



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA
INSTITUTO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA
NATUREZA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

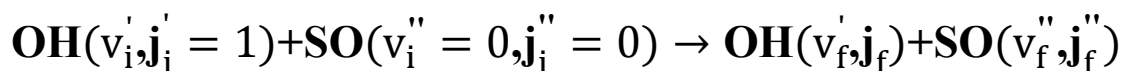
Foz do Iguaçu - Paraná

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA
INSTITUTO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

Estudo quase clássico, das colisões não reativas no sistema



Samah Ellakkis

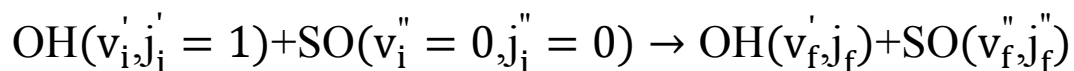
Orientador: Prof. Dr. Juan de Dios Garrido Arrate

Coorientador: Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones

Foz do Iguazu-Paraná

2018

Estudo quase clássico, das colisões não reativas no sistema



Samah Ellakkis

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (PPGFISA-UNILA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em (Física).

Orientador: Prof. Dr. Juan de Dios Garrido Arrate

Coorientador: Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones

Banca Examinadora

Prof. Dr. Juan de Dios Garrido Arrate (Orientador)

Prof. Dr. Luis Argel Poveda Calvino (Membro Externo)

Prof. Dr. Yunier García Basabé (Membro Interno)

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação da Biblioteca Latino-Americana
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA

E44

Ellakkis, Samah.

Estudo quase clássico, das colisões não reativas no sistema $\text{OH}(v'_1, j'_1 = 1) + \text{SO}(v''_1 = 0, j''_1 = 0) \rightarrow \text{OH}(v''_f, j''_f) + \text{SO}(v''_f, j''_f)$ / Samah Ellakkis. - Foz do Iguaçu-PR, 2018.

77 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Instituto Latino Americano de Ciências da Vida e da Natureza. Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada. Foz do Iguaçu-PR, 2018.

Orientador: Juan de Dios Garrido Arrate.

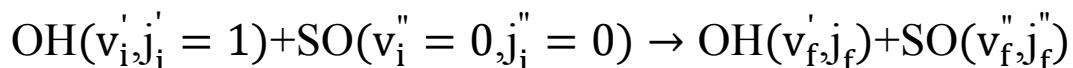
Coorientador: Maikel Yusat Ballester Furones.

1. Dinâmica molecular. 2. Relaxação vibracional. 3. Processos de colisões. I. Arrate, Juan de Dios Garrido. II. Furones, Maikel Yusat Ballester. III. Universidade Federal da Integração Latino-Americana. IV. Título.

CDU 539.1

Resumo

Estudo quase clássico, das colisões não reativas no sistema



Samah Ellakkis

Orientador: Prof. Dr. Juan de Dios Garrido Arrate

Coorientador: Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (PPGFISA-UNILA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física.

O presente trabalho estuda, como objetivo central, a relaxação vibracional, nas colisões não reativas, do radical OH em estados vibracionais excitados ($1 \leq v \leq 5$) com a molécula SO no estado ro- vibracional básico, as duas entidades, no estado eletrônico fundamental. Para a realização da pesquisa foi utilizado o método das trajetórias quase clássicas e uma superfície de energia potencial global elaborada para o sistema HSO₂.

No trabalho são reportados para as colisões do OH ($v', j'=1$) com SO ($v''=0, j''=0$), pela primeira vez na literatura especializada, as seguintes grandezas próprias da relaxação vibracional: probabilidades de relaxação estado a estado, probabilidades específicas, seções eficazes específicas e coeficientes específicos de velocidade. Essas grandezas, especialmente os coeficientes específicos de velocidade, são de utilidade em espectroscopia, construção de lasers moleculares, cinética físico-química da combustão e da atmosfera da Terra (assim como de outros planetas) e têm impacto em estudos de poluição ambiental.

Os cálculos realizados demonstram que o comportamento do SO é condizente com uma classificação de parceiro relaxador de efetividade média para o apagamento da energia vibracional

do radical OH, com valores para os coeficientes específicos de velocidade da relaxação vibracional da ordem de grandeza de $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1} \text{ molec}^{-1}$. Esse resultado resulta congruente com a natureza da interação dipolo (OH) quadrupolo (SO) que aparece durante a colisão destes radicais. Como era de esperar, considerando a grande diferença energética entre os níveis vibracionais das moléculas envolvidas, a excitação vibracional do SO no espalhamento não adiabático é pequena.

A pesquisa também demonstrou que na reação química denominada recrossing, que aparece após a formação da supermolécula HOSO, os radicais OH e SO ficam em estados vibracionais excitados e, por tanto, podem introduzir erros na determinação experimental das constantes de velocidade de relaxação vibracional. O tempo médio de vida do complexo determinado pelo recrossing, da ordem de dezenas de pico segundos, calculado no trabalho, resulta de importância para a espectroscopia do sistema e é reportado pela primeira vez.

Foz do Iguaçu-Paraná

2018

Abstract

Estudo quase clássico, das colisões não reativas no sistema
 $\text{OH}(v'_i, j'_i = 1) + \text{SO}(v''_i = 0, j''_i = 0) \rightarrow \text{OH}(v'_f, j'_f) + \text{SO}(v''_f, j''_f)$

Samah Ellakkis

Orientador: Prof. Dr. Juan de Dios Garrido Arrate

Coorientador: Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones

Abstract da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (PPGFISA-UNILA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física.

The central aim of the present work is to study the vibrational relaxation process in the non-reactive collisions of the OH radical in excited vibrational states ($1 \leq v' \leq 5$) with the SO molecule in the basic ro-vibrational state, where both entities is in the fundamental electronic state. In order to carry out the research, we used the quasi-classical trajectory method and a global potential energy surface elaborated for the HSO₂ system.

For the first time in the literature, the following values of vibrational relaxation process are reported for the OH collisions ($v', j' = 1$) with SO ($v'' = 0, j'' = 0$): probabilities of relaxation state-by-state, specific probabilities, specific cross section, and specific rate coefficient. These magnitudes, especially the specific rate coefficient, are useful in spectroscopy, construction of molecular-lasers, physical-chemical kinetics of combustion and the Earth's atmosphere (as well as other planets) which have an impact on environmental pollution studies.

The calculations show that the behavior of the SO is consistent with the classification of intermediate effective collider for the quenching process of vibrational energy, with values of rate coefficients for vibrational relaxation in order of $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1} \text{ molec}^{-1}$. This result is congruent with the nature of the dipole (OH) quadruple (SO) interaction that appears during the collision of these radicals. As expected, considering the large energy difference between the vibrational levels

of the involved molecules, the vibrational excitation of SO in non-adiabatic scattering is not significant.

The research also showed that in the chemical reaction called recrossing, which appears after the formation of the HOSO super molecule, the OH and SO radical appears in excited vibrational states and, therefore, can introduce errors in the experimental determination of the vibrational relaxation rate constants. In this work is reported, by the first time, the average life of the complex determined by recrossing,, This parameter is in the order of ten picoseconds, and it has importance for the spectroscopy researches.

Foz do Iguaçu-Paraná

2018

*“Dedico este
trabalho ao meu
pai meu grande
herói e minha
maior inspiração”*

*“A Mente que se
abre a uma nova
ideia jamais
voltará ao seu
tamanho original”*

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Juan de Dios Garrido Arrate, com quem aprendi muito pela sua orientação, apoio, opiniões, críticas e sua incansável dedicação que tornou possível a conclusão desta dissertação. Muito obrigado por todo esforço empregado na minha formação.

Agradeço ao meu coorientador, Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones, pelo apoio e comprometimento na realização deste trabalho, assim como pela disposição em ajudar, mesmo à distância, fazendo-se presente.

Meu agradecimento, também, para os professores e funcionários do Mestrado em Física Aplicada da UNILA que me acolheram no programa durante estes dois anos.

Um agradecimento para os meus colegas estudantes do programa pelo o seu apoio emocional nas atividades dos seminários do programa, e nos estudos durante os semestres nos quais passei as disciplinas do mestrado.

A realização do presente trabalho não teria sido possível sem o apoio material do Laboratório Computacional de Alto Desempenho da UNILA, onde foram realizados os cálculos que são reportados no estudo. O meu agradecimento para Willian Rahmam Kassem responsável do laboratório, pela sua ajuda.

Aos membros da Banca Examinadora, por aceitarem compartilhar seus grandes conhecimentos em física para avaliar este trabalho.

À Capes, pelo apoio financeiro.

Agradeço à minha família por ter me proporcionado todo carinho, amor e apoio para ultrapassar todos os obstáculos e atingir meus objetivos.

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Coeficientes de relaxação para colisões com moléculas consideradas relaxadoras eficientes.....	19
Tabela 2 - Coeficientes de relaxação para colisões com moléculas consideradas relaxadoras intermediárias	19
Tabela 3 - Coeficientes de relaxação para colisões com moléculas consideradas relaxadoras lentas.....	20
Tabela 2.1 - Parâmetros de impacto máximo (quinta coluna) e número de trajetórias corridas para cada condição inicial (sexta coluna valores sem considerar a correção do ponto zero e sétima coluna considerando a correção IVEQMT). Por direta indicamos as colisões não reativas e por complexo as que passam pelo mínimo global.	37
Tabela 2.2 - Probabilidade de desativação de estado a estado do radical OH excitado vibracionalmente. Aproximação IVEQMT.	44
Tabela 2.3 - Probabilidade de ativação de estado a estado do radical SO. Aproximação IVEQMT.....	45
Tabela 2.4 - Parâmetros para o ajuste da função (2.1)	46
Tabela 2.5 - Probabilidade de desativação do radical OH como função da energia de vibração inicial	47
Tabela 2.6 - Valores dos parâmetros e constantes em (2.3)	49
Tabela 2.7 - Valores para a seção eficaz de desativação do OH nas colisões diretas	50
Tabela 2.8 - Probabilidade da população dos níveis vibracionais para o radical OH produzidos na reação (2.6) [75].....	52
Tabela 3.1 - Número de trajetórias após a correção do ponto zero (IVEQMT) que formam o complexo, e após a formação do complexo, reagem pelos dois canais indicados.	58

Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação esquemática das energias dos estados estacionários que correspondem a região de energias baixas da DMBE-PES para HSO ₂ [95].	25
Figura 1.2: Representação do parametro de impacto para colisões entre moléculas diatomicas.	27
Figura 1.3: Componentes da simulação da dinâmica clássica no uso do programa Mercury-Venus96.	32
Figura 2.1: Dependência do momento dipolar do radical OH (a) e do momento quadrupolar do radical SO (b) com a distância interatômica.	35
Figura 2.2: Parâmetro de impacto máximo em função da energia translacional para os níveis vibracionais do OH entre 1 e 5.	36
Figura 2.3: Funções de opacidade para a relaxação vibracional do OH nas colisões OH ($v', j'=1$) + SO ($v''=0, j''=0$) com $v'=1, 3$ e 5, e energias translacionais de 0.2 e 10.0 kcal/mol.	39
Figura 2.4: Média da energia de vibração [(a) e (b)] e rotação [(c) e (d)] dos radicais OH, em função da energia de translação. Em (a) e (c) é reportada a aproximação QCT, e em (b) e (d) a IVEQMT.	40
Figura 2.5: Média da energia de vibração [(a) e (b)] e rotação [(c) e (d)] dos radicais SO, em função da energia de translação. Em (a) e (c) é reportada a aproximação QCT e em (b) e (d) a IVEQMT.	41
Figura 2.6: Média da energia de translação relativa depois das colisões, em função da energia de translação relativa inicial. Em (a) é reportada a aproximação QCT e em (b) a IVEQMT. .	41
Figura 2.7: Valores para as probabilidades de transição de um quantum nos processos V-V', ajustados usando a equação (6) da teoria SSH (veja o texto). Em (a), valores e curvas para energias de translação baixas. Em (b), para energias de translação elevadas.	46
Figura 2.8: Probabilidade específica de desativação do radical OH com estados vibracionais excitados, em colisão com o radical SO, no estado vibracional fundamental (as duas entidades	

no estado eletrônico fundamental). Em (a), o caso QCT. Em (b), o caso IVEQMT.....	48
Figura 2.9: Seção eficaz para a desativação do radical OH em estados vibracionais excitados em colisão com moléculas de SO.	50
Figura 2.10: Coeficientes específicos de relaxação vibracional para o OH. (a)-(b) para o nível de vibração molecular $v'=1$, (c) - (d) para o nível de vibração molecular $v'=2$, e (e)-(f) para o nível de vibração molecular $v'=3$	53
Figura 2.11: Seção eficaz para ativação do radical SO em colisão com OH em estados vibracionais excitados.....	54
Figura 3.1: Parâmetro de impacto máximo em função da energia translacional para os níveis vibracionais do OH entre 1 e 5.	57
Figura 3.2: Funções de opacidade considerando a correção IVEQMT para a o canal reativo (3.2) para os níveis quânticos de vibração $v'=1,3,5$ do OH e energias translacionais de 0.2 kcal/mol em (a) e 10.0 kcal/mol em (b).....	59
Figura 3.3: Probabilidade do canal reativo OH+SO em função da energia translacional para os números quânticos de vibração 1, 3 e 5 do OH.	60
Figura 3.4: Funções de excitação específica da reação $\text{HOSO} \rightarrow \text{OH}+\text{SO}$ para diferentes níveis de excitação vibracional do OH.....	61
Figura 3.5: Coeficientes específicos de velocidade de reação para o processo $\text{HOSO} \rightarrow \text{OH}+\text{SO}$ para $v'=1$ e 4.	61
Figura 3.6: Médias dos tempos de vida do complexo, até sua quebra, para formar os produtos OH e SO.	62

Sumário

Introdução.....	12
Fundamentação Teórica.....	12
Teoria de Landau e Teller.....	12
Teoria de Treanor	14
A produção de radicais e moléculas em estados excitados	16
Estudos da relaxação vibracional do radical OH.....	18
Capítulo 1	22
Metodologia.....	22
1.1 O método a ser empregado	22
1.2 O método de expansão de muitos corpos (DMBE)	23
1.3 A superfície de energia potencial (SEP) para o sistema HSO ₂	24
1.4 O método das trajetórias quase clássicas	25
1.4.1 Detalhes do cálculo computacional	26
1.5 Probabilidades, seção eficaz e coeficiente de desativação	28
1.6 Métodos de correção do ponto zero (ZPVE).....	30
1.6.1 IVEQMT (Intermediate Vibrational Energy Quantum Mechanical Threshold)	31
1.6.2 VEQMT _c (Vibrational Energy Quantum Mechanical Threshold in the Complex).....	31
1.7 Descrição do programa Mercury-Venus.....	32
Capítulo 2.....	34
Resultados e Discussão.....	34
Relaxação vibracional (espalhamento não adiabático).....	34
2.1 Parâmetro de impacto máximo para desativação vibracional (espalhamento não adiabático).	34
2.2 Valores médios de grandezas associadas aos processos de relaxação vibracional nas colisões diretas.....	40
2.3 Probabilidade de desativação estado a estado do radical OH em estados vibracionais	

excitados.	43
2.4 Probabilidade específica de desativação e seção eficaz específica de desativação do radical OH para as colisões diretas.	47
2.4.1 Seção eficaz específica de desativação do OH nas colisões diretas.	49
2.5 Coeficiente de velocidade específicos de desativação do radical OH nas colisões diretas como função da energia vibracional inicial.	51
2.6 Processos de ativação nas colisões diretas do radical OH em estados vibracionais excitados com o SO no estado vibracional básico.	54
Capítulo 3	56
Produção de OH+SO depois da formação do complexo com a geometria do mínimo global da SEP. O chamado "recrossing"	56
3.1 Parâmetro de impacto máximo para a formação do complexo	56
3.2 Probabilidade, seção eficaz específica e coeficiente específico de velocidade de reação para os processos reativos no canal $\text{HOSO} \rightarrow \text{OH}(v_f', j_f') + \text{SO}(v_f'', j_f'')$	60
3.3 Tempos médios associados ao processo reativo $\text{HOSO} \rightarrow \text{OH}(v_f', j_f') + \text{SO}(v_f'', j_f'')$	61
Capítulo 4	63
Conclusões e recomendações	63
Apêndices	65
Referências Bibliográficas	71

Introdução

A Mecânica Quântica e a Mecânica Clássica, junto às noções básicas da Eletrodinâmica Clássica e a Física Estatística, têm aprofundado na Química em virtude da união dos desenvolvimentos teóricos aplicados a sistemas de muitas partículas e a expansão incrível dos meios computacionais. Hoje em dia a Físico-Química é um ramo da Física com desenvolvimento e impacto extraordinários. A presente dissertação se inscreve dentro dessa direção.

Fundamentação Teórica

Teoria de Landau e Teller

A teoria cinética dos gases começou considerando as moléculas como entidades pontuais. Porém, com os descobrimentos da absorção e dispersão anormal do ultrassom [1], iniciou-se uma nova etapa nos estudos teóricos com a introdução da estrutura molecular no formalismo da teoria cinética dos gases [2,3].

No primeiro trabalho teórico que vinculou a estrutura molecular à dispersão anormal do ultrassom, foi usado o modelo harmônico para as moléculas diatômicas [3] (para o qual a Mecânica Quântica somente aceita transições entre níveis vibracionais vizinhos, ou seja, transições de um quantum). Dentro dessa aproximação, Landau e Teller chegaram à seguinte equação linear para a relaxação vibracional demonstrada:

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{E_0(T) - E}{\tau} \quad (1)$$

Onde $E_0(T)$ é o valor médio de equilíbrio da energia vibracional a temperatura T ; E representa o valor médio da energia vibracional trocada pela molécula e τ é o tempo característico para a relaxação vibracional. Nesse mesmo trabalho [3] foi determinada uma relação inversamente proporcional da probabilidade de transição entre os níveis vibracionais 1 e 0 com o tempo de relaxação vibracional e uma dependência do tempo característico de relaxação vibracional com a temperatura igual a:

$$\ln \tau \sim T^{-1/3} \quad (2)$$

A relação (2) foi verificada experimentalmente para uma quantidade apreciável de moléculas dentro de um amplo intervalo de temperaturas no trabalho [4] utilizando condições nas quais, a influência das oscilações moleculares desarmônicas é desprezível.

Devemos indicar que, para o caso da molécula diatômica, dentro do modelo harmônico da molécula, a mecânica quântica prediz uma probabilidade de transição do nível quântico vibracional $\nu + 1$ ao nível quântico vibracional ν , para os processos V-T (ou seja para a troca de energia entre os graus de liberdade de vibração e translação molecular), dada pela expressão [3]

$$P_{\nu+1,\nu} = (\nu + 1)P_{1,0} \quad (3),$$

onde $P_{1,0}$ representa a probabilidade da transição do primeiro nível excitado, ao nível vibracional básico.

O seguinte passo nas pesquisas da relaxação vibracional foi dado com o estudo dos processos físico-químicos que acontecem em ondas de choque, que aparecem nos ensaios nucleares, e no desenvolvimento de aeronaves supersônicas [5,6].

O estudo da relaxação vibracional sob as condições das ondas de choque que geram altas temperaturas e, por tanto, quantidades apreciáveis de moléculas com números quânticos vibracionais elevados, levaram a necessidade de considerar modelos não harmônicos para as moléculas.

Nos primeiros estudos teóricos da relaxação vibracional de osciladores não harmônicos se consideraram condições com pequenas separações do equilíbrio, de modo tal, que pode-se utilizar a formula de Landau-Teller para a probabilidade de transição V-T. Baixo estas condições considerando moléculas vibracionalmente excitadas diluídas em um gás nobre [7] (o que

garante somente processos V-T nas colisões com os átomos do gás nobre), e um conjunto de moléculas vibracionalmente excitadas diluídas dentro de um banho do mesmo tipo de gás em estado quântico vibracional básico [8], de modo que apareçam trocas V-V e V-T de desativação entre o gás diluído e o banho térmico, e considerando também um gás puro isolado [9] (o que leva a rápidas trocas V-V e V-T tanto de desativação quanto de ativação), constatou-se que durante o processo de relaxação vibracional é mantida uma função de distribuição molecular do tipo Boltzmann, mudando com o tempo somente a temperatura vibracional. Porém, no trabalho [10], demonstrou-se que o comportamento anteriormente mencionado muda quando não se considera a expressão de Landau-Teller [3] para a probabilidade das transições V-T.

Teoria de Treanor

As investigações experimentais realizadas utilizando bocais supersônicos, em condições de forte desequilíbrio entre as temperaturas de vibração e translação [11,12], demonstraram que, nessa situação, o tempo de relaxação vibracional é significativamente menor ao obtido com a fórmula de Landau-Teller [3].

