

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Yuri Alexandre Aoto

**Construção da superfície de energia
potencial global para o sistema [H,S,F]**

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na
Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

06/09/2013

YURI ALEXANDRE AOTO

Construção da superfície de energia potencial global
para o sistema [H,S,F]

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em
Química*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas*

São Paulo
2013

Dedico esta Tese a todos os desenvolvedores de softwares livres. Sem o trabalho destes, esta Tese seria muito diferente, talvez nem mesmo possível.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Estela e Renato, pelo apoio e principalmente pelo exemplo durante toda minha vida. Devo à minha mãe a disciplina e força de vontade para sempre seguir em frente, ousando novas oportunidades, e ao meu pai a calma, seriedade e maturidade perante a vida. Agradeço também à minha irmã, Erica, por sua amizade, apoio e companheirismo durante toda minha vida.

Agradeço à minha noiva, Siguara, pelo apoio e pelos momentos juntos durante este doutorado. A companhia constante de uma pessoa tão alegre, compreensiva, com grande caráter e sabedoria tornou estes anos muito leves e prazerosos de serem vividos. Obrigado, Siguara, por compartilhar comigo suas alegrias e meus fardos.

Ao meu orientador, Ornellas, agradeço profundamente a ajuda durante estes anos e a confiança depositada em mim. Além de sempre parar para ouvir e aconselhar, mesmo com suas diversas tarefas e alunos, a liberdade que me deu para estudar e trabalhar em tópicos não relacionados ao meu projeto foi de grande valia. Sempre valorizando mais o aumento de conhecimento do que a simples manufatura de ciência, será sempre um exemplo de orientador e cientista para mim.

Agradeço aos amigos que fiz neste grupo de pesquisa. Cada um, à sua maneira, colaborou para que este período tivesse sido tanto de aprendizado, científico e pessoal, como de diversão: obrigado Willian e Tiago pela recepção alegre durante meu início no grupo; obrigado Willian, Ana e Levi pelo exemplo de vida e de persistência; obrigado Tiago e Débora pelo ambiente descontraído em que vocês deixam o laboratório; obrigado Antonio pelas valorosas discussões científicas; obrigado José e Vitor pelas excelentes conversas filosóficas.

Agradeço aos meus vários amigos, antigos e novos, dentro e fora da universidade, pelas excelentes companhias e exemplos. Em particular, agradeço ao Dantas, ao Papai, à Iris, ao Gerardo e ao Drochss, com os quais compartilhei bons momentos nestes últimos anos.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro durante estes anos de doutorado. Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro ao grupo de pesquisa.

Quando a Igreja inventou o pecado, inventou uma ferramenta de controle.

José Saramago, em entrevista à Folha de São Paulo

Talvez neste ponto o leitor espere uma definição de pecado. Isso, no entanto, não oferece dificuldade alguma: pecado é aquilo de que as pessoas que controlam a educação não gostam.

Bertrand Russel, em *Por que não sou cristão e outros ensaios a respeito de religião e assuntos afins*

Resumo

Aoto, Y. Y. **Construção da superfície de energia potencial global para o sistema [H,S,F]**. 2013. 141p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este projeto tem dois objetivos. Primeiramente estudou-se a aplicabilidade dos *splines* tricúbicos para a construção de superfícies de energia potencial globais. Um dos obstáculos que este método tem de superar é a escolha de um sistema de coordenadas apropriado, que minimize a influência de pontos não físicos. Para isto, propôs-se o uso do sistema de coordenadas de Pekeris, nunca usado para este fim.

Este procedimento foi realizado para três sistemas químicos bem descritos na literatura, [Cl,H₂], [F,H,D] e [H,O,Cl], cujas superfícies de energia potencial e propriedades das reações foram usadas como referência. Com base nestes modelos, aplicamos o método proposto variando-se a quantidade e a disposição dos nós das interpolações, a fim de verificar sua influência na qualidade das superfícies interpoladas.

Os resultados mostram que as superfícies construídas por este método reproduzem muito bem os cálculos de dinâmica química, tanto por métodos quânticos quanto por métodos clássicos. Para isto, os nós da interpolação devem cobrir as regiões mais importantes da superfície de energia potencial e os valores mais baixos das coordenadas de Pekeris devem ser priorizados.

O segundo objetivo consiste na aplicação deste procedimento na construção da superfície de energia potencial [H,S,F]. Com esta superfície, diversas características deste sistema foram analisadas, tais como geometrias dos pontos estacionários, energias relativas e frequências vibracionais. Os valores obtidos estão de acordo com os dados descritos na literatura.

A superfície construída também foi usada para a realização de cálculos de dinâmica para a reação $F + HS \rightarrow S + FH$. Observamos a existência de dois tipos de mecanismos, um com a formação de um intermediário de longa duração e outro com a abstração direta do átomo de hidrogênio.

Palavras-chave: Superfície de energia potencial global, cálculos *ab initio*, *splines* tricúbicos, dinâmica química, HSF.

