

## O MÉTODO DAS TRAJECTÓRIAS CLÁSSICAS: COLISÕES COPLANARES DO TIPO A+BC

Jorge M. C. Marques, Antonio Riganelli e António J. C. Varandas\*

Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal

Recebido em 13/9/02; aceite em 10/12/02

CLASSICAL TRAJECTORY METHOD: A+BC COPLANAR COLLISIONS. The general methodology of classical trajectories as applied to elementary chemical reactions of the A+BC type is presented. The goal is to elucidate students about the main theoretical features and potentialities in applying this versatile method to calculate the dynamical properties of reactive systems. Only the methodology for two-dimensional (2D) case is described, from which the general theory for 3D follows straightforwardly. The adopted point of view is, as much as possible, that of allowing a direct translation of the concepts into a working program. An application to the reaction  $O(^1D)+H_2 \rightarrow O+OH$  with relevance in atmospheric chemistry is also presented. The FORTRAN codes used are available through the web page [www.qqesc.qui.uc.pt](http://www.qqesc.qui.uc.pt).

Keywords: classical trajectories; Monte Carlo sampling; cross sections.

## INTRODUÇÃO

O estudo teórico de reacções químicas elementares em fase gasosa (como, por exemplo, reacções do tipo A+BC) envolve, em geral, três etapas fundamentais: (i) cálculo do potencial electrónico, sob acção do qual os núcleos se movem; (ii) resolução das equações que descrevem o movimento dos núcleos para um dado conjunto de condições iniciais e cálculo dos parâmetros microscópicos (*e.g.*, secções eficazes); (iii) cálculo dos coeficientes cinéticos, com base na mecânica estatística e nos parâmetros microscópicos obtidos na etapa anterior. As duas primeiras etapas resultam da aproximação de Born-Oppenheimer<sup>1</sup>, segundo a qual é possível, em determinadas circunstâncias, tratar separadamente os movimentos electrónico e nuclear. Contudo, existem situações de forte acoplamento entre o movimento electrónico e o movimento nuclear, onde a aproximação de Born-Oppenheimer já não é válida<sup>2</sup>. Por seu lado, a etapa (iii) assume que é possível tratar separadamente os problemas dinâmico e estatístico, *i.e.*, o tempo de interacção das moléculas que colidem é muito inferior ao tempo que decorre entre colisões subsequentes (fase gasosa diluída).

Neste trabalho concentramo-nos na resolução das equações do movimento nuclear. É evidente que um processo atómico-molecular é intrinsecamente de natureza quântica. Todavia, a aplicação da mecânica quântica ao estudo de uma reacção não constitui tarefa fácil e a sua utilização rotineira é ainda impossível. Uma alternativa ao uso de métodos quânticos consiste em assumir como válida a mecânica clássica para descrever o movimento dos núcleos. Formalmente, as trajectórias clássicas constituem o limite dos processos de espalhamento mecânico-quântico para energias e massas elevadas, *i.e.*, em que se possa considerar um contínuo de estados. De facto, a experiência adquirida do estudo teórico de reacções químicas elementares tem mostrado que os métodos clássicos produzem resultados em boa concordância com os obtidos a partir da mecânica quântica mesmo em situações extremas como é o caso da bem conhecida reacção  $H+H_2 \rightarrow H_2+H^{3,4}$ .

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

$$\dot{q}_i \equiv \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (1)$$

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

onde  $q_i$  e  $p_i$ , funções do tempo  $t$ , representam as coordenadas generalizadas e os correspondentes momentos conjugados associados aos  $f$  graus de liberdade do sistema, respectivamente;  $H$  é o Hamiltoniano (clássico) dado por

$$H(q_i, p_i) = T(p_i) + V(q_i) \quad (3)$$

sendo  $T$  e  $V$  as energias cinética e potencial do sistema, respectivamente. Assim sendo, considera-se que o sistema descreve uma trajectória no espaço de fase ( $q_i, p_i$ ), a qual é determinada à partida pelo conjunto das condições que caracterizam o seu estado dinâmico no instante inicial ( $t=0$ ). No caso particular de uma colisão molecular, as condições iniciais ficam perfeitamente estabelecidas quando se definem os parâmetros de colisão, *i.e.*, as variáveis geométricas e energéticas que a caracterizam.

É evidente que a simulação de uma reacção química elementar não pode ser feita apenas com uma única trajectória, mas surge como o resultado da análise de um conjunto (em geral, grande) de trajectórias caracterizadas por diferentes valores das condições iniciais. Assim, a probabilidade de reacção ( $P_r$ ) para um estado energético específico inicial é o resultado de uma média pesada sobre todos os parâmetros de colisão ( $\chi$ )<sup>5</sup>, o que se pode traduzir através do integral multidimensional

$$P_r = C \int \dots \int \wp(\chi) d\chi \quad (4)$$

onde  $d\chi$  é o elemento de volume associado ao conjunto das variáveis de integração;  $C$  é uma constante de normalização e  $\wp$  é a função probabilidade para o conjunto  $\chi$  de parâmetros de colisão que definem a geometria inicial do sistema. (Note-se que  $\wp$  só tem dois valores possíveis: 1 ou 0, conforme o conjunto particular de parâmetros de colisão conduz ao evento reactivo pretendido ou não.) Uma vez obtido o valor de  $P_r$  podem então calcular-se os parâmetros dinâmicos e cinéticos da reacção.

\*e-mail: varandas@qtvs1.qui.uc.pt

**Tabela 1.** Alguns programas de trajectórias clássicas em 3D

Programas	Linguagem	Referência
CLASTR: “Monte Carlo quasiclassical trajectory program”	FORTRAN IV	33
A+BC: “General trajectory program”	FORTRAN IV	34
MERCURY: “A general Monte Carlo classical trajectory program”	FORTRAN IV	35
VENUS96: “A general chemical dynamics computer program”	FORTRAN 77	36

O método das trajectórias clássicas (muitas vezes identificado pelo acrónimo QCT, do inglês *quasiclassical trajectory*) teve um grande desenvolvimento e aplicação nas últimas quatro décadas<sup>5-17</sup>, devido essencialmente ao aparecimento dos computadores digitais. Estes possibilitaram, por um lado, o cálculo massivo de trajectórias mesmo para reacções químicas envolvendo sistemas com muitos átomos, por outro, a divulgação do método QCT nomeadamente através da construção de códigos *standard* que têm contribuído para a sua utilização generalizada por parte da comunidade científica. Na Tabela 1 apresentam-se alguns dos programas de trajectórias mais usados. Contudo, a utilização destes programas em cursos de graduação em Química não são muito aconselháveis, dado que o seu tamanho e complexidade dificultam, a este nível, o entendimento da metodologia envolvida. Neste sentido, foram publicados vários trabalhos<sup>18-20</sup> de índole educacional que consideram a aplicação do método QCT a casos mais simples.

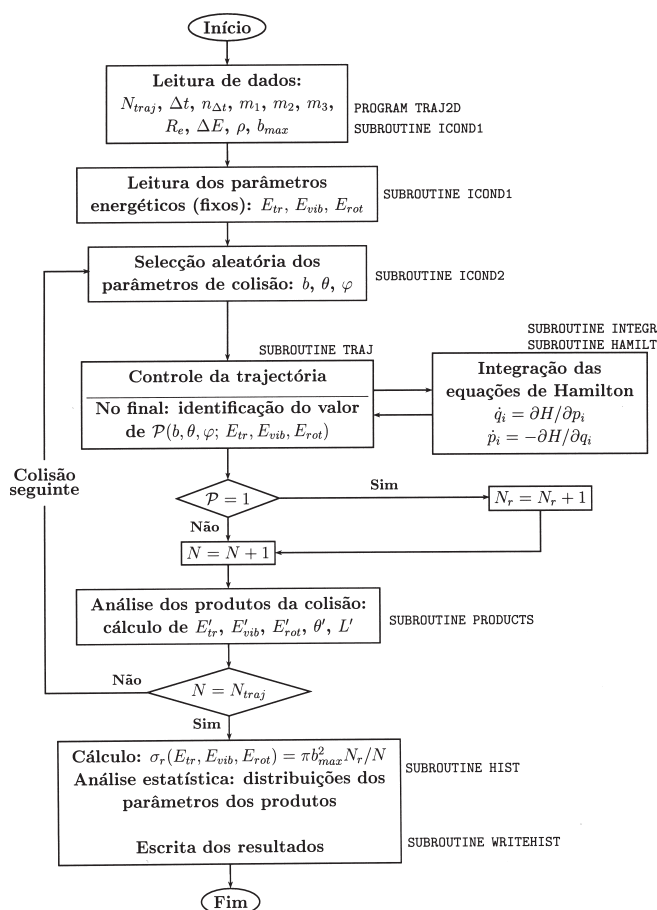
O principal objectivo deste trabalho é o da apresentação detalhada do método QCT para o caso 2D, permitindo ao estudante construir o seu próprio programa de computador. Este artigo foi, pois, elaborado tendo em vista a escrita do programa `traj2d.f` que disponibilizamos no site [www.qqesc.qui.uc.pt](http://www.qqesc.qui.uc.pt). Na próxima secção apresenta-se a metodologia envolvida no cálculo de trajectórias clássicas, enquanto na secção seguinte é discutida a obtenção de secções eficazes de reacção e diferencial. De seguida, aplica-se a metodologia descrita ao estudo da reacção  $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$ . Finalmente, a última secção sumaria algumas conclusões.