No trabalho teórico [13], considerou-se a rápida relaxação V-V característica de um gás puro contendo moléculas em estados vibracionais fortemente excitados, com energias representadas mediante o modelo de Morse (segundo o qual a energia do nível quântico vibracional v vem dada por $E_v = [E_1 - \Delta E(v-1)]v$ onde E_1 é a energia do primeiro nível quântico e ΔE é a desarmonicidade da molécula. Ponderando-se essas condições, encontrou-se uma função de distribuição molecular que se diferencia fortemente da função de distribuição de Boltzmann. Essa função é conhecida na literatura científica como função de distribuição de Treanor e tem a forma:

$$f_T(v) = f_0 \exp \left\{ -v \left[\left(\frac{E_1}{k_B T_1} - \frac{\Delta E}{k_B T} (v-1) \right) \right] \right\} \quad (4).$$

Aqui, $f_T(v)$ é a fração de moléculas que estão no nível quântico vibracional v ; $T_1 = E_1 \left[\ln \left(\frac{f_0}{f_1} \right) \right]^{-1}$ é a temperatura vibracional do primeiro nível quântico da molécula e T é a temperatura dos graus de liberdade de translação das moléculas. Uma dedução mais rigorosa da função de Treanor pode encontrar-se em [14]. A expressão (4) indica claramente que quando $T < T_1$, a fração de moléculas em níveis quânticos elevados supera a esperada para uma distribuição de Boltzmann. O resultado de obter em condições de desequilíbrio termodinâmico populações superiores às esperadas em uma distribuição de Boltzmann [13-15], implicava a possibilidade de utilizar essas superpopulações para a criação de lasers moleculares [16-17] e para acelerar reações químicas [18-19], incluindo a dissociação molecular [20].

Nos trabalhos [13-15] foram empregados para os cálculos as frequências e velocidades de relaxação vibracional calculadas usando a teoria tridimensional SSH (Shwartz, Slawsky, Herzfeld) [21-22] (baseada na teoria unidimensional [23]). Nessa teoria são determinadas as probabilidades de transição de um quantum entre níveis vibracionais vizinhos de moléculas diatômicas, resolvendo o problema mecânico quântico das colisões de moléculas diatômicas utilizando potências de Lenard-Jones para caracterizar as interações entre as moléculas e o potencial centrífugo gerado pela rotação molecular, modelado segundo o rotor rígido, dentro de uma aproximação na qual a velocidade de translação molecular garante a produção das colisões sem dependência do ângulo de orientação das moléculas. Para os potenciais intramoleculares é considerado o caráter não harmônico da oscilação. A partir dessa teoria, é comum [16] a utilização das seguintes funções para descrever as mencionadas probabilidades

$$P_{v+1,v} = P_{1,0}(v+1)\exp(\delta_{v-T}v) \quad (5),$$

para a probabilidade dos processos V-T e

$$Q_{v+1,v}^{v',v'+1} = Q_{1,0}^{0,1}(v+1)(v'+1)\exp(-\delta_{v-v}|v-v'|^2) \quad (6),$$

para a probabilidade dos processos V-V. Aqui, os parâmetros δ_{v-v} e δ_{v-T} dependem das características das moléculas (constante de desarmonicidade, massa reduzida, fator de adiabaticidade) assim como da temperatura. A predição desta teoria falha para condições nas quais são possíveis transições de vários quanta.

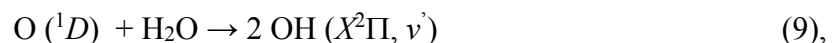
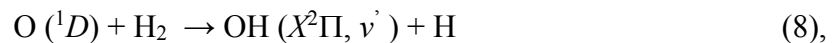
A produção de radicais e moléculas em estados excitados

Moléculas e radicais ro-vibracionalmente excitadas são produzidas na atmosfera por reações químicas e pelas interações das moléculas com a radiação eletromagnética. Particularmente na estratosfera e mesosfera, aonde as pressões são relativamente baixas, os processos de relaxação através de colisões moleculares são lentos [24-25]. Sob condições de desequilíbrio termodinâmico local, as moléculas em estados quânticos vibracionais excitados podem conservar a energia interna durante um tempo relativamente longo, antes que os processos de relaxação transformem essa energia em energia de translação. Nesse caso, as moléculas vibracionalmente excitadas podem entrar em reações químicas usando a energia interna para ultrapassar a barreira da reação [26].

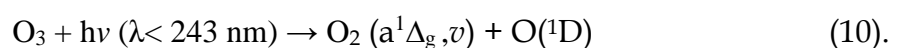
No caso do radical OH, por exemplo, as bandas de Meinel da radiação atmosférica [27-31] estão baseadas na reação envolvendo o radical hidroxila,



que produz o radical OH em vários estados vibracionais excitados ($v' \leq 9$) [32-50]. Esta reação é utilizada também em condições experimentais para produzir radicais OH em estados vibracionais excitados. Várias outras reações atmosféricas também produzem radicais OH em estados vibracionais excitados, por exemplo [51-53]:

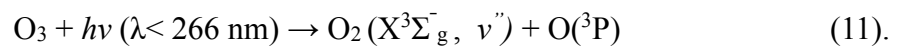


onde o átomo O (1D) é produzido pela fotólise de O₃ em correspondência com a reação



Apesar do baixo conteúdo de vapor de água na estratosfera, a reação (9) é reconhecida como uma importante fonte de radicais hidroxila para altitudes abaixo de 70 km [51-53].

A fotólise do ozônio para $226 \leq \lambda/nm \leq 266$, dentro da banda de Hartley, produz oxigênio em estados com número quântico vibracional até $v' = 27$ [54-55], de acordo com a reação abaixo:



A distribuição de estados vibracionais excitados depende do comprimento de onda da radiação ultravioleta. A fotólise do ozônio é também usada experimentalmente para a produção de oxigênio em estados vibracionais excitados.

A produção do radical HS em estados vibracionais excitados se dá pela fotólise de H₂S [56-63],

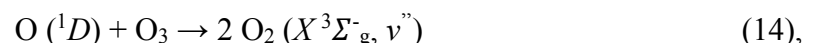


com uma distribuição de estados vibracionais que pode chegar até $v = 8$, em função do comprimento de onda da radiação ultravioleta.

Existem, ainda, outras fontes de produção de oxigênio em estados vibracionais excitados produzidos por reações químicas, além do processo descrito pela equação (11), como a reação,



que pode dar origem a espécies excitadas com número quântico vibracional até $v'' = 13$ [64], e também à reação:



onde v'' pode alcançar o valor de 20 [65].

O radical SO ($X^3\Sigma^-$) em estados vibracionais excitados até $v'=5$ é obtido no laboratório na fotólise do SO₂ com luz ultravioleta a 193.3 nm [66] o que acontece também na atmosfera da Terra e de outros planetas.

O radical OH é uma das espécies químicas vibracionalmente excitadas com uma grande importância na atmosfera [52, 67-69] e na química de combustão [67,70]. Como sabemos o SO é um dos maiores contaminantes da atmosfera em consequência tendo grandes implicações no meio ambiente, tais como poluição, chuvas ácidas e mudanças climáticas [70-71].

Estudos da relaxação vibracional do radical OH

Estudos teóricos [49-50, 72] e experimentais [48,67,73-82] dos processos de relaxação vibracional da molécula de OH no rango de $1 \leq v \leq 12$, foram feitos em processos de colisão com vários constituintes da atmosfera. A grande maioria desses estudos experimentais obtiveram a molécula de OH vibracionalmente excitada pela equação (7). Essas pesquisas experimentais determinam o processo de *quenching* (apagamento) e precisam de modelos cinéticos teóricos que incluem os coeficientes de absorção e de emissão estimulada de Einstein assim como diferentes constantes de velocidade de reações.

Kohno e colaboradores [80] determinaram os coeficientes de relaxação vibracional de colisão para OH ($1 \leq v \leq 4$) em colisão com o gás nobre He (Tabela 3) e acharam que esses coeficientes crescem com a excitação dos estados vibracionais do radical OH. Nesse mesmo trabalho foi feita uma classificação baseada na magnitude do coeficiente de relaxação vibracional do OH em colisão com vários constituintes da atmosfera. Observou-se uma ligação entre o tipo de *colider* com a magnitude do coeficiente de relaxação. As colisões do OH com moléculas polares, que tem ligações X-H onde X= O, N, S (exemplo: H₂O [73,74], NH₃ [67, 73-74, 76-77] e CH₃SH [74]) e também com CS₂ e DMS [74], e O₃ [76] levam a coeficientes de relaxação vibracionais da ordem de $10^{-10} - 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, e essas moléculas são consideradas como relaxadores eficientes (Tabela 1) e apêndice A. Colisões com moléculas menos polares ou não polares, como O₂ [48, 67, 77-79, 82], CO₂ [48,67, 73, 77-79, 81], N₂O [67, 77- 79,81], e CH₄ [67,73-75,77, 81] levam a coeficientes para estes processos da ordem de $10^{-12} - 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ e as espécies mencionadas são consideradas relaxadores intermédios (Tabela 2) e apêndice A, entretanto as colisões do OH com He [67, 77-78,80-81], Ar [67,73,77-78], H₂ [67, 77- 78], N₂ [67, 73, 77, 79], CH₃Br [74] produzem processos de relaxação vibracional com velocidades de 10^{-14} ou menores e essas entidades são classificadas como relaxadores pouco eficientes (Tabela 3) e apêndice A..

Tabela 1 - Coeficientes de relaxação para colisões com moléculas consideradas relaxadoras eficientes

Equação	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$
NH ₃ + OH(v')	(2.1±0.3)x10 ⁻¹¹ [75]	(1.0±0.3)x10 ⁻¹⁰ [75]	(3.0±1.0)x10 ⁻¹⁰ [75]
	(2.86±0.12)x10 ⁻¹¹ [74]	(1.26±0.12)x10 ⁻¹⁰ [74]	
	(2.49±0.22) x10 ⁻¹¹ [73]	(1.01±0.09)x10 ⁻¹⁰ [73]	
		1.2±0.15)x10 ⁻¹⁰ [67]	
H ₂ O ^a + HO(v')	(2.09±0.08)x10 ⁻¹¹ [74]	(3.66 ±0.17) x10 ⁻¹¹ [74]	(9.08±1.53)x10 ⁻¹¹ [74]
H ₂ O+ HO(v')	(1.33±0.21)x10 ⁻¹¹ [73]	(2.58±0.22)x10 ⁻¹¹ [73]	
H ₂ O ^b +HO(v')	(1.60±0.06)x10 ⁻¹¹ [74]	(2.8±0.13)x10 ⁻¹¹ [74]	(6.94±1.17)x10 ⁻¹¹ [74]
CS ₂ +OH(v')	(1.17±0.08)x10 ⁻¹¹ [74]	(1.57±0.08)x10 ⁻¹¹ [74]	
DMS+ OH(v')	(2.55±0.99)x10 ⁻¹¹ [74]	(5.34±0.73)x10 ⁻¹¹ [74]	
CH ₃ SH+OH(v')	(2.51±0.13)x10 ⁻¹¹ [74]	(2.60±0.21)x10 ⁻¹¹ [74]	
CH ₃ Br+OH(v')	(5.05±0.39) x10 ⁻¹³ [74]	(1.80±0.36)x 10 ⁻¹² [74]	

Tabela 2 - Coeficientes de relaxação para colisões com moléculas consideradas relaxadoras intermediárias

Equação	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$	$v'=4$	$v'=5$
CH ₄ + OH(v')		(2.3±0.2)x10 ⁻¹² [67]			
	(4.49±0.2)x10 ⁻¹² [74]	(2.02±0.2)x10 ⁻¹² [74]	(5.06±0.4)x10 ⁻¹³ [74]		
CO ₂ + OH(v')		(2.46±0.25)x10 ⁻¹² [73]			
		(6.86±0.75)x10 ⁻¹³ [73]			
		(6.7±1.1)x10 ⁻¹³ [67]			
CH ₃ Br+OH(v')	(1.8±0.5)x10 ⁻¹³ [48]	(4.8±1.5)x10 ⁻¹³ [48]	(14±5)x10 ⁻¹³ [48]	(28±10)x10 ⁻¹³ [48]	
	(5.05±0.39) x10 ⁻¹³ [74]	(1.80±0.36)x 10 ⁻¹² [74]	CH ₃ Br+OH(v')		
N ₂ O + OH(v')		(4.6±0.6)x10 ⁻¹³ [67]			
O ₂ +OH(v')	(1.3±0.4)x10 ⁻¹³ [48]	(2.7±0.8)x10 ⁻¹³ [48]	(5.2±1.5)x10 ⁻¹³ [48]	(8.8±3.0)x10 ⁻¹³ [48]	(17.0±7.0)x10 ⁻¹³ [48]
		(2.6±0.54) x10 ⁻¹³ [67]			
	(1.3±0.4)x10 ⁻¹³ [82]	(2.1±0.3)x10 ⁻¹³ [82]	(2.9±0.8)x10 ⁻¹³ [82]		

Devemos sinalizar que os valores que se indicam para as velocidades de apagamento estão referidos a níveis vibracionais até 5, para níveis superiores os valores são mais elevados.

Nas Tabelas 1-3 estão reportadas as velocidades de apagamento (*quenching*) do radical OH excitado vibracionalmente dentro do intervalo de estados quânticos $v'=1-5$, considerando diferentes moléculas usadas como relaxadoras. No Apêndice A, temos colocado os valores reportados na literatura para os números quânticos de vibração no intervalo $v'=7-12$.

Tabela 3 - Coeficientes de relaxação para colisões com moléculas consideradas relaxadoras lentas.

Equação	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$	$v'=4$
$N_2 + OH(v')$		$\leq 10^{-14}[67,73]$		
$H_2 + OH(v')$		$\leq 10^{-14}[67]$		
$He + OH(v')$		$< 10^{-14}[67]$		
	$(2.9 \pm 1.5) \times 10^{-17}[80]$	$(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-16}[80]$	$(5.2 \pm 0.5) \times 10^{-16}[81]$	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-15}[80]$
$Ar + OH(v')$		$< 10^{-14}[67,73]$		

Como é possível verificar nas Tabelas 1-3, há uma ampla informação, sobre os processos de relaxação vibracional de OH, porém em nenhum desses estudos foi utilizada a molécula de SO como entidade desativadora na colisão. Entretanto a reação:



foi citada por Alzueta [83] como sendo uma das reações de grande importância na queima de combustíveis fosseis, além de ter uma suma importância na química atmosférica [84-85] pelo qual tem sido objetivo de pesquisas tanto experimentais [86] quanto teóricas [87-95]. Em particular nos trabalhos [92,94] foi considerada a influência da energia interna de vibração e rotação do radical OH e da molécula SO na velocidade da reação seguindo a reação



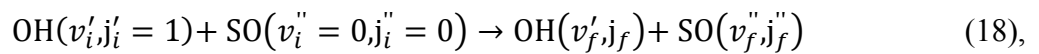
porém neles não foram estudados os processos de relaxação vibracional.

A velocidade de formação do produto SO_2 na reação (16) vem dada pela fórmula

$$\frac{d[SO_2]}{dt} = \left\{ \sum_{v'=0}^{v_d} \sum_{j'=0}^{j_d} \sum_{v''=0}^{v_d} \sum_{j''=0}^{j_d} k_{v',j',v'',j''}^r(T) f(v',t) f(j',t) f(v'',t) f(j'',t) \right\} [OH][SO] = k_{SO_2}^r(T,t)[OH][SO] \quad (17),$$

$$\text{onde } k_{SO_2}^r(T, t) = \sum_{v'=0}^{v_d} \sum_{j'=0}^{v_d} \sum_{v''=0}^{v_d} \sum_{j''=0}^{v_d} k_{v',j',v'',j''}^r(T) f(v', t) f(j', t) f(v'', t) f(j'', t)$$

é a constante de velocidade de reação para a formação de SO_2 . Aqui, a determinação das funções de distribuição molecular $f(v', t)$, $f(j', t)$, $f(v'', t)$, $f(j'', t)$ que aparecem na anterior fórmula precisam do conhecimento dos coeficientes de velocidades de relaxação vibracional estado a estado. Considerando o dito, o objetivo da presente dissertação será estudar a relaxação vibracional do radical OH em colisões



dentro do estado eletrônico fundamental para o sistema HSO_2 , utilizando o método das trajetórias quase-clássicas e uma superfície de energia potencial [96-98] (SEP) global para a supermolécula HSO_2 publicada em [95].

Para o presente estudo foi usado o método das trajetórias quase clássicas (TQC), que teve um grande desenvolvimento e aplicação nas últimas quatro décadas devido, principalmente, ao aparecimento dos computadores digitais [99].

O presente trabalho de dissertação foi dividido em quatro capítulos. No Capítulo 1, a Metodologia aplicada é explicada detalhadamente. No Capítulo 2, os Resultados e Discussão são discorridos para o processo de espalhamento não adiabático. No Capítulo 3, são reportados e discutidos os resultados dos processos reativos que aparecem depois da formação da supermolécula no mínimo global da superfície HOSO. E, no Capítulo 4, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e são indicadas as futuras possibilidades geradas a partir deste estudo. Apêndices, serão reportados todos os resultados não incluídos no corpo central do trabalho, para facilitar a sua leitura.

Capítulo 1

Metodologia

1.1 O método a ser empregado

Os sistemas átomo-moléculas são sistemas quânticos e os fenômenos em que eles participam, em princípio, devem ser descritos utilizando a mecânica quântica, porém como não existem soluções analíticas da equação de Schrödinger para sistemas com mais de um elétron, qualquer outro problema deve ser resolvido utilizando soluções aproximadas o que, geralmente, leva a utilização de métodos numéricos implementados para computadores digitais.

A proposta deste trabalho é calcular os coeficientes de velocidade de relaxação vibracional durante o espalhamento não reativo e explorar o efeito produzido pelo canal reativo, que leva a formação das mesmas espécies OH e SO (o processo chamado tradicionalmente de *recrossing*), sobre as populações dessas moléculas em estados vibracionais excitados depois das colisões. Um estudo desse tipo resulta ser impossível dentro do formalismo da mecânica quântica, desde o ponto de vista prático, considerando os altos níveis de energia e o número de canais envolvidos no processo. Por outra parte, como no estudo são considerados átomos relativamente pesados e altas energias translacionais, os efeitos de interferência produzidos pelo caráter quântico do movimento molecular são desprezíveis. Entretanto é possível aplicar os métodos das trajetórias quase clássicas [99-102], o qual tem demonstrado uma grande utilidade [72, 87, 92-94, 97, 99, 103-105], pois é capaz de fornecer resultados congruentes com os dados experimentais.

Certamente, a precisão dos resultados dos cálculos quase clássicos depende da qualidade da superfície de energia potencial (SEP) utilizada, a qual descreve as interações entre as moléculas durante as colisões. Caso a SEP é calculada de tal forma que reflete as características

fundamentais dessas interações quânticas é de esperar, que os resultados obtidos do cálculo das trajetórias quase clássicas sejam adequados.

1.2 O método de expansão de muitos corpos (DMBE)

No presente estudo, foi utilizada a SEP de seis dimensões publicada em [95]. Essa SEP global para o estado eletrônico fundamental da supermolécula HSO₂ foi calculada utilizando a metodologia de expansão dupla de muitos corpos (DMBE-Double Many-Body Expansion) [98,106-109], uma extensão do método de expansão da SEP em muitos corpos (MBE) proposta por Murrell e colaboradores em [110-111]. Segundo o método MBE, a interação total de um sistema de N átomos em uma SEP de uma folha é descrito pela soma:

$$V_{ABC\dots N}(R) = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) + \dots + V_{ABC\dots N}^{(n)}(R) \quad (19),$$

onde cada termo indica um fragmento formado por m corpos (átomos) com $N \geq m \geq 1$. Aqui $V_A^{(1)}$ é a energia do átomo A no estado que ele fica quando é removido do cluster de forma adiabática. $\sum V_A^{(1)}$ é a soma de todos os termos de um corpo. $V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$ é a energia do termo de dois corpos, a qual depende da distância de separação dos dois átomos. Esse termo iria a zero no caso de uma separação infinita dos átomos que formam o termo. $V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC})$ é a energia dos três corpos que depende das três distancias interatômicas. Esses termos zeram no caso da remoção de algum dos átomos que conformam esses termos. O último termo $V_{ABC\dots N}^{(n)}(R)$ é a energia de N -corpos. Tal termo vai a zero se qualquer um dos átomos é levado ao infinito.

