

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

GABRIEL DO NASCIMENTO FREITAS

INVESTIGAÇÕES TEÓRICAS SOBRE O SISTEMA [H,S,O,O]

RIO DE JANEIRO

2015

Gabriel do Nascimento Freitas

INVESTIGAÇÕES TEÓRICAS SOBRE O SISTEMA [H,S,O,O]

Volume único

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências (Química).

Orientador: Marco Antonio Chaer Nascimento

Rio de Janeiro

2015

F866

Freitas, Gabriel do Nascimento.

Investigações teóricas sobre o sistema [H,S,O,O] / Gabriel do Nascimento Freitas. - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2015.

188 f.: il.

Orientador: Marco Antônio Chaer Nascimento.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Rio de Janeiro, 2015.

1. Química teórica. 2. Métodos *ab initio*. 3. HSO₂. I. Nascimento, Marco Antônio Chaer. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD: 541.3

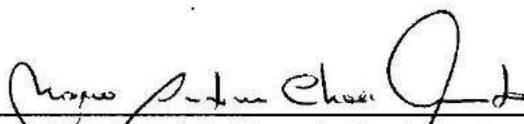
Gabriel do Nascimento Freitas

INVESTIGAÇÕES TEÓRICAS SOBRE O SISTEMA [H,S,O,O]

Volume único

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências (Química).

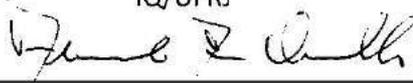
Aprovada em 11 de fevereiro de 2015.



Marco Antônio Chaer do Nascimento
IQ/UFRJ



Alexandre Braga da Rocha
IQ/UFRJ



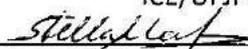
Fernando Rei Ornellas
IQ/USP



Kleber Carlos Mundim
IQ/UnB



Maikel Yusat Ballester Furones
ICE/UFJF



Stella Maris Resende
DCN/UFSJ

FREITAS, Gabriel do Nascimento. **Investigações teóricas sobre o sistema [H,S,O,O]**. Rio de Janeiro, 2015. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

O conjunto de reações possíveis para o sistema tetra-atômico [H,S,O,O], relevante para estudos de modelagens em campos como química atmosférica, química de chamas e astroquímica, foi estudado por diferentes métodos *ab initio*, a fim de se obter uma superfície de energia potencial (SEP) global, qualitativamente e quantitativamente confiável. As estruturas estacionárias e os perfis de energia foram obtidas por combinações de resultados em nível de configuração de interações com múltiplas referências (MRCI), incluindo correções de quarta ordem (MRCI+Q) e *Coupled Cluster* com excitações simples, duplas e perturbação para triplas (ROCCSD(T)) na base *aug-cc-pV(T+d)Z* e com extrapolações pontuais para o limite de base infinita (CBS). A confiabilidade das descrições ROCCSD(T) é avaliada, assim como as metodologias mais adequadas para a obtenção das energias corrigidas MRCI+Q e das energias extrapoladas CBS. Além do estado eletrônico fundamental, a estrutura de estados excitados e caminhos de reação selecionados foram também investigados, nos mesmos níveis de cálculo, mas principalmente por funções de onda do tipo *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF). Implicações dos resultados obtidos para o comportamento cinético do sistema são discutidos ao longo do trabalho. Uma das principais questões abordadas é a da existência ou não de uma conexão entre as partes superior e inferior em energia da SEP [H,S,O,O]. Um estado de transição conectando os mínimos HSOO – HSO₂ foi otimizado em nível ROCCSD(T). Contudo, esse ponto estacionário não é confiável pela inadequabilidade do uso de funções de uma referência para situações com alto caráter multiconfiguracional, como a exibida por essa porção da SEP. Resultados CASSCF revelaram mudanças diversas na estrutura eletrônica do sistema ao longo do caminho reacional e, adicionalmente, indicaram que não deve existir um caminho de menor energia associado a um estado de transição conectando as duas regiões. Ainda que resultados em níveis mais sofisticados de cálculo apontem sua existência, é esperado que este canal seja estatisticamente menos relevante do que o caminho com a etapa intermediária de dissociação HSO+O.

FREITAS, Gabriel do Nascimento. **Investigações teóricas sobre o sistema [H,S,O,O]**. Rio de Janeiro, 2015. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The set of possible reactions of the tetratomic system [H,S,O,O] relevant for modeling studies in atmospheric chemistry, flame combustion and astrochemistry, was studied by different *ab initio* methods, in order to obtain a reliable, high-level potential energy surface (PES). The stationary structures and the energy profiles were obtained by a combination of results from Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI), including fourth-order corrections (MRCI+Q) and Coupled Cluster with single and double excitation with perturbed triples (ROCCSD(T)) levels with *aug-cc-pV(T+d)Z* basis set and single-point Complete Basis Set (CBS) extrapolations. The reliability of ROCCSD(T) results are assessed, and the most adequate MRCI+Q corrections and CBS extrapolation schemes for the system are determined. Besides the electronic ground state, excited states were investigated for selected structures and reaction paths mainly by *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF) wavefunctions. Implications of the current results for the kinetic behavior of the system are discussed. One of the main goals is to address the question of the existence or not of a connection between the high energy and low energy regions of the [H,S,O,O] PES. A ROCCSD(T) transition state structure connecting HSOO – HSO₂ was optimized. Nevertheless, this stationary point is not reliable due to the inadequacy of single-reference wavefunctions to describe the high multiconfigurational character exhibited by this region of the PES. CASSCF results revealed several changes in the evolution of the system along the reaction path, further indicating that there should be no transition state and a corresponding minimum energy path connecting the two regions. Even if higher-level calculations predict its existence, it is expected that this channel should be statistically less significant than the path involving an intermediate HSO + O dissociation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Contexto Geral	16
1.2	A superfície [H,S,O,O]	18
1.3	Resumo dos dados experimentais para diferentes canais	21
1.3.1	SH + O ₂	21
1.3.2	H + SO ₂ --> HSO ₂ / HOSO / OH + ³ SO	23
1.3.3	OH + SO --> H + SO ₂	26
1.3.4	HSO + O --> produtos	27
1.4	Justificativas para investigações teóricas do sistema [H,S,O,O]	28
2	OBJETIVOS	31
3	MÉTODOS	33
3.1	Método de Interação de Configurações (<i>Configuration Interaction (CI)</i>)	34
3.2	Métodos Auto-Consistente Multiconfiguracional (MCSCF) Auto-Consistente no Espaço Ativo Completo (CASSCF)	36
3.3	O Método CI Multi-Referencial (Multi-Reference CI Configuration Interaction MRCI)	38
3.4	Consistência de Tamanho e extensividade (<i>Size consistency e size extensivity</i>)	39
3.5	Teoria Coupled-Cluster	41
3.6	Deficiências dos métodos CC mono-referenciais (<i>single-reference CC</i>)	46
3.6.1	O problema da dissociação de funções de onda tipo HF e confiabilidade de funções CC	47
3.6.2	Uso de funções CC para sistemas com caráter multiconfiguracional e testes diagnósticos	49
3.7	Correções para não-extensividade em tamanho de métodos CI truncados	51
3.8	Bases finitas e extrapolação para bases infinitas	54
3.9	Questões associadas a estados excitados	57
3.9.1	Funções de onda adiabática, não-adiabática e cruzamentos eletrônicos	57

3.9.2	Otimização da energia mínima de cruzamento eletrônico	60
3.9.3	Cálculos diabáticos	60
4	RESULTADOS	61
4.1	Panorama Geral ROCCSD(T)	61
4.2	Extrapolações CBS ROCCSD(T)	65
4.3	Confiabilidade das estruturas e energias obtidas	70
4.3.1	Diagnósticos ROCCSD(T)	70
4.3.2	Energias MRCI	73
4.3.3	Avaliação de consistência em tamanho dos diferentes métodos	75
4.3.4	Avaliação comparativa das energias ROCCSD(T) e MRCI+Q	77
4.4	Metodologia alternativa para a investigação das etapas dissociativas	78
4.5	Estruturas da parte superior da SEP	79
4.5.1	Os mínimos HSO_s e HSO_s^*	79
4.5.2	Rotâmeros de HSO_s e HSO_s^*	83
4.5.3	Isomerização HSO_s^*	86
4.5.4	Associação $\text{HS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HSO}$	90
4.5.5	Os mínimos <i>syn</i> -HOOS, <i>anti</i> -HOOS, HOOS_s^* e seus rotâmeros	93
4.5.6	Associação $\text{OH} + \text{SO} \rightarrow \text{HOOS}$	97
4.5.7	Conversão $\text{HSO} - \text{HOOS}$	101
4.5.8	Dissociação $\text{HSO} \rightarrow \text{HSO} + {}^3\text{O}$	110
4.6	Estruturas da parte inferior da SEP	114
4.6.1	Os mínimos HSO_2 e HSO_2^*	114
4.6.2	Inversão “guarda-chuva” do HSO_2 e HSO_2^*	117
4.6.3	Associação $\text{H} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_2$	118
4.6.4	Associação $\text{HSO} + {}^3\text{O} \rightarrow \text{HSO}_2$	120
4.6.5	O mínimo HOSO_s , seus rotâmeros e estado excitado	123
4.6.6	Associação $\text{H} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HOSO}$	124
4.6.7	Conversão $\text{HOSO} - \text{HSO}_2$	127
4.6.8	Migração do hidrogênio $\text{HOSO} \leftrightarrow \text{OSOH}$	129
4.6.9	Dissociações $\text{HOSO} \rightarrow \text{HOS} + {}^3\text{O}$ e $\text{HOSO} \rightarrow \text{HO} + {}^3\text{SO}$	129
4.7	Conexão entre as partes superior e inferior da SEP [H,S,O,O]	130
4.7.1	O problema	130
4.7.2	Estrutura eletrônica dos estados do $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSO}_s^*}$	131

4.7.3	Comportamento do sistema ao longo da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_3^*} - HSO_3^*$	134
4.7.4	Comportamento do sistema ao longo da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_3^*} - HSO_2$	135
4.7.5	Interpretação da estrutura eletrônica dos pontos estacionários da conexão	140
4.7.6	Varreduras rígidas com simetria	142
4.7.7	Perfil qualitativo da IRC completa e cálculos diabáticos	147
4.7.8	Avaliações a partir de varreduras rígidas HSO—O _t sem simetria	150
4.7.9	Avaliação crítica sobre a conexão	159
4.8	Síntese dos resultados e recomendações finais sobre a SEP [H,S,O,O]	161
4.8.1	Parte superior	161
4.8.2	Parte inferior	163
4.8.3	Conexão entre as partes inferior e superior e demais canais assintóticos	165
5	CONCLUSÃO	167
6	PERSPECTIVAS	168

ÍNDICE DE TABLEAS

Tabela 1.1 - Entalpias de formação padrão de alguns canais para a reação $\text{HS} + {}^3\text{O}_2$. Entalpias de formação experimentais utilizadas, em kcal/mol: H = 52,10; O = 59,55; OH = 8,91; SO = 0,99; $\text{SO}_2 = -70,94$ (“NASA Glenn Thermodynamic database,” 2014); HS = 33,30 (CHASE, M. W., 1998); HSO = -1,60 (BALUCANI; CASAVECCHIA, 1993; DENIS, 2005). No caso do HSO, diferentes valores são fornecidos pela literatura, como discutido por Denis (DENIS, 2005) 21	
Tabela 1.2 - Velocidades específicas experimentais estimadas para a reação $\text{SH} + {}^3\text{O}_2$. Todas as metodologias monitoraram a evolução da concentração de SH, exceto na fluorescência ressonante (detecção de OH)..... 23	
Tabela 1.3 - Velocidades específicas experimentais estimadas para a reação $\text{H} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_2 + \text{M}$ 24	
Tabela 1.4 - Velocidades específicas experimentais estimadas para a reação $\text{OH} + \text{SO} \rightarrow \text{H} + \text{SO}_2$. 26	
Tabela 1.5 - Parâmetros cinéticos para os canais da reação $\text{HSO} + \text{O}$ (GLARBORG et al., 1996). $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$, e o sistema de unidades é $\text{cm}^3\text{-mol}^{-1}\text{-s-kcal-K}$ 27	
Tabela 4.1 - Energias ROHF para bases $aV(n+d)Z$, $n=(5,6)$, energias extrapoladas CBS e diferenças de energia em relação à energia ROHF calculada para $n=6$ ($E_{\text{ROHF},n=6} - E_{\text{CBS}}$). Valores em unidades atômicas..... 65	
Tabela 4.2 - Energias de correlação ROCCSD(T) para bases $aV(n+d)Z$, $n=(5,6)$, energias extrapoladas CBS e diferenças de energia em relação à energia de correlação calculada para $n=6$ ($E_{\text{corr},n=6} - E_{\text{CBS}}$). Valores em unidades atômicas..... 66	
Tabela 4.3 - Diferenças entre energias ROCCSD(T) e CBS para pares selecionados de estruturas e limites assintóticos (kcal/mol). 67	
Tabela 4.4 - Energias absolutas ROCCSD(T) e CBS CLASTOT-2 (Hartree) e energias relativas a ${}^2\text{HS} + {}^3\text{O}_2$ correspondentes, com e sem inclusão de ZPVE (kcal/mol). 70	
Tabela 4.5 - Diferenças de energia (kcal/mol) obtidas entre fragmentos distanciados em 100\AA e isolados para diferentes níveis de cálculo. As geometrias utilizadas foram as otimizadas em nível ROCCSD(T)..... 75	
Tabela 4.6 - Exemplos de estruturas para o mínimo HSO_s obtidos por diferentes trabalhos (energias em unidades atômicas, distâncias em angstrom e ângulos em graus)..... 80	
Tabela 4.7 - Resultados SA-CAS(19,11). Energias dos estados A e A^* , <i>gap</i> (kcal/mol), e parâmetros geométricos (distâncias em angstroms e ângulos em graus) para as estruturas otimizadas HSO_s , HSO_s^* e o cruzamento eletrônico de menor energia..... 83	
Tabela 4.8 - Orbitais mono-ocupados ROHF, energias absolutas e energias de excitações verticais calculadas em nível ROCCSD(T) na geometria 88	
Tabela 4.9 - Estruturas otimizadas (\AA e graus), energias (Hartree), ZVPEs (kcal/mol), frequências (cm^{-1}) e energias $\Delta E_e/\Delta E_0$ relativas para estruturas , $\text{HS}\dots{}^3\text{O}_2$, <i>syn</i> -HSO e $\text{HS} + {}^3\text{O}_2$ (supermolécula, para energias MRCI e MRCI+Q) segundo diferentes métodos. Sem notação=MRCI; []=MRCI+Q; {}=ROCCSD(T)..... 91	
Tabela 4.10 - Energias absolutas (au) e de excitação vertical A- A^* (kcal/mol) ROCCSD(T) para algumas geometrias otimizadas selecionadas..... 97	
Tabela 4.11 - Estruturas otimizadas (\AA e graus), energias (Hartree), ZVPEs (kcal/mol) e frequências (cm^{-1}) para estruturas , $\text{OH}\dots{}^3\text{SO}$, <i>anti</i> -HOOS e $\text{OH} + {}^3\text{SO}$ (supermolécula, para energias MRCI e MRCI+Q) segundo diferentes métodos. Sem notação=MRCI; []=MRCI+Q; {}=ROCCSD(T). ^g momento de spin=3/2 (quarteto); (*) energias MRCI+Q calculadas nas geometrias otimizadas MRCI correspondentes 99	
Tabela 4.12 - Propriedades das estruturas otimizadas ROCCSD(T) e β^- 102	
Tabela 4.13 - Propriedades dos dois primeiros pontos do IRC - <i>syn</i> -HSO. 103	
Tabela 4.14 - Isosuperfícies dos orbitais CASSCF(19,13) de simetria A'' e configurações dominantes para os estados eletrônicos $X A''$ e $\tilde{a} A''$, na geometria . A notação “2” e “a” indicam o orbitais duplamente ocupados e mono-ocupados, respectivamente, para as configurações. Para os orbitais A' , a ocupação em ambas as configurações é (2222222000). Nenhuma outra configuração apresentou coeficiente com módulo > 0,01. 103	

Tabela 4.15 – Diferenças de energias eletrônicas (kcal/mol) entre as estruturas HSO_s^- e HSO_s^- – <i>syn</i> -HOOS obtidas por diversos métodos.....	109
Tabela 4.16 – Coordenadas da varredura sem restrições <i>anti</i> -HSO \rightarrow $\text{HSO}+\text{}^3\text{O}$ (Figura 4.40). Distâncias em angstroms e ângulos em graus.	111
Tabela 4.17- Isosuperfícies dos orbitais CASSCF(19,12) com ocupações mais próximas de 1 (entre parênteses) para as geometrias otimizadas $d(\text{O}-\text{O}_i)=2,2\text{\AA}$ e $d(\text{O}-\text{O}_i)=2,4\text{\AA}$ da varredura da Figura 4.40.	112
Tabela 4.18 - Exemplos de estruturas para o mínimo HSO_s obtidos por diferentes trabalhos (energias em unidades atômicas, distâncias em angstrom e ângulos em graus).....	115
Tabela 4.19 – Geometrias otimizadas CASSCF(19,11) HSO_2 e HSO_2^* e do cruzamento eletrônico (ponto de menor energia) com respectivas energias absolutas (Hartree) e excitação vertical (kcal/mol) entre os estados A' e A''	117
Tabela 4.20 – Parâmetros geométricos e energias eletrônicas do relativas ao mínimo HSO_2 e ao limite $\text{H}+\text{SO}_2$ (kcal/mol).....	118
Tabela 4.21 - Estruturas otimizadas (\AA e graus), energias (Hartree), ZVPEs (kcal/mol) e frequências (cm^{-1}) para estruturas , HOSO_s e $\text{H}+\text{SO}_2$ (supermolécula, para energias MRCI e MRCI+Q). Energias MRCI+Q obtidas nas geometrias otimizadas CASSCF(19,12)/MRCI. Sem notação=MRCI; []=MRCI+Q; {}=ROCCSD(T).....	126
Tabela 4.22 – Coeficientes CI para as configurações mais importantes envolvendo os orbitais mostrados na Figura 4.52, na base de orbitais naturais do estado fundamental.	132
Tabela 4.23 – Características de funções convergidas ROHF e ROCCSD(T) para a geometria otimizada $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSO}_s^*}$ em função dos orbitais de partida. Energias relativas ao caso A, que é função de onda correspondente à estrutura otimizada, em kcal/mol.....	133
Tabela 4.24 – Coeficientes CI SA-CASSCF correspondentes aos orbitais da Figura 4.64.	145
Tabela 4.25 – Interpretação para a ordem de energia dos estados para pontos selecionados da varredura 1.....	159
Tabela 4.26 – Síntese de informações relevantes sobre estruturas recomendadas para a SEP [H,S,O,O] final mista para a parte superior.	162
Tabela 4.27 – Síntese de informações relevantes sobre estruturas recomendadas para a SEP [H,S,O,O] final mista para a parte inferior.	164

