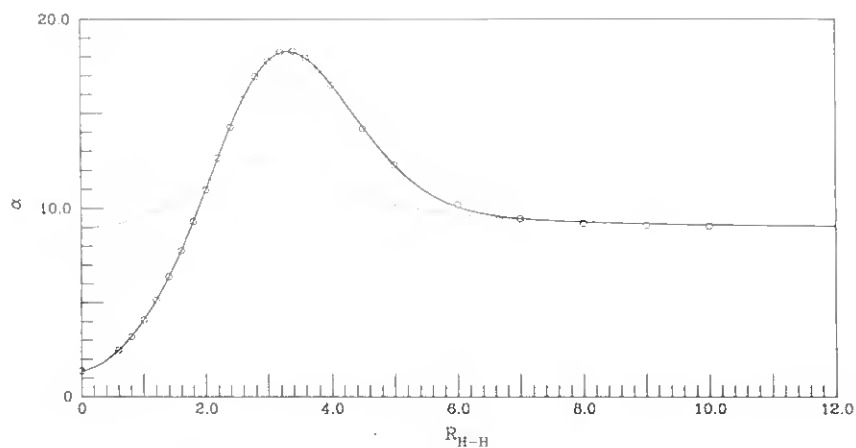


Figura 2.9: Componente paralela da polarizabilidade da diatômica H₂ ($^1\Sigma_g^+$); a linha ——— corresponde ao ajuste dos pontos calculados \circ , a linha ······ corresponde ao termo em R^{-3} .

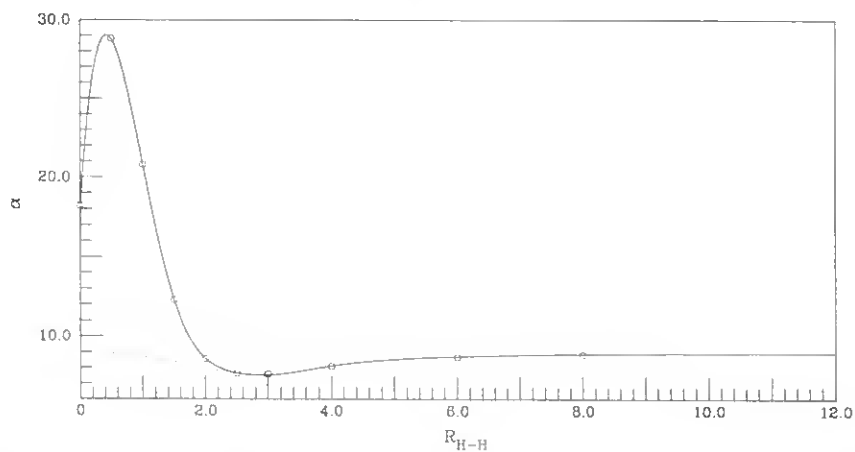


Figura 2.10: Componente perpendicular da polarizabilidade da diatômica H₂ ($^3\Sigma_u^+$); a linha ——— corresponde ao ajuste dos pontos calculados \circ , a linha ······ corresponde ao termo em R^{-3} .

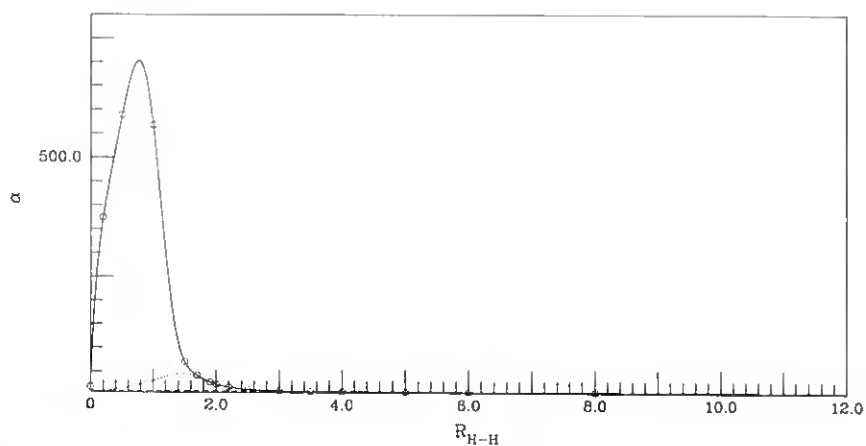


Figura 2.11: Componente paralela da polarizabilidade da diatômica H_2 ($^3\Sigma_u^+$); a linha ——— corresponde ao ajuste dos pontos calculados \circ , a linha $\cdots\cdots\cdots$ corresponde ao termo em R^{-3} , a linha - - - corresponde ao termo em R^{-6} .

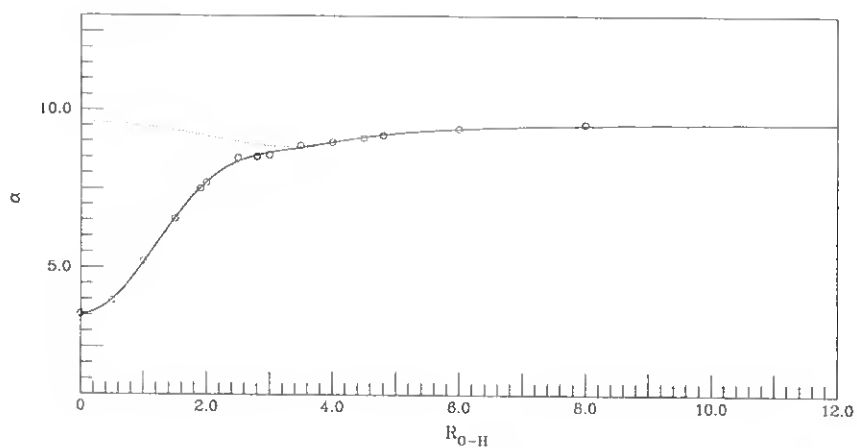


Figura 2.12: Componente perpendicular da polarizabilidade da diatômica OH ($^2\Sigma$); a linha ——— corresponde ao ajuste dos pontos calculados \circ , a linha $\cdots\cdots\cdots$ corresponde ao termo em R^{-3} .

Tabela 2.6: Valores dos termos da expressão 2.30, para as componentes paralela e perpendicular da polarizabilidade da diatómica OH, estado fundamental e primeiro estado excitado.

Termos	α_{\perp} OH (² Σ)	α_{\parallel} OH (² Σ)	α_{\perp} OH (² Π)	α_{\parallel} OH (² Π)
<i>A</i>	9,638	8,775	9,606	9,338
<i>B</i> ₀	-6,098	-5,636	-6,066	-6,199
<i>B</i> ₁	-	7,778	-	5,296
<i>B</i> ₂	-	-3,771	-	-1,369
<i>B</i> ₃	-	6,323E-1	-	1,134E-1
<i>C</i> ₁	-1,600E-3	-1,123	4,865E-1	-7,307E-1
<i>C</i> ₂	3,221E-1	-7,209E-1	-1,320E-1	-2,894E-1
<i>C</i> ₃	1,438E-2	2,738E-1	4,243E-2	7,298E-2
<i>D</i> ₃	2,362E-3	-	2,173E-4	4,271E-3
<i>E</i> ₃	-4,628E+1	-	-2,554E+1	1,202E+2
<i>D</i> ₆	-	1,730E-5	-	-
<i>E</i> ₆	-	2,924E+4	-	-

O valor de $N_{eff}(R)$ foi calculado de modo a reproduzir os valores de $C_6(R)$ conhecidos. Note-se que o principal factor que influencia os coeficientes de dispersão é a variação da polarizabilidade da diatómica, sendo N_{eff} uma função fracamente dependente de R que desempenha o papel de garantia do cumprimento dos valores conhecidos dos coeficientes de dispersão.

Achou-se conveniente usar uma expressão do tipo da expressão 2.49, para definir o número efectivo de electrões para cada uma das diatómicas em relação à distância entre os seus átomos.

$$N_{eff}(R) = N_{\infty} + [\mathbf{a} + \mathbf{b}(R - R_e)] \exp[\mathbf{c}(R - R_e)] \quad (2.49)$$

Na expressão anterior, o termo N_{∞} corresponde ao valor do número efectivo de electrões quando se considera que a distância entre os dois átomos da diatómica é de $20.0 a_0$; \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} são os coeficientes a determinar para cada uma das diatómicas e R_e representa a distância de equilíbrio da diatómica em causa.

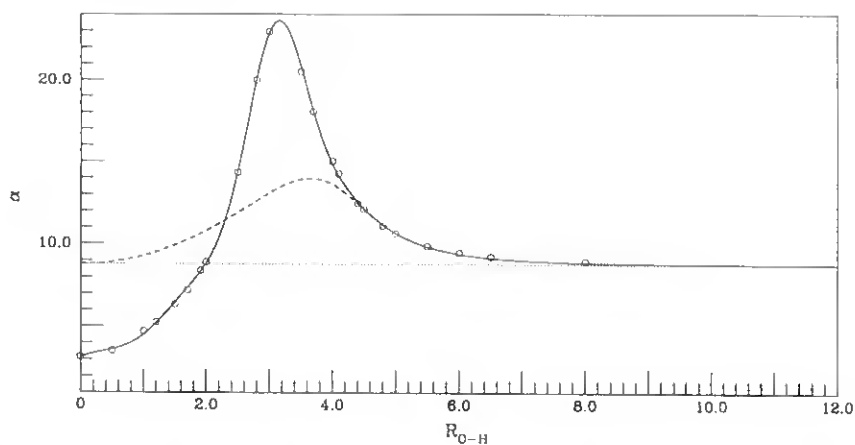


Figura 2.13: Componente paralela da polarizabilidade da diatômica OH ($^2\Sigma$); a linha ——— corresponde ao ajuste dos pontos calculados \circ , a linha ······ corresponde ao termo em R^{-3} , a linha - - - corresponde ao termo em R^{-6} .

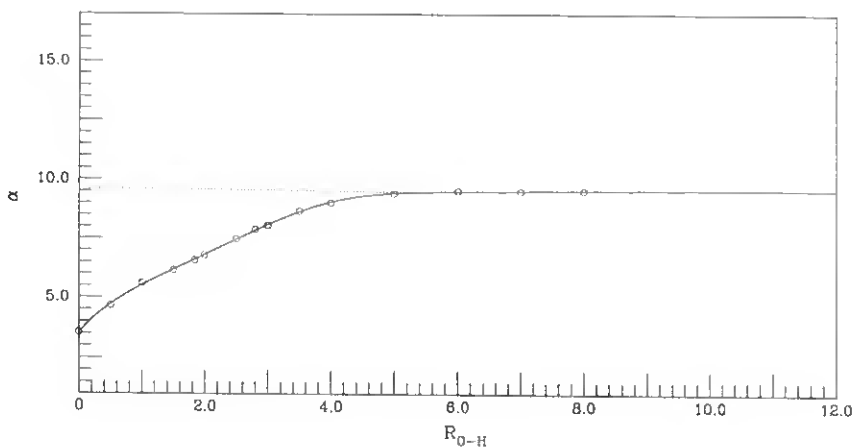


Figura 2.14: Componente perpendicular da polarizabilidade da diatômica OH ($^2\Pi$); a linha ——— corresponde ao ajuste dos pontos calculados \circ , a linha ······ corresponde ao termo em R^{-3} .

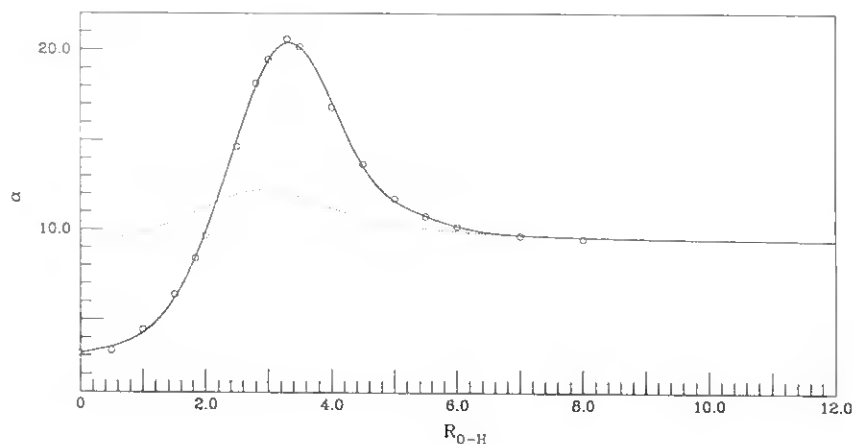


Figura 2.15: Componente paralela da polarizabilidade da diatômica OH ($^2\Pi$): a linha ——— corresponde ao ajuste dos pontos calculados α , a linha ······ corresponde ao termo em R^{-3} .

Tabela 2.7: N_{eff} que permitem a definição de parâmetros da expressão 2.49 para a diatômica OH.

R_{OH} / a_0	N_{eff}	
	OH ($^2\Sigma$)	OH ($^2\Pi$)
0,0	3,428	3,428
1,8344	—	4,56
20,0	4,2594	3,52

Comecemos então pela determinação de N_{eff} para o caso da diatômica OH, no estado $^2\Pi$. Para isso, usaram-se os dados apresentados na tabela 2.7. Quando a distância entre os átomos de oxigénio e de hidrogénio da diatômica é nula (átomo unido) considerou-se o valor do N_{eff} do átomo

de flúor, $N_{eff}^{OH(R=0,0 a_0)} = N_{eff}^F$. Para obter o valor que corresponde ao número efectivo de electrões para o átomo de flúor, calcularam-se as componentes paralela e perpendicular da polarizabilidade para este átomo, tendo-se obtido os valores $3,13939 a_0^3$ e $3,539694 a_0^3$, respectivamente. Partindo destes resultados, pôde então ser calculada a polarizabilidade média deste átomo, $\bar{\alpha}_F$, usando a expressão 2.46.

Da literatura [120] obteve-se o valor do coeficiente de dispersão para a interacção F-F, $C_6^{FF} = 8,73 E_h a_0^6$. Usando a expressão 2.45, para o caso particular em que A e B são iguais, foi deste modo possível determinar N_{eff}^F , já que se dispunha de todas as outras variáveis presentes na expressão 2.45. O valor de N_{eff}^{OH} quando a distância entre O-H se anula foi determinado e é apresentado na tabela 2.7, é de referir que, o valor foi usado para os dois estados da diatómica OH ($^2\Pi$ e $^2\Sigma$).

Voltando à diatómica OH no seu estado fundamental, $^2\Pi$, foi considerada, a seguir, a distância de equilíbrio. O valor de N_{eff}^{OH} para essa distância foi determinado seguindo um procedimento similar ao usado para a determinação de N_{eff} para o átomo de flúor.

Procedeu-se então ao cálculo das componentes paralela e perpendicular da polarizabilidade da diatómica em causa tendo-se obtido, respectivamente, os valores $8,4610289 a_0^3$ e $6,6054160 a_0^3$. A partir destes valores foi possível determinar a polarizabilidade média, $\bar{\alpha}_{OH(^2\Pi)}$ (ver expressão 2.46). O valor do coeficiente C_6 da interacção H-OH, $C_6^{H-OH} = 13,9 E_h a_0^6$, foi retirado da literatura [28]. Foi ainda recolhido da literatura [117] o valor da polarizabilidade para o átomo de hidrogénio, α_H , bem como o seu número efectivo de electrões [117], N_{eff}^H , respectivamente, $4,5 a_0^3$ e $8/9$.

Após o conhecimento de todos estes dados, uns recolhidos da literatura e outros resultantes dos cálculos efectuados, foi possível, usando a expressão 2.48 obter o valor de N_{eff}^{OH} para a distância de equilíbrio ($R_e = 1,8344 a_0$). Este resultado encontra-se também na tabela 2.7.

Para o caso em que os átomos da diatómica OH ($^2\Pi$) se encontram infinitamente afastados, o cálculo de N_{eff}^{OH} seguiu o raciocínio anteriormente descrito. Calcularam-se as componentes paralela e perpendicular da polarizabilidade para um distância internuclear de $20,0 a_0$, os valores obtidos foram: $9,3381 a_0^3$ e $9,6061296 a_0^3$, respectivamente. Usaram-se, uma vez mais, estes valores para determinar a polarizabilidade média,

$$\bar{\alpha}_{OH(\infty)} = 9,5167864 a_0^3.$$

Para determinar o número efectivo de electrões a esta distância recorreu-se novamente à expressão 2.48, deste modo, foi necessário conhecer o valor do coeficiente C_6 para a interacção H-(O H), quando a distância (O-H) é considerada infinita. Então considerou-se a interacção a 3-corpos como a soma de duas interacções a 2-corpos, ou seja, $C_6^{H-(O-H)} = C_6^{OH} + C_6^{HH}$. Os valores dos coeficientes C_6 das diatómicas OH e HH são apresentadas na tabela 2.4. Foi, então, possível obter o coeficiente C_6 para a interacção H-(O-H), $C_6^{H-(O-H)}$ cujo valor estimado é $16,49927 E_h a_0^6$.

O conjunto de parâmetros $C_6^{H-(O-H)}$, N_{eff}^H , $\bar{\alpha}_{OH(\infty)}$ e α_H , permitiu, com a ajuda da expressão 2.48 determinar o valor de N_{eff}^{OH} , quando se considera o átomo O infinitamente afastado do átomo H. Para este caso foi considerada suficiente a distância internuclear de $20,0 a_0$, usada no cálculo da polarizabilidade. O valor de N_{eff}^{OH} é também apresentado na tabela 2.7.

Após o conhecimento dos valores de $N_{eff}^{OH(2\Pi)}$ para as três distâncias, foi possível, então, obter uma dependência do número efectivo de electrões da diatómica OH ($^2\Pi$) com a distância internuclear. Optou-se por uma forma funcional do tipo da apresentada na expressão 2.49 em que N_∞ corresponde ao valor obtido de $N_{eff}^{OH(2\Pi)}$ quando $R = 20,0 a_0$, R_e é a distância de equilíbrio da diatómica que apresenta o valor de $1,8344 a_0$, R é a distância internuclear e finalmente **a**, **b** e **c**, são coeficientes que foram determinados usando o procedimento descrito a seguir.

Quando se considera a distância internuclear da diatómica como o valor da distância de equilíbrio, R toma o valor de R_e . Neste caso, N_{eff} apresenta um máximo, como facilmente se verifica da observação da tabela 2.7, é o mesmo que dizer que $\frac{dN_{eff}}{dR}(R_e) = 0$ que permite estabelecer uma relação entre os três coeficientes (**c** = **b** / **a**). Se considerarmos o caso de $R = R_e$ então N_{eff}^{OH} toma o valor de $N_{eff}^{OH(R_e)}$, então, obtém-se da expressão 2.49 o valor de **a**. Deste modo, temos o valor de **a** e a relação entre os três parâmetros e se considerarmos o caso em que R toma o valor de zero, que é o mesmo que considerar a diatómica OH como um átomo unido, neste caso o flúor, podemos então determinar o valor do parâmetro **b**. torna-se então imediato obter o valor do terceiro parâmetro a determinar, **c**.

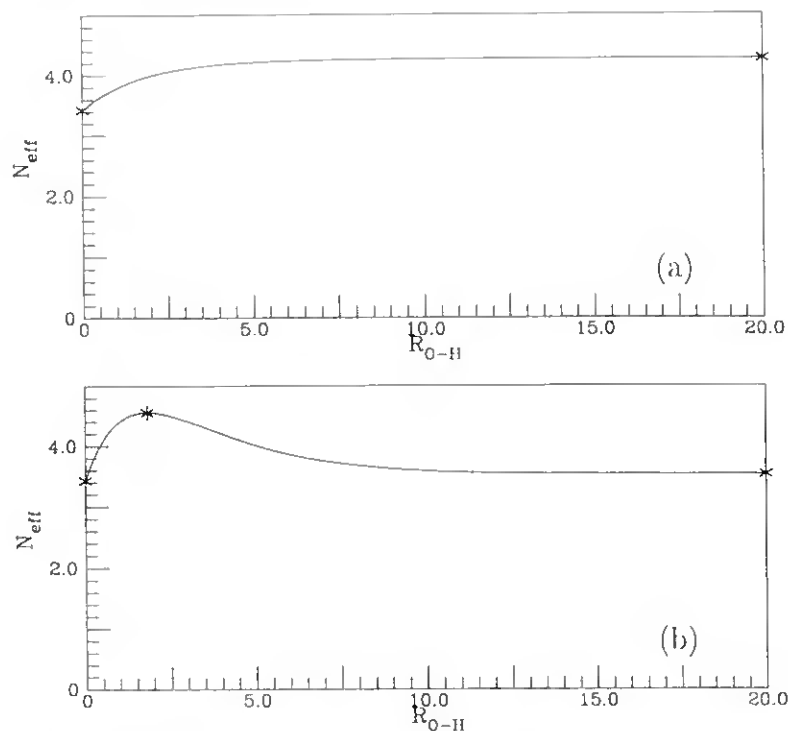


Figura 2.16: Número efectivo de electrões da diatómica OH, estados ${}^2\Sigma$ e ${}^2\Pi$, respectivamente (a) e (b), onde * representa os pontos usados e a linha — representa a função resultante.

Uma vez determinados os parâmetros **a**, **b** e **c** (apresentados na tabela 2.9) foi possível definir uma função que traduz a dependência do número efectivo de electrões da diatómica OH (${}^2\Pi$) com a distância internuclear O-H; a figura 2.16 (b) traduz este comportamento.

Para a diatómica OH, no estado ${}^2\Sigma$, o valor do número efectivo de electrões quando a distância internuclear é nula assume o mesmo valor do que foi descrito para a diatómica OH (${}^2\Pi$) (ver tabela 2.7).

De forma idêntica ao que foi descrito para a diatómica OH (${}^2\Pi$), quando a distância entre os dois átomos é considerada infinita, o cálculo da polarizabilidade foi realizado para a distância internuclear de $20,0 a_0$. Efectuaram-se então os cálculos que permitem a determinação dos valores das componentes paralela e perpendicular da polarizabilidade para a

diatómica OH ($^2\Sigma$), $\alpha_{OH}^{\parallel,\perp}({}^2\Sigma, R_{OH}=20,0 a_0)$. Obtiveram-se para α^{\parallel} e α^{\perp} os valores $8,7752955 a_0^3$ e $9,5611393 a_0^3$, respectivamente. Com estes valores foi possível determinar a polarizabilidade média para uma distância O–H de $20,0 a_0$, que aqui corresponderá à polarizabilidade média supondo que o átomo de oxigénio se encontra infinitamente afastado do átomo de hidrogénio, $\bar{\alpha}_{OH}({}^2\Sigma, \infty)$. O valor obtido ao usar a expressão 2.46 foi $9,29919 a_0^3$.

Este último parâmetro, em conjunto com α_H , N_{eff}^H e $C_6^{H-(O-H)}$ (determinado através da igualdade $C_6^{H-(O-H)} = C_6^{OH({}^2\Sigma)} + C_6^{HH}$) permitiram avaliar o número efectivo de electrões para a diatómica OH ($^2\Sigma$), quando a distância O–H é de $20,0 a_0$. Os valores dos coeficientes de dispersão, $C_6^{OH({}^2\Sigma)}$ e C_6^{HH} , encontram-se descritos na tabela 2.4.

Os valores de N_{eff} para OH ($^2\Sigma$) determinados são apresentados na tabela 2.7. Analogamente ao que foi descrito para OH ($^2\Pi$), nesta fase procedeu-se à determinação dos coeficientes da expressão 2.49 por forma a obter uma função que permita conhecer a dependência de N_{eff} com a distância internuclear da diatómica em estudo.

Dos três coeficientes a determinar, **a**, **b** e **c**, decidiu-se que **c** adoptaria o valor determinado para a diatómica OH ($^2\Pi$) e uma vez que neste caso não temos um valor de N_{eff} máximo, **b** assumiu o valor zero e **a** foi determinado quando R toma o valor $0,0 a_0$, para este caso N_{eff}^{OH} assume o valor de N_{eff}^F . Deste modo, facilmente se obtém o valor de **a**. Do conhecimento dos coeficientes da expressão 2.49, resulta uma função que permite conhecer o comportamento de N_{eff}^{OH} com a distância internuclear de O–H, no estado $^2\Sigma$.

Nesta fase do trabalho apenas faltava determinar a dependência do número efectivo de electrões para as diatómicas H₂ ($^1\Sigma_g^+$) e H₂ ($^3\Sigma_u^+$). Esta foi determinada usando uma forma funcional do tipo da apresentada pela expressão 2.49. De forma idêntica à usada para as diatómicas OH, estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma$, os parâmetros desta expressão foram determinados também para estes casos através da resolução de um sistema de equações. Para isso foi necessário determinar o valor de N_{eff} para algumas distâncias H–H.

Para a diatómica H₂ ($^1\Sigma_g^+$), quando se considerou nula a distância internuclear, $R_{HH}=0,0 a_0$, assumiu-se para valor de $N_{eff}^{H-H(R=0,0 a_0)}$ o valor do número efectivo de electrões para o átomo de hélio, N_{eff}^{He} . Foram

Tabela 2.8: N_{eff} que permitem a definição de parâmetros da expressão 2.49 para a diatômica H_2 .

R_{H-H}	N_{eff}	Origem
0,0	1,422	[111]
1,449	1,630	[111]
20,0	1,78	[117]

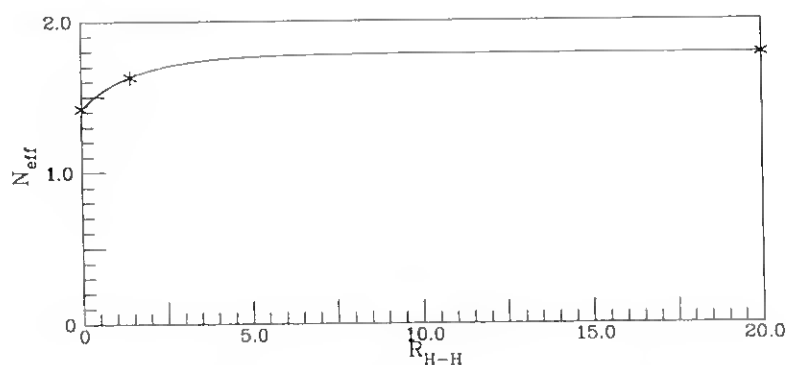


Figura 2.17: Número efetivo de elétrons da diatômica H_2 , estados $^1\Sigma_g^+$ e $^3\Sigma_u^+$, onde * representa os pontos usados e a linha — representa a função resultante.

ainda consideradas mais duas situações, uma em que R_{HH} toma o valor de $1,449 a_0$ e outra em que os dois átomos de hidrogênio se encontram infinitamente afastados. Para as três situações existem na literatura valores de N_{eff} , apresentados juntamente com as referências de origem na tabela 2.8.

Tomando como ponto de partida estes dados, e usando uma expressão do tipo da 2.49, determinaram-se os coeficientes **a**, **b** e **c**, já que se pretendia conhecer a dependência N_{eff} com a distância internuclear H-H. É de notar que os três valores de N_{eff} não prevêm a existência de um máximo, razão pela qual **b** assumiu o valor zero. Considerando que a

Tabela 2.9: Definição dos coeficientes da expressão 2.49 que define N_{eff} .

Parâmetros	OH (² Π)	OH (² Σ)	H ₂ (³ Σ _u ⁺ ou ¹ Σ _g ⁺)
a	1.04	-0,29636	-0.1478
b	0.58482	0.0	0.0
c	0,56233	0.56233	0,606347

distância H-H, R , toma o valor de R_e , obtém-se directamente o valor de **a**. Seguidamente, tomou-se para R o valor $0,0 a_0$, assumindo o número efectivo de electrões o valor de N_{eff}^{He} , como **a** já era conhecido, facilmente se obteve o valor do coeficiente **c**.

Para as três diatómicas, OH (²Π), OH (²Σ) e H₂ (¹Σ_g⁺), os valores encontrados para definir os coeficientes **a**, **b** e **c**, encontram-se na tabela 2.9.

Dada a ausência de dados de coeficientes de dispersão, e atendendo a que dissociam para átomos no mesmo estado, para o estado tripleto da diatómica de hidrogénio, H₂ (³Σ_u⁺), optou-se por usar a mesma dependência do número efectivo de electrões com a distância H-H, da que foi determinada para o estado singuleto da mesma diatómica, H₂ (¹Σ_g⁺).

Este procedimento permitiu obter o número efectivo de electrões para todas as diatómicas presentes nos diversos canais de dissociação apresentado no esquema 2.2. Faltava ainda conhecer o número efectivo de electrões para os átomos que estão presentes nos diferentes canais de dissociação da molécula de água, no seu estado fundamental. A equação 2.45 permite determinar o número efectivo de electrões para o átomo de oxigénio no estado tripleto, O (³P), sendo posteriormente adoptado este valor para o estado ¹D do mesmo átomo. Este cálculo foi efectuado tendo em consideração o valor do coeficiente de dispersão para a interacção O-H, $C_6^{OH(^2\Pi)}$, estimado através da regra de mistura traduzida na expressão seguinte:

$$C_n^{AB} = \sqrt{C_n^{AA}C_n^{BB}}, \quad (2.50)$$

onde os coeficientes de dispersão para a interacção entre subsistemas iguais (C_n^{AA} e C_n^{BB}) foram obtidos da literatura [111]. Foi ainda usado o

valor das polarizabilidades do oxigénio [144] e do hidrogénio [120] para os estados fundamentais bem como o valor do número efectivo de electrões para o átomo de hidrogénio [117].

Após o conhecimento de todos os termos da expressão 2.48, nomeadamente o N_{eff} e as polarizabilidades das diatómicas e átomos que participam nos diferentes canais de dissociação, foi possível calcular os valores dos coeficientes C_6 , para todas as interacções átomo-diátomo, como função radial e angular.

Posteriormente, foi necessário determinar os valores dos coeficientes de dispersão $C_n^{||,\perp}(AB-C)(R)$, para $n = 8$ e 10 . Usou-se, para isso, a regra de correlação universal, sugerida por Varandas e Dias da Silva [161],

$$C_n^{||,\perp}(AB-C)(R) = C_6^{||,\perp}(AB-C)(R) k_n \times R_0^{[a(n-6)/2]}(AB-C)(R) \quad (2.51)$$

onde k_n assume os valores 1,0 (para $n = 8$) e 1,13178 (para $n = 10$) e a toma o valor 1,57243. Estes valores foram obtidos por ajuste a informação então disponível. Na expressão 2.51 surge ainda o termo R_0 , que representa o parâmetro de Le Roy [155] para o sistema AB-C, que depende da distância, R , entre o átomo A e B.

De acordo com a referência [161], o parâmetro $R_0(X-Y)$ é definido pela expressão 2.44 (ver secção 2.4.3 na página 49). A extensão para uma interacção AB-C obrigou à definição de $R_0(AB-C)(R)$.

Na ausência de cálculos exactos, determinou-se $R_0(AB-C)(R)$, através da seguinte expressão:

$$R_0(AB-C)(R) = 2 \left[\langle \alpha_{AB}(0)(R) \rangle^{\frac{1}{3}} + \langle r_C^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \right] f_{corr}(R). \quad (2.52)$$

Nesta expressão, $\langle r_C^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ representa o valor expectável de r para o átomo C (descrito na literatura [157]). Para a diatómica AB não se encontraram na literatura dados que permitissem definir o valor do termo $\langle r_{AB}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}(R)$. Como a polarizabilidade é uma grandeza cuja unidade é a de [comprimento]³, optou-se por usar a raiz cúbica da polarizabilidade da diatómica, em substituição do termo $\langle r_{AB}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$, tal como é mostrado na expressão 2.52.

Na expressão anterior é introduzido um factor de correcção, $f_{corr}(R)$. Este obriga a função $R_0(AB-C)(R)$ ao cumprimento dos valores C_6 ,

C_8 e C_{10} nas duas situações limite ($R \rightarrow 0$ e $R \rightarrow \infty$). Estes dois casos definem, respectivamente, as interações átomo unido (AB) - átomo C e diatómica AC - diatómica AB.

Neste trabalho, os valores da polarizabilidade média são apresentados como função da distância internuclear da diatómica em causa. Assim, o parâmetro de Le Roy para uma qualquer interação A-BC (H-OH ($^2\Pi$), H-OH ($^2\Sigma$), O-HH ($^1\Sigma_g^+$) ou O-HH ($^3\Sigma_u^+$)) surge como função da distância internuclear da diatómica BC (OH ($^2\Pi$), OH ($^2\Sigma$), HH ($^1\Sigma_g^+$) ou HH ($^3\Sigma_u^+$)).

Uma vez obtido R_0 para cada interação, houve necessidade de corrigir a função obtida fazendo uso dos valores dos coeficientes C_6 , C_8 e C_{10} , das referidas diatómicas, conhecidos da literatura para as duas situações limite ($R_{BC} = 0,0 a_0$ e $R_{BC} = \infty$).

Para o caso em que a distância entre os átomos da diatómica se torna muito grande, $R_{BC} = \infty$, a interação átomo-molécula diatómica (interação a 3-corpos) foi definida como a soma de duas interações a 2-corpos. Deste modo, tornou-se fácil conhecer os coeficientes C_6 , C_8 e C_{10} , para as diferentes interações A-BC, já que os coeficientes C_6 , C_8 e C_{10} , para as diferentes diatómicas se encontram descritos na literatura (ver tabela 2.4).

Este processo de obter os coeficientes das interações A-BC, quando R_{BC} é grande, resume-se à expressão seguinte, para $n = 6, 8$ e 10 .

$$C_n^{A-BC} = C_n^{AB} + C_n^{AC} \quad (2.53)$$

Para além das distâncias assintóticas foi ainda necessário garantir que, para o caso de R_{BC} ser zero, os coeficientes C_6 , C_8 e C_{10} teriam de cumprir os coeficientes C_6 , C_8 e C_{10} do átomo unido correspondente, que, no caso de BC ser OH ou HH, seria o átomo de flúor ou o átomo de hélio. Estes dois valores de R_0 foram retirados da literatura e são também apresentados na tabela 2.4.

A função de correcção, f_{corr}^n , imposta à função $R_0(A-BC)(R)$ apresenta a forma seguinte:

$$f_{corr}^n = f_{inf}^n + d \exp(-cR), \quad (2.54)$$

onde n pode tomar o valor 8 ou 10, consoante se trate de uma correcção para obter o coeficiente C_8 ou C_{10} , respectivamente. O termo f_{inf}^n é

determinado de acordo com a expressão 2.55, na qual, o numerador resulta da expressão 2.51. Os parâmetros a e k_n já foram definidos (ver página 65).

$$f_{inf}^n = \frac{\left(\frac{C_n^{A-BC}}{C_6^{A-BC} k_n} \right)^{\frac{a(n-6)}{2}}}{R_0(A-BC, \infty)}. \quad (2.55)$$

Refira-se que o termo $R_0(A-BC, \infty)$, corresponde ao valor obtido da expressão 2.44, quando $R_{BC} = 20,0 a_0$.

O parâmetro d da expressão 2.54 é determinado através da expressão seguinte:

$$d = \frac{f_{zero}^n}{f_{inf}^n}, \quad (2.56)$$

onde f_{zero}^n é obtido a partir de

$$f_{zero}^n = \frac{R_0(A - \textcircled{BC})}{R_0(A - BC, 0)}. \quad (2.57)$$

$R_0(A - \textcircled{BC})$ corresponde ao valor obtido da literatura para R_0 quando $R_{BC} = 0,0 a_0$. \textcircled{BC} representa o átomo unido que para o sistema em estudo $\textcircled{OH} = \text{F}$ e $\textcircled{HH} = \text{He}$. O termo $R_0(A - BC, 0)$ corresponde ao valor de R_0 obtido neste trabalho quando a distância B-C tem o valor zero.

O parâmetro c da expressão 2.54 é idêntico ao usado na expressão para determinar o número efectivo de electrões para as diferentes diatómicas é apresentado na tabela 2.9.

Deste modo, tornou-se possível obter os coeficientes C_8 e C_{10} quando $R_{BC} = \infty$ e $R_{BC} = 0,0 a_0$.

Para o estado fundamental do H_2 usaram-se resultados precisos, obtidos da literatura [117]. Semiempiricamente, foram estimados os coeficientes C_8 e C_{10} partindo do coeficiente C_6 e usando a correlação universal descrita na literatura [161].

Nas figuras 2.18 e 2.19, são apresentados os resultados obtidos da expressão 2.52, para as diferentes interações em estudo. Estas funções

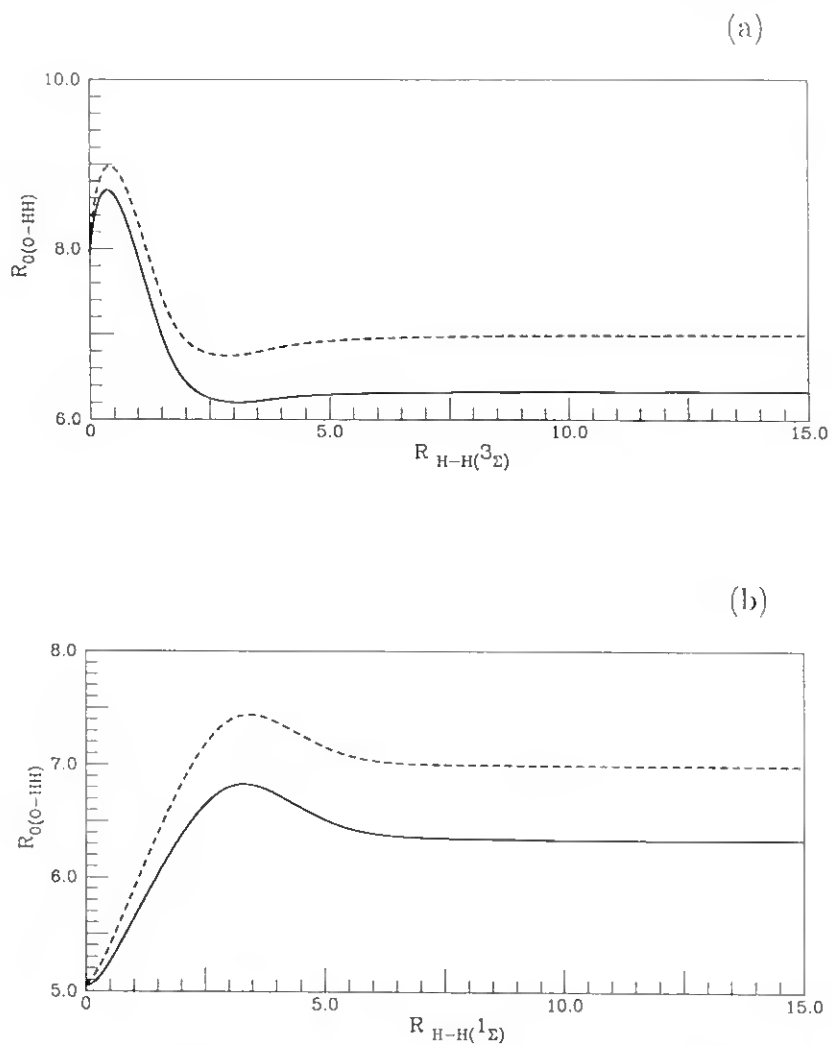


Figura 2.18: Parâmetro R_0 para a interacção O-HH, em função da distância H-H, estados $^3\Sigma_u^+$ e $^1\Sigma_g^+$, respectivamente (a) e (b). As linhas --- e — correspondem ao parâmetro R_0 sem correcção e após efectuar a correcção, respectivamente.

permitem obter os coeficientes de dispersão, C_8 e C_{10} , para as mesmas interacções.

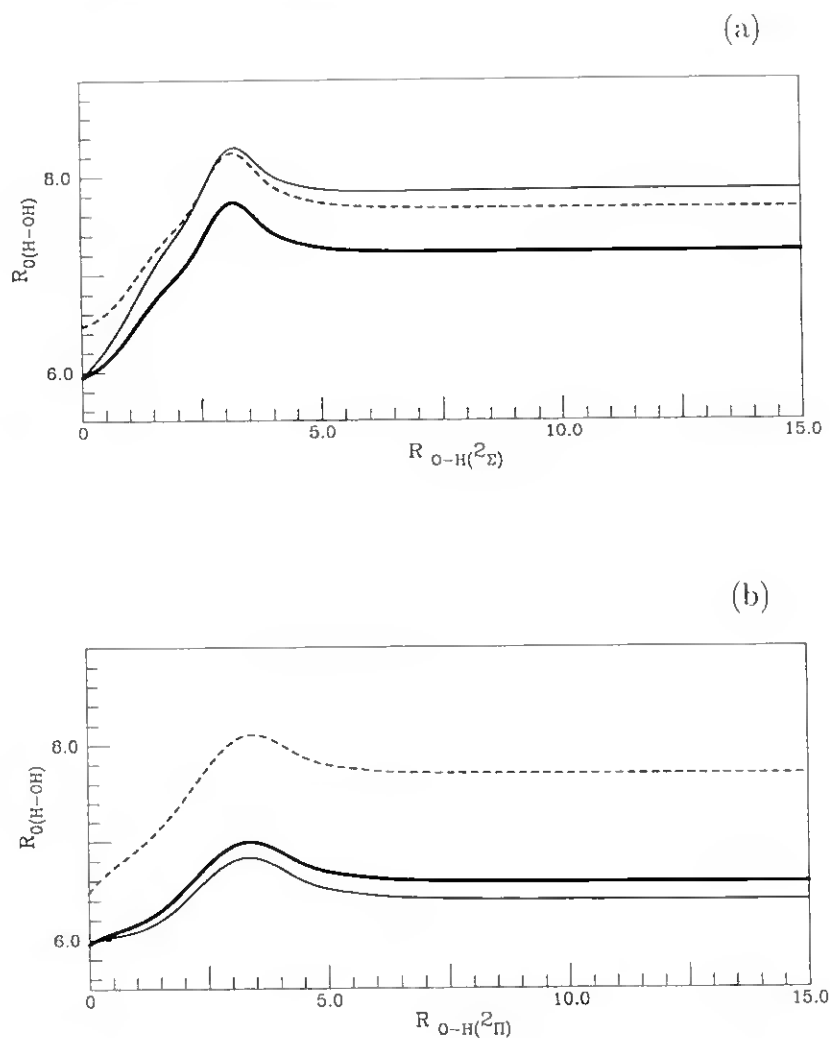


Figura 2.19: Parâmetro R_0 para a interacção H-OH, em função da distância O-H, estados $^2\Sigma$ e $^2\Pi$, respectivamente (a) e (b). As linhas ---, — e — correspondem ao parâmetro R_0 sem correcção, corrigido para obter o coeficiente C_8 e corrigido para obter o coeficiente C_{10} , respectivamente.

Nas figuras 2.20 a 2.23 é apresentado o comportamento dos coeficientes C_6 , C_8 e C_{10} , determinados neste trabalho para as diferentes

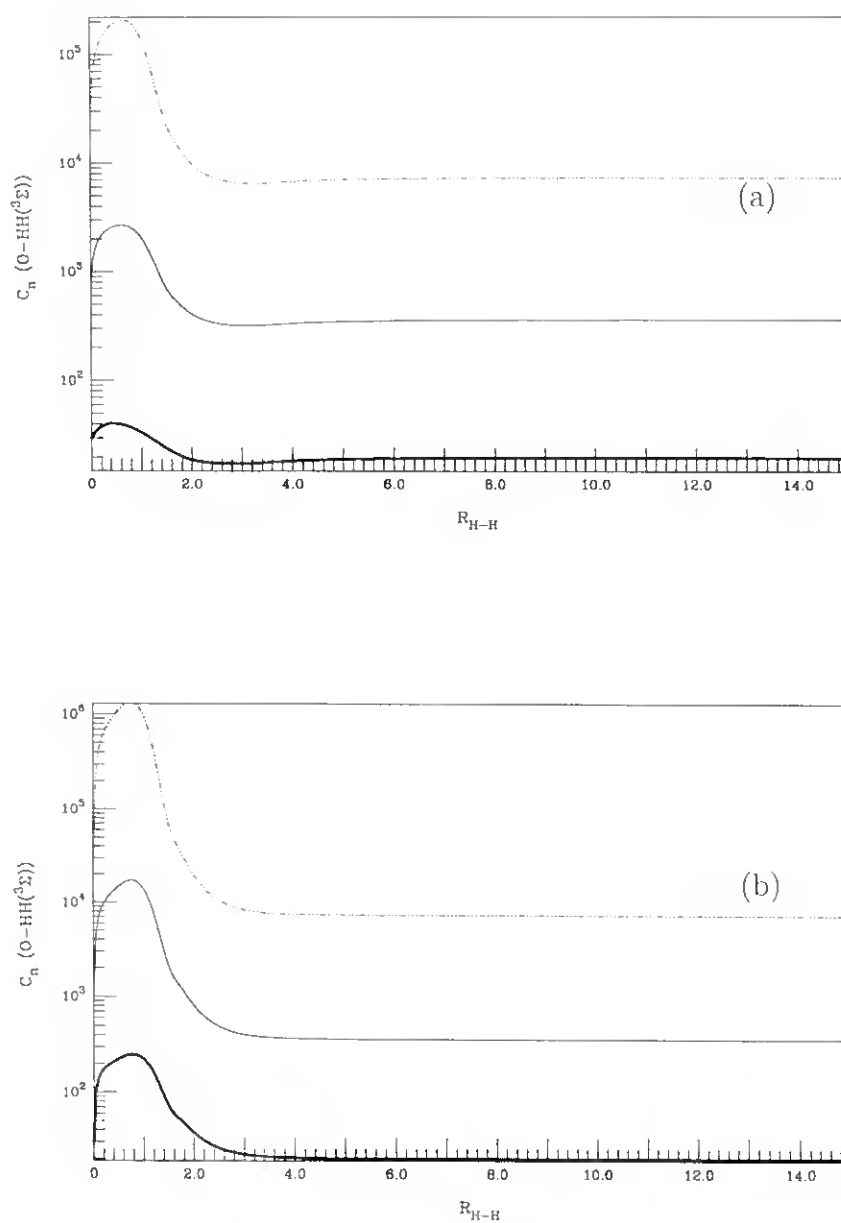


Figura 2.20: Componentes perpendicular (a) e paralela (b) do coeficiente de dispersão, C_n ($n = 6, 8$ e 10), para a interação O-HH ($^3\Sigma_u^+$), em função da distância H-H. A linha — representa o coeficiente C_6 , a linha - - - representa o coeficiente C_8 e a linha ···· representa o coeficiente C_{10} , para a referida interação.

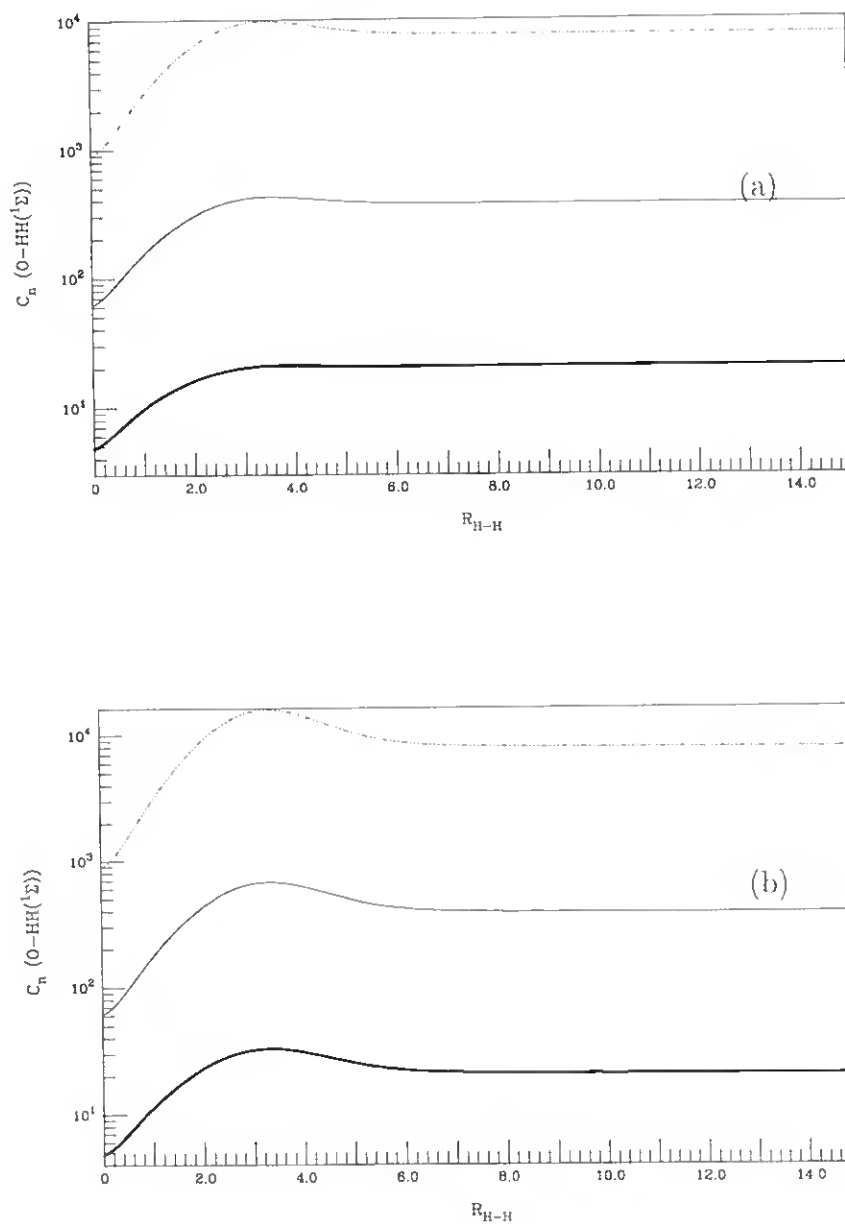


Figura 2.21: Componentes perpendicular (a) e paralela (b) do coeficiente de dispersão, C_n ($n = 6, 8$ e 10), para a interação $O-HH(^1\Sigma_g^+)$, em função da distância $H-H$. A linha — representa o coeficiente C_6 , a linha - - - representa o coeficiente C_8 e a linha - · - · - representa o coeficiente C_{10} , para a referida interação.

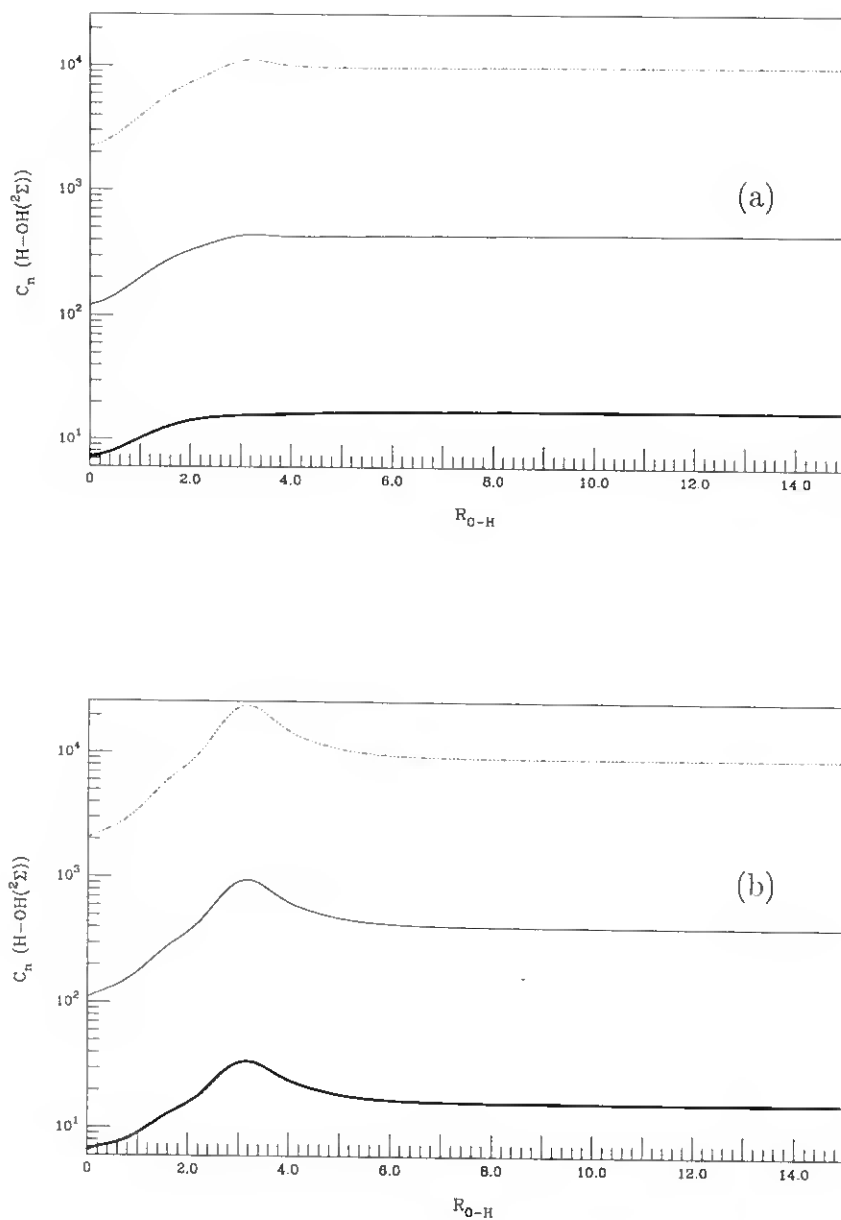


Figura 2.22: Componentes perpendicular (a) e paralela (b) do coeficiente de dispersão, C_n ($n = 6, 8$ e 10), para a interação H-OH ($^2\Sigma$), em função da distância O-H. A linha — representa o coeficiente C_6 , a linha - - - representa o coeficiente C_8 e a linha - · - · - representa o coeficiente C_{10} , para a referida interação.

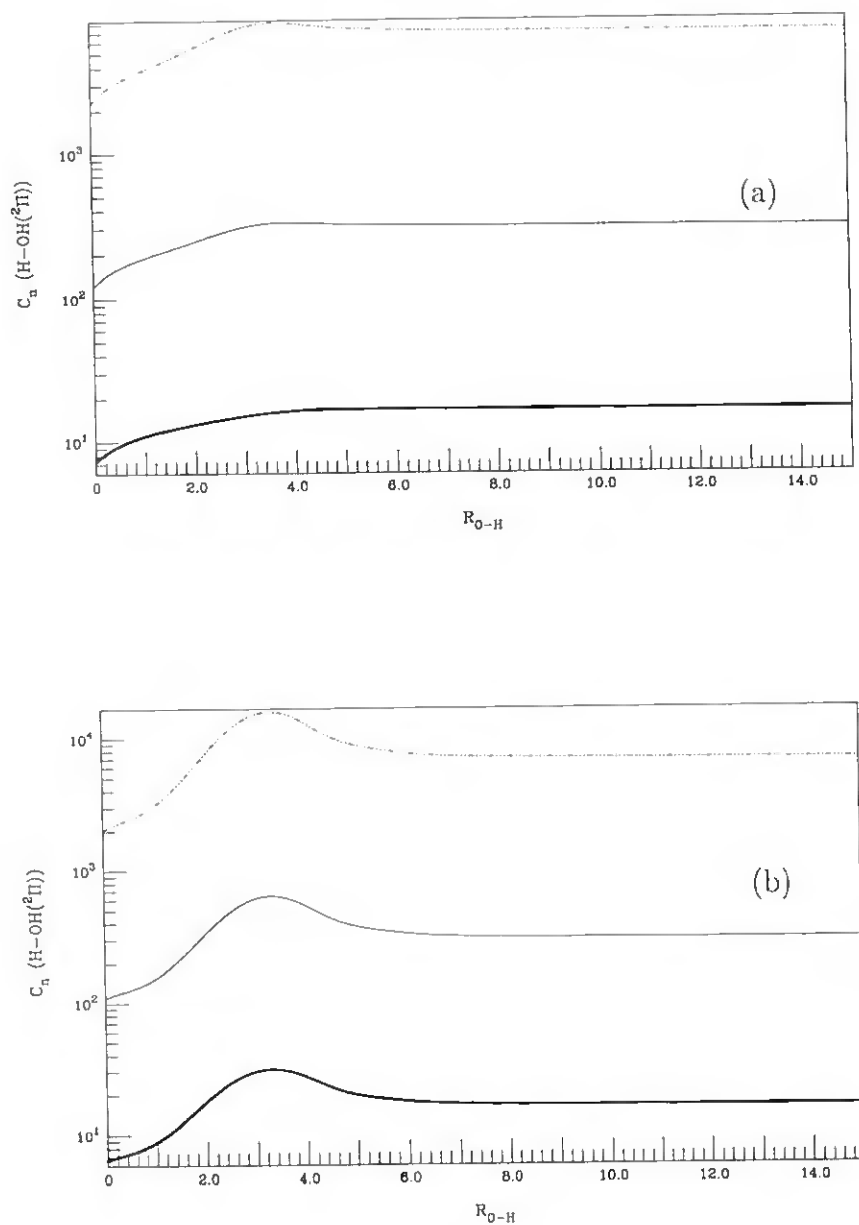


Figura 2.23: Componentes perpendicular (a) e paralela (b) do coeficiente de dispersão, C_n ($n = 6, 8$ e 10), para a interação H-OH ($^2\Pi$), em função da distância O-H. A linha — representa o coeficiente C_6 , a linha - - - representa o coeficiente C_8 e a linha - representa o coeficiente C_{10} , para a referida interação.

interacções átomo - diátomo. Nestas figuras, no eixo dos yy estão representados os coeficientes C_n , com $n = 6, 8$ e 10 , e no eixo dos xx estão representadas as distâncias em a_0 .