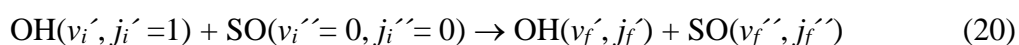
A ideia do método é que a representação analítica obtida para a SEP descreva todas as possíveis configurações do sistema (geometrias, energias e frequências dos estados estacionários) e suas interações, incluindo tanto as interações de curto alcance quanto as interações de longo alcance, mas o método não permite a descrição dos dois tipos de interações apenas com uma função, o que levou a sua extensão usando o método DMBE no qual cada termo da série (19) é dividido em duas partes, uma das quais toma conta das interações de curto alcance (energias de Hartree-Fock estendidas) e a outra as interações de longo alcance (energias

de correlação eletrônica dinâmicas). A utilização de funções e aproximações adequadas ao longo dos últimos vinte anos dentro da metodologia DMBE a permitido a criação de superfícies globais para sistemas de até 5 átomos que conseguem reproduzir resultados experimentais de reações químicas [106-109].

1.3 A superfície de energia potencial (SEP) para o sistema HSO₂

A SEP calculada para o sistema HSO₂ apresenta dois caminhos para chegar dos reagentes OH+SO, até os produtos, H+SO₂ (Figura 1.1). Nota-se a ausência de barreira para os reagentes produzirem espécies intermediárias. Na Figura 1.1, HOSO representa o mínimo global, onde o átomo de hidrogênio é ligado ao átomo de oxigênio. Ele está 71,8 kcal mol⁻¹ abaixo do limite de dissociação OH+SO. TS₁ (18,5kcal mol⁻¹ abaixo de OH+SO) denota o estado de transição para formar H+SO₂ diretamente desde HOSO e o estado de transição TS₂ (18,2 kcal mol⁻¹ acima do TS₁) conecta ao mínimo global HOSO com o limite de dissociação H+SO₂ através do isômero HSO₂. Esta superfície tem sido utilizada em outros trabalhos com resultados satisfatórios [92-94,112-114].

Considerando que a SEP representada na Figura 1.1 não apresenta barreira na entrada e que aparece um poço de potencial profundo, além dos processos de desativação do OH em colisões com espalhamento não adiabático (dentro do estado eletrônico fundamental),



que produzem uma redistribuição da energia interna molecular, pode ocorrer a abertura do canal reativo que leva de novo a formação de OH + SO (porem em estados vibracionais excitados diferentes aos iniciais):



Este fenômeno não é descrito pela teoria RRKM [115-117], que tem um caráter estatístico como foi indicado por Miller, o qual chamou tal processo por "recrossing" [118].

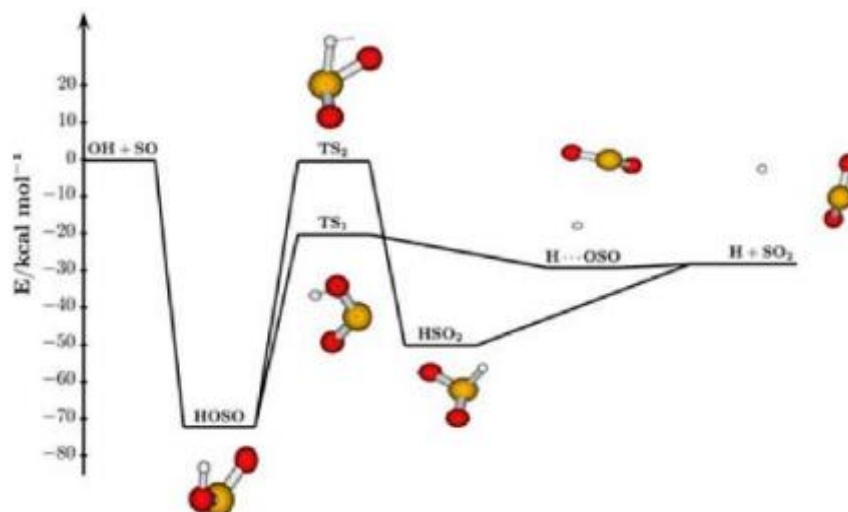


Figura 1.1: Representação esquemática das energias dos estados estacionários que correspondem a região de energias baixas da DMBE-PES para HSO_2 [95].

Observa-se da SEP para o sistema HSO_2 , representada na Figura 1, que os processos (16) e (21) acontecem ambos a partir do complexo HOSO , após a colisão das moléculas OH e SO , fato comprovado em cálculos anteriores [92-94].

1.4 O método das trajetórias quase clássicas

O método das trajetórias quase clássicas descrito em [100-103] consiste em resolver as equações clássicas do movimento, equações de Hamilton (no caso da teoria desenvolvida em [100-103], mesmo que também tem sido usada a formulação newtoniana para estudar classicamente as colisões), considerando as condições iniciais dos reagentes descritos em seus estados quânticos vibracionais e rotacionais. Para a obtenção de resultados com uma melhor aplicação na interpretação de resultados experimentais, se trata de incluir nas condições iniciais uma região do espaço de fases adequado para a simulação (por vezes utilizando o Método de Monte Carlo na seleção aleatória inicial das velocidades, parâmetros de impacto, momentos angulares, etc.). Este método resulta ser o único possível de usar no presente trabalho, considerando as massas das moléculas envolvidas e as energias usadas na investigação, que gerarão um grande número de canais de saída, como foi comentado anteriormente.

Na formulação de Hamilton, as equações clássicas do movimento dos núcleos são:

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (22)$$

$$\dot{p}_i = \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad i = 1, 2, \dots, f, \quad (23),$$

onde as q_i e p_i são as coordenadas generalizadas e os correspondentes momentos canônicos associados aos f graus de liberdade do sistema. H é o hamiltoniano definido por:

$$H(q_i, p_i) = T(p_i) + V(q_i) \quad (24)$$

Sendo que T é a energia cinética e V a energia potencial dada, para nosso caso, pela superfície de energia potencial global já calculada.

1.4.1 Detalhes do cálculo computacional

Para garantir a qualidade dos cálculos se seguiu o seguinte procedimento. Inicialmente foi determinado, por prova e erro, o passo de integração temporal para os cálculos, de forma tal de garantir uma conservação de energia com um erro associado menor que o quinto algarismo significativo (da ordem de cal/mol). Esse passo de integração ficou definido como 0.012×10^{-14} segundos.

Após isso, foi determinada a separação inicial entre as moléculas, no cálculo das trajetórias, pelo método de tentativa e erro, garantindo que a interação inicial entre as moléculas seja desprezível. Essa separação ficou determinada por 10Å .

A otimização de um cálculo quase clássico requer a determinação do parâmetro de impacto máximo de cada canal, ou seja, da definição do fluxo máximo de moléculas que podem eventualmente entrar no canal em estudo.

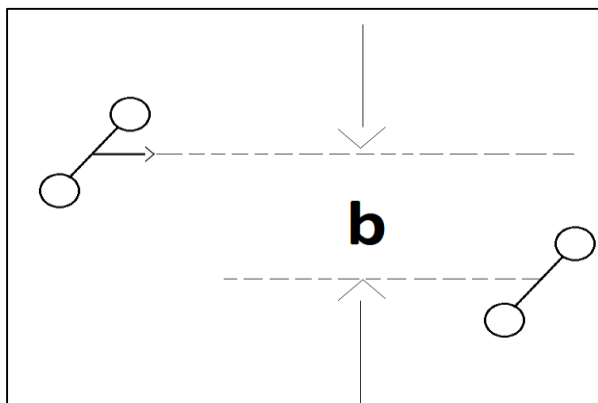


Figura 1.2: Representação do parâmetro de impacto para colisões entre moléculas diatômicas.

O parâmetro de impacto é a distância entre a direção da velocidade de aproximação da molécula projetil e uma linha imaginária que passa pelo centro de massa do alvo, a qual é paralela a velocidade do projetil. O valor máximo desse parâmetro seria definido pela condição de que o fenômeno produzido pela colisão deixa de ocorrer por tanto o parâmetro de impacto máximo define a área de um círculo, perpendicular à direção de aproximação do projetil e o alvo, dentro do qual passam os projeteis que tem possibilidade de experimentar o fenômeno em estudo.

Como temos dois canais à entrada da SEP: dispersão inelástica (no sentido de relaxação vibracional) e a formação do complexo HOSO é necessário determinar os parâmetros de impacto máximo para cada um deles. Para conseguir isto foram corridas 200 trajetórias com o mesmo parâmetro de impacto para cada condição inicial (energias internas e energia translacional relativa), este processo foi repetido, no caso do canal da dispersão inelástica, até que, o desvio padrão experimentado pela energia vibracional após a colisão ficou igual ou menor que o erro definido para a conservação de energia durante o cálculo, já para o canal (21) até que, cessou a formação do complexo HOSO.

Após a definição dos parâmetros de impacto máximo para os processos de relaxação e formação do complexo, são corridas num total 5000 trajetórias para cada energia vibracional do radical OH entre $v'=1$ até $v'=5$, mantendo a molécula de SO no nível vibracional básico, e considerando as energias translacionais 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 2.5, 5.0, 7.0, 10.0 kcal.mol⁻¹ para cada energia interna definida. A eleição das mencionadas energias iniciais de vibração e translação garantem que não abra o canal reativo



E que os erros durante o ajuste das probabilidades diminuam, por ter considerado todos os níveis de interesse para nosso trabalho e um número de energias translacionais que descreve adequadamente o perfil das funções correspondentes as probabilidades e funções de excitação, ao mesmo tempo que se totaliza um número de trajetórias que, mesmo sendo grande (400.000 entre os dois processos) era factível de calcular.

Para fazer a análise da relaxação vibracional, propomos a seguinte maneira de atribuir números quânticos às energias clássicas, dentro do formalismo QCT, utilizando o método de *boxing* que é determinado por:

$$\frac{E_i^x(v_i) + E_i^x(v_i - 1)}{2} < E_f^x(v_i) < \frac{E_i^x(v_i + 1) + E_i^x(v_i)}{2} \quad (26),$$

onde $E_f^x(v_i)$ é a energia vibracional final (depois da colisão) da molécula x (OH ou SO) no estado vibracional $v = v_i$ e $E_i^x(v_i)$ é a energia vibracional da molécula x (OH ou SO) no estado vibracional quântico v_i , antes da colisão.

É evidente que esse procedimento está sujeito a erros, porém como temos um número relativamente pequeno de estados vibracionais, um número elevado de trajetórias calculadas para cada condição inicial, moléculas diatômicas para as quais os estados vibracionais quânticos não ficam superpostos e como o cálculo principal realizado é de probabilidade de desativação total, que representa soma de probabilidades, altas energias de ativação e um grande número de canais abertos esse erro se torna minimizado.

1.5 Probabilidades, seção eficaz e coeficiente de desativação

A probabilidade de desativação da molécula de OH para um determinado estado final (probabilidade estado a estado) é definida por

$$P_{E_i, E_f^{OH}}^{OH\downarrow} = \frac{N_{E_i, E_f^{OH}}^{OH\downarrow}}{N_{E_i}} \quad (27),$$

onde N_{E_i} é o número total de trajetórias com a energia inicial $E_i = E_i^{OH} + E_i^{SO}$, E_f^{OH} é a energia vibracional da molécula de OH desativada após a colisão e $N_{E_i, E_f^{OH}}^{OH\downarrow}$ é o número de trajetórias que levam as transições da energia vibracional a partir de uma determinada energia inicial

$E_f^{OH} \leftarrow E_i^{OH}$ para uma energia inferior (é claro que nos processos de desativação $E_f^x < E_i^x$, porém, na ativação seria ao contrário).

A seção eficaz para as transições estado a estado é definida pela área da circunferência do tubo que define todas as moléculas que podem eventualmente participar do processo multiplicada pela probabilidade de tal processo ocorrer.

$$\sigma_{E_i, E_f^{OH}}^{OH\downarrow}(E_{tr}) = \pi b_{\max}^2(E_{tr}) P_{E_i, E_f^{OH}}^{OH\downarrow}(E_{tr}) \quad (28).$$

O erro associado é definido como:

$$\Delta\sigma_{E_i, E_f^x}^{x\downarrow} = \left(\frac{N_{E_i} - N_{E_i, E_f^x}^x}{N_{E_i} N_{E_i, E_f^x}^x} \right)^{1/2} \sigma_{E_i, E_f^x}^{x\downarrow} \quad (29).$$

Vamos chamar de probabilidade e seção eficaz específicas de desativação para um estado inicial específico à probabilidade de transição de um estado vibracional inicial associado a E_i^x para qualquer nível vibracional final E_f^x com menor energia que o inicial (de forma similar fica definida a probabilidade de ativação para um estado inicial considerando os níveis vibracionais com maior energia) essa probabilidade é definida por:

$$P_{E_i}^{OH\downarrow}(E_{tr}) = \sum_{E_f^{OH}=E_0^{OH}}^{E_f^{OH}=E_i^{OH}(v_i-1)} P_{E_i, E_f^{OH}}^{OH\downarrow} = \frac{\sum_{E_f^{OH}=E_0^{OH}}^{E_f^{OH}=E_i^{OH}(v_i-1)} N_{E_i, E_f^{OH}}^{OH\downarrow}}{N_{E_i}} \quad (30).$$

E, portanto, a seção eficaz específica de desativação a partir de um estado inicial E_i tem a forma de:

$$\sigma_{E_i}^{OH\downarrow}(E_{tr}) = \pi b_{\max}^2(E_{tr}) P_{E_i}^{OH\downarrow}(E_{tr}) \quad (31).$$

Com um erro associado dado por:

$$\Delta\sigma_{E_i}^{x\downarrow} = \left(\frac{N_{E_i} - N_{E_i}^x}{N_{E_i} N_{E_i}^x} \right)^{1/2} \sigma_{E_i}^{x\downarrow} \quad (32).$$

Partindo da equação (31), e assumindo uma distribuição de Maxwell-Boltzman para a energia translacional, o coeficiente específico de velocidade para a relaxação vibracional do estado vibracional inicial se calcula como:

$$k_{E_i}^{OH}(T) = g_e(T) \left(\frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int E_{tr} \sigma_{E_i}^{OH}(E_{tr}) \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr} \quad (33),$$

onde:

$$g_e(T) = \frac{1}{3[1 + \exp(-205/T)]} \quad (34),$$

é o fator de degenerescência eletrônica apropriado para o processo em estudo. Aqui K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em kelvin e μ é a massa reduzida.

A partir de (33) podemos definir a constante de velocidade média para a relaxação vibracional como:

$$k^{OH\downarrow}(T) = \frac{\sum_{E_i^{OH}=E_{i0}^{OH}} \omega_{E_i^{OH}} k^{OH\downarrow}(E_i^{OH}, T)}{\sum_{E_i^{OH}=E_{i0}^{OH}} \omega_{E_i^{OH}}} \quad (35),$$

sendo $\omega_{E_i^{OH}}$ a população de moléculas de OH com energia E_i .

1.6 Métodos de correção do ponto zero (ZPVE)

O cálculo de trajetórias quase clássicas está baseado em dois pontos, conhecimento da trajetória da partícula e continuidade dos valores da energia da partícula, que não são admitidos dentro da aproximação quântica. Tal situação permite que apareçam produtos com energias vibracionais por baixo da energia do ponto zero (ZPVE - zero point vibrational energy), que não são fisicamente aceitáveis dentro da aproximação quântica. Têm sido propostos diversos métodos para tomar conta desse erro os quais são classificados como métodos ativos e passivos [119]. Na presente dissertação, são usados dois métodos passivos.

1.6.1 IVEQMT (Intermediate Vibrational Energy Quantum Mechanical Threshold)

Dentro dessa aproximação em nosso trabalho serão consideradas trajetórias aceitáveis aquelas em que ambos os produtos OH e SO cumprem com $E_v^x > \frac{E_v^{ZPVE_x}}{2}$, onde E_v^x é a energia vibracional do produto OH ou SO e $E_v^{ZPVE_x}$ é a energia vibracional do ponto zero ($\nu=0$) da molécula OH ou SO.

1.6.2 VEQMT_c (Vibrational Energy Quantum Mechanical Threshold in the Complex)

Nesse método, somente são aceitas aquelas trajetórias para as quais a soma da energia vibracional dos produtos é maior que a soma da energia vibracional dos pontos zero das moléculas que colidem no complexo. Desse modo para esta aproximação são aceitas as trajetórias que cumprem:

$$E_v^{OH} + E_v^{SO} > E_v^{ZPVE_{OH}} + E_v^{ZPVE_{SO}} \quad (36)$$

Para o caso das trajetórias reativas que levam a formação de $H + SO_2$, aplicou-se o critério, tipo VEQMT, de que a energia vibracional da molécula SO_2 fosse maior que a soma dos ZPVE dos três modos normais de vibração da molécula reportados em [120].

Para o cálculo das trajetórias usando o método QCT foi usado no presente trabalho o pacote de programas Mercury-Venus [121] adequadamente modificado para acoplar a SEP ao programa de cálculo.

1.7 Descrição do programa Mercury-Venus.

O programa Mercury-Venus é um programa computacional que calcula a trajetória dos reagentes utilizando o espaço de fases (ou seja, descreve posição e momento linear das partículas em colisão), porém implementa a integração das equações de Newton, tendo em conta facilidades computacionais. Na versão utilizada do Mercury, a superfície de energia potencial do sistema a ser estudado é compilado junto ao programa. Após isso, são selecionadas as condições iniciais das trajetórias a serem calculadas (número de átomos, passo de integração, número de trajetórias a serem calculadas, os canais possíveis, etc.). A partir de uma semente fornecida ao programa, o mesmo faz o cálculo de números aleatórios e com esses números são gerados parâmetros, como momentos angulares, direções dos momentos lineares, parâmetro de impacto máximo, etc. De maneira tal que cobre de forma aleatória o espaço de fases necessário usando o método de Monte Carlo. Logo depois, é feita a integração das equações de Newton para cada trajetória calculada e, com isso, é gerado um arquivo de saída, onde são reportadas as propriedades dos produtos gerados (Figura 1.2).

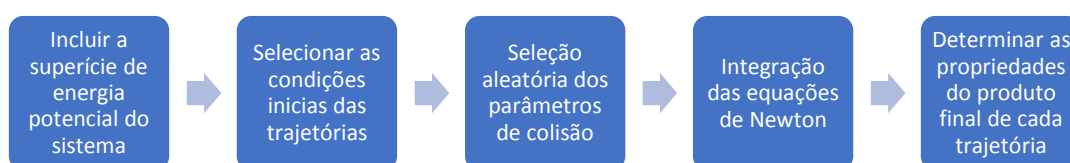


Figura 1.3: Componentes da simulação da dinâmica clássica no uso do programa Mercury-Venus96.

Após ter em mão o arquivo de saída com o resultado das trajetórias calculadas, utiliza-

se um programa de análise que é adaptado para realizar o processamento dos arquivos de saída do Mercury, como, por exemplo, o cálculo de probabilidades, seção eficaz total para diferentes processos, tempo médio do complexo, e muitos outros parâmetros de interesse para o presente estudo.

Capítulo 2

Resultados e Discussão

Relaxação vibracional (espalhamento não adiabático)

2.1 Parâmetro de impacto máximo para desativação vibracional (espalhamento não adiabático).

Como já foi mencionado, o foco de atenção do presente trabalho é a relaxação vibracional (ou seja, aquela que tem lugar no processo de dispersão das colisões que não caem no mínimo global HOSO da SEP), do radical OH em estados vibracionais excitados em colisão com radicais SO no estado vibracional básico (ambas moléculas no estado eletrônico fundamental).

Para o estudo do canal não reativo nas colisões, inicialmente foi feito o cálculo do parâmetro de impacto máximo para os diferentes níveis vibracionais da molécula de OH, seguindo a metodologia descrita no capítulo anterior. Os valores destes parâmetros aparecem na Tabela 2.1.