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Superfícies <i>aug-cc-pV(T+d)Z</i> /CASPT2 com correção de energia de ponto zero vibracional (GARRIDO et al., 2011). (a) Parte superior; (b) parte inferior e sua conexão com a superior.....	19
Figura 4.1 - Perfil de energia da parte inferior e da conexão entre as partes superior e inferior da SEP [H,S,O,O] obtidas em ROCCSD(T)/ a(T+d)VZ, sem ZPVE (em kcal/mol).....	62
Figura 4.2 - Perfil de energia da parte inferior e da conexão entre as partes superior e inferior da SEP [H,S,O,O] obtidas em ROCCSD(T)/ a(T+d)VZ, incluindo ZPVE (em kcal/mol).....	62
Figura 4.3 - Perfil de energia da parte superior da SEP [H,S,O,O] obtidas em ROCCSD(T)/ a(T+d)VZ, sem ZPVE (em kcal/mol).....	63
Figura 4.4 - Perfil de energia da parte superior da SEP [H,S,O,O] obtidas em ROCCSD(T)/a(T+d)VZ, incluindo ZPVE (em kcal/mol).....	63
Figura 4.5 – Estruturas moleculares de mínimo (M1-M9) e de estados de transição (T1-T18) da SEP [H,S,O,O] obtidas em ROCCSD(T)/ATVZ. (distâncias em angstroms e ângulos em graus).	64
Figura 4.6- Diferença entre energias ROCCSD(T) para bases <i>aV(n+d)Z</i> , $n=(5,6)$ e energias extrapoladas CBS ($E_{\text{ROCCSD(T)},n=6} - E_{\text{CBS}}$). Valores em unidades atômicas.....	67
Figura 4.7 – Perfil de energia da parte inferior e da conexão entre as partes superior e inferior da SEP [H,S,O,O] obtidas com extrapolação CBS CLASTOT-2, incluindo ZPVE (em kcal/mol).....	68
Figura 4.8 – Perfil de energia da parte superior da SEP [H,S,O,O] obtidas com extrapolação CBS CLASTOT-2, com ZPVE (em kcal/mol).....	68
Figura 4.9 - Valores do diagnóstico T1 em nível ROCCSD(T)/AV(T+d)Z.	70
Figura 4.10 - Valores das amplitudes máximas correspondentes à excitações simples em nível ROCCSD(T)/AV(T+d)Z.....	71
Figura 4.11 – Número de amplitudes com módulo superior a 0,05 correspondentes à excitações simples e duplas em nível ROCCSD(T)/AV(T+d)Z.	71
Figura 4.12 – Diagramas de contorno dos orbitais naturais CASSCF de menores ocupações para as estruturas HSO _s e	74
Figura 4.13 – Diagramas de contorno dos orbitais naturais CASSCF de menores ocupações para as moléculas SO ₂ e HSO ₂ (o H está verticalmente abaixo do plano OSO no HSO ₂).....	74
Figura 4.14 – Diferenças de energia eletrônica (kcal/mol) MRCI+Q e ROCCSD(T) em relação aos limites dissociativos mais semelhantes à cada estrutura.....	77
Figura 4.15 – Diagramas de contorno para os orbitais de camada aberta de (a) HSO _s e (b) HSO _s * (valor de contorno = 0,1).....	80
Figura 4.16 – Diagramas GVB para a associação do radical HS com a) ³ O ₂ e b) ¹ O ₂ . A formação da nova ligação química se daria pelo entrosamento σ dos orbitais <i>p</i> do enxofre e do oxigênio no eixo S-O.	81
Figura 4.17 – Perfil de energia dos estados fundamental e primeiro excitado obtidos ao longo da coordenada de deslocamento HSO _s -HSO _s *, relativo ao HSO _s (estado A, sem ZPVE). O zero da coordenada de deslocamento foi definido arbitrariamente na estrutura média entre os dois mínimos.....	82
Figura 4.18 - IRC conectando os isômeros HSOO em função do ângulo diedro. O oxigênio terminal se encontra eclipsado pelo outro oxigênio.	84
Figura 4.19 - IRC conectando os isômeros HSOO* em função do ângulo diedro. O oxigênio terminal se encontra eclipsado pelo outro oxigênio.	85
Figura 4.20 – Exemplos de estruturas do IRC HSO _s * – HSO _s *.....	86
Figura 4.21 – Isosuperfície do orbital mono-ocupado ROHF (valor de contorno = 0,1) e representação GVB para a estrutura eletrônica da molécula.	86
Figura 4.22 – Comparação entre a estrutura otimizada em nível CASSCF(19,13), CAS(19,13)/MRCI (entre colchetes) e ROCCSD(T) (entre chaves), com distâncias em Å. À direita, isosuperfícies de orbitais naturais selecionados obtidos na estrutura otimizada CASSCF(19,13), com seus respectivos números de ocupação.	87

Figura 4.23 – Perfis de energia ROCCSD(T) e SA-CASSCF(19,11) para os dois primeiros estados. Os orbitais mono-ocupados correspondentes são destacados. As energias SA-CASSCF foram escalonadas de modo que os estados inicial e final do IRC tenham a mesma energia relativa ao por ambos os métodos.....	89
Figura 4.24 – Perfil de energia (kcal/mol) da varredura CAS(11,9)/MRCI HS+ ³ O ₂ sem restrições de simetria em função da distância d(S-O), incluindo as estruturas otimizadas <i>syn</i> -HSO ₀ e o estado de transição MRCI no plano. As energias de referência utilizadas para cada método foram as calculadas com d(S-O)=100Å com distâncias de ligação otimizadas MRCI.	90
Figura 4.25 – Perfis de energia HS+ ³ O ₂ --> HSO ₀ s combinados ROCCSD(T)/MRCI+Q com inclusão de ZPVE, bases aV(T+d)Z (esquerda) e extrapolação CBS (direita).	93
Figura 4.26 – Diagramas de contorno para os orbitais de camada aberta de (a) <i>anti</i> -HOOS e (b) HOOS _s * (valor de contorno = 0,1).....	94
Figura 4.27 – IRC conectando os isômeros HOOS em função do ângulo diedro. O oxigênio da ligação S-O se encontra eclipsado pelo outro oxigênio.....	94
Figura 4.28 – Scan rígido por coordenada de deslocamento conectando os isômeros <i>syn</i> -HOOS* e <i>anti</i> -HOOS* à estrutura HOOS _s aproximada em função do ângulo diedro. O oxigênio ligado ao hidrogênio está eclipsando o outro oxigênio.....	96
Figura 4.29 - Perfil de energia (kcal/mol) da varredura sem restrições HO+ ³ SO em função da distância d(O-O) incluindo as estruturas otimizadas <i>anti</i> -HSO ₀ e o estado de transição MRCI no plano. As energias de referência utilizadas para cada método foram as calculadas com d(S-O)=100Å com distâncias de ligação otimizadas MRCI.....	98
Figura 4.30 – Estruturas da varredura sem restrições <i>anti</i> -HOOS --> HO+ ³ SO no plano, com distâncias em Å. Valores de d(O-O), da esquerda para direita: (a)1,543 (<i>anti</i> -HOOS otimizado MRCI), (b) 1,674 (estado de transição otimizado MRCI), (c) 2,0, (d) 2,6, (e) 2,8 e (f) 3,0Å.....	98
Figura 4.31 - Perfis de energia OH+ ³ SO --> <i>anti</i> -HOOS combinados ROCCSD(T)/MRCI com inclusão de ZPVE, bases aV(T+d)Z (esquerda) e extrapolação CBS (direita).	101
Figura 4.32 – (a) Comparação entre as estruturas e β- (entre colchetes); isosuperfícies dos orbitais A" das estruturas (b) e (c) β-. Os orbitais "3" são os de camada aberta.....	102
Figura 4.33 – Energias SA-CASSCF(19,13) dos estados fundamental e excitado A' e A" para alguns pontos da IRC completa do obtida em nível CASSCF(19,13). Os estados quarteto A' e A" também foram calculados, mas as energias são sempre superiores ao primeiro estado dubleto A' excitado, e optou-se por não incluí-las no gráfico. Energias relativas ao estado fundamental do , em kcal/mol.....	105
Figura 4.34 – Comportamento dos coeficientes CI SA-CASSCF(19,13) ao longo da IRC do obtida em CASSCF(19,13). A ordem e a forma dos orbitais se mantêm praticamente inalteradas, iguais às exibidas na Tabela 4.14.....	106
Figura 4.35 – Populações DMA SA-CASSCF(19,13) do enxofre e do oxigênio terminal para os estados A" fundamental e primeiro excitado ao longo da IRC do obtida em CASSCF(19,13).	107
Figura 4.36 – Representação das estruturas HSO ₀ e HOOS neutras nos estados fundamental (a) e excitado (b). O TS* não necessariamente existe (não foi otimizado).....	107
Figura 4.37 – Diagrama esquemático representando os rearranjos eletrônicos na conversão <i>syn</i> -HSO ₀ – – <i>syn</i> -HOOS. Estado de transição entre colchetes.....	108
Figura 4.38 – Diagrama esquemático representando os rearranjos eletrônicos na hipótese de conversão HSO ₀ – HOOS fora do plano.....	108
Figura 4.39 – Estrutura otimizada em nível CAS(13,10)/MRCI. Valores ROCCSD(T) são indicados entre colchetes (distâncias em angstroms)	109
Figura 4.40 – Energias relativas CAS(19,12)/MRCI e MRCI+Q da varredura sem restrições <i>anti</i> -HSO ₀ --> HSO+ ³ O otimizado em nível MRCI, em função da distância O-O _t . Para cada método, a energia do <i>anti</i> -HSO ₀ foi tomada como referência. A linha tracejada corresponde ao limite HSO+ ³ O MRCI+Q (fragmentos calculados separadamente).....	111
Figura 4.41- Perfis de energia SA_CASSCF(19,12)/MRCI dos estados fundamental e primeiro excitado A" para geometrias otimizadas na varredura sem restrições da Figura 4.40. As	

energias das varreduras sem restrições CASSCF(19,12)/MRCI A' e A'' também foram incluídas. Energias relativas ao <i>anti</i> -HSO ₀ (kcal/mol).....	112
Figura 4.42 – Vistas 3D e 2D de diagramas de contorno dos orbitais mono-ocupados para HSO ₂ (esquerda) e HSO ₂ * (direita) e diagramas GVB correspondentes.....	115
Figura 4.43 – Perfil de energia dos estados fundamentais nas simetrias A' e A'' obtidos ao longo da coordenada de deslocamento HSO ₂ -HSO ₂ *, relativa a HSO ₂ (sem ZPVE). O zero da coordenada de deslocamento foi definido arbitrariamente na estrutura média entre os dois mínimos.	116
Figura 4.44 – Varredura CAS(19,12)/MRCI sem restrições em função da distância S-H para simetria C _s e estado A'. Energias MRCI e MRCI+Q relativas aos fragmentos H+SO ₂ , em kcal/mol.....	119
Figura 4.45 – Energias SA-CASSCF(19,12) para a varredura rígida HSO ₂ – HSO+O. As energias são relativas à energia do estado fundamental para d(S-O _t)=4 Å (kcal/mol).....	120
Figura 4.46 – Diagramas de contorno de orbitais selecionados para a estrutura da varredura rígida HSO ₂ – HSO+O com d(S-O _t)= 4 Å.....	121
Figura 4.47- Diagramas de contorno de orbitais naturais com números de ocupação ~ 1 dos três estados SA-CASSCF(19,13) obtidos para a estrutura da varredura rígido HSO ₂ – HSO+O com d(S-O _t)= 2,5 Å.....	121
Figura 4.48 - Diagramas de contorno de orbitais naturais mono-ocupados dos estados fundamental e primeiro excitado SA-CASSCF(19,13) em função da distância d(S-O _t) da varredura rígida.	122
Figura 4.49 – Diagramas de contorno e ocupações dos orbitais naturais CASSCF(19,12) envolvidos na formação da ligação O-H para pontos selecionados do IRC - HOSO _s ROCCSD(T).....	125
Figura 4.50 – Energias SA-CASSCF(19,12) para os dois primeiros estados ao longo da IRC – HSO ₂ ROCCSD(T).....	128
Figura 4.51 – Diagramas de contorno dos orbitais mono-ocupados SA-CASSCF(19,12) para os estados fundamental e excitado correspondentes a estruturas selecionadas ao longo da IRC – HSO ₂ ROCCSD(T). Notar que os orbitais do ponto 6 são bem semelhantes aos do mínimo HSO ₂ e HSO ₂ * (seção 4.6.1).....	128
Figura 4.52 – Diagramas de contorno para os orbitais naturais SA-CASSCF(19,13) com ocupações mais próximas de 1,correspondentes os dois primeiros estados eletrônicos.....	132
Figura 4.53 – Diagramas de contorno dos orbitais mono-ocupados ROHF referentes aos casos da Tabela 4.23.....	133
Figura 4.54 – Perfil de energia do IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_0^*}$ – HSO ₀ * ROCCSD(T).....	135
Figura 4.55 – Diagramas de contorno para os orbitais mono-ocupados ROCCSD(T) para estruturas selecionadas ao longo da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_0^*}$ – HSO ₀ *.....	135
Figura 4.56 - Perfil de energia da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_0^*}$ – HSO ₂ ROCCSD(T), incluindo estruturas do estado de transição e do 2º ponto do IRC, para o qual houve problemas na convergência ROHF....	136
Figura 4.57 – Perfil de energia dos três primeiros estados SA-CASSCF(19,12) nas geometrias da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_0^*}$ – HSO ₂ ROCCSD(T).....	136
Figura 4.58 – Diagramas de contorno dos orbitais mono-ocupados para o segundo estado excitado SA-CASSCF(19,12) na geometria $TS_{HSO_2}^{HSO_0^*}$ (a) e para primeiro estado excitado no ponto 5 do IRC. Ambos os orbitais estão na base dos estados correspondentes.	137
Figura 4.59 – Estrutura correspondente ao ponto de menor energia no cruzamento entre o primeiro e o segundo estados excitados SA-CASSCF(19,11).....	137
Figura 4.60 – Diagramas de contorno para orbitais SA-CASSCF(19,12) no estado fundamental para geometrias selecionadas ao longo da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_0^*}$ – HSO ₂ ROCCSD(T).....	138
Figura 4.61 – Diagramas de contorno dos orbitais mono-ocupados ROHF em geometrias selecionadas ao longo da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_0^*}$ – HSO ₂ ROCCSD(T).....	140

Figura 4.62 – Diagramas GVB propostos do estado eletrônico fundamental para os pontos estacionários observados na conexão proposta entre as partes superior e inferior da SEP [H,S,O,O].	141
Figura 4.63 – Perfis de energia SA-CASSCF(19,13) das varreduras rígidas variando o ângulo OSO partindo das estruturas: (a) ; (b) HSO ₂ *; (c) HSO ₂ .	143
Figura 4.64 – Diagramas de contorno de orbitais canônicos mais relevantes para as configurações SA-CASSCF, em função do ângulo da varredura feita a partir da geometria	144
Figura 4.65 – Perfis de energia dos estados fundamentais correspondentes às varreduras rígidas partindo das três geometrias estacionárias em função da distância O-O. Energias relativas à energia eletrônica HS+O ₂ , cujo ZPVE nesse nível de cálculo é de 5,9 kcal/mol. O nível de energia HSO+ ³ O indicado já inclui a ZPVE.	146
Figura 4.66 – Perfil de energia qualitativo para a conexão, construída conforme descrito no texto, e cargas parciais calculadas por Mulliken e pelo método <i>Distributed Multipole Analysis</i> (DMA). Energias relativas ao HSO + ³ O, incluindo com ZPVE.	148
Figura 4.67 – Acima: Perfis de energia adiabática (E1, E2) e quase-diabáticas (termos diagonais H11 e H22) para geometrias interpoladas - HSO ₂ * próximas da mudança de estado, em função do ângulo OSO. À esquerda, SA-CASSCF(19,13); à direita, SA-CASSCF(19,13)/MRCI. Energias relativas ao limite HSO+ ³ O incluindo ZPVE. Abaixo: valores do elemento de matriz do acoplamento não-adiabático correspondentes.	149
Figura 4.68 – Representação esquemática das varreduras realizadas. Os parâmetros geométricos da molécula HSO estão na tabela ao lado, sendo que a distância d(S-H) foi mantida constante. Os valores de d(S-H)= 1,340 Å e d(S-O)= 1,532 Å foram os valores otimizados para o fragmento isolado em CASSCF(19,12).	150
Figura 4.69 – Diagrama de contorno 3D (cima) e 2D (baixo) para o potencial do estado fundamental da varredura 1, em relação à energia eletrônica do HSO+O. À esquerda, código de cores cobrindo todos os valores do gráfico. À direita, escala mais fina para valores 4 < E1 < 12 kcal/mol, incolor para além dos limites. Distâncias em Å e contornos em kcal/mol.	151
Figura 4.70 – Diagramas de contorno correspondentes às varreduras 2 (a), 3 (b) e 4 (c), segundo parâmetros descritos na Figura 4.68. Distâncias em Å e energias relativas a HSO+ ³ O (kcal/mol).	153
Figura 4.71 – Diagramas de contorno para as diferenças de energia entre os estados fundamental e primeiro excitado (esquerda) e entre os dois primeiros estados excitados (direita), para as varreduras 1-4 (a-d). Energias em kcal/mol.	156
Figura 4.72 – Diagramas GVB com acoplamentos mais representativos para os diversos estados do sistema na aproximação do oxigênio pelo meio da ligação S-O.	157
Figura 4.73 - Perfil de energia misto CBS final para a parte superior da SEP [H,S,O,O] segundo resultados indicados na Tabela 4.27, incluindo ZPVE. Energias relativas a HS + ³ O ₂ . Os valores indicados nas conexões são os módulos das diferenças de energia entre os pontos estacionários.	161
Figura 4.74 – Perfil de energia misto CBS final para a parte inferior da SEP [H,S,O,O] segundo resultados indicados na Tabela 4.27, incluindo ZPVE. Energias relativas a HS + ³ O ₂ . Os valores indicados nas conexões são os módulos das diferenças de energia entre os pontos estacionários.	163