Pretendeu-se, nesta parte do trabalho garantir um comportamento correcto e realista e não um comportamento aproximado, à semelhança do que até então tinha sido proposto em diversas publicações.

2.5 Conclusões

Neste capítulo apresentámos um estudo detalhado das forças a longas distâncias para a molécula de água no estado fundamental, H₂O (X^1A').

Tal como foi referido no início do capítulo, os trabalhos até então publicados apresentavam certas lacunas no que se refere ao estudo das forças a longas distâncias para esta molécula.

O cálculo dos momentos multipolares e polarizabilidades para os diferentes fragmentos de dissociação constituem um importante passo para uma melhor definição das forças de interacção nesta zona do espaço configuracional - as forças a longas distâncias.

Os resultados apresentados evidenciam uma boa concordância relativamente aos poucos resultados que existem na literatura, como é o caso do momento quadrupolar da diatómica de hidrogénio para o estado singuleto.

A importância da definição de todos os momentos multipolares e polarizabilidades e, simultaneamente, de outros parâmetros, tais como o número efectivo de electrões e o parâmetro de Le Roy, traduzir-se-ão, certamente, numa melhor descrição do comportamento das forças que nos propusemos estudar. Relativamente aos coeficientes de dispersão, houve neste trabalho o cuidado de os definir como funções que apresentem dependência radial e angular, $C_n^i(R_i, \theta_i)$, com $n = 6, 8$ e 10 .

Partindo dos resultados obtidos foi possível construir um modelo semiempírico para representar as energias electrostática, de indução e de correlação dinâmica necessárias para definir o sistema, no caso em que um dos seus componentes se afasta dos outros. As figuras 2.24 e 2.25 apresentam, em simultâneo, as três energias para três ângulos de aproximação do átomo de hidrogénio à diatómica OH, estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma$, para as

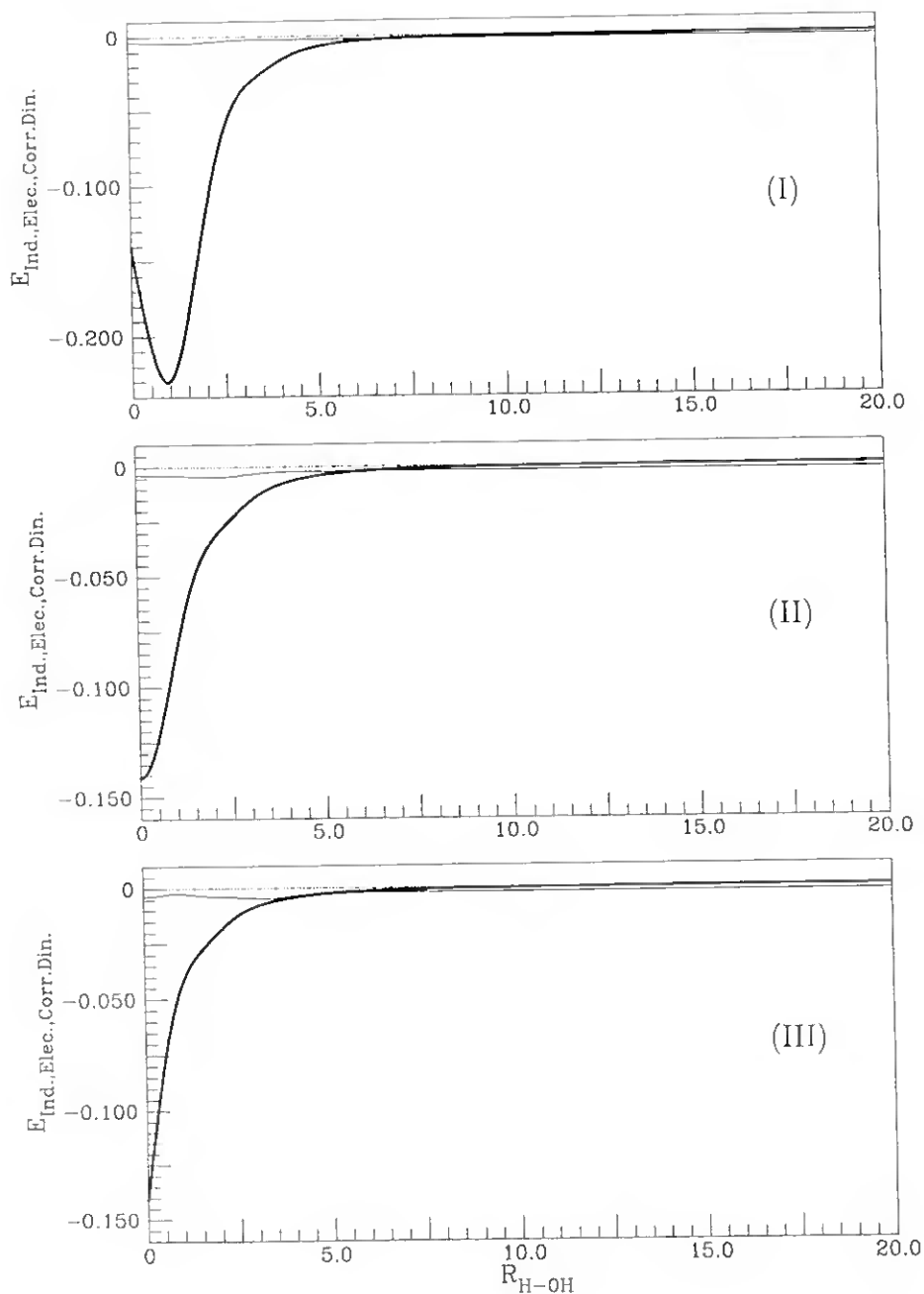


Figura 2.24: Comportamento das energias electrostática (— · — · —), de indução (—) e de correlação dinâmica (— · · · —), em função de $R_{\text{H-OH}}(^{2\text{H}})$, a distância $\text{OH}(^{2\text{H}})$ é fixa para o valor da distância de equilíbrio ($1.8344 a_0$). Para os casos (I), (II) e (III) o ângulo formado entre o átomo de H e a linha que une os dois átomos da diatômica OH é de 0° , 90° e 180° , respectivamente.

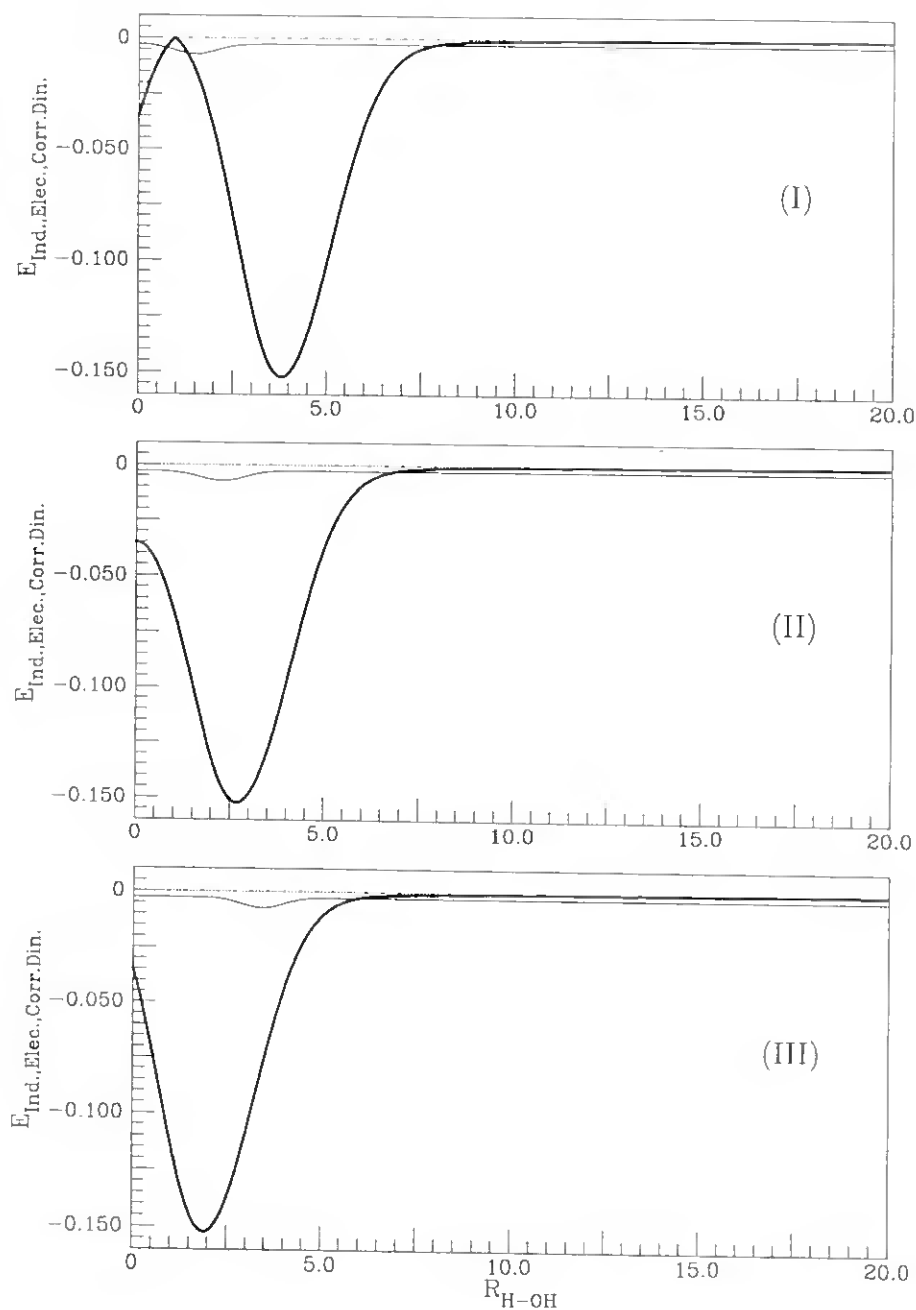


Figura 2.25: Comportamento das energias electrostática (—), de indução (---) e de correlação dinâmica (·····), em função de $R_{\text{H-OH}}(^2\Sigma)$. a distância OH ($^2\Sigma$) é fixa para o valor da distância de equilíbrio ($1,9086 a_0$). Para os casos (I), (II) e (III) o ângulo formado entre o átomo de H e a linha que une os dois átomos da diatômica OH é de 0° , 90° e 180° , respectivamente.

duas *folhas* que participam no estado fundamental da molécula de água. Os diferentes termos de energia que são apresentados encontram-se expressos em E_h e a distância R_{H-OH} encontra-se expressa em a_0 .

Do estudo exaustivo aqui efectuado concluiu-se que as forças a longas distâncias definidas pela energia electrostática, de indução e de correlação dinâmica deverão contribuir para a obtenção de bons resultados na dinâmica da reacção $O + H_2$, já que, tal como é referido na literatura, os estudos de dinâmica dependem fortemente de pormenores na construção da superfície de energia potencial, assunto que se irá apresentar no capítulo seguinte desta dissertação.

Capítulo 3

A Molécula de H₂O

3.1 Importância do estudo

O conhecimento global da superfície de energia potencial (SEP) para o estado fundamental da molécula de H₂O torna-se fundamental para o estudo da reacção entre o átomo de oxigénio, O (¹D), e a diatómica de hidrogénio, H₂ (¹Σ_g⁺):



A importância desta reacção é atestada pelas numerosas publicações que dão conta do seu estudo [17, 20–22, 29, 104, 105, 162–178]. É por isso muito importante ter um potencial global, o mais realista possível, por forma a poder conhecer melhor a reacção.

Entre as superfícies de energia potencial existentes na literatura, as que foram construídas por Schinke e Lester (SL1 e SL3) [20] e por Murrell

e Carter (MC) [22], têm sido as mais usadas em estudos de dinâmica nesta reacção.

Os potenciais construídos por SL e por MC são superfícies de energia potencial mono-valoradas, para o estado fundamental da molécula de água, satisfazendo, deste modo, o seguinte esquema de dissociação:



tendo como base uma expansão do tipo multi-corpos implementada por Sorbie-Murrell (SM) [162].

A reacção apresentada pela equação química 3.1 tem sido alvo de grande interesse a nível da química da atmosfera [41] devido à elevada reactividade de um dos seus produtos, OH, com o ozono; desempenha ainda, um papel importante em processos de combustão [44], bem como parece ser de grande importância no desenvolvimento da química do laser [45], já que se conseguem detectar moléculas de OH vibracionalmente excitadas em estudos de fotólise por laser [20]. Todos estes aspectos contribuíram para que tenham sido apresentados numerosos estudos experimentais [172–174, 179–183] e teóricos [184] (página 551) e [20, 22, 163–165, 185–187].

Acresce ainda que, para o estudo do espectro solar, é necessário prever com precisão valores de energias vibracionais-rotacionais para a molécula de água, em particular, para estados excitados de maior energia. Por forma a obter estas previsões, torna-se de certo modo urgente e importante dispôr de uma superfície de energia potencial tão precisa quanto possível em regiões afastadas do mínimo estável da molécula de H_2O .

As energias obtidas a partir da superfície de energia potencial encontram numerosas aplicações em física molecular, em astrofísica, em física da atmosfera, bem como noutros domínios da investigação.

Estudos experimentais recentes do espectro da molécula de água em laboratório [188], bem como o estudo do espectro solar [189], são exemplos de dados experimentais que poderão vir a ser confrontados com a ajuda das previsões energéticas apontadas pela SEP desta molécula, mas simultaneamente revelam que, estas previsões terão obrigatoriamente de ser cada vez mais precisas, de modo a poderem ser usadas para estes fins.

É ainda de realçar que numa publicação recente de Tenmyson e colaboradores [190] é referido que a SEP da molécula de água usada constitui o

factor determinante para a obtenção ou não de um espectro ro-vibracional preciso para esta molécula.

Por todos estes motivos, decidiu-se neste trabalho construir uma superfície de energia potencial duplamente-valorada tendo como objectivo obter uma SEP que reúne, simultaneamente, um comportamento o mais correcto possível tanto para o estado fundamental como para o primeiro estado excitado da molécula de água, assim como o respectivo cruzamento. É de referir que o estado excitado é aproximado, pois resulta do cruzamento de diferentes superfícies e neste trabalho apenas é usado para obter uma boa descrição do estado fundamental.

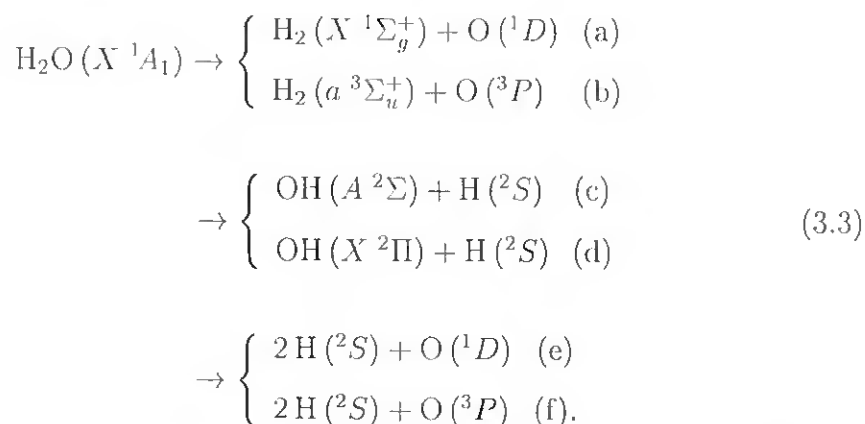
Na construção da SEP que aqui nos propusemos desenvolver, procurou-se ter em atenção o correcto comportamento para distâncias assintóticas (ver capítulo 2) e ao mesmo tempo usar cálculos *ab initio* precisos disponíveis na literatura [16–18], assim como resultados de cálculo *ab initio* realizados neste trabalho para algumas configurações, a que posteriormente se fará referência.

Tentou-se, deste modo, obter uma SEP que nos permita desenvolver cálculos de dinâmica reaccional. Liu e colaboradores publicaram em 1999 um artigo [191] onde referem que os estudos de dinâmica de reacções químicas têm avançado no sentido de considerar que as interacções fracas de van der Waals estão longe de poder ser consideradas desprezáveis na construção de superfícies de energia potencial.

Tentou-se, por isso, garantir um bom comportamento da superfície de energia potencial, para a molécula de H_2O , em todo o espaço configuracional.

3.2 Caracterização do estado fundamental

Verifica-se em muitos potenciais que os fragmentos de dissociação dependem do caminho seguido para o limite de dissociação. Murrell e colaboradores [21] exploraram com detalhe o estado fundamental para a molécula de H_2O . Os limites de dissociação apresentam-se resumidos no esquema seguinte [192]:



O fragmento (d) é obtido para o caso em que o átomo de hidrogénio é removido da molécula de água em equilíbrio, seguindo um caminho de simetria C_s; já o fragmento (c) é obtido quando a molécula de água em equilíbrio se torna em primeiro lugar linear e só posteriormente lhe é retirado o átomo de hidrogénio, seguindo um caminho de simetria C_{∞v}.

A superfície de energia potencial para a molécula de água apresenta uma intersecção de estados Σ e Π para pontos ao longo da projecção C_{∞v}, sendo esta designada por intersecção cónica.

No caso de se considerar uma simetria C_{2v}, o estado fundamental para a molécula de água é ¹A₁.

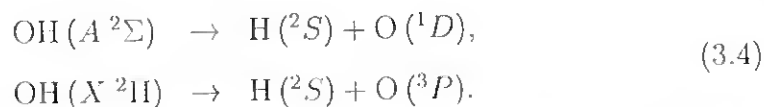
Quando o ângulo HOH aumenta até 180° mantendo-se o comprimento das ligações OH, este caminho segue adiabaticamente para o estado ¹Σ_g⁺ com simetria D_{∞h}.

Para configurações onde há deformação angular *bent*, e onde, simultaneamente, haja variação dos comprimentos das ligações OH, este caminho conduz adiabaticamente à formação de produtos no estado fundamental OH (X²Π) + H (²S). Contudo, para configurações lineares, este canal não é permitido pela conservação do momento angular orbital e da dissociação adiabática surgem os produtos OH (A²Σ) + H (²S).

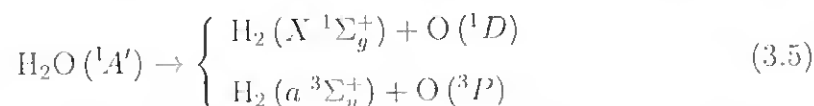
As espécies H (²S) e OH (X²Π) combinam-se numa configuração linear para formar HOH no estado excitado ¹Π de menor energia. Deste modo, para configurações lineares do tipo H-O-H há um cruzamento de estados ¹Σ⁺ e ¹Π, para alguns pontos ao longo da coordenada de dissociação, tal como mostraram Murrell e colaboradores [21].

No caso de configurações não lineares o cruzamento é evitado. O estado ${}^1\Sigma^+$ e uma componente do estado ${}^1\Pi$ correlacionam com a mesma simetria ${}^1A'$, para o grupo de simetria pontual C_s , sendo então o seu cruzamento proibido nesta configuração. É usual designar a intersecção destas duas superfícies ${}^1A'$, que apresentam diferentes simetrias em $C_{\infty v}$, por intersecção cónica [193], como já foi referido.

Os dois estados, $A\ {}^2\Sigma$ e $X\ {}^2\Pi$, da diatómica OH que têm sido mencionados apresentam os produtos de dissociação descritos nas equações:



Acresce ainda que os dois estados do átomo de oxigénio, $\text{O}({}^1D)$ e $\text{O}({}^3P)$, podem ser obtidos directamente a partir do estado fundamental da H_2O , removendo o átomo de oxigénio da molécula de hidrogénio, com uma distância H-H grande para o caso do $\text{O}({}^3P)$ e pequena no caso de $\text{O}({}^1D)$. Isto é consequência da conservação de spin, para a qual temos:



Para descrever o estado ${}^1A'$ de menor energia da molécula de H_2O , temos que considerar pelo menos duas superfícies diabáticas, uma associada aos fragmentos $\text{OH}(A\ {}^2\Sigma)$, $\text{H}_2(X\ {}^1\Sigma_g^+)$ e $\text{O}({}^1D)$, V_1 , e a outra associada aos fragmentos $\text{OH}(X\ {}^2\Pi)$, $\text{H}_2(a\ {}^3\Sigma_u^+)$ e $\text{O}({}^3P)$, V_2 .

A representação funcional completa do potencial para o estado fundamental da H_2O , V_X , incluindo o comportamento não-analítico das intersecções cónicas, pode ser expresso como o menor valor-próprio da matriz

$$\begin{bmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{12} & V_2 \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

com o segundo valor-próprio a representar a *folha* superior da superfície duplamente-valorada, V_B . Esta matriz representa as várias *folhas*, bem como o termo de interação. O método usado para a construção da SEP será assunto de discussão na secção 3.4 deste capítulo. V_1 e V_2 constituem as superfícies diabáticas e V_X e V_B as superfícies adiabáticas.

3.3 Superfícies existentes para a molécula de água

Encontram-se descritas na literatura diversas SEP para a molécula de água. Estas são abordadas nesta secção de uma forma breve, já que se pretende apenas dar uma visão global dos estudos já realizados sobre o assunto.

Das superfícies conhecidas pode dizer-se que, de uma forma geral, na sua construção são aplicadas com sucesso certas aproximações, nomeadamente o método de expansão multi-corpos [57] (MBE) e o método da dupla expansão multi-corpos [142, 194, 195] (DMBE). Existem ainda algumas superfícies de energia potencial [23–27] para a molécula de H_2O que têm sido recentemente optimizadas fazendo uso de dados espectroscópicos precisos.

Algumas destas SEP servem-se ainda de outras anteriormente publicadas, usando para efectuar a transição entre elas uma energia designada por energia *switching*. Varandas, em 1996 [28], apresenta um trabalho que tem por base a forma polinomial proposta por Polyansky, Jensen e Tennyson (PJT) [27] para modelar um termo, sendo o outro termo modelado recorrendo à forma global da superfície de energia potencial MBE descrita por Murrell e Carter [22, 57]. A este termo adicionou a energia de dispersão de uma forma aproximada, isto é, sem incluir a anisotropia e a dependência intramolecular.

Outras superfícies que se encontram disponíveis na literatura para este sistema são as SEP SL (SL1 e SL3) [20] e MC [22], já referidas na secção anterior. Estas superfícies foram usadas a maior parte das vezes em estudos de dinâmica reaccional. Tratam-se de superfícies mono-valoradas para o estado fundamental da molécula de H_2O , que têm por base a expansão multi-corpos do tipo da apresentada por Sorbie e Murrell [162], que desenvolveram um método que permite construir potenciais analíticos para moléculas triatómicas a partir de dados espectroscópicos.

É ainda de referir que, as superfícies SL1 e SL3 resultaram do ajuste a dados *ab initio* e a superfície MC foi ajustada ao campo de forças da molécula de H_2O e a potenciais diatómicos empíricos. Contudo, estas superfícies são substancialmente diferentes. Em particular, pode dizer-se

que, as superfícies SL1 e SL3 favorecem o mecanismo de inserção perpendicular do átomo O (1D) na diatómica H_2 , enquanto que a superfície de MC favorece a abstracção colinear.

Mais recentemente, Schatz e colaboradores [29], construíram uma superfície mono-valorada para o estado fundamental da molécula de H_2O usando informação *ab initio* e um método de interpolação multiconfiguracional.

Outra SEP foi recentemente apresentada na literatura por Varandas [31]. Trata-se de uma superfície que, à semelhança da apresentada pelo mesmo autor em 1996 [28], usa um esquema de energia *switching* para fazer a ligação entre duas superfícies anteriormente publicadas, uma duplamente-valorada, multi-corpos de Murrell, Carter, Mills e Guest [21] e outra, construída por Polyansky, Jensen e Tennyson (PJT) [30], que recorre a uma forma polinomial para reproduzir dados espectroscópicos precisos.

É de salientar que as duas superfícies de energia potencial construídas por PJT [27, 30] não cumprem uma correcta descrição dos limites de dissociação átomo-molécula diatómica, tornando-se por isso, inviável a sua utilização em estudos de dinâmica reaccional. Contudo, estas duas SEP [27, 30] são consideradas, para estudos espectroscópicos, das melhores superfícies de energia potencial disponíveis na literatura, já que estes potenciais têm como base a optimização de parâmetros por forma a reproduzir níveis vibrorotacionais medidos, sem recorrer portanto a dados *ab initio*.

A SEP construída por Gianturco e colaboradores [18] surge da análise de resultados computacionais relativos a 15 superfícies de energia potencial para configurações simétricas não lineares, C_{2v} , da molécula de H_2O , onde apenas são tratados estados cuja multiplicidade de spin é singuleto para esta mesma molécula.

Uma das mais recentes superfícies é descrita na literatura por Partridge e Schwenke (PS) [16]. Trata-se de uma superfície de energia potencial que usa informação *ab initio* significativamente mais precisa e extensa do que as apresentadas em trabalhos anteriores [196–201]. Os autores deste trabalho [16] efectuaram o ajuste a dados *ab initio*, bem como ao momento dipolar, por forma a calcular a intensidade das bandas do espectro. No entanto, esta SEP corresponde apenas à superfície do estado fundamental da molécula de água e não dissocia correctamente

para os canais desejados.

Embora, como se viu, haja na literatura um grande número de superfícies de energia potencial para o sistema que aqui se pretende estudar, nenhuma apresenta em simultâneo características que nos parecem ser fundamentais e importantes para uma melhor definição da SEP da molécula de água em todo o seu espaço configuracional.

Relativamente ao anteriormente exposto, em particular, podem ser salientadas, o correcto comportamento assintótico, as intersecções cónicas existentes, a avaliação simultânea do estado fundamental e do primeiro estado excitado, a introdução da componente que dá conta da interacção entre os quadrupolos do átomo de oxigénio e da molécula diatómica de hidrogénio, bem como o uso de potenciais diatómicos cujos coeficientes das funções de amortecimento são iguais em todos eles, o que conduz a uma representação coerente da dispersão a 3-corpos.

Por tudo o que foi referido pareceu-nos importante construir uma superfície de energia potencial, para a molécula de água, que reunisse na medida do possível, todas estas características. A construção desta SEP será descrita na próxima secção.

É ainda de referir que, recentemente, e já depois de concluído este trabalho, tomámos conhecimento de uma nova superfície, construída por Dobbie e Knowles [202], onde é apresentada uma comparação do uso de diferentes métodos na descrição do acoplamento não-adiabático entre os estados X e B da molécula de água.

3.4 Construção da superfície

Em consequência do que foi referido anteriormente, podemos afirmar que a construção de uma superfície de energia potencial para a molécula de H_2O , capaz de caracterizar simultaneamente o estado fundamental e o seu cruzamento com o primeiro estado excitado, reveste-se de grande importância uma vez que nenhuma das superfícies existentes mostrou ser satisfatória relativamente aos dois estados e em todo o espaço configuracional, em particular, no que diz respeito às forças a longas distâncias.

Para o efeito, aplicou-se o método DMBE, por forma a obter uma superfície de energia potencial duplamente-valorada, incluindo intersecções cónicas. Recorreu-se, neste caso, a uma vasta gama de cálculos *ab initio*. Para a molécula de água existem na literatura [16–18, 21] dados *ab initio* para o estado fundamental e primeiro estado excitado.

O método aqui aplicado (DMBE) foi já aplicado a outros sistemas [142, 143, 203]. De entre as muitas vantagens que o método apresenta na construção de superfícies de energia potencial de sistemas poliatómicos, já enumeradas na literatura e extensamente descritas no trabalho apresentado por Brandão [204], salientam-se aqui apenas alguns factores que o tornam particularmente útil para o sistema em estudo.

No método DMBE, a energia total de um sistema é definida de forma a que cada termo da expansão multi-corpos seja decomposto nas suas componentes *extended* Hartree-Fock e correlação dinâmica. O termo de energia V_{EHF} é obtido por ajuste a cálculos *ab initio* ou a propriedades experimentais, sendo o termo relativo à correlação dinâmica aproximado semiempiricamente, a partir da energia de dispersão amortecida, de modo a dar conta dos efeitos de troca e de sobreposição orbital.

Na construção da superfície de energia potencial usaram-se resultados de cálculos *ab initio* de estrutura electrónica que incluíam a energia de correlação dinâmica. O termo $V_{EHF}^{(3)}$ foi obtido por subtracção ao potencial total dos termos a dois-corpos e da componente $V_{dc}^{(3)}$.

Devido à necessidade de utilizar uma forma funcional diferente, neste trabalho, o termo $V_{EHF}^{(3)}$ foi separado na componente electrostática, $V_{cle}^{(3)}$ e na componente residual, $V_{EHF,netc}^{(3)}$.

A componente electrostática dá conta da interacção entre o momen-

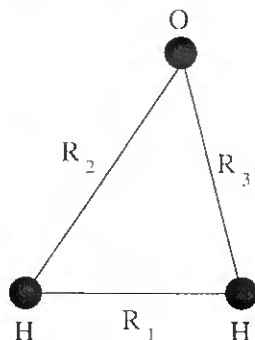


Figura 3.1: Coordenadas usadas para representar a superfície DMBE de energia potencial para o sistema H_2O .

to quadrupolar do átomo de oxigênio, estados 3P e 1D , e o momento quadrupolar da diatômica de hidrogênio, estados $^3\Sigma_u^+$ e $^1\Sigma_g^+$, respectivamente. A componente residual, pela forma como é calculada dá conta da variação da correlação dinâmica intra-atômica bem como termos residuais de acoplamento desta com a correlação inter-atômica.

A figura 3.1 mostra as coordenadas usadas na descrição da superfície de energia potencial. É comum, para sistemas do tipo AB_2 , considerar R_1 como a distância entre a diatômica homonuclear (neste caso, a molécula diatômica de hidrogênio) enquanto que R_2 e R_3 representam as distâncias entre o átomo de oxigênio e cada um dos átomos da diatômica de hidrogênio.

3.4.1 Termos a 2-corpos

Para representar os termos de energia a 2-corpos foi necessário dispôr de quatro potenciais: os potenciais diatômicos da molécula OH para os estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma$, e os potenciais da molécula H_2 para os estados $^3\Sigma_u^+$ e $^1\Sigma_g^+$.

Uma vez que os potenciais diatômicos existentes na literatura recorrem a diferentes funções de amortecimento e a diferentes formas funcionais, fez-se o reajuste de três destes potenciais diatômicos, por forma

a obter uma representação coerente dos termos da energia de dispersão a 2-corpos, usando, os mesmos coeficientes para as diferentes funções de amortecimento.

O potencial diatómico da molécula de hidrogénio no estado singuleto, $H_2 (^1\Sigma_g^+)$, foi calibrado por Varandas e Dias da Silva [205] pelo que neste trabalho será descrito de uma forma sucinta.

O método usado na construção deste potencial impõe um requisito adicional à energia relativa ao termo V_{EHF} por forma a reproduzir um comportamento assintótico correcto quando $R \rightarrow \infty$ e obrigando V a satisfazer a condição de normalização do campo cinético (amplamente descrita no trabalho de Nalewajski [206]). Por forma a cumprir esta condição, a equação

$$V_{EHF}^{(2)} = -D R^m (1 + \sum_{i=1}^3 a_i r^i) \exp(-\gamma r) \quad (3.7)$$

deverá tomar a forma [205]

$$V_{EHF}^{(2)} = -D R^m (1 + \sum_{i=1}^3 a_i r^i) \exp[-\gamma(R)r] + \chi_{exc}(R) V_{exc}^{asym}(R), \quad (3.8)$$

onde o termo V_{exc}^{asym} representa a energia de *exchange* para distâncias assintóticas. Para dois átomos de hidrogénio a interactuar, V_{exc}^{asym} assume a forma descrita na literatura [207, 208]:

$$V_{exc}^{asym} = -[\tilde{A}(\zeta_A, \zeta_B) R^{\tilde{A}(\zeta_A, \zeta_B)}] \times \{1 + \sum_{i=1}^2 \tilde{a}_i(\zeta_A, \zeta_B) [(\zeta_A - \zeta_B) R]^i\} \times \exp[-\tilde{\gamma}(\zeta_A, \zeta_B) R], \quad (3.9)$$

onde \tilde{A} e \tilde{a}_i ($i = 1, 2$) são parâmetros teóricos relativos ao comportamento assintótico da função de onda, $\tilde{a} = (2/\zeta_A) + (2/\zeta_B) - (1/(\zeta_A + \zeta_B)) - 1$, $\tilde{\gamma} = \zeta_A + \zeta_B$ e $\zeta_A = (2I_A)^{1/2}$, sendo I_A definido como potencial de ionização do átomo A (expressão análoga para ζ_B).

Assim, requere-se simplesmente que $\gamma(\infty) > \tilde{\gamma}$, por forma a assegurar que o termo V_{exc}^{asym} seja o termo dominante para distâncias assintóticas. É de realçar que V_{exc}^{asym} é válido apenas em regiões onde os efeitos de

sobreposição orbital são desprezáveis. Deste modo, a extensão deste termo a outras regiões da curva de energia potencial é limitada pelo uso de funções de amortecimento do seguinte tipo

$$V_{dc}^{(2)}(R) = - \sum_{n=6,8,10,\dots} C_n \chi_{n,exc}(R) R^{-n}. \quad (3.10)$$

Note-se que esta função de amortecimento, $\chi_{n,exc}(R)$, é descrita apenas para a diatómica H₂, para valores de $R \geq 6,0 a_0$ (a partir de cálculos de Kołos e Wolniewicz [209]).

Varandas e Dias da Silva consideraram que a função $\chi_{n,exc}(R)$ pode ser aproximada a uma função de amortecimento cujo termo principal para a energia Coulombica a longas distâncias é $\chi_{6,exc}(R)$, para interacções envolvendo átomos no estado-S. Esta aproximação foi testada para H₂ por comparação de valores teóricos e valores calculados para χ_{exc} a $R = 6,0 a_0$ e encontra-se descrita na literatura [205].

Os autores do potencial diatómico da molécula H₂ ($^1\Sigma_g^+$) [205] usaram para as constantes \tilde{A} , $\tilde{\alpha}$ e $\tilde{\gamma}$ os valores (apresentados na literatura [207, 208]) 0,8205, 2,5 e 2,0, respectivamente. Os cálculos apresentados (por estes autores) usam $m = -1$ e foram definidos de forma a satisfazer a condição de normalização da energia cinética (descrita na literatura [206]).

O potencial diatómico para a molécula de hidrogénio, no estado tripleto. H₂ ($^3\Sigma_u^+$), bem como os potenciais diatómicos para a molécula de OH, estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma$, foram reajustados no decorrer deste trabalho.

Para a diatómica H₂ ($^3\Sigma_u^+$) usaram-se pontos de Kołos e Wolniewicz [209,210]. Foram ainda introduzidos, no ajuste deste potencial diatómico, dois pontos a curtas distâncias calculados neste trabalho, uma vez que distâncias H-H inferiores a 1,0 a_0 , não foi encontrada na literatura informação *ab initio* por forma a que o ajuste deste potencial possa ser guiado nesta região.

Os cálculos foram realizados usando o programa GAMESS [19], ao nível MCSCF e com uma base de qualidade *triple-zeta*, sendo para o átomo de hidrogénio, constituída por [5s2p1d/3s2p1d] com funções *diffusas* [1s1p1d] [137]. O espaço activo nos cálculos multiconfiguracionais foi definido usando todas as orbitais moleculares geradas a partir das or-

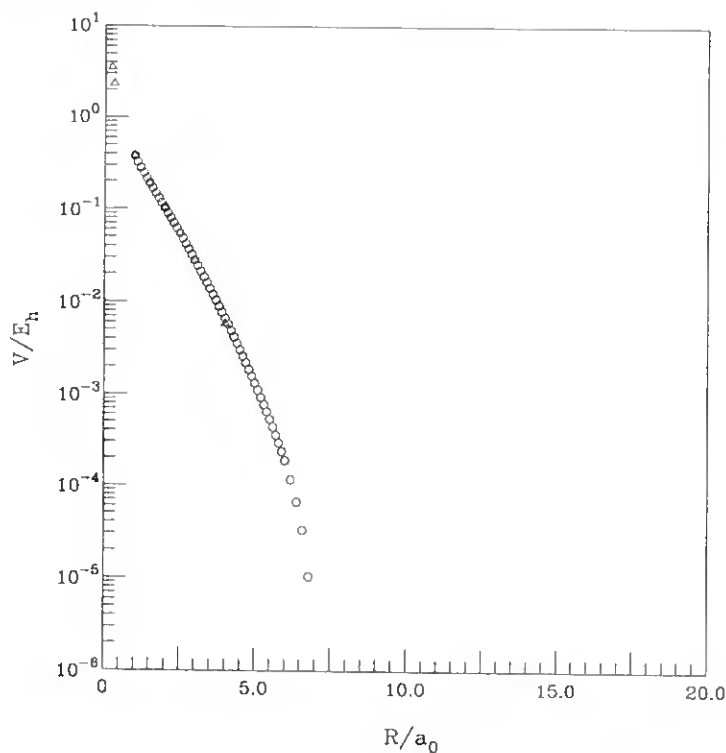


Figura 3.2: Comparação entre valores calculados, Δ , e obtidos da literatura [210], \circ , para o potencial diatômico da molécula H_2 , para o estado tripleto $^3\Sigma_u^+$.

bitais atômicas $1s$ e $2s$ deste átomo. A escolha desta base e deste espaço activo resulta da necessidade da coerência com cálculos já efectuados.

Os cálculos foram efectuados para diversas distâncias internucleares da diatômica, por forma a poder compará-los com os dados disponíveis na literatura [209, 210]. Na figura 3.2 são apresentados sete dos pontos calculados (Δ). A figura permite, de uma forma clara, comparar os resultados obtidos com os existentes na literatura (\circ). Verificou-se uma boa concordância entre estas duas fontes de dados, razão pela qual se optou por usar os dois pontos a curtas distâncias (região onde não existiam dados na literatura). Relativamente às restantes geometrias para as quais existiam resultados na literatura, optou-se por usar os da literatura.

A forma funcional à qual foi ajustado o potencial diatômico da mo-

Tabela 3.1: Pontos usados no ajuste do potencial diatômico da molécula H₂, para o estado tripleto $^3\Sigma_u^+$. Na tabela np representa o número de pontos usados.

R / a_0	V / E_h	np
0,22	3,47321272 ^a	1
0,30	2,30870248 ^a	1
1,0 ↔ 5,9	- ^b	50
6,0 ↔ 12,0	- ^c	30

^aCálculos efectuados no decorrer deste trabalho e usados neste ajuste.

^bPontos retirados do trabalho de Kołos e Wolniewicz [210].

^cPontos retirados do trabalho de Kołos e Wolniewicz [209].

lécua H₂, para o estado tripleto, $^3\Sigma_u^+$, pode ser descrita pela seguinte expressão:

$$V_{EHH}^{(2)} = -D R^m \left(1 - \sum_{i=1}^3 a_i X^i\right) \exp\left[-\sum_{i=1}^3 e_i X^i\right] \quad (3.11)$$

O valor do parâmetro D foi determinado de forma a garantir que a derivada do potencial total se anulasse para $R = R_m$ e deste modo ser mínimo o valor da energia quando R (distância internuclear da diatômica) toma o valor da distância de equilíbrio, R_m , a variável X resulta da diferença entre a distância R da diatômica H–H e a sua distância de equilíbrio ($X^i = R - R_m$); m toma o valor apresentado anteriormente (ver página 90).

Os coeficientes que resultaram do ajuste à expressão anterior, são apresentados na tabela 3.2.

Os pontos *ab initio* usados no ajuste do potencial diatômico para o estado tripleto de H₂ foram pesados de acordo com a seguinte expressão:

$$W_{HH}(R) = (V'(R) - \varepsilon_{min})^{-2} \quad (3.12)$$

onde,

$$V'(R) = (V_{III}(R) + V_{III(R \rightarrow \infty)}), \quad (3.13)$$

ε_{min} toma o valor $-0,0000206 E_h$ e corresponde a uma estimativa para o mínimo do potencial diatômico.

Para os pontos em que a distância internuclear na diatômica apresentava um valor inferior a $1,6 a_0$, o peso foi considerado 100 vezes superior ao obtido pela expressão 3.12, uma vez que esta expressão reforça o peso dos pontos perto do mínimo do potencial.

Tabela 3.2: Coeficientes do potencial diatômico da molécula H_2 , para o estado ${}^3\Sigma_u^+$, utilizado como termo a 2-córpas na construção da SEP para o estado fundamental da molécula de água.

Coeficientes	$H_2 ({}^3\Sigma_u^+)$
D	2,64103167E-5
a_1	-1,4993695
a_2	-0,90948301
a_3	-0,20122436
e_1	2,90097680
e_2	0,47898562
e_3	0,00274
R_0	6,928203
R_m	7,820
ε	-2,04802401E-5

A função de *exchange* assintótica, χ_n , com $n = 6$, que foi usada para este potencial diatômico de $H_2 ({}^3\Sigma_u^+)$ é similar à que foi descrita para o potencial diatômico do hidrogénio no estado singuleto. É ainda de realçar que as constantes usadas no termo de *exchange* assintótica deste potencial são idênticas às descritas para o potencial diatômico do estado singuleto da molécula de hidrogénio, à exceção do sinal de \tilde{A} [205]. Os respectivos valores foram já referidos no texto (ver página 90).

Os pontos usados no ajuste do potencial diatômico da molécula de $H_2 ({}^3\Sigma_u^+)$ são apresentados na tabela 3.1, sendo que o potencial resulta do ajuste a 72 pontos.

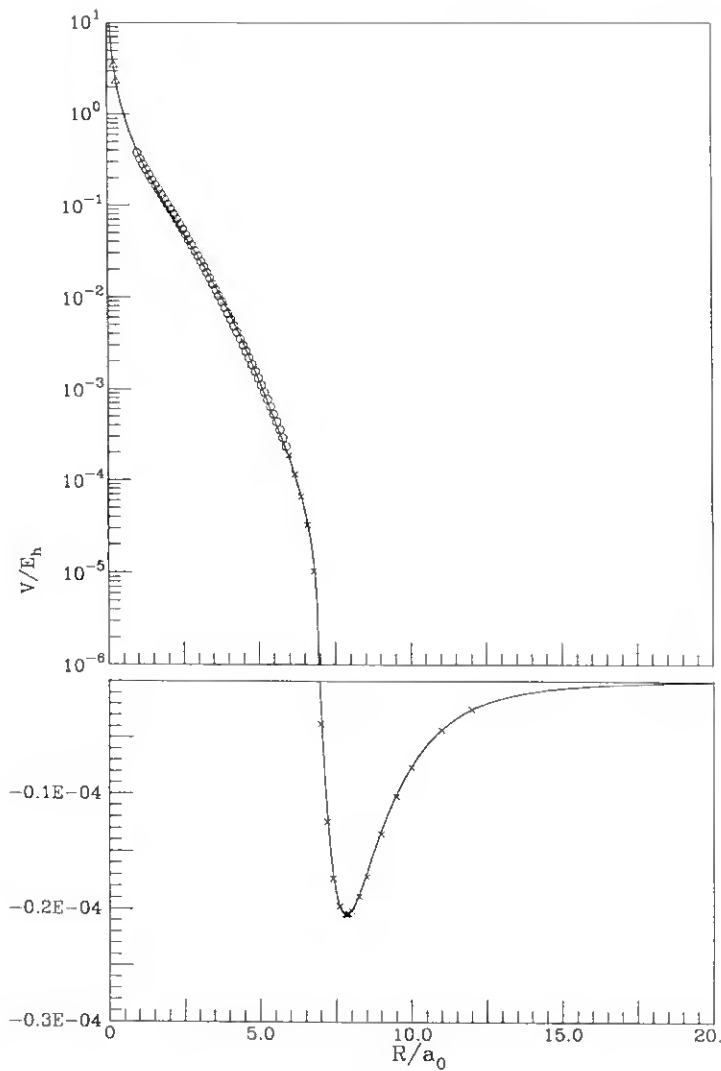


Figura 3.3: Potencial diatômico da molécula H_2 , para o estado tripleto ${}^3\Sigma_u^+$, ajustado neste trabalho. A linha corresponde ao resultado obtido do ajuste aos pontos calculados Δ e aos pontos existentes na literatura, \circ [210] e \times [209].

A figura 3.3 mostra as três fontes de pontos usados no ajuste do potencial diatômico para o estado tripleto da molécula de hidrogénio. Na mesma figura, é ainda apresentada a linha que resulta do ajuste efectuado

para esta diatómica.

Outro dos potenciais diatómicos reajustados, foi o da diatómica OH no estado fundamental, ${}^2\Pi$. Para o efeito, recorreu-se a resultados de Fallon e colaboradores [211] obtidos através do método RKR (*Rydberg-Klein-Rees*). As formas funcionais para representar estes termos foram já indicadas nesta secção.

O modelo usado para reajustar os potenciais diatómicos da molécula OH, para os estados ${}^2\Pi$ e ${}^2\Sigma$, é idêntico ao utilizado por Varandas e Voronin [212]. A diferença resulta da já referida necessidade de usar um conjunto coerente no que respeita a funções de amortecimento.

O termo $V_{EHF}^{(2)}$ é representado pela equação 3.11. O termo $V_{dc}^{(2)}$ é representado através da expansão assintótica da energia de dispersão, amortecida para dar conta dos efeitos de sobreposição orbital e de troca.

Tabela 3.3: Coeficientes dos potenciais diatómicos da molécula OH, para os estados ${}^2\Pi$ e ${}^2\Sigma$, utilizados como termos a 2-corpos na construção da superfície de energia potencial para o estado fundamental e primeiro estado excitado da molécula de água.

Coeficientes	OH (${}^2\Pi$)	OH (${}^2\Sigma$)
-D	0,240599442	0,103283115
a_1	2,4093609	3,0513954
a_2	1,1587677	1,8576639
a_3	0,53697044	1,4517489
γ_0	1,8450419	2,1847897
γ_1	2,7809326E+3	4,5080859E+3
γ_2	5,3432177E-5	5,346453E-5
m	-1	-1
R_0	6,294894	6,334299622
R_m	1,8344	1,9086
C_6	10,00	10,34
C_8	180,45	306,8585254
C_{10}	3685,26	6328,709221
ε	-0,1701493	-0,0929757513

A energia de dissociação usada no ajuste foi também obtida a partir da literatura [213], sendo para a diatómica OH, estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma$, 4,63 e 2,53 eV, respectivamente. Os valores dos coeficientes C_6 , C_8 e C_{10} , bem como, a distância de equilíbrio, R_m , e o parâmetro de Le Roy, R_0 , foram igualmente obtidos de [213] e o último das tabelas de Desclaux [157].

O reajuste do potencial diatómico da molécula OH no estado $^2\Sigma$ efectuou-se de forma similar à apresentada anteriormente.

Na tabela 3.3 encontram-se reunidos os coeficientes das expressões necessárias para definir os potenciais diatómicos de OH para os estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma$, necessários para a construção da superfície de energia potencial DMBE, para o estado fundamental e primeiro estado excitado da molécula de H_2O . Embora não seja um parâmetro dessas expressões, é também indicada na tabela a profundidade para os dois potenciais diatómicos, designada por ε .

Nas figuras 3.4 e 3.5 apresentam-se as curvas dos potenciais diatómicos da molécula OH, para os dois estados $^2\Pi$ e $^2\Sigma$, que resultaram do ajuste efectuado.

Estes reajustes tiveram em atenção o uso dos mesmos coeficientes para as funções de amortecimento, conduzindo, a uma coerência dos termos de energia de dispersão a 3-corpos.

3.4.2 A correlação dinâmica a 3-corpos

Uma vez que a correlação dinâmica a 3-corposeste foi extensamente tratada no segundo capítulo desta dissertação, será, nesta secção, apenas apresentado um pequeno resumo. O termo de energia de correlação dinâmica a 3-corpos usado na construção da superfície de energia potencial da molécula de H_2O foi definido de acordo com o exposto na secção 2.4.3. Tendo em conta o exposto no capítulo 2, utiliza-se o termo $V_{dc}^{(3)}$ para dar conta desta interacção.

Para representar o termo $V_{dc}^{(3)}$ fez-se uso da expressão 2.28. A definição deste termo implicou o conhecimento dos coeficientes de dispersão e das funções de amortecimento para as interacções a 2-corpos.

Tal como já foi referido no capítulo 2, determinaram-se os coeficientes de dispersão para as interacções átomo-átomo, bem como para as interacções átomo-diátomo e átomo-átomo unido.

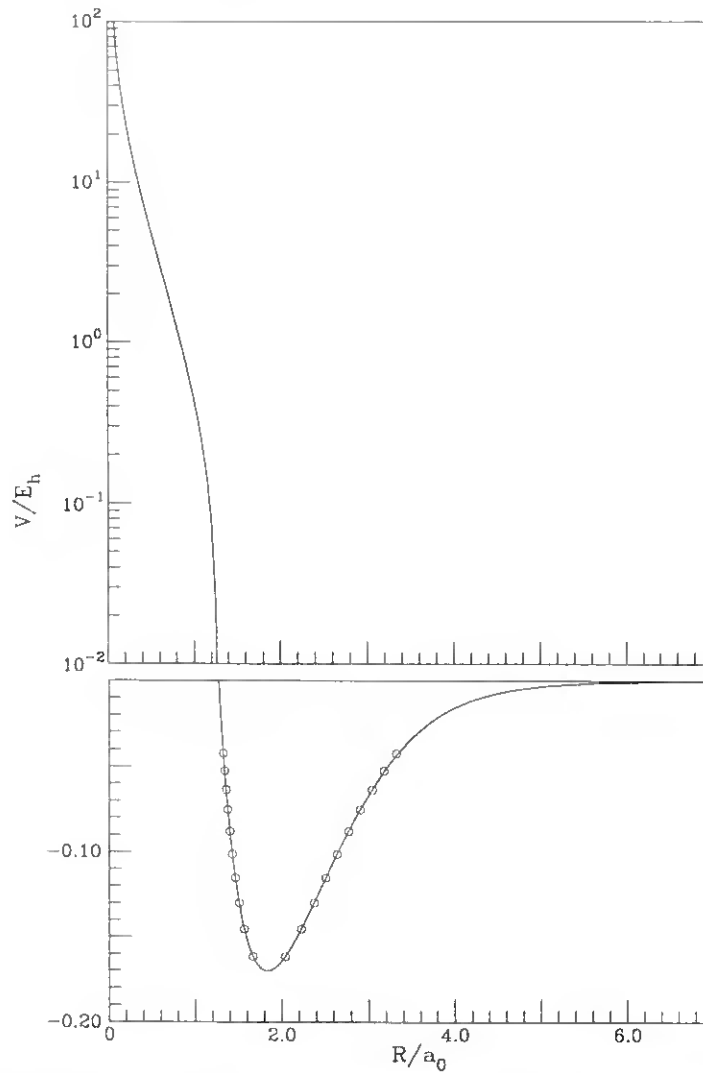


Figura 3.4: Potencial diatômico da molécula OH, para o estado fundamental ${}^2\Pi$, ajustado neste trabalho. A linha corresponde ao resultado obtido do ajuste aos pontos existentes na literatura, \circ [211].

É de notar que, as interações átomo-diátomo foram determinadas para um variação radial e angular obtendo-se, deste modo, coeficientes de dispersão para a interação átomo-diátomo que, dependem ao mesmo tempo da variação radial e angular, $C_n^i(R_i, \theta_i)$, onde R_i é a distância

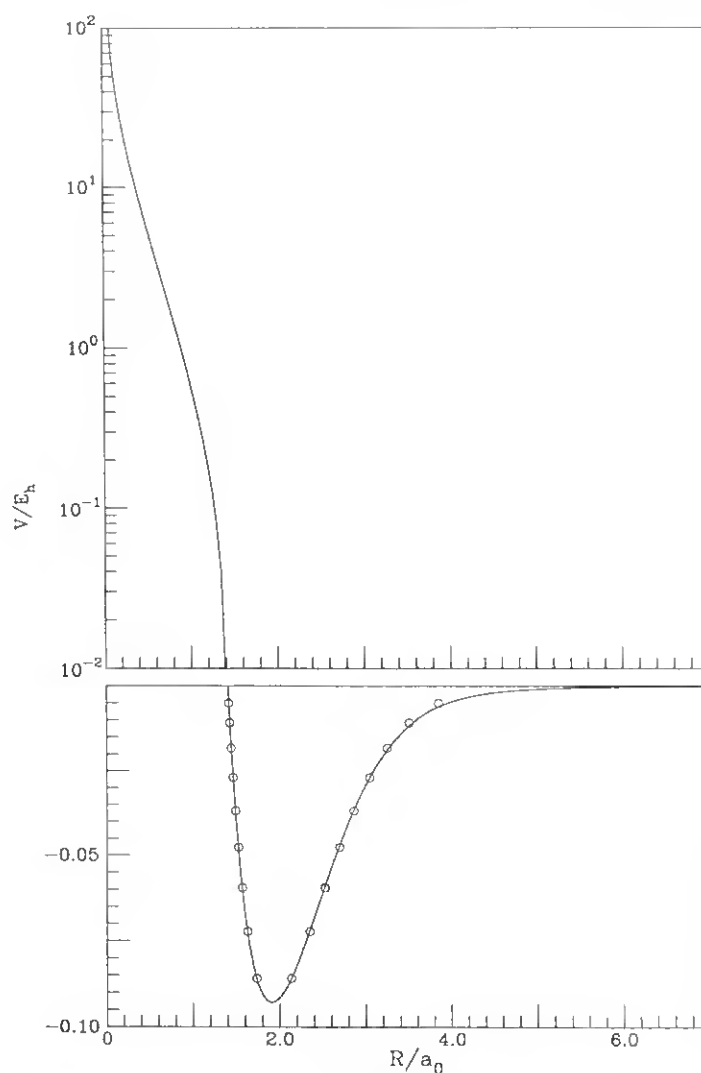


Figura 3.5: Potencial diatômico da molécula OH, para o estado excitado $^2\Sigma$, ajustado neste trabalho. A linha corresponde ao resultado obtido do ajuste aos pontos existentes na literatura, \circ [211].

entre o átomo e o centro de massa da diatômica e θ_i representa o ângulo entre R_i e a linha que une os dois átomos da diatômica. r_i .

Para o sistema H₂O, os diferentes limites assintóticos que representam o átomo unido podem ser resumidos usando o esquema

$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \begin{cases} \text{He } ({}^1S) + \text{O } ({}^1D) \\ \text{He } ({}^3P) + \text{O } ({}^3P) \\ \text{F } ({}^2P) + \text{H } ({}^2S) \end{cases} \quad (3.14)$$

onde se considera o estado electrónico de menor energia. Para este sistema tal estado coincide com o estado fundamental dos respectivos átomos, nos diferentes canais.

Os coeficientes de dispersão necessários foram determinados de acordo com o que foi descrito no capítulo 2.

Na ausência de dados rigorosos, o coeficiente C_6 foi estimado através da regra de mistura (equação 2.50 da secção 2.4.4) a partir dos coeficientes para as interacções homonucleares correspondentes. D literatura obtiveram-se os coeficientes de dispersão C_6 para as interacções homonucleares HeHe e FF [120], bem como os coeficientes C_6 , C_8 e C_{10} para as interacções OO [204] e H_2H_2 . Partindo destes dados, puderam-se estimar os coeficientes C_6 para todas as interacções necessárias.

Os valores de R_0 necessários para o cálculo dos coeficientes de dispersão foram obtidos a partir das tabelas de Desclaux [157]. Para definir o valor de R_0 para as interacções H–OH (${}^2\Pi$ ou ${}^2\Sigma$) e O– H_2 (${}^3\Sigma_u^+$ ou ${}^1\Sigma_g^+$) foi usada a expressão 2.52 (ver capítulo 2), obtendo-se, deste modo, uma dependência de R_0 com a distância átomo-molécula diatómica, para todos os canais de dissociação. Ver no capítulo 2 as figuras 2.18 e 2.19 (páginas 68 e 69).