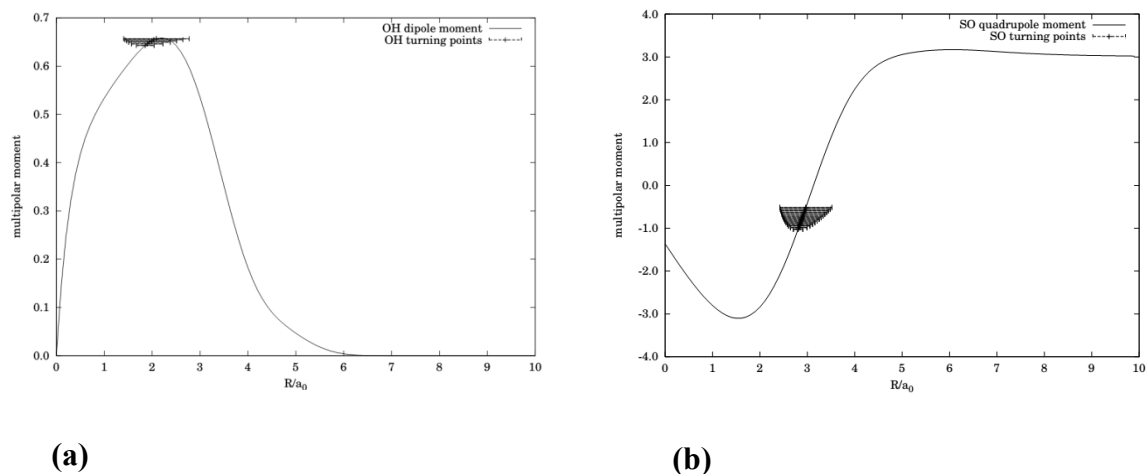


Figura 2.1: Dependência do momento dipolar do radical OH (a) e do momento quadrupolar do radical SO (b) com a distância interatômica.

O radical OH tem um momento dipolar permanente, entretanto para a molécula SO, o momento multipolar apreciável resulta ser seu momento quadrupolar. Na Figura 2.1, apresentamos as gráficas do momento dipolar do OH (Figura 2.1a) e do momento quadrupolar do SO (Figura 2.1b), em função das distâncias interatômicas nas respectivas moléculas diatômicas, calculados pelo Prof. Maikel Ballester Furones, sobre a SEP global para o sistema HSO₂ [95]. Nesses gráficos, têm sido desenhadas, também, as linhas que representam as oscilações moleculares (com seus respectivos pontos de retorno), para indicar os valores dos momentos correspondentes para cada estado vibracional excitado. As variações experimentadas pelo momento quadrupolar do SO são algo maiores que aquelas que sobre o momento dipolar do OH. Tendo em mente as propriedades indicadas para as moléculas em colisão, é possível esperar interações de longo alcance dipolo-quadrupolo entre as mencionadas entidades durante o processo de aproximação delas nas colisões. Esta previsão será comprovada ao longo do presente capítulo.

Considerando o tipo de interação mencionada no parágrafo anterior, resulta lógico esperar um comportamento de captura durante a aproximação das entidades, o que deve levar ao incremento do parâmetro de impacto com a diminuição da energia de translação, já que quanto menor é essa energia, menor é a velocidade relativa e, conseqüentemente, maior é o tempo de interação entre as moléculas em colisão, o que permite efeitos a distâncias maiores.

Tal comportamento aparece refletido na Figura 2.2.

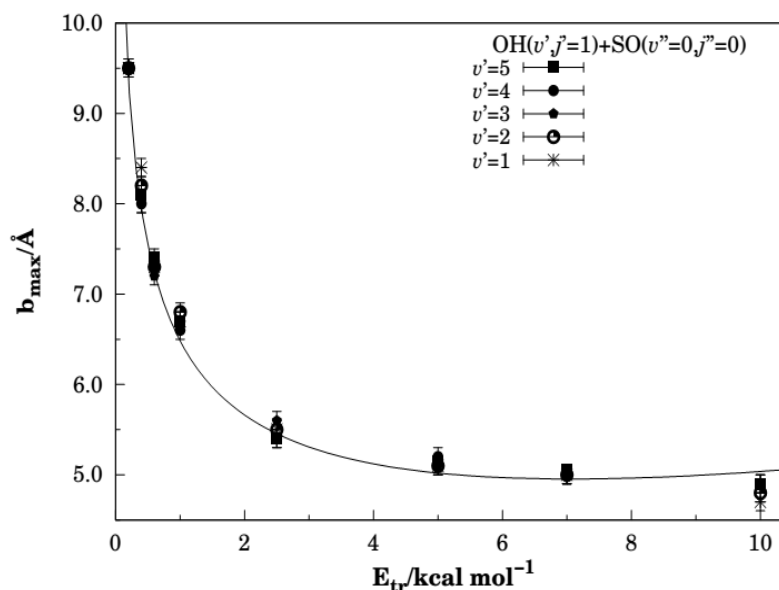


Figura 2.2: Parâmetro de impacto máximo em função da energia translacional para os níveis vibracionais do OH entre 1 e 5.

Note que a Figura 2.2 mostra uma dependência desprezível do parâmetro de impacto máximo com a energia interna do OH, o que está em correspondência com a débil dependência do valor do momento dipolar dessa espécie com a excitação vibracional, já discutida. Igualmente, pode ser notado que a Figura 2.2 mostra a tendência do parâmetro de impacto máximo de alcançar um valor constante a altas energias translacionais, em correspondência com um comportamento de esferas rígidas. A curva de ajuste na figura é obtida com a função:

$$b_{max} = \frac{b}{E_{tr}^m} \exp(\beta E_{tr}) \quad (2.1)$$

Onde os parâmetros de ajuste tomam os valores $b = 6.26246$, $\beta = 0.0353268$ e $m = 0.249825$.

Após a determinação do parâmetro de impacto máximo, foram corridas 5000 trajetórias para as diferentes condições iniciais de energia interna e translacional indicadas na introdução. Dessas corridas, foram eliminadas aquelas trajetórias com algum tipo de energia negativa. Na Tabela 2.1 é reportado o número de trajetórias resultantes (primeiro dado nas duas últimas colunas; a penúltima coluna contém os dados sem considerar a correção da energia do ponto zero e na última coluna aparecem os dados considerando a correção IVEQMT). Uma tabela similar, para a correção VEQMTc, aparece no Apêndice B.

O segundo dado que aparece na sexta e sétima coluna da Tabela 2.1 corresponde ao número de trajetórias que sofrem espalhamento, ou seja, que experimentam relaxação

vibracional nas colisões não reativas sem cair no mínimo global da SEP, e o último dado indica o número de trajetórias que formam a supermolécula HOSO no mínimo global da SEP. Na Tabela 2.1, fica claro que o critério IVEQMT elimina até o 21% do número total de trajetórias. Claramente o percentual eliminado diminui com o incremento da energia envolvida nas colisões, como era o esperado. Esse valor é menor para o critério VEQMTc (até um 16 %).

O número de trajetórias que experimentam colisões não reativas apresenta um decréscimo para as energias de translação baixas, para depois entrar numa tendência crescente com o aumento da energia translacional. Conseqüentemente, o número de trajetórias que formam complexo tem o comportamento contrário. Note que o comportamento mencionado aparece tanto para as trajetórias reportadas dentro do critério clássico, quanto para aquelas que foram tratadas com a correção IVEQMT. Discutiremos no seguinte capítulo o processo de formação do complexo.

Tabela 2.1 - Parâmetros de impacto máximo (quinta coluna) e número de trajetórias corridas para cada condição inicial (sexta coluna valores sem considerar a correção do ponto zero e sétima coluna considerando a correção IVEQMT). Por direta indicamos as colisões não reativas e por complexo as que passam pelo mínimo global.

v	j	E_{int}	E_{tr}	b_{max}	QCT // Direta // Complexo	IVEQMT // Direta // Complexo
1	1	15.5247	0.2	9.5	4995 // 1471 // 3524	4026 // 1356 // 2670
			0.4	8.4	4990 // 1659 // 3331	4055 // 1547 // 2508
			0.6	7.3	4996 // 1385 // 3611	3907 // 1255 // 2652
			1.0	6.7	4999 // 1735 // 3264	3967 // 1597 // 2370
			2.5	5.5	4999 // 2139 // 2860	3981 // 1954 // 2027
			5.0	5.1	4990 // 2778 // 2212	4120 // 2527 // 1593
			7.0	5.0	4997 // 3018 // 1979	4167 // 2774 // 1393
			10.0	4.7	4998 // 3051 // 1947	4213 // 2810 // 1403
2	1	25.2699	0.2	9.5	4997 // 1701 // 3296	4373 // 1570 // 2803
			0.4	8.2	4996 // 1653 // 3343	4314 // 1530 // 2784
			0.6	7.3	5000 // 1514 // 3486	4333 // 1393 // 2940
			1.0	6.8	4997 // 1993 // 3004	4339 // 1855 // 2484
			2.5	5.5	4999 // 2213 // 2786	4381 // 2014 // 2367
			5.0	5.1	5000 // 2815 // 2185	4378 // 2573 // 1805
			7.0	5.0	4998 // 3017 // 1981	4379 // 2765 // 1614
			10.0	4.8	5000 // 3136 // 1864	4458 // 2906 // 1552
3	1	34.5578	0.2	9.5	4998 // 1784 // 3214	4549 // 1638 // 2911
			0.4	8.0	4998 // 1564 // 3434	4576 // 1424 // 3152

(continuação)

ν	j	E_{int}	E_{tr}	b_{max}	QCT // Direta // Complexo	IVEQMT // Direta // Complexo
3	1	34.5578	0.6	7.2	4999 // 1539 // 3460	4565 // 1391 // 3174
			1.0	6.7	4992 // 1984 // 3008	4557 // 1818 // 2739
			2.5	5.6	4998//2365//2633	4567 //2169 // 2398
			5.0	5.1	4999//2814//2185	4525 //2575 // 1950
			7.0	5.0	4998//3013//1985	4555 // 2774 // 1781
			10.0	4.9	5000//3220//1780	4589 // 2984 // 1605
4	1	43.3830	0.2	9.5	4999//1822//3177	4756 // 1689 // 3067
			0.4	8.0	4997//1606//3391	4730 // 1460 // 3270
			0.6	7.3	4998//1661//3337	4721 // 1498 // 3223
			1.0	6.6	4999//1910//3089	4742 // 1742 // 3000
			2.5	5.4	4997//2205//2792	4645 // 1954 // 2691
			5.0	5.2	4999//2900//2099	4629 // 2651 // 1978
			7.0	5.0	4996//3018//1978	4624 // 2758 // 1866
			10.0	4.9	4999//3203//1796	4682 // 2982 // 1700
5	1	51.7369	0.2	9.5	5000//1824//3176	4798 // 1670 // 3128
			0.4	8.1	5000//1725//3275	4793 // 1561 // 3232
			0.6	7.4	5000//1787//3212	4813 // 1636 // 3177
			1.0	6.7	5000//1969//3031	4802 // 1803 // 2999
			2.5	5.4	5000//2253//2747	4724 // 2012 // 2712
			5.0	5.15	5000//2876//2124	4717 // 2627 // 2090
			7.0	5.05	4999//3068//1931	4754 // 2858 // 1896
			10.0	4.9	4998//3220//1778	4704 // 2961 // 1743

Na Figura 2.3, estão representadas funções de opacidade para os processos de relaxação vibracional nas colisões não reativas. Esses gráficos mostram a distribuição de probabilidade dos processos de relaxação dentro de diferentes intervalos dos parâmetros de impacto. Os intervalos do eixo x foram obtidos dividindo por 20, o resultado da normalização dos parâmetros de impacto máximo da corrida, considerando o maior valor dos parâmetros de impacto determinados ao longo do cálculo (9.5 Å).

Em todas as figuras apresentadas são consideradas as energias vibracionais iniciais do radical OH correspondentes aos níveis quânticos de oscilação molecular $\nu=1, 3$ e 5 (que fazem referência ao valor mínimo de excitação utilizado nos cálculos, o valor maior e um valor intermediário). Nas Figuras 2.3 (a) e 2.3 (c), aparecem as curvas para a energia translacional E_{tr}

= 0.2 kcal/mol, entretanto nas Figuras 2.3 (b) e 2.3 (d) foram inclusas curvas correspondentes à energia translacional $E_{tr} = 10$ kcal/mol, que são os extremos mínimo e máximo de valores de energia translacional utilizados durante o trabalho. As curvas em (a) e (b) correspondem aos cálculos QCT, enquanto que as apresentadas em (c) e (d) foram determinadas com a correção IVEQMT.

Todas as figuras mostram o mesmo padrão. Crescem com o aumento do parâmetro de impacto máximo. Esse comportamento pode ser entendido sobre a base da seguinte análise.

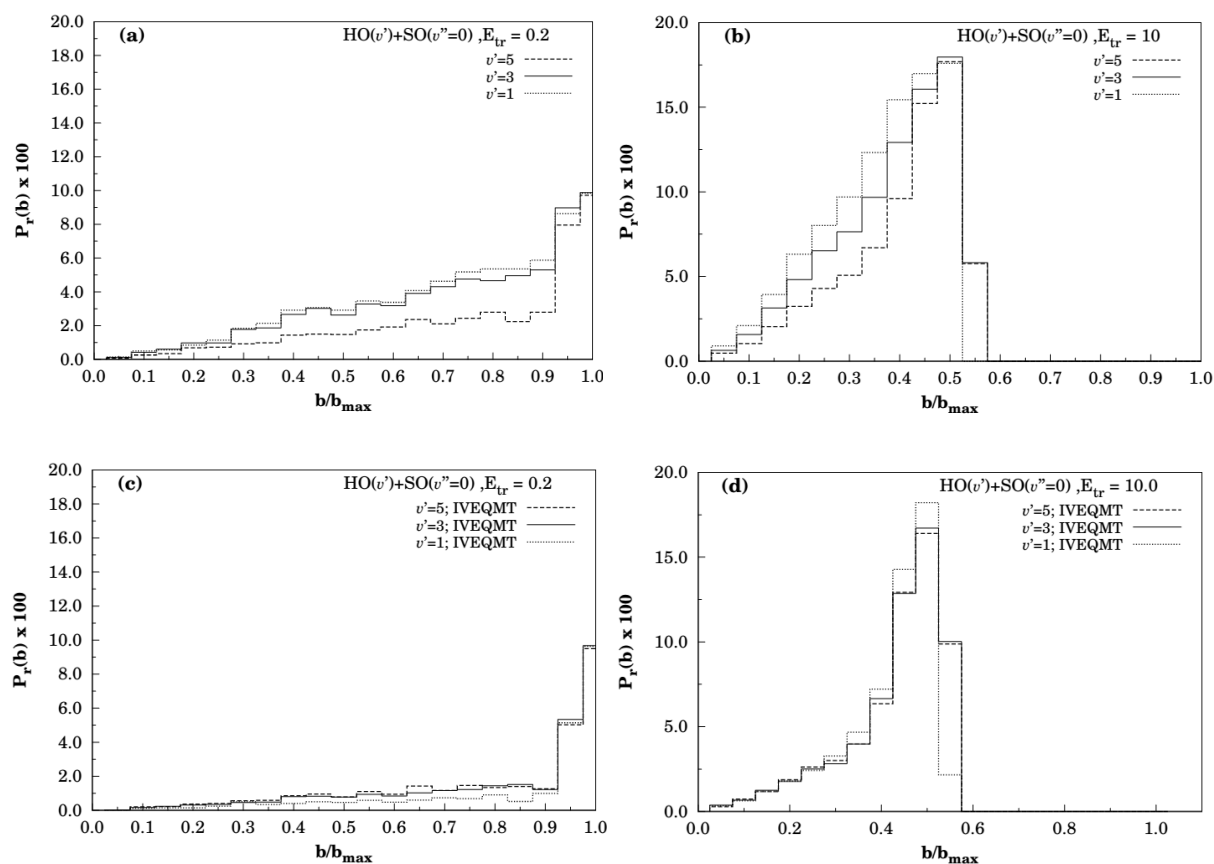


Figura 2.3: Funções de opacidade para a relaxação vibracional do OH nas colisões OH ($v', j'=1$) + SO ($v'' = 0, j''=0$) com $v' = 1, 3$ e 5, e energias translacionais de 0.2 e 10.0 kcal/mol.

Para valores pequenos de parâmetro de impacto máximo a pequena reatividade química pode resultar do incremento da repulsão produzido pelo solapamento das nuvens eletrônicas porem, para valores elevados desse parâmetro, o incremento da barreira centrífuga que é gerado resulta vencido pelas forças de longo alcance, pelo menos, para os valores de energia translacional considerados. O comportamento analisado é igual para as duas aproximações QCT e IVEQMT. As diferenças que aparecem nas posições das curvas para iguais energias internas entre as duas aproximações são o resultado da diminuição do número de trajetórias quando é aplicado o critério IVEQMT.

2.2 Valores médios de grandezas associadas aos processos de relaxação vibracional nas colisões diretas

Na Figura 2.4, reportamos a média da energia vibracional e rotacional dos radicais OH, participantes das colisões de relaxação vibracional (espalhamento não adiabático), para os estados quânticos de excitação vibracional iniciais $v' = 1, 3$ e 5 , em função da energia de translação relativa inicial. A média da energia vibracional, em função da energia de translação inicial, aparece nas seções (a) e (b).

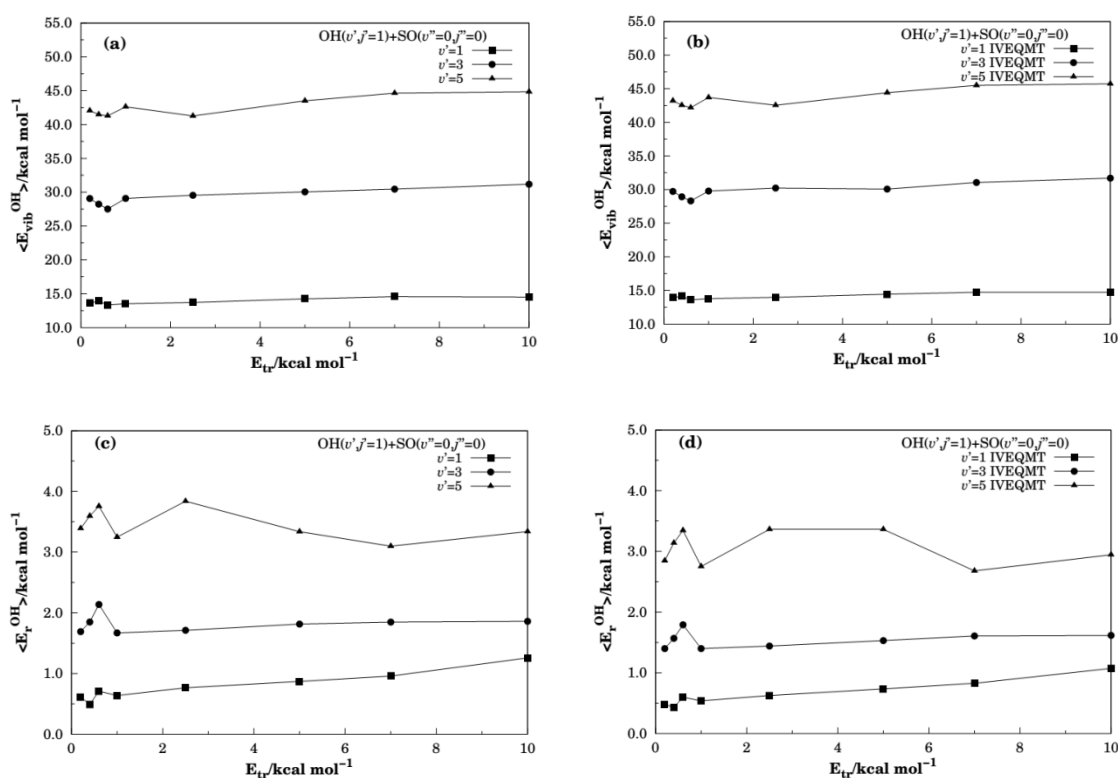


Figura 2.4: Média da energia de vibração [(a) e (b)] e rotação [(c) e (d)] dos radicais OH, em função da energia de translação. Em (a) e (c) é reportada a aproximação QCT, e em (b) e (d) a IVEQMT.

A média da energia de rotação destes radicais são reportados nas seções inferiores. Os gráficos (a) e (c) correspondem ao cálculo (QCT) entanto (b) e (d) ao (IVEQMT).