ÍNDICE DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

- BO - Born-Oppenheimer
- BSSE – *Basis Set Superposition Error*
- CASSCF - *Complete Active Space Self-Consistent Field*
- CBS – *Complete Basis Set*
- CC – *Coupled-cluster*
- CCSD – *Coupled-cluster com excitações simples e duplas*
- CEPA – *Coupled Electron-Pair Approximation*
- CI – *Configuration Interaction*
- CR-CC(2,3) – *Completely Renormalized Coupled-Cluster, com simples, duplas e triplas não-iterativas*
- CSF – *Configurational State Functions*
- DMA – *Distributed Multipole Analysis*
- DMBE – *Double Many-Body Expansion*
- GVB – *Generalized Valence-Bond*
- HF – Hartree-Fock
- IRC - *Intrinsic Reaction Coordinate*
- LIF – *Laser Induced Fluorescence*
- MCSCF – *Multi-Configuration Self-Consistent Field*
- MO – *Molecular Orbitals*
- MR-CC – *Multi-Reference Coupled-Cluster*
- MRCI - *multi-reference configuration interaction*
- MXS – estrutura de mínimo de energia na *crossing seam*
- QRRK – Rice-Ramsperger-Kassel quântico
- R/UCCSD(T) – *unrestricted coupled-cluster a partir de uma função de referência*
- ROHF
- ROCCSD(T) – *Restricted-Open Coupled Cluster com simples, duplas e perturbação de triplas*
- ROHF – *Restricted-Open Hartree-Fock*
- RRKM – modelo de Marcus- Rice-Ramsperger-Kassel
- SEP – Superfície de Energia Potencial
- TS – transition state
- TST – *Transition State Theory* (Teoria do Estado de Transição)
- ZPVE – *zero-point vibrational energy*
- ΔE_0 – diferença de energia eletrônica com inclusão de ZPVE
- ΔE_e – diferença de energia eletrônica

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto Geral

A presença de compostos gasosos contendo enxofre em sua composição é relevante em diferentes contextos, especialmente em química atmosférica e na química de combustão. No ciclo do enxofre existe uma forte conexão entre essas duas áreas do conhecimento, haja visto que aproximadamente 75% do enxofre atmosférico total provêm de emissões antropogênicas, quase exclusivamente de dióxido de enxofre gerado, principalmente, pela queima de carvão (60%), petróleo e derivados (30%) e pela indústria metalúrgica (10%) (BATES et al., 1992; SPIRO; JACOB; LOGAN, 1992). Alternativamente, o enxofre atmosférico pode ter origem natural, por exemplo, a partir de emissões vulcânicas de SO_2 e H_2S e de emanações biogênicas de compostos de enxofre reduzido, principalmente H_2S e sulfeto de dimetila (WARNECK, 2000).

Na atmosfera, compostos de enxofre têm participação direta em fenômenos ambientais importantes como chuva ácida, poluição e mudanças climáticas globais (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 1999; WAYNE, 2000). Não por acaso, esforços têm sido empreendidos no Brasil com o objetivo de controlar os níveis de emissão de poluentes como o SO_2 por veículos automotores (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), 2013; BRASIL, 2014; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2008), inclusive prevendo reduções nos teores máximos de enxofre em combustíveis (PETROBRAS, 2014; PORTAL BRASIL, 2013).

Várias reações elementares envolvendo espécies com enxofre aparecem tanto na química de combustão quanto na química atmosférica. De certa forma, a teoria fundamental subjacente é semelhante em ambos os contextos, já que a atmosfera pode ser considerada como uma chama fria pobre em combustível, em vários aspectos. Tipicamente, em chamas a 2500K as concentrações relativas da maioria dos radicais são controladas pela termodinâmica, enquanto temperaturas abaixo de 2000K tornam fatores cinéticos (dependentes fortemente das concentrações das espécies envolvidas) cada vez mais importantes. Em condições

atmosféricas, a cinética é dominante, concentrações de radicais são baixas e a química é dominada pelo radical OH, enquanto a química do oxigênio atômico passa a ser importante em altitudes superiores a 15km (HYNES; WINE, 2000).

Há ainda outras áreas de aplicação nas quais a participação de compostos gasosos com enxofre são relevantes, como no envenenamento de catalisadores automotivos destinados a reduzir as emissões de hidrocarbonetos e NO_x (CORRO, 2002) e em química interestelar, dado que o SO₂ é um gás abundante em várias regiões da galáxia, como na lua de Júpiter Io, e sua protonação pode ser útil para estimar a abundância de espécies apolares (KLEMPERER, 2011; MCCARTHY et al., 2013). A presença de reações envolvendo compostos radicalares de enxofre é relevante também para a modelagem cinética do Processo Claus (GARGUREVICH, 2005).

Este trabalho se concentra no subconjunto de compostos e reações possíveis a partir do sistema radicalar tetra-atômico composto por hidrogênio, enxofre e dois átomos de oxigênio, denominado [H,S,O,O]. Na literatura, tal sistema é denominado por HSO₂ ou ainda [H,S,O₂], mas optaremos pela mencionada nomenclatura apenas por enfatizar a generalidade das combinações atômicas compreendidas. A maioria das simulações computacionais encontradas na literatura sobre o referido sistema foram obtidas usando níveis de cálculo muito inferiores aos utilizados neste trabalho, de forma que nos concentraremos em mencionar aqueles cujas precisões sejam razoavelmente comparáveis às nossas.

As próximas seções desta introdução se dedicarão a sintetizar algumas das informações teóricas e experimentais relevantes acerca dos canais reacionais principais do sistema [H,S,O,O]. Grande parte dos dados experimentais foi obtida da excelente revisão feita por Hynes e Wine (HYNES; WINE, 2000), que é uma atualização da revisão feita por Cullis e Mulcahy (CULLIS; MULCAHY, 1972). Informações teórico-experimentais relevantes das estruturas específicas serão mencionadas somente nas respectivas seções no capítulo de Resultados, dada a multiplicidade de mínimos e de estados de transição existentes.

1.2 A superfície [H,S,O,O]

Diversos trabalhos teóricos se dedicaram a estudar a superfície de energia potencial (SEP) e a determinar parâmetros cinéticos para o sistema [H,S,O,O]. A SEP pode ser dividida em duas regiões de energia. A região denominada de baixa energia (ou inferior) inclui os mínimos globais (HOSO e HSO₂) e os limites assintóticos OH + SO e H + SO₂, enquanto a região denominada de alta energia (ou superior) compreende as estruturas HSOO e HOOS, assim como os limites assintóticos HSO + O, HS + O₂ e os canais de maior energia HOS + O e HO₂ + S. Há, assim, artigos que se ocupam em descrever pontos estacionários das regiões de baixa energia (BINNS; MARSHALL, 1991; BOYD et al., 1980; DENIS; VENTURA, 2001; DROZDOVA et al., 1998; HINCHLIFFE, 1981; ISONIEMI et al., 2001, 2002a; LAAKSO; MARSHALL, 1992; MCCARTHY et al., 2013; MCKEE; WINE, 2001; MIDEY; VIGGIANO, 2007; NAPOLION; WATTS, 2006; QI et al., 1997; WANG; HOU, 2005; WANG; ZHANG, 2002; WHEELER; SCHAEFER, 2009; WIERZEJEWSKA; OLBERT-MAJKUT, 2007), de alta energia (GOMRI; ROCHA; MARSHALL, 1995; RESENDE; ORNELLAS, 2003; ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009) e de ambas as regiões (BALLESTER; VARANDAS, 2005; FRANK et al., 1996, 1997; GARRIDO et al., 2011; GOMRI et al., 1999; GRANT et al., 2009; LAAKSO et al., 1994; MORRIS; JACKSON, 1994).

Alguns desses trabalhos descrevem apenas as estruturas de mínimo de energia e seus rotâmeros, abrangendo um espectro bastante amplo de nível de teoria. Uma outra parcela se ocupa de investigar, adicionalmente, suas interconexões e os caminhos dissociativos, frequentemente empregando níveis de teoria simples a intermediários. A título ilustrativo, reproduzimos na Figura 1.1 a superfície global do sistema [H,S,O,O] obtida por Garrido e colaboradores (GARRIDO et al., 2011) em nível *aug-cc-pV(T+d)Z/CASPT2* (o espaço ativo utilizado foi equivalente aos dos orbitais de valência da função Hartree-Fock correspondente, isto é, CASSCF(19,16)).

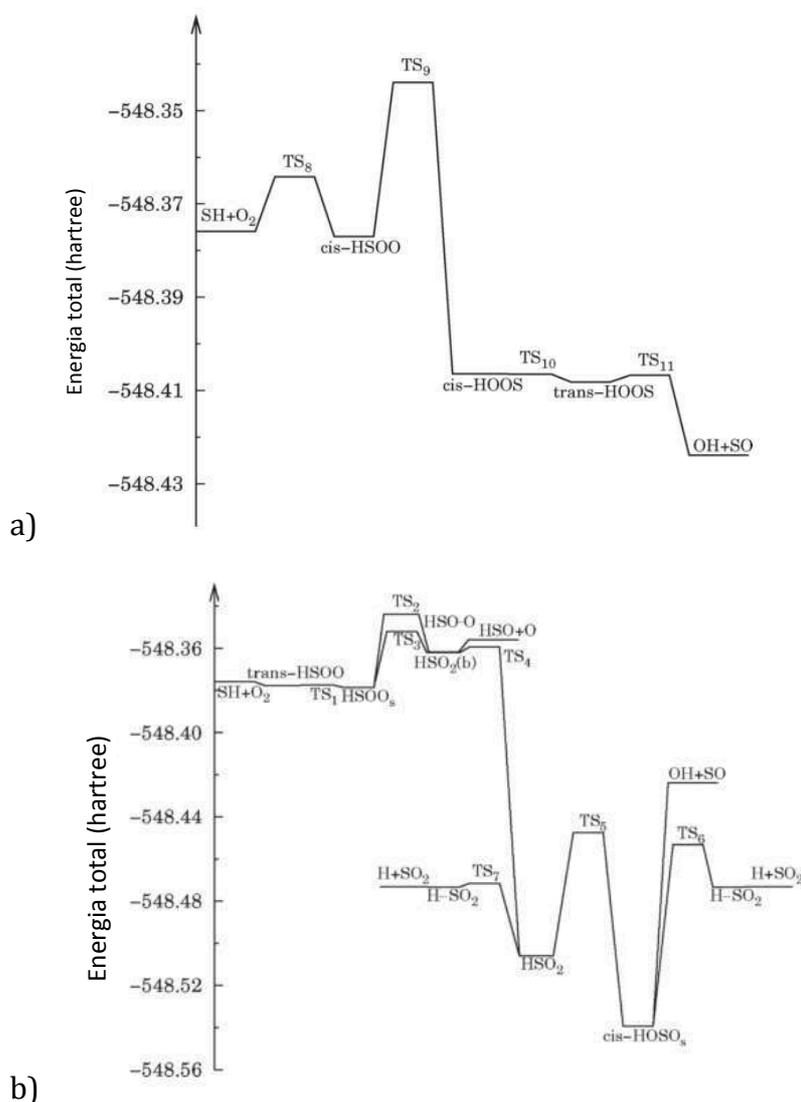


Figura 1.1 – Superfícies *aug-cc-pV(T+d)Z/CASPT2* com correção de energia de ponto zero vibracional (GARRIDO et al., 2011). (a) Parte superior; (b) parte inferior e sua conexão com a superior.

Dentre os intermediários da SEP, apenas os mínimos mais estáveis HSO_2 e HOSO foram detectados experimentalmente até hoje. A formação do radical HSOO é proposta na literatura em analogia ao aduto observado na reação $\text{H}_3\text{CS}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SOO}^\bullet$ (TURNIPSEED; BARONE; RAVISHANKARA, 1992). Apesar de sua geometria ter sido otimizada teoricamente em diversos níveis de cálculo, a espécie não foi detectada experimentalmente. Semelhantemente, não há evidências experimentais claras da existência outros mínimos previstos, como HOOS e complexos de van der Waals.

Apesar das evidentes diferenças quantitativas, no geral as topologias das SEPs obtidas são semelhantes. No entanto, uma das principais questões em

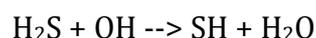
debate é sobre a existência ou não do canal (a), isto é, da conversão direta de SH + $^3\text{O}_2$ (oxigênio triplete) em H + SO₂ sem passar por produtos dissociativos, implicando na conexão entre as partes superior e inferior da SEP. Marshall e colaboradores, baseados em cálculos ROHF-MP2/6-31G(d), relatam não ter tido sucesso em localizar um estado de transição (TS) de conversão entre o HSOO e o HSO₂ (GOUMRI et al., 1999). Conclusão semelhante foi obtida por Resende e Ornellas a partir de cálculos pontuais CCSD(T)/CBS em geometrias otimizadas em nível MP2/cc-pVTZ, argumentado que o canal H + SO₂ requer a dissociação prévia HSO + O, o que seria termodinamicamente desfavorável (RESENDE; ORNELLAS, 2003). Já Ballester e Varandas encontraram um TS conectando o mínimo de van der Waals HSO...O ao radical HSO₂ a partir de uma superfície global construída no formalismo de *double many-body expansion* (DMBE), utilizando cálculos CASSCF/*aug-cc-pVTZ* para ajustar alguns pontos estacionários da parte de baixa energia. Sendt *et al.* defendem que o referido estado de transição não existe por não haverem conseguido obter o mínimo HSO...O no nível de teoria CASSCF/cc-pVTZ (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009). Esse resultado é corroborado por um trabalho recente de Garrido *et al.* em nível CASPT2/*aug-cc-pV(T+d)Z*, que, no entanto, reporta a existência de um caminho alternativo entre o HSOO e HSO₂ envolvendo duas estruturas de transição e um mínimo intermediário (GARRIDO et al., 2011).

Quando reportadas, velocidades específicas teóricas são, em geral, calculadas a partir da Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory*, TST) ou pelo modelo de Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus (RRKM) para reações bimoleculares e unimoleculares, respectivamente. Há também uma série de trabalhos interessantes que obtêm parâmetros cinéticos detalhados através de trajetórias quase-clássicas, em que a SEP é ajustada a resultados *ab initio* a partir da aproximação DMBE (BALLESTER; CARIDADE; VARANDAS, 2007; BALLESTER; GUERRERO; GARRIDO, 2008; BALLESTER; VARANDAS, 2007, 2008; BALLESTER et al., 2010; GARRIDO; NASCIMENTO; BALLESTER, 2010; PIRES et al., 2014).

1.3 Resumo dos dados experimentais para diferentes canais

1.3.1 SH + O₂

Acredita-se que em condições atmosféricas a primeira etapa da oxidação do ácido sulfídrico é a abstração de um hidrogênio por um radical hidroxila, gerando o radical sulfidrila (também chamado de radical mercapto, SH) (GRAEDEL, 1977; LEU; SMITH, 1982; WARNECK, 2000; WILSON; HIRST, 1996):



Um dos possíveis canais de subsequente oxidação do radical SH é o da sua reação com oxigênio molecular. A importância relativa deste canal em condições atmosféricas é motivo de debate, pela possibilidade de reação com outros oxidantes como O₃, NO e NO₂ (BLACK, 1984; BLACK et al., 1984; FRIEDL; BRUNE; ANDERSON, 1985; HERNDON; RAVISHANKARA, 2006; LEE; LEE; WANG, 1994; RICE et al., 1981; STACHNIK; MOLINA, 1987; WANG; HOWARD, 1990).

A Tabela 1.1 indica os valores de entalpia a 298K, a partir de dados experimentais, para alguns dos canais mais relevantes da reação SH + O₂. Outros canais possíveis, como S+HO₂ e HOS+O, são termoquimicamente desfavorecidos e não serão explorados nesta monografia.