As figuras 3.6 e 3.7 ilustram, sob a forma de diagrama de contornos, o comportamento da energia de correlação dinâmica a 3-corpos, $V_{dc,exc}^{(3)}$, para um átomo de oxigénio, estados 3P e 1D , em torno da diatómica H_2 , estados ${}^3\Sigma_u^+$ e ${}^1\Sigma_g^+$, para uma distância internuclear da diatómica H_2 fixa de $1,401 a_0$; as figuras 3.8 e 3.9 traduzem o mesmo termo para um átomo de H, estado 2S , em torno da diatómica OH, estados ${}^2\Pi$ e ${}^2\Sigma$, à distância fixa de $1,8344 a_0$.

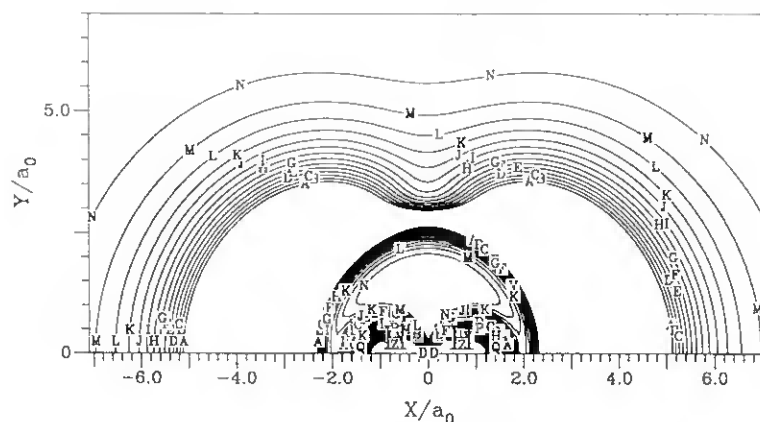


Figura 3.6: Diagrama de contornos da energia de correlação dinâmica a 3-corpos, $V_{dc}^{(3)}$, para um átomo de oxigênio $O(^3P)$ em torno da diatômica $HH(^3\Sigma_u^+)$ fixa à distância de $1,401 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos encontram-se igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

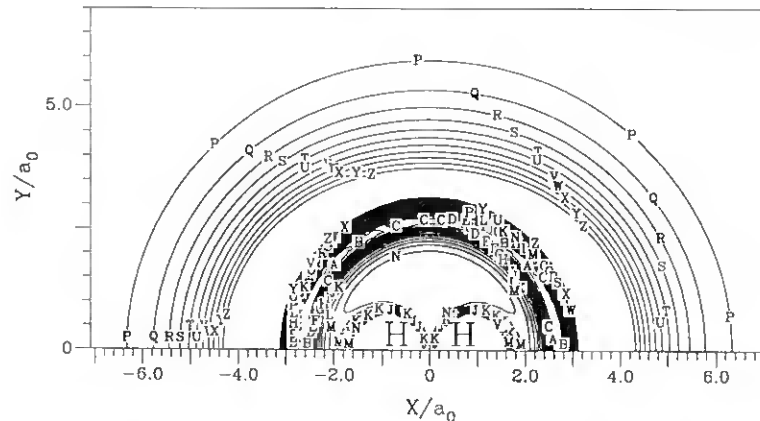


Figura 3.7: Diagrama de contornos da energia de correlação dinâmica a 3-corpos, $V_{dc}^{(3)}$, para um átomo de oxigênio $O(^1D)$ em torno da diatômica $HH(^1\Sigma_u^+)$ fixa à distância de $1,401 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos encontram-se igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

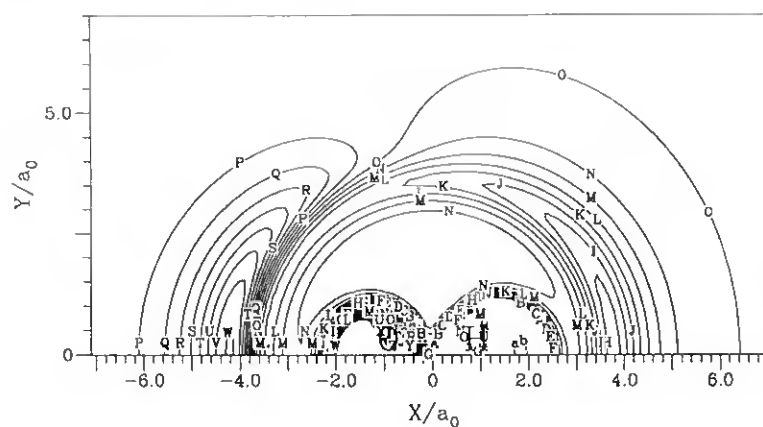


Figura 3.8: Diagrama de contornos da energia de correlação dinâmica a 3-corpos, $V_{dc}^{(3)}$, para um átomo de hidrogênio $H(2S)$ em torno da diatômica $OH(2\Pi)$ fixa à distância de $1,8344 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos encontram-se igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

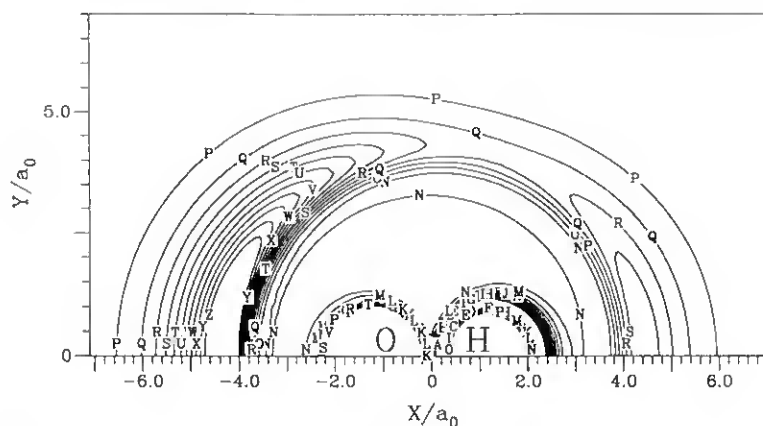


Figura 3.9: Diagrama de contornos da energia de correlação dinâmica a 3-corpos, $V_{dc}^{(3)}$, para um átomo de hidrogênio $H(2\Sigma)$ em torno da diatômica $OH(2\Sigma)$ fixa à distância de $1,8344 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos encontram-se igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

3.4.3 A energia electrostática

Para representar o termo que define a energia electrostática tiveram-se em linha de conta neste trabalho (tal como já foi referido no capítulo 2) as contribuições dominantes a longas distâncias para a interacção entre o átomo de oxigénio e a diatómica HH, as resultantes da interacção electrostática entre o momento quadrupolar permanente do átomo de oxigénio, estados 3P e 1D e o momento quadrupolar permanente da diatómica H₂, estados $^1\Sigma_g^+$ e $^3\Sigma_u^+$. Estas interacções ocorrem sem distorção da nuvem electrónica aparecendo em primeira ordem na teoria das perturbações, estando também, por isso, incluídas nos resultados de cálculos da energia *extended* Hartree-Fock.

Como se trata de uma interacção entre um átomo e uma diatómica, estes termos são considerados, dentro da estratégia DMBE, como termos a 3-corpos, pelo que se usará a designação $V_{ele}^{(3)}$.

A expressão que permitiu determinar o termo de energia electrostática a 3-corpos, $V_{ele}^{(3)}$ (descrita na secção 2.4.1, página 39) assume o valor zero para o caso em que se considera o átomo unido e para o caso em que os átomos da diatómica se encontram infinitamente separados, ao mesmo tempo que dá conta dos efeitos de sobreposição orbital e de troca através das funções de amortecimento $\chi_n(r)$.

Para a molécula de H₂O, existem, a grandes distâncias, interacções electrostáticas que são devidas apenas à interacção entre o átomo de oxigénio e a diatómica HH, interacções quadrupolo-quadrupolo. Esta interacção varia com r^{-5} , o parâmetro n da função de amortecimento terá, então, o valor 5, assim e de uma forma genérica o termo $V_{ele}^{(3)}$ pode ser definido por $C_5 \chi_5 r^{-5}$, o coeficiente C_5 [109] depende dos momentos de distribuição de carga bem como da respectiva orientação e é definido pela expressão que a seguir se apresenta:

$$C_5 = \frac{3}{4} \Theta_O \Theta_{HH(R)} (1 - 5 \cos^2 \theta_O - 5 \cos^2 \theta_{HH} + 17 \cos^2 \theta_O \cos^2 \theta_{HH} + 2 \sin^2 \theta_O \sin^2 \theta_{HH} \cos^2 \phi_{O,HH} - 16 \sin \theta_O \sin \theta_{HH} \cos \theta_O \cos \theta_{HH} \cos \phi_{O,HH}), \quad (3.15)$$

onde θ_O e θ_{HH} são ângulos entre o eixo do respectivo momento de carga e a linha que une os centros de distribuição de carga, $\phi_{O,HH} = \phi_O - \phi_{HH}$ é

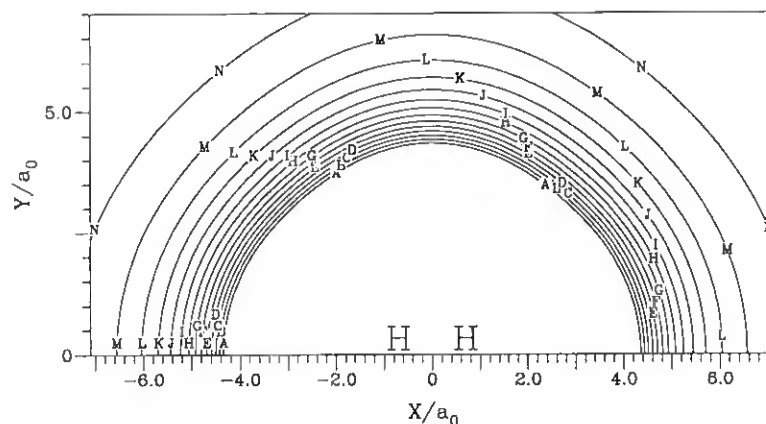


Figura 3.10: Diagrama de contornos da energia electrostática a 3-corpos, $V_{ele}^{(3)}$, para um átomo de oxigénio $O(^3P)$ em torno da diatómica $HH(^3\Sigma_u^+)$ fixa à distância de $1,401 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos encontram-se igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

o ângulo diedro entre esses eixos, R corresponde à distância internuclear da diatómica HH e r representa a distância entre o átomo de oxigénio e o centro de carga da diatómica HH , que coincide com o centro de massa e com o centro geométrico.

Na construção da superfície de energia potencial para a molécula de água, o coeficiente C_5 foi determinado seguindo a teoria proposta por Clary e Werner [146, 147], a 'teoria adiabática'. Este assunto foi já extensamente abordado no capítulo referente às forças a longas distâncias, pelo que não nos alongaremos com os aspectos teóricos nesta fase do trabalho.

A energia electrostática resultante é apresentada nesta secção sob a forma de diagramas de contornos nas figuras 3.10 e 3.11. Nas figuras 3.12 e 3.13 são apresentados os contornos energéticos para o caso em que se considera a diatómica OH fixa na distância de equilíbrio e o átomo H em torno desta.

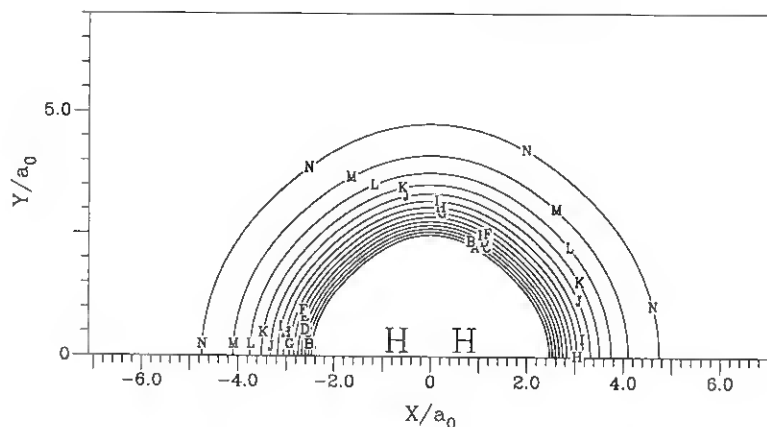


Figura 3.11: Diagrama de contornos da energia electrostática a 3-corpos, $V_{ele}^{(3)}$, para um átomo de oxigénio O (1D) em torno da diatómica HH ($^1\Sigma_g^+$) fixa à distância de $1,401 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos encontram-se igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

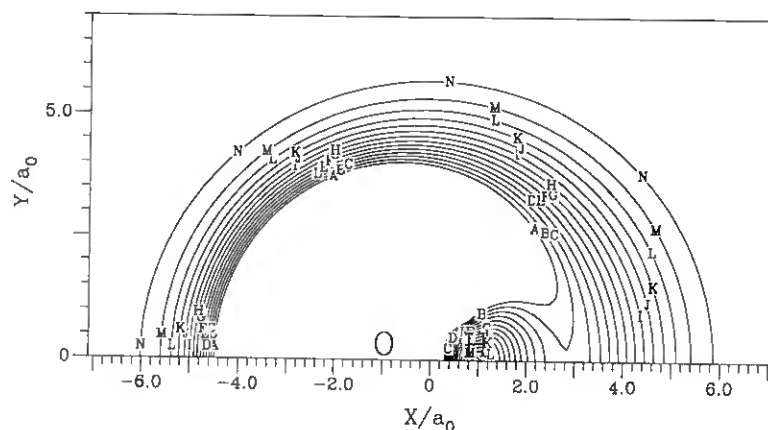


Figura 3.12: Diagrama de contornos da energia electrostática a 3-corpos, $V_{ele}^{(3)}$, para um átomo de oxigénio H em torno da diatómica OH ($^2\Sigma$) fixa à distância de $1,9086 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos encontram-se igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

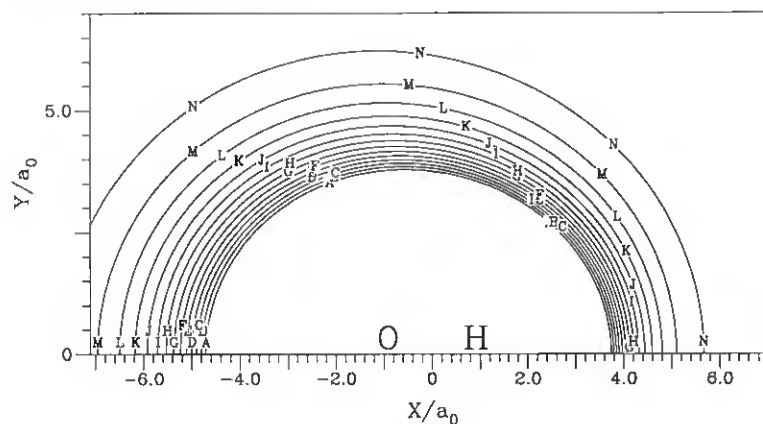


Figura 3.13: Diagrama de contornos da energia electrostática a 3-corpos, $V_{ele}^{(3)}$, para um átomo de oxigênio H em torno da diatómica OH ($^2\Pi$) fixa à distância de $1,8344 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos encontram-se igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

3.4.4 A energia de indução

Para definir a energia de indução, $V_{ind}^{(3)}$, sendo esta um dos termos que faz parte da caracterização da zona assintótica da superfície de energia potencial deste sistema, usou-se a expressão 2.35 (capítulo 2).

Pretende-se apenas mostrar uma visão do resultado obtido, fazendo uso de diagramas de contornos para o caso de termos um átomo de hidrogénio em torno da diatómica OH, estados $^2\Sigma$ e $^2\Pi$ (figuras 3.14 e 3.15) e para o caso de termos um átomo de oxigénio em torno da diatómica H_2 , estados $^1\Sigma_g^+$ e $^3\Sigma_u^+$ (figuras 3.16 e 3.17).

3.4.5 A energia *Extended Hartree-Fock* não electrostática a 3-corpos

A informação *ab initio* - pontos

Existem na literatura cálculos *ab initio* [16–18, 21] que constituem uma boa base de dados para a construção da SEP para os dois estados sin-

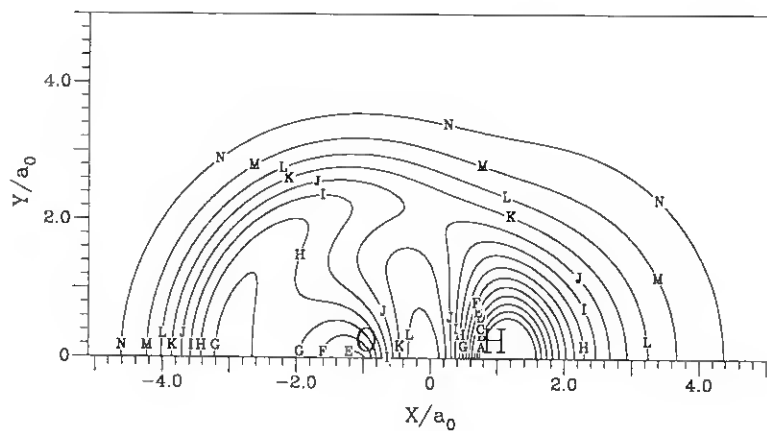


Figura 3.14: Diagrama de contornos da energia de indução, $V_{ind}^{(3)}$, para um átomo de hidrogénio H em torno da diatómica OH ($^2\Sigma$) fixa à distância de $1,9086 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos estão igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

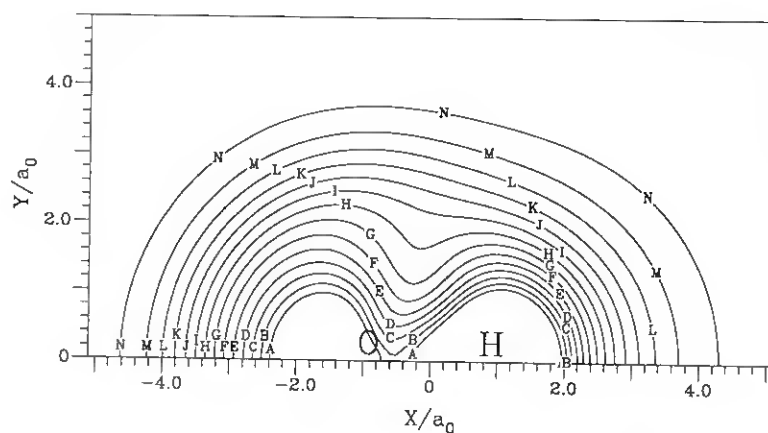


Figura 3.15: Diagrama de contornos da energia de indução, $V_{ind}^{(3)}$, para um átomo de hidrogénio H em torno da diatómica OH ($^2\Pi$) fixa à distância de $1,8344 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos estão igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

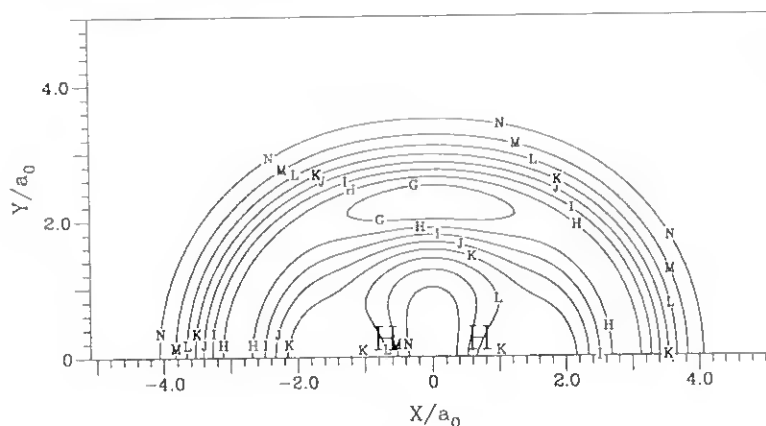


Figura 3.16: Diagrama de contornos da energia de indução, $V_{ind}^{(3)}$, para um átomo de oxigênio $O(^1D)$ em torno da diatômica $HH(^1\Sigma_g^+)$ fixa à distância de $1,401 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos estão igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

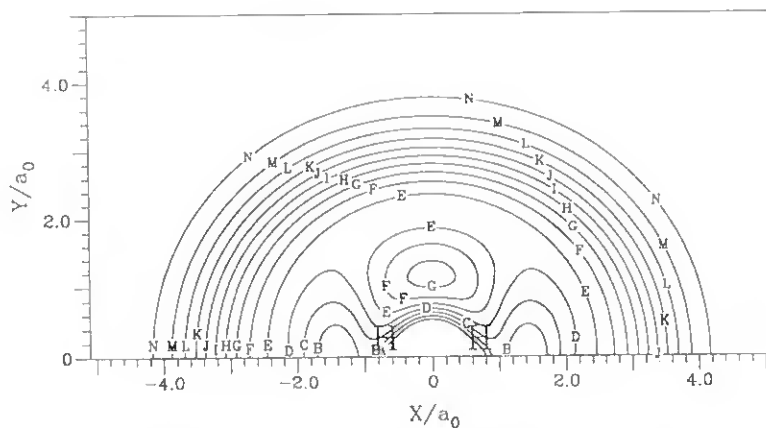


Figura 3.17: Diagrama de contornos da energia de indução, $V_{ind}^{(3)}$, para um átomo de oxigênio $O(^3P)$ em torno da diatômica $HH(^3\Sigma_u^+)$ fixa à distância de $1,401 a_0$ com o centro geométrico na origem. Os contornos estão igualmente espaçados de $0,5 mE_h$ começando em $-7,0 mE_h$ ($O = 0,0 mE_h$).

guleto de menor energia da molécula de H_2O . Foi decidido usar para este trabalho, os resultados dos três trabalhos mais recentes [16–18]. A origem dos pontos é a seguir descrita de uma forma breve:

- Pontos de Partridge e Schwenke, em 1997 [16]: resultados obtidos a partir de uma base de qualidade *cc-pV5Z*, aumentada com funções *difusas* s, p e d para o átomo de oxigénio e s e p para o átomo de hidrogénio. Estes pontos foram no decorrer deste capítulo designados por pontos de Schwenke, já que foi este o autor que os disponibilizou;
- Pontos de Schneider, Giacomo e Gianturco, em 1996 [18]; resultados obtidos a partir de uma base de qualidade *triple-zeta*, aumentada com funções *difusas* para o átomo de oxigénio e de hidrogénio. Estes pontos foram no decorrer deste capítulo designados por pontos de Gianturco, já que foi este o autor que os disponibilizou;
- Pontos de Walch e Harding, em 1988 [17]: resultados obtidos a partir de diferentes contracções da base ANO (*Atomic Natural Orbitals*). Estes pontos foram no decorrer deste capítulo designados por pontos de Walch, já que foi este o autor que os disponibilizou.

Estes cálculos incluíam a correlação dinâmica. Assim sendo, o termo de energia *extended* Hartree-Fock não electrostática a 3-corpos, $V_{EHF,elec}^{(3)}$ foi obtido partindo da energia total para este sistema subtraindo-lhe os termos a 2-corpos, a energia de correlação dinâmica a 3-corpos, bem como a energia electrostática e de indução.

Seleção dos pontos e método de ajuste

Os pontos podem ser corrigidos semiempiricamente, usando o método SEC (*Scaled External Correlation*) proposto por Thruhlar [214], ou utilizando o método DMBE-SEC de Varandas [62] que necessita do conhecimento dos resultados das diferentes contribuições para a energia de correlação. Como esta informação não se encontrava disponível, optou-se por realizar uma subtração simples ou seja um escalonamento total.

Como o ajuste de três termos (superfícies diabáticas V_1 e V_2 e o termo de cruzamento V_{12}) para definir duas superfícies adiabáticas constitui um problema com um grau de liberdade adicional, optou-se por:

- Considerar que longe do cruzamento as superfícies diabáticas coincidem com as superfícies adiabáticas;
- Partindo da descrição da SEP de Murrell e Carter [21], definir as regiões de cruzamento bem como aquelas onde as superfícies diabáticas V_1 e V_2 dominam a contribuição para a superfície do estado fundamental V_X e para o primeiro estado excitado V_B ;
- Atribuir cada ponto *ab initio* às superfícies diabáticas V_1 e V_2 . Se os pontos pertencerem à região onde os termos de acoplamento, V_{12} , são significativos então atribuir-se-ão directamente à superfície V_X ou à superfície V_B ;
- Após a selecção dos pontos para as diferentes superfícies proceder-se ao ajuste não linear.

Efectuou-se, nesta parte do trabalho, um estudo preliminar das superfícies diabáticas V_1 e V_2 de modo a verificar qual o número de parâmetros e de pontos necessários para obter um bom ajuste. Os parâmetros preliminares obtidos foram usados como ponto de partida para o novo ajuste não linear. Efectuou-se então um ajuste único dos pontos seleccionados:

- à função que traduz a superfície V_1 (para a superfície V_1);
- à função que traduz a superfície V_2 (para a superfície V_2);
- à função que traduz a superfície V_X , que inclui parte das superfícies V_1 e V_2 e o termo de acoplamento V_{12} (para a superfície V_X);
- à função que traduz a superfície V_B , que inclui parte das superfícies V_1 e V_2 e o termo de acoplamento V_{12} (para a superfície V_B).

As configurações dos pontos que foram seleccionados para as superfícies diabáticas V_1 e V_2 , foram considerados no ajuste do termo V_{12} devendo este termo assumir o valor zero.

Por forma a minimizar as possíveis inconsistências entre as diferentes fontes de dados *ab initio* usaram-se todos os pontos de Schwenke.

Relativamente aos pontos provenientes dos outros dois trabalhos, optou-se por seleccionar todos os pontos de Walsh e de Gianturco cuja 'distância' aos pontos de Schwenke, *distswg*, fosse superior a $0,5 a_0$. Com os pontos de Walsh e de Gianturco seleccionados com este critério efectuou-se uma nova selecção. Calculou-se a 'distância' entre os pontos destes autores, *distwg*. Nos casos em que *distwg* apresentou um valor inferior a $0,5 a_0$, só os pontos de Gianturco foram considerados.

Note-se que, como as coordenadas R_i não são ortogonais, estas definições de distância configuracional devem ser consideradas como um critério funcional sem qualquer significado físico.

Com este método de selecção pretendeu-se usar os pontos que em nosso entender parecem ser de melhor qualidade no caso em que para configurações próximas existiam pontos de diferentes autores.

Nas expressões 3.16 e 3.17, R_{iS} ($i=1, 2 \text{ e } 3$), R_{iW} ($i=1, 2 \text{ e } 3$) e R_{iG} ($i=1, 2 \text{ e } 3$) correspondem às coordenadas R_i ($i=1, 2 \text{ e } 3$) dos pontos de Schwenke, Walsh e Gianturco, respectivamente. O termo R_{iWG} ($i=1, 2 \text{ e } 3$), que aparece na expressão 3.16, corresponde aos pontos de Walsh e Gianturco.

$$distswg = \sqrt{\sum_{i=1}^3 [(R_{iWG} - R_{iS})^2]} \quad (3.16)$$

$$distwg = \sqrt{\sum_{i=1}^3 [(R_{iG} - R_{iW})^2]} \quad (3.17)$$

Para pontos cuja configuração apresentava, pelo menos para uma das coordenadas R_1 , R_2 ou R_3 , valor superior a $5,5 a_0$, decidiu-se atribuir peso zero, uma vez que neste trabalho se efectuou uma cuidada construção das forças a longas distâncias, devendo, por isso, estas forças dar conta do comportamento assintótico. Verificou-se que em algumas zonas a informação era insuficiente tornando difícil o conhecimento do verdadeiro comportamento da superfície. Foram por isso realizados alguns cálculos para o sistema H_2O , por forma a verificar se o ajuste obtido traduzia ou não um correcto comportamento nessas regiões. Quando esta comparação evidenciou diferenças significativas, decidiu-se optar pela

inclusão dos pontos calculados, de modo a guiar o comportamento do polinómio nessas regiões, particularmente para a superfície do primeiro estado excitado V_2 .

A tabela 3.4 apresenta, de uma forma resumida, os pontos *ab initio* utilizados na construção desta superfície de energia potencial duplamente-valorada.

Tabela 3.4: Pontos *ab initio* seleccionados para a construção da superfície de energia potencial (DMBE) de H_2O .

Origem	Critério de selecção	Nº
Schwenke [16]	diferentes simetrias para V_1, V_2 e V_X	788
Walch [17]	diferentes simetrias para V_1, V_2 e V_X	132
Gianturco [18]	simetria C_{2v} para V_2 , V_X e V_B	363
Neste trabalho	35 pontos C_{2v} e 8 pontos OIII(linear) para V_2 ponto (732) para o Néon na V_1	14

Apresenta-se adiante, a título de exemplo, a figura 3.21 (ver página 126), que mostra a distribuição de pontos *ab initio* utilizados na calibração da superfície, para uma dada região do espaço configuracional, onde é possível observar os pontos calculados neste trabalho.

Uma vez que, no ajuste do elemento da matriz V_1 , a região do mínimo não foi explicitamente incluída a partir de dados experimentais, os pontos *ab initio* usados para o seu ajuste foram pesados de acordo com a função

$$W_i(\mathbf{R}_i) = \frac{\tilde{g}}{\sqrt{E_i + E_{min} + 0,001}}, \quad (3.18)$$

que atribui um peso mais elevado aos pontos próximos do mínimo. Na expressão 3.18, \tilde{g} e E_{min} tomam os valores 6000 e $0,37040023 E_h$, respectivamente, sendo E_{min} o valor do mínimo em unidades de E_h . \mathbf{R}_i apresentado em 3.18 corresponde à configuração de um ponto $(R_1(i), R_2(i), R_3(i))$.

Adicionalmente, foi ainda imposta a condição de que se a configuração do ponto em causa ($R_1(i), R_2(i), R_3(i)$) satisfizesse a expressão 3.19 (região próxima do mínimo) então o peso desse ponto no ajuste seria duzentas vezes superior ao estabelecido.

$$\sqrt{\sum_{i=1}^3 [(R_i - R_{i,eq})^2]} < 0,5 a_0 \quad (3.19)$$

Nesta expressão, $R_{i,eq}$ corresponde à geometria de equilíbrio para a superfície V_1 . Estes valores, que foram usados como geometria de referência, encontram-se definidos na tabela 3.8 (página 120).

Para o ajuste da superfície diabática V_1 aos pontos *ab initio* selecionados, foi ainda considerado um ponto com peso especial, calculado neste trabalho: o ponto 732 (já referido anteriormente na tabela 3.4). Atribuiu-se a este ponto um peso de 50. Este ponto foi calculado para o átomo de néon que se considerou o átomo unido para a molécula de água quando os seus três átomos se encontram muito próximos ($R_{i(i=1,2,3)} \approx 0 a_0$). O ponto serviu ainda para guiar o polinómio de $V_{EHF}^{(3)}$ para regiões próximas do átomo unido.

Relativamente à folha diabática V_2 , da matriz V , a informação *ab initio* usada neste ajuste foi pesada seguindo a expressão 3.20. O valor $0,172 E_h$, apresentado no denominador desta expressão, corresponde à média entre os mínimos das duas diatómicas, H₂ ($^1\Sigma_g^+$) e OH ($^2\Pi$), respectivamente $0,17417 E_h$ e $0,1702 E_h$.

$$W_i(\mathbf{R}_i) = \frac{\tilde{g}}{\sqrt{E_i + 0,172 + 0,001}}, \quad \tilde{g} = 50. \quad (3.20)$$

Os pontos e os respectivos pesos utilizados na definição do termo $V_{EHF,nele}^{(3)}$ da superfície V_2 estão indicados na tabela 3.5.

Ao longo do processo de ajuste, verificou-se um mau ajuste da função que define a superfície V_2 a outro grupo de pontos, pelo que foi decidido atribuir um peso adicional de cinquenta vezes ao peso até então atribuído aos referidos pontos (apresentados na tabela 3.6).

Quanto aos pontos ajustados a V_X (superfície que corresponde à *folha* de menor energia, estado fundamental, da molécula de H₂O) e V_B (superfície que corresponde à *folha* do primeiro estado excitado, da molécula de H₂O), usou-se uma expressão idêntica à apresentada pela equação

Tabela 3.5: Pontos e pesos especiais utilizados na construção do termo $V_{EHF,nele}^{(3)}$ da superfície V_2 da H_2O .

N ^o	R ₁	R ₂	R ₃	V ^a	Peso
892	3,2120000	2,8002986	2,8002986	7,4080258E-2	$20 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
908	3,3940000	2,3999204	2,3999204	4,1580258E-2	$20 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
915	3,3710000	2,2000696	2,2000696	6,1802580E-3	$20 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
922	3,4910000	2,1999298	2,1999298	-2,9197420E-3	$20 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
929	3,6040000	2,1999655	2,1999655	-1,0919742E-2	$20 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
936	3,7110000	2,2000010	2,2000010	-1,8219742E-2	$20 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
961	4,2960000	2,2001091	2,2001091	-8,0519742E-2	$20 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
1052	3,8110000	2,2002114	2,2002114	-2,6419742E-2	$20 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
1053	3,9880000	2,2002127	2,2002127	-4,3019742E-2	$20 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
1054	4,1350000	2,2000137	2,2000137	-5,8119742E-2	$20 \times W_i(\mathbf{R}_i)$

^aPontos obtidos da literatura [18].

Tabela 3.6: Pontos a longas distâncias e pesos adicionais utilizados na construção do termo $V_{EHF,nele}^{(3)}$ da superfície V_2 da H_2O .

N ^o	R ₁	R ₂	R ₃	V ^a	Peso
808	2,8999999	1,7999992	4,1073087	-1,7400201E-1	$50 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
809	2,8999974	1,7999992	3,6691789	-1,9259869E-1	$50 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
815	4,9287082	1,7952397	3,7794520	-1,9365095E-1	$50 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
824	6,2367527	1,7952397	5,6691780	-1,7085989E-1	$50 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
825	5,9466347	1,7952397	5,6691780	-1,7193538E-1	$50 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
826	5,6416172	1,7952397	5,6691780	-1,7198068E-1	$50 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
827	5,0184590	1,7952397	5,6691780	-1,7173346E-1	$50 \times W_i(\mathbf{R}_i)$
828	4,4462994	1,7952397	5,6691780	-1,7100825E-1	$50 \times W_i(\mathbf{R}_i)$

^aPontos obtidos da literatura [16].

3.18, em que \tilde{g} assume (neste caso) o valor 100 para os pontos seleccionados para a superfície V_X e toma o valor 1 para os pontos seleccionados

para a superfície V_B . Não foram aplicados pesos especiais a nenhum dos pontos ajustados às superfícies V_X e V_B .

Tal como já foi referido anteriormente, todas as configurações ajustadas a V_1 e V_2 correspondem a zonas do potencial onde o termo de cruzamento, V_{12} , é nulo. Por esta razão, impôs-se, no ajuste global do potencial, a condição de que todos os pontos seleccionados para V_1 e V_2 tomariam o valor zero para a energia no ajuste ao termo V_{12} . Estes pontos foram pesados usando uma expressão do tipo da equação 3.18, onde \tilde{g} assume (para este caso) o valor 10.

O número total de pontos *ab initio* usados no ajuste de cada uma das componentes desta superfície duplamente-valorada, encontra-se indicado na tabela 3.7.

Tabela 3.7: Número de pontos *ab initio* seleccionados para a construção de cada uma das componentes do potencial global e respectiva origem.

	Número de pontos <i>ab initio</i>				Total
	Schwenke [16]	Walch [17]	Gianturco [18]	Este trab.	
V_1	501	78	152	1	732
V_2	103	21	155	43	322
V_X	184	33	29	-	246
V_B	-	-	27	-	27

Forma funcional

Quanto à forma funcional usada na construção da superfície (duplamente-valorada), usou-se uma matriz V (2×2) para modelar termos adiabáticos V_X e V_B a partir dos termos diabáticos V_1 e V_2 e do termo de acoplamento V_{12} .

Tendo em consideração as regras de conservação de spin, as duas superfícies diabáticas para a molécula H₂O podem ser descritas pelos seguintes elementos da matriz V :

$$V_1 = V_O^{(1)}({}^1D) + V_{OH}^{(2)}({}^2\Sigma, R_2) + V_{OH}^{(2)}({}^2\Sigma, R_3) \\ + V_{III}^{(2)}({}^1\Sigma_g^+, R_1) + \mathbf{a} + V_{1(EHF,nele)}^{(3)}(\mathbf{R})$$

$$V_2 = V_{OH}^{(2)}({}^2\Pi, R_2) + V_{OH}^{(2)}({}^2\Pi, R_3) + V_{III}^{(2)}({}^3\Sigma_u^+, R_1) + \mathbf{b} + V_{2(EHF,nele)}^{(3)}(\mathbf{R})$$

$$V_{12} = V_{12(EHF,nele)}^{(3)}(\mathbf{R}), \quad (3.21)$$

onde $V_{I(EHF,nele)}^{(3)}(\mathbf{R})$ (com $I = 1, 2$ e 12) são os diferentes termos de energia a três-corpos EHF não electrostática (que serão definidos nas páginas 118 e 119) e os termos \mathbf{a} e \mathbf{b} representam a soma dos termos $V_{ind}^{(3)}$, $V_{ele}^{(3)}$ e $V_{dc}^{(3)}$ (anteriormente definidos para cada uma das duas superfícies diabáticas V_1 e V_2).

Os valores próprios da matriz 2×2 correspondem às energias do estado fundamental X^1A' e primeiro estado excitado B^1A' . Para qualquer configuração, estes estados são obtidos a partir de:

$$V_{X/B} = \begin{vmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{12} & V_2 \end{vmatrix} = \frac{1}{2}(V_1 + V_2) \mp \frac{1}{2}\sqrt{(V_1 - V_2)^2 + 4V_{12}^2} \quad (3.22)$$

Os termos de energia EHF a 3-corpos, para V_1 , V_2 e V_{12} , resultaram do ajuste aos pontos *ab initio* obtidos da literatura (ver tabela 3.4) e aos pontos calculados neste trabalho.

Para ultrapassar o problema de ajustes a três termos a partir de duas energias adiabáticas, decidiu-se ajustar V_1 e V_2 aos pontos onde as duas superfícies adiabáticas estão completamente separadas, bem como, para geometrias colineares onde o termo de cruzamento, V_{12} , deverá ser nulo.

O ajuste final do termo de cruzamento e o refinamento dos termos V_1 e V_2 foi efectuado recorrendo a todos os dados *ab initio* seleccionados para V_1 , V_2 , V_X , V_B e V_{12} .

A fim de representar os termos de energias a 3-corpos EHF, usou-se um produto de polinómios de coordenadas simétricas com factores variáveis (num total de 148 coeficientes $c_{i(i=1,2,\dots,148)}$) (ver tabelas 3.9, 3.10 e 3.11).

Para representar uma superfície de energia potencial para um sistema de N átomos é necessário definir $3N - 6$ coordenadas independentes. Como o sistema que se pretende descrever é um sistema triatômico será então necessário usar 3 coordenadas independentes.

Existem na literatura trabalhos que apresentam estudos sobre a utilização de diferentes coordenadas na representação de superfícies de energia potencial [57, 58]. É o caso do trabalho desenvolvido por Murrell e colaboradores [57], para sistemas triatômicos onde são usadas coordenadas de simetria, designadas por Q_1 , Q_2 e Q_3 . Estas coordenadas são definidas por:

$$\begin{bmatrix} Q_1 (A'_1) \\ Q_2 (E') \\ Q_3 (E') \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} \\ 0 & \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} \\ \sqrt{2/3} & -\sqrt{1/6} & -\sqrt{1/6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_1 - R_1^{(i)} \\ R_2 - R_2^{(i)} \\ R_3 - R_3^{(i)} \end{bmatrix}, \quad (3.23)$$

onde a coordenada de simetria Q_1 está associada a uma representação totalmente simétrica A'_1 e as coordenadas Q_2 e Q_3 estão associadas a um representação duplamente degenerada E' , do grupo pontual de simetria D_{3h} . Nesta definição das coordenadas Q_1 , Q_2 e Q_3 surgem os termos $R_1^{(i)}$, $R_2^{(i)}$ e $R_3^{(i)}$ que correspondem às geometrias de referência e que serão definidos na tabela 3.8 (página 120).

Para o caso em estudo, em que dois dos átomos do sistema triatômico são iguais, ou seja, apresentam simetria permutacional S_2 isomorfa ao grupo pontual C_{2v} , as coordenadas Q_1 , Q_2 e Q_3 definidas pela expressão 3.23, são também muito úteis.

Considerou-se, para o sistema H_2O , que R_2 e R_3 constituem duas distâncias O-H, as coordenadas Q_1 e Q_3 estão associadas à representação totalmente simétrica A_1 do grupo C_{2v} e Q_2 está associada à representação B_2 do mesmo grupo.

Para representar os termos a 3-corpos na SEP utilizaram-se as coordenadas $Q_{i(i=1,2,3)}$; os termos que a seguir se apresentam [57], bem como potências destes termos:

$$Q_1, Q_3, (Q_2^2 + Q_3^2), (Q_2^2 - Q_3^2) \text{ e } (Q_3^2 - 3Q_2^2 Q_3).$$

Na figura 3.18 são apresentadas as três coordenadas de simetria. A coordenada Q_1 está associada ao perímetro da molécula triatômica, as

coordenadas Q_2 e Q_3 , estão associadas à forma e representam a distorção antissimétrica da molécula e a sua flexão a partir de um triângulo equilátero.

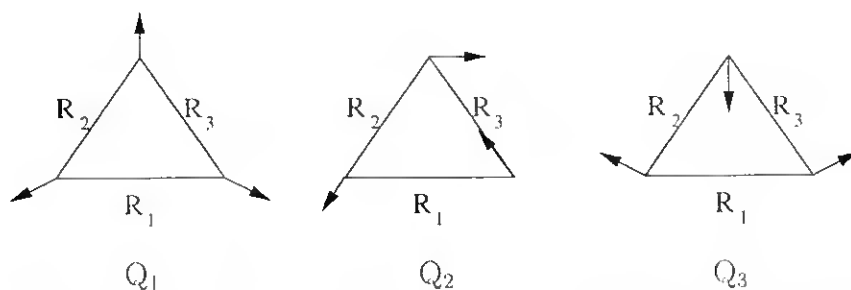


Figura 3.18: Deslocamentos associados às coordenadas de simetria Q .

A forma funcional usada para representar o termo a 3-corpos não electrostático, para cada um dos termos que constituem a superfície de energia potencial, $(V_{I,I=1,2,12})$, pode ser apresentada como o produto de um polinómio, \mathbf{P} , por um factor de decaimento, \mathbf{D} :

$$V_{I(EHF,ncl)}^{(3)}(\mathbf{R}) = \mathbf{P}_I^{(3)}(\mathbf{R}) \times \mathbf{D}_I^{(3)}(\mathbf{R}) \quad (3.24)$$

onde (\mathbf{R}) representa as coordenadas internucleares (R_1, R_2, R_3) .

Os diferentes termos de cada um dos polinómios que foram construídos para definir o termo a 3-corpos, para cada uma das componentes, foram obtidos da literatura [2, 57], os outros usados na definição dos polinómios foram obtidos da forma apresentada no apêndice B. Neste apêndice é ainda apresentada uma tabela com todos os termos aqui usados e que constituem polinómios completos de grau 8.

Foi-se aumentando, sucessivamente, o grau do polinómio até que a qualidade do ajuste não melhorasse significativamente ou a função obtida apresentasse, devido ao aumento da flexibilidade, um comportamento irrealista em zonas não cobertas pelos pontos. Optou-se então, para as componentes V_1 , V_2 e V_{12} , por polinómios completos de grau 8, 5 e 3, respectivamente. Estes polinómios, utilizados para definir os termos a 3-corpos EHF, estão indicados nas expressões 3.26, 3.28 e 3.30.

Nestes polinômios são apresentados termos com simetria permutacional S_3 e S_2 , que resultam de combinações de coordenadas de simetria Q_i . Estes termos são definidos como:

$$\begin{aligned} S_{2a}^2 &= Q_2^2 + Q_3^2 \\ S_{2b}^2 &= Q_2^2 - Q_3^2 \\ S_3^3 &= Q_3^3 - 3Q_2^2Q_3. \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} P_{1(EHF,nele)}^{(3)}(\mathbf{R}) &= c_1 + c_2Q_1 + c_3Q_3 + c_4Q_1^2 + c_5S_{2a}^2 + c_6Q_1Q_3 + \\ &c_7S_{2b}^2 + c_8Q_1^3 + c_9Q_1S_{2a}^2 + c_{10}S_3^3 + c_{11}Q_1^2Q_3 + c_{12}Q_1S_{2b}^2 + c_{13}Q_3S_{2a}^2 + \\ &c_{14}Q_1^4 + c_{15}Q_1^2S_{2a}^2 + c_{16}S_{2a}^4 + c_{17}Q_1S_3^3 + c_{18}Q_1^3Q_3 + c_{19}Q_1^2S_{2b}^2 + \\ &c_{20}Q_1Q_3S_{2a}^2 + c_{21}Q_3S_3^3 + c_{22}S_{2a}^2S_{2b}^2 + c_{23}Q_1^5 + c_{24}Q_1^3S_{2a}^2 + c_{25}Q_1S_{2a}^4 + \\ &c_{26}Q_1^2S_3^3 + c_{27}S_{2a}^2S_3^3 + c_{28}Q_1^4Q_3 + c_{29}Q_1^3S_{2b}^2 + c_{30}Q_1^2Q_3S_{2a}^2 + \\ &c_{31}Q_1Q_3S_3^3 + c_{32}Q_1S_{2a}^2S_{2b}^2 + c_{33}Q_3S_{2a}^4 + c_{34}S_{2b}^2S_3^3 + c_{35}Q_1^6 + c_{36}Q_1^4S_{2a}^2 + \\ &c_{37}Q_1^2S_{2a}^4 + c_{38}Q_1^3S_3^3 + c_{39}Q_1S_3^3S_{2a}^2 + c_{40}S_{2a}^6 + c_{41}S_3^6 + c_{42}Q_1^5Q_3 + \\ &c_{43}Q_1^4S_{2b}^2 + c_{44}Q_1^3Q_3S_{2a}^2 + c_{45}Q_1^2Q_3S_3^3 + c_{46}Q_1^2S_{2a}^2S_{2b}^2 + c_{47}Q_1Q_3S_{2a}^2 + \\ &c_{48}Q_1S_3^3S_{2b}^2 + c_{49}Q_3S_{2a}^2S_3^3 + c_{50}S_{2b}^2S_{2a}^4 + c_{51}Q_1^7 + c_{52}Q_1^5S_{2a}^2 + c_{53}Q_1^3S_{2a}^4 + \\ &c_{54}Q_1^4S_3^3 + c_{55}Q_1^2S_{2a}^2S_3^3 + c_{56}Q_1S_{2a}^6 + c_{57}Q_1S_3^6 + c_{58}S_3^3S_{2a}^4 + c_{59}Q_3Q_1^6 + \\ &c_{60}Q_3Q_1^4S_{2a}^2 + c_{61}Q_3Q_1^2S_{2a}^4 + c_{62}Q_1^3Q_3S_3^3 + c_{63}Q_1Q_3S_3^3S_{2a}^2 + c_{64}Q_3S_{2a}^6 + \\ &c_{65}Q_3S_3^6 + c_{66}Q_1^5S_{2b}^2 + c_{67}Q_1^3S_{2a}^2S_{2b}^2 + c_{68}Q_1^2S_3^3S_{2b}^2 + c_{69}Q_1S_{2a}^4S_{2b}^2 + \\ &c_{70}S_3^3S_{2a}^2S_{2b}^2 + c_{71}Q_1^8 + c_{72}Q_1^6S_{2a}^2 + c_{73}Q_1^4S_{2a}^4 + c_{74}Q_1^5S_3^3 + c_{75}Q_1^3S_3^3S_{2a}^2 + \\ &c_{76}Q_1^2S_{2a}^6 + c_{77}Q_1^2S_3^6 + c_{78}Q_1S_3^3S_{2a}^4 + c_{79}S_{2a}^8 + c_{80}S_3^6S_{2a}^2 + c_{81}Q_1^7Q_3 + \\ &c_{82}Q_1^5Q_3S_{2a}^2 + c_{83}Q_1^3Q_3S_{2a}^4 + c_{84}Q_1^4S_3^6 + c_{85}Q_1^2S_3^6S_{2a}^2 + c_{86}Q_1Q_3S_{2a}^6 + \\ &c_{87}Q_1Q_3S_3^6 + c_{88}Q_1^6S_{2b}^2 + c_{89}Q_1^4S_{2b}^2S_{2a}^2 + c_{90}Q_1^3S_3^3S_{2b}^2 + c_{91}Q_1^2S_{2a}^4S_{2b}^2 + \\ &c_{92}Q_1S_3^3S_{2b}^2S_{2a}^2 + c_{93}Q_3S_3^3S_{2a}^4 + c_{94}S_3^6S_{2b}^2 + c_{95}S_{2a}^6S_{2b}^2 \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} D_1^{(3)}(\mathbf{R}) &= \{1 - \tanh[(R_1 - R_1^{(1)})c_{96}]\} \\ &\{1 - \tanh[(R_2 - R_2^{(1)})c_{97}]\} \{1 - \tanh[(R_3 - R_3^{(1)})c_{97}]\} \end{aligned}$$

(3.27)

$$\begin{aligned}
P_{2(EHF,ncl)}^{(3)}(\mathbf{R}) = & c_{98} + c_{99}Q_1 + c_{100}Q_3 + c_{101}Q_1^2 + c_{102}S_{2a}^2 + \\
& c_{103}Q_1Q_3 + c_{104}S_{2b}^2 + c_{105}Q_1^3 + c_{106}Q_1S_{2a}^2 + c_{107}S_3^3 + c_{108}Q_1^2Q_3 + \\
& c_{109}Q_1S_{2b}^2 + c_{110}Q_3S_{2a}^2 + c_{111}Q_1^4 + c_{112}Q_1^2S_{2a}^2 + c_{113}S_{2a}^4 + c_{114}Q_1S_3^3 + \\
& c_{115}Q_1^3Q_3 + c_{116}Q_1^2S_{2b}^2 + c_{117}Q_1Q_3S_{2a}^2 + c_{118}Q_3S_3^3 + c_{119}S_{2a}^2S_{2b}^2 + \\
& c_{120}Q_1^5 + c_{121}Q_1^3S_{2a}^2 + c_{122}Q_1S_{2a}^4 + c_{123}Q_1^2S_3^3 + c_{124}S_{2a}^2S_3^3 + \\
& c_{125}Q_1^4Q_3 + c_{126}Q_1^3S_{2b}^2 + c_{126}Q_1^3S_{2b}^2 + c_{127}Q_1^2Q_3S_{2a}^2 + c_{128}Q_1Q_3S_3^3 + \\
& c_{129}Q_1S_{2a}^2S_{2b}^2 + c_{130}Q_3S_{2a}^4 + c_{131}S_{2b}^2S_3^3
\end{aligned} \tag{3.28}$$

$$\begin{aligned}
D_2^{(3)}(\mathbf{R}) = & \{1 - \tanh[(R_1 - R_1^{(2)})c_{132}]\} \\
& \{1 - \tanh[(R_2 - R_2^{(2)})c_{133}]\} \{1 - \tanh[(R_3 - R_3^{(2)})c_{133}]\}
\end{aligned} \tag{3.29}$$

$$\begin{aligned}
P_{12(EHF,ncl)}^{(3)}(\mathbf{R}) = & c_{134} + c_{135}Q_1 + c_{136}Q_3 + c_{137}Q_1^2 + c_{138}S_{2a}^2 + \\
& c_{139}Q_1Q_3 + c_{140}S_{2b}^2 + c_{141}Q_1^3 + c_{142}Q_1S_{2a}^2 + c_{143}S_3^3 + c_{144}Q_1^2Q_3 + \\
& c_{145}Q_1S_{2b}^2 + c_{146}Q_3S_{2a}^2
\end{aligned} \tag{3.30}$$

$$\begin{aligned}
D_{12}^{(3)}(\mathbf{R}) = & \sin(\angle HOH) \exp(-100(V_1 - V_2)^2) \\
& \exp(-c_{147}((R_1 - R_1^{(12)})^2)) \exp(-c_{148}((R_2 + R_3 - 2R_3^{(12)})^2))
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Nas expressões 3.27, 3.29 e 3.31 $R_i^{1r,2r,12r}$ corresponde às geometrias de referência e os seus valores encontram-se na tabela 3.8.

Tabela 3.8: Geometrias de referência usadas para os diferentes elementos da matriz V .

V_i	Geometrias de referência		
	$R_1^{(i)}$	$R_2^{(i)}$	$R_3^{(i)}$
V_1	2,86194	1,80965	1,80965
V_2	4,04	2,717	2,717
V_{12}	3,0	2,6	2,6

As funções de decaimento usadas para os termos V_1 e V_2 são as usuais [2] tangentes hiperbólicas mas para o termo V_{12} optou-se por usar funções gaussianas de forma a anular este termo longe da região de interesse. O termo $\sin(\angle HOH)$ da expressão 3.31 permite assegurar que $V_{12} = 0$ nas configurações colineares.

Os valores dos coeficientes que resultaram deste ajuste (ver tabelas 3.9, 3.10 e 3.11) permitiram definir os termos $V_{EHF,nele}^{(3)}$ que, simultaneamente com as outras componentes da energia total (abordadas em secções anteriores) permitiram definir por completo a superfície de energia potencial DMBE para o sistema H_2O .

3.5 Descrição da superfície DMBE

As figuras (3.19 a 3.30) apresentadas nesta secção pretendem ilustrar alguns dos principais aspectos topográficos da superfície de energia potencial de H_2O .

Na figura 3.19(a) é mostrada, em particular, a inserção C_{2v} do átomo de O (1D) na diatómica H_2 , associada à superfície X^1A_1 da molécula de H_2O . Quanto à figura 3.19(b) mostra a correspondente inserção para a superfície B estado 2^1A_1 da água. Esta inserção, encontra-se igualmente apresentada sob a forma de diagrama de contornos na figura 3.20(a), superfície diabática V_1 da matriz V , bem como os pontos que contribuíram para o ajuste desta zona do potencial (figura 3.21(a)). O elemento V_2 da

matriz V é descrito de forma similar ao anterior (figura 3.21(b)).

As figuras 3.22 (a) e 3.23 (a) ilustram contornos para alongamentos H-O-H para o estado fundamental da água fixando o ângulo HOH em $104,5^\circ$ (ângulo de equilíbrio) e 180° , respectivamente.

A figura 3.24 mostra contornos isocenergéticos para o átomo de H em volta da diatômica OH, sendo esta fixada na geometria de equilíbrio para o estado fundamental da diatômica. Nas figuras 3.22-3.24 (b) são ilustrados os correspondentes contornos para a superfície B^1A' .

Também patente nas figuras 3.23 (a) e (b) o cruzamento que deve corresponder à intersecção cônica para a geometria H-O-H, para a molécula triatômica linear, H_2O ($^1\Sigma_g^+ / ^1\Pi_u$). A linha que corresponde ao cruzamento deverá ter energia zero para o termo que dá conta da mistura em V_1 e V_2 .

No caso das figuras 3.25 e 3.26, é mostrado o diagrama de contornos bem como uma vista em perspectiva da superfície da água, estados X e B , respectivamente, para o átomo H em volta da molécula OH.

Nas figuras 3.27 e 3.28 é mostrado o diagrama de contornos bem como uma vista em perspectiva da superfície da água, estados X e B , respectivamente, para o átomo O em volta da molécula H_2 .

A tabela 3.12 reúne geometrias e energias metaestáveis bem como pontos de sela que foram previstos pela superfície de energia potencial construída neste trabalho, a superfície X . A figura 3.23 apresenta um ponto de sela C_{2v} bem como um mínimo de van der Waals.

Recentemente, Kain, Polyansky e Tennyson apresentaram uma superfície de energia potencial para o estado fundamental da água [190] na qual fazem referência a uma barreira para a linearidade de $11105 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Esta previsão vai de encontro ao que se verifica na superfície de energia potencial obtida neste trabalho.

As propriedades da superfície junto ao mínimo estável são apresentadas nas tabelas 3.13 e 3.14. Na primeira tabela apresenta-se a geometria do mínimo estável para a molécula de água, usando a superfície de energia potencial obtida e usando alguns dos recentes potenciais disponíveis na literatura. Na segunda tabela estão resumidas as constantes de força obtidas a partir das segundas derivadas do nosso potencial. São ainda apresentados nas duas tabelas dados experimentais.

Tabela 3.9: Coeficientes dos termos da energia *extended* Hartree-Fock a 3-corpos, $V_{1(EHF,ncl)}^{(3)}$, da superfície de H_2O .