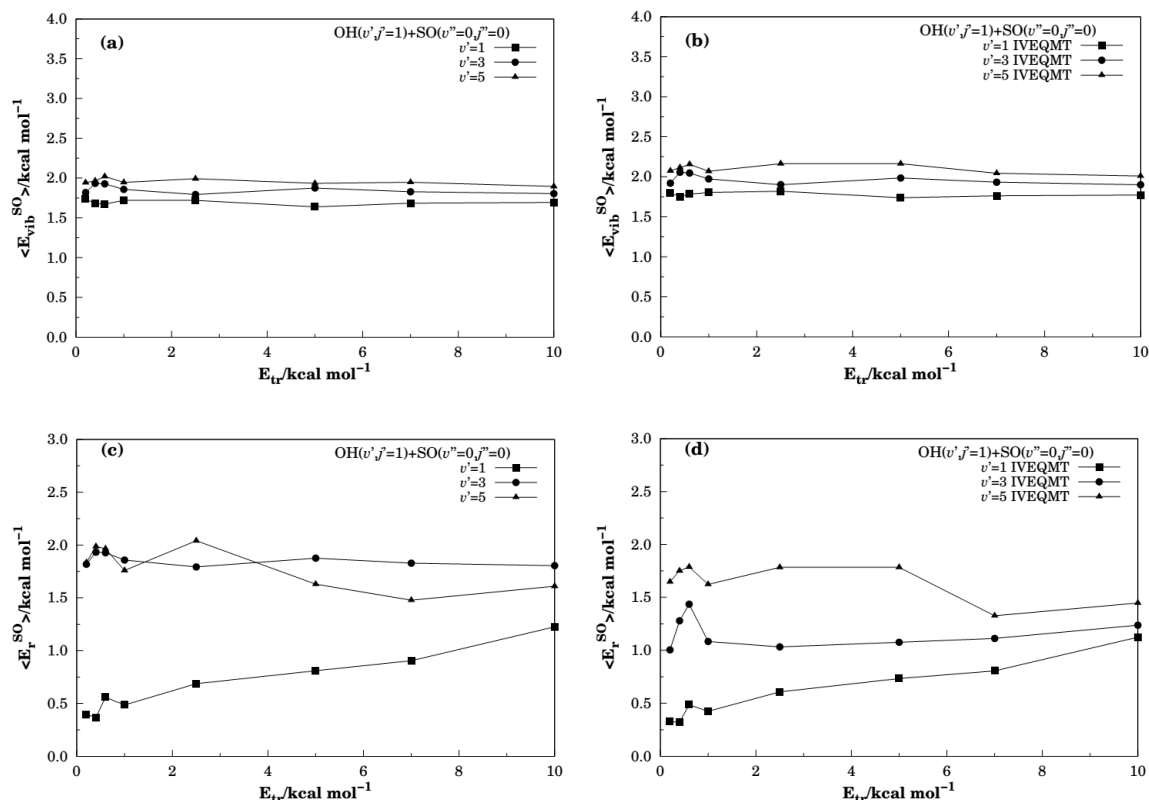


Figura 2.5: Média da energia de vibração [(a) e (b)] e rotação [(c) e (d)] dos radicais SO, em função da energia de translação. Em (a) e (c) é reportada a aproximação QCT e em (b) e (d) a IVEQMT.

Gráficos similares para o radical SO são mostradas na Figura 2.5. Por outro lado, na Figura 2.6, apresentamos gráficas da energia translacional relativa final em função da energia de translação inicial para as aproximações QCT Figura 2.6 (a) e IVEQMT Figura 2.6 (b).

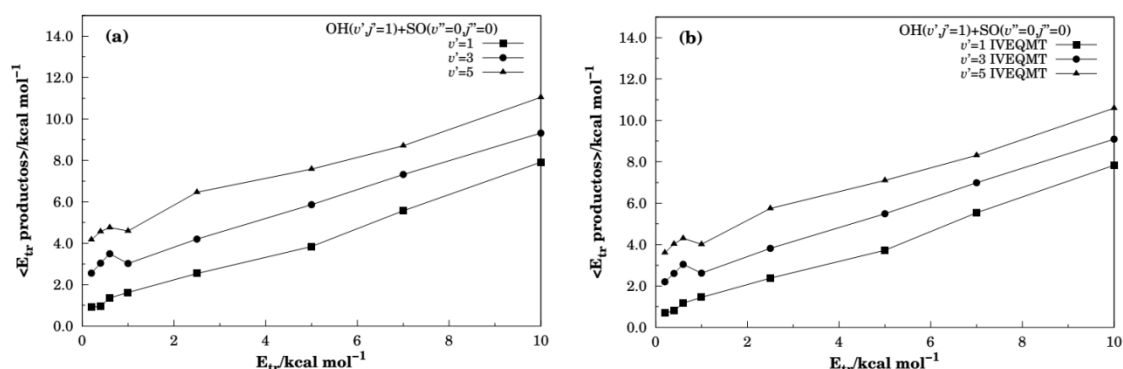


Figura 2.6: Média da energia de translação relativa depois das colisões, em função da energia de translação relativa inicial. Em (a) é reportada a aproximação QCT e em (b) a IVEQMT.

Antes de começar a análise, vamos relembrar que, na Tabela 2.1, aparecem os valores iniciais de energia vibracional para o radical OH e as energias translacionais das corridas. A energia inicial do radical SO é igual a $1.6274 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Em primeiro lugar, devemos indicar a similaridade qualitativa das curvas entre os casos QCT e IVEQMT. É claro que aparecem diferenças quantitativas, produto de que nos gráficos, para o caso QCT, são admitidas trajetórias, fisicamente não aceitáveis, com energias por baixo do ponto zero. Considerando o exposto, a análise a seguir terá em conta o caso IVEQMT.

A Figura 2.4 (b) mostra que a desativação mais intensa da energia vibracional do radical OH acontece para energias translacionais baixas e que, a partir de 2.5 kcal/mol, a variação do valor médio da energia vibracional do OH é pouco sensível a variação da energia translacional. Com o aumento da energia vibracional inicial (ou seja, com um maior número quântico de vibração), aparecem mais possibilidades de canais de relaxação e, portanto, aumenta-se o valor da energia vibracional média perdida pela molécula.

Em correspondência com o comportamento descrito no parágrafo acima, a Figura 2.6 (b) reflete que os maiores incrementos da energia translacional relativa (e , portanto, dos processos V-T) acontecem para baixas energias translacionais e altas energias vibracionais iniciais. A partir de energias translacionais relativas superiores a 2.5, a média da energia translacional relativa final fica abaixo da inicial para a energia vibracional inicial de 15.5247 kcal mol⁻¹ e somente se mantém sempre acima do valor inicial dessa grandeza para energias vibracionais correspondentes ao estado quântico vibracional $\nu' = 5$, o que significa que os processos V-T crescem com a energia vibracional inicial do radical OH.

Os gráficos na Figura 2.5 (b) para a energia vibracional do radical SO indicam um pequeno incremento da energia vibracional média dessa espécie (que aumenta com a energia vibracional inicial do radical OH), igualmente com pouca dependência da energia de translação relativa. Este resultado indica que os processos V-V' não realizam uma transferência muito elevada de energia vibracional entre os dois radicais, o que era esperado, considerando a forte diferença energética entre os níveis vibracionais de ambos radicais.

Das Figuras 2.4 (d) e 2.5 (d), é notado que a rotação das duas moléculas consegue ganhar entre 1-2 kcal/mol durante as colisões e essa energia deve sair tanto da energia vibracional do radical OH, quanto da energia translacional relativa, sobre tudo, nos casos de energia vibracional baixa.

Estes fatos analisados concordam com a existência de interações de longo alcance que diminuem a sua ação quando se aumenta a energia de translação relativa. Essa conclusão ficará mais clara com o estudo das probabilidades de desativação e a determinação da seção eficaz dos processos envolvidos.

2.3 Probabilidade de desativação estado a estado do radical OH em estados vibracionais excitados.

Tanto na teoria de Landau-Teller [3], quanto na teoria SSH [21-23], são admitidas somente transições de um quanto nas colisões moleculares, em virtude da utilização do modelo harmônico das moléculas diatômicas, porém nos trabalhos experimentais [78, 122], dedicados a relaxação do OH e [123-125] direcionados à investigação da relaxação vibracional num gás puro de oxigênio molecular, assim como nos trabalhos teóricos [50,72], focados no estudo da relaxação do OH, foi indicada a existência de transições de vários quantos.

Na Tabela 2.2 aparecem as probabilidades das transições estado a estado do OH em estados vibracionais excitados, em colisão com o SO no estado vibracional básico, calculadas no presente trabalho. Resulta fácil verificar da tabela, que para a mesma energia translacional e excitação vibracional, a probabilidade de transição de um quantum resulta maior que as probabilidades de transições de vários quantos, porém essas últimas não dão resultados desprezíveis. Em geral, o valor da probabilidade da transição diminui com o incremento da energia vibracional perdida.

Para uma energia de translação fixa, o valor das probabilidades de vários quantos mantém a tendência geral de crescer quando a energia das vibrações moleculares aumenta, porém, para as transições de um quantum, é observado que existe um máximo da probabilidade de relaxação estado a estado para OH(3,1) no intervalo $0.2 \leq E_{tr}/ \text{kcal mol}^{-1} \leq 5.0$, e para transições de dois quantos esse comportamento é observado até energias translacionais de 1.0 kcal/mol. Em geral, na energia vibracional perdida pelo radical OH durante a colisão, não entram somente os processos V-V', produto da diferença energética entre os quantos de energia das duas moléculas. Esse resultado já foi sugerido com a análise feita das Figuras 2.4 (c) e (d), 2.5 (c) e (d) e 2.6, referentes às energias médias de rotação e translação moleculares e pode ser confirmado de forma mais clara observando a Tabela 2.3 onde são reportadas as probabilidades de excitação estado a estado das vibrações de radical SO durante as colisões diretas com o radical OH.

Tabela 2.2 - Probabilidade de desativação de estado a estado do radical OH excitado vibracionalmente. Aproximação IVEQMT.

Número de quantuns perdidos	E_{tr} (kcal/mol)	ESTADO VIBRACIONAL QUÂNTICO INICIAL DO RADICAL OH				
		OH(5,1)	OH(4,1)	OH(3,1)	OH(2,1)	OH(1,1)
1	0.2	0.051±0.003	0.065±0.004	0.082±0.004	0.069±0.004	0.044±0.003
	0.4	0.042±0.003	0.065±0.004	0.076±0.004	0.066±0.004	0.041±0.003
	0.6	0.046±0.003	0.062±0.004	0.083±0.004	0.072±0.006	0.052±0.003
	1.0	0.049±0.003	0.071±0.004	0.089±0.004	0.078±0.004	0.059±0.004
	2.5	0.066±0.004	0.085±0.004	0.086±0.004	0.086±0.004	0.060±0.004
	5.0	0.072±0.004	0.085±0.004	0.092±0.004	0.089±0.004	0.048±0.003
	7.0	0.072±0.004	0.079±0.004	0.076±0.004	0.069±0.004	0.039±0.003
	10.0	0.064±0.004	0.068±0.004	0.063±0.004	0.057±0.003	0.041±0.003
2	0.2	0.043±0.003	0.043±0.003	0.031±0.003	0.018±0.002	
	0.4	0.041±0.003	0.043±0.003	0.036±0.003	0.018±0.002	
	0.6	0.044±0.003	0.048±0.003	0.037±0.003	0.020±0.002	
	1.0	0.040±0.003	0.054±0.003	0.035±0.003	0.019±0.002	
	2.5	0.057±0.003	0.055±0.003	0.043±0.003	0.021±0.002	
	5.0	0.053±0.003	0.047±0.003	0.045±0.003	0.020±0.002	
	7.0	0.047±0.003	0.046±0.003	0.043±0.003	0.017±0.002	
	10.0	0.042±0.003	0.041±0.003	0.034±0.003	0.021±0.002	
3	0.2	0.030±0.002	0.025±0.002	0.011±0.002		
	0.4	0.030±0.002	0.022±0.002	0.010±0.002		
	0.6	0.031±0.002	0.026±0.002	0.013±0.002		
	1.0	0.031±0.002	0.024±0.002	0.013±0.002		
	2.5	0.036±0.003	0.030±0.002	0.013±0.002		
	5.0	0.038±0.003	0.030±0.002	0.014±0.002		
	7.0	0.035±0.003	0.030±0.002	0.018±0.002		
	10.0	0.032±0.003	0.029±0.002	0.019±0.002		
4	0.2	0.017±0.002	0.009±0.001			
	0.4	0.020±0.002	0.008±0.001			
	0.6	0.020±0.002	0.008±0.001			
	1.0	0.020±0.002	0.011±0.001			
	2.5	0.026±0.003	0.012±0.002			
	5.0	0.028±0.002	0.012±0.002			
	7.0	0.026±0.002	0.017±0.002			
	10.0	0.025±0.002	0.017±0.002			

Da Tabela mencionada, claramente é observado que as probabilidades para estas transições são menores que as probabilidades das transições estado a estado de desativação do OH. Portanto, a desativação do OH inclui tanto o mecanismo V-V', quanto os mecanismos V-

T e V-R, como era de se esperar pelas diferenças energéticas entre os níveis de vibração das duas moléculas.

Considerando a diferença entre os níveis vibracionais das duas moléculas em colisão pode ser esperado que as transições que produzem ativação do primeiro estado excitado do SO correspondam, fundamentalmente, as perdas de um quanto do OH durante as colisões e, portanto, elas poderiam ser descritas usando o modelo da teoria SSH.

Na Figura 2.7 são apresentados os valores das probabilidades para os processos V-V', correspondentes à troca de um quantum, ajustados com curvas desenhadas a partir da equação (6) com $v' = 0$, que foi obtida na teoria SSH:

$$Q_{v+1,v}^{0,1} = Q_{1,0}^{0,1}(v+1)\exp(-\delta_{V-v}|v|^2) \quad (2.2)$$

Tabela 2.3 - Probabilidade de ativação de estado a estado do radical SO. Aproximação IVEQMT.

Número de quantuns ganhos pelo SO	E_{tr} (kcal/mol)	ESTADO VIBRACIONAL QUÂNTICO INICIAL DO RADICAL OH				
		OH(1,1)	OH(2,1)	OH(3,1)	OH(4,1)	OH(5,1)
1	0.2	0.0122±0.0017	0.0203±0.0021	0.0218±0.0022	0.0292±0.0024	0.0333±0.0026
	0.4	0.0111±0.0016	0.0176±0.0020	0.0249±0.0023	0.0317±0.0025	0.0296±0.0024
	0.6	0.0125±0.0018	0.0221±0.0022	0.0300±0.0025	0.0033±0.0026	0.0334±0.0026
	1.0	0.0171±0.0021	0.0253±0.0024	0.0298±0.0025	0.0354±0.0027	0.0367±0.0027
	2.5	0.0241±0.0024	0.0265±0.0024	0.0315±0.0026	0.0407±0.0029	0.0461±0.0030
	5.0	0.0184±0.0021	0.0338±0.0027	0.0440±0.0030	0.0482±0.0031	0.0521±0.0032
	7.0	0.0233±0.0023	0.0342±0.0003	0.0459±0.0031	0.0497±0.0032	0.0488±0.0031
	10.0	0.0244±0.0024	0.0334±0.0026	0.0455±0.0031	0.0515±0.0032	0.0570±0.0034
2	0.2	0.0025±0.0008	0.0046±0.0010	0.0022±0.0007	0.0059±0.0011	0.0042±0.0009
	0.4	0.0010±0.0005	0.0028±0.0008	0.0039±0.0009	0.0038±0.0009	0.0075±0.0012
	0.6	0.0015±0.0006	0.0021±0.0007	0.0028±0.0008	0.0057±0.0011	0.0056±0.0011
	1.0	0.0013±0.0006	0.0030±0.0008	0.0042±0.0009	0.0053±0.0010	0.0050±0.0010
	2.5	0.0033±0.0009	0.0032±0.0008	0.0035±0.0009	0.0054±0.0011	0.0091±0.0014
	5.0	0.0012±0.0005	0.0032±0.0008	0.0051±0.0011	0.0050±0.0010	0.0068±0.0012
	7.0	0.0017±0.0006	0.0025±0.0008	0.0024±0.0007	0.0058±0.0011	0.0109±0.0015
	10.0	0.0017±0.0006		0.0026±0.0007	0.0058±0.0011	0.0070±0.0012
3	0.2	0.0010±0.0005	0.0009±0.0004	0.0015±0.0006	0.0010±0.0005	0.0006±0.0004
	0.4	0.0002±0.0002	0.0028±0.0006	0.0009±0.0004	0.0008±0.0004	0.0010±0.0005
	0.6		0.0002±0.0002	0.0009±0.0004	0.0008±0.0004	0.0021±0.0006

(continuação)

Número de quantuns ganhos pelo SO	E_{tr} (kcal/mol)	ESTADO VIBRACIONAL QUÂNTICO INICIAL DO RADICAL OH				
		OH(1,1)	OH(2,1)	OH(3,1)	OH(4,1)	OH(5,1)
3	1.0	0.0002±0.0002	0.0007±0.0004	0.0007±0.0004	0.0015±0.0006	0.0021±0.0002
	2.5	0.0002±0.0002	0.0002±0.0002	0.0004±0.0003	0.0006±0.0004	0.0011±0.0005
	5.0		0.0002±0.0002	0.0009±0.0004	0.0013±0.0005	0.0008±0.0004
	7.0		0.0002±0.0002	0.0007±0.0004	0.0004±0.0003	0.0004±0.0003
	10.0		0.0025±0.0007	0.0006±0.0004	0.0008±0.0004	0.0011±0.0005

Resulta apreciável uma boa concordância com essa teoria para o caso das transições de um quantum. Os parâmetros para a realização do ajuste aparecem na Tabela 2.4. Em (a) apresentamos as velocidades de translação mais baixas e em (b) as maiores.

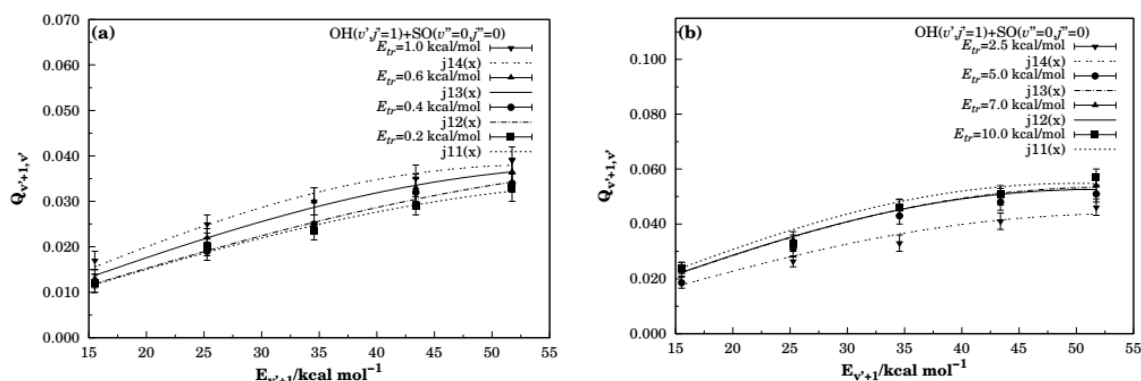


Figura 2.7: Valores para as probabilidades de transição de um quantum nos processos V-V', ajustados usando a equação (6) da teoria SSH (veja o texto). Em (a), valores e curvas para energias de translação baixas. Em (b), para energias de translação elevadas.

É claro que, mesmo que sejam predominantes os processos V-V' na excitação do primeiro nível vibracional do SO, devem existir fontes de erro produzidas pelas transições V-T, mas parece que esses erros somente influenciam no comportamento não regular dos parâmetros de ajuste δ_{V-V} .

Tabela 2.4 - Parâmetros para o ajuste da função (2.1)

ENERGIAS TRANSLACIONAIS EM kcal mol ⁻¹								
	0.2	0.4	0.6	1.0	2.5	5.0	7.0	10.0
$Q_{1,0}^{0,1}$	0.012	0.011	0.013	0.017	0.0178	0.0195	0.023	0.024
δ_{V-V}	0.041586	0.029154	0.042189	0.086551	0.056136	0.036386	0.080981	0.069670

2.4 Probabilidade específica de desativação e seção eficaz específica de desativação do radical OH para as colisões diretas.

No Capítulo 1, foi definida a probabilidade específica de desativação como a probabilidade de transição de um estado vibracional inicial associado à E_i^x para qualquer nível vibracional final E_f^x , com menor energia que o inicial, segundo a expressão (30):

$$P_{E_i}^{OH\downarrow}(E_{tr}) = \sum_{\substack{E_f^{OH}=E_0^{OH} \\ E_f^{OH}=E_i^{OH}(v_i-1)}} P_{E_i, E_f^{OH}}^{OH\downarrow} = \frac{\sum_{\substack{E_f^{OH}=E_0^{OH} \\ E_f^{OH}=E_i^{OH}(v_i-1)}} N_{E_i, E_f^{OH}}^{OH\downarrow}}{N_{E_i}}$$

Os valores obtidos para esta probabilidade na aproximação IVEQMT aparecem na Tabela 2.5. Uma tabela similar para os valores obtidos na aproximação QCT foi incluída no Apêndice C. Está claro, como foi indicado anteriormente, que esta probabilidade específica de desativação reúne os três processos: V-V', V-T e V-R.