## METODOLOGIA

A metodologia associada a um cálculo de trajectórias aplica-se aqui ao caso de reacções do tipo A+BC em 2D, sendo a sua extensão para 3D relativamente imediata embora um pouco mais complicada; aconselha-se ao leitor a consulta das Refs. 5,9. Tal metodologia encontra-se implementada no programa `traj2d.f` escrito em FORTRAN 77 pelos presentes autores.

## Generalidades

A Figura 1 apresenta um esquema geral dos procedimentos utilizados num cálculo de trajectórias para uma energia total fixa, caracterizada pelas suas componentes translacional ( $E_t$ ), vibracional ( $E_{vib}$ ), rotacional ( $E_{rot}$ ) e potencial. Note-se que junto dos vários procedimentos se indicam os segmentos do programa `traj2d.f` em que eles se encontram implementados. Genericamente, e de acordo com o diagrama da Figura 1, um cálculo de trajectórias pode dividir-se em 5 etapas fundamentais: (i) leitura dos dados, (ii) selecção aleatória dos parâmetros de colisão e estabelecimento das condições iniciais, (iii) integração das equações de Hamilton, (iv) análise dos produtos da colisão (reactiva ou não) e, após o cálculo de um número pré-estabelecido de trajectórias ( $N_{traj}$ ), (v) análise estatística de todas as colisões (incluindo o cálculo da secção eficaz de reacção e as distribuições dos parâmetros dos produtos) e escrita dos resultados. Além disso, existem ainda outras tarefas auxiliares implementadas



**Figura 1.** Diagrama esquemático do programa de trajectórias `traj2d.f`, indicando-se junto de cada uma das tarefas (caixas rectangulares) os segmentos de programa envolvidos (e.g., SUBROUTINE ICOND1). Por razões de clareza, apenas os procedimentos mais importantes são indicados. Note-se que o conjunto de procedimentos associados ao cálculo de uma trajectória formam um ciclo que é repetido  $N_{traj}$  vezes (onde  $N_{traj}$  é o número de trajectórias a calcular)

no programa `traj2d.f` que são importantes nomeadamente na etapa (ii). Contudo, por razões de clareza, não são indicadas explicitamente na Figura 1, mas serão igualmente abordadas nas subsecções seguintes.

O programa `traj2d.f` permite ainda escrever, para  $N_{traj} = 1$ , todos os parâmetros dinâmicos relevantes ao longo de uma trajectória. A escrita dessas variáveis (e.g., coordenadas, momentos, energias em função do tempo) é feita no segmento de programa que controla a evolução da trajectória. Tal informação permite, entre outras coisas, verificar a conservação da energia total ao longo da trajectória e efectuar a representação gráfica das distâncias internucleares em função do tempo, o que constitui um dado importante sobre o tipo de colisão envolvida (além do seu valor ilustrativo).

## Coordenadas

As posições dos três átomos envolvidos numa colisão do tipo A+BC são definidos no espaço Cartesiano através de um total de 9 coordenadas (6 coordenadas em 2D). Estas podem, em princípio, ser utilizadas como coordenadas generalizadas nas equações de Hamilton [Equações (1) e (2)]. No entanto, é frequente adoptar as coordenadas de Jacobi, pois estas permitem reduzir o número de equações de Hamilton a integrar, como veremos mais à frente. Em 2D, as coordenadas de Jacobi definem-se do seguinte modo: 2 coordenadas ( $q_1, q_2$ ) definem a posição do átomo C em relação a B; 2 outras coordenadas ( $Q_1, Q_2$ ) estabelecem a posição do centro de massa da molécula BC relativamente ao átomo A; finalmente, 2 coordenadas ( $Q_1, Q_2$ ) definem o centro de massa do sistema formado pelos três átomos. Na Figura 2 mostra-se a relação entre as coordenadas de Jacobi e as coordenadas cartesianas dos átomos A, B, e C, *i.e.*, ( $X_A, Y_A$ ), ( $X_B, Y_B$ ), e ( $X_C, Y_C$ ). Então, em termos das coordenadas  $X_A, X_B$ , e  $X_C$ , essa relação exprime-se sob a seguinte forma matricial:

$$\begin{bmatrix} q_1 \\ Q_1 \\ Q_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & \frac{m_B}{m_B+m_C} & \frac{m_C}{m_B+m_C} \\ \frac{m_A}{m_A+m_B+m_C} & \frac{m_B}{m_A+m_B+m_C} & \frac{m_C}{m_A+m_B+m_C} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_A \\ X_B \\ X_C \end{bmatrix} \quad (5)$$

onde, para utilização futura, a matriz transformação é designada por **A**. Por seu lado, as restantes coordenadas de Jacobi  $q_2, Q_2$ , e  $Q_2$  estão associadas à direcção  $Y$  segundo uma equação idêntica à Equação (5). É evidente que a matriz inversa de **A** (*i.e.*, **A**<sup>-1</sup>) permite obter as coordenadas ( $X_A, X_B, X_C$ ) a partir das coordenadas ( $q_1, Q_1, Q_2$ ), de acordo com a equação:

$$\begin{bmatrix} X_A \\ X_B \\ X_C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{m_B+m_C}{m_A+m_B+m_C} & 1 \\ -\frac{m_C}{m_B+m_C} & \frac{m_A}{m_A+m_B+m_C} & 1 \\ \frac{m_B}{m_B+m_C} & \frac{m_A}{m_A+m_B+m_C} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1 \\ Q_1 \\ Q_2 \end{bmatrix} \quad (6)$$

Esta relação é útil para o cálculo das coordenadas internucleares  $R_1, R_2$ , e  $R_3$  que, assim, podem ser facilmente obtidas a partir das coordenadas de Jacobi, usando as expressões

$$R_1 = [(X_B - X_A)^2 + (Y_B - Y_A)^2]^{1/2} = [(Q_1 - m'_C q_1)^2 + (Q_2 - m'_C q_2)^2]^{1/2} \quad (7)$$

$$R_2 = [(X_C - X_B)^2 + (Y_C - Y_B)^2]^{1/2} = [q_1^2 + q_2^2]^{1/2} \quad (8)$$

$$R_3 = [(X_C - X_A)^2 + (Y_C - Y_A)^2]^{1/2} = [(Q_1 + m'_B q_1)^2 + (Q_2 + m'_B q_2)^2]^{1/2} \quad (9)$$

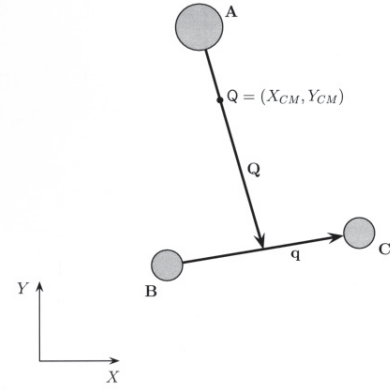
onde  $m'_B = m_B/(m_B+m_C)$  e  $m'_C = m_C/(m_B+m_C)$

## Equações de Hamilton

O Hamiltoniano do sistema [Equação (3)] pode ser explicitado em termos de coordenadas de Jacobi do seguinte modo:

$$H = \sum_{i=1}^2 \left( \frac{p_i^2}{2\mu_{BC}} + \frac{P_i^2}{2\mu_{A,BC}} + \frac{P_i^2}{2M} \right) + V(q_1, q_2, Q_1, Q_2) \quad (10)$$

onde  $p_i, P_i$ , e  $P_i$  são os momentos conjugados das coordenadas  $q_i, Q_i$ ,