Coef. de $V_{1(EHF,ncl)}^{(3)}(\mathbf{R})$		
$c_1 = -1,565690230E - 1$	$c_{34} = 1,755636267E - 2$	$c_{67} = -2,015458742E - 1$
$c_2 = -2,544931663E - 1$	$c_{35} = -4,571252263E - 2$	$c_{68} = 6,721735197E - 2$
$c_3 = -4,876804350E - 2$	$c_{36} = 1,272353899E - 2$	$c_{69} = 1,712406839E - 1$
$c_4 = -2,690037685E - 1$	$c_{37} = -1,199479525E - 1$	$c_{70} = 6,228997124E - 2$
$c_5 = -1,535865259E - 3$	$c_{38} = 9,468891942E - 2$	$c_{71} = -3,420843299E - 4$
$c_6 = -4,890066230E - 2$	$c_{39} = -2,616965983E - 2$	$c_{72} = 1,340173021E - 2$
$c_7 = -7,329374732E - 2$	$c_{40} = -6,339820029E - 2$	$c_{73} = -4,185837518E - 2$
$c_8 = -2,109344267E - 1$	$c_{41} = -4,934658276E - 2$	$c_{74} = -1,143824325E - 2$
$c_9 = -6,445301047E - 2$	$c_{42} = 3,225361439E - 2$	$c_{75} = 3,392045669E - 2$
$c_{10} = 2,411710888E - 2$	$c_{43} = 7,834891306E - 2$	$c_{76} = 8,324394198E - 2$
$c_{11} = -1,555868493E - 2$	$c_{44} = -4,235299197E - 2$	$c_{77} = -8,282447683E - 3$
$c_{12} = -5,607487072E - 2$	$c_{45} = -8,355138053E - 2$	$c_{78} = -7,865970804E - 2$
$c_{13} = 6,202541496E - 2$	$c_{46} = -2,899296365E - 1$	$c_{79} = -2,481027858E - 2$
$c_{14} = -1,429634757E - 1$	$c_{47} = 1,331932799E - 1$	$c_{80} = -1,354741296E - 2$
$c_{15} = -7,444150867E - 2$	$c_{48} = -5,167976333E - 2$	$c_{81} = -5,307323810E - 3$
$c_{16} = 6,156263566E - 2$	$c_{49} = -2,347859542E - 2$	$c_{82} = -9,247430789E - 3$
$c_{17} = -2,245935938E - 3$	$c_{50} = -1,777711260E - 2$	$c_{83} = 2,436516685E - 2$
$c_{18} = 1,330353546E - 2$	$c_{51} = -1,299842803E - 2$	$c_{84} = -3,674205193E - 3$
$c_{19} = -6,788598952E - 2$	$c_{52} = 2,970783506E - 2$	$c_{85} = 3,402165882E - 3$
$c_{20} = 2,271341007E - 3$	$c_{53} = -7,347156570E - 2$	$c_{86} = 1,899518378E - 2$
$c_{21} = 8,980070809E - 3$	$c_{54} = 7,465634301E - 3$	$c_{87} = -1,741461802E - 2$
$c_{22} = -4,986636030E - 2$	$c_{55} = 9,699947247E - 3$	$c_{88} = 1,174832037E - 3$
$c_{23} = -8,429336120E - 2$	$c_{56} = 1,649570767E - 1$	$c_{89} = -5,667240702E - 2$
$c_{24} = 8,978555840E - 3$	$c_{57} = 3,481731649E - 2$	$c_{90} = -7,274439089E - 3$
$c_{25} = 3,568207396E - 2$	$c_{58} = 6,307806127E - 2$	$c_{91} = 9,909591032E - 2$
$c_{26} = 7,898108250E - 2$	$c_{59} = 5,148261697E - 3$	$c_{92} = -7,952480341E - 2$
$c_{27} = -3,299218814E - 3$	$c_{60} = -6,304245065E - 2$	$c_{93} = -3,072103204E - 3$
$c_{28} = 2,266503020E - 2$	$c_{61} = 6,882370932E - 2$	$c_{94} = 1,970459378E - 3$
$c_{29} = 4,924099395E - 2$	$c_{62} = 4,033730863E - 2$	$c_{95} = -2,362856551E - 2$
$c_{30} = -6,192243909E - 2$	$c_{63} = 2,565541551E - 2$	$c_{96} = 8,0E - 1^a$
$c_{31} = 1,006236871E - 2$	$c_{64} = -6,078121832E - 2$	$c_{97} = 1,0^a$
$c_{32} = -1,067837639E - 1$	$c_{65} = -2,962569550E - 2$	
$c_{33} = 1,965447873E - 2$	$c_{66} = 3,084390610E - 2$	

^aEstes coeficientes não foram ajustados, fixaram-se nos valores apresentados.

Tabela 3.10: Coeficientes dos termos da energia *extended* Hartree-Fock a 3-corpos, $V_{2(EHF,ncl)}^{(3)}$, da superfície de H_2O .

Coef. de $V_{2(EHF,ncl)}^{(3)}(\mathbf{R})$		
$c_{98} = 1,208067587E - 1$	$c_{110} = 5,333761656E - 2$	$c_{122} = -1,519678996E - 2$
$c_{99} = -3,461573091E - 2$	$c_{111} = -1,313796927E - 2$	$c_{123} = -2,608303613E - 2$
$c_{100} = -3,750302864E - 2$	$c_{112} = 5,581602062E - 2$	$c_{124} = -2,439369041E - 3$
$c_{101} = -1,024072632E - 1$	$c_{113} = 8,072039816E - 3$	$c_{125} = -3,230616849E - 4$
$c_{102} = 3,886559362E - 3$	$c_{114} = 3,448517557E - 2$	$c_{126} = -1,622479086E - 2$
$c_{103} = -5,565028247E - 2$	$c_{115} = -1,509775116E - 2$	$c_{127} = 4,314598580E - 2$
$c_{104} = -1,387475546E - 1$	$c_{116} = 6,871987343E - 3$	$c_{128} = 3,349953640E - 2$
$c_{105} = -5,669833170E - 2$	$c_{117} = 4,548979350E - 2$	$c_{129} = 1,267395642E - 2$
$c_{106} = 8,381138633E - 2$	$c_{118} = 8,392592250E - 4$	$c_{130} = 3,163071652E - 3$
$c_{107} = 2,316598891E - 3$	$c_{119} = 2,332029125E - 2$	$c_{131} = 5,184081419E - 3$
$c_{108} = -4,894908326E - 2$	$c_{120} = -1,285789631E - 3$	$c_{132} = 8,0E - 1^a$
$c_{109} = -8,779017665E - 2$	$c_{121} = -1,553370286E - 2$	$c_{133} = 1,0^a$

^aEstes coeficientes não foram ajustados, fixaram-se nos valores apresentados.

Tabela 3.11: Coeficientes dos termos da energia *extended* Hartree-Fock a 3-corpos, $V_{12(EHF,ncl)}^{(3)}$, da superfície de H_2O .

Coef. de $V_{12(EHF,ncl)}^{(3)}(\mathbf{R})$		
$c_{134} = -1,058457775E - 1$	$c_{139} = 1,103968854E - 1$	$c_{144} = -1,888672360E - 1$
$c_{135} = -2,059102604E - 2$	$c_{140} = 5,152243701E - 2$	$c_{145} = -1,251485382E - 1$
$c_{136} = 6,661037391E - 2$	$c_{141} = 7,878724664E - 2$	$c_{146} = -7,811582863E - 2$
$c_{137} = -6,610026832E - 2$	$c_{142} = 8,313253687E - 2$	$c_{147} = 7,702019726E - 9$
$c_{138} = 1,843067372E - 2$	$c_{143} = -2,827314866E - 2$	$c_{148} = 3,652832367E - 1$

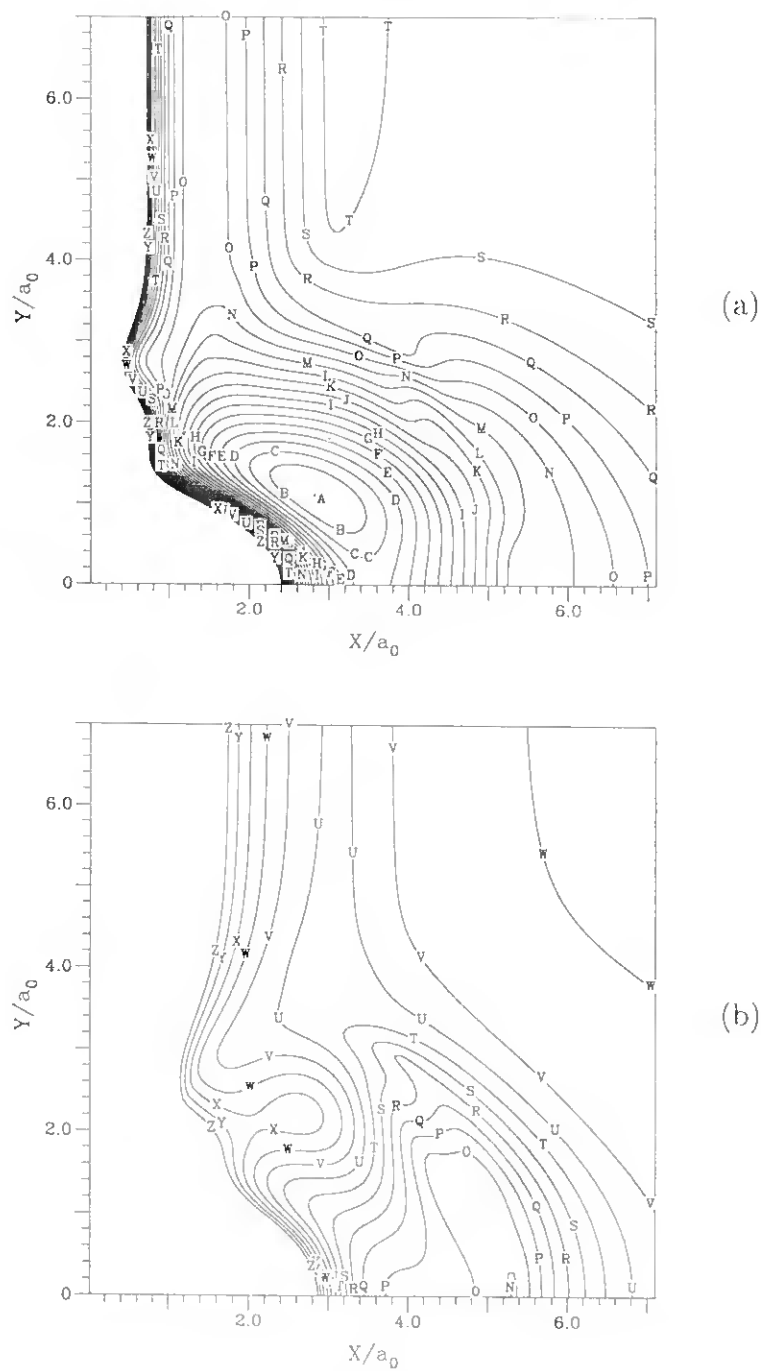


Figura 3.19: Diagrama de contornos para a superfície de energia potencial para a inserção C_{2v} de O na diatômica H_2 : (a) - estado X ; (b) - estado B . Os contornos nesta figura têm o seu início em $-0.3704 E_h$, com espaçamento de $0.02 E_h$. O mínimo em (a) corresponde a $H_2O (X^1A_1)$.

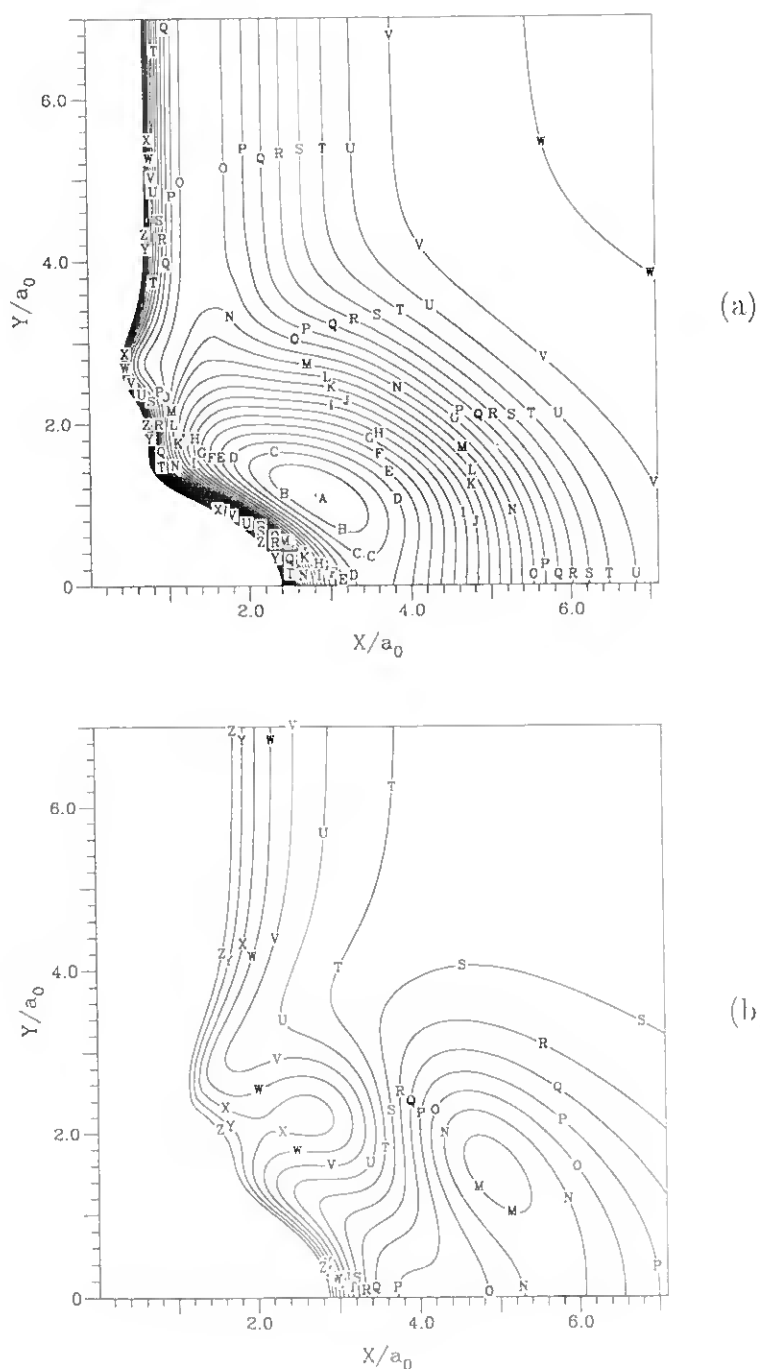


Figura 3.20: Diagrama de contornos relativo às superfícies V_1 e V_2 para a inserção C_{2v} de O na diatômica H_2 : (a) - superfície V_1 ; (b) - superfície V_2 . Os contornos nesta figura têm o seu início em $-0,3704 E_h$, com espaçamento de $0,02 E_h$. O mínimo em (a) corresponde a $H_2O(X^1A_1)$.

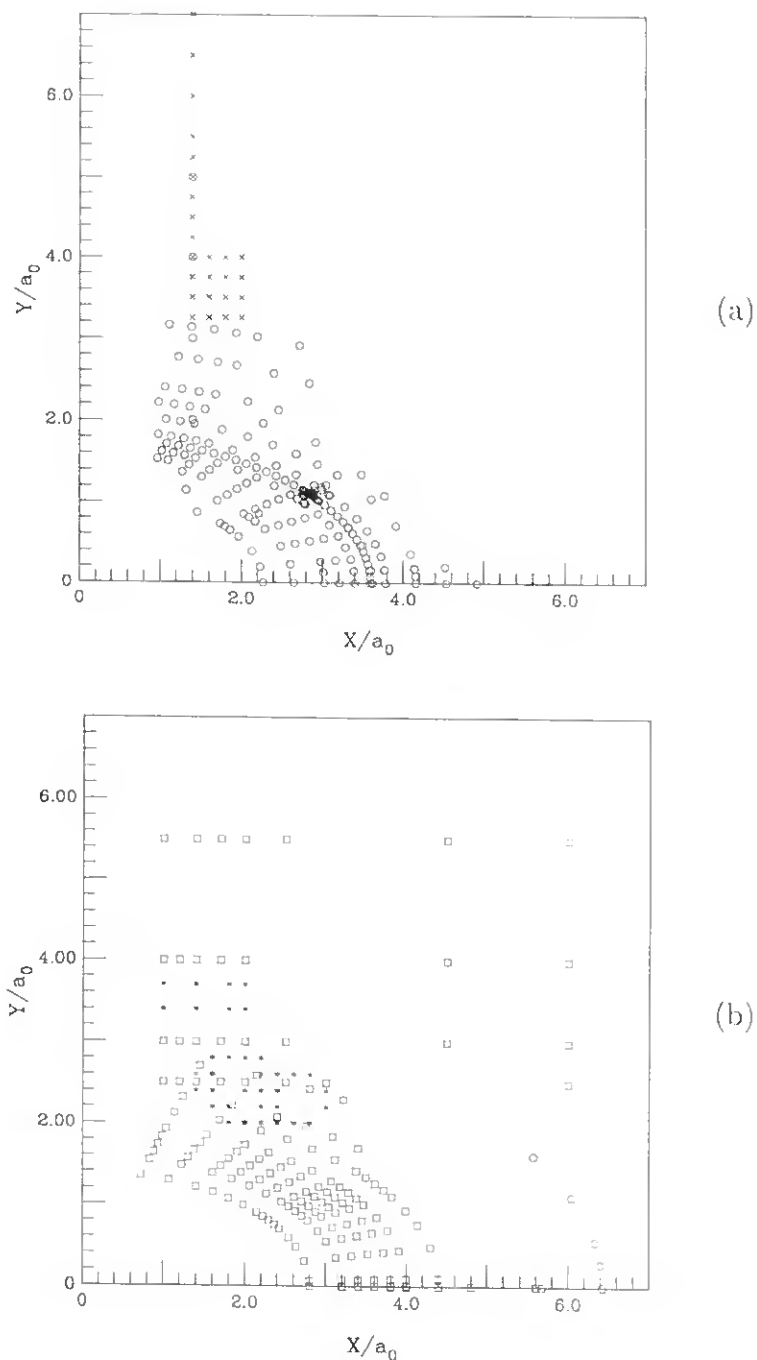


Figura 3.21: Distribuição dos pontos *ab initio* utilizados na calibração das superfícies V_1 e V_2 para a inserção C_{2v} de O na diatômica H_2 ; (a) - superfície V_1 ; (b) - superfície V_2 . Chave: \circ , Schwenke *et al.* [16]; \times , Walch *et al.* [17]; \square , Gianturco *et al.* [18] e *, este trabalho.

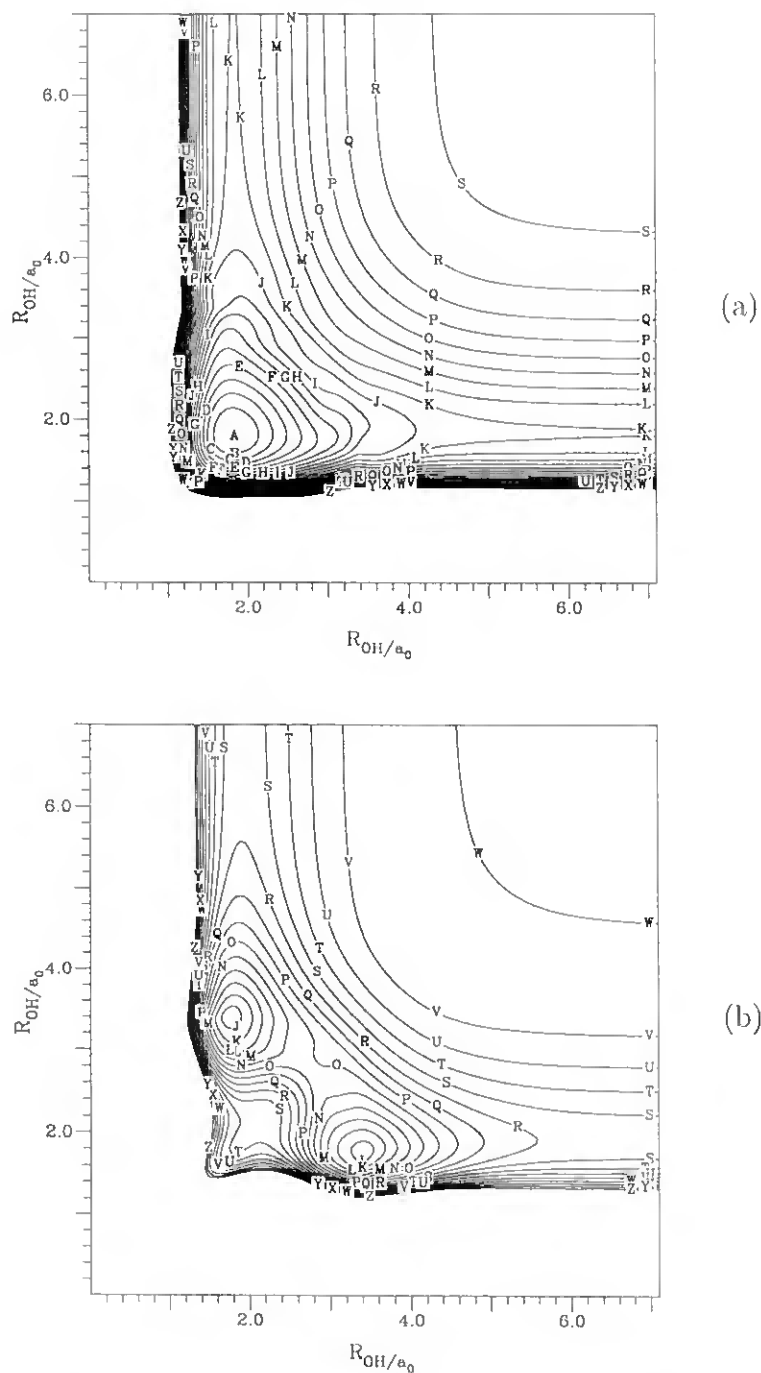


Figura 3.22: Diagrama de contornos para os alongamentos das ligações na superfície de energia potencial, fixando o ângulo no valor do ângulo de valência do estado fundamental; (a) - estado X ; (b) - estado B . Os canais assintóticos em (a) correspondem a $\text{OH} (^2\Pi) + \text{H}$ e em (b) a $\text{OH} (^2\Sigma) + \text{H}$. Os contornos são idênticos aos apresentados na figura 3.19.

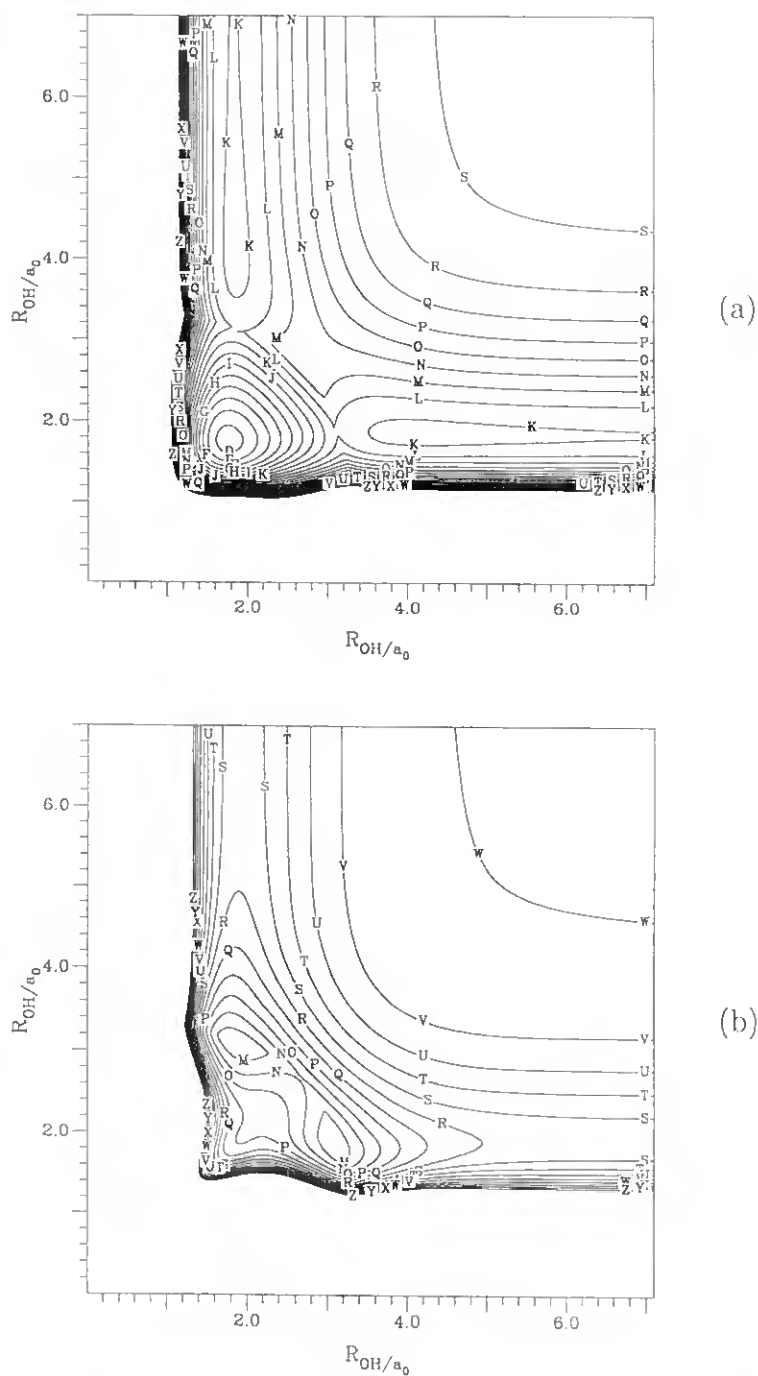


Figura 3.23: Tal como na figura 3.22, mas para a geometria H-O-H linear. O mínimo em (a) corresponde a $H_2O(^1\Sigma_g^+)$ e o canal assintótico a $OH(^2\Pi) + H$. Para (b), o mínimo corresponde a $H_2O(^1\Pi_u)$ e o canal assintótico corresponde a $OH(^2\Sigma) + H$. Os contornos são idênticos aos apresentados na figura 3.19.

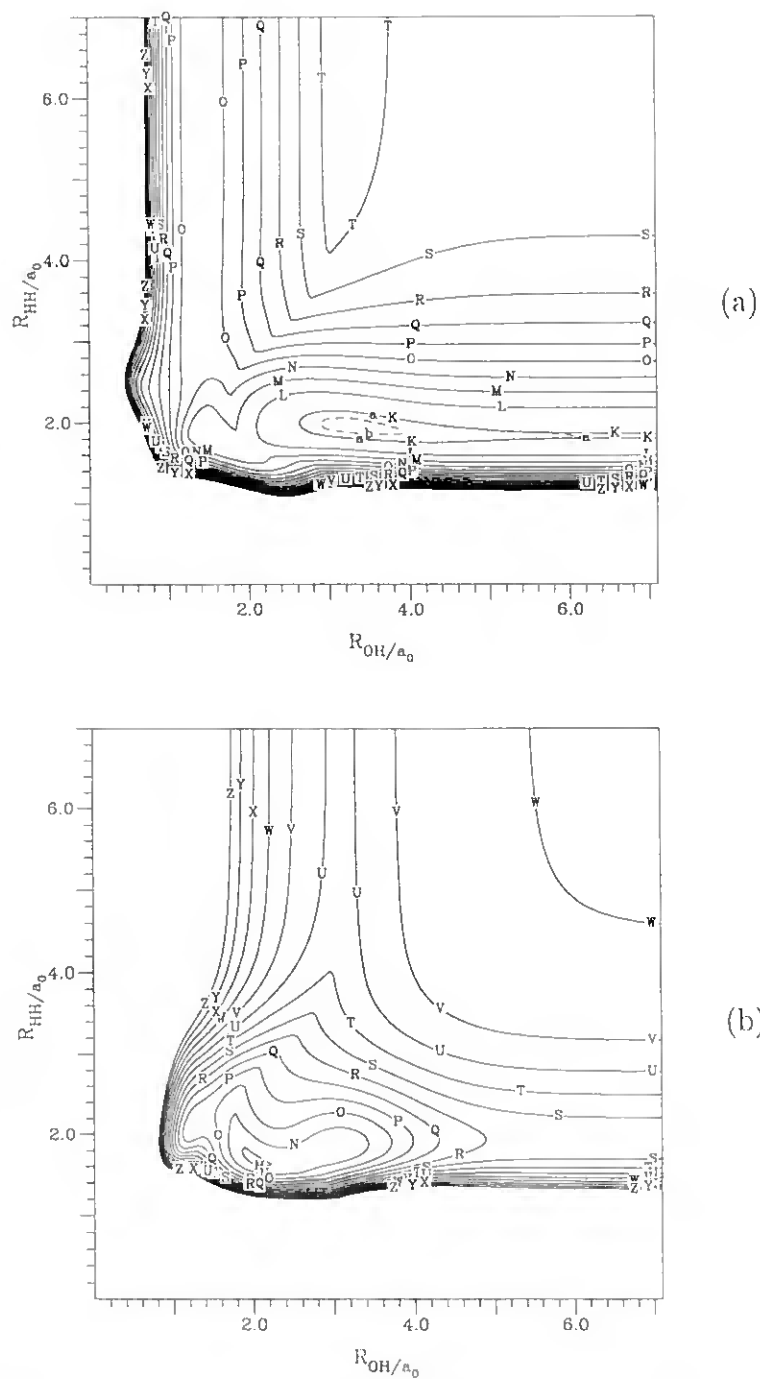


Figura 3.24: Diagrama de contornos idêntico ao da figura 3.23, mas para a geometria linear H-H-O.

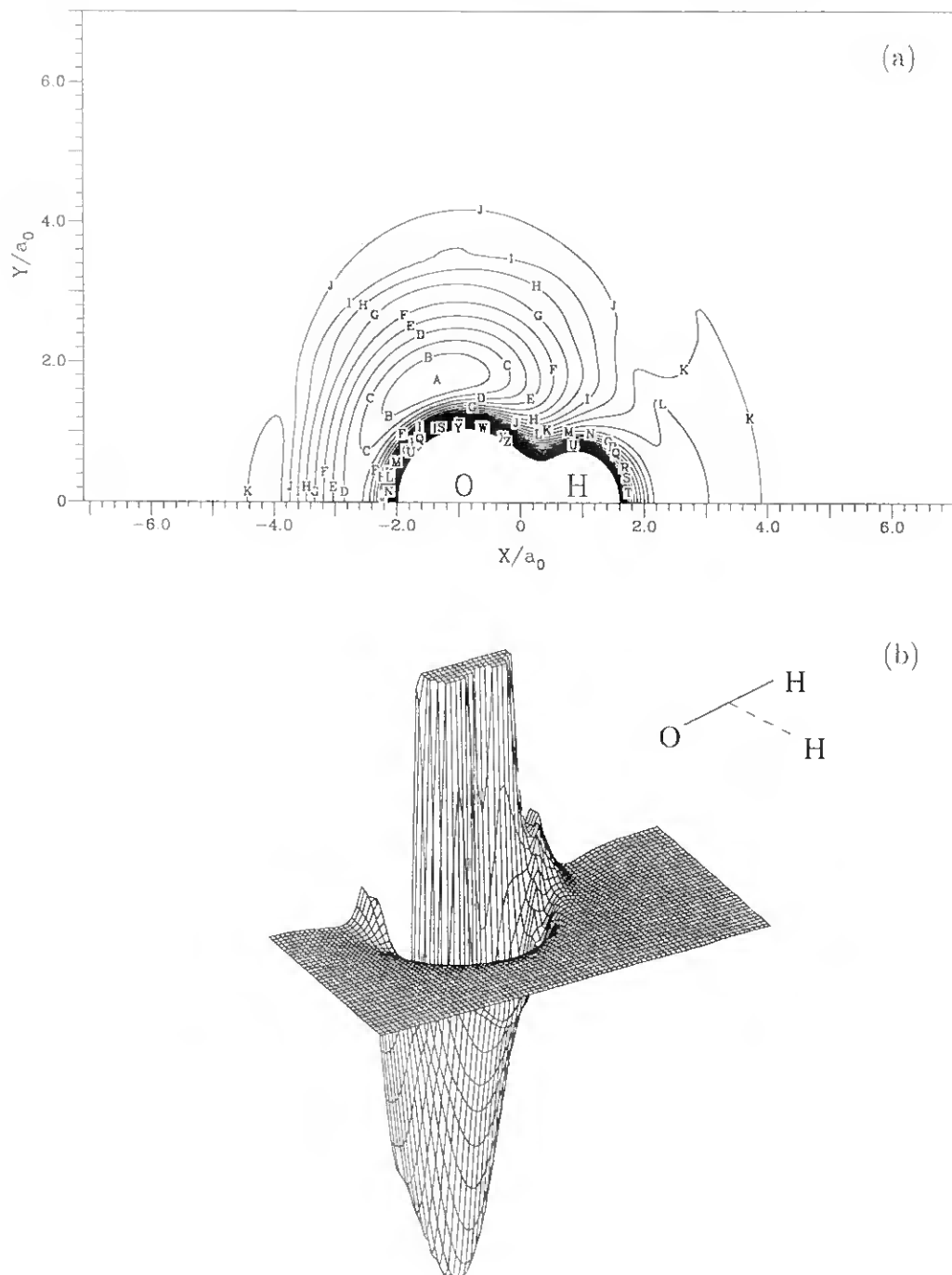


Figura 3.25: Diagrama de contornos. (a), e vista em perspectiva, (b), da superfície de energia potencial de H_2O , estado X^1A' , para o átomo H em volta da molécula OH parcialmente relaxada ($1,7444 a_0 \leq R_{O-H} \leq 1,9444 a_0$). A origem dos eixos coincide com o centro geométrico da diatômica OH. Contornos idênticos aos descritos na figura 3.19.

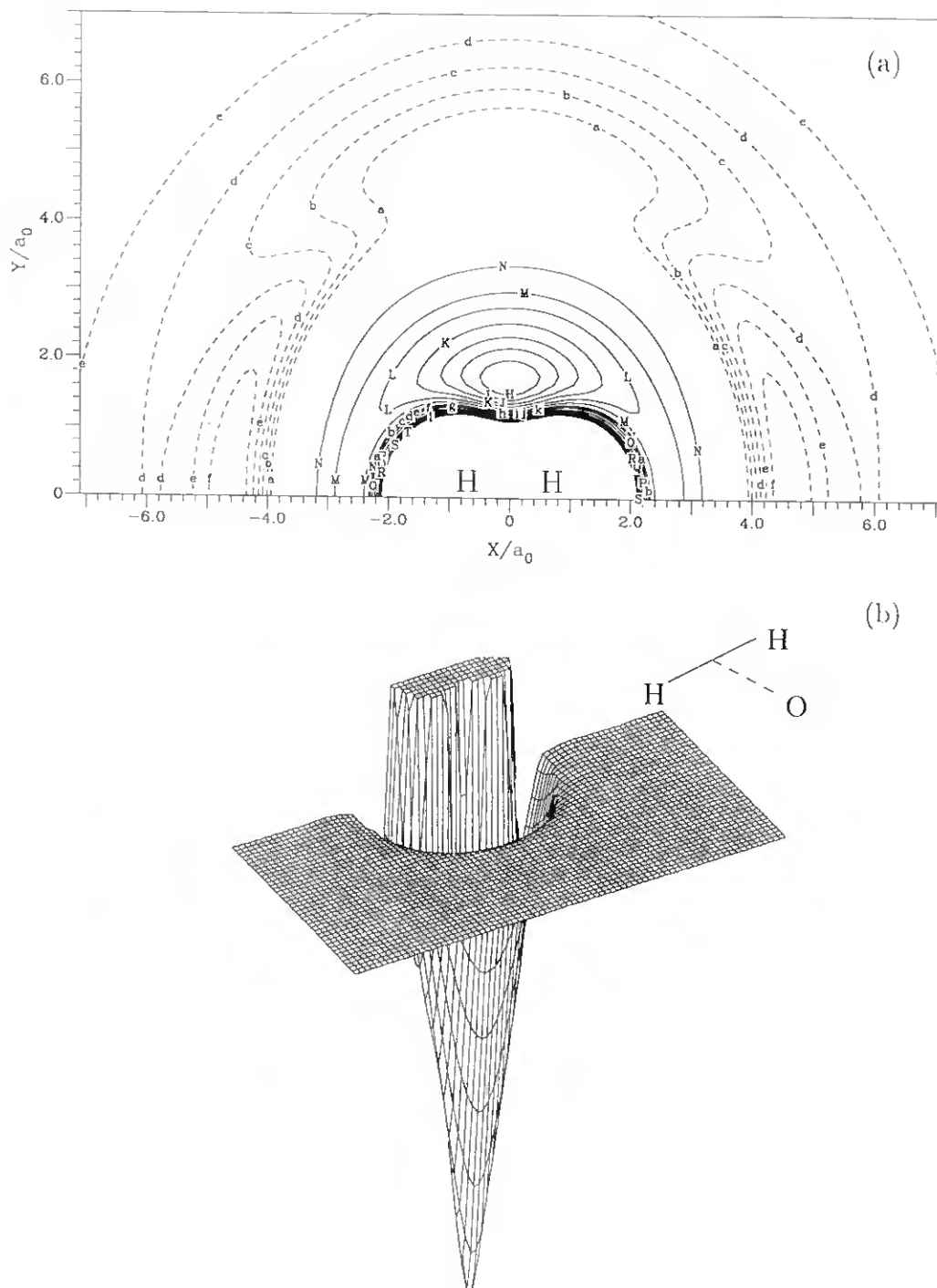


Figura 3.27: Diagrama de contornos, (a), e vista em perspectiva, (b), da superfície de energia potencial de H_2O , estado X^1A' , para o átomo O em volta da molécula H_2 parcialmente relaxada ($1,311 a_0 \leq R_{H-H} \leq 1,511 a_0$). A origem dos eixos coincide com o centro geométrico da diatômica H_2 . Contornos idênticos aos descritos na figura 3.19.

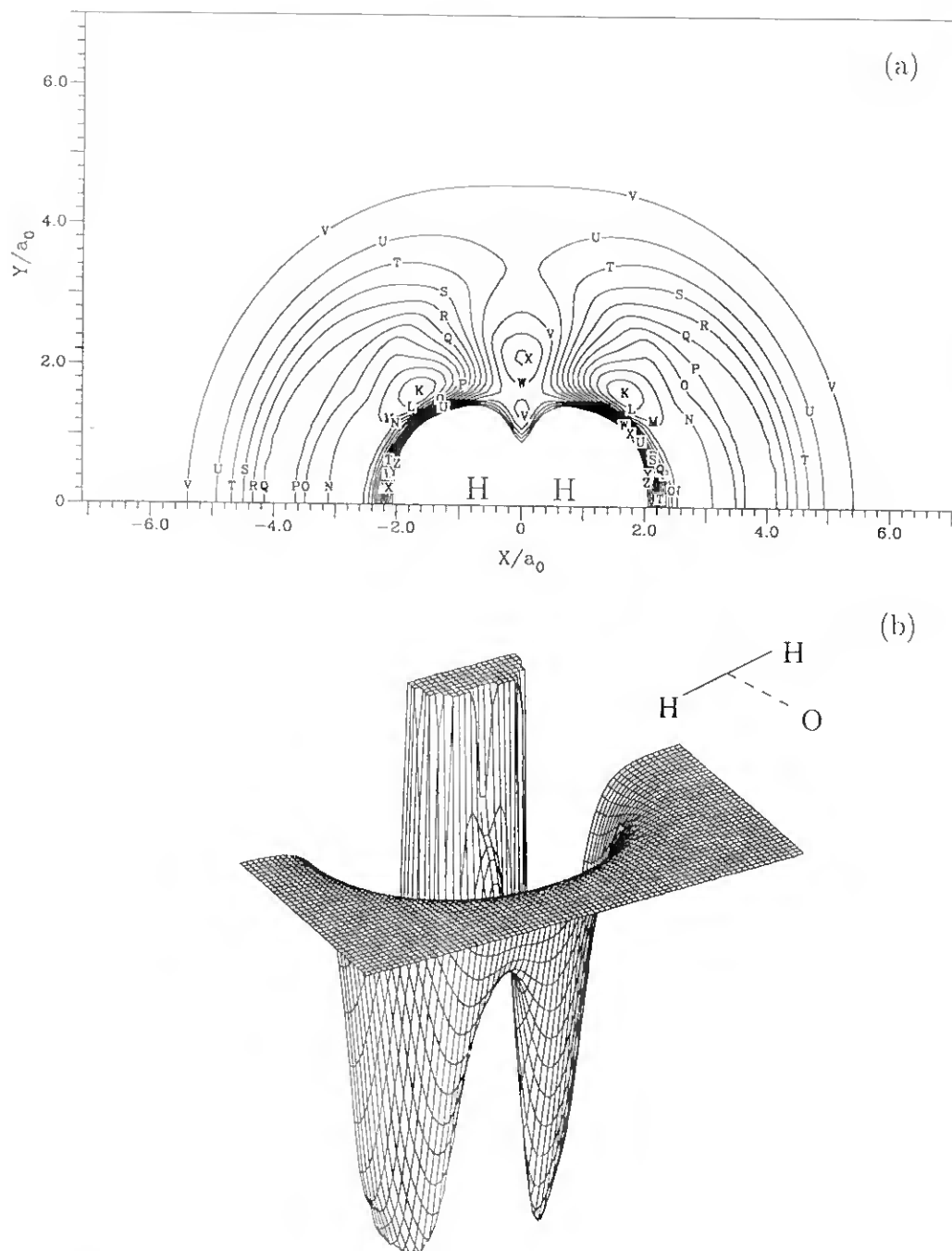


Figura 3.28: Diagrama de contornos, (a), e vista em perspectiva, (b), da superfície de energia potencial de H_2O , estado B^1A' , para o átomo O em volta da molécula H_2 parcialmente relaxada ($1.311 a_0 \leq R_{H-H} \leq 1.511 a_0$). A origem dos eixos coincide com o centro geométrico da diatômica H_2 . Contornos idênticos aos descritos na figura 3.19.

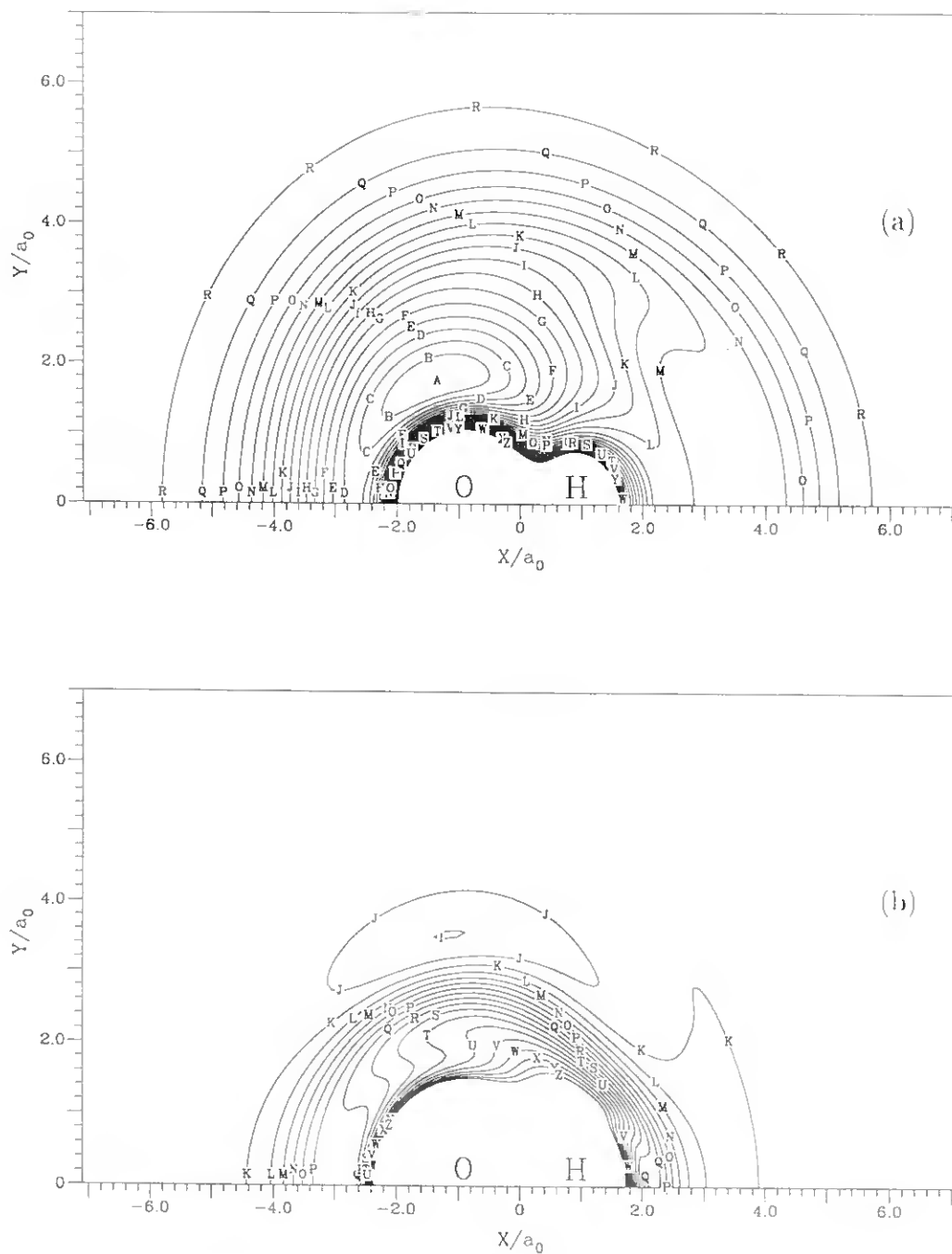


Figura 3.29: Diagrama de contornos relativo às superfícies V_1 e V_2 para o átomo H em volta da molécula OH, o comprimento da ligação foi fixado na geometria de equilíbrio de OH (2H). A origem dos eixos coincide com o centro geométrico da diatômica OH; (a) - superfície V_1 ; (b) - superfície V_2 . Contornos idênticos aos descritos na figura 3.19.

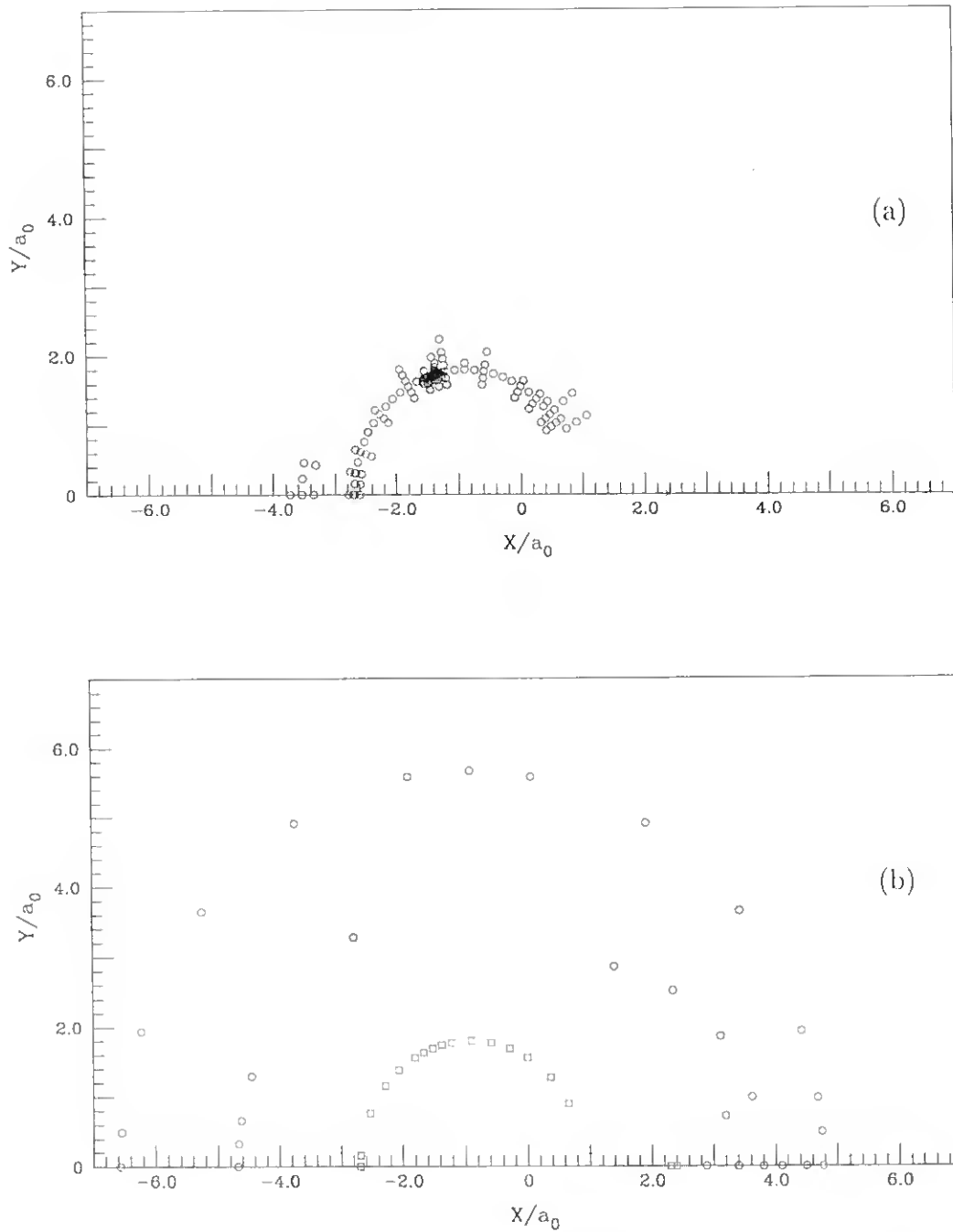


Figura 3.30: Distribuição dos pontos *ab initio* utilizados na calibração das superfícies V_1 e V_2 para o átomo H em volta da diatômica OH; (a) - superfície V_1 ; (b) - superfície V_2 . Chave: \circ , Schwenke *et al.* [16]; \times , Walch *et al.* [17] e \square , Gianturco *et al.* [18].

Tabela 3.12: Geometrias e energias de mínimos metaestáveis e pontos de sela previstos pela superfície obtida neste trabalho.

Ponto ^b	Propriedade ^a				
	R_1	R_2	R_3	$\angle\text{HOH}$	V
(1)	1,4132597	4,4834532	4,4834532	18,13621	-0,1036700
(2)	3,5229147	1,7614574	1,7614574	180,0	-0,3186605
(3)	5,6736667	2,8368334	2,8368334	180,0	-0,1164501
(4)	3,5230500	1,7539662	1,7690838	180,0	-0,3187002
(5)	5,9690555	4,1150065	1,8540490	180,0	-0,1758476

^a R_i expresso em a_0 , $\angle\text{HOH}$ expresso em graus e V expresso em E_h .

^bOs pontos (1), (2) e (3) correspondem a pontos de sela; os pontos (4) e (5) correspondem a estruturas de van der Waals.

Tabela 3.13: Mínimo estável C_{2v} para a molécula de água.

Prop.	Este trab.	PJT [30]	PS ^a [16]	PS ^b [16]	Exp. ^c
R_1	2,860831	2,86261719	2,86185923	2,86156774	2,86193768
R_2	1,809798	1,81020726	1,81158582	1,80977168	1,80965
$\angle\text{HOH}$	104,4407	104,499647	104,348	104,481	104,51008

^aApenas foi considerado a parte que diz respeito ao ajuste *ab initio*.

^bFoi considerado o potencial total.

^cVer referências [16] e [21] do artigo de Murrell e colaboradores [21].

Tabela 3.14: Propriedades espectroscópicas da molécula de água.

Prop.	Este trab.	Exp. ^a
D_e	-0,370401	-0,3704
F_{11}	0,542449	0,542747
$F_{\alpha\alpha}$	0,162052	0,160559
F_{12}	-0,292350E-2	-0,6423E-2
$F_{1\alpha}$	0,314402E-1	0,26703E-1

^aVer referências [16] e [21] do artigo de Murrell e colaboradores [21].

3.6 Estudo espectroscópico na superfície

Após a construção da superfície de energia potencial para este sistema, fez-se o estudo dos níveis vibracionais de forma similar à efectuada para o radical hidroperóxido (e já exposta no capítulo 1).

Na tabela 3.15 são comparados os níveis vibracionais calculados a partir do potencial obtido, do potencial PS [16] e do potencial PJT [30]. Estes níveis vibracionais foram comparados com os dados experimentais disponíveis na literatura.

Decidiu-se, nesta fase do trabalho, comparar apenas os potenciais mais recentes. No entanto, não foi calculado o potencial de Varandas (V) [31], pelo facto de não ter sido possível reproduzir com exactidão o potencial publicado. Foram, no entanto, incluídos na tabela os valores relativos aos dados vibracionais apresentados por este autor na literatura [31].

Os cálculos efectuados usaram o programa DVR3D [10], à semelhança do que foi descrito no capítulo 1, pelo que, nesta fase só serão referidos os aspectos considerados mais relevantes. Para o sistema em causa, H_2O , foram usadas coordenadas de Radau [80,81], já que são coordenadas particularmente apropriadas para moléculas do tipo ABC, em que um átomo é mais pesado que os outros dois. Uma vez que, até agora, apenas se tinham usado coordenadas de Jacobi e para este caso se usaram coordenadas de Radau estas serão agora apresentadas de uma forma breve.

Por forma a descrever as coordenadas, definiu-se o comprimento da diatómica entre os dois átomos menos pesados, r_1 , e a distância entre o terceiro átomo e cada um dos outros dois, r_2 e r_3 .

Houve, nesta fase, necessidade de determinar os parâmetros r_e , D_e e w_e , que normalmente são designadas por distância de equilíbrio, energia de dissociação e frequência fundamental. Para isso usaram-se as distâncias de equilíbrio da diatómica O-H, r_{2eq} e r_{3eq} , que têm o valor $1,80965 a_0$ e o ângulo de equilíbrio, $\angle\text{HOH}$, com o valor $104,51008^\circ$.

Inicialmente, foi necessário definir a massa reduzida [83], μ , que foi expressa por:

$$\mu_1^{-1} = g_2^2 + m_2^{-1} + (1 - g_2)^2 m_3^{-1} \quad (3.32)$$

$$\mu_2^{-1} = g_1^2 m_2^{-1} + m_1^{-1} + (1 - g_1)^2 m_3^{-1} \quad (3.33)$$

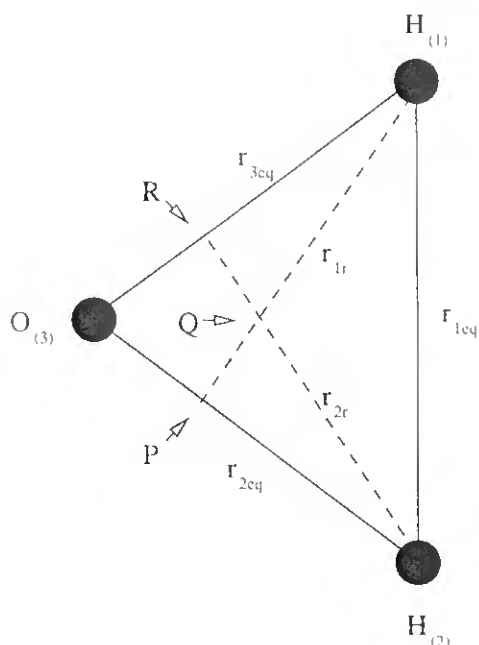


Figura 3.31: Coordenadas internas de Radau para o sistema H_2O dadas por $r_{1r} = H_{(2)} - R$, $r_{2r} = H_{(1)} - P$ e $\theta = H_{(1)}\hat{Q}H_{(2)}$. Os parâmetros geométricos são dados por: $g_1 = \frac{O_{(3)}-P}{O_{(3)}-H_{(2)}}$ e $g_2 = \frac{O_{(3)}-R}{O_{(3)}-H_{(1)}}$.

onde g_1 e g_2 são definidos para coordenadas de Radau como:

$$g_1 = 1 - \frac{\alpha}{\alpha + \beta - \alpha\beta} \quad (3.34)$$

$$g_2 = 1 - \frac{\alpha}{\alpha - \beta + \alpha\beta} \quad (3.35)$$

com

$$\alpha = \left(\frac{m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.36)$$

$$\beta = \frac{m_2}{m_1 + m_2}. \quad (3.37)$$

Na figura 3.31 são apresentadas as coordenadas de Radau para a molécula H_2O que podem ser definidas da forma seguinte:

$$r_{1r} = \sqrt{(\overline{OR})^2 + (r_{3cq})^2 - 2(\overline{OR})r_{3cq} \cos(\widehat{ORQ})} \quad (3.38)$$

$$r_{2r} = \sqrt{(\overline{OP})^2 + (r_{2eq})^2 - 2(\overline{OP})r_{2eq} \cos(\widehat{OPQ})} \quad (3.39)$$

Os valores de D_e foram determinados assumindo para r_{1r} e r_{2r} o valor $12,0 a_0$. Foram ainda calculadas as constantes de força, k_i , necessárias à determinação das frequências fundamentais, w_{ei} , relativas às distâncias r_{1r} e r_{2r} . Usou-se, para este cálculo, a expressão 1.5 (ver página 13).