Tabela 2.5 – Probabilidade específica de desativação do radical OH como função da energia de vibração inicial

Evib														
15.5247			25.2699			34.5578			43.3830			51.7369		
Etr	Prob.	Δ Prob.	Etr	Prob.	Δ Prob.	Etr	Prob.	Δ Prob.	Etr	Prob.	Δ Prob.	Etr	Prob.	Δ Prob.
0.2	0.044	0.003	0.2	0.087	0.004	0.2	0.125	0.005	0.2	0.142	0.005	0.2	0.148	0.005
0.4	0.041	0.003	0.4	0.084	0.004	0.4	0.122	0.005	0.4	0.138	0.005	0.4	0.141	0.005
0.6	0.052	0.003	0.6	0.092	0.004	0.6	0.133	0.005	0.6	0.144	0.005	0.6	0.153	0.005
1.0	0.059	0.004	1.0	0.097	0.004	1.0	0.137	0.005	1.0	0.160	0.005	1.0	0.146	0.005
2.5	0.060	0.004	2.5	0.107	0.005	2.5	0.142	0.005	2.5	0.181	0.006	2.5	0.195	0.006
5.0	0.048	0.003	5.0	0.110	0.005	5.0	0.151	0.004	5.0	0.129	0.005	5.0	0.201	0.006
7.0	0.039	0.003	7.0	0.086	0.004	7.0	0.136	0.005	7.0	0.173	0.006	7.0	0.189	0.006
10.0	0.041	0.003	10.0	0.078	0.004	10.0	0.116	0.005	10.0	0.154	0.005	10.0	0.178	0.006

Na Figura 2.8, são apresentados os valores da probabilidade específica de desativação do radical OH, correspondentes aos diferentes valores da energia vibracional inicial, em função

da energia de translação para o caso QCT (a) e IVEQMT. As curvas foram desenhadas usando para o ajuste o seguinte modelo:

$$P_{E_i}^{OH \downarrow}(E_{tr}) = \left[\frac{h_1(E_i)}{E_{tr}^\alpha} + \frac{h_2(E_i)}{E_{tr}^\zeta} \right] \frac{\exp(\gamma E_{tr})}{\pi b^2} \quad (2.3).$$

Onde as funções que dão a dependência com a energia de vibração do OH vem dadas por polinômios de terceiro grau $h_j(E_i) = \sum_{p=0}^3 a_{jp} E_i^p$. Em (2.3) b é a constante que aparece na fórmula (2.1) para o parâmetro de impacto máximo e α , γ e ζ são parâmetros que são determinadas durante o processo de ajuste às probabilidades calculadas. Os valores dessas constantes e dos coeficientes nos polinômios, para o caso IVEQMT, aparecem na Tabela 2.6 (os valores do ajuste para a aproximação QCT aparecem no Apêndice C). Fica claro, do gráfico (Figura 2.8), que não existem diferenças qualitativas entre as duas aproximações, e que os valores QCT são levemente superiores aos valores IVEQMT, como se podia esperar. A dependência com a energia translacional é mais forte para valores baixos dessa energia, como foi anunciado na análise dos valores médios, e logo essa dependência é pouco significativa para energias de translação elevadas (tudo isso é consequência das forças de longo alcance, como foi analisado anteriormente).

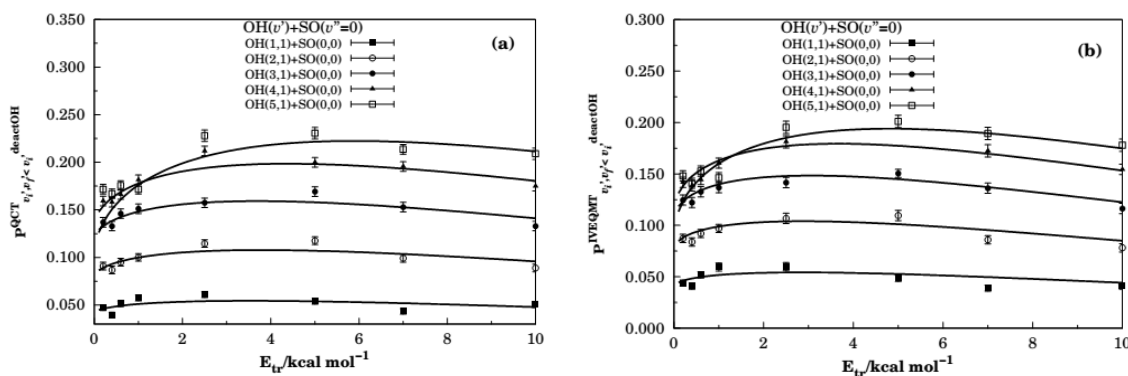


Figura 2.8: Probabilidade específica de desativação do radical OH com estados vibracionais excitados, em colisão com o radical SO, no estado vibracional fundamental (as duas entidades no estado eletrônico fundamental). Em (a), o caso QCT. Em (b), o caso IVEQMT.

A probabilidade específica de desativação cresce com o incremento da energia vibracional inicial, um resultado vinculado diretamente com o aumento do número quântico vibracional, o que produz mais canais de relaxação.

Tabela 2.6 - Valores dos parâmetros e constantes em (2.3)

b	A	γ	ξ
	$\alpha = 0.5 - 2m$	$\gamma = -2\beta$	$\xi = -2m$
6.26068	0.009916	-0.0693434	-0.490084
a_{10}	a_{11}	a_{12}	a_{13}
2.51965	-0.203161	0.0297832	-0.000440313
a_{20}	a_{21}	a_{22}	a_{23}
-1.78127	0.301139	-0.0050622	7.34253e-05

2.4.1 Seção eficaz específica de desativação do OH nas colisões diretas

Na Tabela 2.7, são reportados os valores da seção eficaz específica de desativação do radical OH vibracionalmente excitado, como função da energia vibracional inicial do OH para o caso IVEQMT, a partir da definição (31) dada no Capítulo 1.

$$\sigma_{E_i}^{OH\downarrow}(E_{tr}) = \pi b_{\max}^2(E_{tr}) P_{E_i}^{OH\downarrow}(E_{tr})$$

Na Tabela 2.7, foi incluído também o erro associado calculado usando a equação (32):

$$\Delta\sigma_{E_i}^{x\downarrow} = \left(\frac{N_{E_i} - N_{E_i}^x}{N_{E_i} N_{E_i}^x} \right)^{1/2} \sigma_{E_i}^{x\downarrow}$$

Substituindo (2.1) e (2.3) na equação para a seção eficaz específica, e levando-se em conta os valores dos parâmetros indicados na Tabela 2.6, é obtida facilmente para a seção eficaz específica de desativação a expressão:

$$\sigma(E_{tr}) = \left[\frac{h_1(E_{in})}{E_{tr}^{0.5}} + h_2(E_{int}) \right] \quad (2.4)$$

Onde o expoente 0.5 está associado as interações dipolo-quadrupolo. Aqui, o primeiro termo no colchete indica a interação de captura, segundo o qual a seção eficaz específica de interação

aumenta com a diminuição da energia de translação e, o segundo, o passo a um regime aproximado de esfera rígida (levemente dependente da energia de translação) para as interações nas colisões.

Tabela 2.7 - Valores para a seção eficaz específica de desativação do OH nas colisões diretas

Seção eficaz de desativação do OH										
E_{in}	15.5247		25.2699		34.5578		43.3830		51.7369	
E_{tr}	QCT	IVEQMT	QCT	IVEQMT	QCT	IVEQMT	QCT	IVEQMT	QCT	IVEQMT
0.2	13.4±0.8	12.5±0.9	25.8±1.1	24.8±1.2	38.9±1.4	35.3±1.4	45.2±1.5	40.2±1.4	48.7±1.5	42.0±1.4
0.4	8.7±0.6	9.1±0.7	18.3±0.8	17.7±0.9	26.7±1.0	24.6±1.0	31.8±1.0	27.8±1.0	34.4±1.1	29.1±1.0
0.6	8.6±0.5	8.7±0.6	15.9±0.7	15.4±0.7	23.8±0.8	21.6±0.8	27.8±0.9	24.2±0.9	30.2±0.9	26.3±0.9
1.0	8.1±0.4	8.4±0.5	14.6±0.6	14.1±0.6	21.3±0.7	19.3±0.7	24.9±0.7	22.0±0.7	24.2±0.7	20.7±0.7
2.5	5.8±0.3	5.7±0.4	10.9±0.4	10.1±0.4	15.5±0.5	14.1±0.5	19.4±0.5	16.6±0.5	20.9±0.5	17.9±0.5
5.0	4.4±0.3	4.0±0.3	9.6±0.4	9.0±0.4	13.8±0.4	12.3±0.4	17.0±0.5	14.8±0.5	19.2±0.5	16.8±0.5
7.0	3.4±0.2	3.1±0.3	7.8±0.3	6.8±0.3	12.0±0.4	10.7±0.4	15.4±0.4	13.5±0.4	17.1±0.5	15.2±0.4
10.0	3.5±0.2	2.8±0.2	6.4±0.3	5.7±0.3	10.0±0.4	8.9±0.4	13.2±0.4	11.7±0.4	15.7±0.4	13.5±0.4

Na Figura 2.9, são apresentados os gráficos correspondentes à fórmula (2.4) para as aproximações QCT e IVEQMT, onde aparecem claramente representados os dois regimes indicados anteriormente. Para pequenas energias translacionais, as moléculas em colisão têm um tempo maior para se reorientar, o que produz uma probabilidade de interação efetiva maior.

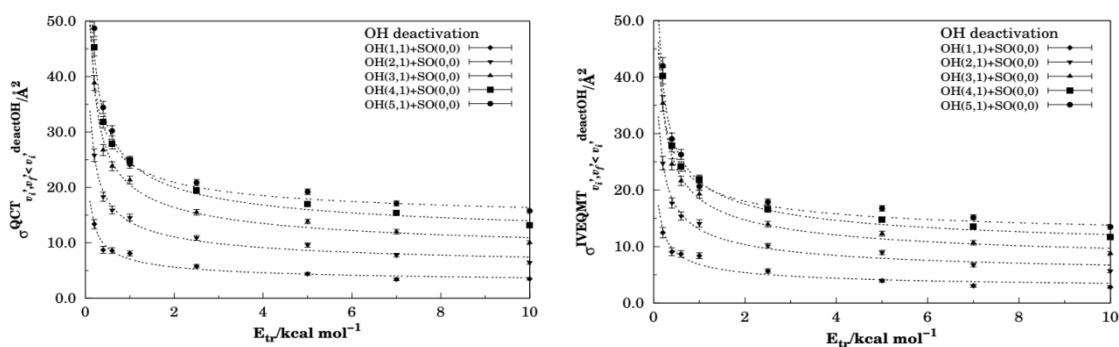


Figura 2.9: Seção eficaz específica para a desativação do radical OH em estados vibracionais excitados em colisão com moléculas de SO.

Nos gráficos, é claro o crescimento da seção eficaz específica de desativação com o aumento da energia vibracional do OH, segundo o esperado.

2.5 Coeficiente de velocidade específicos de desativação do radical OH nas colisões diretas como função da energia vibracional inicial.

Para calcular os coeficientes específicos de velocidade de desativação do radical OH, podemos substituir na equação (33) do Capítulo 1:

$$k_{E_i}^{OH}(T) = g_e(T) \left(\frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\pi \mu} \right)^{1/2} \int E_{tr} \sigma_{E_i}^{OH}(E_{tr}) \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr}$$

a fórmula (2.4) determinada para a seção eficaz específica de desativação

$$K_{E_i}^{OH\downarrow}(T) = g_e(T) \left(\frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\pi \mu} \right)^{1/2} \int E_{tr} \left[\frac{h_1(E_{in})}{E_{tr}^{0.5}} + h_2(E_{int}) \right] \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr},$$

e, efetuando analiticamente essa integração de 0 a ∞ , obtemos:

$$K_{E_i}^{OH\downarrow}(T) = g_e(T) \left(\frac{8}{\pi \mu} \right)^{1/2} \left[h_1(E_i) \Gamma(3/2) + h_2(E_i) (k_B T)^{1/2} \right] \quad (2.5)$$

onde, como foi indicado no Capítulo 1, T é a temperatura em graus Kelvin, μ é a massa reduzida, k_B é a constante de Boltzmann, Γ é a função gamma, e $g_e(T)$ é o fator de degenerescência eletrônica apropriado para o problema dado pela fórmula [94, 126-127]:

$$g_e(T) = \frac{1}{3[1 + \exp(-205/T)]}$$

Gráficos para os coeficientes específicos de velocidade de desativação correspondentes aos níveis vibracionais $1 \leq v' \leq 3$ são apresentados nas Figuras 2.10 (a)-(f). Para determinar as curvas, os valores obtidos com (2.5) foram corrigidos utilizando as populações nascentes obtidas por Cheskis et al em [75]. Nesse trabalho, através da fotólise de ozônio utilizando radiação ultravioleta, com comprimentos de onda no intervalo $295 \leq \lambda/\text{nm} \leq 330$, obtém-se oxigênio atômico no estado eletrônico excitado $O(^1D)$ o qual, na presença de metano, produz a reação:



com uma população nascente para o radical OH vibracionalmente excitado que indicamos na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Probabilidade da população dos níveis vibracionais para o radical OH produzidos na reação (2.6) [75]

Nível do estado vibracional	0	1	2	3	4
Probabilidade	0.18	0.29	0.37	0.15	0.01

Nesses gráficos, têm sido colocados dados experimentais para comparação. Não temos encontrado dados experimentais para a relaxação vibracional dos níveis vibracionais 4 e 5 do radical OH. Tampouco têm sido encontrados dados experimentais para a relaxação do OH em colisões com o radical SO.

Como foi comentado antes, as entidades com as quais colide com o radical OH são classificadas em eficientes, intermediários ou poucos eficientes, segundo a capacidade que têm para produzir a relaxação vibracional do OH [80].

Nos gráficos 2.10 (a), (c) e (e), temos colocado os dados experimentais para a velocidade de relaxação vibracional do OH para quando este radical colide com O_2 , CO_2 , CH_4 , N_2O e CH_3Br , todos eles considerados *coliders* intermediários e, nos gráficos 2.10 (b), (e) e (f), foram inclusos todos os dados experimentais encontrados para parceiros de colisão eficientes e intermediários referidos aos níveis vibracionais reportados. Desses últimos gráficos, fica claro que os nossos cálculos estão próximos aos relaxadores intermediários.

Considerando os valores experimentais dos gráficos 2.10 (a), (c), o coeficiente de velocidade de relaxação calculado no presente trabalho prediz valores 2-6 vezes maiores aos dados experimentais, para os níveis $\nu'=1$ e $\nu'=2$, o que resulta o esperado, em virtude do relativamente intenso momento quadrupolar elétrico do SO, porém para $\nu'=3$ o valor cai entre 0.9-1.5 por baixo dos resultados experimentais reportados, um comportamento provocado pelo valor baixo da população nascente desse nível vibracional do OH obtido na reação (2.6), como é indicado na Tabela 2.8.

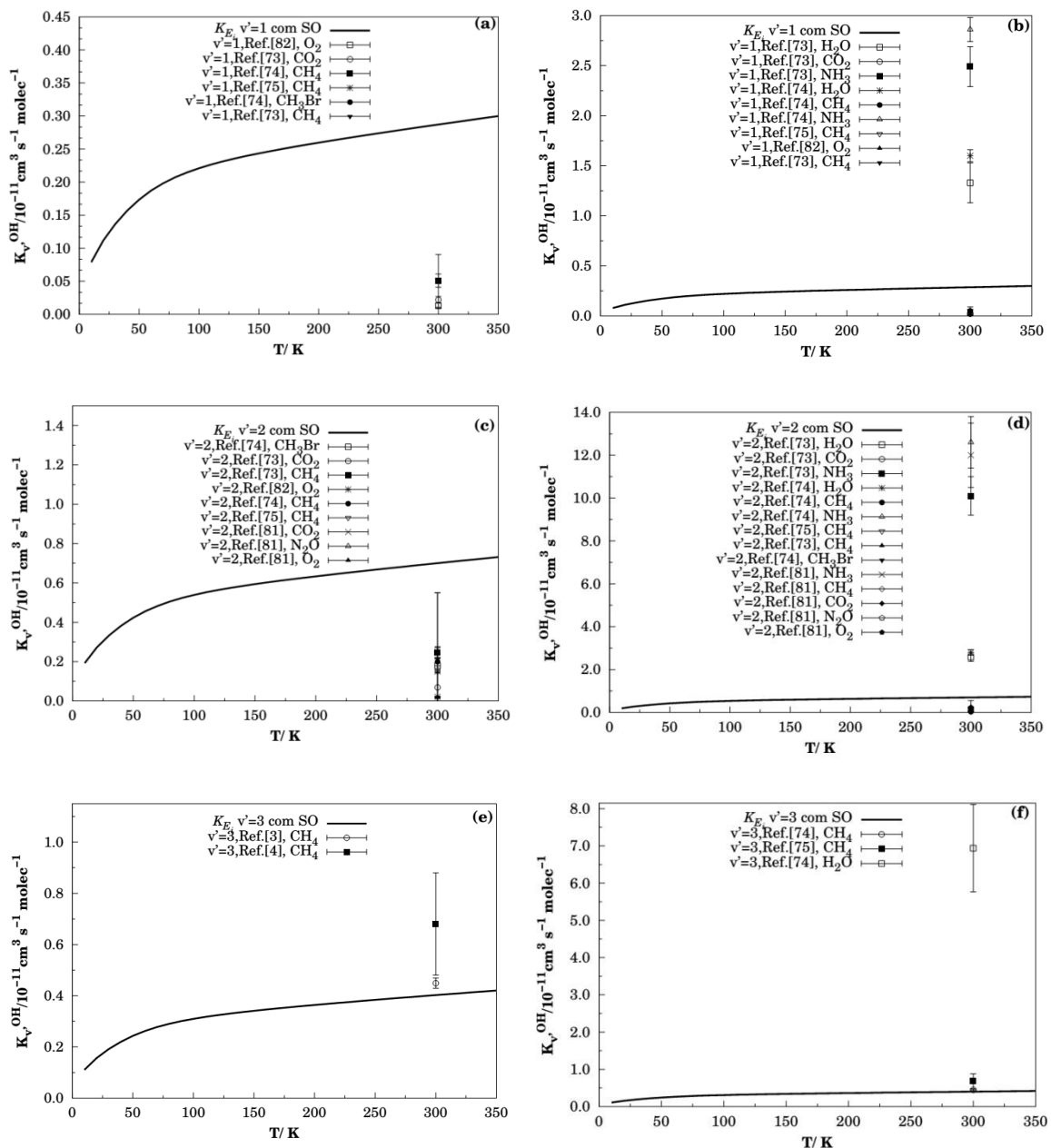


Figura 2.10: Coeficientes específicos de relaxação vibracional para o OH. (a)-(b) para o nível de vibração molecular $\nu'=1$, (c) - (d) para o nível de vibração molecular $\nu'=2$, e (e)-(f) para o nível de vibração molecular $\nu'=3$.

2.6 Processos de ativação nas colisões diretas do radical OH em estados vibracionais excitados com o SO no estado vibracional básico.

Durante os processos de relaxação que ocorrem no espalhamento não adiabático nas colisões estudadas, a excitação do radical OH é desprezível, porém aparece uma pequena excitação do radical SO, como foi discutido na epígrafe 2.2.

Os graus de liberdade de rotação do SO ganham, em média, ao redor de 1 kcal/mol, como é possível ver na Figura 2.5 (d), enquanto que os graus de liberdade de vibração apresentam uma probabilidade apreciável de excitação somente para o primeiro estado excitado, como é indicado na Tabela 2.3.

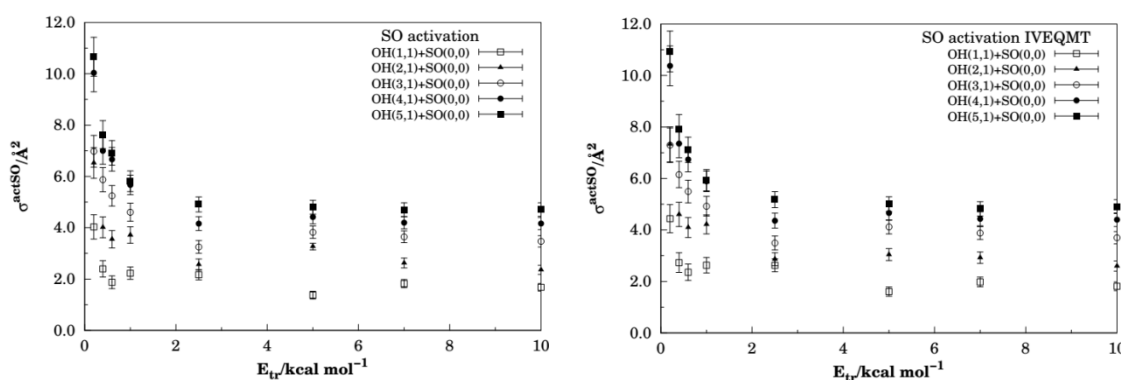


Figura 2.11: Seção eficaz para ativação do radical SO em colisão com OH em estados vibracionais excitados.