**Figura 2.** Relação entre as coordenadas cartesianas dos átomos e as coordenadas de Jacobi no plano XY. Note-se que  $\mathbf{q}=(q_1, q_2)$ ,  $\mathbf{Q}=(Q_1, Q_2)$  e  $X_{CM}=X_A m_A/M+X_B m_B/M+X_C m_C/M$  (e de igual modo para  $Y_{CM}$ ); ver Equação (5)

e  $Q_i$ , respectivamente; as massas reduzidas  $\mu_{BC}=m_B m_C/(m_B+m_C)$  e  $\mu_{A,BC}=m_A(m_B+m_C)/M$  (onde  $M=m_A+m_B+m_C$ ) surgem naturalmente associadas na Equação (10) aos momentos relativos  $p_i$  e  $P_i$ , respectivamente. Dado não existirem forças externas a actuar no sistema, o potencial electrónico  $V$  (previamente obtido) só depende das posições relativas dos núcleos (em geral, é função de  $R_1, R_2$ , e  $R_3$ ), pelo que só depende das coordenadas (relativas)  $q_i$  e  $Q_i$  ( $i=1, 2$ ); ver Equações (7)-(9). Logo, tanto  $P_i$  como  $Q_i$  são constantes do movimento, anulando-se as correspondentes equações de Hamilton, *i.e.*:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = 0 \quad (11)$$

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} = \frac{P_i}{M} = 0 \quad (i=1, 2) \quad (12)$$

Para anular a Equação (12) foi necessário considerar que o centro de massa do sistema não se move (*i.e.*,  $P_i = 0$ ), o que se justifica pelo facto de  $P_i$  ser uma constante do movimento [cf. Equação (11)]. Assim, o número de equações do movimento [*i.e.*, Equações (1) e (2)] a integrar pode ser reduzido de 12 para 8. Dado o Hamiltoniano da Equação (10), as 8 equações clássicas do movimento podem ser escritas explicitamente como

$$\dot{q}_i \equiv \frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{\mu_{BC}} \quad (13)$$

$$\dot{Q}_i \equiv \frac{dQ_i}{dt} = \frac{P_i}{\mu_{A,BC}} \quad (14)$$

$$\dot{p}_i \equiv \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial R_j} \left[ \frac{-m'_C(Q_i - m'_C q_i)}{R_j} \right] - \frac{\partial V}{\partial R_2} \left[ \frac{q_i}{R_2} \right] - \frac{\partial V}{\partial R_3} \left[ \frac{m'_B(Q_i + m'_B q_i)}{R_3} \right] \quad (15)$$

$$\dot{P}_i \equiv \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial R_j} \left[ \frac{(Q_i - m'_C q_i)}{R_j} \right] - \frac{\partial V}{\partial R_3} \left[ \frac{(Q_i + m'_B q_i)}{R_3} \right] \quad (i=1, 2) \quad (16)$$

Nas Equações (15) e (16), o segundo factor (entre parênteses recto) de cada parcela constitui a derivada parcial da coordenada  $R_j$  ( $j=1-3$ ) em ordem à respectiva coordenada de Jacobi e resulta da aplicação da regra da cadeia, *i.e.*,  $\partial V/\partial q_i = (\partial V/\partial R_j)(\partial R_j/\partial q_i)$ .

Na literatura encontram-se inúmeros métodos<sup>21</sup> que permitem fazer a integração numérica das Equações (13)-(16), sempre que não exista uma solução analítica (o que constitui a regra para a maior

parte das aplicações com interesse em Química). Um método simples e de fácil implementação é o método de Runge-Kutta de quarta ordem.

### Condições iniciais

A determinação de uma solução particular para um conjunto de equações diferenciais acopladas de primeira ordem requer o conhecimento do ponto de partida para a integração, *i.e.*, o estabelecimento das condições iniciais do problema. No caso das equações clássicas do movimento, essas condições definem o estado dinâmico inicial do sistema; para uma colisão do tipo A+BC em 2D terão de ser definidas 4 coordenadas e 4 momentos iniciais.

É evidente que o modo como é escolhido o conjunto inicial de coordenadas e momentos com vista à integração das equações de Hamilton depende do tipo de análise estatística que se pretende fazer. Como vimos na Introdução, para um estado energético inicial caracterizado pelos valores das energias de colisão ( $E_{tr}$ ), vibracional ( $E_{vib}$ ), e rotacional ( $E_{rot}$ ), a probabilidade de reacção [Equação (4)] obtém-se por integração sobre todos os parâmetros de colisão que, para A+BC em 2D, se encontram definidos na Figura 3, *i.e.*, parâmetro de impacto ( $b$ ), ângulo de colisão ( $\theta$ ) e a fase de vibração ( $\varphi$ ) da diatómica BC. Assim, o integral da Equação (4) pode ser reescrito sob a forma

$$P_r(E_{tr}, E_{vib}, E_{rot}) = \int_{b=0}^{b_{max}} \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \rho(b, \theta, \varphi) \left( \frac{2b}{b_{max}} \right) db \left( \frac{1}{2\pi} \right) d\theta \left( \frac{1}{2\pi} \right) d\varphi \quad (17)$$

onde se indica, entre parênteses, a função de distribuição normalizada para cada uma das variáveis de colisão  $b$ ,  $\theta$  e  $\varphi$ ;  $b_{max}$  é o máximo valor do parâmetro de impacto para o qual deixa de haver reacção e é, habitualmente, calculado através do método tentativa/erro para um número restrito de trajectórias. O cálculo do integral multidimensional da Equação (17) é geralmente conseguido com o recurso ao método de Monte Carlo, onde se procede a uma escolha aleatória das variáveis de integração. Tal procedimento<sup>5</sup> deverá conduzir a uma distribuição uniforme segundo todas as dimensões do integral da Equação (17). Isto quer dizer que, representando  $df=2b db/b_{max}^2$ ,  $dg=d\theta/2\pi$  e  $dh=d\varphi/2\pi$  as distribuições normalizadas das variáveis de colisão, terá então de se obter uma amostragem uniforme das funções integrais  $f(b) = b^2/b_{max}^2$ ,  $g(\theta)=\theta/2\pi$  e  $h(\varphi)=\varphi/2\pi$  no intervalo [0, 1]. (Note-se que para o parâmetro de impacto a distribuição é uniforme em  $b^2$ .) Assim, as variáveis de colisão são seleccionadas segundo as expressões:

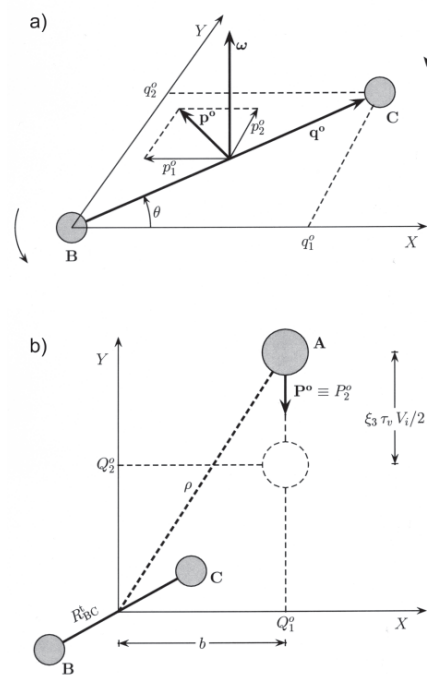
$$b^2 = b_{max}^2 \xi_1 \quad (18)$$

$$\theta = 2\pi \xi_2 \quad (19)$$

$$\varphi = 2\pi \xi_3 \quad (20)$$

onde  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  e  $\xi_3$  são três números aleatórios seleccionados no intervalo [0, 1].