Deste modo, obtiveram-se, para o sistema em estudo, os seguintes valores para os parâmetros de Morse: $r_e = 1,82439232$, $D_e = 0,22048541$ e $w_e = 0,012574502$.

Efectuou-se um estudo preliminar, idêntico ao mostrado na secção 3.15, para encontrar os parâmetros que viriam a ser usados no cálculo dos níveis vibracionais para os diferentes potenciais. Estes encontram-se no quadro seguinte:

NALF	NPNT1	NPNT2	MAX2D	MAX3D
20	14	14	2000	3000

A notação convencional ν_1 , ν_2 e ν_3 , tem sido usada como ν_1 para alongamento simétrico, ν_2 para deformação angular e ν_3 para alongamento antissimétrico.

É de realçar o facto de que tanto o potencial PJT como o potencial PS são ajustados tendo em conta dados espectroscópicos precisos. O potencial V usou o potencial PJT na região do mínimo. No caso da superfície em estudo trata-se de um potencial puramente *ab initio*. Fizeram-se ainda, no caso do potencial PS, dois cálculos vibracionais distintos, um que tem em conta apenas o ajuste *ab initio* e o outro que diz respeito ao potencial global apresentado neste trabalho, sendo, neste caso, consideradas todas as correcções que lhe haviam sido impostas pelos autores do referido potencial. Para o potencial PS, todos os cálculos vibracionais

Tabela 3.15: Níveis vibracionais para diferentes SEP para a molécula de água.

Nível	Este trab. ^a	PJT ^a	V ^b	PS ^{a,c}	PS ^{a,d}	Exp. ^e
010	1599,10	1594,68	1595	1597,74	1594,79	1594,74635
020	3165,31	3151,56	3151	3157,80	3151,69	3151,63015
100	3665,28	3657,15	3657	3652,24	3657,08	3657,05325
030	4689,00	4666,61	4666	4676,25	4666,56	4666,7931
002	7446,12	7444,75	7442	7432,60	7445,19	7445,0700

^a Calculado neste trabalho.

^b Valores retirados da literatura [31], usou a SEP PJT para descrever a região do mínimo.

^c Apenas foi considerada a parte que diz respeito ao ajuste *ab initio*.

^d Foi considerado o potencial total.

^e Referências [19-22] do artigo [215].

usaram massas nucleares; para os restantes potenciais aqui apresentados usaram-se as massas atômicas.

Da análise da tabela 3.15 verifica-se que os resultados obtidos para o potencial construído neste trabalho parecem ser bons. Note-se que nesta superfície não foram otimizados quaisquer parâmetros por forma a reproduzir informação espectroscópica, contrariamente ao efectuado para os potenciais PJT, PS e V.

3.7 Conclusões

Foi referido no início deste capítulo que o principal objectivo deste trabalho era construir uma SEP, duplamente valorada, para a molécula de água, no seu estado fundamental, $H_2O (X^1A')$. Pretendeu-se deste modo, construir uma SEP que desse conta de todos os canais de dissociação, usando para isso as forças a longas distâncias determinadas previamente, tendo, deste modo, para esta zona configuracional dados rigorosos e não aproximados (tal como até então tinham sido apresentados na literatura).

Para as outras zonas da superfície, usaram-se dados *ab initio* precisos, disponíveis na literatura. Efectuou-se o ajuste às superfícies diabáticas do potencial V_1 e V_2 , bem como à zona de acoplamento, aqui designada por V_{12} . Foram ainda ajustados pontos obtidos da literatura para as duas superfícies adiabáticas, designadas neste trabalho por V_X e V_B .

Houve contudo, necessidade de efectuar cálculos *ab initio* para determinadas geometrias onde a informação existente na literatura era escassa.

Do cálculo das propriedades espectroscópicas verificou-se uma boa aproximação aos dados experimentais existentes na literatura.

Posteriormente, foram efectuados cálculos dos níveis vibracionais usando a nova superfície. Estes foram comparados com os resultados de outras superfícies e com os resultados experimentais obtidos da literatura. Uma vez que a nossa SEP resulta apenas do ajuste a informação *ab initio* é de salientar que, os nossos resultados apresentam uma boa concordância com os dados experimentais.

Com a superfície construída, efectuaram-se estudos de dinâmica quasiclássica, bem como estudos de captura, tentando verificar a importância das forças a longas distâncias aqui implementadas de uma forma cuidadosa.

Capítulo 4

Método de Dinâmica Reaccional

4.1 O método QCT

Após a construção da SEP para a molécula H_2O no estado fundamental, passou-se ao estudo do movimento nuclear sob acção de um potencial. É sabido que, para realizar este tipo de estudos, existem métodos de dinâmica reaccional como por exemplo os métodos quânticos, clássicos e semiclássicos.

Para o estudo do sistema H_2O utilizou-se o método de trajectórias quasiclássicas, que aqui se traduzirá pela sigla QCT (*quasiclassical trajectory*) aplicado a sistemas átomo-diátomo, $A + BC$. A designação de quasiclássicas deve-se ao facto de que inicialmente é definido um estado quântico para o sistema e posteriormente o tratamento é realizado com a ajuda da mecânica clássica, ou seja, este método tem como base princípios da mecânica clássica para seguir a evolução temporal do sistema que se pretende estudar.

O cálculo de trajectórias usando o método QCT implica a resolução de um conjunto de equações bem conhecidas do movimento nuclear, servindo-se para isso de técnicas extensamente descritas na literatura [216–220], razão pela qual neste trabalho apenas serão focados os aspectos mais relevantes.

Encontram-se disponíveis vários programas que permitem efectuar o

estudo de colisões átomo-diátomo [221, 222]. Para usar tais programas é necessário conhecer a SEP do sistema a estudar e posteriormente simular trajectórias que poderão ou não conduzir a colisões reactivas.

Neste trabalho foi usada uma versão modificada do programa de Muckerman [221] escrita em FORTRAN 77. Para usar este programa foi necessário introduzir uma série de parâmetros para cada uma das diatómicas. Estas são constituídas por dois dos três átomos reagentes, O (1D) + H₂ ($^1\Sigma_g^+$) ou O (1D) + D₂ ($^1\Sigma_g^+$) ou O (1D) + DH ($^1\Sigma_g^+$).

Apesar da SEP usar potenciais diatómicos rigorosos, o programa utiliza potenciais de Morse (ver expressão 4.1) para a análise da distribuição da energia dos produtos.

$$V(R) = D_e \left[e^{-2\beta(R-R_e)} - 2e^{-\beta(R-R_e)} \right] \quad (4.1)$$

Os parâmetros usados nesta expressão foram obtidos a partir de informação experimental disponível [213] e encontram-se reunidos na tabela 4.1. A saber: energia de dissociação, parâmetro de Morse e distância de equilíbrio, que aqui serão designados por D_e , β e R_e , respectivamente. Note-se que os parâmetros do potencial diatómico são, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, independentes dos isótopos considerados. No entanto, dado que são valores experimentais, observam-se pequenas variações nos parâmetros publicados.

O parâmetro de Morse foi determinado a partir da expressão 4.2, onde μ traduz a massa reduzida da diatómica em questão e we é a frequência vibracional [213] (ver tabela 4.2). Para as diatómicas OH e OD o parâmetro we toma os valores 3737,761 cm⁻¹ e 2720,24 cm⁻¹, respectivamente.

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} = 1,2117 \times 10^7 we \sqrt{\mu D_e} \quad (4.2)$$

Para adaptar o programa de cálculo QCT ao problema em estudo foram introduzidos, para além dos parâmetros e das massas atómicas, os factores de conversão de unidades usando os valores mais recentes disponíveis na literatura [223]. Para o estudo da reacção O + H₂ (e suas

Tabela 4.1: Parâmetros das diatómicas obtidos da literatura [213].

DIATÓMICA	D_e/erg	β/cm^{-1}	R_e/cm
(AB ou AC)			
OH	7,40365743E-12	2,28461001E+8	9,6966E-9
OD	7,40365743E-12	2,28387102E+8	9,6975E-9
(BC)			
H ₂	7,60573657E-12	1,94427614E+8	7,4144E-9
DH	7,60593322E-12	1,94481174E+8	7,4142E-9
D ₂	7,60635060E-12	1,94555683E+8	7,4152E-9

Tabela 4.2: Constantes obtidas da literatura [213] para as moléculas diatómicas H₂, DH e D₂.

DIATÓMICA	w_e/cm^{-1}	$w_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$w_e y_e/\text{cm}^{-1}$	α_e	β_e
H ₂	4401,213	121,336	-	3,0622	60,8530
DH	3813,15	91,65	-	1,986	45,655
D ₂	3115,50	61,8266	0,562	1,0786	30,4436

variantes isotópicas), no programa fonte para a colisão entre um átomo A e uma molécula diatómica BC definiu-se como átomo A o átomo de oxigênio e como diatómica BC, uma das três diatómicas consideradas, H₂, DH ou D₂. Refira-se ainda que R_1 corresponde à distância na diatómica AB, R_2 à distância na diatómica BC e R_3 à distância na diatómica AC. Deste modo, a nomenclatura usada para definir as distâncias internucleares neste capítulo é diferente da usada no capítulo que dá conta da construção da SEP.

Para fazer uso do método das trajetórias quasiclássicas houve necessidade de definir as condições iniciais para cada uma das trajetórias.

Posteriormente, efectuou-se a integração das equações do movimento e finalmente realizou-se uma análise estatística das trajectórias geradas.

No decorrer do capítulo, os símbolos J , v e E_{tr} terão o significado habitual, ou seja, número quântico rotacional da diatómica, número quântico vibracional da diatómica e energia translacional, respectivamente. A expressão 4.3 permite determinar a constante de velocidade: os símbolos E_{rot} e E_{vib} correspondem, respectivamente, às energias rotacional e vibracional; Q_{rot} e Q_{vib} correspondem às funções de partição rotacional e vibracional da diatómica BC, respectivamente.

$$k(T) = g Q_{vib,BC}^{-1} Q_{rot,BC}^{-1} \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu_{A-BC}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \sum_v \sum_J (2J+1) \int_0^\infty \int_0^\infty P_R(v, J, E_{tr}, b) \exp(-(E_{tr} + E_{rot} + E_{vib})/k_B T) 2\pi b db E_{tr} dE_{tr} \quad (4.3)$$

A utilização do método de Monte Carlo, descrito na literatura [218, 219], permite avaliar os integrais, os somatórios e o termo $P_R(v, J, E_{tr}, b)$ da expressão 4.3. A grande vantagem deste método reside no facto da sua convergência ser independente da dimensão do integral [224].

São vários os parâmetros necessários para poder definir as condições iniciais de cada trajectória. Tais parâmetros foram gerados aleatoriamente, tendo em conta a respectiva distribuição a cada temperatura.

O parâmetro de impacto máximo, b_{max} , é o menor parâmetro de impacto para o qual não há reacção. O valor deste parâmetro foi determinado para cada temperatura usando um conjunto de 100 trajectórias, com o parâmetro de impacto constante, até não se verificar reactividade. A expressão 4.3 para a constante de velocidade foi, então, utilizada na forma

$$k(T) = g \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \pi b_{max}^2 \frac{N_R}{N_T} \quad (4.4)$$

onde g é a degenerescência electrónica, $\sqrt{(8 k_B T)/(\pi \mu)}$ é a velocidade média relativa, $(\pi b_{max}^2 N_R/N_T)$ é a secção eficaz, k_B é a constante de

Boltzmann e μ representa a massa reduzida do sistema A-BC, ou seja, neste caso O-H₂, que pode ser determinada através da equação seguinte:

$$\mu_{A-BC} = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}. \quad (4.5)$$

Nas expressões 4.3 e 4.4, g assume o valor $\frac{1}{5}$ como consequência da degenerescência electrónica da reacção O (¹D) + H₂ ($X^1\Sigma_g^+$) e representa a probabilidade da colisão ocorrer no estado fundamental da SEP da molécula H₂O. O valor $\frac{1}{5}$ para a degenerescência electrónica desta reacção deve-se ao facto da interacção entre o átomo O (¹D) e a diatómica H₂ envolver cinco superfícies singuleto, onde a superfície ¹A' (a de menor energia), é a única que correlaciona com a superfície ¹A₁ do estado fundamental da molécula H₂O.

Para cada valor de temperatura determinou-se a secção eficaz reactiva, indicada na expressão 4.6, onde N_R é o número de trajectórias reactivas e N_T é o número de trajectórias geradas a essa temperatura. A probabilidade da reacção ocorrer, designada por P_R , é dada pela razão entre N_R e N_T .

O método de trajectórias quasiclássicas pode ser usado para calcular secções eficazes $\sigma_r(v, J, E_{tr})$ com v , J e E_{tr} , definidos e fixos ou para efectuar cálculo termalizado. Como já foi referido, usou-se o método de Monte Carlo para avaliar somatórios e integrais tendo-se considerado o intervalo de confiança de 68 % para o cálculo da secção eficaz, σ_r . Este intervalo pode ser expresso por $\Delta\sigma_r$ (ver expressão 4.7).

$$\sigma_r = \pi b_{max}^2 \frac{N_R}{N_T} \quad (4.6)$$

$$\Delta\sigma_r = \sigma_r \left(\frac{N_T - N_R}{N_T N_R} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

Foram ainda calculadas as constantes de velocidade para cada temperatura considerada. Para tal fez-se uso da expressão 4.3, que foi utilizada sob a forma apresentada na expressão 4.4; a expressão 4.8 representa o erro associado ao valor de $k(T)$ calculado.

$$\begin{aligned}\Delta k(T) &= \frac{dk(T)}{d\sigma_r} \Delta\sigma_r \\ &= k(T) \left(\frac{N_T - N_R}{N_T N_R} \right)^{1/2}\end{aligned}\quad (4.8)$$

4.1.1 Geração aleatória de v , J e E_{tr}

Para o cálculo termalizado da reacção $O(^1D) + H_2$ bem como das suas variantes isotópicas, $O(^1D) + DH$ e $O(^1D) + D_2$, houve a necessidade de gerar aleatoriamente, para cada reacção, vários parâmetros permitindo deste modo a definição das condições iniciais de cada trajectória.

Os parâmetros a definir foram v , J e E_{tr} . Uma vez que estes dependem da temperatura a que se pretende calcular a velocidade da reacção, a sua distribuição deverá estar de acordo com a distribuição de Boltzmann para essa temperatura.

A probabilidade de v e J dependem da função da energia potencial da diatómica que se está a considerar (neste caso H_2). Uma vez que os pontos de viragem clássica são necessários para definir as condições iniciais de cada trajectória, usou-se o programa LEVEL 7.1 [225] para determinar os diferentes níveis vibracionais e rotacionais das diferentes diatómicas, H_2 , DH e D_2 . O potencial diatómico [205] usado neste programa, por uma questão de coerência, é o mesmo que se utilizou na construção da SEP da molécula H_2O (descrito no capítulo 3).

O programa LEVEL 7.1 cria um ficheiro de resultados que reúne a informação relativa aos níveis vibracionais e rotacionais das diferentes diatómicas. Este conjunto de resultados teve que ser tratado, construindo-se, para o efeito, um programa que permitiu obter os pontos de viragem clássica e os períodos de meia vibração, aqui designados por τ , para as três diatómicas, H_2 , DH e D_2 . Estes resultados serão apresentados no capítulo 5.

Para o cálculo dos pontos de viragem clássica de cada uma das diatómicas, recorreu-se ao método da bissecção, que permite determinar os zeros de uma função. Para determinar o tempo de meia vibração, testaram-se dois tipos de quadraturas: quadraturas de Gauss-Legendre e

quadraturas de Gauss-Mehler. As segundas mostraram ser mais eficazes em termos de convergência, razão pela qual se optou por estas para a determinação do parâmetro τ .

Por forma a poder gerar o número quântico vibracional e rotacional, foi necessário conhecer o valor de algumas constantes para as moléculas diatómicas. Estas constantes encontram-se reunidas na tabela 4.2 (página 145) e foram obtidas da literatura [213].

Dado que são conhecidos, com bastante precisão, os diferentes parâmetros espectroscópicos das diatómicas H_2 , DH e D_2 , optou-se por, em alternativa à geração analítica usando oscilador harmónico, usar as energias vibracionais calculadas directamente.

Conhecendo w_e , w_{ex} e w_{ey} , conseguimos determinar o valor da energia dos diferentes níveis vibracionais, E_v , que resulta de uma expansão em potências de $(v-0,5)$. No caso do número quântico rotacional, a constante rotacional, designada vulgarmente por B_v , foi determinada a partir dos dois primeiros termos da expansão em potências de $(v+0,5)$ [226].

Considerando, em primeiro lugar, a determinação do número quântico vibracional em vez do cálculo analítico usando um oscilador harmónico, optou-se por usar a expansão a partir de dados experimentais.

Para a determinação de v a distribuição deverá apresentar a forma

$$P(v) = \frac{\exp[-E_v/k_B T]}{\sum_v \exp[-E_v/k_B T]} \quad (4.9)$$

Por forma a obter um número inteiro para o valor do número quântico vibracional, com uma distribuição do tipo da apresentada na expressão 4.9 e partindo de um número aleatório, ξ , com variação uniforme entre 0 e 1, recorreu-se ao procedimento descrito a seguir.

Usou-se a distribuição cumulativa de v . Considerou-se v uma variável real e contínua pelo que, substituindo os somatórios por integrais, se obteve a expressão:

$$G_{vib}(v) = \frac{\sum_0^v \exp[-E_v/k_B T]}{\sum_0^{v_{max}} \exp[-E_v/k_B T]} \quad (4.10)$$

O número quântico v foi escolhido por forma a que o número aleatório ξ verifique a desigualdade $G_{vib}(v) > \xi$. $G_{vib}(v)$ é uma distribuição

uniforme entre $0 \leq \xi \leq 1$. Uma vez definido o valor de v , pode então ser determinado o valor do parâmetro B_v [226] usando a expressão

$$B_v = \beta_e - \left(v + \frac{1}{2} \right) \alpha_e. \quad (4.11)$$

Os valores de β_e e α_e usados encontram-se na tabela 4.2 (ver página 145).

A distribuição do número quântico rotacional, J , deverá adoptar a forma

$$P(J) = \frac{(2J + 1) \exp [-J(J + 1) B_v/k_B T]}{\sum_J (2J + 1) \exp [-J(J + 1) B_v/k_B T]}, \quad (4.12)$$

sendo que a degenerescência do nível rotacional J é representada pelo termo $(2J + 1)$.

O valor de J na expressão 4.12, devido ao efeito de spin nuclear, assume valores diferentes consoante a diatómica que se está a considerar. A determinação do número quântico rotacional seguiu um procedimento análogo ao anteriormente descrito para a determinação do número quântico vibracional. A função distribuição cumulativa para J deverá então apresentar a forma

$$G_{rot}(J) = \frac{\sum_{J_{min}}^J G_{nucl}(J) (2J + 1) \exp [-J(J + 1) B_v/k_B T]}{\sum_{J_{min}}^{J_{max}} G_{nucl}(J) \exp [-J(J + 1) B_v/k_B T]}. \quad (4.13)$$

Considerou-se J também uma variável contínua e real. Se resolvermos a equação $G_{rot}(J) - \xi = 0$ em ordem a J obtém-se este como real e positivo.

Considerou-se para valor mínimo de J , J_{min} , o valor zero e para valor máximo de J , J_{max} , o valor que verifica a seguinte desigualdade: $(2J + 1) \exp(-J(J + 1)) B_v/k_B T < 1,0 \times 10^{-5}$, o que equivale a dizer que o contributo para a função de partição pode ser considerado desprezável.

Os cálculos termalizados foram feitos para as reacções $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$. No caso de se tratar da molécula de H_2 , a selecção do valor do número quântico rotacional é garantida pelo termo $G_{nucl}(J)$ da expressão 4.13, que, para esta diatómica, toma o valor da expressão $[2 \text{ mod}(J, 2) + 1]$ (onde o termo $[\text{mod}(J, 2)]$ representa o resto da divisão

de J por 2) garantindo deste modo que, para a diatómica H_2 , J ímpar é três vezes mais provável que J par (ver descrição na secção 5.3).

De forma análoga, para o caso de se tratar da diatómica D_2 , a selecção do número quântico rotacional é garantida, uma vez mais, pelo termo $G_{nucl}(J)$ da expressão 4.13, onde este assume o valor de $[2 - \text{mod}(J, 2)]$, sendo que, para a diatómica D_2 , J par é duas vezes mais provável que J ímpar.

Para cálculos efectuados a energias de colisão fixas, consideraram-se as populações rotacionais e vibracionais idênticas às descritas nos estudos experimentais de feixes moleculares para essas energias. Foram usados os mesmos valores de forma a garantir uma comparação coerente entre os resultados experimentais descritos na literatura e os resultados deste trabalho.

Os estudos experimentais realizados por Alagia e colaboradores [227] referem, para a diatómica H_2 , que a população rotacional relativa é 0,18, 0,75 e 0,07, para $J = 0$, $J = 1$ e $J \geq 2$, respectivamente.

Para a diatómica D_2 , o mesmo trabalho experimental [227] refere que a população rotacional relativa é 0,23, 0,26, 0,37 e 0,14, para $J = 0$, $J = 1$, $J = 2$ e $J \geq 3$, respectivamente.

Para a diatómica DH , quando se efectuaram cálculos a energias de colisão fixas, usou-se para a selecção do número quântico rotacional a regra descrita na literatura [226], onde o termo $G_{nucl}(J)$ da expressão 4.13 apresenta o valor 1.

Os algoritmos para determinar os números quânticos v e J foram testados comparando com a distribuição de Boltzmann que se obteria para um oscilador harmónico ou para um rotor rígido com os mesmos parâmetros. Os resultados são coincidentes para temperaturas baixas.

Para os cálculos onde a energia translacional não foi considerada como parâmetro fixo, houve necessidade de avaliar os integrais em E_{tr} da expressão 4.3. Ao contrário das energias vibracional e rotacional, no caso da energia translacional a expressão 4.3 não corresponde à distribuição de Boltzmann para a velocidade à temperatura que se pretende determinar a constante de velocidade.

Com o objectivo de avaliar os integrais pelo método de Monte Carlo, tornou-se necessário gerar valores para a energia translacional inicial por forma a cumprir a distribuição seguinte:

$$P(E_{tr}) dE_{tr} = \frac{1}{(k_B T)^2} E_{tr} \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr}. \quad (4.14)$$

A energia translacional apresenta, então, a função cumulativa que é dada pela expressão

$$\begin{aligned} G_{tr}(E_{tr}) &= \left(\frac{1}{k_B T}\right)^2 \int_0^{E_{tr}} E_{tr} \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr} \\ &= 1 - \left(1 + \frac{E_{tr}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) \\ &= 1 - (1 + u)e^{-u}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Contrariamente ao que sucedia para os casos dos números quânticos vibracional e rotacional (oscilador harmónico e rotor rígido), a equação $G_{tr}(E_{tr}) - \xi = 0$ não tem solução analítica. (O número ξ pode tomar qualquer valor entre 0 e 1). Optou-se, então para a sua resolução pelo método de Newton-Raphson. Este permite determinar os zeros reais de uma função $y = f(x)$. Neste método, a função f é aproximada pela sua tangente e a intersecção desta com o eixo dos xx é tomada como o novo valor da aproximação ao zero de f .

A equação da tangente à função $y = f(x)$ que passa pelo ponto x_k é:

$$y = f(x_k) + f'(x_k)(x - x_k)$$

e, portanto, a sua intersecção com o eixo dos xx ocorre na posição

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)}.$$

Este método é convergente para todos os valores ξ entre 0 e 1. Para cada valor de ξ obtêm-se aproximações sucessivas do valor de u , e portanto de $E_{tr} = k_B T u$, através da expressão

$$u_{i+1} = 1 + u_i + \frac{1 + (\xi - 1) e^{u_i}}{u_i}. \quad (4.16)$$

O primeiro termo da série, u_1 , assume o valor 3.356694ξ . O número 3.356694 representa a solução da equação 4.15, quando o número aleatório apresenta o valor $\xi = 0,5$. Optou-se por este tipo de inicialização já que se provou acelerar a convergência do processo iterativo [219] em relação à inicialização usual de $u_1 = 1$. É de referir que u_{i+1} foi aceite sempre que o valor absoluto da diferença de $u_{i+1} - u_i$ era menor ou igual a $1,0 \times 10^{-6}$. Neste caso, a energia translacional inicial, E_{tr} , assumiu o valor de $k_B T u_{i+1}$. Se o valor absoluto da diferença fosse superior a $1,0 \times 10^{-6}$ então u_{i+1} passava a assumir o valor de u_i na expressão 4.16. Este procedimento é habitualmente designado por método de rejeição.

Foi desta forma que as condições iniciais, que compreendem a definição dos parâmetros, v , J e E_{tr} , para cada trajectória, foram geradas aleatoriamente e de acordo com a respectiva distribuição a uma dada temperatura. Todos os outros parâmetros foram determinados de acordo com o referido na literatura.

4.1.2 Análise final das trajectórias calculadas

Por forma a proceder a uma análise dos cálculos das trajectórias quasi-clássicas, no final de cada trajectória efectuou-se uma separação consoante o tipo de produto obtido.

Realizou-se, de seguida, uma análise estatística por forma a estudar algumas propriedades, tais como, as energias relativas dos produtos e a distribuição angular dos produtos, tendo como base o ângulo de espalhamento (*scattering angle*, θ_{scatt}), bem como os estados internos dos produtos.

Os produtos de cada trajectória, \mathbf{P} , a energia cinética relativa entre estes (que será designada por E_T), a massa reduzida dos produtos \mathbf{P} (designada por $\mu_{\mathbf{P}}$), a velocidade relativa entre os centros de massa destes produtos (designada por $V_{\mathbf{P}}$) e finalmente a velocidade relativa inicial entre os centro de massa dos reagentes, \mathbf{R} , (designada por $V_{\mathbf{R}}$) e θ_{scatt} , estão relacionadas da seguinte forma:

$$E_T = \frac{1}{2} \mu_{\mathbf{P}} V_{\mathbf{P}}^2 \quad (4.17)$$

e

$$\cos \theta_{scatt} = \frac{V_{\mathbf{P}} \cdot V_{\mathbf{R}}}{|V_{\mathbf{P}}| \cdot |V_{\mathbf{R}}|}. \quad (4.18)$$

Partindo das coordenadas e dos momentos finais, pôde determinar-se a energia interna dos produtos, E_{int} , o momento angular, L , e o momento de inércia, I .

Os valores das energias rotacional e vibracional foram, deste modo, determinados a partir das expressões 4.19 e 4.20, respectivamente.

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I} \quad (4.19)$$

$$E_{vib} = E_{int} - E_{rot} \quad (4.20)$$

Pôde, deste modo, realizar-se a separação da energia interna em rotacional e vibracional bem como a determinação dos números quânticos rotacional e vibracional (v e J), adoptando um procedimento iterativo descrito na referência [228]:

$$J(J+1) = \frac{L^2}{\hbar^2} \quad (4.21)$$

$$E_{rot}^i = J(J+1)\beta_c \quad (4.22)$$

$$E_{vib}^i = E_{int} - E_{rot}^i \quad (4.23)$$

$$v' + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{we}{wexe} \right) - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{we}{wexe} \right)^2 - \left(\frac{4E_{vib}^i}{wexe} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.24)$$

$$B_v = \beta_c - \left(v' + \frac{1}{2} \right) \alpha_e \quad (4.25)$$

$$E_{rot} = J(J+1)B_v - [J(J+1)]^2 D_e \quad (4.26)$$

$$E_{vib} = E_{int} - E_{rot} \quad (4.27)$$

E_{rot}^i e E_{vib}^i representam as estimativas iniciais para as energias rotacional e vibracional. $J(J+1)$ e $v + \frac{1}{2}$, são quantidades contínuas, sendo no final aproximadas para os valores inteiros mais próximos. Os valores de w_e , $w_e x_e$, β_e , α_e e D_e são calculados a partir dos parâmetros de Morse das diatómicas indicadas na tabela 4.1.

Funções importantes para a compreensão da reactividade de uma determinada reacção são, por exemplo, a função de opacidade e a secção eficaz diferencial.

A função de opacidade representa a probabilidade de haver reacção em função do parâmetro de impacto. A secção eficaz diferencial também frequentemente designada por distribuição angular dos produtos, $\frac{d\sigma}{d(\cos\theta)}$, representa a reactividade *vs.* o ângulo de espalhamento, θ_{scatt} . Esta relação foi determinada neste trabalho através da seguinte expressão:

$$\frac{d\sigma}{d(\cos\theta)} = \frac{N_R(\theta_{scatt})}{N_T} \pi b_{max}^2 \frac{1}{2\pi \sin\theta_{scatt}}, \quad (4.28)$$

onde $N_R(\theta_{scatt})$ constitui o número de trajectórias reactivas para um determinado ângulo de espalhamento e N_T é o número total de trajectórias geradas. A análise da secção eficaz diferencial dá-nos a distribuição angular dos produtos da reacção bem como revela de uma forma qualitativa o tempo de vida do complexo que resulta da colisão entre os reagentes e permite definir qual o mecanismo (de inserção ou de abstracção) seguido pela reacção.

Estas e outras possíveis análises dos resultados das trajectórias permitem efectuar estudos detalhados da dinâmica de uma reacção.

No decorrer do capítulo 5 serão analisados os resultados obtidos para as reacções $O(^1D) + H_2$ e suas variantes isotópicas. Alguns destes resultados serão comparados com resultados experimentais obtidos da literatura, por forma a aferir a sua qualidade.

4.1.3 Contagem das trajectórias

O uso da mecânica clássica para o estudo de processos dinâmicos dos núcleos resulta do facto de esta permitir que as trajectórias possam seguir percursos que são proibidos ou que têm pequena probabilidade de ocorrerem segundo a mecânica quântica.

Nesta secção pretende-se dar conta do critério usado na contagem das trajectórias geradas.

Existem na literatura diferentes métodos aplicados à contagem de trajectórias, extensamente descritos, pelo que nesta fase do trabalho apenas se dará conta do método usado para os estudos de dinâmica efectuados. O método que se utilizou é vulgarmente designado por QCT-IEQMT (*quasiclassical trajectory-internal energy quantum mechanical threshold*) [229,230]. Este método tem como critério que a energia interna da diatómica final seja superior à correspondente energia do ponto-zero. Deste modo, sempre que uma trajectória não possua a energia interna igual ou superior à energia do ponto-zero, esta deverá ser considerada para a análise estatística final, devendo ser calculada outra trajectória com os mesmos valores para as variáveis que aparecem como argumentos explícitos da função P_R na equação 4.3, ou seja, v , J , E_{tr} e b .

Este critério foi já aplicado anteriormente na apresentação de resultados para a reacção directa na superfície do radical hidroperóxido, DMBE IV (ver referência [3]).

4.2 Modelo de captura

Para efectuar cálculos de captura por forma a obter constantes de velocidade termalizadas para a reacção $O(^1D) + H_2$, procedeu-se à construção de um programa, em FORTRAN 90, onde foi implementada a nova superfície de energia potencial, para a molécula de água, descrita no capítulo 3.

O método seguido para efectuar os estudos de captura é similar ao descrito na literatura [231–233]. No entanto, e porque foram introduzidas

pequenas modificações, far-se-á a sua descrição.

Consideremos que duas partículas que interagem segundo um potencial $V(r)$. O movimento destas partículas é equivalente ao movimento de uma partícula de massa μ , com um potencial efectivo $V_{ef}(r, L)$, onde L é o momento angular orbital. L e E_T (energia total) são conservados durante o processo de colisão.

$$V_{ef}(r, L) = V(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2} \quad (4.29)$$

$$L^2 = \mu^2 v^2 b^2 \quad (4.30)$$

Substituindo a expressão 4.30 na expressão 4.29, obtém-se a expressão seguinte:

$$V_{ef} = V(r) + \frac{E_c b^2}{r^2}, \quad (4.31)$$

onde E_c representa a energia cinética inicial que pode ser definida por $\frac{1}{2}\mu v^2$.

No segundo membro da equação 4.29, o primeiro termo corresponde a um potencial atractivo e o segundo termo corresponde à energia centrífuga. Estes termos encontram-se esquematizados, de uma forma genérica, na figura 4.1, bem como o potencial total aqui designado por potencial efectivo. Na mesma figura é ainda apresentado o valor de r para o qual a barreira centrífuga apresenta o seu máximo (designado por r_{max}). A distância r tomará o valor de r_{max} quando $\frac{dV_{ef}}{dr} = 0$ e $\frac{d^2V_{ef}}{dr^2} < 0$. Igualando a zero a derivada, em ordem a r , de V_{ef} (em 4.31) obtém-se:

$$-\frac{2E_c b^2}{r^3} + \frac{dV}{dr} = 0, \quad (4.32)$$

$$E_c b^2 = \frac{dV}{dr} \frac{r^3}{2}. \quad (4.33)$$

Para cada E_c pode ser definido um valor r_{max} de tal modo que $V_{ef} = E_c$.

$$b_{max}^2 = \left(\frac{dV}{dr} \right)_{r=r_{max}} \frac{r_{max}^3}{2 E_c}. \quad (4.34)$$

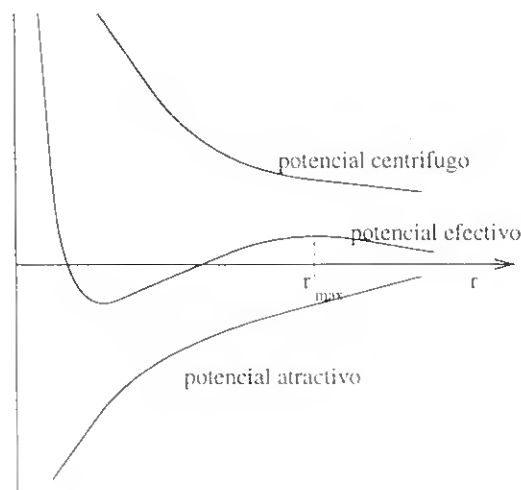


Figura 4.1: Representação genérica das componentes de um potencial efectivo.

No topo da barreira centrífuga a energia cinética anula-se ($E_{cin} = 0$). Então, esta energia originalmente translacional, E_c , é totalmente convertida em energia centrífuga, ocorrendo deste modo conservação da energia total. Da substituição da expressão 4.34 na expressão 4.31 resulta

$$E_T = \frac{1}{2} r_{max} \left(\frac{dV}{dr} \right)_{r=r_{max}} + V(r_{max}). \quad (4.35)$$

O princípio básico dos métodos de captura é considerar que, desde que um sistema apresente uma energia suficiente para ultrapassar a barreira, deve considerar-se que ocorre reacção. Deste modo, a secção eficaz de

reação pode ser calculada uma vez determinado o parâmetro de impacto máximo compatível com uma dada energia de colisão. Assim, a secção eficaz de reação para uma dada energia, $\sigma(E_T)$, assume o valor πb_{max}^2 . $\sigma(E_T)$ pode ser escrita na forma 4.36 conduzindo deste modo a uma colisão reactiva.

$$\sigma_r = \pi \frac{r_{max}^3}{2 E_c} \left(\frac{dV}{dr} \right)_{r=r_{max}} \quad (4.36)$$

Deve ainda ser considerado o caso em que o potencial apresente um mínimo. Poderá então haver uma energia crítica, E_{crit} (ver expressão 4.37) que eventualmente poderá conduzir a uma colisão não reactiva. Esta energia é obtida para o caso em que $\left(\frac{dV_{ef}}{dr} \right)_{r=r_{crit}}$ e $\left(\frac{d^2V_{ef}}{dr^2} \right)_{r=r_{crit}}$ se anulam. Este caso surge quando a segunda derivada dos potenciais atractivo e centrífugo se tornam iguais. O potencial efectivo deixa de apresentar um mínimo e passa a apresentar um ponto de inflexão.

$$E_{crit} = \frac{1}{2} r_{crit} \left(\frac{dV}{dr} \right)_{r=r_{crit}} + V(r_{crit}), \quad (4.37)$$

$$r_{crit} \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r=r_{crit}} + 3 \left(\frac{dV}{dr} \right)_{r=r_{crit}} = 0 \quad (4.38)$$

Nesta situação, $E_c \geq E_{crit}$, existe reacção para parâmetros de impacto pequenos, sendo o parâmetro b_{max} definido usando r_{crit} em substituição de r_{max} na expressão 4.34.

O caso estudado neste trabalho é o de uma colisão átomo-diatomo, $A + BC$, em que A é o átomo de $O(^1D)$ e BC a diatómica H_2 . O potencial de interacção pode ser escrito sob a forma $V(R, \theta, r)$, onde R é o comprimento de ligação da diatómica, r é a distância entre o átomo A e o centro de massa da diatómica BC e θ é o ângulo formado entre r e R , tal como está ilustrado na figura 4.2.

Para valores de R e θ predefinidos e $E_T = E_{tr} + E_{rot}$ (soma da energia translacional e rotacional), a barreira centrífuga será então determinada de forma a obter uma geometria cujo potencial efectivo, V_{ef} , seja mínimo

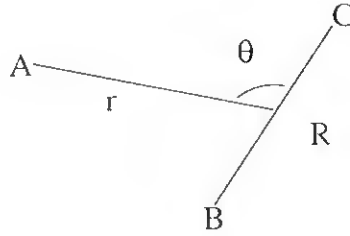


Figura 4.2: Representação genérica das coordenadas usadas no programa de captura.

relativamente a um dado R e θ . Para este caso, $V_{cf}(R, \theta, r, J)$ tomará a forma da expressão seguinte:

$$V_{cf}(R, \theta, r, J) = V(R, \theta, r) + \frac{J^2}{2I(R, r)}. \quad (4.39)$$

Desprezando a rotação da diatómica, L^2 , calculamos para θ fixo o valor da secção eficaz. Tal como está descrito na literatura [233], a expressão 4.40 que traduz o valor da secção eficaz de colisão, pesada para um dado θ , permite obter uma secção eficaz total média para um dado estado v :

$$\sigma_r(E_{tr}, v) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \sigma_r(E_{tr}, v, \theta) d \cos \theta. \quad (4.40)$$

O integral em 4.40 foi calculado usando quadraturas Gauss-Legendre com 12 *pivots*, que, para este caso, mostraram ser suficientes.

Para determinar a constante de velocidade a uma dada temperatura, ou seja, a constante de velocidade termalizada associada a uma dada reacção, usou-se uma distribuição de Maxwell-Boltzmann para uma secção eficaz média, $\sigma_r(E_{tr})$. Obtém-se então a expressão 4.41 (idêntica à expressão 4.3 considerando $J = 0$ e $v = 0$).

$$k(T) = \frac{1}{5} \frac{1}{k_B T} \sqrt{\frac{8}{\pi \mu k_B T}} \int_0^\infty \sigma_r(E_{tr}) E_{tr} \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr} \quad (4.41)$$

A integração foi efectuada usando quadraturas de Gauss-Laguerre implementadas numa subrotina onde se usaram 12 *pivots*.

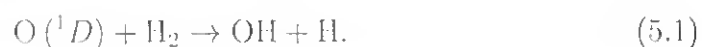
Este método permitiu calcular a constante de velocidade termalizada para a reacção $O(^1D) + H_2$ a diferentes temperaturas.

Capítulo 5

Dinâmica no Sistema H₂O

5.1 Apresentação

Após o trabalho desenvolvido na construção da superfície de energia potencial da molécula de água, no estado fundamental, H₂O (X^1A_1), o passo seguinte foi o estudo da dinâmica da reacção



Esta reacção tem sido objecto de numerosos estudos de dinâmica, quer experimentais quer teóricos (ver por exemplo as referências [234-236]).

O que conduzirá os investigadores ao sucessivo interesse pela dinâmica desta reacção? Esta é uma questão a que se tentará responder na secção 5.2

5.2 O porquê do estudo na reacção $O(^1D) + H_2$

A reacção $O(^1D) + H_2$ é uma das reacções importantes na química da atmosfera.

É sabido que um dos problemas mais discutidos na actualidade tem sido, sem dúvida, a diminuição da camada de ozono existente na atmosfera ([37, 237] e [42](páginas 1-57)). A diminuição da camada conduz, inevitavelmente, a um aumento da quantidade de radiação solar que chega até à superfície terrestre. A camada de ozono, encontra-se, tal como a figura 5.1 ilustra, a uma altitude entre os 13 km e os 50 km. Esta zona da atmosfera é designada por estratosfera.

A penetração da radiação solar através da atmosfera é função do seu comprimento de onda [238], tal como é evidenciado pela figura 5.2. Grande parte da radiação com comprimento de onda inferior a 100 nm é absorvida a cerca de 100 km de altitude por espécies como o N_2 , O_2 , N , O e compostos iónicos derivados destas espécies.

O oxigénio molecular absorve fotões com comprimento de onda até cerca de 210 nm, até uma altitude de 50 km. Na figura 5.2, pode ver-se ainda que, para comprimentos de onda entre os 200 nm e os 300 nm, os fotões são absorvidos por moléculas de ozono, O_3 , causando, consequentemente, a fragmentação desta espécie.



O ozono é assim caracterizado como tendo uma função de filtro da radiação ultravioleta. Na figura 5.3 é apresentada a distribuição espectral da banda de Hartley, que diz respeito à absorção da radiação por parte do ozono. O ozono é a única substância que absorve na gama de comprimentos de onda apresentada na figura 5.3. Esta propriedade do ozono parece desempenhar um importante papel na redução da passagem de fotões cujo comprimento de onda é inferior a 310 nm, os quais são responsáveis por mutações biológicas, queimaduras solares e outros efeitos fisiológicos descritos na literatura [238].

O ponto de partida para qualquer estudo da química da atmosfera planetária é a dissociação de moléculas que ocorre por absorção de ra-

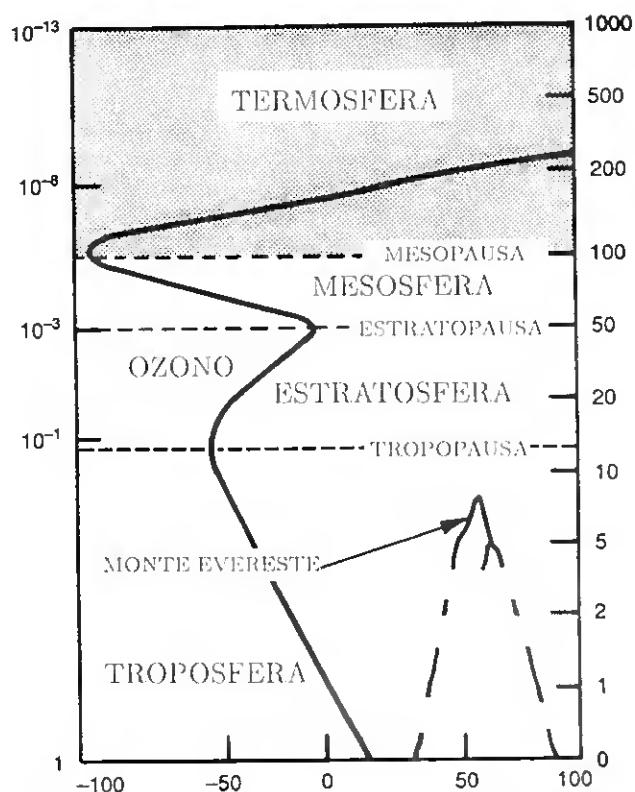


Figura 5.1: Variação da pressão atmosférica e da temperatura, com a altitude [238]. No eixo das abcissas está representada a temperatura, em $^{\circ}\text{C}$; no eixo das ordenadas, do lado direito está representada a altitude, em km; e do lado esquerdo a pressão, em atm.

dição ultravioleta. A química da atmosfera deve não só ter em conta as características gerais da atmosfera (constituintes) mas também a química dos seus constituintes (composição).

Na estratosfera, têm origem enúmeras reacções. As mais importantes encontram-se resumidas na tabela 5.1. Existem várias espécies atómicas bem como radicais livres produzidos fotoquimicamente nesta camada da

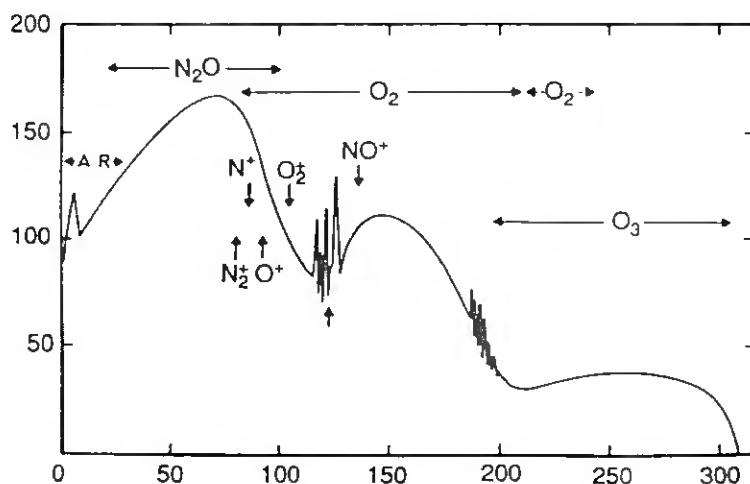


Figura 5.2: Penetração da radiação solar como função da altitude e do comprimento de onda [238]. No eixo das abcissas está representada o comprimento de onda, em nm; no eixo das ordenadas está representada a altitude, em km.

atmosfera (ver referência [239]).

Para comprimentos de onda inferiores a 310 nm o ozono é fotolisado obtendo-se $O(^1D)$ e para comprimentos de onda superiores a 310 nm obtém-se a mesma espécie mas no estado fundamental, $O(^3P)$.

A existência, em níveis elevados da atmosfera, de vapor de água, metano e de hidrogénio molecular é bem conhecida (ver figura 5.4, adaptada da referência [240]). Na mesosfera, as espécies H_2O e CH_4 são fotodissociadas resultando espécies como o hidrogénio atómico e o radical hidroxilo, tal como é mostrado a seguir:



Contudo, na estratosfera, onde a espécie H_2O não é fotodissociada, é necessário considerar a reacção que envolve a fotodissociação do ozono.

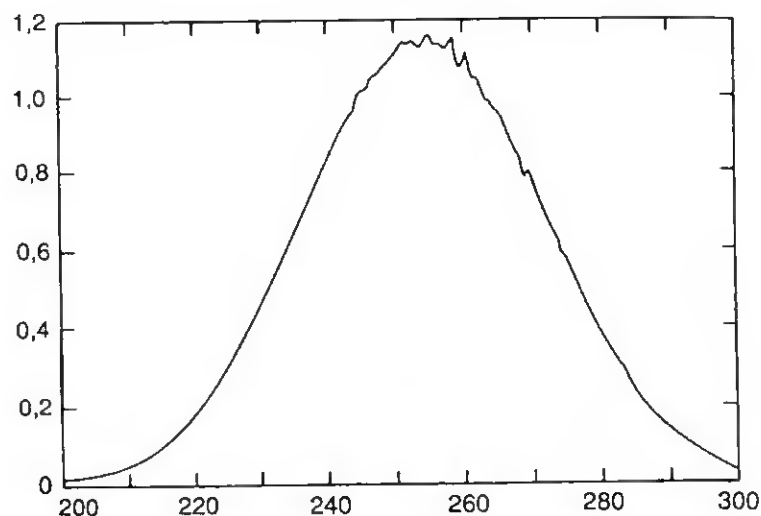
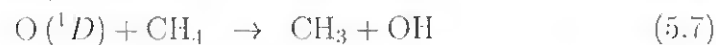
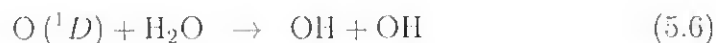


Figura 5.3: Distribuição espectral da banda de Hartley do ozono. No eixo das abcissas está representado o comprimento de onda, em nm; no eixo das ordenadas está representada a secção eficaz de absorção, em 10^{-17} cm^2 .

Este é um processo no qual o átomo de oxigénio excitado, $O(^1D)$, reage com a molécula de H_2O ou de CH_4 ou ainda de H_2 , para produzir as espécies H e OH , como é mostrado a seguir:



Os radicais hidroxilo são produzidos e destruídos, tal como é indicado na secção F da tabela 5.1, e consequentemente, os radicais livres HO_x destroem o ozono tal como é evidenciado na secção D da mesma tabela. Estas reacções são responsáveis pela destruição natural de cerca de 10% do ozono existente, através de um ciclo catalítico lento que ocorre na baixa estratosfera (ver reacções 9 e 10) e através de dois ciclos catalíticos rápidos na alta estratosfera (reacções 9 e 12 e reacções 11 e 13).

Tabela 5.1: Reações fotoquímicas na estratosfera, tabela adaptada da literatura [239].

<p>A. Chapman clássico, reações em ar puro</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. $O_2 + h\nu(> 242 \text{ nm}) \rightarrow O + O$ 2. $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ 3. $O_3 + h\nu(\text{UV e visível}) \rightarrow O_2 + O$ 4. $O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$ 	<p>F. Formação de radicais HO_x</p> <ol style="list-style-type: none"> 25. $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 HO$ 26. $O(^1D) + H_2 \rightarrow H + HO$ 27. $O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$ 28. $CH_3OO + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$ 29. $CH_3O + O_2 \rightarrow H_2CO + HOO$ 30. $HO + HOO \rightarrow H_2O + O_2$ 31. $HOO + HOO \rightarrow H_2O_2 + O_2$ 32. $H_2CO + h\nu \rightarrow H + HCO$ 33. $HCO + O_2 \rightarrow CO + HOO$ 34. $H_2O_2 + h\nu \rightarrow HO + HO$ 35. $HO + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HOO$ 36. $O + H_2O_2 \rightarrow HO + HOO$
<p>B. Destruição do ozono catalisada por óxido de azoto (NO_x)</p> <ol style="list-style-type: none"> 5. $O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$ 6. $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$ 7. $NO_2 + h\nu(> 400 \text{ nm}) \rightarrow NO + O$ 	<p>G. Associação de sistemas NO_x e HO_x</p> <ol style="list-style-type: none"> 37. $HOO + NO \rightarrow HO + NO_2$ 22. $HO + NO_2 \xrightarrow{M} HNO_3$ 23. $HNO_3 + h\nu \rightarrow HO + NO_2$ 24. $HO + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3$ 38. $NO_3 + NO \rightarrow 2 NO_2$
<p>C. Reações em ar puro, considerando átomos de oxigênio excitados</p> <ol style="list-style-type: none"> 3a. $O_3 + h\nu(> 310 \text{ nm}) \rightarrow O_2 + O(^1D)$ 3b. $O_3 + h\nu(< 310 \text{ nm}) \rightarrow O_2 + O(^3P)$ 1a. $O_3 + O(^1D) \rightarrow O_2 + O_2$ 4b. $O_3 + O(^3P) \rightarrow O_2 + O_2$ 8. $O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$ 	<p>H. Reações com NO_x (durante a noite)</p> <ol style="list-style-type: none"> 39. $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ 40. $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ 41. $NO_3 + NO_2 \xrightarrow{M} N_2O_5$ 42. (N_2O_5 fotolisado durante o dia) 43. $NO_3 + NO_2 \rightarrow NO_2 + O_2 + NO$
<p>D. Destruição do ozono por radicais livres (HO_x)</p> <ol style="list-style-type: none"> 9. $HO + O_3 \rightarrow HOO + O_2$ 10. $HOO + O_3 \rightarrow HO + O_2 + O_2$ 11. $HO + O \rightarrow H + O_2$ 12. $HOO + O \rightarrow HO + O_2$ 13. $H + O_3 \rightarrow HO + O_2$ 14. $H + O_2 + M \rightarrow HOO + M$ 	<p>I. Reação com espécies cloradas</p> <ol style="list-style-type: none"> 44. $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl$ 45. $HO + HCl \rightarrow H_2O + Cl$ 46. $O(^1D) + CF_2Cl_2 \rightarrow ClO + CF_2Cl$ 47. $CF_2Cl_2 + h\nu(> 210 \text{ nm}) \rightarrow CF_2Cl + Cl$ 48. $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$ 49. $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ 50. $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$ 51. $ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2$
<p>E. Formação e consumo de NO_x</p> <ol style="list-style-type: none"> 15a. $O(^1D) + N_2O \rightarrow 2 NO$ 15b. $O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$ 16. $N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D)$ 17. $NO + h\nu(> 192 \text{ nm}) \rightarrow N + O$ 18. $N + NO \rightarrow N_2 + O$ 19. $N + O_2 \rightarrow NO + O$ 20. $N + O_3 \rightarrow NO + O_2$ 21. $N_2 + \text{raios cósmicos} \rightarrow N + N$ 22. $HO + NO_2 \xrightarrow{M} HNO_3$ 23. $HNO_3 + h\nu \rightarrow HO + NO_2$ 24. $HO + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3$ 	<p>J. Reações iônicas</p>
	<p>K. Outras reações entre N_2O_5, HNO_2, H_2CO, H_2O_2, e várias espécies atômicas e radicais livres podem ser importantes para certas espécies de problemas.</p>

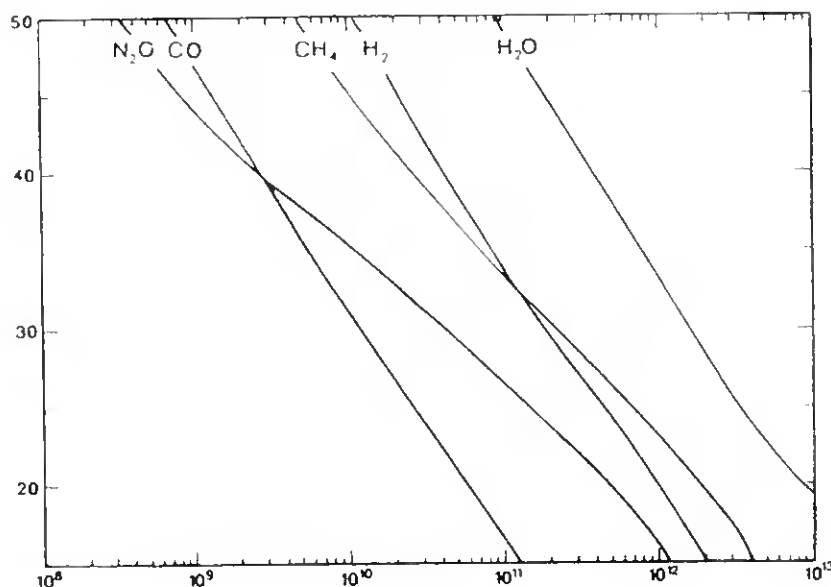
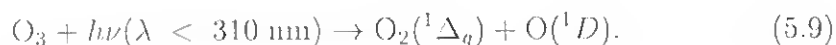


Figura 5.4: Distribuição vertical da concentração dos vários constituintes na estratosfera: água, H_2O ; metano, CH_4 ; hidrogénio molecular, H_2 ; óxido nítrico, N_2O e monóxido de carbono, CO . No eixo das abcissas está representada a concentração, em cm^{-3} ; no eixo das ordenadas está representada a altitude, em km.

Da absorção de radiação por parte do ozono, para comprimentos de onda inferiores a 310 nm resulta a produção de moléculas e de átomos de oxigénio, ambos no estado excitado:



À temperatura ambiente, a reactividade da molécula de hidrogénio com o átomo de oxigénio no seu primeiro estado excitado $O(^1D)$ é cerca de sete ordens de grandeza superior à reactividade com o mesmo átomo, mas no seu estado fundamental $O(^3P)$. Esta grande diferença deve-se ao facto de o primeiro estado do átomo de $O(^1D)$ reagir com H_2 sem ocorrer barreira enquanto que, para o caso do $O(^3P)$, ao reagir com

a mesma molécula H_2 apresenta barreira. Este facto é evidenciado no diagrama de correlação de energias (figura 5.5). Neste diagrama mostra-se que, à excepção do primeiro estado do átomo O (1D), todos os outros apresentam barreira. Refira-se que o primeiro estado do átomo O (1D) é o que correlaciona com o estado fundamental da molécula H_2O (X^1A_1).

A reacção 5.1 parece ter grande importância na química da atmosfera, já que contribui para a fotodegradação natural do ozono. Simultaneamente, constitui uma reacção que apresenta uma elevada reactividade, assumindo, por isso, uma maior importância relativamente à mesma reacção com o átomo de oxigénio no seu estado fundamental, O (3P).

É de referir que a reacção 5.1 e suas variantes isotópicas constituem, também, um modelo para estudos teóricos de dinâmica, em particular, pela competição entre os mecanismos de inserção e de abstracção e pelo papel desempenhado pelas diferentes superfícies nela envolvidas. A baixas temperaturas, esta reacção ocorre sem barreira até à formação de um intermediário correspondente a uma molécula de água no seu estado electrónico fundamental, X^1A_1 , mas muito excitada tanto vibracional como rotacionalmente. A decomposição deste intermediário é altamente exotérmica e, apesar de ter um curto período de vida, da ordem de poucas centenas de fentosegundos, é suficiente para tornar aleatória a distribuição angular e de energia dos produtos da reacção.