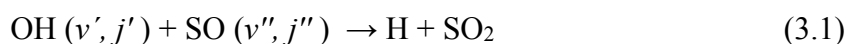
As seções eficazes para os processos de ativação do SO são apresentadas na Figura 2.11. A comparação desses gráficos com os correspondentes da Figura 2.9 indica que a seção eficaz de desativação supera em mais de quatro vezes a correspondente seção de ativação. Tal situação, junto à informação demonstrada pela Tabela 2.3, sobre a supremacia das excitações de um quantum do radical SO, indicam que a diferença energética entre os quantos do radical OH e da molécula de SO, assim como os processos V-T e V-R, são os responsáveis pela perda da energia vibracional do OH no espalhamento.

Capítulo 3

Produção de OH+SO depois da formação do complexo com a geometria do mínimo global da SEP. O chamado "recrossing".

3.1 Parâmetro de impacto máximo para a formação do complexo

Como foi discutido anteriormente, depois da formação do complexo ficam abertos os canais reativos:



A reação (3.1) tem sido estudada nos trabalhos teóricos [92-94] e não será discutida no presente trabalho. No presente capítulo, nossa atenção estará centrada na reação (3.2).

Para o estudo do canal reativo (3.2), após a formação do complexo, inicialmente foi feito o cálculo do parâmetro de impacto máximo otimizado para a formação do complexo para os diferentes níveis vibracionais da molécula de OH, seguindo a metodologia descrita no Capítulo 1. Os valores destes parâmetros aparecem na Tabela 3.1, e foram reportados na Figura 3.1.

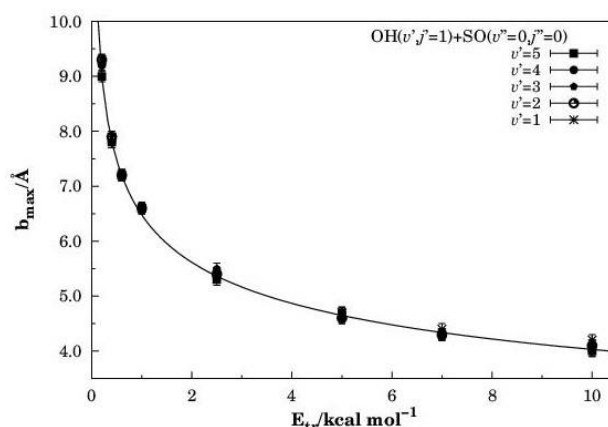


Figura 3.1: Parâmetro de impacto máximo em função da energia translacional para os níveis vibracionais do OH entre 1 e 5.

Observa que os valores obtidos nos cálculos são praticamente independentes da energia de vibração do OH e refletem uma dependência com a energia de translação que aparece de forma típica para as interações de longo alcance dipolo-quadrupolo, igual ao ocorrido para as trajetórias não reativas. Tendo em conta o dito, os valores obtidos para os parâmetros de impacto máximo foram ajustados com uma função parecida com a usada no Capítulo 2:

$$b_{\text{max}} = \frac{b}{E_{tr}^m} \quad (3.1),$$

agora com os parâmetros de ajuste $b = 6.47792$ e $m = 0.206077$.

Após a determinação do parâmetro de impacto máximo, foram corridas trajetórias em igual número e com as mesmas condições iniciais das usadas para o estudo das colisões não reativas. Na Tabela 3.1, reportam-se, também, os resultados das corridas. As colunas 1, 2 e 3 recolhem o número quântico vibracional, a energia translacional e o parâmetro de impacto máximo, respectivamente, enquanto na quarta coluna são reportadas, segundo a seguinte ordem: o número de trajetórias aceitos pelo critério IVEQMT, o número total de trajetórias que formam o complexo HOSO após a colisão, o número de trajetórias que reagem para o canal OH+SO após a formação do complexo, e o número de trajetórias que reagem para o canal H+SO₂ após a formação do complexo.

Nessa Tabela 3.1, fica claro que foram eliminadas em média 22% das trajetórias iniciais após a correção pelo critério IVEQMT e que tal porcentagem cai com o aumento da energia envolvida nas colisões

Tabela 3.1 - Número de trajetórias após a correção do ponto zero (IVEQMT) que formam o complexo, e após a formação do complexo, reagem pelos dois canais indicados.

v	E _{tr}	b _{max}	IVEQMT//COMPLEXO//(OH+SO)//(H+SO ₂)
1	0.2	9.3	4004//2793//1371//1422
	0.4	7.9	3945//2802//1349//1453
	0.6	7.2	3976//2760//1324//1436
	1.0	6.6	3923//2428//1231//1197
	2.5	5.4	3951//2115//1086//1029
	5.0	4.7	4007//1867//1236//631
	7.0	4.4	3961//1784//1235//549
	10.0	4.2	4022//1721//1341//380
2	0.2	9.3	4320//2939//1635//1304
	0.4	7.9	4326//3083//1732//1351
	0.6	7.2	4319//3013//1665//1348
	1.0	6.6	4316//4316//1494//1173
	2.5	5.4	4278//2404//1438//966
	5.0	4.6	4286//2228//1448//780
	7.0	4.3	4234//2162//1459//703
	10.0	4.1	4210//2058//1494//564
3	0.2	9.2	4565//3105//1385//1720
	0.4	7.8	4536//3233//1465//1768
	0.6	7.2	4565//3174//1396//1778
	1.0	6.6	4544//2830//1272//1558
	2.5	5.5	4531//2473//1171//1302
	5.0	4.7	4478//2340//1206//1134
	7.0	4.3	4488//2394//1320//1074
	10.0	4.1	4418//2241//1299//942
4	0.2	9.2	4696//3169//713//2456
	0.4	7.8	4727//3406//727//2679
	0.6	7.2	4731//3322//777//2545
	1.0	6.6	4757//2978//676//2302
	2.5	5.4	4683//2615//703//1912
	5.0	4.6	4611//2508//789//1719
	7.0	4.3	4535//2526//811//1715
	10.0	4.0	4530//2551//903//1648
5	0.2	9.0	4769//3456//372//3084
	0.4	7.8	4783//3487//400//3087
	0.6	7.2	4790//3351//389//2962
	1.0	6.6	4797//3020//389//2631

(continuação)

ν	E_{tr}	b_{max}	IVEQMT//COMPLEXO//(OH+SO)/(H+SO ₂)
5	2.5	5.3	4707//2796//358//2438
	5.0	4.7	4650//2509//380//2129
	7.0	4.3	4661//2559//441//2118
	10.0	4.0	4613//2155//384//1771

Nota-se, pela Tabela 3.1, que a formação de OH+SO cresce quando passamos do primeiro para o segundo nível de excitação vibracional do radical OH, mas logo diminui sistematicamente com o incremento da energia vibracional do OH. O que se justifica pelo fato de que a energia depositada inicialmente na ligação OH tem dificuldades de ser transferida para a ligação OS, na supermolécula, pela grande diferença que existe entre os quantos associados as vibrações desses modos e, portanto, favorece a quebra da ligação entre a molécula de oxigênio com a molécula de hidrogênio no complexo HOSO.

Na Figura 3.2, são representadas as funções de opacidade para o processo reativo (3.2), após a consideração da correção IVEQMT, para os níveis quânticos de vibração $\nu' = 1,3,5$ do radical OH. Em (a) são representadas as funções para a energia translacional relativa de 0.2 kcal mol⁻¹. Já no gráfico (b), temos as funções que correspondem à energia translacional relativa de 10.0 kcal mol⁻¹.

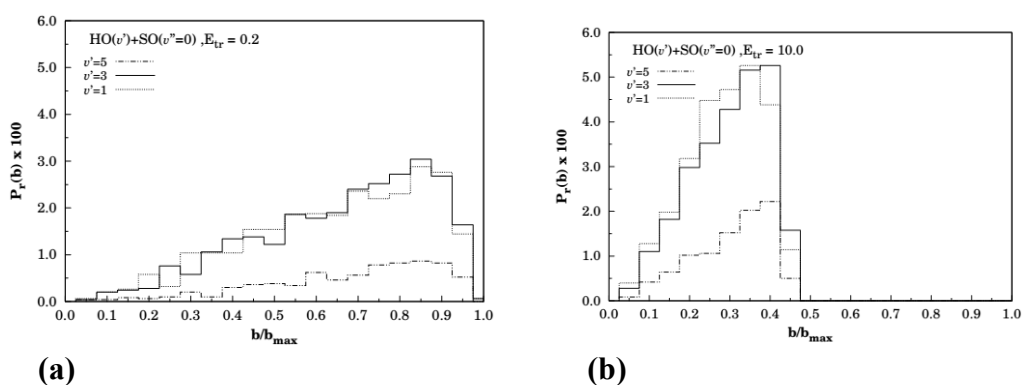


Figura 3.2: Funções de opacidade considerando a correção IVEQMT para a o canal reativo (3.2) para os níveis quânticos de vibração $\nu'=1,3,5$ do OH e energias translacionais de 0.2 kcal/mol em (a) e 10.0 kcal/mol em (b).

Os gráficos de opacidade representadas na Figura 3.2 mostram a tendência à diminuição da reatividade com o incremento da energia vibracional do OH já mencionada. Igualmente, elas têm a forma típica que indica interações de longo alcance, de forma que aumenta a probabilidade da reação com o incremento do parâmetro de impacto.

3.2 Probabilidade, seção eficaz específica e coeficiente específico de velocidade de reação para os processos reativos no canal $\text{HOSO} \rightarrow \text{OH}(v_f', j_f') + \text{SO}(v_f'', j_f'')$.

Na Figura 3.3 são reportados gráficos da dependência da probabilidade específica da reação (3.2) em função da energia translacional. A dependência desta grandeza com a energia translacional é leve, porém podemos indicar que a baixas temperaturas de translação existe uma pequena tendência ao incremento da probabilidade com a diminuição da energia translacional e para energias translacionais superiores existe um incremento muito suave da probabilidade da reação com o aumento da energia translacional.

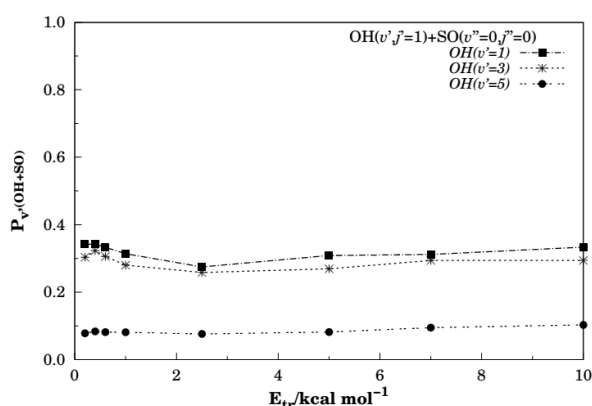


Figura 3.3: Probabilidade do canal reativo OH+SO em função da energia translacional para os números quânticos de vibração 1, 3 e 5 do OH.

O comportamento da probabilidade com a energia vibracional é mais claro e podemos afirmar que existe um incremento da probabilidade da reação quando a energia vibracional do OH diminui, o que resulta congruente com o comportamento das funções de opacidade. Esse comportamento também vai ter um impacto sobre a função de excitação do processo em estudo, a qual diminui com o incremento da energia vibracional do radical OH, como é possível observar na Figura 3.4.

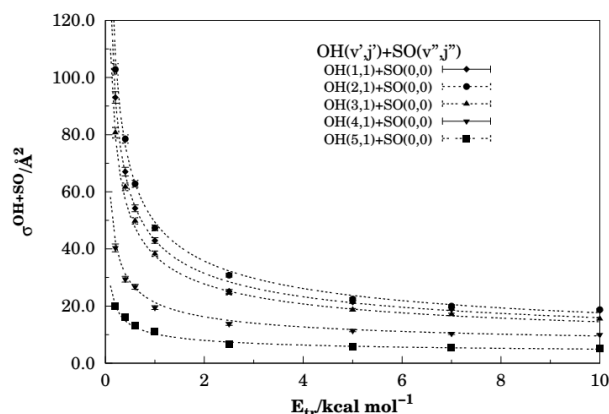


Figura 3.4: Funções de excitação específica da reação $\text{HOSO} \rightarrow \text{OH} + \text{SO}$ para diferentes níveis de excitação vibracional do OH.

Igualmente, o comportamento apresentado pela função de excitação fica refletido nos gráficos incluídos na Figura (3.5) para os coeficientes específicos de velocidade da reação $\text{HOSO} \rightarrow \text{OH} + \text{SO}$ que se incrementam com a diminuição da energia de vibração do radical OH.

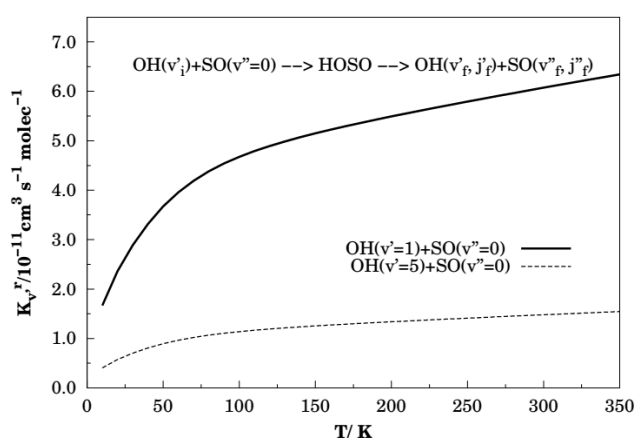


Figura 3.5: Coeficientes específicos de velocidade de reação para o processo $\text{HOSO} \rightarrow \text{OH} + \text{SO}$ para $v'=1$ e 4.

3.3 Tempos médios associados ao processo reativo $\text{HOSO} \rightarrow \text{OH}(v_f', j_f') + \text{SO}(v_f'', j_f'')$

Na Figura 3.6, estão representadas as curvas das médias dos tempos de vida do

complexo para $v' = 1, 3$ e 5 como função da energia translacional.

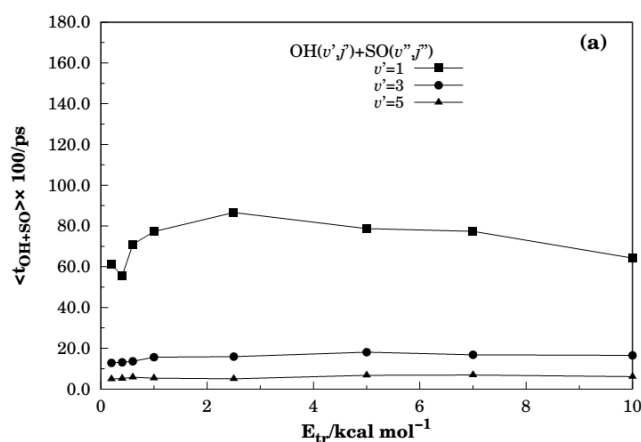


Figura 3.6: Médias dos tempos de vida do complexo, até sua quebra, para formar os produtos OH e SO.

Elas são pouco sensíveis às variações da energia translacional dos reagentes, porém mostram dependência apreciável do incremento dos tempos de vida com a diminuição da energia vibracional do OH, o que explica o incremento da reatividade do canal em estudo com a diminuição da energia interna dos reagentes considerando que, o aumento do tempo de vida do complexo, permite o incremento das interações dos diferentes modos normais de vibração, dando por resultado aumentar a possibilidade do troca da energia de vibração a ligação O-S.

Devemos indicar que a reação $\text{HOSO} \rightarrow \text{OH} + \text{SO}$ pode ter uma grande influência sobre a determinação experimental das velocidades de *quenching*, em virtude de que a geração de moléculas OH vibracionalmente, a partir do complexo, pode criar um sinal de interferência sobre as medições dos processos de relaxação nas colisões não reativas. Os experimentadores deverão ter em consideração estes resultados para realizar medições confiáveis.

Capítulo 4

Conclusões e recomendações

O presente trabalho reporta, pela primeira vez na literatura especializada, os resultados obtidos no estudo das colisões não reativas no sistema $\text{OH}(v_i', j_i' = 1) + \text{SO}(v_i'' = 0, j_i'' = 0)$. Os cálculos realizados demonstram que o comportamento do SO é condizente com uma classificação de parceiro relaxador de efetividade média para o apagamento da energia vibracional do radical OH, com valores para os coeficientes específicos de relaxação vibracional próximos aos reportados para as moléculas O_2 , CO_2 , CH_4 , CH_3Br e N_2O , consideradas como relaxadores de efetividade média, e afastados dos coeficientes similares medidos para entidades como H_2O e NH_3 , classificados como relaxadores de alta efetividade e dos determinados para átomos de gases nobres e N_2 , que são elementos de baixa efetividade de relaxação. Esse resultado resulta congruente com a natureza da interação dipolo (OH) quadrupolo (SO) que aparece durante a colisão destes radicais.

No trabalho são reportados coeficientes específicos para a velocidade de relaxação vibracional do OH em colisão com o SO com utilidade em espectroscopia, cinética físico-química da combustão e da atmosfera da Terra (assim como de outros planetas) e com impacto em estudos de poluição ambiental.

Como era de esperar, considerando a grande diferença energética entre os níveis vibracionais das moléculas envolvidas, a excitação vibracional do SO no espalhamento não adiabático é pequena.

A pesquisa também focou a reação química que acontece depois da formação do complexo, conhecida como recrossing, e chegou a conclusões da sua importância para a espectroscopia ao determinar que no recrossing os radicais OH e SO ficam em estados vibracionais excitados e, portanto, podem introduzir erros na determinação experimental das constantes de velocidade de relaxação vibracional. A determinação, feita no trabalho, do tempo

médio de vida do complexo vinculado ao recrossing resulta, por tanto, de importância para a espectroscopia do sistema e é reportada pela primeira vez.

O tempo limitado para a realização do presente trabalho determinou a necessidade de deixar para pesquisas posteriores o estudo detalhado (por separado) dos processos de relaxação estado a estado para os mecanismos V-V e V-T e sua comparação com teorias existentes, a competição entre os canais reativos que levam a formação de $\text{H}+\text{SO}_2$ e de $\text{OH} + \text{SO}$ depois da formação do complexo, a determinação das populações nascentes correspondentes aos estados vibracionais excitados dos radicais OH e SO depois do complexo e o cálculo das constantes de velocidade para a relaxação vibracional nas colisões estudadas considerando as populações nascentes obtidas a partir de diferentes precursores para determinar os correspondentes valores médios da constante de velocidade. Estas tarefas darão continuidade a nosso trabalho.

Apêndices

Apêndice A

Coeficientes de relaxação vibracional para colisões com $v'=7,9,12$

Equação	$v'=7$	$v'=9$	$v'=12$
NH ₃ + OH (v')		(7.6 (50) x 10 ⁻¹⁰) [76]	
H ₂ O + OH (v')		(2.0±1.6) x 10 ⁻¹³ [81]	
CH ₄ + OH (v')		(1.4±0.2) x 10 ⁻¹⁴ [81]	
O ₃ + OH (v')		(1.37(15) x 10 ⁻¹⁰) [76]	
CO ₂ + OH (v')	(6.7±1.0) x 10 ⁻¹¹ [79]	(2.4±1.0) x 10 ⁻¹⁴ [81] (5.7±0.6) x 10 ⁻¹¹ [78]	(5.6±1.5) x 10 ⁻¹¹ [77]
N ₂ O + OH (v')	(3.0±0.6) x 10 ⁻¹¹ [79]	(4.8±2.2) x 10 ⁻¹⁴ [81] (6.4±1.0) x 10 ⁻¹¹ [78]	
O ₂ + OH (v')	(7.0±2.0) x 10 ⁻¹² [79]	(1.7±1.1) x 10 ⁻¹¹ [77]	(1.6±0.2) x 10 ⁻¹¹ [77]
N ₂ + OH (v')	<6 x 10 ⁻¹³ [79]	(0.36±0.5) x 10 ⁻¹⁴ [104] <5 x 10 ⁻¹³ [78]	(2.5±0.7) x 10 ⁻¹² [77]
H ₂ + OH (v')		<3 x 10 ⁻¹² [78]	(3.0±0.8) x 10 ⁻¹² [77]
He + OH (v')		<2 x 10 ⁻¹² [78]	(3.6±0.6) x 10 ⁻¹² [77]
Ar + OH (v')		<2 x 10 ⁻¹³ [78]	(2.6±0.5) x 10 ⁻¹² [77]
NO + OH (v')		(1.5±0.3) x 10 ⁻¹³ [81]	
SO ₂ + OH (v')		(2.4±1.5) x 10 ⁻¹⁴ [81]	
H ₂ S + OH (v')		(2.5±0.9) x 10 ⁻¹³ [81]	

Apêndice B

Tabela dos parâmetros de impacto máximo (quinta coluna) e números de trajetórias aceitas pelo critério $IVEQM_c$ (quarta coluna primeira fileira) as colisões de espalhamento não adiabático (quarta coluna segunda fileira) e as trajetórias que formam o complexo após a colisão.