Abstract

Aoto, Y. Y. **Construction of the global potential energy surface of the [H,S,F] system.** 2013. 141 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This project has two goals. First, we studied the applicability of the tricubic *splines* to construct global potential energy surfaces. One of the difficulties this approach has to overcome is the choice of an appropriate coordinate system that minimises the influence of non-physical points. For such, we proposed the use of the Pekeris coordinate system, never employed for this purpose.

This procedure was carried out for three well described systems, [Cl,H₂], [F,H,D] and [H,O,Cl], whose potential energy surfaces and reaction properties were taken as references. Based on these models, we applied the proposed method varying the amount and arrangement of the interpolation knots, to verify their influence on the quality of the interpolated surfaces.

The results showed that surfaces constructed by this approach reproduce very well the chemical dynamics calculations, both for the quantum as well as for the classical methods, provided that the interpolation knots cover the most important regions of the potential energy surfaces, and the lower values of the Pekeris coordinates are prioritised.

The second goal was the application of this procedure to the construction of the [H,S,F] potential energy surface. With this surface, several characteristics of this system were analysed, such as the geometry of the stationary points, relative energies and vibrational frequencies. The values obtained are in agreement with the data described in the literature.

The constructed surface was also used for quantum dynamics calculations on the reaction $F + HS \rightarrow S + FH$. We observed two kinds of mechanisms, one of them with the formation of a long-living intermediate and the other with the direct abstraction of the hydrogen atom.

Keywords: Global potential energy surfaces, *ab initio* calculations, tricubic *splines*, chemical dynamics, HSF.

Lista de Figuras

2.1	Exemplo de um <i>spline</i> cúbico natural	29
2.2	Região que satisfaz a desigualdade triangular	32
4.1	Grades para a SEP [Cl,H ₂]	47
4.2	Cl + H ₂ : probabilidade acumulada, $J = 0$	49
4.3	Região colinear Cl–H–H da SEP [Cl,H ₂]	50
4.4	Regiões colineares para a SEP [Cl,H ₂] - coordenadas de Pekeris	50
4.5	Superfícies de nível da SEP [Cl,H ₂]	52
4.6	Superfícies de nível encaixadas da SEP [Cl,H ₂]	53
4.7	Cl + H ₂ : probabilidade acumulada, $J \leq 3$	56
4.8	Cl + H ₂ , $E_c = 4,25$ kcal mol ⁻¹ : distribuição rotacional	58
4.9	Cl + H ₂ , $E_c = 5,85$ kcal mol ⁻¹ : distribuição rotacional	59
4.10	Canais da SEP nas coordenadas de Pekeris	60
4.11	Cl + H ₂ : probabilidade acumulada, versão “canais”	61
4.12	Cl + H ₂ , $E_c = 4,25$ kcal mol ⁻¹ : distribuição rotacional, versão “canais”	62
4.13	Cl + H ₂ , $E_c = 5,85$ kcal mol ⁻¹ : distribuição rotacional, versão “canais”	63
4.14	Grades para a SEP [F,H ₂]	65
4.15	F + HD: probabilidades acumuladas	67
4.16	Superfícies de nível da SEP [F,H ₂]	68
4.17	F + HD: trajetórias	70
4.18	F + HD: função de opacidade	72
4.19	Grades para a SEP [H,O,Cl]	73
4.20	Superfícies de nível da SEP [H,O,Cl]	74
4.21	O(¹ D) + HCl: probabilidade acumulada	76
4.22	O(¹ D) + HCl($v = 0, j = 0$): probabilidade de reação	77
4.23	Região colinear F–H–S da SEP [H,S,F]	81
4.24	Cruzamento Σ^+ e Π da SEP [H,S,F]	82
4.25	Superfícies de nível da SEP [H,S,F]	88
4.26	Perfil energético da SEP [H,S,F]	89
4.27	Testes de convergência para a reação $F + HS \rightarrow H + SF$	91

4.28	Testes de convergência para a reação $F + HS \longrightarrow S + FH$	92
4.29	$F + HS$: probabilidade acumulada	94
4.30	$F + HS \longrightarrow S + FH$: seção de choque	96
4.31	$F + HS$: função de opacidade	97
4.32	$F + HS \longrightarrow S + FH$: trajetórias	98
A.1	Paralelepípedos para <i>splines</i> tricúbicos	109
B.1	$O(^1D) + HCl(v = 0, j = 1)$: probabilidade de reação	116
B.2	$O(^1D) + HCl(v = 0, j = 2)$: probabilidade de reação	117
B.3	$O(^1D) + HCl(v = 0, j = 3)$: probabilidade de reação	118
B.4	$O(^1D) + HCl(v = 0, j = 4)$: probabilidade de reação	119
B.5	$O(^1D) + HCl(v = 0, j = 5)$: probabilidade de reação	120
B.6	$O(^1D) + HCl(v = 0, j = 6)$: probabilidade de reação	121
C.1	Testes de convergência para a reação $H + SF \longrightarrow S + FH$	124
C.2	Testes de convergência para a reação $H + SF \longrightarrow F + HS$	125
C.3	Testes de convergência para a reação $S + FH \longrightarrow F + HS$	126
C.4	Testes de convergência para a reação $S + FH \longrightarrow H + SF$	127

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