Nas secções que se seguem são apresentados diversos estudos de dinâmica desenvolvidos partindo da SEP construída e descrita no capítulo 3, usando os métodos de cálculo descritos no capítulo 4.

5.3 Cálculo QCT a diferentes temperaturas

5.3.1 Cálculo na SEP do estado fundamental

Nesta secção apresentam-se resultados de estudos de dinâmica usando trajectórias quasiclássicas aplicados à reacção O (1D) + H_2 e à reacção O

$(^1D) + D_2$. Estes estudos foram desenvolvidos tendo como base a SEP da molécula H_2O descrita no capítulo 3.

Todos os estudos de dinâmica realizados nos sistemas, $O(^1D) + H_2$ e suas variantes isotópicas, foram, sempre que possível, comparados com estudos experimentais descritos na literatura. Esta comparação permitiu aferir a qualidade do trabalho desenvolvido.

Efectuaram-se, para a reacção $O(^1D) + H_2$, cálculos termalizados para temperaturas entre 15 K e 1000 K. Por forma a estudar o efeito isotópico, realizou-se para a reacção $O(^1D) + D_2$ um cálculo termalizado a 300 K. A constante de velocidade para esta reacção é apresentada na tabela 5.3. Para cada temperatura, as condições iniciais das trajectórias foram definidas de modo a reproduzir as distribuições de Boltzmann para a translação, vibração e rotação das espécies reagentes, tendo o cuidado de incluir o efeito estatístico do spin nuclear nos níveis rotacionais, J , da diatómica, de acordo com o princípio de Pauli [226]:

- Para o caso da diatómica H_2 , J ímpar é três vezes mais provável que J par, uma vez que o núcleo apresenta spin 1/2 e a função de onda electrónica é $^1\Sigma_g^+$;
- Para o caso da diatómica D_2 , J par é duas vezes mais provável que J ímpar, uma vez que o núcleo apresenta spin 1;
- Para o caso da reacção $O(^1D) + DH$, J par e J ímpar são igualmente prováveis.

Os resultados obtidos para as diferentes temperaturas encontram-se reunidos nas tabelas 5.2 e 5.3.

O número de trajectórias calculadas para cada temperatura, N_T , é apresentado na segunda coluna das tabelas 5.2 e 5.3; na terceira coluna é apresentado o número de trajectórias reactivas, N_R ; na quarta coluna é apresentada a probabilidade da reacção ocorrer, P_R . O parâmetro de impacto máximo, b_{max} , foi obtido conforme descrição apresentada anteriormente (ver página 146 da secção 5.3).

Nas tabelas 5.2 e 5.3 são ainda apresentadas as secções eficazes calculadas para cada uma das temperaturas. Este cálculo está associado a um intervalo de confiança de 68 %.

Tabela 5.2: Constantes de velocidade a diferentes temperaturas obtidas a partir do cálculo de trajetórias quasiclássicas, usando a nova SEP da molécula de água: onde T está expresso em K, b_{max} em Å, $(k(T) \pm \Delta k)$ em $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ e $(\sigma_r \pm \Delta\sigma_r)$ em Å^2 .

T	N_T	N_R	b_{max}	P_R	$10^{10}(k(T) \pm \Delta k)$	$\sigma_r \pm \Delta\sigma_r$
15	9951	3795	10.0	0.381	1,009±0,013	119,81±1,53
23	9986	3510	9.5	0.351	1,040±0,014	99,66±1,35
50	4900	1641	8.0	0.335	1,036±0,021	67,34±1,36
100	4987	1333	7.3	0.267	0,973±0,023	44,75±1,05
150	4990	1149	7.0	0,230	0,944±0,024	35,44±0,92
200	4995	1133	6.6	0,227	0,955±0,025	31,04±0,81
250	4996	1178	6.2	0,236	0,979±0,025	28,47±0,72
300	4997	1254	5.8	0,251	0,999±0,024	26,52±0,65
350	4999	1313	5.5	0,263	1,016±0,024	24,96±0,59
400	4998	1392	5.2	0,279	1,029±0,023	23,66±0,54
450	5000	1569	4.8	0,314	1,048±0,022	22,71±0,48
500	5000	1717	4.5	0,343	1,062±0,028	21,85±0,43
600	5000	1796	4.3	0,359	1,112±0,021	20,86±0,39
700	5001	1727	4.3	0,345	1,154±0,022	20,06±0,39
800	5000	1760	4.2	0,352	1,200±0,023	19,51±0,37
900	5000	1695	4.2	0,339	1,226±0,024	18,79±0,37
1000	5000	1993	3.8	0,399	1,244±0,022	18,08±0,31

Da análise dos resultados da tabela 5.2, podemos concluir que a secção eficaz de reacção diminui claramente para temperaturas na gama de valores $15 < T/\text{K} < 350$ ao passo que para temperaturas superiores a 350 K ela é praticamente constante.

As constantes de velocidade termalizadas, $k(T)$ (ver equação 4.4, página 146) dependem, como já foi referido, do produto de três termos: um termo constante ($g = \frac{1}{3}$), um termo que aumenta com a raiz quadrada da temperatura ($\sqrt{(8k_B T)/(\pi\mu)}$) e um terceiro termo que diz respeito à secção eficaz ($\pi b_{max}^2 N_R/N_T$).

Tabela 5.3: Constante de velocidade para a reacção $O(^1D) + D_2$ a 300 K, obtida a partir do cálculo de trajectórias quasiclássicas, usando a nova SEP da molécula de água. As grandezas tabeladas apresentam unidades idênticas às da tabela 5.2.

T	N_T	N_R	b_{max}	P_R	$10^{10}(k(T) \pm \Delta k)$	$\sigma_r \pm \Delta\sigma_r$
300	4995	1291	5.8	0.258	$0,768 \pm 0,018$	$27,31 \pm 0,65$

Da análise dos valores obtidos verifica-se que, para $T < 350$ K, $k(T)$ é praticamente constante, facto que poderá dever-se à compensação entre o aumento da velocidade e a diminuição da secção eficaz. Para temperaturas superiores a 350 K, verifica-se um aumento de $k(T)$, já que para esta gama de temperaturas σ_r é praticamente constante (diminui pouco) e a velocidade relativa aumenta.

Na figura 5.6 (apresentada na página 178) são comparados os resultados obtidos para as constantes de velocidade termalizadas com os dados experimentais [20, 39, 40] e com os resultados obtidos com outras superfícies de energia potencial descritas na literatura [36–38].

5.3.2 O papel dos estados excitados

Todos os cálculos aqui efectuados usaram a nova SEP para o estado fundamental da molécula H_2O . O papel de outras superfícies no cálculo de constantes de velocidade para a reacção $O(^1D) + H_2$ foi objecto de um estudo detalhado levado a cabo por Schatz e colaboradores, encontrando-se descrito em diversas publicações [40, 235, 241].

Neste trabalho referem-se, de uma forma sucinta, os aspectos considerados relevantes para a descrição do papel dos estados excitados na reacção em estudo:

- A interacção $O(^1D) + H_2$ dá origem a cinco superfícies de energia potencial. Além da superfície do estado fundamental, $^1A'$, também

as duas primeiras superfícies excitadas da molécula de água, estados $2^1A'$ e $1^1A''$, contribuem também para esta reacção;

- As duas primeiras superfícies excitadas da molécula H_2O afectam a dependência da secção eficaz com a energia, para energias acima de $3,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. A dependência das constantes de velocidade com a temperatura apresenta uma contribuição para temperaturas superiores a 400 K, sendo que para a temperatura de 1000 K esta contribuição é de aproximadamente $0,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
- Para geometrias colineares, devido ao acoplamento electrostático não adiabático entre os estados Σ e Π de menor energia, a secção eficaz recebe uma contribuição do estado Π de aproximadamente 10 %.

Na tabela 5.4 encontram-se reunidos os resultados das constantes de velocidade termalizadas obtidas do estudo da dinâmica usando trajectórias quasiclássicas. Na segunda coluna da tabela estão reunidos os valores obtidos sem qualquer correcção. A terceira e quarta colunas traduzem, respectivamente, a contribuição de 10 % e a contribuição proposta para temperaturas elevadas ($T \geq 400 \text{ K}$). Finalmente, a última coluna apresenta o resultado final para as constantes de velocidade termalizadas após aplicação das contribuições dos estados excitados descritas na literatura [40, 235].

A figura 5.6 mostra a variação da constante de velocidade com a temperatura. É também apresentada uma estimativa da constante de velocidade para a reacção $O(^1D) + H_2$ incluindo os efeitos dos estados excitados. O procedimento seguido para obter esta estimativa resume-se ao produto das constantes de velocidade, obtidas neste trabalho para o estado fundamental, por um factor de 1,1 e para temperaturas mais elevadas adicionou-se a contribuição das duas primeiras superfícies excitadas, $2^1A'$ e $1^1A''$, contribuição esta que foi estimada por Schatz e colaboradores.

A linha que representa os resultados relativos à aplicação das contribuições dos estados excitados propostas por Schatz e colaboradores revela uma boa concordância com os resultados experimentais mais recentes para esta reacção: $k(300 \text{ K})/10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1,0 \pm 0,2$ [37], $1,2 \pm 0,1$ [38] e $1,1 \pm 0,1$ (para temperaturas entre 200 K e 350 K) [36].

Tabela 5.4: Constantes de velocidade a diferentes temperaturas obtidas a partir do cálculo de trajectórias quasiclássicas, introduzindo correcções. As grandezas tabeladas apresentam unidades idênticas às da tabela 5.2.

T	$10^{10}k(T)^a$	$10^{10}k(T)^b$	Corr ^c	$10^{10}k(T)^d$
15	1,009	1,110	—	1,110
23	1,040	1,144	—	1,144
50	1,036	1,139	—	1,139
100	0,973	1,071	—	1,071
150	0,944	1,039	—	1,039
200	0,955	1,050	—	1,050
250	0,979	1,077	—	1,077
300	0,999	1,099	—	1,099
350	1,016	1,117	—	1,117
400	1,029	1,132	0,020	1,152
450	1,048	1,153	0,030	1,183
500	1,062	1,169	0,040	1,209
600	1,112	1,223	0,080	1,303
700	1,154	1,269	0,100	1,369
800	1,200	1,320	0,142	1,462
900	1,226	1,348	0,240	1,588
1000	1,244	1,368	0,317	1,685

^aResultados obtidos neste trabalho.

^bResultados obtidos após correcção de 10 % [235], ver texto.

^cCorrecção proposta na literatura [40], para temperaturas superiores a 400 K.

^dValores de $k(T)$ obtidos neste trabalho após correcções obtidas da literatura [40, 235].

Na figura 5.6 são ainda apresentados os resultados obtidos usando outras SEP [20, 39, 40].

As contribuições dos estados excitados, que foram aplicadas aos resultados obtidos, foram ainda aplicadas de forma similar aos resultados apresentados para a superfície K [40]. Todos os resultados são apresentados na figura 5.6. Da comparação dos resultados obtidos usando a

SEP construída neste trabalho com os resultados obtidos com outras superfícies, verifica-se que as linhas apresentam comportamentos diferentes. Em particular, a SEP de Varandas e colaboradores [39] apresenta, em toda a sua extensão, grande distanciamento dos resultados obtidos; a SEP de Schatz e colaboradores [40] apresenta sempre valores superiores de $k(T)$ para todas as temperaturas apresentadas na figura; por fim, a superfície de Schinke e Lester (SL1) [20], e para temperaturas inferiores a 300 K, apresenta resultados distantes dos experimentais e dos obtidos neste trabalho, sendo que para temperaturas entre os 300 K e 450 K apresenta resultados concordantes com os aqui obtidos e com os dados experimentais disponíveis.

São ainda apresentados resultados para temperaturas inferiores a 50 K (15 K e 23 K). Estas temperaturas foram sugeridas por Iam Sims da School of Chemistry da University of Birmingham. O objectivo desta parte do trabalho seria poder comparar os nossos resultados, para baixas temperaturas, com os resultados experimentais a obter por Iam Sims. No entanto, esta comparação não poderá ser apresentada nesta dissertação devido a dificuldades na obtenção dos resultados experimentais.

5.4 Efeito isotópico $O(^1D) + H_2/D_2$

5.4.1 Cálculos termalizados

Para estudar o efeito isotópico $O(^1D) + H_2/D_2$ foram abordados vários aspectos por forma a poder usar dados experimentais existentes na literatura como termo de comparação.

Numa primeira fase, para as reacções $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$ efectuou-se o cálculo termalizado a 300 K. A energia de colisão foi gerada aleatoriamente e o parâmetro de impacto máximo adoptado foi 5,8 Å para as duas reacções. O número de trajectórias gerado para cada reacção foi de aproximadamente 5000. A probabilidade de ocorrer reacção é 0,251 para a reacção $O(^1D) + H_2$ e 0,258 para a reacção $O(^1D) + D_2$. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 5.2 e 5.3 da

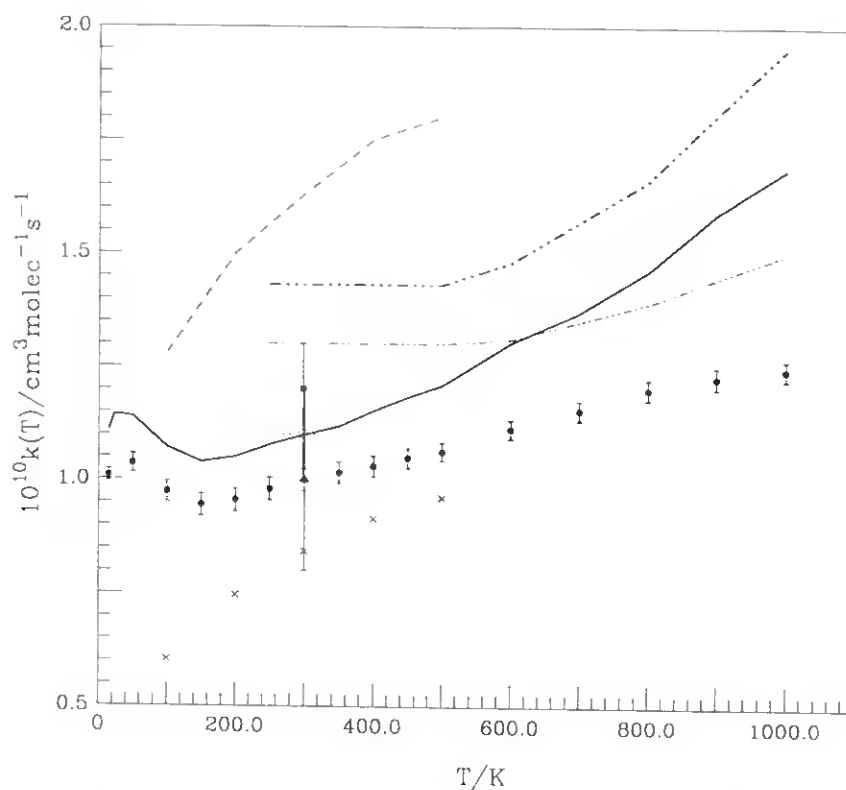


Figura 5.6: Constantes de velocidade para a reacção $O(^1D) + H_2$, a diferentes temperaturas. Dados teóricos: ● obtidos neste trabalho; — obtida neste trabalho com correcções; ×, Schinke (SL1) [20]; ---, Varandas [39]; e -·-·-·-, Schatz [40]. Dados experimentais: ■, Talukdar [38]; △, DeMore [37]; ○ e ·····, Atkinson [36].

secção anterior. Da análise realizada aos valores obtidos verificou-se que as constantes de velocidade termalizadas para as duas reacções apresentam os valores $0,999 \pm 0,024 \text{ cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ e $0,768 \pm 0,018 \text{ cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados permitem concluir que, a 300 K, a razão entre as duas constantes de velocidade, $k_{O(^1D)+H_2}$ e $k_{O(^1D)+D_2}$, apresenta o valor $1.301 \pm 0,044$.

Relativamente às secções eficazes reactivas, $\sigma_{r(O(^1D)+H_2)}$ e $\sigma_{r(O(^1D)+D_2)}$.

os valores que se obtiveram foram, respectivamente, $26,52 \pm 0,65 \text{ \AA}^2$ e $27,31 \pm 0,65 \text{ \AA}^2$. Da razão entre as duas secções eficazes resultou o valor $0,9711 \pm 0,0331$. Estes resultados mostram que a secção eficaz não depende da massa dos reagentes. O principal efeito na constante de velocidade é devido ao efeito da massa na velocidade média relativa, representada pelo termo $\sqrt{(8 k_B T)/(\pi \mu)}$, com $\sqrt{\mu_{O+D_2}/\mu_{O+H_2}} = 1,340$, sendo o efeito da superfície e do ponto zero desprezáveis.

5.4.2 Cálculo para distribuições de energias específicas

Existem na literatura resultados experimentais, para distribuições a energias específicas, que permitem efectuar uma comparação com os resultados obtidos por QCT. Por forma a poder estabelecer esta comparação para o efeito isotópico $O(^1D) + H_2/D_2$ houve a necessidade de reproduzir as distribuições de energias apresentadas na literatura [176]. Note-se que $O(^1D)$ foi obtido por fotodissociação de N_2O com radiação de comprimento de onda de 193 nm, encontrando-se a diatómica termalizada.

Para simular dados experimentais, foi necessário reproduzir a distribuição de energia translacional do centro de massa, $P(E_T)$, dos fotofragmentos da fotodissociação do N_2O (ver figura 3 da referência [242]). A função de distribuição da energia translacional foi obtida por integração da equação 3 da referência [176], usando uma quadratura de Gauss-Laguerre, após escalonamento adequado das coordenadas.

Verificou-se ainda que os 16 pontos, lidos directamente da figura 3 da referência [242], se mostraram suficientes para reproduzir os resultados da velocidade média e da energia média, respectivamente designadas por $\langle v \rangle$ e $\langle E_{c.m.} \rangle$.

Para as diatómicas D_2 , H_2 e DH , obtiveram-se, para $\langle E_{c.m.} \rangle$, os valores 0.18 eV, 0.12 eV e 0.15 eV, respectivamente. Apenas para o caso da diatómica DH o resultado não corresponde ao publicado na literatura [177], onde é apresentado o valor 0.14 eV, facto para o qual não se obteve qualquer explicação. O resultado da distribuição obtida para este caso é apresentado na figura 5.7. Para os outros dois casos, D_2 e H_2 , obtiveram-

-se valores para $\langle E_{c.m.} \rangle$ idênticos aos publicados [176].

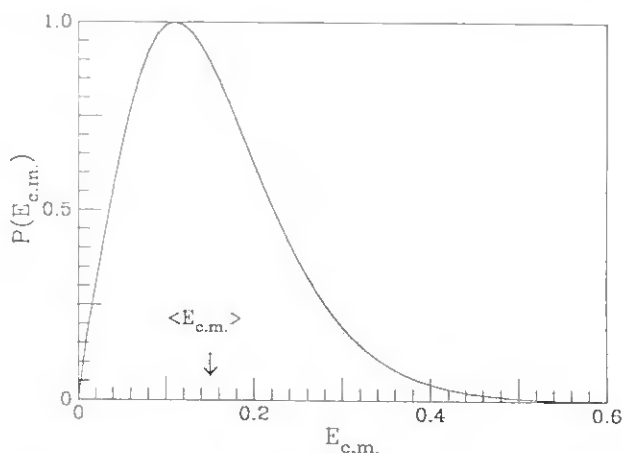


Figura 5.7: Distribuição experimental da energia de colisão de centro de massa para o caso da diatômica reagente DH. A energia de centro de massa média, $\langle E_{c.m.} \rangle$ é igual a 0,15 eV.

Nesta fase, e para o estudo do efeito isotópico, interessa-nos apenas o comportamento de $O(^1D) + H_2$ e de $O(^1D) + D_2$. As distribuições de energias translacionais são apresentadas nas figuras 5.8 e 5.9. Usando estas distribuições de energias, efectuaram-se cálculos de trajectórias quasiclássicas para a reacção $O(^1D) + H_2$ (cerca de 20000 trajectórias) e para a reacção $O(^1D) + D_2$ (cerca de 10000 trajectórias).

Os resultados obtidos para as distribuições de energias translacionais são apresentados na tabela 5.6. Estes podem ser comparados com os valores obtidos da literatura [176] apresentados na tabela 5.7. Da tabela 5.6 calculou-se a razão entre as constantes de velocidade da reacção $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$, obtendo-se o valor $1,147 \pm 0,020$. Para obter este valor usou-se ainda a velocidade média que resultou da distribuição de energias para as duas reacções. O valor apresentado por Koppe e colaboradores em 1993 [176] para este mesmo parâmetro aponta para o valor $1,174 \pm 0,365$.

Resultados experimentais referem, para a razão entre as duas constantes de velocidade, o valor de 1,1 [38] e valores entre 1,1 e 1,4 [243].

Quanto à secção eficaz reactiva, há na literatura dados experimentais [244] que podem ser comparados com os aqui obtidos. Neste caso, para

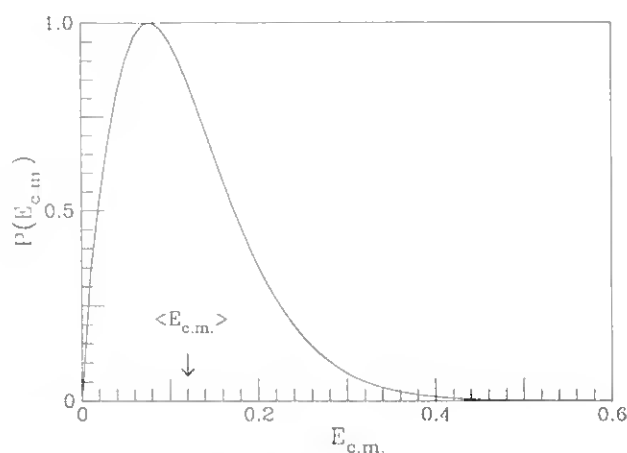


Figura 5.8: Distribuição experimental da energia de colisão de centro de massa para o caso da diatômica reagente H_2 . A energia de centro de massa média, $\langle E_{c.m.} \rangle$ é igual a 0,12 eV.

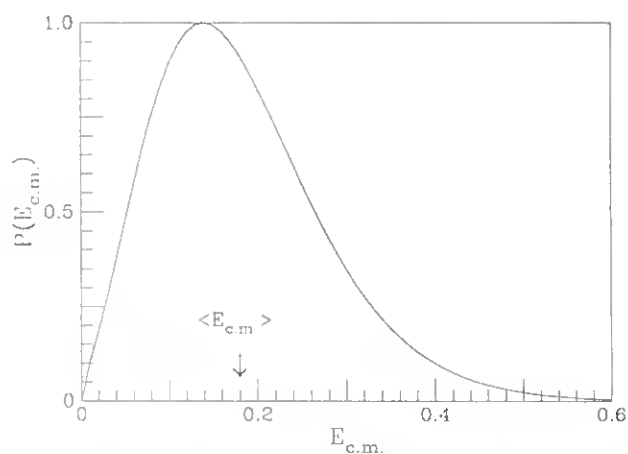


Figura 5.9: Distribuição experimental da energia de colisão de centro de massa para o caso da diatômica reagente D_2 . A energia de centro de massa média, $\langle E_{c.m.} \rangle$ é igual a 0,18 eV.

a razão entre as secções eficazes reactivas das reacções $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$ foi obtido o valor 1,075 em contraponto com o valor 1,086

Tabela 5.5: Valores de $\langle E_{c.m.} \rangle$ e de $\langle v \rangle$ obtidos das distribuições de energias para as reacções $O(^1D) + H_2/DH/D_2$. Os valores de $\langle E_{c.m.} \rangle$ e $\langle v \rangle$ encontram-se expressos em eV e ms^{-1} , respectivamente.

Reacção	$\langle E_{c.m.} \rangle^a$	$\langle v \rangle^a$	$\langle E_{c.m.} \rangle^b_{exp.}$	$\langle v \rangle^b_{exp.}$
$O(^1D) + H_2$	0.12	3394.18	0.12	3552.63 ± 1055.90
$O(^1D) + DH$	0.15	3252.03	0.14	3300.00 ± 1147.49
$O(^1D) + D_2$	0.18	3180.20	0.18	3285.71 ± 970.59

^aCalculado a partir dos valores obtidos dos resultados deste trabalho.

^bCalculado a partir dos valores obtidos da literatura [176], para as reacções $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$ e da literatura [177] para a reacção $O(^1D) + DH$.

Tabela 5.6: Constante de velocidade e secção eficaz a 300 K para $O(^1D) + H_2/D_2$ obtida usando a distribuição de energias descrita no texto. As grandezas tabeladas apresentam unidades idênticas às da tabela 5.2.

Reacção	N_T	N_R	b_{max}	P_R	$10^{10}(k \pm \Delta k)$	$\sigma_r \pm \Delta\sigma_r$
$O(^1D) + H_2$	19999	6523	4.2	0.326	1.227 ± 0.012	18.08 ± 0.18
$O(^1D) + D_2$	10000	3347	4.0	0.335	1.070 ± 0.015	16.82 ± 0.24

(obtido da literatura [176]).

Note-se que, atendendo a que as experiências de feixes moleculares necessitam de uma calibração de forma a obter valores absolutos, estes foram usados para comparar a razão entre os valores publicados, ou seja, o efeito isotópico.

Pode então concluir-se que, relativamente ao efeito isotópico $O(^1D) + H_2/D_2$, os resultados obtidos por cálculos QCT, usando a nova SEP e simultaneamente usando a distribuição de energia de centro de massa, permitiram obter resultados que apresentam uma boa concordância com os resultados experimentais disponíveis para as duas reacções.

Tabela 5.7: Constante de velocidade e secção eficaz a 300 K para $O(^1D) + H_2/D_2$ obtidos da literatura [176]. As grandezas tabeladas apresentam unidades idênticas às da tabela 5.2 e $\langle E_{c.m.} \rangle$ está expresso em eV.

Reacção	$\langle E_{c.m.} \rangle$	$10^{10}(k \pm \Delta k)$	$\sigma_r \pm \Delta\sigma_r$
$O(^1D) + H_2$	0,12	$2,7 \pm 0,6$	$38,0 \pm 7,5$
$O(^1D) + D_2$	0,18	$2,3 \pm 0,5$	$35,0 \pm 7,0$

5.4.3 A relação $\Gamma_{H/D}$

Com a relação H/D, aqui designada por $\Gamma_{H/D}$, pretendeu-se verificar qual o efeito isotópico entre as reacções $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$, considerando energias de colisão fixas. A relação $\Gamma_{H/D}$ foi determinada através da razão entre as secções eficazes da reacção $O(^1D) + H_2$ e da reacção $O(^1D) + D_2$. O estudo desta relação tem sido alvo de numerosos trabalhos [20, 164, 165]. Os mais recentes estudos assumem que as reacções $O(^1D) + H_2/D_2$ se dão na SEP de menor energia, $^1A'$, via um mecanismo de inserção. Estudos de trajectórias realizadas por Kuntz e colaboradores [170] e por Schatz e colaboradores [173, 174] consideraram as superfícies excitadas. Numa publicação recente, Hsu e colaboradores [244] descrevem um trabalho experimental envolvendo estas reacções onde é mostrada o comportamento de $\Gamma_{H/D}$ e da secção eficaz de colisão em função das energias de colisão fixas, E_{col} .

Usando a nova SEP e o método de cálculo QCT (descrito no capítulo 4) efectuou-se um cálculo comparativo com os dados disponíveis [244]. Para isso, realizaram-se cálculos de trajectórias quasiclássicas para energias de colisão fixas de valor 0,5, 1,0 e 5,0 kcal mol⁻¹, para as duas reacções. Para a reacção $O(^1D) + H_2$ usou-se, para temperatura inicial dos reagentes, o valor 150 K e para a reacção $O(^1D) + D_2$ usou-se uma temperatura de 100 K. Estes valores de temperatura são idênticos aos usados pelos autores dos resultados experimentais com os quais se pretende fazer um estudo comparativo.

Tabela 5.8: Constante de velocidade e secção eficaz para a reacção $O(^1D) + H_2$ e para a reacção $O(^1D) + D_2$. As grandezas tabeladas apresentam unidades idênticas às da tabela 5.2 e E_{col} encontra-se expresso em kcal mol⁻¹.

E_{col}	N_T	N_R	b_{max}	P_R	$10^{10}(k \pm \Delta k)$	$\sigma_r \pm \Delta\sigma_r$
0.5 ^a	9999	5887	4,0	0.589	0,788±0.007	29,59±0,25
0,5 ^b	9998	6074	4.0	0.608	0.495±0.004	30,54±0,25
1.0 ^a	10000	5022	3,8	0.502	0.607±0.006	22,78±0,23
1.0 ^b	10000	5136	3.8	0.514	0.378±0.004	23,30±0,23
5.0 ^a	10001	8151	2,5	0.815	0,426±0.002	16,00±0,08
5,0 ^b	10000	8144	2,5	0.814	0.259±0,001	15,99±0,08

^aDiz respeito à reacção $O(^1D) + H_2$.

^bDiz respeito à reacção $O(^1D) + D_2$.

Na tabela 5.8 encontram-se reunidos os valores das constantes de velocidade e das secções eficazes reactivas obtidos para as duas reacções após a geração de cerca de 10000 trajectórias, para cada uma das três energias de colisão.

Na figura 5.10 são apresentados os valores da secção eficaz obtidos por cálculos QCT e retirados da literatura [244], para as reacções $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$. Por forma a poder compará-los, e porque o valor de σ_r obtido a partir de feixes moleculares [244] não é um valor absoluto, optou-se por fazer um escalonamento aos resultados QCT, apresentando, por isso, valores diferentes dos que estão na tabela 5.8.

O rápido declínio de σ_r a baixas energias de colisão é característico das reacções de captura sem barreira de energia potencial. Comportamento similar foi verificado da análise dos cálculos teóricos levados a cabo para as reacções em causa e baseados em mecanismos de inserção (ver, por exemplo, [244]).

Pode ainda referir-se que, para baixas energias de colisão, σ_r para a reacção $O(^1D) + H_2$ apresenta valores inferiores aos observados para a mesma grandeza na reacção $O(^1D) + D_2$. Para valores de energia de colisão superiores a aproximadamente 2.4 kcal mol⁻¹, verifica-se nos

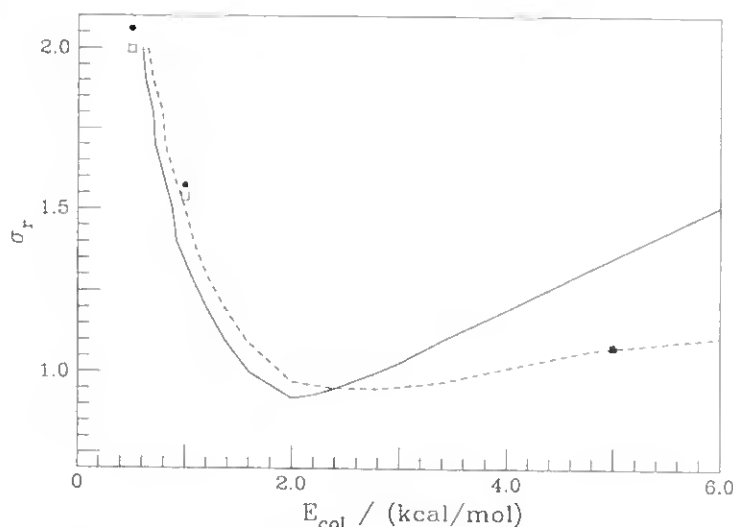


Figura 5.10: Secção eficaz para $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$ a energias fixas, respectivamente, \bullet e \square . Para estas reacções, os resultados experimentais [244] correspondem às linhas — e ---, respectivamente.

dados experimentais uma tendência contrária. Os resultados obtidos para uma energia de colisão de $5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ apresentam para as duas reacções, valores idênticos para a grandeza σ_r .

A diferença observada entre o resultado obtido e o experimental, para energias de colisão elevadas, é possivelmente justificada pelo papel das superfícies excitadas, onde, pela existência de barreira, os efeitos de energia do ponto zero deverão desempenhar um papel importante.

Relativamente aos dados experimentais para valores de energia superiores a $3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, para o caso da reacção $O(^1D) + H_2$, não há dados experimentais para esta zona da figura 5.10, resultando a linha apresentada (—) de uma estimativa sem suporte experimental.

Na figura 5.11 apresentam-se os valores de $\Gamma_{H/D}$ obtidos dos cálculos QCT e os obtidos da literatura [244]. Da comparação destes valores verifica-se novamente uma diferença no caso de energias mais elevadas, o que poderá ser justificado pelo papel das superfícies excitadas. Os valores obtidos para a secção eficaz são aproximadamente constantes enquanto que as constantes de velocidade obtidas apresentam diferenças (devendo-se este facto às diferenças nas velocidades médias, ou seja, a diferenças

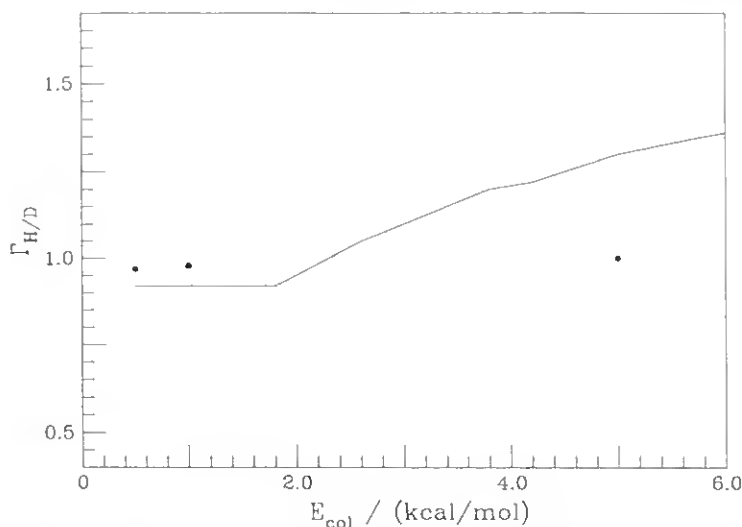


Figura 5.11: Relação $\Gamma_{H/D}$ para as reacções $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$, a energias fixas. • corresponde aos resultados QCT e a linha — corresponde aos resultados experimentais [244].

nas frequências de colisão).

5.5 Distribuição da população rotacional e vibracional

A reacção $O(^1D) + H_2$ ocorre predominantemente através de um mecanismo de inserção ao longo da superfície de energia potencial do estado fundamental, $^1A'$. Para energias de colisão elevadas, o envolvimento de superfícies dos estados excitados torna-se possível. Esta reacção ocorre na SEP do primeiro estado excitado, $^1A''$, via um mecanismo de abstracção e povoa, quase exclusivamente, os níveis $v = 3$ e $v = 4$ do produto de reacção OH.

Do nosso conhecimento, o mais recente estudo experimental da distribuição da população rotacional, para a reacção $O(^1D) + H_2$, foi feito por Aoiz e colaboradores [245]. Os resultados experimentais da dis-

tribuição da população rotacional para os produtos da reacção foram facultados por um dos colaboradores, Vallance [246] da Universidade de Oxford. Estes permitiram efectuar uma comparação com os resultados que obtivemos para uma energia de colisão média de 0,12 eV. Dada a semelhança das condições experimentais, usou-se, para essa comparação, a distribuição de energias de colisão proposta por Koppe e colaboradores [176] (descrita na secção 5.4). Nesta fase apenas se discutirão os resultados da distribuição da população rotacional.

No trabalho realizado por Aoiz e colaboradores [245] são apresentadas as distribuições dos estados quânticos rotacionais do produto OH medidos para $v = 3$ e $v = 4$; no mesmo trabalho estes resultados são comparados com os que se obtiveram a partir de estudos QCT e QM (cálculos quânticos) nas superfícies $1^1A'$ e $1^1A''$. Os cálculos QCT e QM apresentados por Aoiz e colaboradores foram realizados usando duas SEP, uma de Ho e colaboradores [29] (SEP K) e a outra de Dobbyn e Knowles [202,247] (SEP DK). Da comparação dos resultados concluíram que a SEP DK fornece uma melhor descrição da dinâmica da reacção $O(^1D) + H_2$.

Foram analisados os resultados da distribuição da população rotacional para os casos em que $v = 2$, $v = 3$ e $v = 4$. Para cada um a distribuição da população rotacional apresentada foi normalizada para a soma dos três níveis vibracionais.

Na figura 5.12 é apresentada a distribuição da população rotacional para a reacção $O(^1D) + H_2$ para os três valores de v . Na mesma figura, N representa o nível rotacional e $P(N)$ diz respeito à probabilidade desse nível se encontrar povoado.

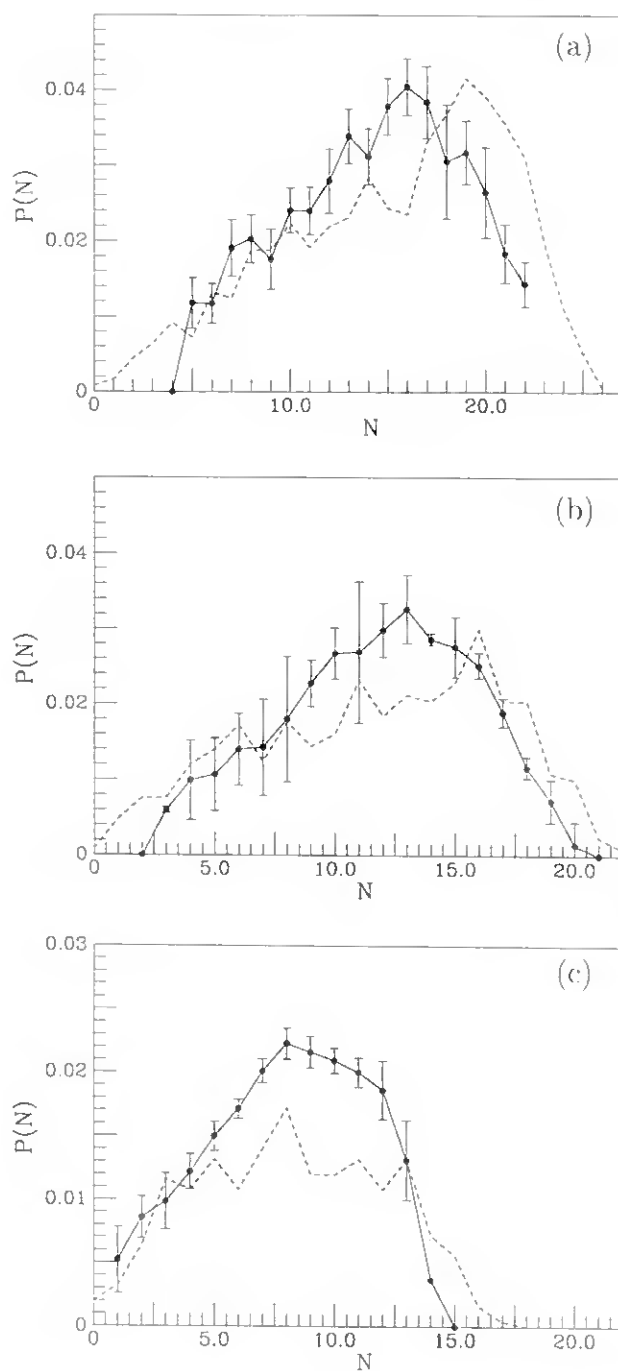


Figura 5.12: Distribuição da população rotacional na reacção $O(^1D) + H_2$ para $v=2, 3$ e 4 , respectivamente, figura (a), (b) e (c). A linha — e os pontos • correspondem a dados experimentais [246]; a linha --- corresponde aos resultados obtidos neste trabalho.

Da análise da figura 5.12 podemos verificar que para os dois primeiros casos parece haver nos resultados QCT obtidos uma maior ocupação populacional para níveis rotacionais superiores, quando comparados com o que é observado nos resultados experimentais [246]. É de referir que, como os resultados foram obtidos de cálculos QCT, a atribuição dos níveis quânticos é aproximada.

Para os três casos estudados ($v = 2$, $v = 3$ e $v = 4$) a distribuição vibracional experimental apresenta, em termos percentuais, os valores 45,98, 33,20 e 20,82, respectivamente. Dos resultados QCT obtidos para esta distribuição resultaram em percentagem os valores 50,98, 32,52 e 16,50, respectivamente para $v = 2$, $v = 3$ e $v = 4$. A comparação permite verificar uma razoável concordância entre os resultados QCT e os resultados experimentais.

Aoiz e colaboradores referem ainda no seu trabalho [245] que o pico da linha que dá a distribuição da população rotacional para $v = 4$ é deslocado para valores de N inferiores quando é considerada a superfície do primeiro estado excitado $^1A''$, melhorando a concordância entre a distribuição experimental e as medidas das duas distribuições teóricas QCT e QM aplicados à SEP DK.

O facto de se considerar a SEP do primeiro estado excitado, faz com que a população de $v = 4$ aumente relativamente a $v = 3$. Esta observação, evidenciada no trabalho já referido, vai ao encontro do observado nos resultados que obtivemos. É de esperar que a inclusão de superfícies excitadas contribua ainda mais para a ocupação de níveis vibracionais superiores.

Por comparação da população vibracional de $v = 4$ e $v = 3$ resultante dos cálculos QCT efectuados, obtém-se uma relação $8P(v = 4)/P(v = 3)$ que apresenta o valor de aproximadamente 0,51, valor que parece constituir um razoável resultado quando comparado com o obtido para a SEP DK, tanto a nível de cálculo QCT como a nível QM, 0,47 e 0,53, respectivamente. Na tabela 5.9 (adaptada da referência [245]) é apresentado o resultado para a relação $P(v = 4)/P(v = 3)$ obtido por QCT na SEP construída neste trabalho.

Relativamente à distribuição da energia total em energia translacional, vibracional e rotacional, obtiveram-se, em percentagem, os valores 30,64, 34,54 e 34,82, respectivamente.

Na ausência de dados experimentais com os quais se pudesse estabe-

Tabela 5.9: Relação $P(v=4)/P(v=3)$ obtida por QCT, QM e por determinações experimentais.

$P(v=4)/P(v=3)$	QCT ^a	QCT ^b	QM ^b	Expt. ^c
$1^1A'$ (apenas)	0,507	$0,47 \pm 0,01$	0,53	-
$1^1A' + 1^1A''$	-	$0,60 \pm 0,01$	0,61	$0,59 \pm 0,05$

^aDiz respeito ao resultado do nosso trabalho.

^bDiz respeito à SEP DK, ver referência [245].

^cDiz respeito ao trabalho experimental descrito na referência [245].

lecer uma comparação, não foram efectuados outros estudos a nível de distribuição de população rotacional, para as reacções $O(^1D) + D_2/DH$.

5.6 Cálculo QCT a energias de colisão fixas

5.6.1 Secção eficaz de colisão

Apresentam-se os resultados de cálculos para energias de colisão fixas para as reacções $O(^1D) + H_2/DH/D_2 \rightarrow OH/D + H/D$. Alguns resultados já foram apresentados antes (ver tabela 5.8, página 184). Os cálculos foram efectuados para valores de energias para os quais existem na literatura dados experimentais [227, 234, 236, 241] podendo, deste modo, ser objecto de comparação. Os autores dos trabalhos experimentais referidos não apresentam valores das secções eficazes mas sim valores de secções eficazes diferenciais. A secção eficaz é medida em função do ângulo de deflexão dos produtos formados.

Para a reacção $O(^1D) + H_2$ realizaram-se cálculos para cinco energias de colisão, à temperatura inicial da diatómica de 300 K, e usando como condições iniciais condições idênticas às usadas para obter os dados experimentais disponíveis para duas destas energias [227]: 1,9 e 3,0 kcal mol⁻¹.

É de salientar que, por forma a efectuar uma comparação com resultados quânticos preliminares, realizados por um elemento do grupo de Química Teórica usando a nova SEP, foram realizados cálculos QCT

Tabela 5.10: Secção eficaz de colisão a energias fixas para a reacção $O(^1D) + H_2$, obtida a partir de cálculos QCT, usando a nova SEP da molécula de água. As grandezas tabeladas apresentam unidades idênticas às da tabela 5.2.

E_{col}	N_T	N_R	b_{max}	P_R	$(\sigma_r \pm \Delta\sigma_r)$
0,5	9999	5887	4,0	0,589	$29,59 \pm 0,25$
1,0	10000	5022	3,8	0,502	$22,78 \pm 0,23$
1,9	10000	6791	3,0	0,679	$19,20 \pm 0,13$
3,0	10001	7075	2,8	0,707	$17,42 \pm 0,11$
5,0	10001	8151	2,5	0,815	$15,99 \pm 0,08$

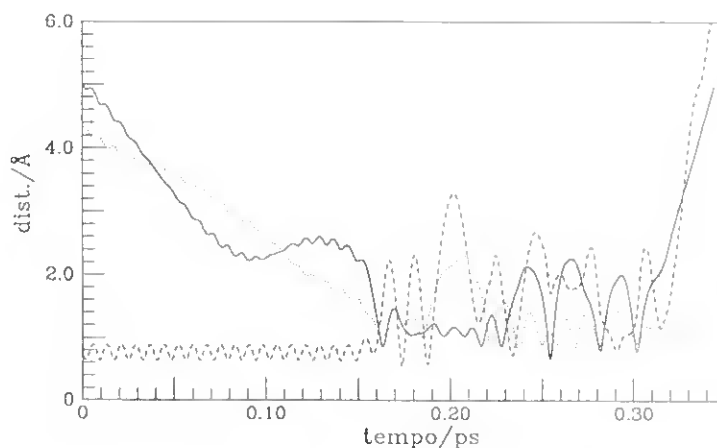


Figura 5.13: Distância *vs.* tempo para uma trajetória da reacção $O(^1D) + H_2$. As distâncias das três diatómicas, R_{OH} , R_{HH} e R_{OH} , correspondem às linhas —, --- e ·····, respectivamente. A energia translacional inicial é de $1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$.

para mais três valores de energias de colisão: $0,5$, $1,0$ e $5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Na tabela 5.10 estão reunidos os resultados para as secções eficazes de colisão para cada uma das cinco energias de colisão consideradas. Para

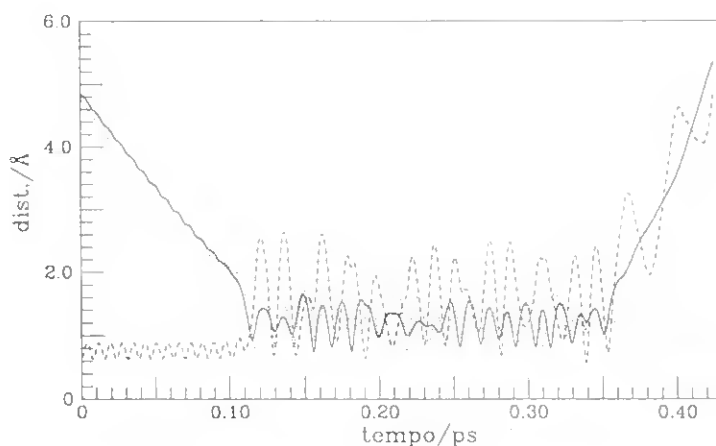


Figura 5.14: Distância *vs.* tempo para uma trajetória da reacção $O(^1D) + H_2$, a uma energia de colisão de $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. As linhas correspondem ao descrito na figura 5.13.

cada energia realizaram-se cerca de 10000 trajetórias. O valor obtido para a secção eficaz de colisão diminui à medida que a energia de colisão aumenta.

Das cinco energias fixas estudadas, serão apresentadas, a título de exemplo, duas trajetórias reactivas para as energias 1.9 e $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ver figuras 5.13 e 5.14, respectivamente).

A figura 5.13 permite observar a rotação da diatómica H_2 antes da colisão e simultaneamente observar a sua influência no comportamento das distâncias entre o $O(^1D)$ e cada um dos H da diatómica H_2 .

No caso da trajetória apresentada na figura 5.13, que corresponde a uma energia de colisão de $1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, verifica-se que o complexo formado, $(H_2O)^*$, tem um tempo de vida da ordem dos 150 fs. No caso da trajetória com energia de colisão de $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ver figura 5.14) o complexo formado apresenta um tempo de vida superior, cerca de 250 fs.

No caso da reacção $O(^1D) + D_2$ foram realizados cálculos de trajetórias quasiclássicas para 2.4 e $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Para a primeira energia existem resultados de Ahmed e colaboradores [234]; para a segunda

energia existem resultados obtidos por Alagia e colaboradores [227].

Tabela 5.11: Secção eficaz de colisão a energias fixas para a reacção $O(^1D) + D_2$, obtida a partir de cálculos QCT, usando a nova SEP da molécula de água. As grandezas tabeladas apresentam unidades idênticas às da tabela 5.2.

E_{col}	N_T	N_R	b_{max}	P_R	$(\sigma_r \pm \Delta\sigma_r)$
0,5	9998	6074	4,0	0,608	$30,54 \pm 0,25$
1,0	10000	5136	3,8	0,514	$23,30 \pm 0,23$
2,4	10000	7388	2,8	0,739	$18,20 \pm 0,11$
5,0	10000	8144	2,5	0,814	$15,99 \pm 0,08$
5,3	10001	8062	2,5	0,806	$15,83 \pm 0,08$

As temperaturas iniciais da diatómica a que foram realizados estes cálculos estão indicadas na literatura, sendo de 5 K para uma energia de 2,4 kcal mol⁻¹ e de 573 K para uma energia de 5,3 kcal mol⁻¹.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.11.

Para a reacção $O(^1D) + D_2$ foram ainda efectuados cálculos QCT para mais três energias de colisão fixas: 0,5, 1,0 e 5,0 kcal mol⁻¹. As figuras 5.15 (a) e (b) mostram duas trajectórias reactivas para cada uma das energias 2,4 e 5,3 kcal mol⁻¹. Da observação das duas trajectórias verifica-se que: para a energia de colisão de 2,4 kcal mol⁻¹, o complexo formado após a colisão apresenta um tempo de vida de cerca de 70 fs; para a energia de colisão de 5,3 kcal mol⁻¹ o tempo de vida do complexo formado é de aproximadamente 108 fs.

Da análise efectuada aos resultados da tabela 5.11 no que se refere à secção eficaz, verifica-se, à semelhança do que sucedeu para a reacção $O(^1D) + H_2$, que o valor de σ_r diminui com o aumento da energia de colisão.

Relativamente à reacção $O(^1D) + DH$, foi estudada realizando cálculos de trajectórias quasiclássicas a três energias fixas: 2,05, 3,7 e 4,55 kcal mol⁻¹. Para estas três energias existem na literatura resultados experimentais obtidos por Hsu e colaboradores (ver referências [236, 241]).

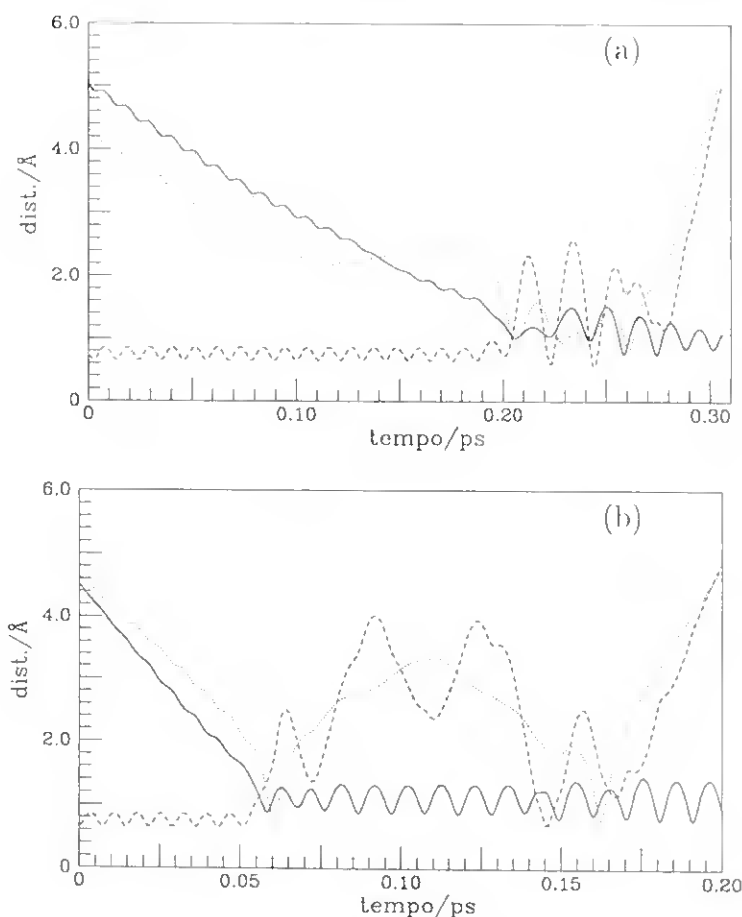


Figura 5.15: Distância *vs.* tempo para uma trajetória da reacção $O(^1D) + D_2$, a uma energia de colisão de 2,4 e de 5,3 kcal mol⁻¹, respectivamente (a) e (b). As distâncias das três diatómicas, R_{OD} , R_{DD} e R_{OD} , correspondem às linhas —, --- e ·····, respectivamente.

Todos os cálculos para esta reacção foram efectuados à temperatura inicial da diatómica de 50 K (temperatura usada para obter os resultados experimentais).

Na tabela 5.12 são apresentados os valores da secção eficaz de colisão, que novamente diminuem com o aumento da energia de colisão.

Nas figuras 5.16 e 5.17 são apresentadas trajetórias reactivas para

Tabela 5.12: Secção eficaz de colisão a energias fixas para a reacção $O(^1D) + DH$, obtida a partir de cálculos QCT, usando a nova SEP da molécula de água. Unidades idênticas às apresentadas em tabelas anteriores.

E_{col}	N_T	N_R^a	N_R^b	$\Gamma_{H/D}$	b_{max}	P_R	$\sigma_r \pm \Delta\sigma_r$
2,05	10000	2512	5394	2,147	2,8	0,791	$19,47 \pm 0,10$
3,7	10000	2256	4776	2,117	2,8	0,703	$17,32 \pm 0,11$
4,55	9999	2228	4577	2,054	2,8	0,681	$16,76 \pm 0,11$

^aDiz respeito ao número de trajectórias reactivas, cujos produtos são OH + D.

^bDiz respeito ao número de trajectórias reactivas, cujos produtos são OD + H.

as energias fixas 2,05, 3,7 e 4,55 kcal mol⁻¹. As trajectórias apresentadas nas figuras para as diferentes reacções correspondem à primeira trajectória reactiva do cálculo. Não houve qualquer outro critério de escolha.

Na tabela 5.13 encontram-se reunidos os valores resultantes do estudo do tempo de vida médio do complexo, para as reacções $O(^1D) + H_2/D_2/DH$ às diferentes energias de colisão. Para isso, usaram-se as primeiras 100 trajectórias reactivas. Considerou-se como complexo as configurações onde a energia potencial assumia um valor de 0,2 eV menor que a energia de dissociação H + OH.

Da análise dos valores tabelados verificou-se que, para as reacções $O(^1D) + H_2$ e $O(^1D) + D_2$, o tempo de vida médio do complexo formado aumenta com o aumento da energia de colisão.

Para a reacção $O(^1D) + DH$, no caso em que os produtos formados são OD + H, obtêm-se, para as três energias de colisão estudadas, valores de tempo de vida médio do complexo sistematicamente inferiores aos obtidos quando os produtos da reacção são OH + D. O efeito da variação da energia de colisão, para qualquer destes casos (OD + H ou OH + D) não parece significativo.

Ainda da análise da tabela 5.13 pode verificar-se que o tempo de vida médio do complexo formado parece apresentar valores superiores quando se trata da reacção $O(^1D) + D_2$, relativamente à reacção $O(^1D) + H_2$.

Tabela 5.13: Tempos de vida dos complexos formados, para as reacções $O(^1D) + H_2/D_2/DH$, a diferentes energias de colisão.

Reacção	$E_{col}/\text{kcal mol}^{-1}$	t_{vc}^a/fs
$O + H_2 \rightarrow OH + H$	1,9	79,2
$O + H_2 \rightarrow OH + H$	3,0	95,4
$O + D_2 \rightarrow OD + D$	2,4	129,2
$O + D_2 \rightarrow OD + D$	5,3	146,4
$O + DH \rightarrow OD + H$	2,05	88,0
$O + DH \rightarrow OD + H$	3,7	79,8
$O + DH \rightarrow OD + H$	4,55	91,4
$O + DH \rightarrow OH + D$	2,05	105,4
$O + DH \rightarrow OH + D$	3,7	134,9
$O + DH \rightarrow OH + D$	4,55	131,0

^aO parâmetro t_{vc} corresponde ao tempo de vida do complexo, obtido para a média das 100 primeiras trajetórias reactivas.