Canais	ΔH_{298}^{θ} (kcal/mol)
(a) SH + ³ O ₂ --> H + SO ₂	-52,1
(b) SH + ³ O ₂ --> SO + OH	-23,4
(c) SH + ³ O ₂ --> HSO + O	24,7

Tabela 1.1 - Entalpias de formação padrão de alguns canais para a reação HS+³O₂. Entalpias de formação experimentais utilizadas, em kcal/mol: H = 52,10; O = 59,55; OH = 8,91; SO = 0,99; SO₂ = -70,94 ("NASA Glenn Thermodynamic database", 2014); HS = 33,30 (CHASE, M. W., 1998); HSO = -1,60 (BALUCANI; CASAVECCHIA, 1993; DENIS, 2005). No caso do HSO, diferentes valores são fornecidos pela literatura, como discutido por Denis (DENIS, 2005)

Os canais (a) e (b) foram considerados pela primeira vez por Frenklach e colaboradores (FRENKLACH et al., 1981), que propuseram expressões de Arrhenius a partir de experimentos de tubo de choque, interpretadas com o

auxílio de um complexo modelo cinético. Os autores ressaltam a importância da inclusão da reação (c), gerando HSO, apesar de não a terem incluído explicitamente no modelo.

Que seja de nosso conhecimento, apenas dois trabalhos, desde então, conseguiram obter evidências experimentais da ocorrência da reação $\text{SH} + {}^3\text{O}_2$. Em ambos os casos, no entanto, as evidências são indiretas. Tsuchiya e colaboradores (TSUCHIYA; KAMIYA; MATSUI, 1997) monitoraram as concentrações das espécies atômicas H, S e O e utilizaram um modelo cinético com 30 reações elementares. Supondo que apenas um dos canais (a) – (c) seria relevante, obtiveram o melhor ajuste utilizando o canal (c), com a expressão $k=3,1 \times 10^{-11} \exp(-75 \text{ kJ/mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$ na faixa 1400 – 1850K ($k=4,9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 1400K).

No outro estudo, Stachnik e Molina (STACHNIK; MOLINA, 1987) obtiveram evidências de uma reação lenta $\text{SH} + {}^3\text{O}_2$ mediante introdução de monóxido de carbono no sistema, removendo radicais OH. Devido à diversos outros possíveis canais de degradação do radical SH no meio reacional, apenas estimativas superiores foram obtidas para as velocidades específicas, $k_b < 4 \times 10^{-19} \text{ cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $k_a < 10^{-18} \text{ cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$, sendo este último valor considerado um limite superior superestimado. Além disso, os autores estimaram o limite superior de $10^{-37} \text{ cm}^6\text{molecula}^{-2}\text{s}^{-1}$ para a reação $\text{SH} + {}^3\text{O}_2 [+M] \rightarrow \text{HSO}_2 [+M]$.

Nos demais trabalhos, executados em temperatura ambiente, a ocorrência da reação não foi detectada. A partir dos limites de detecção e incertezas das técnicas e valendo-se de considerações cinéticas, foram estabelecidos limites superiores para a velocidade específica da reação $\text{HS} + \text{O}_2$, independentemente dos produtos, com variação da ordem de grandeza entre 10^{-14} a $10^{-18} \text{ cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Tabela 1.2). É argumentado por Atkinson *et al* (ATKINSON et al., 2004) que o valor recomendado deva ser o menor deles, $k < 4 \times 10^{-19} \text{ cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 298K.

k ($\text{cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$)	T (K)	Referência	Técnica
$\leq 3,2 \times 10^{-15}$	298	(RICE et al., 1981)	PLP – LIF
$< 4 \times 10^{-17}$	298	(BLACK, 1984)	PLP – LIF
$\leq 1 \times 10^{-17}$	298	(FRIEDL; BRUNE; ANDERSON, 1985)	DF – LIF / RF
$< 4 \times 10^{-14}$	298	(SCHÖNLE; RAHMAN; SCHINDLER, 1987)	DF – MS
$< 4 \times 10^{-19}$	298	(STACHNIK; MOLINA, 1987)	PLP – UVA
$< 1,5 \times 10^{-17}$	295	(WANG; LOVEJOY; HOWARD, 1987)	DF – LMR

ARAS – espectrometria de absorção por ressonância atômica; DF – discharge flow; LIF – fluorescência induzida por laser; LMR – ressonância magnética de laser; MS – espectrometria de massas; PLP – fotólise por laser pulsado; RF – fluorescência ressonante; UVA – absorção no ultravioleta

Tabela 1.2 – Velocidades específicas experimentais estimadas para a reação $\text{SH} + {}^3\text{O}_2$. Todas as metodologias monitoraram a evolução da concentração de SH, exceto na fluorescência ressonante (detecção de OH).

1.3.2 $\text{H} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_2 / \text{HOSO} / \text{OH} + {}^3\text{SO}$

A reação termolecular correspondente ($\text{H} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_2 + \text{M}$), proposta originalmente por Webster e Walsh (WEBSTER; WALSH, 1965), é aceita como a primeira etapa da recombinação de radicais catalisadas por enxofre na combustão de misturas hidrogênio-oxigênio em altas temperaturas ($> 800\text{K}$). O HSO_2 reagiria, subsequentemente, com H e OH, regenerando o dióxido de enxofre. Desta forma, o dióxido de enxofre atua como um inibidor de explosão (*second pressure limit of explosion*) principalmente de chamas ricas, nas quais concentrações do radical OH são menores do que as do H.

As velocidades específicas obtidas nas décadas de 1960 e 1970 para experimentos com misturas de gases e chamas são da ordem de $10^{-31} - 10^{-32} \text{ cm}^6\text{molecula}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Tabela 1.2). Adicionalmente, há a estimativa de $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$ para a formação do aduto excitado a partir de variações em linhas hiperfinas no espectro de micro-ondas do hidrogênio atômico induzidas por colisões com SO_2 , que deve representar o limite de alta pressão (GORDON et al., 1978). Apesar da considerável concordância, todos os resultados são indiretos, incorporando muitas aproximações de modelos cinéticos. Poucas concentrações

foram medidas, não havendo nenhuma medição direta da concentração de HSO₂. Além disso, as faixas de temperatura analisadas não foram as mesmas.

k (cm ⁶ molecula ⁻² s ⁻¹)	T (K)	Referência	Técnica
4 x 10 ⁻³²	784	(WEBSTER; WALSH, 1965)	PPE
2 x 10 ⁻³¹	1480-1660	(FENIMORE; JONES, 1965)	MS / AA
1 x 10 ⁻³³	298	(FAIR; THRUSH, 1969)	EEF
2,2 x 10 ⁻³²	1600-2115	(KALLEND, 1972)	THL

AA – absorção atômica; EEF – espectroscopia de emissão fotoelétrica; MS – espectrometria de massas; PPE – medidas de pressões parciais de admissão em experimentos de explosão; RF – técnica do hidróxido de lítio para medição do H.

Tabela 1.3 – Velocidades específicas experimentais estimadas para a reação H + SO₂ + M --> HSO₂ + M.

Dentre os trabalhos subsequentes, Zachariah e Smith (ZACHARIAH; SMITH, 1987) utilizaram amostragens de feixes moleculares analisados por espectrometria de massa para estudar uma série de composições de chamas de baixa pressão ricas em H₂-O₂-N₂-SO₂. Diversas espécies foram detectadas, mas as tentativas de medição do intermediário HSO₂ foram mal sucedidas devido a interferências do isótopo ³³S, provocando sinais de SO₂ e S₂ com mesma massa.

Na verdade, como em nenhuma dessas estimativas houve uma detecção direta do intermediário HSO₂, os resultados podem ter sido influenciados pela formação de HOSO. Apesar do intermediário HOSO ser mais estável do que o HSO₂, vários cálculos teóricos apontam que a reação H+SO₂(+M)--> HOSO(+M) tem barreira de energia consideravelmente maior que a reação H+SO₂(+M)--> HSO₂(+M), tornando-o um canal menos importante. Glarborg e colaboradores (ALZUETA; BILBAO; GLARBORG, 2001) estimaram o limite superior da velocidade específica a 1060K em 3,0 x 10⁻³² cm⁶molecula⁻²s⁻¹ a partir de quantificações por infravermelho de gases produzidos em experimentos de queima em fluxo. No entanto, os autores discutem que os experimentos de chama realizados não são adequados para determinar tal velocidade específica, devido a efeitos de reações laterais envolvendo espécies sulfuradas.

Em um trabalho teórico e experimental, Binns e Marshall reportaram o limite superior experimental para a velocidade específica da reação H+SO₂(+M)-->

HOSO(+M), $k \leq 1,5 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{molecula}^{-2} \text{s}^{-1}$ a 500K (BINNS; MARSHALL, 1991). Modelagens cinéticas a partir de dados *ab initio* PMP4/6-31G**//MP2/3-21G* forneceram velocidades específicas algumas ordens de grandeza menores do que os valores reportados experimentalmente, com uma forte dependência da temperatura na reação devido à alta barreira de energia ($\sim 23 \text{ kcal/mol}$). Resultados CASPT2/*aug-cc-pV(T+d)Z* indicam uma barreira de recombinação semelhante, de 21,4 kcal/mol, a 0K (GARRIDO et al., 2011). A origem da discordância entre estimativas experimentais e teóricas pode ser a não inclusão de determinadas reações nos modelos cinéticos utilizados nas interpretações experimentais (HYNES; WINE, 2000). Outra razão potencial é que talvez os níveis de teoria dos cálculos quanto-mecânicos empregados não tenham sido suficientemente precisos.

Os experimentos mais recentes e completos sobre o assunto são os de Murakami *et al.* (MURAKAMI; ONISHI; FUJII, 2004) e Blitz *et al.* (BLITZ et al., 2006). No primeiro trabalho, a velocidade específica bimolecular da reação $\text{H} + \text{SO}_2$ foi determinada em $k_1 = 1,0 \times 10^{-11} \exp(-66,1 \text{ kJ.mol}^{-1}/RT)$ para a faixa de temperaturas 1400-2200 K, obtido através de medições da concentração de H em um experimento de tubo de choque. Os resultados obtidos se mostraram em bom acordo com os demais disponíveis na literatura até então. No segundo trabalho, a dependência da velocidade específica da reação $\text{H} + \text{SO}_2$ com temperatura e pressão foi medida usando *flash*-fotólise e fluorescência induzida por laser (LIF), para $295 \leq T/K \leq 423$ sob diferentes pressões de hélio. Nessas condições, há exclusivamente a formação de HSO_2 . A partir dos dados experimentais e de resultados teóricos então disponíveis, expressões para diversas velocidades específicas foram obtidas a partir de um modelo de equação mestra. A 300K, as velocidades específicas para a formação de HSO_2 e HOSO são, respectivamente, $2,8 \times 10^{-33}$ e $2,5 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{molecula}^{-2} \text{s}^{-1}$ no limite de baixa pressão e $1,2 \times 10^{-13}$ e $1,9 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$ no limite de alta pressão.

Apesar de sua endotermicidade ($\Delta H_{298}^\theta = 28,7 \text{ kcal/mol}$), o canal $\text{H} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{OH} + {}^3\text{SO}$ pode ser essencial para a simulação do sistema (MANTASHYAN et al., 2014). Nas condições dos experimentos conduzidos por Blitz e colaboradores (BLITZ et al., 2006), a reação procede via formação do intermediário HOSO excitado, com $k = 1,1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$ no limite de baixa pressão a 900K.

1.3.3 OH + SO --> H + SO₂

Muller e colaboradores (MULLER; SCHOFIELD; STEINBERG, 1980; MULLER et al., 1979) monitoraram as espécies OH, SH, S₂, SO e SO₂ em uma série de chamas ricas na faixa de temperatura de 1700-2300K, e mediante análises qualitativas concluíram que a reação OH + ³SO --> H + SO₂ tem papel dominante no controle da distribuição do SO₂. As principais estimativas experimentais estão resumidas na Tabela 1.4. Outras estimativas a partir de dados teórico-experimentais podem ser encontradas na literatura (MUELLER; YETTER; DRYER, 2000; ZACHARIAH; SMITH, 1987).

k / 298K (cm³molecula⁻¹s⁻¹)	T (K)	Referência	Técnica
1.2 x 10 ⁻¹⁰	298	(FAIR; THRUSH, 1969)	EEF
8.4 x 10 ⁻¹¹	298	(JOURDAIN; BRAS; COMBOURIEU, 1979)	DF – EPR
8.2 x 10 ⁻¹¹	295-703	(BLITZ; MCKEE; PILLING, 2000)	FF – LIF

DF – discharge-flow; EEF – espectroscopia de emissão fotoelétrica; EPR – ressonância paramagnética de elétrons; FF – flash-fotólise; ; LIF – laser induced fluorescence;

Tabela 1.4 - Velocidades específicas experimentais estimadas para a reação OH + SO --> H + SO₂.

Blitz e colaboradores (BLITZ; MCKEE; PILLING, 2000) constataram que as velocidades específicas independem da pressão e decrescem fortemente com aumento da temperatura. Uma racionalização deste resultado é feita considerando uma competição entre a isomerização HOSO ↔ HSO₂, que levaria rapidamente à dissociação H + SO₂, e a reação inversa HOSO --> OH + ³SO. No entanto, os autores não consideraram a possibilidade de decomposição direta HOSO --> H + SO₂.

Um estudo interessante sobre a decomposição dos intermediários HOSO e HSO₂ foi realizado por Frank e colaboradores (FRANK et al., 1997). Os compostos foram gerados em fase gasosa pela redução dos cátions correspondentes por colisões com moléculas com baixo potencial de ionização, e estudados por técnicas de espectrometria de massas com neutralização-reionização, além de cálculos *ab initio* e RRKM. O radical HOSO formado dissocia-se, preferencialmente, em OH + SO, o que é explicado pela formação de estados eletrônicos dissociativos

ou metaestáveis na redução do HOSO⁺. A fotoexcitação das moléculas de HOSO não-dissociadas abririam o canal H+SO₂, enquanto excitações colisionais não alterariam a proporção relativa dos canais. Já o HSO₂ dissocia-se, preferencialmente, em H+SO₂, como esperado pelas estimas teóricas no estado eletrônico fundamental.

Diversos trabalhos teóricos têm se dedicado a estudar essa reação, inclusive considerando efeitos de estados ro-vibracionais mediante, por exemplo, dinâmicas quase-clássicas em superfícies analíticas DMBE (BALLESTER; VARANDAS, 2005). Indicamos ao leitor interessado consultar o recente artigo sobre o assunto (PIRES et al., 2014) e as referências nele citadas.

1.3.4 HSO + O --> produtos

De acordo com nosso conhecimento, não há velocidades específicas experimentais medidas para a reação HSO + O reportadas na literatura. A exceção é a reação HSO + O --> HS + O₂, cuja constante pode ser estimada a partir da velocidade específica experimental da reação inversa (TSUCHIYA; KAMIYA; MATSUI, 1997) e de parâmetros termoquímicos. Provavelmente, devido à falta de parâmetros e à existência de reações laterais mais importantes envolvendo HSO e O, poucos modelos cinéticos na literatura incluem equações elementares envolvendo esses reagentes (MUELLER; YETTER; DRYER, 2000; RASMUSSEN; GLARBORG; MARSHALL, 2007). Nesses casos, as velocidades específicas utilizadas foram estimadas pelo modelo Rice-Ramsperger-Kassel quântico (RRKR) a 1 atm e 300-1500K por Glarborg e colaboradores (GLARBORG et al., 1996).

Canal	A	n	E _a
HSO + O --> H + SO ₂	4,5 x 10 ¹⁴	-0,40	0,00
HSO + O --> HOS + O	4,8 x 10 ⁰⁸	1,02	5,34
HSO + O --> SO + OH	1,4 x 10 ¹³	0,15	0,30
HSO + O + M --> HOSO + M	6,9 x 10 ¹⁹	-1,61	1,59
HSO + O + M --> HSO ₂ + M	1,1 x 10 ¹⁹	-1,73	-0,05

Tabela 1.5 – Parâmetros cinéticos para os canais da reação HSO+O (GLARBORG et al., 1996). $k=AT^n \exp(-E_a/RT)$, e o sistema de unidades é cm⁻³-mol-s-kcal-K.

Não é evidente a razão pela qual o canal $\text{HSO} + \text{O} \rightarrow \text{HS} + {}^3\text{O}_2$ não foi incluído. Os valores das energias de ativação são pequenos. A 300K a velocidade específica do canal $\text{HSO} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{SO}_2$ é $7,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$, aproximadamente o dobro do canal $\text{HSO} + \text{O} \rightarrow \text{SO} + \text{OH}$ e seis ordens de grandeza mais rápida que a reação $\text{HSO} + \text{O} \rightarrow \text{HOS} + \text{O}$. Não sabemos os detalhes do modelo, uma vez que a referência citada ainda seria publicada e não foi encontrada.

1.4 Justificativas para investigações teóricas do sistema [H,S,O,O]

O breve levantamento na seção 1.3 deixa claro a escassez de parâmetros cinéticos experimentais para o sistema [H,S,O,O]. Mesmo quando disponíveis, em grande parte são estimativas a partir de modelos cinéticos nos quais estão embutidas hipóteses acerca dos canais relevantes e erros associados às constantes de outras reações. Além disso, determinadas etapas consideradas elementares nos modelos contradizem as previsões teóricas.

A determinação experimental de velocidades específicas associadas ao sistema [H,S,O,O] padecem de uma série de limitações que podem comprometer a precisão dos resultados, sendo a presença de diversas reações laterais a principal delas. Para citar algumas, o radical sulfidríla reage rapidamente com outros radicais sulfidríla ou hidroxila, requerendo baixas concentrações de SH nos experimentos, dificultando as medições. O hidrogênio atômico formado em experimentos de fotólise pode regenerar SH pela reação $\text{H} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HS}$, levando à obtenção de menores valores para velocidades específicas das reações de oxidação da sulfidríla (HERNDON; RAVISHANKARA, 2006). Hidroxilas geradas podem regenerar o SH ao reagir com o H_2S , afetando os resultados cinéticos (RESENDE; ORNELLAS, 2003). Reações escuras em experimentos fotoquímicos podem aumentar as incertezas nas concentrações iniciais.