ν	j	E_{int}	E_{tr}	b_{max}	$IVEQMT_c$ // Direta // Complexo
1	1	15.5247	0.2	9.5	4343//1421//2922
			0.4	8.4	4368//1623//2745
			0.6	7.3	4180//1324//2855
			1.0	6.7	4315//1678//2637
			2.5	5.5	4338//2072//2266
			5.0	5.1	4470//2717//1753
			7.0	5.0	4520//2966//1554
			10.0	4.7	4581//2964//1617
2	1	25.2699	0.2	9.5	4786//1680//3106
			0.4	8.2	4754//1627//3127
			0.6	7.3	4740//1484//3256
			1.0	6.8	4753//1967//2786
			2.5	5.5	4772//2168//2604
			5.0	5.1	4801//2772//2029
			7.0	5.0	4822//2978//1844
			10.0	4.8	4841//3092//1749

ν	j	E_{int}	E_{tr}	b_{max}	IVEQMT _c // Direta // Complexo
3	1	34.5578	0.2	9.5	4916//1763//3153
			0.4	8.0	4910//1540//3374
			0.6	7.2	4911//1511//3400
			1.0	6.7	4910//1960//2950
			2.5	5.6	4890//2328//2562
			5.0	5.1	4906//2782//2124
			7.0	5.0	4910//2974//1936
			10.0	4.9	4917//3198//1719
4	1	43.3830	0.2	9.5	4962//1800//3162
			0.4	8.0	4962//1584//3375
			0.6	7.3	4961//1644//3317
			1.0	6.6	4963//1894//3069
			2.5	5.4	4940//2171//2769
			5.0	5.2	4950//2876//2074
			7.0	5.0	4942//2984 //1958
			10.0	4.9	4939//3168//1771
5	1		0.2	9.5	4977//1810//3167
			0.4	8.1	4976//1709//3267
			0.6	7.4	4975//1771//3204
			1.0	6.7	4983//1961//3022
			2.5	5.4	4958//2224//2734
			5.0	5.15	4976//2858//2118
			7.0	5.05	4974//3051//1923
			10.0	4.9	4972//3204//1768

Apêndice C

Probabilidade de desativação do OH em colisões diretas para o método QCT.

Evib	Etr	Prob.	Δ Prob.	Evib	Etr	Prob.	Δ Prob.	Evib	Etr	Prob.	Δ Prob.
15.5247	0.2	0.047	0.003	25.2699	0.2	0.091	0.004	34.5578	0.2	0.137	0.005
	0.4	0.039	0.003		0.4	0.087	0.004		0.4	0.133	0.005
	0.6	0.051	0.003		0.6	0.095	0.004		0.6	0.146	0.005
	1.0	0.057	0.003		1.0	0.100	0.004		1.0	0.151	0.005
	2.5	0.061	0.003		2.5	0.115	0.004		2.5	0.157	0.005
	5.0	0.054	0.003		5.0	0.118	0.004		5.0	0.169	0.005
	7.0	0.043	0.003		7.0	0.099	0.004		7.0	0.153	0.005
	10.0	0.050	0.003		10.0	0.890	0.004		10.0	0.133	0.005

Evib	Etr	Prob	Δ Prob.	Evib	Etr	Prob	Δ Prob.
43.3830	0.2	0.159	0.005	51.7369	0.2	0.172	0.005
	0.4	0.158	0.005		0.4	0.167	0.005
	0.6	0.166	0.005		0.6	0.176	0.005
	1.0	0.182	0.00		1.0	0.172	0.005
	2.5	0.212	0.006		2.5	0.228	0.006
	5.0	0.200	0.006		5.0	0.231	0.006
	7.0	0.195	0.006		7.0	0.214	0.006
	10.0	0.175	0.005		10.0	0.209	0.006

Apêndice D

Valores dos parâmetros e constantes nas colisões diretas para a função de probabilidade de desativação do OH considerando o método QCT.

b	α	γ	ξ
	$\alpha=0.5-2m$	$\gamma=-2\beta$	$\xi=-2m$
6.44083	0.023798	0.0576638	-0.476202
a_{10}	a_{11}	a_{12}	a_{13}
8.52929	-0.940533	0.0567137	-0.00072262
a_{20}	a_{21}	a_{22}	a_{23}
-4.19909	0.582988	-0.0137847	$1.70797e^{-04}$

Referências Bibliográficas

- [1] K. F. Herzfeld e F. O. Rice, Phys. Rev., **31**, 691 (1928).
- [2] H. O. Kneser, Ann. d. Phys., **11** (5), 761 (1931).
- [3] L. D. Landau e E. Teller, Phys. Z. Sow., **2**, 34 (1936).
- [4] R.C. Millikan e D.R. White, The J. of Chem. Phys., **39** (12), 3209 (1963).
- [5] H. Bethe e E. Teller, B. R. L. Report. Aberdeen Proving Ground., Maryland (1941).
- [6] Ia. B. Zeldovich, Teoría de las ondas de choque e introducción a la gasodinámica, Editora de la Academia de Ciencias de la Unión Soviética, Moscú (1946).
- [7] R. J., Rubin e K. Schuler, E, The J. of Chem. Phys., **25** (1), 59 (1956).
- [8] E. W. Montroll e K. E. Schuler, The J. of Chem. Phys., **26** (3), 434 (1957).
- [9] A. I. Osipov, Conferencias de la Academia de Ciencias de la Unión Soviética., **130** (3), 523 (1960).
- [10] R. J. Rubin e Schuler K. E, The J. of Chem. Phys., **25** (1), 68 (1956).
- [11] I. R. Hurle, A. L. Russo e J. G. Hall, The J. of Chem. Phys., **40** (8), 2076 (1964).
- [12] I. R. Hurle e A. L. Russo, The J. of Chem. Phys., **43** (12), 4434 (1965).
- [13] C. E. Treanor, J. W. Rich, Rehm R. G, The J. of Chem. Physics., **48** (4), 1798 (1968).
- [14] C. A. Brau, Physica., **58** (4), 533 (1972).
- [15] K. N. C. Bray, J. Phys. B: At. Mol. Phys., **1**, 705 (1968).
- [16] B. F. Gordietz, A. I. Osipov, E. B. Stupochenko e L. A. Shielepin, Avances en las Ciencias Físicas., **108** (4), 655 (1972).
- [17] S. D. Rockwood, J. E. Brau, W. A. Proctor e G. H. Canavan, IEEE J. of Quantum Electronics., **9** (1), 120 (1973).

- [18] V. S. Letokhov e A. A. J. ofPhotochem., **3 (4)**, 249 (1974).
- [19] J. D. Garrido, S.A. Zhdanok, S. K. Pagribnia e R.I. Salaujin, Journal of Experimental and Theoretical Physics., **89**, 1656 (1985).
- [20] J.D. Garrido, S.A. Zhdanok e S. K. Pagribnia, Revista de Físico Química (Russian Journal of Physical Chemistry B)., **6**, 936 (1987).
- [21] R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky e K. F. Herzfeld, J. Chem. Phys., **20**, 1591 (1952).
- [22] R. N. Schwartz e K. F. Herzfeld, J. Chem. Phys., **22**, 767 (1954).
- [23] C. Zener, Phys. Rev., **37**, 556 (1931).
- [24] J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade e A. J. C. Varandas, Journal of Physical Chemistry., **106**, 5314 (2002).
- [25] J.D. Garrido, M. Nascimento e M.Y. Ballester, International Journal of Quantum Chemistry., **110 (3)**, 549 (2009).
- [26] J. D. Garrido, In: Físico Química na América Latina., **1**, UFJF, 2016.
- [27] J.W. Chamberlain, Physics of the Aurora and Airglow., Academic Press, New York (1961).
- [28] K.A. Dick, G.G. Sivjee e H. M. Crosswhite, Planet. Space Sci., **18**, 887 (1970).
- [29] K. Misawa, I. Takeuchi, Y. Kato e I. Aoyama, J. atmos. terr. Phys., **40**, 421 (1978).
- [30] I. Takeuchi, K. Misawa, Y. Kato e I. Aoyama, J. atmos. terr. Phys., **43**, 157 (1981).
- [31] R. Rodrigo, J. J. Lopez-Moreno, M. Lopez-Puertas e A. Molina, J. atmos. terr. Phys., **47**, 1099 (1985).
- [32] L. F. Phillips e H. I. Schiff, J. Chem. Phys., **37**, 1233 (1962).
- [33] K. G. Anlauf, R. G. Macdonald e J.C. Polanyi, Chem. Phys. Lett., **1**, 619 (1968).
- [34] J. C. Polanyi e J. J. Sloan, Int. J. Chem. Kinet. Symp., **1**, 51 (1975).
- [35] M.A.A. Clyne e P. Monkhouse, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **73**, 298 (1977).
- [36] J. H. Lee, J.V. Michael, W.A. Payne e L.J. Stief, J. Chem. Phys., **69**, 350 (1978).
- [37] L. F. Keyser e J. Phys. Chem., **83**, 645 (1979).
- [38] B. J. Finlayson-Pitts e T. E. Kleindienst, J. Chem. Phys., **70**, 4804 (1979).
- [39] C. J. Howard e B. J. Finlayson, J. Chem. Phys., **72**, 3842 (1980).
- [40] A.P. Force e J. R. Wiesenfeld, J. Chem. Phys., **74**, 1718 (1981).

- [41] B.J. Finlayson-Pitts e T.E. Kleindienst, *J. Chem. Phys.*, **74**, 5643 (1981).
- [42] G.D. Greenblatt e J. R. Wiesenfeld, *J. Geophys. Res.*, **87**, 11145 (1982).
- [43] C. Zhurt e L. Zülicke, *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 408 (1984).
- [44] H. Ohoyama, T. Kasai, Y. Yoshimura e H. Kuwata, *Chem. Phys. Lett.*, **118**, 263 (1985).
- [45] C. Zhurt, L. Zülicke e S.Y. Umansky, *Chem. Phys.*, **105**, 15, (1986).
- [46] J.I. Steinfeld, S.M. Adler-Golden e J.W. Gallagher, *J. Phys. Chem.* **16**, 911 (1987).
- [47] D. Klenerman e I. W. M. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **83**, 229 (1987).
- [48] J. A. Dodd, S.J. Lipson e W. A. M. Blumberg, *J. Chem. Phys.*, **95**, 5752 (1991).
- [49] D.V. Shalashilin, S.Y. Umanskii e Y.M. Gershenzon, *Chem. Phys.*, **168**, 315 (1992).
- [50] D.V. Shalashilin, A.V. Michtchenko, S.Y. Umanskii e Y.M. Gershenzon, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11627 (1995).
- [51] M. E. Summers, R. R. Conway, D. E. Siskind, M. H. Stevens, D. Offermann, M. Riese, P. Preusse, D. F. Strobel e J. M. Russell III, *Science.*, **277**, 1967 (1997).
- [52] P. Crutzen, *Science.*, **277**, 1951 (1997).
- [53] R.A. Kerr, *Science.*, **277**, 1033 (1997).
- [54] R.L. Miller, A.G. Suits, P.L. Houston, R. Toumi, J.A. Mack e A.M. Wodtke, *Science.*, **265**, 1831 (1994).
- [55] J. Geiser, S.M. Dylewski, J.A. Mueller, R.J. Wilson, R. Toumi e P.L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **112**, 1279 (2000).
- [56] G.N.A. van Veen, K.A.A. Mohamed, T. Baller e A.E. Vries, *Chem. Phys.*, **74**, 261 (1983).
- [57] Z. Xu, B. Koplitz e C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1062 (1987).
- [58] B.R. Weiner, H.B. Levene, J.J. Valentini e A.P. Baronavski, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1403 (1989).
- [59] L. Schnieder, W. Meier, K.H. Welge, M.N.R. Ashfold e C.M. Western, *J. Chem. Phys.*, **92**, 7027 (1990).
- [60] X. Xiaoxiang, L. Schnieder, H. Wallmeier, R. Boettner, K.H. Welge e M.N.R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1608 (1990).
- [61] R.E. Continetti, B.A. Balko e Y.T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 400 (1991).
- [62] S.H.S. Wilson, J.D. Howe e M.N.R. Ashfold, *Mol. Phys.*, **88**, 841 (1996).
- [63] X. Liu, D.W. Hwang, X.F. Yang, J.J.L.S. Harich e X. Yang, *J. Chem. Phys.*, **111**, 3940 (1999).

- [64] W. Wang, R. González-Jonte e A.J.C. Varandas, *J. Phys. Chem.*, **102**, 6935 (1998).
- [65] A.J.C. Varandas e W. Wang, *Chem. Phys.*, **215**, 167 (1997).
- [66] K. Yamasaki, F. Taketani, K. Sugiura e I. Tokue, *J. Phys. Chem. A.*, **108**, 2382 (2004).
- [67] K. J. Rensberger, J. B. Jeffries e D. R. Crosley, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2174 (1989).
- [68] A. J. C. Varandas, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 199 (2000).
- [69] A. J. C. Varandas, *ChemPhysChem.*, **3**, 433 (2002).
- [70] P. Glarborg, D. Kubel, K. Dam-Johansen, H. Chiang e J. Bozzelli, *International Journal of Chemical Kinetics.*, **28** (10), 773 (1996).
- [71] J. D. Garrido, M. Y. Ballester, Y. Orozco-Gonzalez e S. Canuto, *J. Phys. Chem. A.*, **115**, 1453 (2011).
- [72] P. J. S. B. Caridade, J. Sabin, J. D. Garrido e A. J. C. Varandas, *Phys. Chem.*, **4**, 4959 (2002).
- [73] G. A. Raiche, J. B. Jeffries, K. J. Rensberger e D. R. Crosley, *J. Chem. Phys.*, **92**, 7258 (1990).
- [74] E. Silvente, R. C. Richter e A. Hynes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 2821 (1997).
- [75] S. G. Cheskis, A. A. Iogansen, P. V. Kulakov, O. M. Sarkisov e A. A. Titov, *Chem. Phys.*, **143**, 348 (1988).
- [76] S. A. Nizkorodov, W. W. Harper e D. J. Nesbitt, *Chem. Phys.*, **341**, 107 (2001).
- [77] A. D. Sappey e R. A. Copeland, *J. Chem. Phys.*, **93**, 5741 (1990).
- [78] B. R. Chalamala e R. A. Copeland, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5807 (1993)
- [79] K. Knutsen, M. J. Dyer e R. A. Copeland, *J. Chem. Phys.*, **104**, 5798 (1996).
- [80] N. Kohno, J. Yamashita, C. Kadochiku, H. Kohguchi e K. J. Yamasaki, *Phys. Chem. A.*, **117**, 3253 (2013).
- [81] S.D. Worley, R.N. Coltharp, e A.E. Potter, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1511 (1972).
- [82] J. A. Dodd. S. J. Lipson. e W. A. M. Blumberg. *J. Chem. Phys.*, **92**, 3387 (1990).
- [83] M.U. Alzueta et al., *Combustion and Flame.*, **127** (4), 2234 (2001).
- [84] S. P. Sander, R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moorgat, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, B. J. Finlayson-Pitts, R. E. Huie e V. L. Orkin, *Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric modeling, Jet Propulsion Laboratory, NASA technical report* (2006).

- [85] J. W. E. Wilson, *Journal of Physical and Chemical.*, **1** (2), 535 (1972).
- [86] M. Blitz, K. McKee e M. Pilling, **28(2)**, 2491-2497 (2000).
- [87] M.Y. Ballester, P. J. S. B. Caridade e A. J. C. Varandas, **439** (4-6), 301 (2007).
- [88] K. Schofield, *J. Phys. Chem.*, **2**, 25 (1973).
- [89] T. Stoecklin, C. E. Dateo e D. C. Clary, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 1667 (1991).
- [90] D. C. Clary, T. S. Stoecklin e A. G. Wickham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 2185 (1993).
- [91] A. J. Frank, M. Sadlek, J. G. Ferrier e F. Turecek, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12343 (1997).
- [92] M. Y. Ballester, Y. Orozco-Gonzalez, J. de Dios Garrido e H. F. dos Santos, *J. Chem. Phys.*, **132**, 44310 (2010).
- [93] M. Y. Ballester e A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.*, **433**, 279 (2007).
- [94] W. A. D. Pires, J. D. Garrido, M. A. C. Nascimento e M. Y. Ballester, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 12793 (2014).
- [95] M.Y. Ballester e A. J. C. Varandas, *Phys. Chem.*, **7**, 2305 (2005).
- [96] E.G. Lewars, The concept of the potential energy surface, *Computational Chemistry.*, 9-43 (2011).
- [97] Y. Orozco-González, M. K. Ballester e F. Jorge-Lazo, *Revista Cubana de Física.*, **26** (2), 267-272 (2009).
- [98] V. M. F. Morais, Estudos teóricos sobre superfícies de energia potencial e dinâmica molecular em trímeros de metais alcalinos. Tese de Doutorado em Química, **Universidade do Porto** (1990).
- [99] J. M. C. Marques; A. Riganeli e A. J. C. Varandas, *Quím. Nova.*, **26** (5), 769 (2003).
- [100] M. Karplus, R. Porter e R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2033 (1964).
- [101] M. Karplus, R. Porter e R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965).
- [101] M. Karplus e K. T. Tang, *Discussions Faraday Society.*, **44**, 2033 (1967).
- [102] D. L. Bunker, *Methods Comput. Phys.*, **10** (1971).
- [103] A. J. C. Varandas e J. M. C. Marques, *The Journal of Chemical Physics.*, **100**, 1908 (1994).
- [104] J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade e A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.*, **103**, 4815 (1999).
- [105] L. Bonnet e J. Rayez, *Chemical Physics Letters.*, **397** (1-3), 106-109 (2004).

- [106] A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.*, **53**, 1303 (1984).
- [107] A. J. C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.*, **74**, 255 (1988).
- [108] A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.*, **194**, 333 (1992).
- [109] A. J. C. Varandas, In: *Lecture notes in chemistry*, A. Lagana e A. Riganelli, Springer, Berlin., **75**, 33 (2000).
- [110] A. J. C. Varandas e J. N. Murrell, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **62**, 92 (1977).
- [111] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley e A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions*, John Wiley & Sons, New Jersey (1984).
- [112] M.Y. Ballester e A. J. C. Varandas, *Int. J. Chem. Kin.*, **40** (9), 533 (2008).
- [113] M.Y. Ballester, Y. O. Guerrero e J. D. Garrido, *International Journal of Quantum Chemistry.*, **108**, 1705 (2008).
- [114] R. S. da Silva, J. D. Garrido e M. Y. Ballester, *The J. of Chem. Phys.*, **147**, 084308 (2017).
- [115] O. K. Rice e H. C. Ramsperger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1617 (1927).
- [116] L.S. Kassel, *J. Phys. Chem.*, **32**, 225 e 1065 (1928).
- [117] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **20**, 359 (1952).
- [118] J. A. Miller, *J. Chem. Phys.*, **84**, 6170 (1986).
- [119] A. J. C. Varandas, *Chemical Physics Letters.*, **225**, 18 (1994).
- [120] S. P. J. Rodrigues, J. A. Sabin e A.J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.*, **106**, 556 (2002).
- [121] W.L. Mercury Hase, R. J. Duchovic, X. Hu, A. Komornik, 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. Mercury: a general monte carlo classical trajectory computer program, QCPE 453, an updated version of this code is VENUS96, Hase, WL (1996).
- [122] J.A. Dodd, S.J. Lipson, D. J. Flanagan, W.A.M. Blumberg, J. C. Pearson e B. D. Green, *J. Chem. Phys.*, **94**, 4301 (1991).
- [123] N. Balakrishnan, A. Dalgarno e G. D. Billing, *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 657, (1998).
- [124] J. Campos-Martínez, E. Carmona-Novillo, J. Echave, M. I. Hernández e J. Palma, *Mol. Phys.*, **98**, 1729, (2000).
- [125] R. T. Jongma e A. M. Wodke, *J. Chem. Phys.*, **111**, 10957, (1999).
- [126] D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3189 (1972).
- [127] J. T. Muckerman e M. D. Newton, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3191 (1972).