Na Figura 3 mostra-se um modo de definir, a partir dos parâmetros de colisão, as coordenadas iniciais  $q_i^\circ$  e respectivos momentos conjugados  $p_i^\circ$  associados à diatómica reagente BC [painel (a)], e também as coordenadas iniciais átomo-diatómica  $Q_i^\circ$ , bem como os seus momentos conjugados  $P_i^\circ$  [painel (b)]. É fácil concluir da Figura 3 que um modo de simular a fase de vibração da molécula BC, equivalente ao da Equação (20), surge através da escolha aleatória da coordenada  $Q_2^\circ$  no intervalo  $[(\rho^2 - b^2)^{1/2}, (\rho^2 - b^2)^{1/2} - \tau_v V_i/2]$ . Note-se que  $\rho$  é a distância inicial entre os dois fragmentos (A e BC) e  $\tau_v V_i/2$  é a distância percorrida pelo átomo A, cuja velocidade inicial é  $V_i$  [sen-



**Figura 3.** Definição das condições iniciais: (a) escolha dos valores  $q_1^\circ$ ,  $q_2^\circ$ ,  $p_1^\circ$  e  $p_2^\circ$  associados à diatómica BC, cuja velocidade angular é  $\omega$  e a distância internuclear  $|q^\circ| = R_{BC}$  é definida por um dos pontos de viragem; (b) escolha dos valores  $Q_1^\circ$ ,  $Q_2^\circ$ ,  $P_1^\circ$  e  $P_2^\circ$  associados ao movimento relativo átomo-diatómica (a distância B-C corresponde a um dos seus pontos de viragem); sendo  $P^\circ$  um vector vertical, a sua componente segundo X ( $P_1^\circ$ ) é zero. Note-se que, em qualquer dos casos, o tamanho dos vectores é apenas ilustrativo e, portanto, só se deve atribuir significado físico à respectiva direcção e sentido

do  $V_i = (2\mu_{A,BC} E_{tr})^{1/2}$ ], em meio período de vibração  $\tau_v/2$  da molécula diatómica BC. De facto, é habitual fixar a molécula diatómica num dos seus pontos de viragem (*i.e.*, metade das trajectórias começam no ponto de viragem interno  $R_{int}$ , enquanto a outra metade parte do externo  $R_{ext}$ ), dado que nesse caso a velocidade segundo o eixo internuclear de BC é zero. Então, de acordo com a Figura 3 obtemos o valores iniciais das 4 coordenadas:

$$q_1^\circ = R_{BC}^\circ \cos \theta \quad (21)$$

$$q_2^\circ = R_{BC}^\circ \sin \theta \quad (22)$$

$$Q_1^\circ = b \quad (23)$$

$$Q_2^\circ = (\rho^2 - b^2)^{1/2} - \xi_3 \tau_v V_i/2 \quad (24)$$

onde  $R_{BC}^\circ$  coincide alternadamente com os pontos de viragem  $R_{int}$  e  $R_{ext}$ , sendo estes calculados (antes da integração da primeira trajectória) por resolução numérica da equação:

$$V(R_2) + \frac{L^2}{2\mu_{BC} R_2^2} = E_{vib} + E_{rot} \quad (25)$$

onde  $V(R_2)$  representa a função energia potencial para a diatómica BC. Note-se que a Equação (25) assume a separabilidade dos movimentos de vibração e rotação, sendo o valor (constante) do momento angular rotacional obtido, para a distância de equilíbrio ( $R_e$ ) da molécula diatómica BC, segundo a expressão habitual

$$L = (2\mu_{BC} E_{rot} R_e^2)^{1/2} \quad (26)$$

Por seu lado,  $\tau_i/2$  pode ser obtido por integração numérica das equações de Hamilton para o movimento vibro-rotacional da diatómica BC entre os pontos de viragem interno e externo.

Uma vez estabelecidas as coordenadas iniciais, resta agora definir os seus momentos conjugados. Para isso, devemos ter em conta as diferentes contribuições para a energia total do sistema: translacional, vibracional e rotacional. A contribuição vibracional é zero uma vez que a diatómica parte de um dos seus pontos de viragem. Por outro lado, de acordo com a escolha feita para a direcção da velocidade inicial de colisão, a contribuição translacional só tem componente segundo o eixo  $Y$ . Quanto à contribuição rotacional deve notar-se que, em 2D, BC só pode rodar no plano, sendo a velocidade angular  $\omega$  (e, portanto, o momento angular rotacional) perpendicular a esse plano. Então, as componentes,  $p_1^o$  e  $p_2^o$ , do momento  $\mathbf{p}^o$  são perpendiculares a  $\omega$ , podendo ser calculadas usando a expressão

$$\mathbf{p}^o = \mu_{BC} \omega \times \mathbf{q}^o \quad (27)$$

onde o sinal  $\times$  designa o produto vectorial entre  $\omega$  e o vector posição inicial do átomo C relativamente ao B ( $\mathbf{q}^o$ ); ver Figura 3(a). Sendo estes dois vectores mutuamente perpendiculares, os momentos iniciais podem então obter-se recorrendo à Equação (27):

$$p_1^o = -\mu_{BC} \omega R_{BC}^i \sin \theta \quad (28)$$

$$p_2^o = \mu_{BC} \omega R_{BC}^i \cos \theta \quad (29)$$

$$P_1^o = 0 \quad (30)$$

$$P_2^o = -(2\mu_{A,BC} E_{tr})^{1/2} \quad (31)$$

onde o valor da velocidade angular em cada ponto de viragem pode ser obtido pela expressão

$$\omega = \frac{L}{\mu_{BC} R_{BC}^i{}^2} \quad (32)$$

Assim, dado o estado inicial ( $E_{tr}$ ,  $E_{vib}$ ,  $E_{rot}$ ) e os valores das variáveis  $\rho$ ,  $b_{max}$ , obtemos os valores iniciais das coordenadas e dos respectivos momentos conjugados.

### Análise dos produtos da colisão

Uma trajectória termina sempre que duas ou mais distâncias internucleares excederem um valor pré-definido. É habitual definir esse valor igual à distância átomo-diatómino inicial ( $\rho$ ).

Após a colisão, para além de se pretender saber o tipo de produtos que se formam, é importante conhecer o seu estado interno ( $E_{tr}'$ ,  $E_{vib}'$ ,  $E_{rot}'$ ) bem como o ângulo de espalhamento (i.e., o ângulo formado pelos vectores velocidade inicial e velocidade final). Para obter essas grandezas associadas aos produtos da colisão é necessário calcular novas coordenadas de Jacobi e novos momentos conjugados. Assim, vamos considerar na exposição que se segue que se formam os produtos C+AB (para os produtos B+AC o tipo de transformações seria em tudo semelhante e, por isso, é dispensável a apresentação). Na Figura 4 mostra-se o novo sistema de coordenadas de Jacobi ( $q_i'$ ,  $Q_i'$ ,  $Q_i'$ ), as quais se definem de modo idêntico ao dado pela Equação (5) para as coordenadas  $q_i$ ,  $Q_i$  e  $Q_i$ . Sob a forma matricial as coordenadas  $q_i'$ ,  $Q_i'$ , e  $Q_i'$  definem-se como

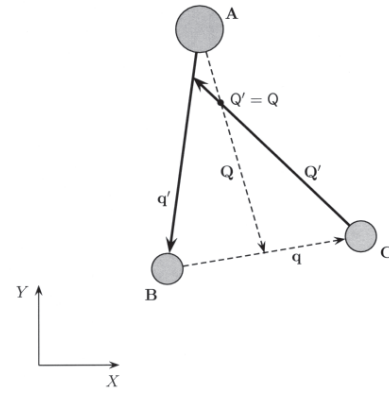


Figura 4. Relação entre as coordenadas de Jacobi ( $q'$ ,  $Q'$ ) associadas à formação dos produtos C+AB e as dos reagentes A+BC, i.e., ( $q$ ,  $Q$ ); ver Figura 2 e Equação (34)

$$\begin{bmatrix} q_1' \\ Q_1' \\ Q_1' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ \frac{m_A}{m_A + m_B} & \frac{m_B}{m_A + m_B} & -1 \\ \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C} & \frac{m_B}{m_A + m_B + m_C} & \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_A \\ X_B \\ X_C \end{bmatrix} \quad (33)$$

sendo a matriz transformação designada doravante por  $\mathbf{B}$ ; ver a matriz  $\mathbf{A}$  da Equação (5). Do mesmo modo, as coordenadas  $q_2'$ ,  $Q_2'$ , e  $Q_2'$  definem-se usando a matriz  $\mathbf{B}$  e as coordenadas  $Y_A$ ,  $Y_B$  e  $Y_C$ .

É possível representar as coordenadas ( $q_i'$ ,  $Q_i'$ ,  $Q_i'$ ) em termos das coordenadas originais ( $q_i$ ,  $Q_i$ ,  $Q_i$ ), atendendo a que o vector das coordenadas Cartesianas ( $Y_A$ ,  $Y_B$ ,  $Y_C$ ) na Equação (33) se pode escrever como na Equação (6). Então, substituindo a Equação (6) na Equação (33), obtêm-se as novas coordenadas

$$\begin{bmatrix} q_1' \\ Q_1' \\ Q_1' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{m_C}{m_B + m_C} & 1 & 0 \\ -\frac{m_B(m_B + m_C + m_A)}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} & -\frac{m_A}{m_A + m_B} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1 \\ Q_1 \\ Q_1 \end{bmatrix} \quad (34)$$

onde a matriz transformação resulta do produto  $\mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}$ ; ver também a Figura 4.