Neste cenário, resultados teóricos que contribuam para a elucidação dos mecanismos reacionais e que forneçam subsídios para cálculos de parâmetros cinéticos elementares do sistema [H,S,O,O] são de extrema importância.

Grande parte dos cálculos *ab initio* presentes na literatura utilizam níveis de teoria relativamente simples, considerados qualitativos ou semi-quantitativos.

Cálculos mais precisos são, geralmente, cálculos pontuais (*single-points*) usando geometrias otimizadas em níveis mais simples de teoria. Apesar de haver indícios de que esta estratégia tenha sido bem-sucedida em alguns casos (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009), não há garantias sobre sua generalidade.

Talvez ainda não tenha sido dada a devida atenção a questões fundamentais associadas à metodologia, como a validade do uso de métodos baseados em uma única função de referência (*single-reference*) no cálculo da SEP. Entre os trabalhos em que algum cuidado foi tomado, Goumri e colaboradores (GOUMRI et al., 1999) reotimizaram em nível QCISD algumas geometrias originalmente obtidas em nível UHF/MP2 para as quais a contaminação de spin se mostrou excessivamente alta, atestada por coeficientes CI em cálculos CASSCF tipicamente de sistemas com características multiconfiguracionais (RESENDE; ORNELLAS, 2003). De maneira semelhante, diagnósticos T1 *coupled-cluster* (CC) em cálculos G3 foram excessivamente altos para aduto HSOO, para o qual o maior coeficiente CI (*configuration interaction*) da função de onda *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF) também é alto (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009). Tal caráter multiconfiguracional já havia sido qualitativamente discutido anteriormente (LAAKSO et al., 1994). Mesmo com tratamentos do tipo CI ou CC, a função de onda advinda do uso de um único determinante como referência pode estar qualitativamente incorreta, como será discutido em mais detalhe na seção 3.6.

Avaliações acerca da estrutura eletrônica ao longo da SEP [H,S,O,O], *i.e.* do caráter dos orbitais ocupados e das excitações mais importantes são praticamente inexistentes. Em métodos multiconfiguracionais, tal controle é essencial para que se garanta uma descrição eletrônica uniforme entre as estruturas desejadas. Essa garantia pode não ser possível somente fixando o número de orbitais envolvidos, ainda que ordenados por parâmetros como número de ocupação ou energias associadas. Mesmo em métodos *single-reference*, a função de onda de referência otimizada pode não ser unívoca, principalmente em situações de quase degenerescência, em que pode haver forte dependência dos orbitais de partida escolhidos.

Subjacente à avaliação da estrutura eletrônica está a estrutura química dos compostos e dos mecanismos de reação. Apesar de não ser necessária para a

obtenção da SEP, o conhecimento das estruturas químicas permitem uma melhor compreensão sobre o comportamento do sistema, podendo trazer ganhos no poder de previsão para sistemas e reações análogas.

Outro ponto relevante é sobre correções para o erro de superposição de base (*Basis Set Superposition Error*, BSSE). A maior parte dos trabalhos utiliza cálculos pontuais de extrapolação para base infinita (*complete basis-set*, CBS). Existem diversas propostas de modelos CBS na literatura, construídas a partir de sistemas-modelo e validados com *benchmarks* de moléculas pequenas (na maior parte, diatômicas e triatômicas). No entanto, a escolha do modelo nesses trabalhos tem sido arbitrária, isto é, pouca ou mesmo nenhuma avaliação crítica tem sido feita sobre suas validades ao serem aplicadas ao sistema [H,S,O,O].

Por fim, poucos trabalhos teóricos consideram explicitamente a possibilidade de participação de estados eletrônicos excitados no sistema [H,S,O,O]. O envolvimento de estados quarteto no canal $\text{HS} + {}^3\text{O}_2 \rightarrow {}^3\text{S} + \text{HO}_2$ foi sugerido por Resende e Ornellas (RESENDE; ORNELLAS, 2003), sendo posteriormente confirmado por otimizações do estado de transição CASSCF (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009). O envolvimento de estados excitados das espécies O_3 e HSO na reação $\text{HS} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO} + {}^3\text{O}_2$ é discutido teórica e experimentalmente (KENDALL et al., 1984; RESENDE; ORNELLAS, 2001; SCHURATH; WEBER; BECKER, 1977). No entanto, muito pouco ou nada têm sido discutido sobre a participação de estados eletrônicos excitados dubleto na SEP [H,S,O,O]. Uma exceção fica por conta do trabalho de Viggiano e Midey, que obtiveram energias de excitação vertical para os mínimos HSO_2 e HOSO pelo método G2 a partir de geometrias MP2 (MIDEY; VIGGIANO, 2007).

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a SEP [H,S,O,O], combinando cálculos do tipo *Coupled Cluster* Restrito com Camada Aberta (*Resctricted-Open Coupled Cluster*) com simples, duplas e perturbação de triplas (ROCCSD(T)) e com cálculos de Interação de Configurações com Múltiplas Referências (*Multi-Reference Configuration Interaction* (MRCI)). Canais dissociativos com três ou quatro fragmentos foram desconsiderados, assim como o limite HO₂ + S.

A aplicabilidade dos níveis de teoria para cada estrutura otimizada é discutida, sendo que as descrições multiconfiguracionais foram inspecionadas para garantir, dentro do possível, a uniformidade da função de onda para as diversas estruturas. A consistência em tamanho dos diferentes métodos foi discutida e inclui investigações acerca das metodologias de correção em quarta ordem à energia MRCI (MRCI+Q) mais adequadas ao sistema.

Todas as otimizações de geometria e cálculos de frequências foram realizados com ambos ou com um destes níveis de cálculo. Cálculos de Coordenadas Intrínsecas de Reação (*Intrinsic Reaction Coordinate* (IRC)) foram realizados para a maior parte das estruturas de estados de transição para verificar suas conectividades com os reagentes e produtos. Adicionalmente, correções para base infinita (CBS) são calculadas, avaliando-se qual o esquema mais adequado dentre algumas proposições na literatura.

Em paralelo, foram realizadas avaliações sobre as estruturas químicas para determinados pontos estacionários e caminhos de reação, para investigar o comportamento químico e confirmar a natureza dos estados eletrônicos envolvidos. Apesar de o objetivo ser de estudar a SEP no seu estado eletrônico fundamental, cálculos de estados excitados foram efetuados quando houve suspeita de sua participação, incluindo algumas otimizações de geometria e de cruzamentos eletrônicos (ponto de menor energia na *crossing seam*).

Ao obter estruturas otimizadas, energias, frequências vibracionais, potenciais de rotações internas e elucidar mecanismos de reação, esperamos fornecer subsídios essenciais para trabalhos futuros que calculem parâmetros cinéticos para o sistema [H,S,O,O], seja através de teorias estatísticas (TST, TST variacional,

RRKM) ou através de cálculos explícitos de trajetórias (metodologias como dinâmicas quase-clássicas em superfícies globais analíticas ou por dinâmicas quânticas, cujas discussões fogem ao escopo deste trabalho).

3 MÉTODOS

Nesse capítulo serão abordados, resumidamente, aspectos importantes das metodologias utilizadas no presente trabalho, supondo que o leitor já possua alguma familiaridade com princípios básicos da Química Quântica. Em grande parte, a teoria abordada encontra-se discutida por Jensen (JENSEN, 2007). Para a discussão do método *coupled-cluster* e de questões relacionadas à consistência e extensividade, recomenda-se fortemente a leitura do artigo publicado por Peter Taylor (TAYLOR, 1994). A seção 3.9, sobre estados eletrônicos excitados e métodos além da aproximação de Born-Oppenheimer, será baseada em Mohallem e Prudente (MOHALLEM; PRUDENTE, 2007).

No geral, a base utilizada em todos os cálculos foi a *aug-cc-pV(T+d)Z* (DUNNING; PETERSON; WILSON, 2001; PETERSON; WOON; DUNNING, 1994). A escolha da base, com funções *d* adicionais para o enxofre, se deve a erros nas previsões para sistemas com esse elemento utilizando a família de funções de base *cc-pVXZ* (BAUSCHLICHER; PARTRIDGE, 1995; BAUSCHLICHER; RICCA, 1998; MARTIN; UZAN, 1998; MARTIN, 1998). Para cálculos de extrapolação CBS (*Complete Basis Set*), em que múltiplos esquemas foram testados (seção 3.8), cálculos adicionais com as bases *aug-cc-pV(Q+d)Z*, *aug-cc-pV(5+d)Z* e *aug-cc-pV(6+d)Z* foram efetuados. Por simplicidade, tais bases serão referidas neste por *aV(n+d)Z*, $n=(T,Q,5,6)$.

Os resultados *ab initio* (CASSCF, MRCI, CC) foram obtidos com o programa MOLPRO (WERNER et al., 2012). As exceções foram cálculos de otimização de geometria no espaço de cruzamento eletrônico (seção 3.9) realizados com o programa Columbus (LISCHKA et al., 2011) e cálculos *Completely Renormalized Coupled-Cluster* (seção 3.6.2), ou CR-CC(2,3) (PIECUCH; WŁOCH, 2005; WŁOCH; GOUR; PIECUCH, 2007), obtidos com o programa GAMESS-US (SCHMIDT et al., 1993).

Valores de energia, estruturas otimizadas, extrapolações CBS, energias vibração do zero (*zero-point vibrational energy*, ZPVE), frequências e caminhos de reação foram obtidos no mesmo nível de teoria, a não ser que mencionado explicitamente. Figuras com estruturas e isosuperfícies de orbitais (valor do

contorno igual a 0,1, a menos que dito o contrário) foram geradas no programa MOLDEEN (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000).

As estruturas de mínimo e de estados de transição (*Transition State*, TS) foram confirmadas por cálculo de frequências, sendo que coordenadas intrínsecas de reação (*intrinsic reaction coordinate*, IRC) foram obtidas para confirmar a conectividade da maior parte dos TS com os respectivos reagentes e produtos.

3.1 Método de Interação de Configurações (*Configuration Interaction* (CI))

Tomando o modelo Hartree-Fock (HF) como modelo de partículas independentes de referência para sistemas polieletrônicos, sem entrar no mérito dos eventuais problemas a ela associados (NASCIMENTO, 2007), podemos definir uma função de onda multi-determinantal genérica da forma da eq. (0.0)

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_i c_i \Phi_i \quad (0.0),$$

em que Ψ_0 é uma função de onda HF (produto de um determinante de Slater por um fator de normalização) e o termo à direita é uma expansão em um número arbitrário de determinantes de Slater.

Determinantes construídos a partir da troca de orbitais moleculares (*molecular orbitals*, MO) ocupados por MOs descocupados, são chamados de determinantes excitados. Uma excitação simples corresponde à troca de um spin-orbital. Duas trocas simultâneas são chamadas de excitações duplas, e dessa forma há excitações triplas, quádruplas, etc, até a ordem equivalente ao número de elétrons N_{elec} . Se a expansão contiver todos as excitações possíveis dentro do espaço dos MOs, teremos a função *Full Configuration Interaction* (Full-CI)

$$\Psi_{full-CI} = \Psi_0 + \sum_I \sum_A c_I^A \Psi_I^A + \sum_{I>J} \sum_{A>B} c_{IJ}^{AB} \Psi_{IJ}^{AB} + \sum_{I>J>K} \sum_{A>B>C} c_{IJK}^{ABC} \Psi_{IJK}^{ABC} + \dots \quad (0.0)$$

onde os índices I, J, K se referem a *spin*-orbitais ocupados no determinante HF e os índices A, B, C... se referem a *spin*-orbitais desocupados. Funções do tipo Ψ_I^A são obtidas trocando o spin-orbital I por A, sendo uma excitação simples, e c_I^A é o

coeficiente CI correspondente. Da mesma forma, Ψ_{IJ}^{AB} corresponde a uma excitação dupla com coeficiente CI c_{IJ}^{AB} , e assim por diante, até os termos de N_{elec} -ésimas excitações.

Mantendo-se fixos os orbitais e aplicando-se o princípio variacional, obtém-se um conjunto de equações seculares a partir das quais podem-se obter os coeficientes CI e, conseqüentemente, as energias de todos estados eletrônicos, dentro do espaço de funções de base utilizado, pela diagonalização da chamada matriz CI. Alternativamente, pode-se obter apenas as energias de um número reduzido de estados utilizando procedimentos iterativos a partir de conjuntos iniciais adequados de coeficientes CI para cada estado, método conhecido como CI-direto. Em teoria, as energias obtidas são exatas para o Hamiltoniano utilizado, dentro do espaço de funções de base escolhido.

É possível mostrar que, se os determinantes forem construídos a partir de orbitais HF canônicos, a matriz CI pode ser simplificada de tal forma a assumir uma estrutura bloco-diagonal. Em particular, o teorema de Brillouin revela que os elementos de matriz (para Hamiltonianos não-relativísticos, sem acoplamento spin-órbita) entre o determinante HF e determinantes com excitação simples são nulos. Determinantes que diferem entre si por mais de dois *spin*-orbitais também apresentam elementos nulos na matriz CI.

Mesmo para sistemas pequenos, cálculos *full-CI* podem ser computacionalmente proibitivos, já que o número de determinantes cresce quase que fatorialmente com o número de orbitais. Para tornar tratável o problema, usualmente realiza-se algum tipo de truncamento da expansão CI, como nos métodos CIS e CISD, com truncamento até excitações simples ou simples e duplas, respectivamente. Apesar de excitações simples não afetarem diretamente a energia do estado fundamental, elas fornecem maior flexibilidade à função de onda, principalmente para sistemas com forte caráter multiconfiguracional, e podem ser críticas para o cálculo de outras propriedades moleculares.

3.2 Métodos Auto-Consistente Multiconfiguracional (MCSCF) Auto-Consistente no Espaço Ativo Completo (CASSCF)

O método *Multi-Configuration Self-Consistent Field* (MCSCF) pode ser entendido como um CI em que tanto os coeficientes CI quanto os orbitais são otimizados. Para um mesmo número de configurações utilizadas, a energia de uma função de onda MCSCF será menor ou igual que a que a de um CI, já que mais parâmetros variacionais são introduzidos. Em outros termos, os orbitais virtuais HF não são necessariamente os melhores para descrever a função de onda com múltiplos determinantes.

Na literatura é bastante comum encontrar afirmações de que métodos multiconfiguracionais resgatam uma parcela de correlação chamada de “correlação estática” (ou “não-dinâmica”), enquanto outros métodos recuperariam parte da “correlação dinâmica”. Na correlação estática, a redução da energia é atribuída ao efeito de relaxamento parcial da restrição de dupla-ocupação orbital do modelo HF, permitindo a descrição de efeitos de quase-degenerescência (diferentes configurações com energias próximas, apresentando pesos relevantes na função MCSCF), por exemplo. O restante da energia de correlação seria então genuinamente devido à interação instantânea entre os elétrons.

Esse tipo de classificação das energias de correlação é altamente questionável (NASCIMENTO, 2007), a começar pela falta de um critério formal objetivo para a distinção entre elas. De qualquer forma, pretende-se ressaltar que funções HF podem não ser capazes de descrever qualitativamente determinadas situações, para as quais os métodos MCSCF são, em geral, computacionalmente acessíveis e capazes de fornecer descrições qualitativas corretas. A redução da energia HF em relação à *full-CI*, no entanto, é pequena, e cálculos adicionais são necessários para resgatar parcelas significativas de correlação eletrônica e consequentemente fornecer resultados quantitativos.

Uma das maiores dificuldades com funções MCSCF é selecionar as configurações relevantes para a propriedade desejada. Um caso particular de função de onda MCSCF comumente empregada para tal é a *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF). Nela, os MOs são divididos em espaços ativo e

inativo. O espaço ativo é composto tipicamente por alguns orbitais HF originalmente ocupados e por alguns orbitais virtuais adicionais, e permitem-se todas as excitações possíveis dentro desse espaço. Em outras palavras, é feito um *full-CI* com os elétrons correspondentes nesse espaço, só que otimizando inclusive os orbitais, de tal maneira que os orbitais naturais CASSCF (obtidos por uma transformação dos orbitais que diagonalize a matriz de densidade CASSCF) podem assumir valores fracionários entre 0 e 2. Os demais orbitais ocupados e virtuais são mantidos com ocupações fixas (2 e 0, respectivamente), compondo assim o chamado espaço inativo.

No caso limite da inclusão de todos os MOs no espaço ativo, a função CASSCF é formalmente igual à *full-CI*. Neste caso o esforço computacional de reotimizar os orbitais seria desnecessário, e, na prática, o modelo CASSCF é restrito a um espaço reduzido de MOs. A notação usual para identificar o espaço ativo é CASSCF(n,m), em que n é o número de elétrons e m é o número de orbitais desse espaço.

O sistema [H,S,O,O] apresenta 33 elétrons, dos quais 14 são de camada interna e os 19 restantes são provenientes das camadas de valência atômicas. Para as funções de referência, foi empregada a descrição *Restricted-Open Hartree-Fock* (ROHF), contendo 16 orbitais duplamente ocupados (7 de caroço e 9 de valência) e 1 orbital mono-ocupado (*open-shell*). Nos resultados empregando funções MCSCF, foram calculadas funções CASSCF(19,13), isto é, com total de 13 orbitais no espaço ativo, 3 a mais do que os orbitais de valência HF. Em casos especiais de busca de cruzamentos eletrônicos, foram empregadas funções mais simples CASSCF(19,11).