Ao observar os resultados para as diferentes energias, na reacção $O(^1D) + DH$ verifica-se que quando os produtos de reacção são $OD + H$ o tempo de vida do complexo, em média, apresenta sempre um valor inferior ao obtido para o caso em que os produtos da reacção são $OH + D$.

A figura 5.18 apresenta o comportamento da secção eficaz de colisão para as diferentes reacções e para as diferentes energias. Na figura pode observar-se a diminuição da secção eficaz de colisão com o aumento da energia de colisão.

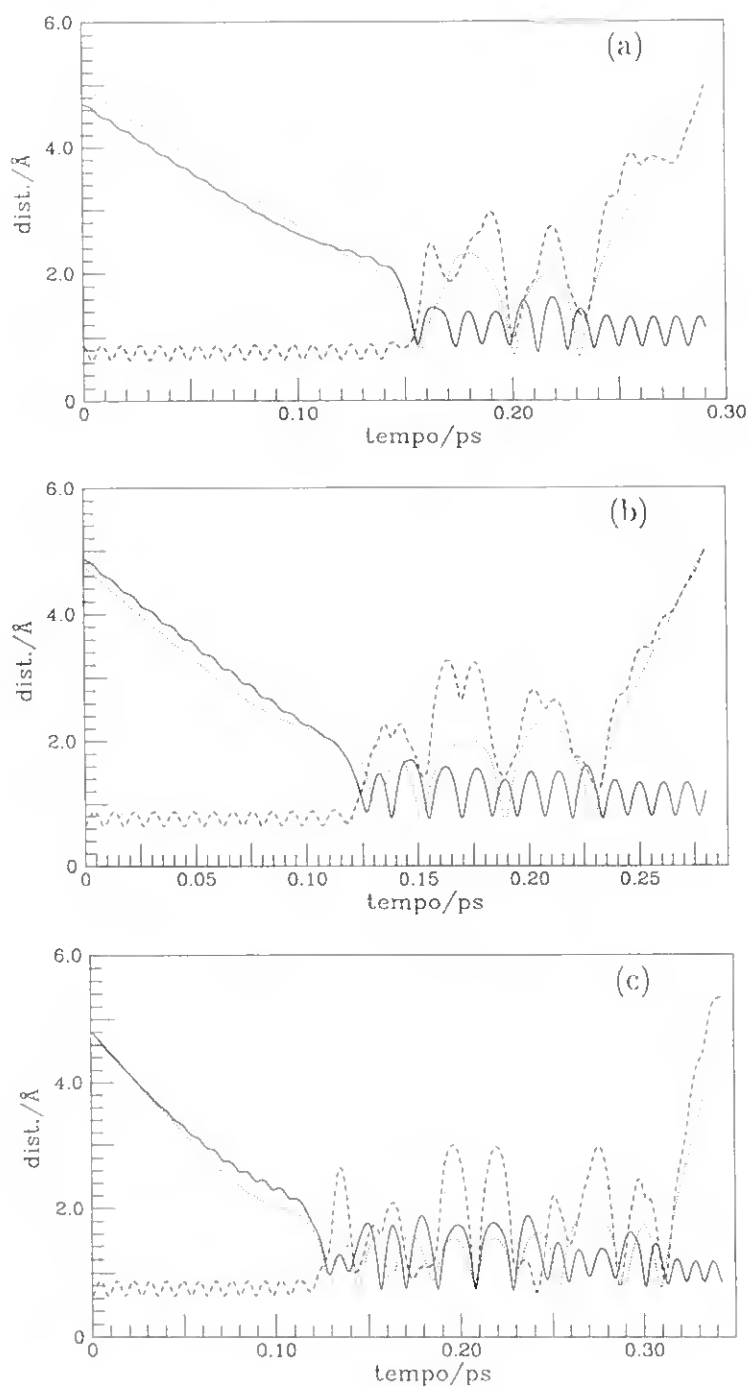


Figura 5.16: Distância *vs.* tempo para uma trajetória da reação $O(^1D) + DH$, onde os produtos são $OH + D$. A energia translacional inicial assume os valores 2.05, 3.7 e 4.55 kcal mol⁻¹ nas figuras (a), (b) e (c), respectivamente. As distâncias das três diatómicas, R_{OH} , R_{HD} e R_{OD} , correspondem às linhas —, --- e ·····, respectivamente.

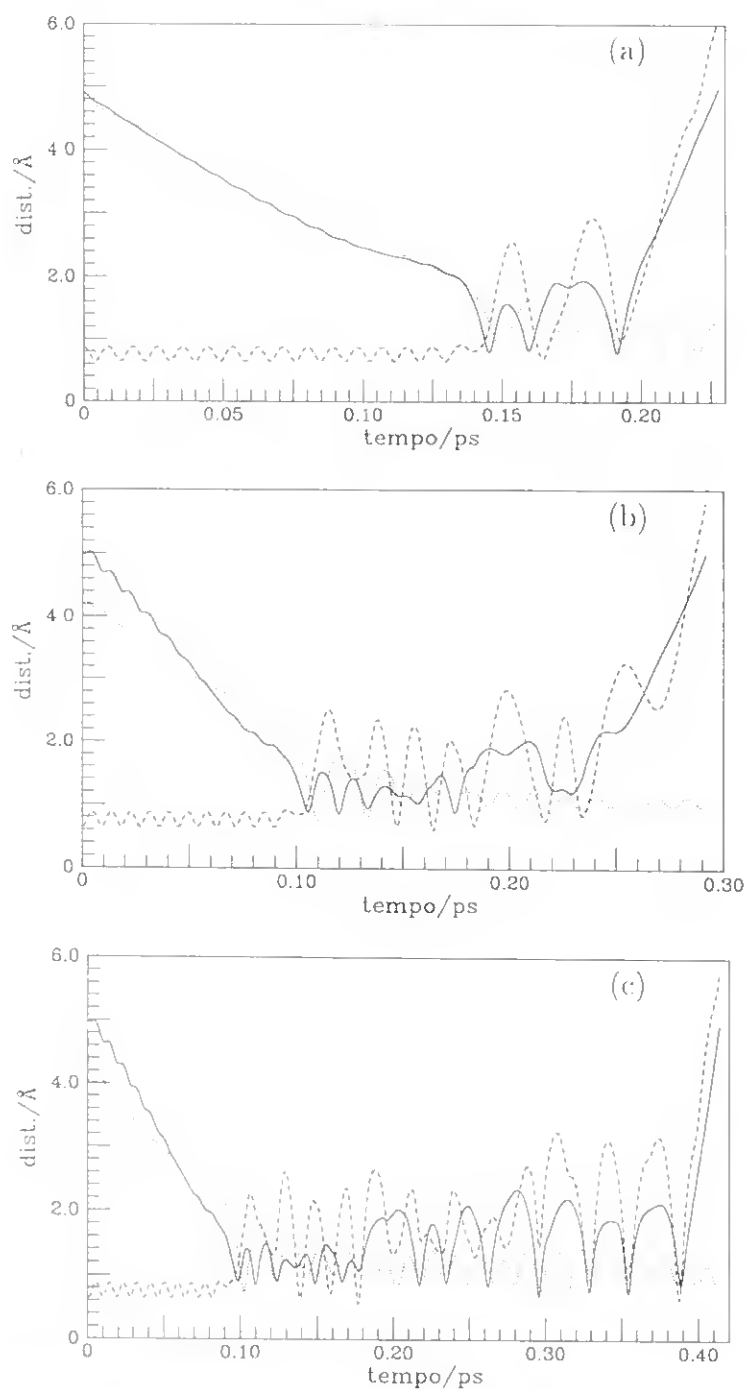


Figura 5.17: Distância *vs.* tempo para uma trajectória da reacção $O(^1D) + DH$, onde os produtos são $OD + H$. A energia translacional inicial assume os valores 2.05, 3.7 e 4.55 kcal mol⁻¹ nas figuras (a), (b) e (c), respectivamente. As distâncias das tres diatómicas, R_{OH} , R_{HD} e R_{OD} , correspondem às linhas —, - - - e ·····, respectivamente.

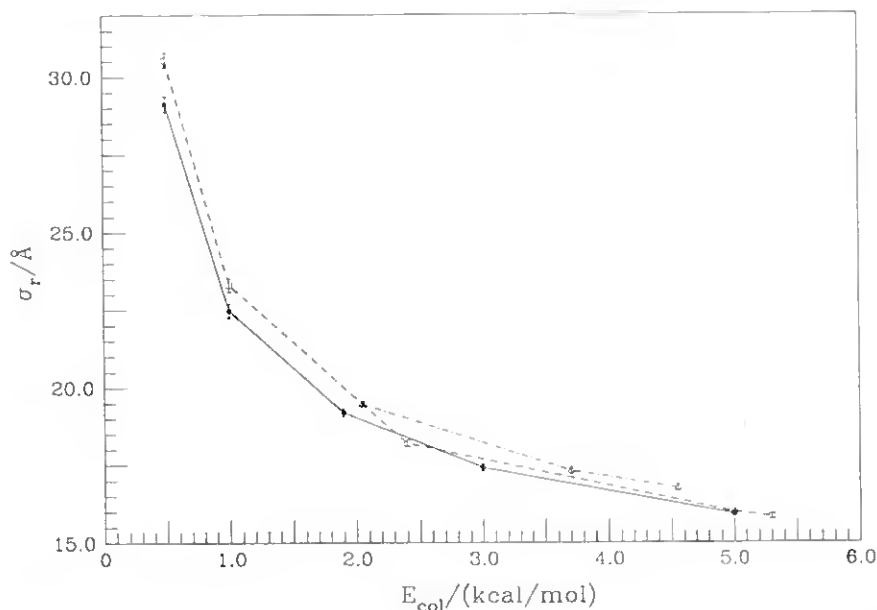


Figura 5.18: Comportamento da seção eficaz de reação com a energia de colisão, para as reações: $\text{O}(^1D) + \text{H}_2$ (\bullet), $\text{O}(^1D) + \text{D}_2$ (\square) e $\text{O}(^1D) + \text{DH}$ (\triangle).

5.6.2 Efeito isotópico OD/OH

Estudos de dinâmica existentes na literatura [105] mostram que a razão OD/OH depende fortemente de detalhes da SEP usada, nomeadamente do canal de entrada, da barreira colinear e ainda da competição entre o mecanismo de abstração e inserção.

O resultado obtido, neste trabalho, para a razão entre os produtos OD/OH, $\Gamma_{\text{OD/OH}}$ ou $\Gamma_{\text{H/D}}$, encontra-se próximo das duas unidades. Este valor é superior ao obtido experimentalmente, já que podem ser encontrados na literatura diferentes gamas de valores, como por exemplo: 1.13 ± 0.08 [182], 1.2 a 1.7 [243], 1.35 ± 0.20 [177], 1.33 ± 0.07 [38], 1,17 [244, 248] e 1,9 [249]. É no entanto de referir que um trabalho ex-

perimental recente desenvolvido por Jensen e colaboradores [250] refere que partindo do sistema HDO excitado obtido a partir da reacção $HDO + e^-$, este conduz à formação de dois tipos de produtos, $OD + H$ e $OH + D$, referindo que a razão entre estes produtos, OD/OH , apresenta um valor próximo de dois. Embora a geometria do ião HDO^+ não seja a da molécula H_2O , estes autores atribuem o factor dois unicamente a efeitos dinâmicos resultantes das diferenças de massa.

5.7 Secção eficaz diferencial

A secção eficaz diferencial permite caracterizar a distribuição angular dos produtos de uma dada reacção e constitui uma das funções consideradas importantes para a compreensão da reactividade de uma determinada reacção.

A distribuição angular dos produtos é traduzida pela expressão $\frac{d\sigma}{d(\cos\theta)}$ e é representada, para as diferentes reacções aqui estudadas, como uma função do ângulo de espalhamento, θ_{scatt} .

A secção eficaz diferencial foi determinada para cada uma das reacções, e para cada energia de colisão, usando a expressão 4.28 (página 155). Para algumas energias existem dados experimentais, podendo, para estes casos, aferir da qualidade dos resultados que obtivemos. Serão discutidos a seguir alguns aspectos desses resultados e comparados com os dados experimentais obtidos da literatura.

5.7.1 Distribuição angular dos produtos na reacção $O(^1D) + H_2$

Como já foi referido, para a reacção $O(^1D) + H_2$ realizaram-se cálculos de trajectórias quasiclássicas para cinco energias de colisão: 0,5, 1,0, 1,9, 3,0 e 5,0 kcal mol⁻¹.

De entre as energias consideradas, apenas para duas, 1,9 e 3,0 kcal mol⁻¹, existem na literatura dados experimentais que permitem caracterizar a distribuição angular dos produtos.

A figura 5.19, apresenta para a energia de colisão de $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, a distribuição angular como função do ângulo de *scattering* (ângulo formado entre a velocidade do átomo reagente e a velocidade da diatômica dos produtos).

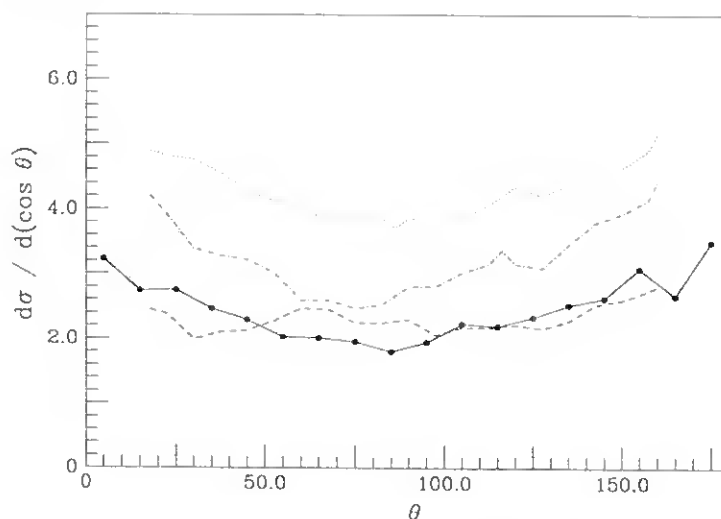


Figura 5.19: Distribuição angular dos produtos da reacção $\text{O}(^1D) + \text{H}_2$, para a energia de colisão de $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Os pontos \bullet e a linha — foram obtidos neste trabalho usando a nova SEP; as linhas ---, - - - - e $\cdots\cdots$ correspondem às SEP de Murrell e Carter (MC) [22], Schinke e Lester (SL) [20] e de Ho e colaboradores (K) [29], apresentadas por ($\cdots\cdots$), (---) e (- - - -), respectivamente.

Da observação da figura podemos ver que, das três SEP, a que mais se aproxima dos resultados obtidos é, sem dúvida, a superfície (SL). No entanto, para todas as SEP, a distribuição angular dos produtos parece ser simétrica.

No trabalho de Schatz e colaboradores [29] é referido que o ângulo de espalhamento médio é próximo de $1,57 \text{ rad}$, ou seja próximo de 90° , para as três SEP (MC, K e SL). Esta característica é esperada quando se verificam vários períodos rotacionais antes da formação do complexo, ocorrendo posteriormente a dissociação dos produtos, mas a distribuição angular simétrica pode ainda dever-se ao facto das colisões ocorrerem via inserção [178].

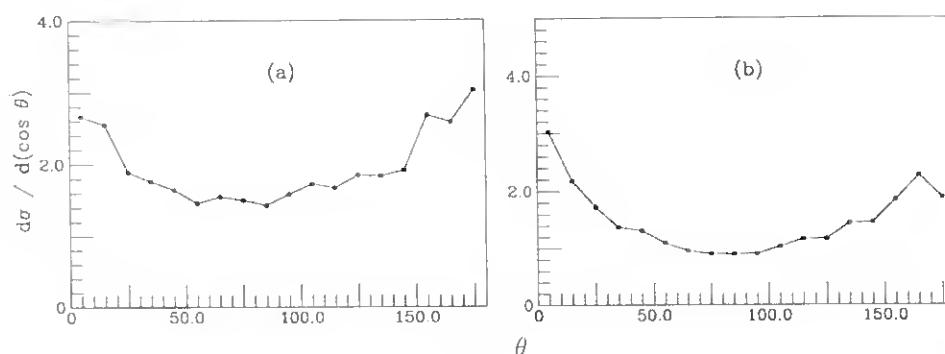


Figura 5.20: Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + H_2$, para energias de colisão: 1,0 e 5,0 kcal mol^{-1} , respectivamente (a) e (b). Os pontos \bullet e a linha — , correspondem a resultados obtidos neste trabalho.

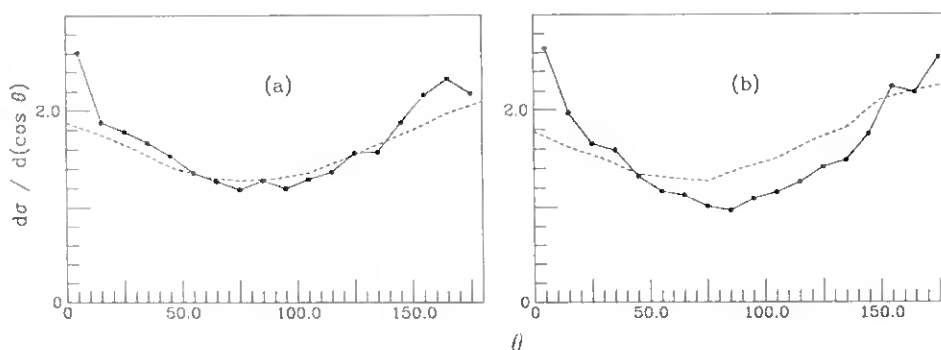


Figura 5.21: Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + H_2$, para energias de colisão: 1,9 e 3,0 kcal mol^{-1} , respectivamente (a) e (b). Os pontos \bullet e a linha — , correspondem a resultados obtidos neste trabalho. A linha --- corresponde a dados de Alagia e colaboradores [227].

Relativamente às energias de colisão de 1,0 e 5,0 kcal mol^{-1} , não existem na literatura dados que nos permitam comparar as distribuições angulares dos produtos da reacção. A figura 5.20 apresenta os resultados obtidos para a distribuição angular para estas duas energias.

Na figura 5.21 podemos comparar, para a reacção $O(^1D) + H_2$ para energias de colisão 1.9 e 3.0 kcal mol⁻¹, os resultados que obtivemos com os dados experimentais de Alagia e colaboradores [227]. Da observação da figura verifica-se que, o comportamento da distribuição angular dos produtos, para as duas energias e usando a nova SEP parece ser muito semelhante aos resultados experimentais. Verifica-se ainda que para a energia de 3.0 kcal mol⁻¹ a concordância entre os resultados obtidos e os experimentais é menos favorável.

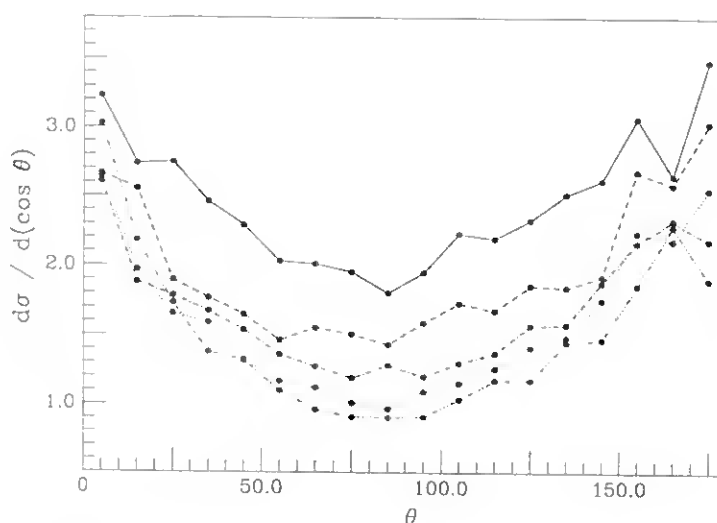


Figura 5.22: Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + H_2$, para energias fixas de colisão: 0.5, 1.0, 1.9, 3.0 e 5.0 kcal mol⁻¹, respectivamente, linhas —, ---, - · - · -, ····· e - · - · -.

Por fim, apresenta-se na figura 5.22 a distribuição angular dos produtos para as cinco energias de colisão estudadas para a reacção $O(^1D) + H_2$. A distribuição angular parece ser simétrica. Pode ainda referir-se que, com o aumento da energia de colisão, os valores da secção eficaz diferencial diminuem, de uma forma geral, para cada ângulo de espalhamento.

5.7.2 Distribuição angular dos produtos na reacção $O(^1D) + DH$

Para a reacção $O(^1D) + DH$ realizaram-se cálculos de trajectórias quasiclássicas para energias de colisão de 2,05, 3,7 e 4,55 kcal mol⁻¹. Existem na literatura, e para estas energias, dados experimentais relativos às distribuições angulares dos produtos, que, para a reacção em causa, podem ser OD + H e OH + D.

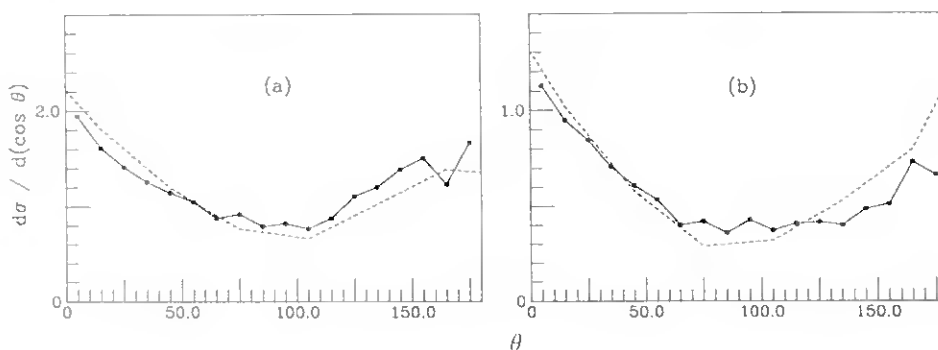


Figura 5.23: Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + DH$, para a energia de colisão de 2,05 kcal mol⁻¹, onde (a) e (b) correspondem aos produtos OD + H e OH + D, respectivamente. Os pontos \bullet e a linha — foram obtidos neste trabalho. A linha --- corresponde a dados obtidos da literatura [236].

Começando por considerar a energia de colisão de 2,05 kcal mol⁻¹, a figura 5.23 traduz os resultados obtidos. Hsu e colaboradores apresentaram em 1999 os resultados experimentais para esta energia de colisão [236] (apresentados na mesma figura). Da comparação dos resultados pode dizer-se que os resultados experimentais e os resultados QCT usando a nova SEP revelam uma muito boa concordância, tanto para o caso em que os produtos da reacção são OD + H como para o caso em que os produtos da reacção são OH + D.

Para as energias de colisão 3,7 e 4,55 kcal mol⁻¹ Hsu e colaboradores [211] apresentam valores para a distribuição angular dos produtos.

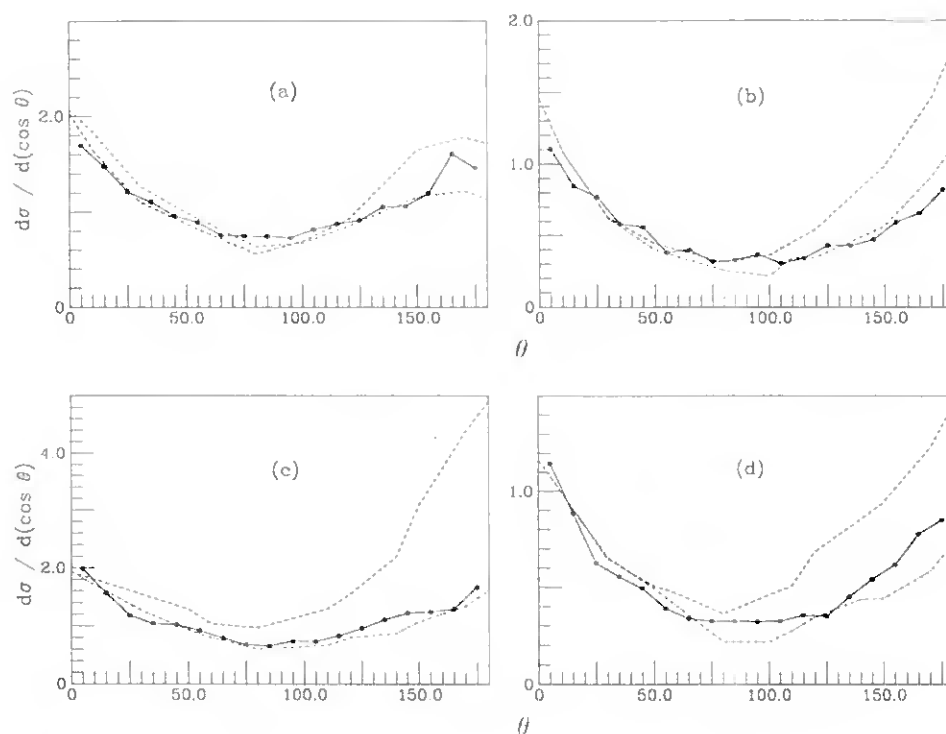


Figura 5.24: Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + DH$. (a) e (b) correspondem à energia de colisão de $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ e (c) e (d) à energia de colisão de $4.55 \text{ kcal mol}^{-1}$. Os produtos $OD + H$ correspondem a (a) e (c) e os produtos $OH + D$ correspondem a (b) e (d). Os pontos \bullet e a linha — foram obtidos neste trabalho. As linhas --- e -·-·- correspondem, respectivamente, à componente total e à contribuição da inserção (obtidas da literatura [241]).

relativos à componente total e às contribuições do mecanismo de inserção e de abstracção. Na figura 5.24 são apresentadas a componente total e a contribuição da inserção, obtidas da referência [241]. São ainda apresentados os resultados QCT para as duas energias. Esta figura mostra uma concordância quase perfeita entre os resultados QCT obtidos e a contribuição da inserção (retirada da literatura). A componente total apresenta uma notória discrepância quando comparada com os resulta-

dos que obtivemos. Desta análise poderá concluir-se que, à semelhança do que recentemente tem vindo a ser publicado, e contrariamente ao que se referia nos anos 80, estes resultados apontam no sentido de que a reacção $O(^1D) + DH$ ocorre predominantemente por um mecanismo de inserção, na superfície do estado fundamental, sendo a contribuição relativa ao mecanismo de abstracção devida à superfície do estado excitado (ver, por exemplo, referências [236, 241]).

5.7.3 Distribuição angular dos produtos na reacção $O(^1D) + D_2$

Para o caso da reacção $O(^1D) + D_2$ realizaram-se cálculos para duas energias de colisão: 2,4 e 5,3 kcal mol⁻¹. Também neste caso existem na literatura dados experimentais para estas duas energias, no que se refere à distribuição angular dos produtos. Para a primeira energia há um trabalho de Ahmed e colaboradores [234] e para a segunda energia há um trabalho de Alagia e colaboradores [227].

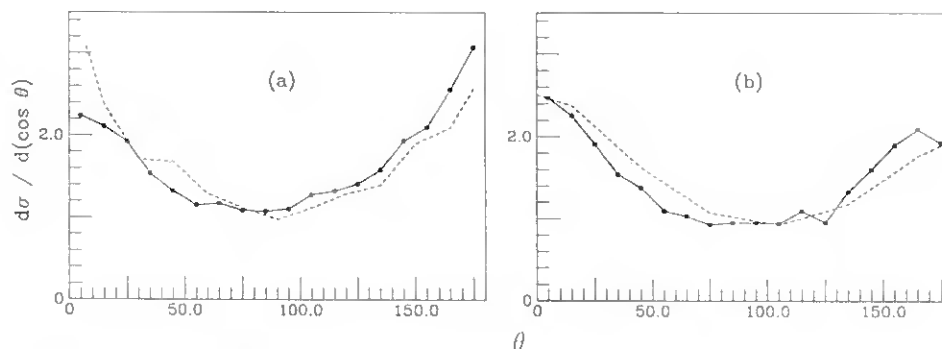


Figura 5.25: Distribuição angular dos produtos da reacção $O(^1D) + D_2$, para energias de colisão: 2,4 e 5,3 kcal mol⁻¹, respectivamente (a) e (b). Os pontos \bullet e a linha — foram obtidos neste trabalho. A linha --- corresponde a dados obtidos da literatura [234] e [227], respectivamente para a figura (a) e (b).

Na figura 5.25, verifica-se uma boa concordância entre os resultados obtidos neste trabalho e os dados experimentais.

Da análise global do estudo da distribuição angular dos produtos, para as três reacções consideradas, verificou-se existir uma razoável concordância entre os resultados obtidos e os disponíveis na literatura. Este facto parece apontar no sentido da confirmação de que uma cuidada construção da SEP, bem como das forças a longas distâncias, poderá conduzir a bons resultados ao nível da dinâmica reaccional.

Relativamente aos cálculos a energias fixas, foram ainda analisadas nesta dissertação a função de opacidade e a distribuição de energias dos produtos, que serão descritas e analisadas a seguir.

5.8 Função de opacidade

A função de opacidade é definida como a probabilidade, P_r , de uma dada trajectória ser reactiva. Esta probabilidade depende do parâmetro e impacto, b . A relação entre P_r e b foi obtida após o tratamento dos resultados de cálculos QCT. Os resultados são apresentados nas figuras que surgem ao longo desta secção. Todas as figuras apresentam uma forma similar. Apresentam uma probabilidade próxima de um para todos os valores do parâmetro de impacto, diminuindo rapidamente a probabilidade para zero. Significa isto que a quase totalidade das trajectórias com $b \leq b_{max}$ são reactivas. Para trajectórias com $b \geq b_{max}$ as espécies reagentes não são suficientemente atraídas, não originando por isso reacção e conseqüente formação de produtos. É notório o facto de que o parâmetro de impacto máximo, b_{max} , diminui com o aumento da energia de colisão.

Na figura 5.26 é apresentada a probabilidade da reacção $O(^1D) + H_2$ ocorrer em função do parâmetro de impacto. Os resultados apresentados correspondem a energias de colisão entre 0,5 e 5,0 kcal mol⁻¹.

Para a reacção $O(^1D) + DH$, a figura 5.27 ((a),(b) e (c)) mostra, para diferentes energias de colisão, a probabilidade da reacção ocorrer originando produtos OD + H e OII + D. Na figura 5.27 (d) é apresentada

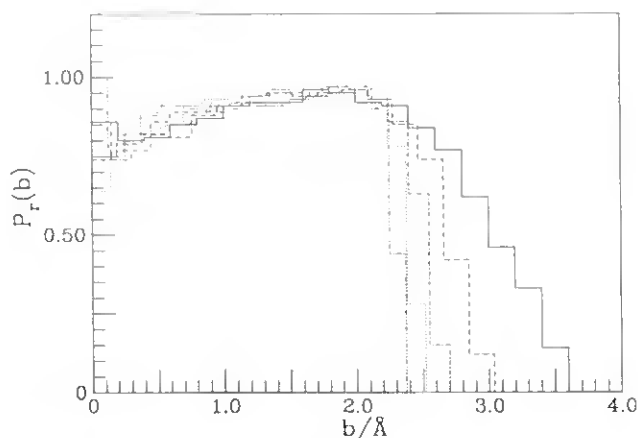


Figura 5.26: Probabilidade da reacção, P_r , vs. parâmetro de impacto, b , para a reacção $O(^1D) + H_2$. As linhas —, ---, -·-·-, ····· e -·-·- correspondem, respectivamente, às energias 0,5, 1,0, 1,9, 3,0 e 5,0 kcal mol⁻¹.

a probabilidade da reacção $O(^1D) + D_2$ ocorrer, em função do parâmetro de impacto. Os resultados foram obtidos de cálculos QCT para as duas energias de colisão.

5.9 Distribuição das energias dos produtos

Nesta secção será analisada a distribuição de energia dos produtos para a reacção $O(^1D) + H_2$ e suas variantes isotópicas, $O(^1D) + D_2$ e $O(^1D) + DH$. Foram analisados os resultados dos cálculos efectuados a energias fixas para cada uma das reacções em estudo.

Para a reacção $O(^1D) + H_2$ apresenta-se, na tabela 5.14, para as cinco energias de colisão fixas consideradas, a partição da energia dos produtos da reacção em: energia translacional, vibracional e rotacional. A mesma apresentação da energia é feita na tabela 5.15, para a reacção $O(^1D) + D_2$. Como se pode ver das tabelas, o padrão de distribuição das energias é semelhante para as duas reacções, ou seja, o efeito isotópico

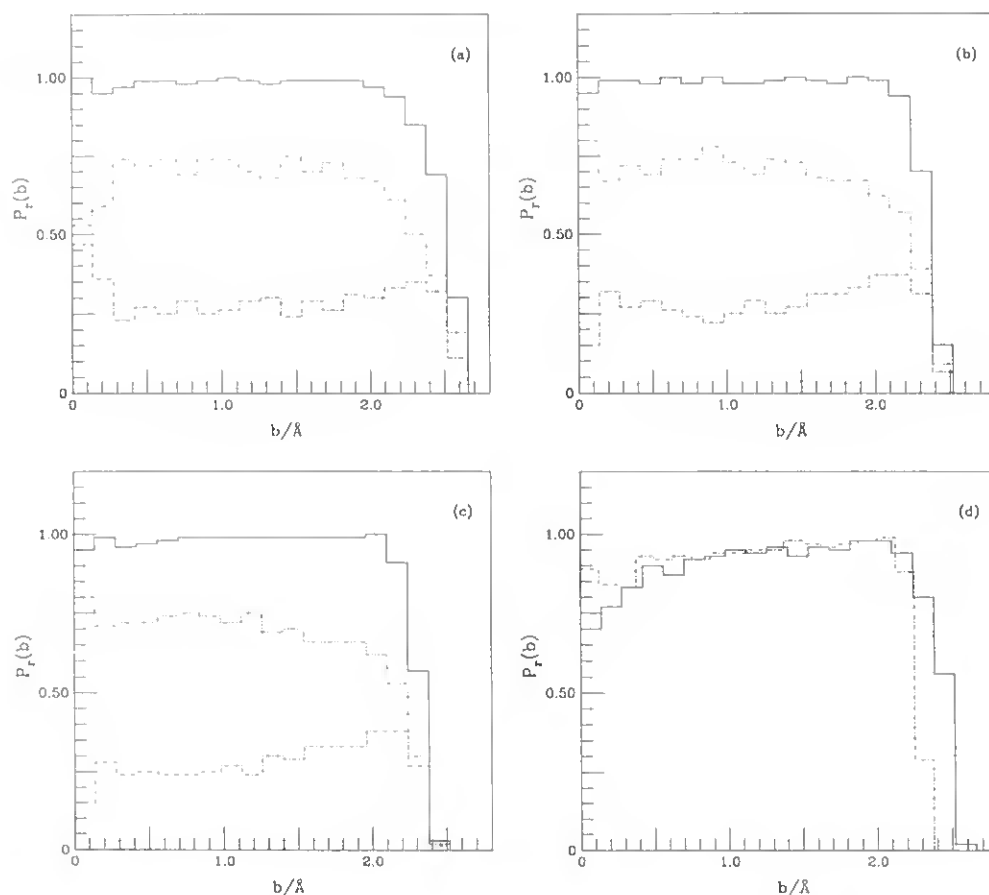


Figura 5.27: Probabilidade da reacção, P_r , vs. parâmetro de impacto, b , para a reacção $O(^1D) + DH$, para energias $2,05 \text{ kcal mol}^{-1}$, $3,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $4,55 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente, (a), (b) e (c). Nestas três últimas, as linhas $- \cdot - \cdot -$, $- \cdot - \cdot -$ e $- \cdot - \cdot -$ referem-se à formação dos produtos $OD + H$ e $OH + D$ e independentemente dos produtos que se formam. Na figura (d), as linhas $- \cdot - \cdot -$ e $- \cdot - \cdot -$ correspondem às energias $2,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $5,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, para a reacção $O(^1D) + D_2$.

depende fundamentalmente da frequência das colisões.

Por fim, e para a reacção $O(^1D) + DH$, os resultados relativos à

Tabela 5.14: Percentagem de energia rotacional, vibracional e translacional dos produtos da reacção $O(^1D) + H_2$.

$E_{col}/\text{kcal mol}^{-1}$	$E_{tr}(\%)$	$E_{vib}(\%)$	$E_{rot}(\%)$
0.5	30.15	34.56	35.29
1.0	29.40	34.42	36.16
1.9	29.75	34.26	35.99
3.0	30.12	35.13	34.75
5.0	31.24	35.62	33.14

Tabela 5.15: Percentagem de energia translacional, vibracional e rotacional dos produtos da reacção $O(^1D) + D_2$.

$E_{col}/\text{kcal mol}^{-1}$	$E_{tr}(\%)$	$E_{vib}(\%)$	$E_{rot}(\%)$
0.5	30.34	33.45	36.21
1.0	29.32	33.73	36.95
2.4	30.52	33.73	35.75
5.0	30.84	35.41	33.75
5.3	31.29	35.30	33.41

partição de energia dos produtos, para as três energias de colisão fixas aqui estudadas: 2.05, 3.7 e 4.55 kcal mol⁻¹, encontram-se na tabela 5.16. Neste caso, podemos ver que os produtos OD + H têm, em relação aos produtos OH + D, uma maior percentagem de energia vibracional e translacional, apresentando uma menor energia rotacional. Este facto não pode ser justificado unicamente pelo efeito das massas de H e D e parece mostrar que reacções diferentes conduzem a produtos diferentes, o que está de acordo com os diferentes tempos de vida médio destes dois canais.

Para alguns destes casos são apresentadas a seguir as figuras que tra-

Tabela 5.16: Percentagem de energia rotacional, vibracional e translacional dos produtos da reacção $O(^1D) + DH$, onde o canal (1) e (2) correspondem aos produtos de reacção $OD + H$ e $OH + D$, respectivamente.

$E_{col}/\text{kcal mol}^{-1}$	Canal	$E_{tr}(\%)$	$E_{vib}(\%)$	$E_{rot}(\%)$
2,05	(1)	32,44	41,50	26,06
2,05	(2)	26,50	37,53	35,97
3,7	(1)	33,41	39,94	26,65
3,7	(2)	27,74	37,72	34,54
4,55	(1)	32,42	40,46	27,12
4,55	(2)	28,40	36,55	35,05

duzem a distribuição de energias bem como o valor médio da distribuição de energia para uma dada temperatura, resultantes da distribuição de Maxwell-Boltzmann, designadas nas figuras como T_{fit} . É ainda apresentada a temperatura a que a diatómica se encontra inicialmente, T_{ini} .

Nas figuras 5.28 e 5.29 é apresentada, para algumas das energias estudadas e para as reacções $O(^1D) + H_2/D_2/DH$, a distribuição translacional dos produtos formados bem como a linha que dá conta da distribuição de Maxwell-Boltzmann para uma temperatura T_{fit} . Verificou-se que as distribuições obtidas a partir dos resultados dos cálculos QCT estão próximas de distribuições estatísticas, tal como é mostrado nas figuras.

Nas figuras 5.30, 5.31, 5.32 e 5.33 é apresentada a distribuição vibracional e rotacional. Quanto à análise das figuras, verificou-se que na figura 5.30, que se refere às reacções $O + H_2$ e $O + D_2$, os resultados QCT obtidos parecem estar próximos dos que se obtiveram usando a distribuição de Boltzmann. Já para o caso da figura 5.31, que diz respeito à reacção $O + DH$, de uma forma geral verifica-se uma maior discrepância entre os dois tipos de resultados. As figuras 5.32 e 5.33 mostram a distribuição rotacional dos produtos para as energias fixas estudadas para as três reacções, $O + H_2$, $O + D_2$ e $O + DH$. Verificou-se que a dis-

tribuição obtida não é estatística, apresentando a linha que representa a distribuição de Boltzmann uma grande divergência relativamente à linha que representa a distribuição obtida dos resultados dos cálculos QCT realizados. Estes últimos apresentam uma tendência para níveis rotacionais mais elevados, à semelhança do obtido experimentalmente.

Note-se que neste estudo se considera uma separação das três contribuições para a energia dos produtos, pelo que a distribuição dos níveis rotacionais é cumulativa e independente do nível vibracional correspondente, ao contrário do estudo anterior apresentado na figura 5.12 (página 188).

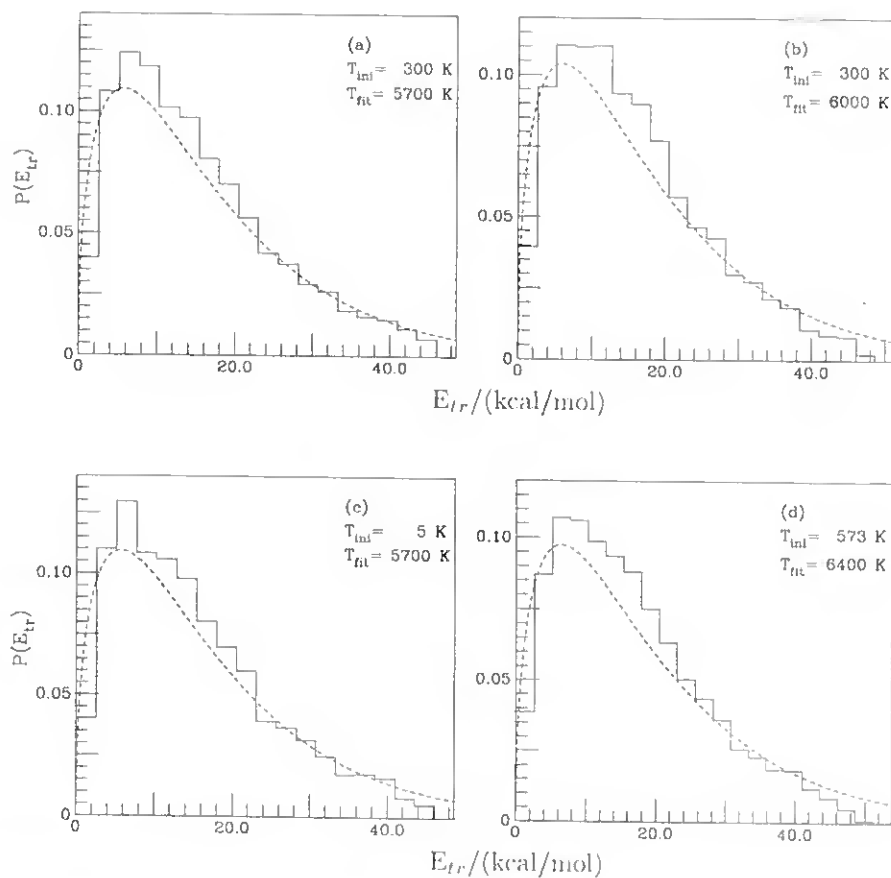


Figura 5.28: Distribuição da energia translacional dos produtos obtida pelo método QCT (—) e obtida da distribuição de Boltzmann (---). Para a reacção $O(^1D) + H_2$, para energias de colisão: 1,9 e 3,0 kcal mol⁻¹, respectivamente (a) e (b) e para a reacção $O(^1D) + D_2$, para energias de colisão: 2,4 e 5,3 kcal mol⁻¹, respectivamente (c) e (d).

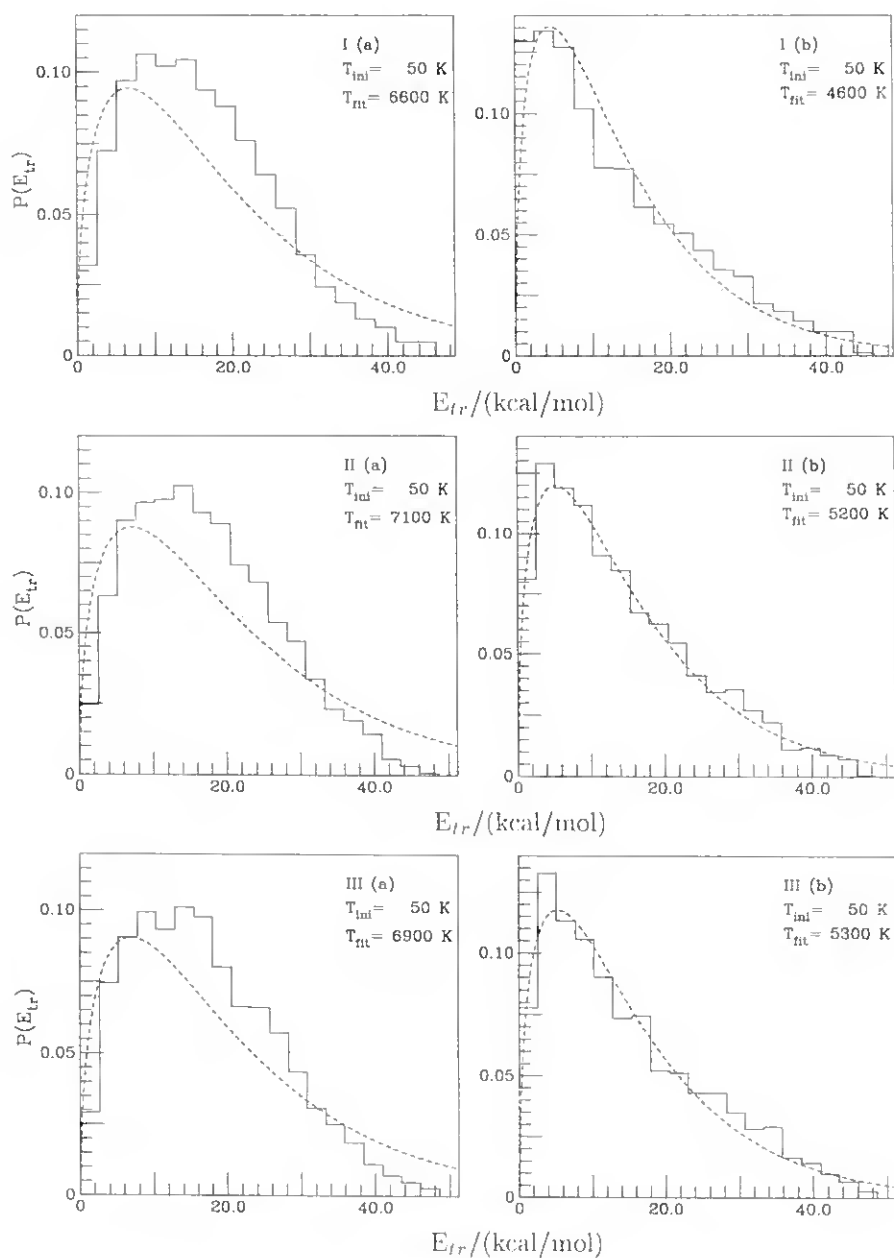


Figura 5.29: Distribuição da energia translacional (—) dos produtos da reacção $O(^1D) + DH$ obtida pelo método QCT, para as energias de colisão: 2,05, 3,7 e 4,55 kcal mol⁻¹, respectivamente I, II e III. (a) e (b) correspondem, respectivamente, aos produtos OD + H e OH + D. A linha --- corresponde à distribuição de Boltzmann.

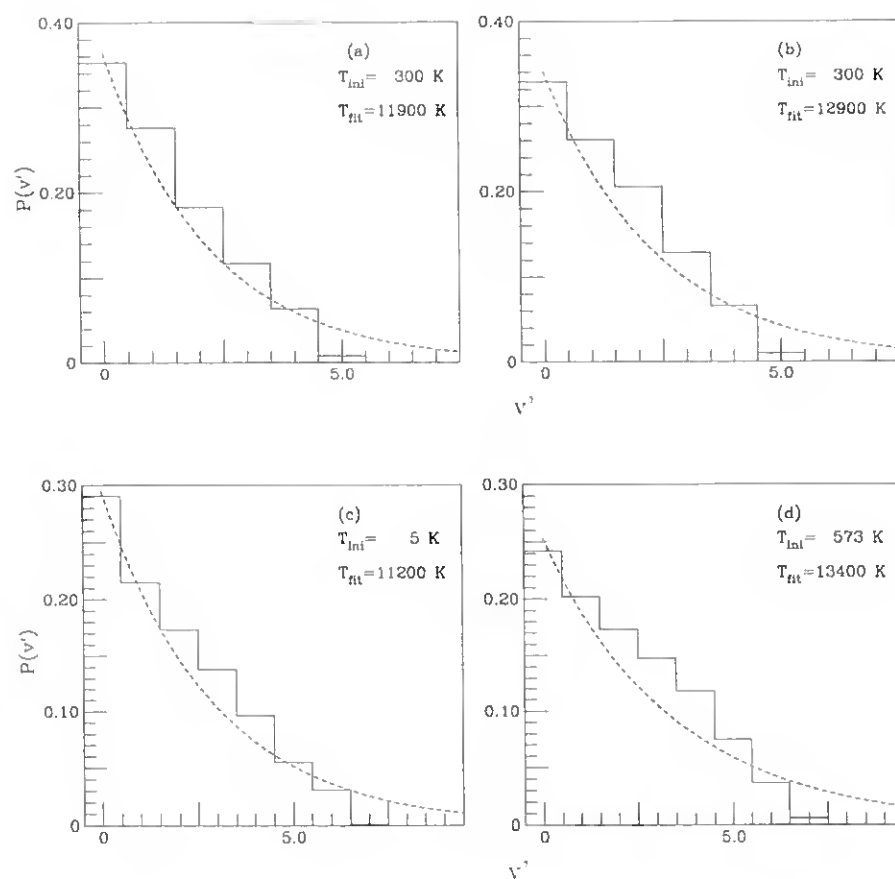


Figura 5.30: Distribuição vibracional dos produtos obtida pelo método QCT (—) e obtida da distribuição de Boltzmann (---). Para a reacção $\text{O}(^1D) + \text{H}_2$, para energias de colisão: 1,9 e 3,0 kcal mol⁻¹, respectivamente (a) e (b) e para a reacção $\text{O}(^1D) + \text{D}_2$, para energias de colisão de 2,4 e 5,3 kcal mol⁻¹, respectivamente (c) e (d).

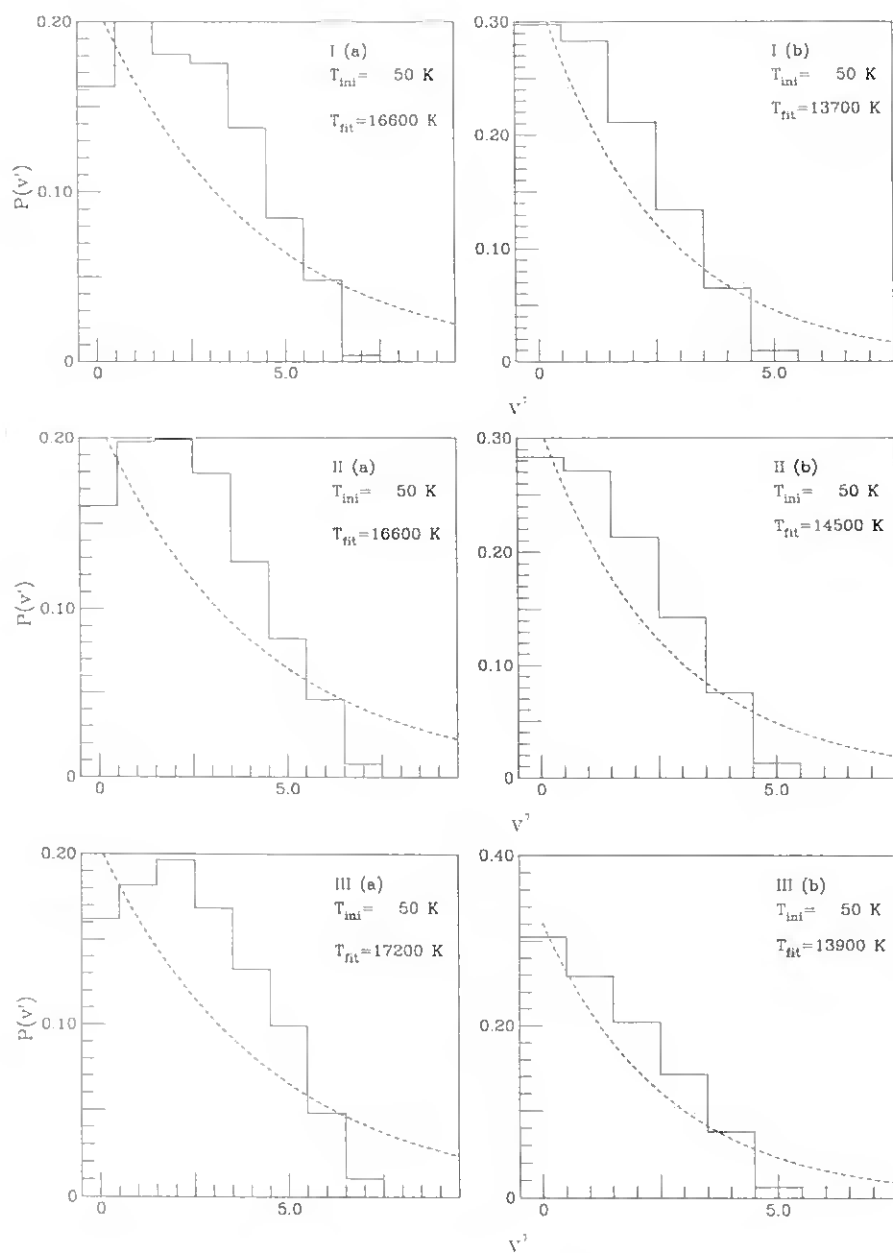


Figura 5.31: Distribuição vibracional (—) dos produtos da reação $O(^1D) + DH$ obtida pelo método QCT, para as energias de colisão 2,05, 3,7 e 4,55 kcal mol⁻¹, respectivamente I, II e III. (a) e (b) correspondem respectivamente aos produtos OD + H e OH + D. A linha --- corresponde à distribuição de Boltzmann.

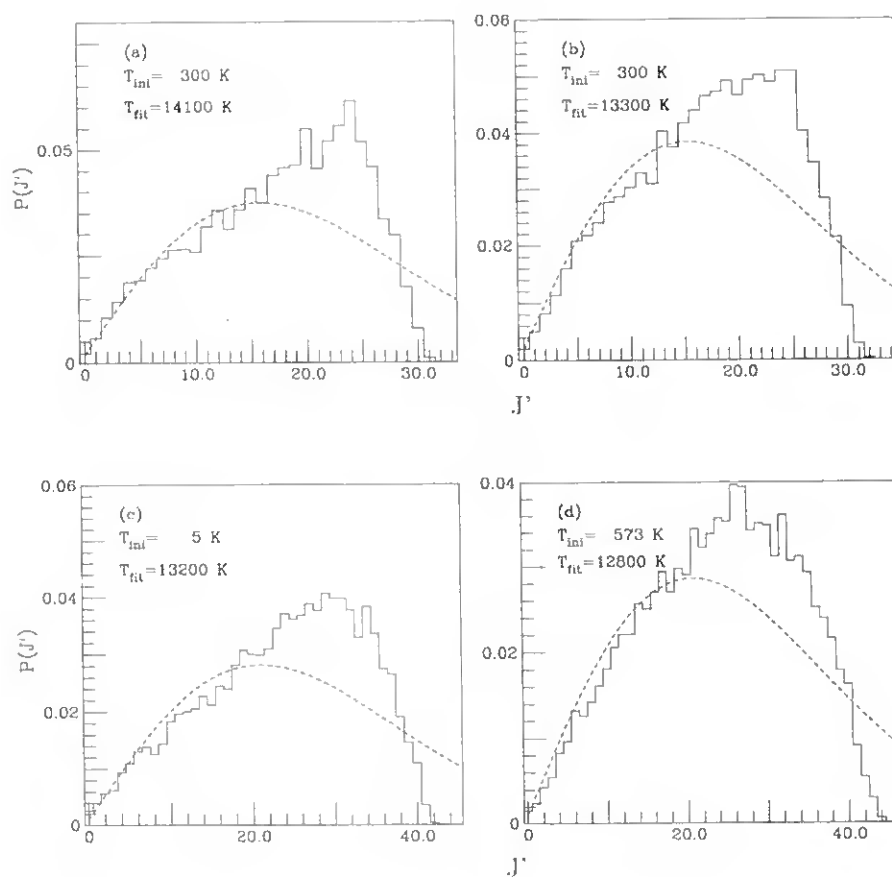


Figura 5.32: Distribuição rotacional dos produtos obtida pelo método QCT (—) e obtida da distribuição de Boltzmann (---). Para a reação $O(^1D) + H_2$, para energias de colisão: 1,9 e 3,0 kcal mol⁻¹, respectivamente (a) e (b) e para a reação $O(^1D) + D_2$, para energias de colisão de 2,4 e 5,3 kcal mol⁻¹, respectivamente (c) e (d).