O Hamiltoniano do sistema em função das novas coordenadas e momentos é dado pela expressão:

$$H = \sum_{i=1}^2 \left( \frac{P_i'^2}{2\mu_{AB}} + \frac{P_i'^2}{2\mu_{C,AB}} + \frac{P_i'^2}{2M} \right) + V(q_1', q_2', Q_1', Q_2') \quad (35)$$

onde  $\mu_{AB} = m_A m_B / (m_A + m_B)$  e  $\mu_{C,AB} = m_C (m_A + m_B) / M$  são as massas reduzidas átomo-átomo e átomo-diatómino, respectivamente. Com base neste Hamiltoniano e usando um pouco de álgebra (como se apresenta detalhadamente no Apêndice), é fácil obter os novos momentos  $p_i'$ ,  $P_i'$  e  $P_i'$  em função dos momentos  $p_i$ ,  $P_i$  e  $P_i$ , nomeadamente

$$\begin{bmatrix} p_1' \\ P_1' \\ P_1' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{m_C \mu_{AB}}{(m_B + m_C) \mu_{BC}} & \frac{\mu_{AB}}{\mu_{A,BC}} & 0 \\ -\frac{m_B(m_B + m_C + m_A) \mu_{C,AB}}{(m_A + m_B)(m_B + m_C) \mu_{BC}} & -\frac{m_A \mu_{C,AB}}{(m_A + m_B) \mu_{A,BC}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ P_1 \\ P_1 \end{bmatrix} \quad (36)$$



É claro da Figura 4 e das Equações (34) e (36), que as coordenadas do centro de massa e respectivos momentos conjugados não sofrem alteração ao mudar-se de sistema de coordenadas, não sendo portanto relevantes para a análise dos produtos de colisão.

Uma vez calculadas as novas coordenadas e os respectivos momentos conjugados, podem então obter-se as propriedades dinâmicas associadas aos produtos resultantes da colisão. Entre elas, consideramos o cálculo da energia translacional de afastamento do átomo C relativamente à diatómica AB,

$$E'_{tr} = \sum_{i=1}^2 \frac{P_i'^2}{2\mu_{C,AB}} \quad (37)$$

e da energia interna da diatómica AB dos produtos

$$E'_{int} = \sum_{i=1}^2 \frac{P_i'^2}{2\mu_{AB}} + V(R_i) \quad (38)$$

onde  $V(R_i)$  representa a energia potencial de AB. Por seu lado, a energia total do sistema ( $E'_{tot}$ ) pode ser dada através da Equação (10) ou da Equação (35). Para obter a energia rotacional da diatómica BC usa-se a expressão habitual

$$E'_{rot} = \frac{L'^2}{2\mu_{AB}R_i^2} \quad (39)$$

onde o momento angular de rotação resulta do produto externo entre o vectores das coordenadas e dos momentos conjugados da diatómica AB:

$$L' = q'_1 p'_2 - q'_2 p'_1 \quad (40)$$

Finalmente, a energia vibracional da diatómica AB obtém-se pela diferença entre a energia interna [Equação (38)] e a energia rotacional [Equação (39)]. Um outro parâmetro importante é o ângulo de espalhamento que é dado por

$$\theta' = \cos^{-1} \left( \frac{\mathbf{V}_i \cdot \mathbf{V}_f}{|\mathbf{V}_i| |\mathbf{V}_f|} \right) = \cos^{-1} \left( \frac{V_1 V_1' + V_2 V_2'}{\sqrt{V_1^2 + V_1'^2 + V_2^2 + V_2'^2}} \right) \quad (41)$$

onde as componentes dos vectores velocidades inicial ( $\mathbf{V}_i$ ) e final ( $\mathbf{V}_f$ ) são dadas pelas equações:

$$V_1 = P_1 / \mu_{A,BC} \quad (42)$$

$$V_2 = P_2 / \mu_{A,BC} \quad (43)$$

$$V_1' = P_1' / \mu_{A,BC} \quad (44)$$

$$V_2' = P_2' / \mu_{A,BC} \quad (45)$$

Por convenção, o vector  $\mathbf{V}_i$  diz respeito à velocidade relativa do átomo A que se aproxima, enquanto  $\mathbf{V}_f$  é a velocidade relativa da diatómica AB dos produtos.

## SECÇÕES EFICAZES E DISTRIBUIÇÕES

Já vimos na secção anterior que o cálculo da probabilidade de reacção para um dado estado inicial ( $E_{tr}, E_{vib}, E_{rot}$ ) se faz usando o método de Monte Carlo. Para isso, calcula-se um número ( $N$ ) tão grande quanto possível de trajectórias, cujas condições iniciais são escolhidas de modo a cobrirem uniformemente o espaço de

integração. Destas trajectórias contabilizam-se como reactivas ( $N_r$ ) as que conduziram aos produtos pretendidos, sendo a probabilidade aproximada pela expressão

$$P_r(E_{tr}, E_{vib}, E_{rot}) = \frac{N_r(E_{tr}, E_{vib}, E_{rot})}{N(E_{tr}, E_{vib}, E_{rot})} \quad (46)$$

Note-se que esta expressão só será exacta no limite em que o número total de trajectórias tenda para infinito.

A secção eficaz de reacção é a área do círculo cujo raio é o parâmetro de impacto máximo, pesada com a probabilidade de reacção [Equação (46)], logo

$$\sigma_r = \pi b_{max}^2 \frac{N_r}{N} = \pi b_{max}^2 P_r \quad (47)$$

O desvio padrão para um intervalo de confiança de 68 % é dado por<sup>14</sup>

$$\Delta\sigma_r = \sigma_r \left( \frac{N - N_r}{NN_r} \right)^{1/2} \quad (48)$$

A secção eficaz diferencial, por seu lado, estabelece a dependência da reactividade em relação ao ângulo de espalhamento ( $\theta'$ ) e pode definir-se de acordo com a expressão<sup>7,22,23</sup>:

$$\frac{d\sigma_r}{d\varpi} = \frac{N_r(\theta')}{N} \frac{\pi b_{max}^2}{2\pi \sin\theta'} \quad (49)$$

onde  $\varpi$  representa as coordenadas angulares no referencial associado ao centro de massa do sistema e  $N_r(\theta')$  é o número de trajectórias reactivas para o ângulo de espalhamento  $\theta'$ ; na prática, divide-se o intervalo  $[0, \pi]$  (*i.e.*, intervalo a que pertence  $\theta'$ ) em subintervalos finitos  $\Delta\theta'$ , para os quais se considera o número de trajectórias reactivas  $N_r$ . Note-se que o factor que aparece no denominador da segunda fracção resulta da distribuição angular ser independente do ângulo azimutal. Tal deve-se ao facto do processo de espalhamento ter simetria cilíndrica à volta do vector velocidade inicial<sup>24</sup> e, assim, a distribuição angular nos produtos depende apenas do ângulo polar  $\theta'$ <sup>25</sup>. Logo,

$$d\varpi = 2\pi \sin\theta' d\theta' \quad (50)$$

onde o factor  $2\pi$  resulta da integração sobre o ângulo azimutal.

Uma análise detalhada dos produtos da reacção A+BC pressupõe o cálculo das distribuições das energias translacional, vibracional e rotacional nos produtos que resultam do processo de colisão. Estas distribuições energéticas dão informação sobre as transferências de energia que ocorrem durante a reacção. Então, é habitual dividir o intervalo de energias em subintervalos, distribuindo as trajectórias reactivas por cada um deles (tal como explicámos atrás para o ângulo de espalhamento no cálculo da secção eficaz diferencial). Este processo, mais ou menos arbitrário, designa-se por histogramação, sendo especialmente utilizado quando se tem um contínuo de energias.