Para que as descrições CASSCF sejam sempre consistentes, é necessário escolher cuidadosamente o espaço ativo inicial, conferindo posteriormente os orbitais otimizados. No entanto, por várias ocasiões nesse trabalho isso não foi possível, por dois motivos principais. O primeiro é que dependendo da região da SEP, as conectividades atômicas são diferentes, além do que ligações podem estar parcialmente formadas (principalmente nos estados de transição), tornando inviável a escolha de um mesmo espaço ativo adequado para todas elas. Em segundo lugar, mesmo escolhendo um determinado espaço ativo inicial, não raramente o processo iterativo de otimização da função de onda modifica esse

espaço, minimizando a energia. Isso aconteceu principalmente em casos onde se introduziu um orbital com caráter $\sigma^*(\text{S-H})$ no espaço ativo, mas que se converteu num orbital com densidades essencialmente nos átomos de oxigênio ou na sua ligação com o enxofre. Assim, optou-se nesse trabalho por adicionar os orbitais virtuais HF de menor energia ao espaço ativo, salvo quando explicitamente mencionado. Ainda assim, esperamos que as descrições qualitativas estejam corretas. Tal problema é minimizado, no entanto, com a inclusão de mais correlação eletrônica, como em métodos *Multi-Reference Configuration Interaction* (MRCI), como veremos a seguir.

3.3 O Método CI Multi-Referencial (Multi-Reference CI Configuration Interaction MRCI)

As configurações utilizadas na função de onda CI descrita na seção 3.1 foram construídas pela excitação de elétrons a partir de um único determinante de Slater, o que é equivalente a tomar a função HF como referência. No entanto, podem-se promover excitações (geralmente CISD) a partir de mais de um determinante, ou seja, de mais de uma referência, o que dá origem ao método batizado de Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI). Geralmente, toma-se uma função MCSCF como referência.

Tomemos um exemplo de um cálculo MCSCF com excitações duplas seguidas por um MRCI com excitações simples e duplas. Do ponto de vista de uma referência HF, o cálculo MRCI introduziu determinantes com excitações de ordens simples, duplas, triplas e quádruplas, sendo que nesses últimos dois casos as excitações CI partiram de determinantes MCSCF duplamente excitados. Quando se parte de uma função de referência CASSCF, ordens ainda maiores de excitação podem ser contabilizadas, sendo possível assim obter funções de onda de alta qualidade e com uma certa seletividade, dada pela escolha do espaço ativo.

O custo computacional de um cálculo MRCI, no entanto, pode rapidamente tornar-se muito grande. Um CISD que teria N_{CISD} configurações se realizado com referência única, aplicado a uma função MCSCF com N_{MCSCF} determinantes, gerará um MRCI com aproximadamente $N_{\text{CISD}} \times N_{\text{MCSCF}}$ configurações. Há situações, então, em que se opta por escolher apenas uma parcela das configurações MCSCF como

referência, o que usualmente é feito pela imposição de algum valor de corte para o grau de importância das configurações, abaixo do qual elas são desprezadas. É importante notar que esse tipo de seleção de estados pode causar problemas na comparação de energias em geometrias diferentes, pois algumas configurações MCSCF podem ser escolhidas como referência em determinados pontos e em outros não. Isso pode causar pequenos erros no cálculo de diferenças de energia e dificuldades de convergência em uma otimização de geometria, problema este observado em algumas situações nesse trabalho.

Os cálculos MRCI pontuais realizados nesse trabalho utilizaram funções CASSCF(19,13) como referência, sem nenhuma seleção de estados, totalizando 104.014 *Configurational State Functions* (CSFs) de referência para simetria C_1 e 52.444 CSFs para simetria C_s . O programa Molpro utiliza um algoritmo especial de contração para cálculos MRCI (WERNER; KNOWLES, 1988), de tal forma que o número final de configurações na função MRCI é reduzido da ordem de 10^{10} para 10^7 , no caso de simetria C_1 .

3.4 Consistência de Tamanho e extensividade (*Size consistency e size extensivity*)

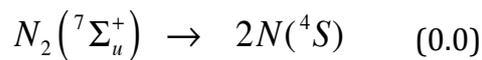
Pople e colaboradores (POPLE; BINKLEY; SEEGER, 1976) definiram um método como sendo consistente em tamanho (*size-consistent*) quando a seguinte relação é válida:

$$E_{AB}(r \rightarrow \infty) = E_A + E_B \quad (0.0),$$

isto é, quando a energia obtida para um sistema cujos dois fragmentos estão infinitamente afastados (por exemplo 100 Å) é igual à soma das energias calculadas separadamente para cada fragmento. É possível mostrar que métodos CI truncados como o CISD não são consistentes em tamanho, e logo discutiremos o motivo.

Outro conceito similar, é o de método extensivo em tamanho (*size-extensive*), que pode ser definido como aquele capaz de fornecer o escalonamento correto da energia com o número de partículas do sistema. Esse é um conceito mais geral, que pode se aplicar a sistemas com números quaisquer de fragmentos

moleculares ou mesmo a sistemas atômicos isolados, a partir do qual se queira verificar o escalonamento da energia com o número de elétrons incluídos no tratamento de correlação, por exemplo. A definição da consistência em tamanho é restrita ao processo de fragmentação, e, em princípio, é possível imaginar diferentes processos de fragmentação para um mesmo sistema, que podem ser ou não consistente em tamanho. Por exemplo, para a dissociação da molécula de N_2 indicada em (0.0)



o tratamento Hartree-Fock fornece uma descrição correta, sendo consistente em tamanho. No entanto, a dissociação do estado fundamental



não é bem descrita nesse mesmo nível de teoria, gerando energias muito altas para os fragmentos atômicos. Assim, o método HF é sempre extensivo em tamanho, mas nem sempre consistente em tamanho. Para esta última propriedade, é necessário que o modelo seja capaz de descrever corretamente o processo de fragmentação específico, o que vai além do tratamento de correlação eletrônica. Por fim, um método que não é consistente em tamanho, conseqüentemente, também não será extensivo em tamanho.

Existem diversas formas de mostrar por que um método CI truncado (de referência única ou multireferência) não é consistente em tamanho. Uma delas é através da separabilidade multiplicativa da função de onda (PRIMAS, 1965). Em termos simples, para o caso de dois sistemas A e B não interagentes descritos individualmente pelas funções de onda Ψ_A e Ψ_B , a função de onda total do sistema deve ser o produto antissimetrizado dessas duas funções.

$$|\Psi_{AB}\rangle_{(r \rightarrow \infty)} = |\Psi_A \Psi_B\rangle \quad (0.0)$$

Para um tratamento CISD com referência HF, por exemplo, as funções de onda Ψ_A e Ψ_B apresentam termos de excitações simples e duplas, cada uma. Isso que dizer que a função de onda total do sistema deverá apresentar, além de excitações simples e duplas, excitações triplas e quádruplas cujos coeficientes CI são produtos dos coeficientes CI das excitações dos sistemas individuais.

No entanto, ao tratar o sistema pelo método CISD, a função Ψ_{AB} apresentará apenas determinantes com excitações simples e duplas. A falta dos termos de excitação de terceira e quarta ordens mencionadas no parágrafo anterior reduz os parâmetros variacionais do sistema, de tal forma que a energia será mais alta do que a soma das energias individuais de A e B. A ausência desses termos de maior ordem, produtos de termos de menor ordem, remove da função de onda a descrição fisicamente razoável de separabilidade dos subsistemas, o que cria efeitos espúrios e acaba com a consistência e a extensividade. O mesmo raciocínio se aplica a qualquer CI truncado com qualquer tipo de referência, já que haverá sempre termos de ordens maiores no produto das funções de onda dos componentes individuais. No entanto, o método *full-CI* ou CASSCF, por incluírem excitações de todas as ordens no espaço selecionado de orbitais, não sofrem desse problema.

3.5 Teoria *Coupled-Cluster*

No desenvolvimento que se segue, adotaremos a notação de segunda quantização para denotar configurações excitadas

$$\Psi_{IJ}^{AB} = X_B^+ X_J X_A^+ X_I \Psi_0 \quad (0.0),$$

em que X_A^+ e X_B^+ são operadores de criação dos spin-orbitais A e B, enquanto X_I e X_J são operadores de aniquilação dos spin-orbitais I e J. A expansão CI da equação (0.0) pode ser reescrita como:

$$\Psi_{full-CI} = \left(1 + \sum_I \sum_A c_I^A X_A^+ X_I + \sum_{I>J} \sum_{A>B} c_{IJ}^{AB} X_B^+ X_J X_A^+ X_I + \dots \right) \Psi_0 \quad (0.0),$$

ou, em uma notação mais compacta,

$$\Psi_{full-CI} = (1 + C_1 + C_2 + \dots) \Psi_0 \quad (0.0),$$

em que o termo C_1 , por exemplo, é dado por

$$C_1 = \sum_I \sum_A c_I^A X_A^+ X_I \quad (0.0).$$

Por fim, podemos simplificar ainda a expressão (0.0) para a forma $\Psi_{full-CI} = (1 + C) \Psi_0$, em que todas as excitações são compreendidas no termo C . Assim, função de onda CI é construída segundo um *ansatz* linear. Já uma função *coupled-cluster* (CC) obedece um *ansatz* exponencial:

$$\Psi_{CC} = \exp(T) \Psi_0 \quad (0.0),$$

em que

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \dots \quad (0.0)$$

e

$$T_1 = \sum_I \sum_A t_I^A X_A^+ X_I \quad (0.0)$$

e assim por diante para os demais termos, em completa analogia ao desenvolvimento feito para a função CI, só que trocando o símbolo “ C ” por “ T ” e o “ c ” por “ t ”. Expandindo a exponencial da equação (0.0) em termos de uma série de potência, temos:

$$\begin{aligned} \exp(T) = & 1 + T_1 + T_2 + T_3 \dots \\ & + \frac{1}{2!} T_1^2 + T_1 T_2 + \frac{1}{3!} T_1^3 + \frac{1}{4!} T_1^4 + \frac{1}{2!} T_1^2 T_2 + T_1 T_3 + \frac{1}{2!} T_2^2 \dots \end{aligned} \quad (0.0),$$

em que, por exemplo, termos quadráticos tomam a forma indicada na equação (0.0)

$$T_2^2 = T_2 T_2 = \sum_{I>J} \sum_{A>B} t_{IJ}^{AB} t_{KL}^{CD} X_B^+ X_J X_A^+ X_I X_D^+ X_L X_C^+ X_K \quad (0.0).$$

Desta forma, o *ansatz* exponencial naturalmente gera o que chamaremos de *aglomerados (clusters) desconectados*, que são exatamente as excitações cujos coeficientes podem ser expressos como o produto dos coeficientes de excitações de menor ordem, em contraposição aos *clusters conectados*, que envolvem excitações que não podem ser decompostas em tais tipos de produtos. Eram exatamente termos de aglomerados conectados que faltam à função CISD para que ela seja extensiva em tamanho, como discutido na seção 3.4. Na prática, funções CC são truncadas, como no método CCSD:

$$T_{CCSD} = T_1 + T_2 \quad (0.0)$$

A expansão da equação (0.0) fica, neste caso:

$$\exp(T) = 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2!} T_1^2 + T_1 T_2 + \frac{1}{3!} T_1^3 + \frac{1}{4!} T_1^4 + \frac{1}{2!} T_1^2 T_2 + \frac{1}{2!} T_2^2 \dots \quad (0.0).$$

O truncamento não suprime os clusters desconectados, de tal forma que o método CCSD é extensivo em tamanho.

A obtenção das expressões para a energia e os coeficientes (geralmente referidos como amplitudes, na teoria CC) da expansão CCSD envolve várias manipulações algébricas, fugindo ao escopo desse trabalho, mas que podem ser encontradas em várias referências (TAYLOR, 1994). De maneira geral, as equações são extremamente simplificadas quando se utilizam orbitais

moleculares obtidos pelas equações de Fock no método HF. Neste caso, os elementos da matriz hamiltoniana envolvendo determinantes que diferem entre si por mais de dois spin-orbitais serão nulos. Isso faz com que a soma das ordens dos clusters desconectados não ultrapasse quatro. A expressão da energia de correlação CCSD é dada pela equação (0.0):

$$e_{CCSD} = \langle \Psi_0 | W \left(\frac{1}{2} T_1^2 + T_2 \right) | \Psi_0 \rangle \quad (0.0)$$

em que o operador W é equivalente ao operador Hamiltoniano subtraído da energia HF, expresso pela equação

$$W = H - E_0 + \sum_{I(ocup)} \varepsilon_I X_I^+ X_I - \sum_{A(virt)} \varepsilon_A X_A^+ X_A \quad (0.0),$$

cuja forma é adequada para o uso de orbitais Hartree-Fock canônicos. As expressões para as amplitudes simples e duplas conectadas são dadas a seguir:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_I - \varepsilon_A) t_I^A &= \langle \Psi_I^A | WT_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_I^A | WT_2 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_I^A | WT_1 T_2 | \Psi_0 \rangle \\ &+ \langle \Psi_I^A | \frac{1}{2} WT_1^2 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_I^A | \frac{1}{3} WT_1^3 | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (0.0)$$

e

$$\begin{aligned} (\varepsilon_I + \varepsilon_J - \varepsilon_A - \varepsilon_B) t_{IJ}^{AB} &= \langle \Psi_{IJ}^{AB} | W | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_{IJ}^{AB} | WT_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_{IJ}^{AB} | WT_2 | \Psi_0 \rangle \\ &+ \langle \Psi_{IJ}^{AB} | WT_2^2 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_{IJ}^{AB} | WT_1 T_2 | \Psi_0 \rangle \\ &+ \langle \Psi_{IJ}^{AB} | \frac{1}{2} WT_1^2 T_2 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_{IJ}^{AB} | \frac{1}{2} WT_1^2 | \Psi_0 \rangle \\ &+ \langle \Psi_{IJ}^{AB} | \frac{1}{3!} WT_1^3 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_{IJ}^{AB} | \frac{1}{4!} WT_1^4 | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (0.0).$$

A fim de obter resultados mais quantitativos, seria desejável a inclusão de excitações triplas conectadas cuja inclusão direta na equação (0.0) levaria a uma função de onda CCSDT, de custo computacional proibitivo para a maioria das aplicações. Assim, uma das estratégias alternativas adotada na literatura é uma abordagem perturbacional para as excitações triplas conectadas através de métodos não iterativos, em que as equações com tais excitações não são acopladas às demais. Dado que a energia MP4 (Møller-Plesset de quarta ordem) contém os mesmos termos presentes na função CCSD somados às contribuições de excitações triplas conectadas, as funções de onda obtidas por tais métodos são ditas corrigidas em quarta ordem, no sentido da teoria de perturbação.

Cálculos comparando resultados CCSDT com métodos aproximados para triplas conectadas apontam que métodos perturbativos são menos caros e geralmente melhores aproximações à energia CCSDT do que as fornecidas por métodos iterativos (SCUSERIA; LEE, 1990). Dentre a série de métodos perturbativos, o método denominado CCSD+T(CCSD) (URBAN et al., 1985) apresenta a correção de quarta-ordem segundo a equação (0.0)

$$T(4) = \sum_{I>J>K} \sum_{A>B>C} (D_{IJK}^{ABC})^{-1} |W_{IJK}^{ABC}|^2 \quad (0.0),$$

em que

$$D_{IJK}^{ABC} = \varepsilon_I + \varepsilon_J + \varepsilon_K - \varepsilon_A - \varepsilon_B - \varepsilon_C \quad (0.0)$$

e

$$W_{IJK}^{ABC} = \frac{1}{4} P_{IJK}^{ABC} \left\{ \sum_D \langle BC || DK \rangle t_{IJ}^{AD} - \sum_D \langle LC || JK \rangle t_{IL}^{AB} \right\} \quad (0.0),$$

com

$$P_{IJK}^{ABC} = P_{IJK} P^{ABC} = (IJK - IKJ + JKI - JIK + KIJ - KJI) \cdot (ABC - ACB + BCA - BAC + CAB - CBA) \quad (0.0),$$

em que P_{IJK}^{ABC} é um operador de permutação dos índices e as amplitudes t_{IJ}^{AB} são aquelas obtidas para a função CCSD.

Se a (0.0) for adicionado o termo de energia de quinta ordem, envolvendo apenas amplitudes simples, (0.0)

$$\sum_{I>J>K} \sum_{A>B>C} (D_{IJK}^{ABC})^{-1} W_{IJK}^{ABC} V_{IJK}^{ABC} \quad (0.0)$$

em que

$$V_{IJK}^{ABC} = \frac{1}{4} P_{IJK}^{ABC} \langle BC || DK \rangle t_I^A \quad (0.0),$$

temos o método CCSD(T) (RAGHAVACHARI et al., 1989). As energias ROCCSD(T) calculadas nesse trabalho foram obtidas a partir deste método, com as modificações necessárias para o caso de camada aberta segundo descrito por Bartlett e colaboradores (WATTS; GAUSS; BARTLETT, 1993).

3.6 Deficiências dos métodos CC mono-referenciais (*single-reference CC*)

Vários casos reportados na literatura mostram que métodos como o CCSD(T) tendo como referência a função HF podem falhar em situações em que a função de referência não seja adequada para descrever qualitativamente o sistema. Casos típicos constituem geometrias longe do equilíbrio (quebra e formação de ligações, geralmente em pontos de sela de SEP's), dissociações, compostos de metais de transição e birradicais (BARTLETT; MUSIAŁ, 2007; VIEGAS; VARANDAS, 2014). Existem classificações diversas para essas situações sintomáticas (PALDUS; TAKAHASHI; CHO, 1984; ROHWEDDER; SCHNEIDER, 2013), que incluem falta de correlação “não-dinâmica” e proximidade energética entre estados eletrônicos. Alguns desses pontos serão discutidos brevemente a seguir.