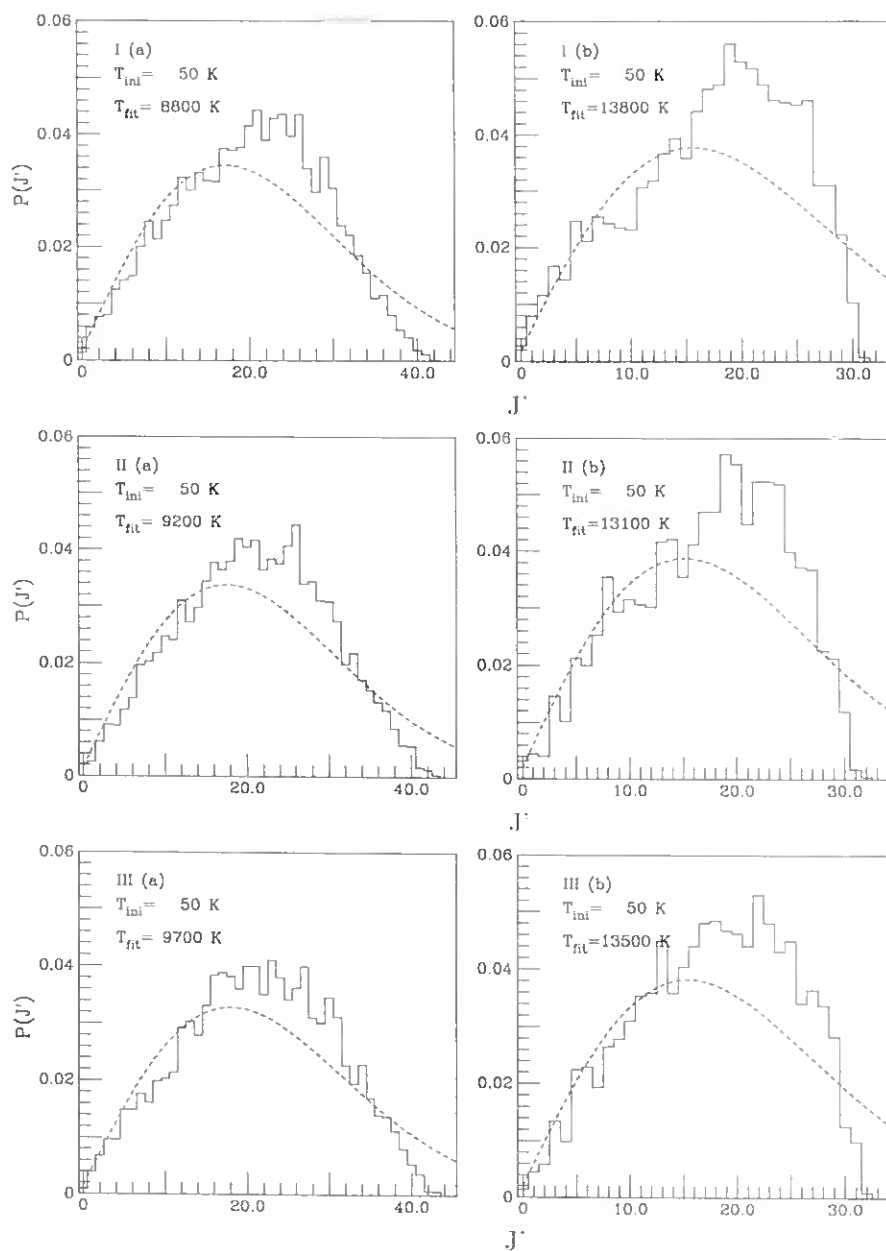


Figura 5.33: Distribuição rotacional dos produtos da reacção $O(^1D) + DH$ obtida pelo método QCT, para as energias de colisão: 2.05, 3.7 e 4.55 kcal mol⁻¹, respectivamente I, II e III. (a) e (b) correspondem respectivamente aos produtos OD + H e OH + D. A linha --- corresponde à distribuição de Boltzmann.

5.10 Estudos de captura na reacção $O(^1D) + H_2$

Foram efectuados cálculos de captura por forma a obter constantes de velocidade termalizadas para a reacção $O(^1D) + H_2$. Estes cálculos permitiram comparar os resultados QCT anteriormente apresentados com os resultados de estudos de captura e determinar até que ponto a velocidade pode ser definida apenas pelas forças a grandes distâncias ou se outros detalhes da superfície desempenham um papel relevante neste processo. Foi feito um programa (descrito na secção 4.2 que permitiu efectuar este tipo de estudos. Foram, então, calculadas as constantes de velocidade para a reacção e para temperaturas entre os 25 K e os 400 K. Os resultados encontram-se reunidos na tabela 5.17.

Tabela 5.17: Constantes de velocidade termalizadas obtidas pelo método de captura, com $k(T)$ expresso em $\text{cm}^3\text{molec}^{-1}\text{s}^{-1}$.

T/K	$10^{10} k(T)$	T/K	$10^{10} k(T)$
25	1,125	225	1,186
50	1,230	250	1,162
75	1,271	275	1,139
100	1,280	300	1,115
125	1,273	325	1,091
150	1,256	350	1,069
175	1,236	375	1,049
200	1,211	400	1,029

Na figura 5.34 é feita uma comparação destes resultados com os obtidos por cálculos QCT e ainda com resultados experimentais. Os resultados de captura e os dados experimentais apresentam a mesma ordem de grandeza. Podemos ainda dizer (da figura 5.34) que os resultados de captura apresentam um valor máximo para uma temperatura de 100 K. O valor da constante de velocidade decresce até aos 400 K.

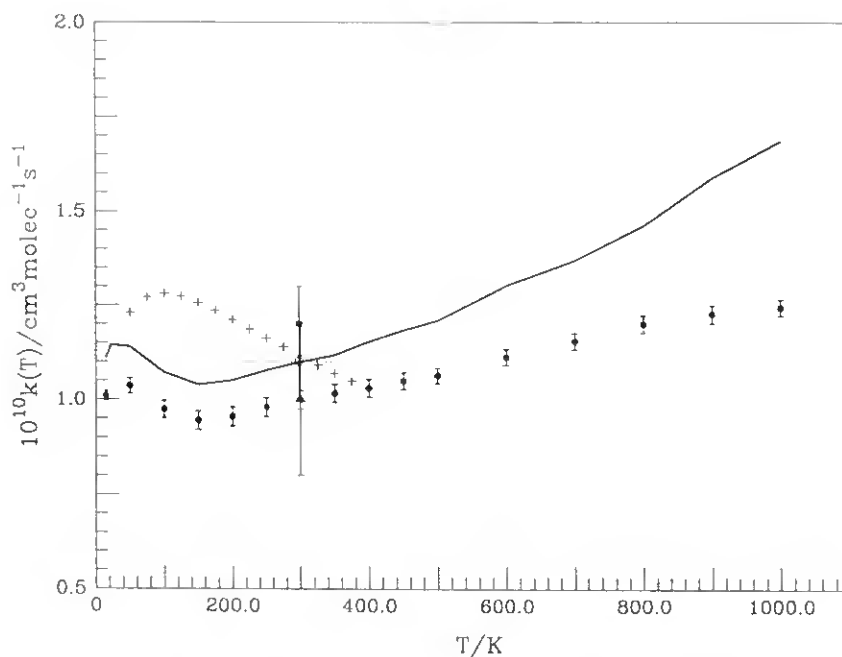


Figura 5.34: Constantes de velocidade para a reação $O(^1D) + H_2$, obtidas neste trabalho por QCT (sem correção representados por \bullet e com correção representados pela linha —) e por captura (+). A legenda dos dados experimentais é idêntica à apresentada na figura 5.6.

À exceção dos valores das constantes de velocidade para temperaturas entre 75 K e 150 K, todos os outros se encontram dentro de uma gama de valores $(1,1 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$, valor este que vai de encontro aos dados experimentais apresentados na literatura [36], $(1,1 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$, entre 200 K e 350 K.

A diminuição do valor da constante de velocidade, obtida por cálculos de captura, à medida que aumenta a temperatura é um resultado característico das reações que não apresentam barreira.

Estes resultados parecem mostrar que a ordem de grandeza da secção eficaz a baixas temperaturas é definida pelas forças a longas distâncias mas os detalhes da superfície devem desempenhar um papel importante

na dinâmica da reacção.

5.11 Conclusões

Os estudos de trajectórias quasiclássicas efectuados na nova SEP mostram que as constantes de velocidade termalizadas resultantes, para a reacção $O(^1D) + H_2$, estão em muita boa concordância com os mais recentes resultados experimentais. Estes referem para valores de $k(300\text{ K})/10^{10}$ ($\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) $1,0 \pm 0,2$ [37], $1,2 \pm 0,1$ [38] e $1,1 \pm 0,1$ (para temperaturas entre 200 K e 350 K) [36]. Relativamente à comparação dos resultados obtidos com os de outras SEP verificou-se estarem mais próximos da SL1.

Em relação ao efeito isotópico $O(^1D) + H_2/D_2$, dos resultados que obtivemos a 300 K obteve-se uma relação de 1,34. Usando uma distribuição experimental, os resultados que obtivemos apontam para $1,147 \pm 0,005$, sendo o valor experimental, obtido da literatura [176], $1,174 \pm 0,006$. Estes resultados foram obtidos partindo de uma distribuição de energia média de centro de massa de 0,12 eV para $O(^1D) + H_2$ e de 0,18 eV para $O(^1D) + D_2$. A razão entre as constantes de velocidade para as duas reacções apresenta, para os resultados obtidos, o valor 1,3 ao passo que na literatura [243] esta grandeza varia entre 1,1 e 1,4.

Relativamente à razão entre as secções eficazes de reacção, obtivemos neste trabalho o valor 1,075 (na literatura: 1,086).

A relação $\Gamma_{H/D}$, para energias de colisão fixas, foi também objecto de estudo. Obtiveram-se com a nova SEP valores próximos da unidade para as energias 0,5, 1,0 e 5,0 kcal mol^{-1} . No entanto, há na literatura [244] dados que apontam para valores de $\Gamma_{H/D}$ mais elevados quando são consideradas energias de colisão superiores a 1,8 kcal mol^{-1} . Este facto poderá dever-se à contribuição de superfícies dos estados excitados, para casos em que se utilizem energias de colisão mais elevadas.

Recentemente, Liu apresentou num trabalho [251] algumas conclusões no que se refere à reacção $O(^1D) + H_2$. Este autor refere que, para energias de colisão baixas os resultados teóricos estão geralmente de acordo com os resultados experimentais, no que diz respeito à distribuição angu-

lar dos produtos e à distribuição da energia translacional. Para energias elevadas, Liu refere a existência de discrepâncias significativas [241].

Hsu e colaboradores [244] referiram que a contribuição do mecanismo de abstracção, que surge das SEP dos estados excitados, também contribui para a reactividade total quando $E_c \geq 1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Resultados experimentais publicados em 2000 (Liu e colaboradores [252]) parecem apontar nesse sentido.

Na distribuição da população rotacional foram analisados três casos: $v = 2$, $v = 3$ e $v = 4$. Os resultados que obtivemos foram comparados com resultados experimentais de Aoiz e colaboradores [245, 246]. Esta comparação permitiu concluir que há uma boa concordância entre os resultados. Para $v = 3$, a percentagem de população rotacional é praticamente coincidente quando se comparam as duas gamas de resultados. Para o caso $v = 4$, a ocupação populacional experimental apresenta um valor 4 % acima do que se obteve com a nova SEP. Uma vez mais parece evidenciar-se o facto de que, a energias de colisão mais elevadas, as superfícies dos estados excitados podem efectivamente contribuir para a ocupação rotacional de v superiores.

Realizaram-se ainda cálculos QCT, para energias de colisão fixas, para as reacções $O(^1D) + H_2/D_2/DH$, que permitiram obter valores de secções eficazes das reacções bem como as respectivas distribuições angulares dos produtos das reacções. Estes resultados foram comparados com resultados experimentais.

A secção eficaz diferencial foi comparada com resultados experimentais disponíveis na literatura. Desta análise, verificou-se existir, em geral, uma boa concordância. Para duas das energias calculadas para a reacção $O(^1D) + DH$, verificou-se existir uma boa concordância dos resultados obtidos com os resultados experimentais devidos à contribuição da inserção. A concordância é má quando se comparam os resultados obtidos com os experimentais devidos à componente total. Desta observação podemos concluir que esta reacção ocorre predominantemente através de um mecanismo de inserção, devendo nas superfícies dos estados excitados, possivelmente, ocorrer através de um mecanismo predominantemente de abstracção.

É de referir que relativamente à reacção $O(^1D) + DH$ obtiveram-se $\Gamma_{H/D}$ próximos de 2, valor superior aos valores experimentais descritos na literatura (1.13 ± 0.08 [182] e 1.7 [243]) se bem que, recentemente,

Jensen [250] apresenta um valor próximo de dois.

Foi ainda estudada, usando os resultados QCT, a função de opacidade e a distribuição de energias dos produtos para as reacções $O(^1D) + H_2$, $O(^1D) + D_2$ e $O(^1D) + DH$.

Realizaram-se ainda para a reacção $O(^1D) + H_2$ estudos de captura por forma a determinar a constante de velocidade termalizada. Estes resultados foram comparados quer com os resultados QCT da nossa SEP, quer com resultados experimentais. Da análise efectuada, os resultados obtidos estão em boa concordância, o que mostra que as forças a longas distâncias desempenham um papel importante.

Os resultados obtidos nos estudos de dinâmica parecem conduzir a valores próximos dos dados experimentais disponíveis na literatura. Este facto vai de encontro à ideia de que a dinâmica de uma reacção depende de pormenores da SEP usada. No presente caso, teve-se um especial cuidado na construção das forças a longas distâncias e na utilização de cálculos *ab initio* de qualidade.

Capítulo 6

Conclusões Finais

Nesta dissertação foi efectuado um conjunto de estudos que permitiram chegar a conclusões importantes para futuros trabalhos.

No primeiro capítulo apresentou-se um estudo comparativo de cálculos vibro-rotacionais para a molécula de HO₂ em diferentes superfícies de energia potencial. Estes resultados não parecem concordar com os dados experimentais, deixando, por isso, caminho aberto para um possível aperfeiçoamento das SEP existentes.

Para o sistema H₂O realizou-se um estudo aprofundado, tão rigoroso quanto possível, por forma a definir as forças intermoleculares a longas distâncias na molécula de água. Esta parte do trabalho constituiu uma das fases mais relevantes, já que nas SEP existentes e anteriormente publicadas não era atribuída a importância que se pensa que estas forças possam ter nos processos de dinâmica reaccional.

Para o estudo das forças a longas distâncias foi necessário determinar os momentos multipolares e a polarizabilidade estática, para cada um dos componentes que constituem os diferentes canais de dissociação, em função das distâncias internucleares. Foram ainda estimados outros parâmetros necessários para a construção destas forças, tais como os números efectivos de electrões e o parâmetro de Le Roy para as diferentes componentes. Os coeficientes de dispersão para as diferentes interacções

foram determinados com dependência angular e radial.

A construção da SEP da molécula H_2O , no seu estado fundamental, usando a estratégia da dupla expansão multi-corpos (DMBE) mostrou, uma vez mais, tratar-se de um processo eficaz quando se tem informação *ab initio* e simultaneamente valores razoáveis para os coeficientes de dispersão.

É ainda de referir que, em zonas do espaço configuracional onde a informação *ab initio* era escassa, optou-se por efectuar alguns cálculos MCSCF usando, para isso, uma base de qualidade *triple-zeta*.

Numa fase posterior à construção da SEP, utilizou-se o programa DVR3D. A partir deste programa, obtiveram-se os resultados vibro-rotacionais. Verificou-se que estes resultados estão em concordância com os resultados experimentais, apesar da nova SEP não resultar de qualquer ajuste a parâmetros experimentais.

No capítulo 5 foram apresentados os estudos de dinâmica no sistema H_2O . Os estudos mostraram uma boa concordância com resultados experimentais existentes na literatura. Mostrou-se ainda como é possível usar a mecânica clássica para determinar velocidades de reacção. Para efectuar a contagem de trajectórias usou-se o método IEQMT, por forma a dar conta dos efeitos de energia de ponto zero. Realizaram-se ainda cálculos de captura que foram comparados com resultados QCT e experimentais. Esta comparação mostra uma razoável concordância.

Cálculos de dinâmica quântica estão presentemente a ser efectuados. Resultados preliminares parecem indiciar uma concordância com os resultados obtidos por cálculo QCT.

É de salientar que os trabalhos de investigação aqui apresentados poderão servir como ponto de partida para trabalhos em novos sistemas envolvendo átomos de hidrogénio e oxigénio. De entre os vários estudos que se pretendem desenvolver podem destacar-se a construção de novas SEP, dentro do formalismo DMBE, bem como estudos de dinâmica, quer QCT, quer QM, nessas superfícies. De uma forma mais pormenorizada, serão de seguida apresentados alguns dos tópicos que se pretendem abordar em futuros trabalhos.

O objectivo principal continuará a ser o estudo de sistemas simples que envolvam oxigénio e hidrogénio e a dinâmica das suas reacções. Em particular, pretender-se-á construir as SEP para os sistemas H_2O (estado tripleto de menor energia) e H_2O_2 (estado singuleto) garantindo uma

descrição completa dos diferentes canais de dissociação de acordo com as restrições de conservação de spin e simetria de Wigner-Witmer, [253] (ver, por exemplo, J.N. Murrell e S. Carter [22]), tendo simultaneamente em atenção o correcto comportamento assintótico em todos estes canais.

A construção da superfície de energia potencial para o estado tripleto de menor energia da água, $\text{H}_2\text{O}(a, {}^3B_1)$, para além de ser um dos fragmentos necessários para a construção da superfície do sistema H_2O_2 , é importante para o estudo da reacção $\text{O}({}^3P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$. Esta é uma importante reacção de ramificação nos processos de combustão.

Outro tópico a abordar será o estudo da dinâmica envolvendo oxigénio atómico e hidrogénio molecular. Nomeadamente, estudar-se-á a reacção, $\text{O}({}^3P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$, bem como as suas variantes isotópicas, que decorrem na superfície do sistema H_2O , estado tripleto. Nesta superfície será também possível estudar as suas reacções inversas, $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{O}({}^1D, {}^3P) + \text{H}_2$. Na superfície para o sistema H_2O_2 poderão ser efectuados estudos de espectroscopia vibracional e rotacional, incluindo a dinâmica da rotação interna desta molécula. Um aspecto curioso desta superfície reside na possibilidade da existência da espécie H_2OO (ver o recente trabalho de Huang e colaboradores [254]).

O sistema H_2O_2 constitui o modelo mais simples para o estudo da rotação interna de uma molécula. A importância desta rotação nos processos de transferência interna de energia constitui também um tópico a desenvolver. O estudo da dinâmica da reacção entre dois radicais hidroxilo ($\text{OH} + \text{OH}$) é também possível nesta superfície.

Poder-se-á, ainda, proceder à construção da superfície para o estado tripleto do peróxido de hidrogénio. Nesta superfície será possível estudar, para além da reacção entre dois radicais hidroxilo ($\text{OH} + \text{OH}$), a dinâmica das colisões reactivas e não reactivas entre o oxigénio e o hidrogénio moleculares ($\text{O}_2 + \text{H}_2$). O conhecimento das superfícies tornará ainda possível efectuar estudos de dinâmica de processos de fotodissociação para os quais o peróxido de hidrogénio tem sido usado como molécula padrão (ver, por exemplo [255]).

Um outro tópico a desenvolver poderá ser a recalibração da SEP, para o radical HO_2 , usando o espectro. Este trabalho poderá então servir de teste para uma recalibração do mesmo tipo para a SEP da molécula H_2O .

Este é um projecto vasto, envolvendo sempre oxigénio e hidrogénio, que o grupo de Química Teórica, em que me insiro, pretende desenvolver.

Deste modo, os resultados obtidos no âmbito desta dissertação poderão ser usados na construção de futuras superfícies de energia potencial.

Apêndice A

Factores de Conversão

Os factores de conversão [106] a seguir descritos resultaram de valores de constantes fundamentais obtidas a partir de ‘CODATA Bulletin’ No. 63 (Novembro de 1986). Posteriormente foram publicados novos valores das constantes (ver referência [223]) mas as alterações introduzidas não foram significativas. A incerteza associada a estes valores afecta, em geral, o último dígito apresentado.

A.1 Momentos multipolares

- Momento dipolar

O Debye é definido como 10^{-18} esu (*electrostatic system units*). O esu, em termos de comprimento, corresponde ao centímetro e em termos de carga é numericamente igual a $10/c$ C, onde c é expresso em cm s^{-1} (Mills 1993).

	10^{-30}C m	Debye	a.u. (ea_0)	$e\text{\AA}$
10^{-30}C m	1	0,299792458	0,1179174	0,062441506
1 Debye	3,335640951	1	0,3934301	0,2081942
1 a.u. (ea_0)	8,478358	2,541748	1	0,52917725
1 $e\text{\AA}$	16,02177	4,803207	1,8897260	1

- Momento Quadrupolar

A unidade Buckingham para o momento quadrupolar foi inicialmente introduzida por Debye, mas só posteriormente tomou a actual designação por A. D. Buckingham. Esta pode ser definida como Debye $\text{\AA} = 10^{-26}$ esu.

	10^{-40}C m^2	Debye \AA	a.u. (ea_0^2)	$e\text{\AA}^2$
10^{-40}C m^2	1	0,299792458	0,2228882	0,06241506
1 B = Debye \AA	3,33564095	1	0,7434750	0,2081942
1 a.u. (ea_0^2)	4,486554	1,3450351	1	0,2800286
1 $e\text{\AA}^2$	16,02177	4,803207	3,5710643	1

A.2 Polarizabilidades

A polarizabilidade dipolo-dipolo tem a dimensão de $[4\pi\epsilon_0] \times [\text{comprimento}]^3$. No sistema esu, o termo $4\pi\epsilon_0$ assume o valor de 1; então, em unidades de volume, a polarizabilidade corresponderá a \AA^3 . Em unidades atómicas, $4\pi\epsilon_0$ é numericamente igual a 1; neste caso, a polarizabilidade é definida por a_0^3 . Quando se converte qualquer destas unidades para S.I., é necessário introduzir o factor $4\pi\epsilon_0$. A unidade S.I. de permissividade (isto é, de $4\pi\epsilon_0$) é F m^{-1} . Uma vez que $\text{F}=\text{CV}^{-1}$, a unidade S.I. da

polarizabilidade é F m^2 .

	10^{-40}F m^2	a.u. ($4\pi\epsilon_0 a_0^3$)	$\text{\AA}^3 = 10^{-24}\text{cm}^3$
10^{-40}F m^2	1	6,065099	0,898755
1 a.u.	0,1648778	1	0,1481847
$1 \text{\AA}^3 = 10^{-24}\text{cm}^3$	1,1126501	6,748333	1

Generalizando, se em unidades S.I. a polarizabilidade é definida como $\text{F m}^{l+l'}$, em unidades atômicas corresponderá a $4\pi\epsilon_0 a_0^{l+l'+1}$. O factor de conversão é $a_0 = 0,52917725 \times 10^{-10}\text{m}$.

A.3 Coeficiente C_6

O coeficiente C_6 assume a forma $[\text{energia}] \times [\text{comprimento}]^6$, podendo usar-se diversas unidades quer para a energia quer para o comprimento. São apresentados, de seguida, factores de conversão entre unidades atômicas e unidades S.I.:

$$1 E_h a_0^6 = 57,65261 \times 10^{-60} \text{kJ mol}^{-1} \text{m}^6 = 57,65261 \text{kJ mol}^{-1} \text{\AA}^6$$

$$1 \text{kJ mol}^{-1} \text{\AA}^6 = 0,0173453 E_h a_0^6.$$

Apêndice B

Representação de termos a 3-corpos

Os termos do polinômio \mathbf{P} [2, 57] apresentado pela expressão 3.24 (página 117, capítulo 3) são apresentados neste apêndice.

Para estruturas C_{2v} , os termos que contribuem para o polinômio \mathbf{P} são os que se encontram reunidos na tabela apresentada neste apêndice, e que apresentam simetria D_{3h} e C_{2v} . Na primeira coluna desta tabela é apresentado o grau do polinômio (G.P.).

Na literatura [2] estão tabelados os termos do polinômio \mathbf{P} até ao grau quatro; neste apêndice, além destes são ainda apresentados os termos dos demais graus usados na representação funcional dos termos a 3-corpos que foram usados na construção da SEP da molécula de água. Os termos do polinômio de grau superior ao quarto foram construídos, neste trabalho, a partir dos apresentados na literatura por Farantos e colaboradores, ver referência [2].

234 APÊNDICE B. REPRESENTAÇÃO DE TERMOS A 3-CORPOS

G.P.	D_{3h}	C_{2n}
0	constante	-
1	Q_1	Q_3
2	Q_1^2 $Q_2^2 + Q_3^2$	$Q_1 Q_3$ $Q_2^2 - Q_3^2$
3	Q_1^3 $Q_1 (Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)$	$Q_1^2 Q_3$ $Q_1 (Q_2^2 - Q_3^2)$ $Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)$
4	Q_1^4 $Q_1^2 (Q_2^2 + Q_3^2)$ $(Q_2^2 + Q_3^2)^2$ $Q_1 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)$..	$Q_1^3 Q_3$ $Q_1^2 (Q_2^2 - Q_3^2)$ $Q_1 Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)$ $(Q_2^2 + Q_3^2)(Q_2^2 - Q_3^2)$
5	Q_1^5 $Q_1^3 (Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1 (Q_2^2 + Q_3^2)^2$ $Q_1^2 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)$ $Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ - -	$Q_1^4 Q_3$ $Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)^2$ $Q_1 Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)$ $Q_1^2 Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1^3 (Q_2^2 - Q_3^2)$ $Q_1 (Q_2^2 - Q_3^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 - Q_3^2)$
6	Q_1^6 $Q_1^4 (Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1^2 (Q_2^2 + Q_3^2)^2$ $Q_1^3 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)$ $Q_1 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ $(Q_2^2 + Q_3^2)^3$ $Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)^2$ - -	$Q_1^5 Q_3$ $Q_1^3 Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1 Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)^2$ $Q_1^2 Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)$ $Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1^4 (Q_2^2 - Q_3^2)$ $Q_1^2 (Q_2^2 - Q_3^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 - Q_3^2)$ $(Q_2^2 - Q_3^2)(Q_2^2 + Q_3^2)^2$

G.P.	D_{3h}	C_{2v}
7	Q_1^7 $Q_1^5 (Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1^3 (Q_2^2 + Q_3^2)^2$ $Q_1^4 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)$ $Q_1^2 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1 (Q_2^2 + Q_3^2)^3$ $Q_1 Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)^2$ $Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ — — — —	$Q_1^6 Q_3$ $Q_1^4 Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1^2 Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)^2$ $Q_1^3 Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)$ $Q_1 Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)^3$ $Q_3^3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)^2$ $Q_1^5 (Q_2^2 - Q_3^2)$ $Q_1^3 (Q_2^2 - Q_3^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1^2 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 - Q_3^2)$ $Q_1 (Q_2^2 + Q_3^2)^2 (Q_2^2 - Q_3^2)$ $Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)(Q_2^2 - Q_3^2)$
8	Q_1^8 $Q_1^6 (Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1^4 (Q_2^2 + Q_3^2)^2$ $Q_1^5 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)$ $Q_1^3 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1^2 (Q_2^2 + Q_3^2)^3$ $Q_1^2 Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)^2$ $Q_1 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)_2$ $(Q_2^2 + Q_3^2)_4$ $Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)^2 (Q_2^2 + Q_3^2)$ — — — — —	$Q_1^7 Q_3$ $Q_1^5 Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1^3 Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)^2$ $Q_1^4 Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)$ $Q_1^2 Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1 Q_3 (Q_2^2 + Q_3^2)^3$ $Q_1 Q_3^3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)^2$ $Q_1^6 (Q_2^2 - Q_3^2)$ $Q_1^4 (Q_2^2 - Q_3^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_1^3 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 - Q_3^2)$ $Q_1^2 (Q_2^2 + Q_3^2)^2 (Q_2^2 - Q_3^2)$ $Q_1 Q_3 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)(Q_2^2 - Q_3^2)$ $Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 + Q_3^2)$ $Q_3^2 (Q_3^2 - 3 Q_2^2)(Q_2^2 - Q_3^2)$ $(Q_2^2 + Q_3^2)^3 (Q_2^2 - Q_3^2)$
⋮	⋮	⋮

Bibliografia

- [1] J. Brandão, C. M. A. Rio e J. Tennyson, *Cálculos Rovibracionais no Radical Hidroperóxido HO₂*, livro de resumos do 3º Encontro Nacional de Química Física. Comunicação P27. Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, Portugal, 20-22 de Novembro (1997).
- [2] S. Farantos, E. C. Leisegang, J. N. Murrell, K. Sorbie, J. J. C. Teixeira-Dias e A. J. C. Varandas, *Molec. Phys.*, **34**, 947 (1977).
- [3] M. R. Pastrana, L. A. M. Quintales, J. Brandão e A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8073 (1990).
- [4] P. R. Bunker, I. P. Hamilton e P. Jensen, *J. Molec. Spectrosc.*, **155**, 44 (1992).
- [5] C. E. Dateo (1994), trabalho não publicado, ver [76].
- [6] B. Kendrick e R. T. Pack, *J. Chem. Phys.*, **102**, 1994 (1995).
- [7] A. J. C. Varandas, J. M. Bowman e B. Gazdy, *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 405 (1995).
- [8] R. P. Tuckett, P. A. Freedman e W. J. Jones, *Molec. Phys.*, **37**, 379 (1979).
- [9] C. Yamada, Y. Endo e E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **78**, 4379 (1983).
- [10] J. Tennyson, J. R. Henderson e N. G. Fulton, *Computer Phys. Comms.*, **86**, 175 (1995).

- [11] J. Brandão e C. M. A. Rio, *The long-range interactions on H_2O molecule*. International Conference Water Gas Phase - WGP98. Comunicação P37. University of Marne la Vallée, Paris, França, 21-24 de Junho (1998).
- [12] C. M. A. Rio e J. Brandão, *Cálculo e Representação das Interações a Grandes Distâncias no Sistema H_2O* , livro de resumos do XII Encontro Luso-Galego de Química. Comunicação 3.07. Exponor, Feira Internacional do Porto, Matosinhos, Portugal, 11-13 de Novembro (1998).
- [13] C. M. A. Rio e J. Brandão, *Uma Superfície de Energia Potencial para o Sistema H_2O* , colóquio do CMQA (Centro Multidisciplinar de Química do Ambiente). Comunicação oral. Universidade do Algarve, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Faro, Portugal, 26 de Outubro (1999).
- [14] J. Brandão e C. M. A. Rio, *An ab initio Double-Valued Potential Energy Surface Including Long-Range Interactions for the H_2O Molecule*, XVI International Conference on Molecular Energy Transfer. P37-TH. Assisi, Itália, 20-25 de Junho (1999).
- [15] C. M. A. Rio e J. Brandão, *A Double-Valued DMBE Potential Energy Surface for H_2O from accurate ab initio data Including Long-Range Interactions*, livro de resumos do 4º Encontro Nacional de Química Física da SPQ. Comunicação Oral, 13. Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra, Portugal, 1-2 de Outubro (1999).
- [16] H. Partridge e D. W. Schwenke. *J. Chem. Phys.*, **106**, 4618 (1997).
- [17] S. P. Walch e L. B. Harding, *J. Chem. Phys.*, **88**, 7653 (1988).
- [18] F. Schneider, F. D. Giacomo e F. A. Gianturco, *J. Chem. Phys.*, **104**, 5153 (1996).
- [19] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis e J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).

- [20] R. Schinke e A. L. William, Jr., *J. Chem. Phys.*, **72**, 3754 (1980).
- [21] J. N. Murrell, S. Carter, I. M. Mills e M. F. Guest, *Molec. Phys.*, **42**, 605 (1981).
- [22] J. N. Murrell e S. Carter, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4887 (1984).
- [23] S. Carter e N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4294 (1987).
- [24] L. Halonen e T. Carrington, *J. Chem. Phys.*, **88**, 4171 (1988).
- [25] P. Jensen, *J. Molec. Spectrosc.*, **133**, 438 (1989).
- [26] E. Kauppi e L. Halonen, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5779 (1990).
- [27] O. Polyansky, P. Jensen e J. Tennyson, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7651 (1994).
- [28] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **105**, 3524 (1996).
- [29] T.-S. Ho, T. Hollebeck, H. Rabitz, L. B. Harding e G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **105**, 10472 (1996).
- [30] O. L. Polyansky, P. Jensen e J. Tennyson, *J. Chem. Phys.*, **105**, 6490 (1996).
- [31] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **107**, 867 (1997).
- [32] J. Brandão e C. M. A. Rio. *Reaction dynamics and thermal rate constants of $O(^1D) + H_2$, (HD e D_2): QCT studies on a new potential energy surface for the H_2O molecule*, livro de resumos do 13th European Conference on Dynamics of molecular Collisions (MOLEC 2000), A.6, 58. Jerusalém, Israel, 17-22 de Setembro (2000).
- [33] C. M. A. Rio e J. Brandão, *A Reacção $O(^1D) + H_2$, (HD e D_2): A sua dinâmica e constantes de velocidade*, livro de resumos do XIV Encontro Luso-Galego de Química. Comunicação Oral O 4.07. Universidade do Minho, Campus de Gualtar, Braga, Portugal, 22-24 de Novembro (2000).

- [34] J. Brandão e C. M. A. Rio, *A PES including long-range interactions for the H_2O molecule and the dynamics of the reaction $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+)$* , seminário. Bristol, Inglaterra, 29 de Novembro (2000).
- [35] J. Brandão e C. M. A. Rio, *A Dinâmica da reacção $O(^1D) + H_2$* , colóquio do CMQA (Centro Multidisciplinar de Química do Ambiente). Comunicação oral. Universidade do Algarve, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Faro, Portugal, 20 de Dezembro (2000).
- [36] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr, J. A. Kerr e J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**, 1125 (1992).
- [37] W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb e M. J. Molina, *Chemical kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, JPL publication 97-4, NASA-Jet Propulsion Laboratory (1997).
- [38] R. K. Talukdar e A. R. Ravishankara, *Chem. Phys. Lett.*, **253**, 177 (1996).
- [39] A. J. C. Varandas, A. I. Voronin, A. Riganelli e P. J. S. B. Caridade, *Chem. Phys. Lett.*, **278**, 325 (1997).
- [40] G. C. Schatz, A. Papaioannou, L. A. Pederson, L. B. Harding, T. Hollebeek, T.-S. Ho e H. Rabitz, *J. Chem. Phys.*, **107**, 2340 (1997).
- [41] J. R. Wiesenfeld, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 110 (1982).
- [42] J. R. Barker e J. H. Seinfeld, *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, World Scientific (1995).
- [43] A. Weaver e A. R. Ravishankara, *Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere*, Springer-Verlag e NATO Scientific Affairs Division (1994).
- [44] G. Dixon-Lewis e D. J. Williams, *Compr. Chem. Kinet.*, **17**, 1 (1977).

- [45] A. B. Callear e H. E. Van den Bergh, *Chem. Phys. Lett.*, **8**, 17 (1971).
- [46] I. Glassman, *Combustion*, Academic Press, San Diego (1996).
- [47] S. W. Benson e P. S. Nangia, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 223 (1979).
- [48] S. W. Benson, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **7**, 125 (1981).
- [49] N. Fujii e K. S. Shin, *Chem. Phys. Lett.*, **151**, 461 (1988).
- [50] J. A. Miller, R. J. Kee e C. K. Westbrook, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 345 (1990).
- [51] M. J. Bronikowski, R. Zhang, D. J. Rakestraw e R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.*, **156**, 7 (1989).
- [52] A. Viel, C. Leforestier e W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3489 (1998).
- [53] C. J. Jachimowski, *Combust. Flame*, **23**, 233 (1974).
- [54] L. D. Smoot, W. C. Hecker e G. A. Williams, *Combust. Flame*, **26**, 323 (1976).
- [55] J. Troe, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 223 (1978).
- [56] C. J. Cobos, H. Hippler e J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **89**, 342 (1985).
- [57] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley e A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley, Chichester (1984).
- [58] A. J. C. Varandas, *Molcc. Phys.*, **53**, 1303 (1984).
- [59] J. F. Ogilvie, *Can. J. Spectrosc.*, **19**, 171 (1973).
- [60] S. N. Foner e R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2681 (1962).
- [61] S. P. Walch, C. M. Rohlfing, C. F. Melius e C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, **88**, 6273 (1988).

- [62] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4379 (1989).
- [63] C. F. Melius e R. J. Blint, *Chem. Phys. Lett.*, **64**, 183 (1979).
- [64] S. P. Walch e C. M. Rohlfiing, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2373 (1989).
- [65] K. G. Lubic, T. Amano, H. Uehara, K. Kawaguchi e E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **81**, 4826 (1984).
- [66] H. Uehara, K. Kawaguchi e E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5479 (1985).
- [67] S. P. Walch e R. J. Duchovic, *J. Chem. Phys.*, **94**, 7068 (1991).
- [68] P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **128**, 478 (1988).
- [69] P. Jensen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **84**, 1315 (1988).
- [70] J. A. Fernley, S. Miller e J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.*, **150**, 597 (1991).
- [71] J. C. Tully, em *Semiempirical methods of Electronic Structure Calculation*, G. Segal, ed., 173, Plenum, New York (1977).
- [72] P. J. Kuntz, em *Atom-Molecule Collision Theory*, R. Bernstein, ed., 79, Plenum, New York (1979).
- [73] S. P. Walch e R. J. Duchovic, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4050 (1992).
- [74] S. P. Walch, resultados não publicados, ver [6].
- [75] A. R. W. McKellar, *J. Chem. Soc. Faraday Discuss.*, **71**, 63 (1981).
- [76] V. J. Barclay, C. E. Dateo e I. P. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, **101**, 6766 (1994).
- [77] R. P. Tuckett, P. A. Freedman e W. J. Jones, *Molec. Phys.*, **37**, 403 (1979).
- [78] E. H. Fink e D. A. Ramsay, *J. Mol. Spectrosc.*, **185**, 304 (1997).
- [79] M. J. Bramley e J. T. Carrington, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8494 (1994).

- [80] F. T. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1157 (1980).
- [81] B. R. Johnson e W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4538 (1986).
- [82] J. Tennyson, *Computer Phys. Reports*, **4**, 1 (1986).
- [83] B. T. Sutcliffe e J. Tennyson, *Intern. J. Quantum Chem.*, **29**, 183 (1991).
- [84] K. Nagai, Y. Endo e E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, **89**, 520 (1981).
- [85] V. J. Barclay, C. E. Dateo, I. P. Hamilton, B. Kendrick, R. T. Pack e D. W. Schwenke, *J. Chem. Phys.*, **103**, 3864 (1995).
- [86] X. T. Wu e E. F. Hayes, *J. Chem. Phys.*, **107**, 2705 (1997).
- [87] D. H. Zhang e J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **101**, 3671 (1994).
- [88] V. A. Mandelshtam, T. P. Grozdanov e H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **103**, 10074 (1995).
- [89] J. Dai e J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **104**, 3664 (1996).
- [90] R. Chen e H. Guo, *Chem. Phys. Lett.*, **277**, 191 (1997).
- [91] G. Herzberg, *The Spectra and Structures of Simple Free Radicals*, Dover publications (1988).
- [92] C. H. Townes e A. L. S. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover publications (1975).
- [93] J. Tennyson, XPECT3-Programa não publicado, comunicação pessoal.
- [94] A. Charo e F. C. de Lucia, *J. Mol. Spectrosc.*, **94**, 426 (1982).
- [95] J. M. Bowman e B. Gazdy, *J. Chem. Phys.*, **94**, 816 (1991).
- [96] B. Gazdy e J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **95**, 6309 (1991).
- [97] J. H. Schryber, O. L. Polyansky, P. Jensen e J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.*, **185**, 234 (1997).

- [98] M. D. Wheeler, D. T. Anderson e M. I. Lester, *Intern. Rev. Phys. Chem.*, (em impressão) (2000).
- [99] D. J. Nesbit, *Chem. Rev.*, **88**, 843 (1988).
- [100] R. E. Miller, *Science*, **240**, 447 (1988).
- [101] M. C. Heaven, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 283 (1992).
- [102] H.-S. Lee, A. B. McCoy, L. B. Harding, C. C. Carter e T. A. Miller, *J. Chem. Phys.*, **111**, 10053 (1999).
- [103] R. T. Bonn, M. D. Wheeler e M. I. Lester, *J. Chem. Phys.*, **112**, 4942 (2000).
- [104] P. J. Kuntz, B. I. Niefer e J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3629 (1988).
- [105] M. S. Fitzcharles e G. C. Schatz, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3634 (1986).
- [106] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press Inc., New York (1996).
- [107] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco e W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, Inc. (1998).
- [108] A. J. Stone e I. C. Hayes, *Faraday Discuss. Chem.*, **73**, 19 (1982).
- [109] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss e R. B. Bird, *The Molecular Theory of Gases and Liquids*, 2^a ed., Wiley, New York (1964).
- [110] S. L. Price, A. J. Stone e M. Alderton, *Molec. Phys.*, **52**, 987 (1984).
- [111] A. D. Buckingham, P. W. Fowler e J. M. Hutson, *Chem. Rev.*, **88**, 963 (1988).
- [112] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith e W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford (1981).
- [113] A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.*, **12**, 107 (1967).
- [114] H. B. G. Casimir e D. Polder, *Phys. Rev.*, **73**, 360 (1948).

- [115] A. J. Thakkar, *J. Chem. Phys.*, **81**, 1919 (1984).
- [116] A. J. C. Varandas e M. A. Matías, *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 149 (1988).
- [117] M. A. Matías e A. J. C. Varandas, *Molec. Phys.*, **70**, 623 (1990).
- [118] M. A. Matías, *Tese de Doutoramento*, sob supervisão de A.J.C. Varandas, Universidade de Salamanca, Salamanca (1990).
- [119] K. T. Tang, J. M. Norbeck e P. R. Certain, *J. Chem. Phys.*, **64**, 3063 (1976).
- [120] F. E. Cummings, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4960 (1975).
- [121] J. M. Standard e P. R. Certain, *J. Chem. Phys.*, **83**, 3002 (1985).
- [122] A. Dalgarno e G. A. Victor, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **291**, 291 (1966).
- [123] P. W. Langhoff, S. T. Epstein e M. Karplus, *Rev. Mod. Phys.*, **44**, 602 (1972).
- [124] F. Visser, P. E. S. Wormer e P. Stam, *J. Chem. Phys.*, **79**, 4973 (1983).
- [125] F. Visser e P. E. S. Wormer, *Molec. Phys.*, **52**, 923 (1984).
- [126] R. D. Amos, N. C. Handy, P. J. Knowles, J. E. Rice e A. J. Stone, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2186 (1985).
- [127] P. W. Fowler, *Chem. Phys.*, **143**, 447 (1990).
- [128] M. Jaszuński e R. McWeeny, *Molec. Phys.*, **46**, 863 (1982).
- [129] P. E. S. Wormer e W. Rijks, *Phys. Rev. A*, **33**, 2928 (1986).
- [130] W. Rijks e P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5704 (1988).
- [131] A. J. Thakkar, *J. Chem. Phys.*, **75**, 4496 (1981).
- [132] S. Rybak, K. Szalewicz, B. Jeziorski e M. Jaszuński, *J. Chem. Phys.*, **86**, 5652 (1987).

- [133] A. J. Thakkar, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2092 (1988).
- [134] W. J. Deal e R. H. Young, *Molec. Phys.*, **19**, 427 (1970).
- [135] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, MacMillan Publishing Co., Inc., New York (1982).
- [136] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. e R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6769 (1992).
- [137] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- [138] D. E. Woon e T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **100**, 2975 (1994).
- [139] A. J. Sadlej, *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **53**, 1995 (1988).
- [140] C. E. Dykstra, *Advances in Molecular Electronic Structure Theory - Calculation and Characterization of Molecular Potential Energy Surfaces*, JAI Press Ltd. (1990).
- [141] P. R. Certain e P. J. Fortune, *J. Chem. Phys.*, **55**, 5818 (1971).
- [142] A. J. C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.*, **74**, 255 (1988).
- [143] A. J. C. Varandas, J. Brandão e L. A. M. Quintales, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3732 (1988).
- [144] H. U. Kelly, *Phys. Rev.*, **182**, 84 (1969).
- [145] H. U. Kelly, *Phys. Rev.*, **152**, 62 (1966).
- [146] D. C. Clary e H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 346 (1984).
- [147] D. C. Clary, *Molec. Phys.*, **53**, 3 (1984).
- [148] J. N. Murrell, N. M. R. Hassani e B. Hudson, *Molec. Phys.*, **60**, 1343 (1987).
- [149] C. F. Fisher, *At. Data*, **12**, 87 (1973).

- [150] A. J. C. Varandas e A. A. C. C. Pais, *Molec. Phys.*, **65**, 843 (1988).
- [151] J. Komasa e A. Thakkar, *Molec. Phys.*, **78**, 1039 (1993).
- [152] J. D. Poll e L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3053 (1978).
- [153] A. A. C. C. Pais, comunicação pessoal.
- [154] A. J. C. Varandas e J. Brandão, *Molec. Phys.*, **45**, 857 (1982).
- [155] R. J. Le Roy, em *Specialist Periodical Report, Molecular Spectroscopy*, 113, (The Chemical Society, London (1973)).
- [156] R. A. Dawe e E. B. Smith, *J. Chem. Phys.*, **52**, 693 (1970).
- [157] J. P. Descleaux, *Atom. Data*, **12**, 311 (1973).
- [158] M. L. Olson e D. D. Konowalow, *Chem. Phys.*, **21**, 393 (1977).
- [159] J. G. Kirkwood, *Phys. Z.*, **33**, 57 (1932).
- [160] S. Canuto, M. A. Castro e P. K. Mukherjee, *Phys. Rev. A*, **49**, 3515 (1994).
- [161] A. J. C. Varandas e J. Dias da Silva, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **82**, 593 (1986).
- [162] S. Sorbie e J. N. Murrell, *Mol. Phys.*, **29**, 1387 (1975).
- [163] R. E. Howard, A. D. Mclean e J. W. A. Lester, *J. Chem. Phys.*, **71**, 2412 (1979).
- [164] P. A. Whitlock, J. T. Muckerman e E. R. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **76**, 4468 (1982).
- [165] S. W. Ransomme e J. S. Wright, *J. Chem. Phys.*, **77**, 6346 (1982).
- [166] G. Durand e X. Chapuisat, *Chem. Phys.*, **96**, 381 (1985).
- [167] P. M. Aker, J. J. Sloan e J. S. Wright, *Chem. Phys.*, **110**, 275 (1986).
- [168] L. J. Dunne, *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 535 (1989).

- [169] K. Badenhop, H. Koizumi e G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **91**, 142 (1989).
- [170] P. J. Kuntz, B. I. Niefer e J. J. Sloan, *Chem. Phys.*, **151**, 77 (1991).
- [171] T. Peng, D. H. Zhang, J. Z. H. Zhang e R. Schinke, *Chem. Phys. Lett.*, **248**, 37 (1996).
- [172] R. J. Buss, P. Casavecchia, S. J. Sibener e Y. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **82**, 386 (1981).
- [173] J. E. Butler, R. G. Macdonald, D. J. Donaldson e J. J. Sloan, *Chem. Phys. Lett.*, **95**, 183 (1983).
- [174] J. E. Butler, G. M. Jursich, I. A. Watson e J. R. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5365 (1986).
- [175] A. Lebehot, S. Drawin, F. Aguillon e R. Campargue, *J. Chem. Phys.*, **92**, 7340 (1990).
- [176] S. Koppe, T. Laurent, P. D. Naik, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, T. Arusi-Parpar, I. Bar e S. Rosenwaks, *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 546 (1993).
- [177] T. Laurent, P. D. Naik, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, T. Arusi-Parpar, I. Bar e S. Rosenwaks, *Chem. Phys. Lett.*, **236**, 343 (1995).
- [178] D. C. Che e K. Liu, *J. Chem. Phys.*, **103**, 5164 (1995).
- [179] A. C. Luntz, R. Schinke, W. A. Lester e H. H. Gunthard, *J. Chem. Phys.*, **70**, 5908 (1979).
- [180] G. K. Smith, J. E. Butler e M. C. Lin, *Chem. Phys. Lett.*, **65**, 115 (1979).
- [181] G. K. Smith e J. E. Butler, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2243 (1980).
- [182] K. Tsukiyama, B. Katz e R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2889 (1985).
- [183] G. M. Jursich e J. R. Wiesenfeld, *Chem. Phys. Lett.*, **119**, 511 (1985).

- [184] P. A. Whitlock, J. T. Muckerman e P. M. Kroger, em *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations*, D. G. Truhlar, ed., Plenum, New York (1981).
- [185] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1893 (1975).
- [186] K. S. Sorbie e J. N. Murrell, *Mol. Phys.*, **31**, 905 (1976).
- [187] L. J. Dunne e J. N. Murrell, *Mol. Phys.*, **50**, 635 (1983).
- [188] O. L. Polyansky, J. R. Busler, B. Guo, K. Zhang e P. F. Bernarth, *J. Mol. Spectrosc.*, **176**, 305 (1996).
- [189] L. Wallace, P. F. Bernarth, W. Livingston, K. Hinkle, J. R. Busler, B. Guo e K. Zhang, *Science*, **268**, 1155 (1995).
- [190] J. S. Kain, O. L. Polyansky e J. Tennyson, *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 365 (2000).
- [191] D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, W. Bian, H.-J. Werner, L.-H. Lai e K. Liu, *Science*, **286**, 1713 (1999).
- [192] J. N. Murrell e A. J. C. Varandas, *Molec. Phys.*, **57**, 415 (1986).
- [193] G. Herzberg e H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Soc. Faraday Discuss.*, **35**, 77 (1963).
- [194] A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.*, **194**, 333 (1992).
- [195] A. J. C. Varandas e A. I. Voronin, *Molec. Physic.*, **85**, 497 (1995).
- [196] U. G. Jørgensen e P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **161**, 219 (1993).
- [197] R. J. Bartlett, S. J. Cole, J. D. Purvis, W. C. Ermler, H. C. Hsieh e I. Shavitt, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6579 (1987).
- [198] W. H. Green, A. Willetts, D. Jayatilaka e N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 127 (1990).
- [199] J. M. L. Martin, J. P. François e R. Gijbels, *J. Chem. Phys.*, **95**, 8374 (1991).

- [200] W. Gabriel, E. A. Reinsch, P. Rosmus, S. Carter e N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, **99**, 897 (1993).
- [201] H. J. Kjaergaard, B. R. Henry, H. Wei, S. Lefebvre, T. Carrington, O. S. Mortensen e M. L. Sage, *J. Chem. Phys.*, **100**, 6228 (1994).
- [202] A. J. Dobbyn e P. J. Knowles, *Molec. Phys.*, **91**, 1107 (1997).
- [203] S. Carter e J. N. Murrell, *Molec. Phys.*, **41**, 567 (1980).
- [204] J. C. P. P. Brandão, *Tese de Doutorado*, sob supervisão de A.J.C. Varandas, Universidade de Coimbra, Coimbra (1993).
- [205] A. J. C. Varandas e J. Dias da Silva, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 941 (1992).
- [206] R. F. Nalewajski, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1439 (1978).
- [207] C. Herring e M. Flicker, *Phys. Rev. A*, **134**, 362 (1964).
- [208] B. M. Smirnov e M. I. Chilibisov, *Sov. Phys. JETP*, **21**, 624 (1965).
- [209] W. Kolos e L. Wolniewicz, *Chem. Phys. Lett.*, **24**, 457 (1974).
- [210] W. Kolos e L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2429 (1965).
- [211] R. J. Fallon, I. Tobias e J. T. Vanderslice, *J. Chem. Phys.*, **34**, 167 (1961).
- [212] A. J. C. Varandas e A. I. Voronin, *Chem. Phys.*, **194**, 91 (1995).
- [213] K. P. Huber e G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, (dados preparados por J. W. Gallagher e R. D. Johnson, III) no **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P. J. Linstrom e W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>) (2001).
- [214] F. B. Brown e D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 307 (1985).
- [215] P. Jensen, S. A. Tashkun e V. G. Tyuterev, *J. Mol. Spectrosc.*, **168**, 271 (1994).

- [216] M. Karplus, R. N. Porter e R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965).
- [217] D. L. Bunker, *Methods Comput. Phys.*, **10**, 287 (1971).
- [218] R. N. Porter e L. M. Raff, em *Modern Theoretical Chemistry, Dynamics of Molecular Collisions*, **1**, ed. W.H. Miller, Plenum, New York (1976).
- [219] D. G. Truhlar e J. T. Muckerman, em *Atom-Molecule Collision Theory*, 505, ed. R.B. Bernstein, Plenum, New York (1981).
- [220] R. D. Levine e R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactions*, Oxford, New York (1987).
- [221] J. T. Muckerman, *Quant. Chem. Prog. Exch.*, **11**, 229 (1973).
- [222] W. L. Hase, R. J. Duchovic, X. Hu, A. Komorniki, K. F. Lim, D.-H. Lu, G. H. Peslherbe, K. N. Swamy, S. R. van de Linde, A. J. C. Varandas, H. Wang e R. J. Wolf, *QCPE Bull*, **16**, 43 (1996).
- [223] P. J. Mohr e B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Reference Data*, **28**, 1713 (1999).
- [224] Y. A. Schreider, *The Monte Carlo Method*, Pergamon Press, Inc., Elmsford, N. Y. (1966).
- [225] R. J. LeRoy, *Eigenvalue Program LEVEL 7.1*, Dept. of Chemistry, Univ. of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canadá (2000).
- [226] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand, Inc., New York (1950).
- [227] M. Alagia, N. Balucani, P. Casavecchia, E. H. van Kleef, G. G. Volpi, P. J. Kuntz e J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.*, **108**, 6698 (1998).
- [228] J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1155 (1971).
- [229] A. J. C. Varandas e J. M. C. Marques, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4050 (1992).

- [230] A. J. C. Varandas, J. Brandão e M. R. Pastrana, *J. Chem. Phys.*, **96**, 5137 (1992).
- [231] G. Nyman, K. Rynefors e L. Hohnlid, *Chem. Phys.*, **134**, 355 (1989).
- [232] D. C. Clary, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 61 (1990).
- [233] A. J. C. Varandas, em *Conferências Plenárias da XXIII Reunião Bienal de Química*, 321, eds. A. San Feliciano, M. Grande e J. Casado, (R.S.E.Q., Salamanca (1991).
- [234] M. Ahmed, D. S. Peterka e A. G. Suits, *Chem. Phys. Lett.*, **301**, 372 (1999).
- [235] K. Drukker e G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **111**, 2451 (1999).
- [236] Y. T. Hsu, L. A. Pederson e G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7921 (1999).
- [237] J. W. Chamberlain e D. M. Hunten, *Theory of Planetary Atmospheres - An Introduction to Their Physics and Chemistry*, Academic Press, Inc. (1987).
- [238] T. E. Graedel e P. J. Crutzen, *Atmospheric Change - An Earth System Perspective*, W. H. Freeman and Company (1993).
- [239] H. S. Johnston, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 315 (1975).
- [240] M. Nicolet, *Adv. Chem. Phys.*, **55**, 63 (1985).
- [241] Y. T. Hsu, K. Liu, L. A. Pederson e G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7931 (1999).
- [242] P. Felder, B.-M. Haas e J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 177 (1991).
- [243] Y. Matsumi, T. Kenichi, M. Kawasaki e H. L. Kim, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10622 (1992).
- [244] Y.-T. Hsu, J.-H. Wang e K. Liu, *J. Chem. Phys.*, **107**, 2351 (1997).

- [245] J. Aoiz, L. Banares, M. Brouard, J. Castillo, K. Church, W. Denzer, P. Honvault, J.-M. Launay e C. Vallance, *Dynamics of the $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH(v = 3, 4; N) + H$* , livro de resumos do 13th European Conference on Dynamics of molecular Collisions (MOLEC 2000), A.26, pag.78. Jerusalém, Israel, 17-22 de Setembro (2000).
- [246] C. Vallance, comunicação pessoal.
- [247] A. J. Dobbyn e P. J. Knowles, *Faraday Discuss.*, **110**, 247 (1998).
- [248] S. H. Lee e K. Liu, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 323 (1998).
- [249] G. G. Balint-Kurti, *Faraday Discuss.*, **110**, 246 (1998).
- [250] M. J. Jensen, R. C. Bilodeau, O. Heber, H. B. Pederson, C. P. Safvan, S. Seiersen, X. Urbain, D. Zajfman e L. H. Andersen, *Dissociative Recombination of Water and Hydronium Ions*, livro de resumos do 13th European Conference on Dynamics of molecular Collisions (MOLEC 2000), C.10, pag.108. Jerusalém, Israel, 17-22 de Setembro (2000).
- [251] K. Liu, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, Annual Reviews Inc., 139 (2001).
- [252] X. Liu, J. J. Lin, S. A. Harich e X. Yang, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1325 (2000).
- [253] E. P. Wigner e E. E. Witmer, *Z. Phys.*, **51**, 859 (1928).
- [254] H. H. Huang, Y. Xie e H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **100**, 6076 (1996).
- [255] Z. T. Cai, D. H. Zhang e J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5631 (1994).