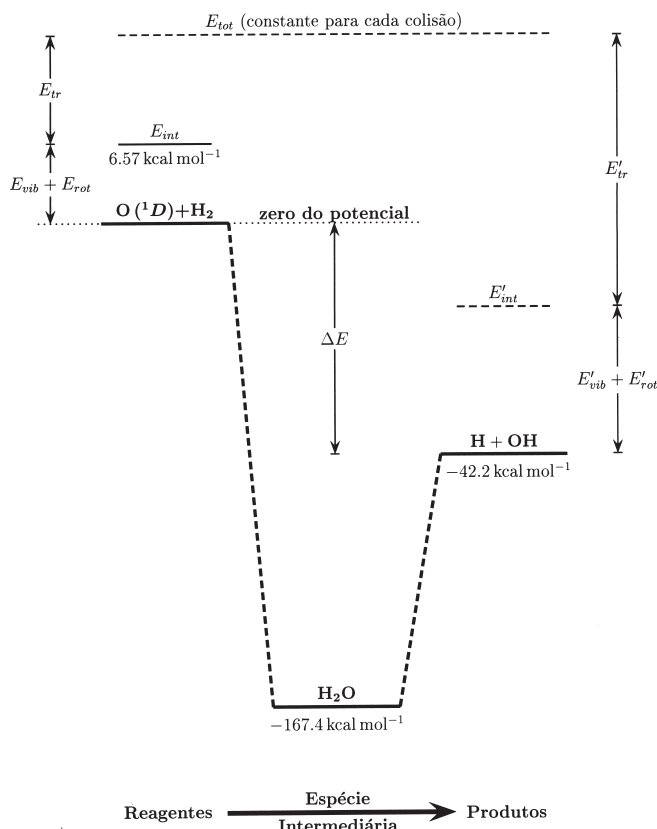
Um outro tipo de distribuição que dá informação relevante sobre o mecanismo de reacção é a função opacidade, *i.e.*, probabilidade de reacção em função do parâmetro de impacto. Neste caso, a histogramação consiste em dividir o intervalo  $[0, b_{max}]$  em subintervalos, pelos quais se distribuem as trajectórias reactivas.

## APLICAÇÃO À REACÇÃO O(<sup>1</sup>D)+H<sub>2</sub>

Escolheu-se a reacção O(<sup>1</sup>D)+H<sub>2</sub>→OH+H para aplicar o programa traj2d.f, a qual origina a espécie intermediária H<sub>2</sub>O, bem

conhecida de qualquer estudante de Química. Acresce que existem<sup>26-31</sup> vários potenciais que descrevem tal reacção. Embora não se dedique muito tempo a descrever a função potencial (funciona como uma espécie de “caixa negra”), optou-se por utilizar uma das mais simples funções potenciais disponíveis na literatura<sup>28,32</sup>. A Figura 5 ilustra detalhadamente a energética da reacção  $O(^1D)+H_2$  para o potencial de Murrell e Carter<sup>28</sup> utilizado neste trabalho. Note-se que o programa `traj2d.f` considera o zero do potencial nos reagentes, pelo que o mínimo profundo correspondente à espécie intermediária  $H_2O$  se encontra a  $-167.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  do canal  $O(^1D)+H_2$ . Como consequência da reacção ser exoenergética (cf.  $\Delta E = -42.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  na Figura 5), a energia potencial excedente  $\Delta E$  é convertida em energia interna ( $E'_{int}$ ) e/ou energia translacional ( $E'_{tr}$ ) dos produtos  $H+OH$ . Em todos os cálculos efectuados neste trabalho a molécula  $H_2$  foi preparada com energia vibracional  $E_{vib}$  de  $6.23 \text{ kcal mol}^{-1}$  e energia rotacional  $E_{rot}$  de  $0.34 \text{ kcal mol}^{-1}$  [o que corresponde à energia do estado quântico ( $v=0, j=1$ )], perfazendo um total de  $6.57 \text{ kcal mol}^{-1}$  para a energia

### Energética da reacção $O(^1D)+H_2$



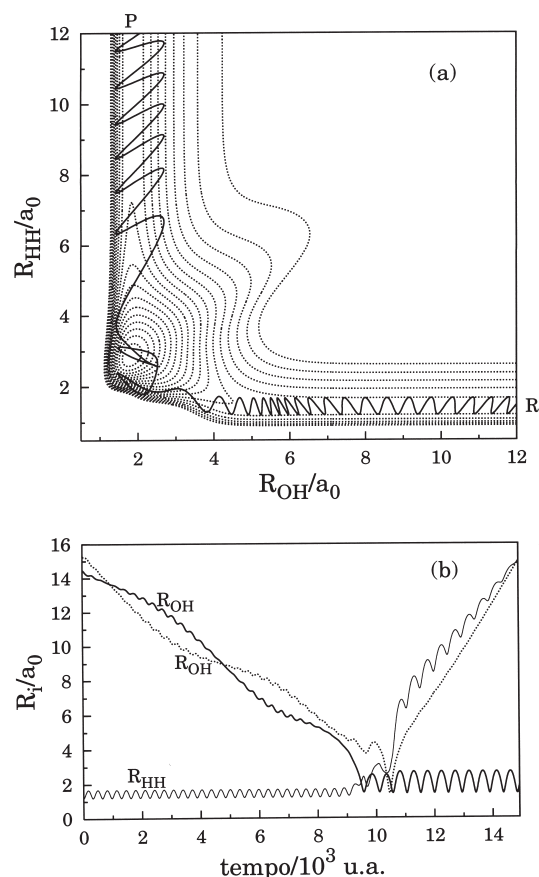
**Figura 5.** Energética da reacção  $O(^1D)+H_2$ . A energia interna da diatómica  $H_2$  (representada por uma linha a cheio) foi fixada para todos os cálculos em  $E_{int}=6.57 \text{ kcal mol}^{-1}$ , sendo  $E_{vib}=6.23 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $E_{rot}=0.34 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Em contraste, cinco conjuntos de 2000 trajectórias foram obtidos para as energias de colisão  $E_{tr}=0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$  e  $5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , a que correspondem diferentes valores da energia total ( $E_{tot}$ ), representada no gráfico por uma linha a tracejado. A linha a pontilhado indica o zero da energia potencial no programa `traj2d.f`, pelo que os potenciais dos produtos  $H+OH$  e da espécie intermediária  $H_2O$  vêm negativos:  $\Delta E < 0$ . Note-se que a energia disponível nos produtos,  $E_{tot} - \Delta E$ , se distribui de forma variável (cf. linha a tracejado para representar  $E'_{int}$ ) pelos graus de liberdade internos (vibração e rotação) e translacionais

interna  $E'_{int}$ . A energia total do sistema ( $E_{tot}$ ) que se mantém constante ao longo de cada trajectória, depende então da energia de colisão, cujos valores variaram no intervalo  $0.5 \leq E_{tr}/\text{kcal mol}^{-1} \leq 5$ . Em cada um dos casos foram calculadas 2000 trajectórias com um passo de integração  $\Delta t = 0.1 \text{ u.a.}$  e uma separação inicial  $O-H_2$  de  $\rho = 15 a_0$ . Os resultados obtidos encontram-se sumariados na Tabela 2, sendo detalhadamente apresentados nas Figuras 6-10.

**Tabela 2.** Resultados das trajectórias para a reacção  $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$  considerando valores das energias vibracional ( $E_{vib}=6.23 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) e rotacional ( $E_{rot}=0.34 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) fixos

$E_{tr}/\text{kcal mol}^{-1}$	$b_{max}/a_0$	$N_t$	$\sigma_r \pm \Delta\sigma_r/a_0^2$
0.5	8.7	1524	181.2±2.3
1	8.2	1513	159.8±2.0
2	7.5	1572	138.9±1.6
3	7.3	1491	124.8±1.6
4	7.0	1484	114.2±1.5
5	6.8	1479	107.4±1.4

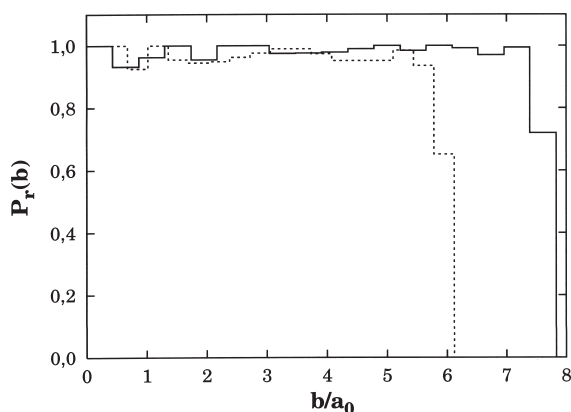
Na Figura 6 representa-se uma trajectória reactiva justaposta à superfície de energia potencial de Murrell e Carter<sup>28</sup> [painel (a)] e o correspondente gráfico das distâncias internucleares vs tempo [painel