O problema originado da dissociação incorreta de funções HF será discutido à parte primeiramente, já que não faz sentido atribuir o problema da referência à falta de correlação eletrônica, que deve diminuir à medida que os fragmentos se afastam (NASCIMENTO, 2007). Subsequentemente, alguns comentários a respeito dos casos de sistemas com caráter multiconfiguracional e

com estados eletrônicos excitados próximos serão abordados, juntamente com métodos diagnósticos utilizados e citações a métodos CC alternativos.

3.6.1 O problema da dissociação de funções de onda tipo HF e confiabilidade de funções CC

O fato de funções de onda HF não descreverem corretamente a quebra de ligações químicas é bem estabelecido na literatura (JENSEN, 2007; LIE; CLEMENTI, 1974; LIE; HINZE; LIU, 1973; NASCIMENTO, 2007). Ao forçar a dupla-ocupação orbital e não apresentar a simetria permutacional correta, a função de onda que descreve uma cisão homolítica $H_2 \rightarrow H \cdot + H \cdot$ no estado fundamental, por exemplo, contém 50% de contribuição de termos covalentes e 50% de termos iônicos, enquanto esses últimos deveriam tender a zero no limite de dissociação, levando a energias demasiadamente altas. Além disso, o comportamento incorreto da função de onda pode levar a outros efeitos indesejáveis, como barreiras de energia muito altas envolvendo estados de transição com rompimento parcial de ligações, comprimentos de ligação de equilíbrio mais curtas, frequências vibracionais e momentos de dipolo muito altos. Apenas casos particulares, como fragmentos com camadas fechadas no estado eletrônico fundamental com simetrias correspondentes, ou casos de ligações químicas na situação *high-spin*, são corretamente descritos.

Uma das propostas para a superação dessa deficiência é permitir que elétrons originalmente descritos por um mesmo orbital na função RHF possam ser descritos por orbitais diferentes, seguindo o mesmo arcabouço do determinante de Slater, função assim batizada de *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF). É simples demonstrar, no entanto, que funções UHF não são autofunções do operador \hat{S}^2 , misturando estados com multiplicidades de spin diferentes, ao que se denominou de contaminação de spin. Em geral, os autores que a utilizam buscam projetar essa função no estado de spin desejado (portanto deixando de ser otimizada) e posteriormente efetuam cálculos adicionais para melhorar a qualidade da função de onda, ou simplesmente não a projetam e desprezam a contaminação se $\langle \hat{S}^2 \rangle$ estiver abaixo de um limite arbitrário. O grau de mistura

entre estados de spin singlete e triplete, por exemplo, aumenta com a proximidade energética entre os estados puros, o que pode introduzir mínimos ou estados de transição espúrios. Em outras palavras, para se corrigir um problema acabou-se por introduzir outro, cujo controle seja talvez até mais difícil, de tal forma que optou-se por não utilizar funções UHF nesse trabalho, ainda que haja métodos *coupled-cluster* desenvolvidos para usar esse tipo de referência.

Uma outra alternativa geral para a descrição correta do comportamento dos sistemas polieletrônicos é a inclusão de mais determinantes de Slater nas funções de onda, seja para introduzir correlação eletrônica ou para corrigir as deficiências da função de referência HF. No caso da dissociação da molécula do H₂ no estado eletrônico fundamental, basta a inclusão de um determinante duplamente excitado para o orbital molecular antiligante de mais baixa energia para obter o comportamento qualitativamente correto. Nesse sentido, seria esperado que funções do tipo CCSD(T) fornecessem descrições adequadas para as quebras de ligações.

No entanto, vários trabalhos estabelecem que os métodos CCSD e CCSD(T) não descrevem corretamente superfícies de energia potencial envolvendo quebra de ligações utilizando referências RHF (MCGUIRE; KOWALSKI; PIECUCH, 2002 e referências citadas no trabalho). Isso pode implicar na obtenção de geometrias moleculares e de energias errôneas. Ainda que as funções HF que não dissociam corretamente apresentem energias maiores do que as corretas, as energias ROCCSD(T) podem ser maiores ou menores do que as energias *full-CI* (SMALL; HEAD-GORDON, 2012), dado que o tratamento de triplas conectadas é perturbativo.

A literatura apresenta outros métodos *single-reference coupled-cluster* capazes de descrever bem tais situações (TAUBE, 2010 e referências citadas no trabalho). O mais promissor deles (ZHENG et al., 2008), com boa descrição de situações próximas ao equilíbrio e de dissociação, parece ser o Coupled-Cluster Completamente Renormalizado (*Completely Rnormalized Coupled-Cluster*), com simples, duplas, e triplas tratadas não-iterativamente, ou CR-CC(2,3) (PIECUCH; WŁOCH, 2005; WŁOCH; GOUR; PIECUCH, 2007). Este método, apesar de ser de referência única, visa resgatar parte da energia de correlação “não-dinâmica” a partir de um esquema de excitações similar ao utilizado no *spin unrestricted CCSD*

(VIEGAS; VARANDAS, 2012). Seu custo, no entanto, é um pouco maior do que o RCCSD(T). Dentre os *softwares* disponíveis no nosso laboratório ou que sejam livres, apenas o MRCC (KALLAY et al., 2014; ROLIK et al., 2013) e o GAMESS-US (SCHMIDT et al., 1993) permitem realizar esse tipo de cálculo, que seja de nosso conhecimento. O GAMESS-US só apresenta a opção de cálculo serial para referência ROHF e sem gradientes analíticos, o que torna impraticável uma utilização mais ampla para a SEP [H,S,O,O]. A aplicação de cálculos CR-CCSD(T) ao sistema [H,S,O,O] pelo programa MRCC é uma sugestão para trabalhos futuros.

3.6.2 Uso de funções CC para sistemas com caráter multiconfiguracional e testes diagnósticos

O uso de métodos CCSD ou CCSD(T) utilizando funções de onda monoconfiguracionais como referência não é o mais adequado para sistemas com forte caráter multiconfiguracional, e um exemplo típico são sistemas birradicalares com baixo spin, como a molécula de ozônio. Nesses casos, termos envolvendo excitações triplas conectadas e termos de ordens maiores seriam importantes para descrever a energia de correlação do sistema. De maneira semelhante, espera-se que em casos onde há estados eletrônicos energeticamente próximos, a contribuição de configurações excitadas seja importante, conferindo um caráter multiconfiguracional ao sistema.

Uma das alternativas existentes dentro do *ansatz* CC seria utilizar funções de onda do tipo *multi-reference coupled-cluster* (MR-CC). Desde o final dos anos 1980, várias propostas surgiram na literatura (SMALL; HEAD-GORDON, 2012 e referências citadas no trabalho), mas poucas ainda implementadas em programas mais difundidos de química quântica e quase geralmente com custo computacional proibitivamente alto, mesmo para um sistema tetra-atômico como o [H,S,O,O]. Um dos pacotes com diversos métodos CC, incluindo MR-CCs é o MRCC (KALLAY et al., 2014; ROLIK et al., 2013), cuja aplicação ao sistema [H,S,O,O] é, como comentado na seção anterior, uma sugestão para trabalhos futuros, provavelmente para estados estacionários específicos e não para a SEP inteira. Vale notar, também, que a literatura já acumula exemplos em que o

método CR-CC(2,3) resultou em uma boa descrição de situações com caráter birradicalar (ZHENG et al., 2008 e referências citadas no trabalho).

Uma maneira de avaliar a qualidade e dificuldades inerentes aos cálculos CC é analisar os chamados diagnósticos \mathcal{T}_1 e D_1 , assim como a razão T_1/D_1 (JANSSEN; NIELSEN, 1998; JAYATILAKA; LEE, 1993; LEE; TAYLOR, 1989; LEE, 2003; LEE et al., 1989). Para sistemas de camada fechada, o diagnóstico \mathcal{T}_1 é dado por:

$$\mathcal{T}_1 = \frac{\|t_1\|}{\sqrt{N_{elec}}} \quad (0.0),$$

em que N_{elec} é o número de elétrons correlacionados e $\|t_1\|$ é a norma do vetor das amplitudes CC para as excitações simples. Utiliza-se uma expressão similar para sistemas de camada aberta. Em geral, quanto maior o valor de \mathcal{T}_1 , maior seria o caráter multiconfiguracional da função de onda (maior importância de efeitos de “correlação não-dinâmica”), sendo assim menos confiável a função CC com referência única. Geralmente, é tomado como aceitável um valor de $\mathcal{T}_1 \leq 0,02$ para camada fechada, enquanto o valor de 0,045 é sugerido para sistemas de camada aberta (RIENSTRA-KIRACOFE; ALLEN; SCHAEFER, 2000). Por exemplo, na construção da SEP para a reação $HO + CO \rightarrow H + CO_2$, Guo e colaboradores descartaram energias pontuais para as quais $\mathcal{T}_1 > 0,05$ (LI et al., 2012).

Já o diagnóstico D_1 indica o valor máximo entre normas de diferentes excitações simples em uma base de autofunções de spin. Verifica-se que, em geral, os valores de \mathcal{T}_1 e D_1 estão correlacionados. No entanto, Lee (LEE, 2003) cita alguns casos em que os valores podem ser discordantes, e argumenta que em sistemas cuja qualidade na descrição da estrutura eletrônica é uniforme para toda a molécula, é válida a relação $\mathcal{T}_1/D_1 \cong 1/\sqrt{2} = 0,707$, e cada vez menos uniforme para maiores desvios desse valor. Essa razão não indica o quão boa é a descrição CC, sendo apenas uma medida da uniformidade na qualidade da descrição da estrutura eletrônica.

Por fim, valores altos para amplitudes t_1 e t_2 também podem indicar um forte caráter multiconfiguracional da função de onda CCSD. Exemplos de valores

maiores que 0,10 para o módulo das amplitudes $t_{1,máx}$ e $t_{2,máx}$ são reportados por Viegas e Varandas para o sistema $HO_2+H_2O+O_3$ (VIEGAS; VARANDAS, 2014).

3.7 Correções para não-extensividade em tamanho de métodos CI truncados

No intuito de obter diferenças de energias mais confiáveis envolvendo estruturas para as quais o método ROCCSD(T) pode ser problemático, serão calculadas energias MRCISD (nas mesmas geometrias ROCCSD(T), já que otimizações em MRCISD são computacionalmente mais caras), mas que no entanto devem ser corrigidas para extensividade. Casos excepcionais serão explicitamente mencionados. Há uma série de propostas na literatura de como se corrigir a não-extensividade de métodos CI truncados, principalmente para métodos CISD ou MR-CISD. A discussão a seguir é baseada, em grande parte, no trabalho de Martin e colaboradores (MARTIN; FRANÇOIS; GIJBELS, 1990). A mais popular delas é a chamada correção de Davidson (LANGHOFF; DAVIDSON, 1974), cuja expressão é dada pela equação (0.0)

$$\Delta\mathcal{E}_{Davidson} = \Delta E_{SD} (1 - c_0^2) \quad (0.0),$$

em que ΔE_{SD} é a energia de correlação correspondente às excitações simples e duplas e c_0 é o coeficiente da função de referência na expansão CI. No artigo original, apesar de não constar sua derivação, argumenta-se que essa correção teria fundamentos na teoria de perturbação. Dado que a correção é uma aproximação para excitações quádruplas desconectadas presentes na expressão da correção em 4a ordem da energia de perturbação, a energia final incluindo a correção de Davidson, geralmente ganha o sufixo “+Q” (CISD+Q, MR-CISD+Q).

A expressão (0.0) não leva em conta a normalização intermediária utilizada em teoria da perturbação. Ao levar isso em conta, obtém-se a chamada correção de Davidson renormalizada (MARTIN; FRANÇOIS; GIJBELS, 1990):

$$\Delta\mathcal{E}_{Davidson} = \frac{(1 - c_0^2)}{c_0^2} \Delta E_{SD} \quad (0.0).$$

As equações anteriores não são exatas para o caso bieletrônico, em que a correção deveria ser nula. Pople e colaboradores (POPLE; SEEGER; KRISHNAN, 1977) derivaram uma fórmula diferente a partir de uma matriz CI para N sistemas bieletrônicos não interagentes:

$$\Delta\mathcal{E}_{Pople} = \Delta E_{SD} \left[\frac{N}{2z} \left(\sqrt{1 + \frac{4z(1+z)}{N}} \right) - 1 \right] \quad (0.0).$$

em que $z \equiv (1 - c_0^2)/(2c_0^2 - 1)$.

Considerando o mesmo modelo de sistemas bieletrônicos não interagentes, mas com suposições adicionais acerca das integrais nos limites para N baixo e alto, sacrificando a exatidão da expressão para o caso de dois elétrons (cujo desvio é pequeno, na prática), Davidson e Silver (DAVIDSON; SILVER, 1977) obtiveram a expressão (0.0). A então conhecida como correção de Davidson-Silver parece não ter tido muita popularidade na literatura,

$$\Delta\mathcal{E}_{DS} = \frac{(1 - c_0^2)}{(2c_0^2 - 1)} \Delta E_{SD} = z \Delta E_{SD} \quad (0.0).$$

Siegbahn (SIEGBAHN, 1978) derivou uma expressão exata para a energia de renormalização envolvendo dois termos, sendo que um deles é uma série em termos de propagadores, cujo termo principal aparece em sexta ordem no formalismo da teoria de perturbação. Se esse termo for desprezado, a expressão resultante (0.0) ainda é correta em quinta ordem

$$\Delta\mathcal{E}_R = \Delta E \langle \psi' | \psi' \rangle = \Delta E \frac{(1 - c_0^2)}{(2c_0^2 - 1)} \quad (0.0),$$

em que $|\psi'\rangle \equiv |\psi_{exata}\rangle - |\psi_{ref}\rangle$ e $\Delta\mathcal{E}_R$ é a correção que deve ser somada a energia CI para resgatar a extensividade. Se $\Delta E = \Delta E_{SD}$, obtém-se a correção de Davidson renormalizada. No entanto, uma aproximação melhor seria tomar $\Delta E = \mathcal{E}_R + \Delta E_{SD}$, o que leva à expressão da correção de Davidson-Silver (0.0). A diferença entre as correções (0.0) e (0.0) também é de sexta ordem, mas pode não ser desprezível em alguns casos.

Todas as expressões relacionadas acima foram desenvolvidas para CI's com referência única. Para o caso MRCI, derivações se tornam potencialmente bem mais complicadas pela presença de um número muito maior de elementos de matriz, além da dependência das configurações de referência escolhidas. Assim, justificativas teóricas para correções de extensividade MRCI não são tão rigorosas (MARTIN; FRANÇOIS; GIJBELS, 1990). No entanto, várias aplicações e esforços no

sentido de generalizar as correções para funções MRCI têm sido realizadas desde então. Uma discussão mais aprofundada desse tema foge ao escopo desse trabalho, mas recomendamos a excelente revisão de Szalay e colaboradores (SZALAY et al., 2012). No geral, as expressões discutidas anteriormente são utilizadas no mesmo formato, sendo que opções diferentes podem ser escolhidas para o coeficiente c_0 e para a energia de referência.

Diferentes definições são possíveis para c_0 . Seguindo a nomenclatura adotada pelo Molpro, as correções ditas “relaxadas” serão aquelas obtidas com c_0 igual ao produto entre os coeficientes c_p da função de referência e os coeficientes $c_p^{(ref)}$ da função CI (0.0).

$$c_0^2 = \sum_{p \in P} c_p^{(ref)} c_p \quad (0.0)$$

Na vizinhança de cruzamentos evitados, (0.0) pode fornecer resultados incorretos, já que a função de referência pode ter uma baixa sobreposição com a função MRCI. Outra definição possível, que não sofre desta deficiência, utiliza apenas os coeficientes da função CI:

$$c_0^2 = \sum_{p \in P} c_p^2 \quad (0.0)$$

As correções assim obtidas serão denominadas “fixas”. Há ainda outras opções como as ditas “rotacionadas”, que podem ser úteis para cálculos MRCI multiestados, mas que não serão utilizadas nesse trabalho. A definição (0.0) é apontada como sendo a mais correta do ponto de vista teórico e numérico segundo Szalay e colaboradores (SZALAY et al., 2012). Na mesma revisão, comparações entre energias *full*-CI e correções de extensividade para energias MR-CISD obtidos para a molécula de água à várias distâncias (FÜSTI-MOLNÁR; SZALAY, 1996; OLSEN et al., 1996) e para a diatômica BH (BURTON et al., 1983) apontam que a correção de Pople é a que apresenta menor erro. Como o custo adicional do cálculo das correções é desprezível e estas já são dados de saída do programa, todos os resultados serão apresentados para fins comparativos.

A escolha do ΔE_{SD} nas equações (0.0) – (0.0) no caso multireferência também é passível de opções. Neste trabalho, optaremos pela definição

tradicionalmente adotada $\Delta E = E_{MRCI} - E_{MCSCF}$, isto é, igual à energia de correlação obtida pelo MRCI em relação à referência MCSCF.

Por fim, vale citar que há outros métodos que corrigem a extensividade nas equações da função de onda ao invés de corrigem posteriormente a energia. A maioria delas segue o esquema básico do *Coupled Electron-Pair Approximation* (CEPA), em versões de referência única e multireferência. Como essas funções não foram aplicadas nesse trabalho, a teoria envolvida não será discutida aqui, mas indicamos ao leitor interessado a recente revisão de Szalay e colaboradores (SZALAY et al., 2012) e as referências nela citadas.