**Figura 6.** Trajectória reactiva típica para  $E_{tr}=2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $E_{vib}=6.23 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $E_{rot}=0.34 \text{ kcal mol}^{-1}$ : (a) trajectória justaposta a um diagrama de contornos isoenergéticos da superfície de energia potencial<sup>28</sup>, para o qual se fez variar a distância  $H-H$  ( $R_{HH}$ ) e uma das distâncias  $O-H$  ( $R_{OH}$ ), mantendo fixo o ângulo  $H\hat{O}H$  no seu valor de equilíbrio (i.e.,  $107.4^\circ$ ) para a espécie intermediária  $H_2O$ ; (b) diagrama das distâncias internucleares vs tempo para a mesma trajectória. As oscilações em ambos os painéis correspondem ao movimento de vibração das moléculas, enquanto o entrelaçado das duas curvas  $R_{OH}$  em (b) está associado ao movimento de rotação da molécula  $H_2$

(b). Deve notar-se que a trajectória escolhida conduz à formação de um complexo intermediário, correspondente ao poço de potencial [Figura 6(a)], que possui um tempo de vida de aproximadamente  $1.5 \times 10^3$  u.a. = 0.04 ps [Figura 6(b)]. É ainda interessante notar que a amplitude (frequência) de vibração da espécie OH que se forma é muito maior (menor) que o valor correspondente para a molécula  $H_2$  dos reagentes (cf. as oscilações apresentadas pelas distâncias  $R_{OH}$  e  $R_{HH}$  na Figura 6), o que se deve ao facto da constante de força (massa reduzida) da primeira ser muito menor (maior) que a da segunda.

A função opacidade que se mostra na Figura 7 para  $E_{tr}=0.5$  e 5 kcal mol<sup>-1</sup> apresenta um comportamento típico de uma reacção com um poço de potencial profundo (onde as forças de longo alcance desempenham um papel determinante)<sup>24</sup> e em que, por isso, a etapa de captura do átomo de oxigénio é a dominante. Em ambos os casos, a probabilidade de reacção é próxima de 1 para todos os valores do parâmetro de impacto ( $b$ ), caindo abruptamente para zero próximo de  $b_{max}$ . Uma vez que a reacção é dominada por forças de longo alcance, estas têm menos tempo para actuarem à medida que a energia de colisão aumenta e, portanto, o processo de captura torna-se menos eficaz para parâmetros de impacto grandes, fazendo diminuir o valor de  $b_{max}$  (ver também a Tabela 2).

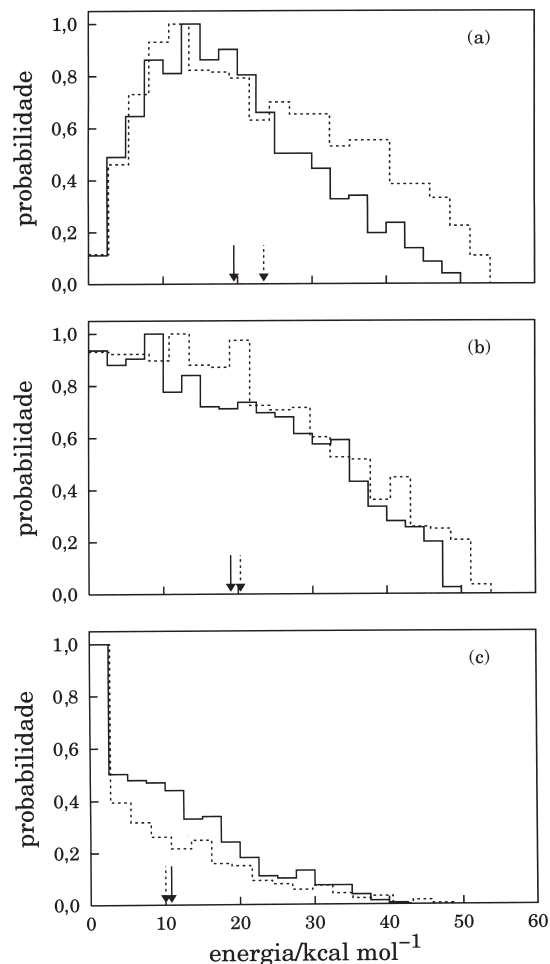


**Figura 7.** Função opacidade para a reacção  $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$ . A linha a cheio é para  $E_{tr}=0.5$  kcal mol<sup>-1</sup>, enquanto a tracejada se representa a função opacidade para  $E_{tr}=5$  kcal mol<sup>-1</sup>

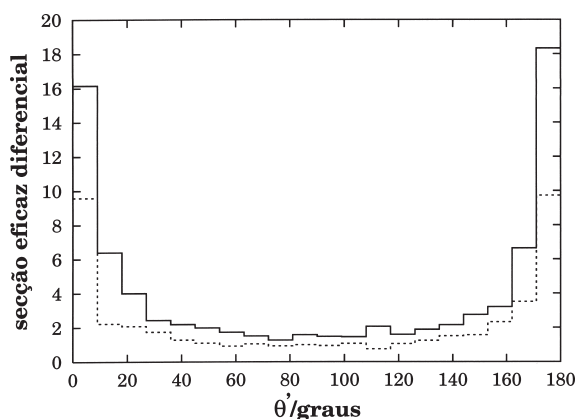
Na Figura 8 representam-se as distribuições das energias translacional [painel (a)], vibracional [painel (b)] e rotacional [painel (c)] nos produtos para as energias de colisão  $E_{tr}=0.5$  e 5 kcal mol<sup>-1</sup>; nesta figura mostram-se ainda os correspondentes valores médios. É interessante notar que o aumento da energia de colisão conduz à formação de produtos com um conteúdo energético na translação mais elevado, o que indica uma transferência de energia  $E_{tr} \rightarrow E_{tr}'$  dos reagentes para os produtos. Também a energia vibracional média nos produtos é ligeiramente superior no caso  $E_{tr}=5$  kcal mol<sup>-1</sup>. De facto, esta energia de colisão origina uma distribuição [Figura 8(b)] onde são favorecidos valores de  $E_{vib}'$  mais elevados, em comparação com  $E_{tr}=0.5$  kcal mol<sup>-1</sup>, o que indicia uma pequena transferência  $E_{tr} \rightarrow E_{vib}'$  dos reagentes para os produtos. Contrariamente, o aumento de  $E_{tr}$  leva a uma diminuição do número de trajectórias que formam produtos com energias rotacionais intermédias [Figura 8(c)], embora haja um ligeiro aumento de eventos reactivos que conduzem a valores de  $E_{rot}'$  mais elevados. Em média, o resultado origina uma ligeira diminuição no valor médio de  $E_{rot}'$ , o que traduz uma transferência  $E_{tr} \rightarrow E_{rot}'$  dos reagentes para os produtos praticamente inexistente.

A secção eficaz diferencial constitui mais uma grandeza que pode elucidar sobre o mecanismo da reacção. A Figura 9 mostra as secções eficazes diferenciais para as energias de colisão  $E_{tr}=0.5$  e 5 kcal mol<sup>-1</sup>.

Em ambos os casos, a secção eficaz diferencial apresenta dois picos, um para  $\theta'=0^\circ$  e outro para  $\theta'=180^\circ$ , correspondentes aos espalhamentos para a frente (*forward*) e para trás (*backward*), respectivamente. Isto significa que, uma vez formada a espécie intermediária  $H_2O$ , é semelhante a probabilidade do produto OH se afastar de H no mesmo sentido ou em sentido contrário ao do átomo de oxigénio reagente que se aproxima de  $H_2$ . Na realidade, a formação de um intermediário com



**Figura 8.** Distribuições (normalizadas) de energia nos produtos para  $E_{tr}=0.5$  kcal mol<sup>-1</sup> (cheio) e  $E_{tr}=5$  kcal mol<sup>-1</sup> (tracejado): (a)  $E_{tr}'$ , (b)  $E_{vib}'$  e (c)  $E_{rot}'$ . As setas indicam os correspondentes valores médios



**Figura 9.** Secção eficaz diferencial para a reacção  $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$ . As linhas têm o mesmo significado que na Figura 7



um tempo de vida longo (regime oscilatório) conduz a uma certa aleatoriedade na orientação do vector velocidade final.

Finalmente, na Figura 10 representam-se as secções eficazes para a reacção  $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$ ; os valores numéricos encontram-se na Tabela 2. Pode notar-se nesta figura uma diminuição da secção eficaz de reacção com o aumento da energia de colisão, característico de processos cuja superfície de energia potencial não tem barreira ao longo do caminho de energia mínima e possui um poço associado a uma espécie intermediária (estável). De facto, como foi referido atrás, esta é uma reacção dominada pelo processo de captura do átomo de oxigénio, onde não é necessária energia translacional para vencer qualquer barreira. Assim, para energias de colisão baixas, as forças de longo alcance possibilitam aos reagentes reorientarem-se de acordo com o caminho mais favorável para que haja captura. À medida que a energia de colisão aumenta, o átomo de oxigénio aproxima-se mais rapidamente da molécula  $H_2$  (o tempo de colisão é encurtado), pelo que essas forças actuam durante menos tempo, podendo a aproximação dos reagentes ocorrer por regiões do potencial menos favoráveis, diminuindo então a probabilidade de reacção.

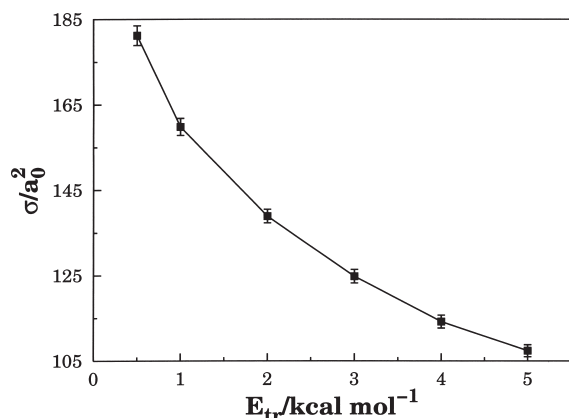


Figura 10. Função excitação para a reacção  $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$

## CONCLUSÕES

Apresentou-se uma descrição detalhada do método das trajectórias clássicas, para o que se considerou como ilustração uma reacção do tipo A+BC em 2D. A principal motivação foi a elaboração de um programa FORTRAN (traj2d.f) que se encontra disponível para a utilização por estudantes dos cursos de Química-Física avançada, Química Teórica e Química Computacional em [www.qqesc.qui.uc.pt](http://www.qqesc.qui.uc.pt).

Escolheu-se como exemplo de aplicação a reacção  $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$ , a qual tem um grande interesse prático. Além de permitir ilustrar o uso da tecnologia envolvida num cálculo de trajectórias, serviu também para apresentar conceitos de grande importância em reactividade química.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia, Portugal.

## APÊNDICE

### Álgebra envolvida na obtenção da Equação(36)

Considere-se a Equação (34). Diferenciando tal equação em ordem ao tempo, tem-se:

$$\begin{bmatrix} \dot{q}'_i \\ \dot{Q}'_i \\ \dot{Q}'_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{m_C}{m_B+m_C} & 1 & 0 \\ \frac{m_B(m_B+m_C+m_A)}{(m_A+m_B)(m_B+m_C)} & -\frac{m_A}{m_A+m_B} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q'_i \\ Q'_i \\ \dot{Q}'_i \end{bmatrix} \quad (\text{A.1})$$

As relações entre  $\dot{Q}'_i$  e  $P'_i$ ,  $\dot{q}'_i$  e  $p'_i$ , e  $\dot{Q}'_i$  e  $P'_i$  são dadas pelas Equações (12), (13), e (14), respectivamente. De igual modo, podem obter-se relações idênticas entre  $\dot{q}'_i$  e  $p'_i$ ,  $\dot{Q}'_i$  e  $P'_i$ , e  $\dot{Q}'_i$  e  $P'_i$ , diferenciando o Hamiltoniano da Equação (35) em ordem aos respectivos momentos:

$$\dot{q}'_i = \frac{\partial H}{\partial p'_i} = \frac{p'_i}{\mu_{AB}} \quad (\text{A.2})$$

$$\dot{Q}'_i = \frac{\partial H}{\partial P'_i} = \frac{P'_i}{\mu_{C,AB}} \quad (\text{A.3})$$

$$\dot{Q}'_i = \frac{\partial H}{\partial P'_i} = \frac{P'_i}{M} \quad (\text{A.4})$$

Finalmente, a substituição adequada das Equações (12), (13), (14), (A.2), (A.3) e (A.4) na Equação (A.1) conduz à seguinte igualdade:

$$\begin{bmatrix} p'_i/\mu_{AB} \\ P'_i/\mu_{C,AB} \\ P'_i/M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{m_C}{m_B+m_C} & 1 & 0 \\ \frac{m_B(m_B+m_C+m_A)}{(m_A+m_B)(m_B+m_C)} & -\frac{m_A}{m_A+m_B} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_i/\mu_{BC} \\ P_i/\mu_{A,BC} \\ P_i/M \end{bmatrix} \quad (\text{A.5})$$

Resolvendo em ordem  $p'_i$ ,  $P'_i$  e  $P'_i$  o sistema de equações implícito na Equação (A.5), imediatamente se obtém a Equação (36).

## REFERÊNCIAS

- Born, M.; Oppenheimer, J. R.; *Ann. Phys.* **1927**, *85*, 457.
- Yarkony, D. R. Em *Encyclopedia of Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, New York: 1998, p. 1894.
- Varandas, A. J. C.; Marques, J. M. C.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1908.
- Blais, N. C.; Zhao, M.; Mladenovic, M.; Truhlar, D. G.; Schwenke, D. W.; Sun, Y.; Kouri, D. J.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1038.
- Karplus, M.; Porter, R. N.; Sharma, R.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3259.
- Karplus, M.; Porter, R. N.; Sharma, R.; *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2033.
- Karplus, M.; Raff, L. M.; *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1267.
- Blais, N. C.; Bunker, D. L.; *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2377.
- Bunker, D. L.; *Meth. Comp. Physics* **1971**, *10*, 287.
- Muckerman, J. T.; *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1155.
- Muckerman, J. T.; *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2997.
- Raff, L. M.; Thompson, D. L.; Sims, L. B.; Porter, R. N.; *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 5998.
- Porter, R.; Raff, L. M. Em *Dynamics of Molecular Collisions*; Miller, W., ed.; Plenum: New York, 1976, p. 1.
- Truhlar, D. G.; Muckerman, J. T. Em *Atom-Molecule Collision Theory*; Bernstein, R., ed.; Plenum: New York, 1979, p. 505.
- Varandas, A. J. C.; Pais, A. A. C. C.; Marques, J. M. C.; *Colóquio sobre Termodinâmica e Reactividade de Sistemas Moleculares, Memórias da Academia das Ciências de Lisboa*, Academia das Ciências de Lisboa: Lisboa, 1994, p. 197.
- Mayne, H. Em *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*; Wyatt, R. E.; Zhang, J. Z. H., eds.; Marcel Dekker: New York, 1996, p. 589.
- Varandas, A. J. C.; *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 199.
- Reid, K. L.; Wheatley, R. J.; Horton, J. C.; Brydges, S. W.; *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 407.
- Hemphill, G. L.; White, J. M.; *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 121.
- Smith, I. W. M.; *J. Chem. Educ.* **1982**, *59*, 9.

21. Press, W. H.; Teukolski, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P.; *Numerical Recipes in Fortran: the Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press: New York, 1992.
22. Raff, L. M.; Karplus, M.; *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 1212.
23. Whitehead, J. C.; *Mol. Phys.* **1975**, *29*, 177.
24. Brouard, M.; *Reaction Dynamics*, Oxford University Press, 1998.
25. Eyring, H.; Lin, S. H.; Lin, S. M.; *Basic Chemical Kinetics*, John Wiley & Sons, 1980.
26. Schinke, R.; Lester, W. A.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *77*, 3754.
27. Dunne, L. J.; Murrell, J. N.; *Mol. Phys.* **1983**, *50*, 635.
28. Murrell, J. N.; Carter, S.; Mills, I. M.; Guest, M. F.; *Mol. Phys.* **1981**, *42*, 605.
29. Murrell, J. N.; Carter, S.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4887.
30. Varandas, A. J. C.; *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3524.
31. Varandas, A. J. C.; *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 867.
32. Murrell, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C.; *Molecular potential energy functions*, Wiley: Chichester, 1984.
33. Muckerman, J. T.; *QCPE* **1973**, *11*, 229.
34. Chapman, S.; Bunker, D. L.; Gelb, A.; *QCPE* **1975**, *11*, 273.
35. Hase, W. L.; *QCPE*, 453.
36. Hase, W. L.; Duchovic, R. J.; Hu, X.; Komornik, A.; Lim, K. F.; Lu, D.-H.; Peslherbe, G. H.; Swamy, K. N.; van de Linde, S. R.; Varandas, A. J. C.; Wang, H.; Wolf, R. J.; *QCPE*, 671.