3.8 Bases finitas e extrapolação para bases infinitas

Para sistemas não-periódicos, o tipo de funções de base mais comumente empregado em cálculos *ab initio* são de gaussianas centradas nos núcleos. O truncamento do conjunto de funções de base, necessário para viabilizar o custo computacional, introduz um erro quando se comparam energias obtidas para diferentes geometrias moleculares, conhecido como Erro de Superposição de Base (*Basis Set Superposition Error* (BSSE)). Por exemplo, a descrição da densidade eletrônica em torno de um dos núcleos do dímero AB conta com as funções de base centradas no outro núcleo, além das próprias funções de base nele centradas. Isso faz com que a base em AB seja qualitativamente melhor do que a dos fragmentos isolados, provocando um aumento artificial da energia de estabilização do complexo. Raciocínios semelhantes são válidos inclusive quando A e B são fragmentos moleculares e mesmo quando se tem uma mesma molécula com geometrias consideravelmente distintas.

O BSSE tende a diminuir à medida em que a qualidade da base melhora, e teoricamente será nulo com a utilização de uma base completa. Assim, uma das estratégias empregadas para corrigi-lo é a extrapolação do conjunto de funções de base para o limite de base infinita (*Complete Basis Set*, CBS). Outro tipo de abordagem bastante utilizada é a correção *counterpoise* (BOYS; BERNARDI, 1970), em que esquemas são traçados para calcular a energia dos monômeros com a mesma base dos dímeros. Há ainda outras propostas na literatura (CHAŁASIŃSKI; SZCZĘŚNIAK, 2000; VAN DUIJNEVELDT; VAN DUIJNEVELDT-VAN DE RIJDT; VAN

LENTHE, 1994), mas nenhuma delas parece ser isenta de críticas e limitações (por exemplo, MENTEL; BAERENDS, 2014). Neste trabalho, serão aplicadas correções do tipo extrapolação CBS.

Existem diversas propostas de extrapolações CBS, algumas vezes com parâmetros ajustados a partir de sistemas *benchmark* e dependentes do tipo de função de onda e família de funções de base utilizadas. Não parece haver, em princípio, bases físicas para argumentar a favor de nenhum modelo especificamente, e assim empregaremos alguns métodos para calcular as energias extrapoladas, posteriormente discutindo sobre as diferenças entre as previsões e sobre qual parece ser o mais adequado para o sistema [H,S,O,O]. Em geral, a estrutura das equações de extrapolação CBS é derivada a partir cálculos de alta qualidade para o átomo de hélio utilizando funções de onda do tipo *partial wave expansion* (FLORES; SŁUPSKI; JANKOWSKI, 2006; KUTZELNIGG; MORGAN, 1992 e referências neles citadas).

As estratégias CBS podem ser divididas em dois grupos com filosofias distintas: as que extrapolam as energias HF e de correlação separadamente e as que realizam extrapolações da energia total diretamente. A proposta de se efetuarem extrapolações separadas para a energia de referência e energia de correlação se deve à convergência mais rápida da energia HF com o aumento da base do que a energia de métodos correlacionados. As equações testadas neste trabalho apresentam dois ou três parâmetros ajustáveis. Para as extrapolações serão utilizadas as energias obtidas com as bases $aV(X+d)Z$, $X=(T,Q,5)$, sendo que, por simplicidade, somente as bases $X=(Q,5)$ serão utilizadas para as equações com apenas dois parâmetros. Nas equações são utilizados apenas valores números para X (3, 4 e 5 para $X=T,Q,5$, respectivamente).

Dentro da filosofia de extrapolações separadas para a energias HF e de correlação, duas fórmulas foram empregadas para a extrapolação das energias ROHF. A primeira delas é uma equação de três parâmetros proposta por Feller (FELLER, 1993):

$$E_X^{HF} = E_\infty^{HF} + B \exp(-CX) \quad (0.0),$$

aqui referida como HF-3. Já a equação (0.0)

$$E_X^{HF} = E_\infty^{HF} + B(X+1)\exp(-9\sqrt{X}) \quad (0.0)$$

é uma proposta de dois parâmetros mais recente (JENSEN, 2005; KARTON; MARTIN, 2005), denominada HF-2 quando ajustada para duas energias ($X=Q,5$) e por HF-2,3 quando ajustada para 3 energias ($X=T,Q,5$). Os parâmetros B e E_∞^{HF} são ajustados às energias otimizadas, sendo que E_∞^{HF} é a energia extrapolada.

Para a extrapolação das energias de correlação, foram usadas as equações de dois parâmetros proposta por Helgaker (HELGAKER et al., 1997),

$$E_X^{cor} = E_\infty^{cor} + BX^{-3} \quad (0.0)$$

e a *uniform singlet-pair and triplet-pair extrapolation* (USTE) proposta por Varandas (VARANDAS, 2007),

$$E_X^{cor} = E_\infty^{cor} + \frac{A_3}{(X+\alpha)^3} + \frac{A_5^0 + cA_3^m}{(X+\alpha)^5} \quad (0.0)$$

com os seguintes valores recomendados dos parâmetros $\alpha = -3/8$, $A_5^0 = 0,1660699$, $c = -1,4222512 (E_h)^{-1}$ e $m = 1$, para cálculos *coupled-cluster*. As energias de correlação extrapoladas E_∞^{cor} obtidas com essas expressões serão designadas por CLAS-2 e USTE-2, respectivamente. Vale destacar que no desenvolvimento original do método USTE energias obtidas a partir de funções de onda CASSCF foram tomadas como referência para se definir a energia de correlação a ser extrapolada. Posteriormente, funções de referência Hartree-Fock também passaram a ser adotadas.

Segundo a abordagem de extrapolação direta da energia total, foram aplicadas a equação de três parâmetros PET-3

$$E_X^{tot} = E_\infty^{tot} + B\exp[-(X-1)] + C\exp[-(X-1)^2] \quad (0.0)$$

proposta por Peterson e colaboradores (PETERSON; WOON; DUNNING, 1994) e a expressão

$$E_X^{tot} = E_\infty^{tot} + BX^{-3} \quad (0.0)$$

que é análoga à equação (0.0) só que para a energia total, como empregada por Dixon e colaboradores (GRANT et al., 2009) para $X=(Q,5)$, sendo designada por CLASTOT-2. Quando empregada para ajustar três energias $X=(T,Q,5)$, a extrapolação CBS obtida será denominada CLASTOT-3.

3.9 Questões associadas a estados excitados

3.9.1 Funções de onda adiabática, não-adiabática e cruzamentos eletrônicos

A solução geral para a equação de Schrödinger independente do tempo, desprezando efeitos relativísticos, pode ser escrita da forma:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k(\vec{R}) \Phi_k(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi_k \Phi_k \quad (0.0)$$

em que Φ_k são funções eletrônicas, isto é, que dependem explicitamente das coordenadas eletrônicas \vec{r} e parametricamente das coordenadas nucleares \vec{R} , e χ_k são funções nucleares.

Para uma molécula diatômica AB e utilizando uma base ortonormal de funções eletrônicas, ao se multiplicar a equação de Schrödinger à esquerda por Φ_k^* e integrar nas coordenadas eletrônicas, obtém-se a equação (0.0).

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = \sum_{l \neq k} \left\{ -H_{kl} + \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l \quad (0.0)$$

em que μ_{AB} é a massa reduzida da molécula, R é a distância internuclear e

$$H_{kl} = \langle \Phi_k | \left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{1}{2M} \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V \right\} | \Phi_l \rangle. \quad (0.0)$$

As Φ_k podem ser escolhidas tais que o termo $(\bar{\nabla}_R)_{kk}$ seja nulo, simplificando a eq. (0.0).

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - E \right\} \chi_k = \sum_{l \neq k} \left\{ -H_{kl} + \frac{(\bar{\nabla}_R)_{kl} \bar{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \right\} \chi_l \quad (0.0)$$

O termo $(\bar{\nabla}_R)_{kl}$ é conhecido como acoplamento não-adiabático entre os estados k e l , também aparecendo no termo H_{kl} segundo a relação:

$$(\nabla_R^2)_{kl} = (\bar{\nabla}_R)_{kl}^2 + \bar{\nabla}_R (\bar{\nabla}_R)_{kl} \quad (0.0)$$

Na aproximação adiabática, a função de onda equação (0.0) para o k -ésimo estado molecular é escrita apenas como o produto simples entre uma função eletrônica e uma nuclear

$$\Psi_{ad} = \chi_k \Phi_k \quad (0.0),$$

de tal forma que os termos não-diagonais da equação (0.0) se tornam nulos, resultando na equação:

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - E \right\} \chi_k = 0 \quad (0.0)$$

Na aproximação de Born-Oppenheimer (BO) (BORN; HUANG, 1954; BORN; OPPENHEIMER, 1927), a equação (0.0) é simplificada ainda para

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + (\varepsilon_{BO})_k - E \right\} \chi_k = 0$$

$$\left\{ \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V \right\} (\Phi_{BO})_k = H_{BO} (\Phi_{BO})_k = (\varepsilon_{BO})_k (\Phi_{BO})_k \quad (0.0)$$

A partir da aproximação de BO, em que as funções eletrônicas dependem parametricamente das coordenadas nucleares, e o problema nuclear é resolvido posteriormente, uma vez obtidos os potenciais eletrônicos, é introduzido o conceito SEP. As autofunções do hamiltoniano BO (H_{BO} , ou H_{el}) formam uma base completa que pode ser utilizada em funções de onda mais gerais (equações (0.0) e (0.0)), constituindo a chamada representação de BO.

Na representação de BO, é possível mostrar que o acoplamento não-adiabático pode ser expresso conforme a eq. (0.0) [MOHALLEM; PRUDENTE, 2007]

$$(\bar{\nabla}_R)_{kl} = \frac{\langle \Phi_k | \bar{\nabla}_R H_{el} | \Phi_l \rangle}{\epsilon_l - \epsilon_k} \quad (0.0),$$

a partir da qual fica evidente que próximo a cruzamentos eletrônicos a aproximação BO, assim como qualquer aproximação adiabática, falha devido ao aumento da importância do acoplamento não-adiabático entre os estados.

É possível estabelecer que se duas SEPs correspondem a estados eletrônicos adiabáticos de simetria e multiplicidade de spin diferentes, elas podem se intersectar em um espaço $(p-1)$ dimensional, em que p é o número de coordenadas internas do sistema. Se as duas superfícies representam estados eletrônicos de mesma simetria e multiplicidade de spin, a interseção pode acontecer em um espaço $(p-2)$ dimensional. No caso do sistema $[H,S,O,O]$, $p=6$, de forma que o espaço de cruzamento eletrônico (*crossing seam*) pode ser de até 4 ou 5 dimensões, dependendo da simetria dos estados dubleto.

Por outro lado, se as funções eletrônicas não forem autofunções de H_{el} , então não haverá restrição ao cruzamento. Uma representação não-diagonal definida dessa maneira é conhecida como representação diabática. Em uma representação diabática, os elementos não-diagonais $(H_{el})_{kl}$ não são nulos, de forma que, rigorosamente, não é mais possível definir uma SEP. Uma prática comum, no entanto, é representar os termos diagonais do hamiltoniano diabático em função das coordenadas nucleares. As energias dos estados podem então

cruzar, e devem se assemelhar às energias adiabáticas à medida em que se afasta do cruzamento.

3.9.2 Otimização da energia mínima de cruzamento eletrônico

Otimizações de energia de cruzamento eletrônico, *i.e.* geometria de energia mínima na *crossing seam (MXS)*, foram obtidas com o programa Columbus (LISCHKA et al., 2011) em nível *aug-cc-pV(T+d)Z/SA-CASSCF(19,11)*. O programa dispõe de gradientes analíticos para funções CASSCF e MRCI, a partir das quais os acoplamentos não-adiabáticos são calculados. Utilizou-se o algoritmo implementado de busca do MXS pela determinação dos pontos extremos de uma função Lagrangiana envolvendo os termos diagonais e não-diagonais do Hamiltoniano utilizando-se o método GDIIIS para acelerar a convergência da geometria (DALLOS et al., 2004; LISCHKA et al., 2004; MANAA; YARKONY, 1993). Os acoplamentos não-adiabáticos são calculados a partir de um tratamento perturbativo da função de onda para geometrias próximas ao ponto calculado, sem o uso da representação diabática.

3.9.3 Cálculos diabáticos

Os cálculos diabáticos realizados neste trabalho foram obtidos com o programa DDR implementado no Molpro, utilizando a fórmula de três pontos. A metodologia de diabatização é descrita por Simah e colaboradores (SIMAH; HARTKE; WERNER, 1999). A aproximação principal é que os vetores CI representando os estados diabáticos sejam aproximadamente independentes da geometria, o que implica em que mudanças nos orbitais em função da geometria são desprezadas. Para atender tal condição, os orbitais diabáticos são construídos a partir de transformações unitárias aplicadas às funções CASSCF ou MRCI (energia invariante) de forma a maximizar a sobreposição entre os orbitais das geometrias deslocadas e de a referência. Supõe-se que as funções de onda diabática e adiabática sejam idênticas na geometria de referência, o que pode ser garantido se as simetrias dos estados envolvidos forem distintas.

4 RESULTADOS

4.1 Panorama Geral ROCCSD(T)

Antes de entrar em discussões mais detalhadas, será apresentado um panorama geral dos resultados obtidos nesse trabalho para melhor situar o leitor.

Nas figuras 4.1 e 4.2 estão representados o perfis de energia da parte inferior e da conexão entre as partes superior e inferior da SEP [H,S,O,O] obtidos em nível ROCCSD(T)/*aug-cc-pV(T+d)Z*, com e sem inclusão de ZPVE, enquanto que os perfis das figuras 4.3 e 4.4 se referem ao canal $HS+^3O_2 \rightarrow OH + ^3SO$, na parte superior. Linhas contínuas conectam mínimos a estados de transição, enquanto linhas pontilhadas conectam os limites dissociativos às estruturas estacionárias. Linhas tracejadas associam mínimos correspondentes em estados eletrônicos distintos. As estruturas moleculares de mínimo e de transição são sintetizadas na Figura 4.5. Por simplicidade, algumas dessas estruturas não foram incluídas nos perfis de energia por não participarem diretamente das reações mais importantes, mas serão discutidas ao longo das seções correspondentes.

A adição de um asterisco (*) ao final da notação indica um estado excitado. Para o estados de transição, será utilizada a nomenclatura TS_Y^X ou TS_X_Y , em que X e Y são os mínimos conectados pelo estado de transição em ordem decrescente de energia eletrônica. Alternativamente, no caso específico de rotâmeros (mesma conectividade, com mudança basicamente de ângulo diedro), se optará pela notação “†” precedendo o nome da estrutura.

A fim de adotar uma notação mais compacta para figuras com muitos dados, optou-se pela codificação M_x , $x=[1-9]$, para os mínimos e TS_y , $y=[1-18]$, para as estruturas de transição, na ordem crescente em que são apresentados na Figura 4.5. Daqui em diante, lançaremos mão da nomenclatura mais compacta $aV(X+d)Z$ para bases *aug-cc-pV(X+d)Z*.

Os perfis de energia abaixo não são os definitivos recomendados por este trabalho. Modificações serão introduzidas a partir das avaliações feitas sobre a confiabilidade das estruturas ROCCSD(T) e de otimizações feitas em outros níveis

de teoria. Os perfis finais, combinando todos os resultados, estão contidos na seção 4.8.

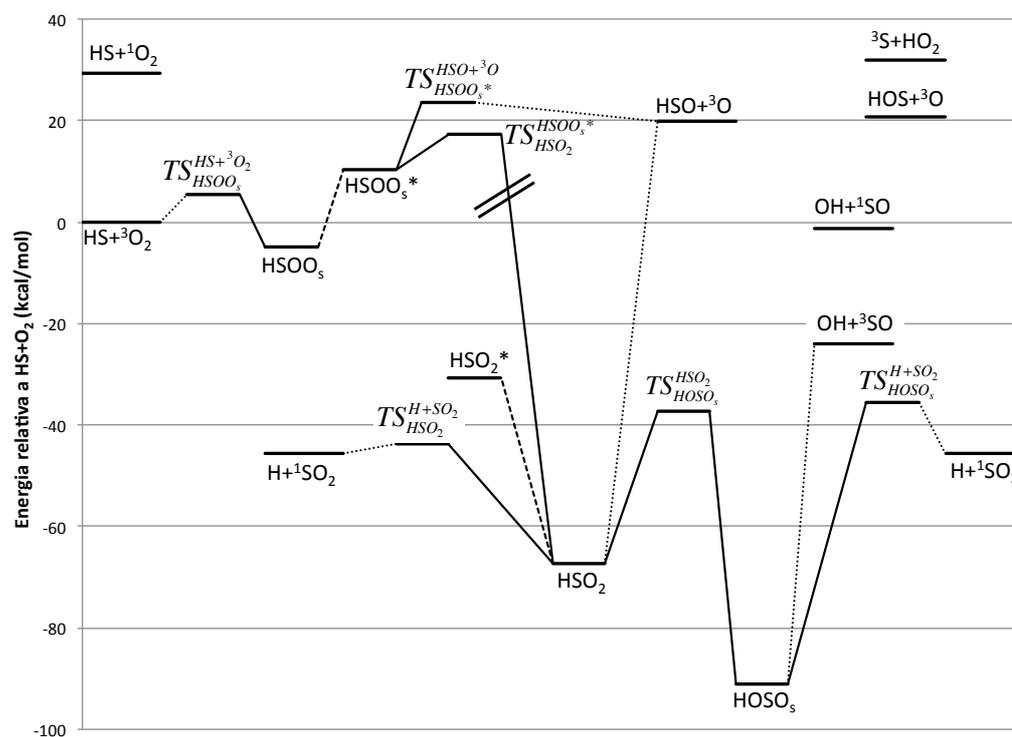


Figura 4.1 - Perfil de energia da parte inferior e da conexão entre as partes superior e inferior da SEP [H,S,O,O] obtidas em ROCCSD(T)/ a(T+d)VZ, sem ZPVE (em kcal/mol).

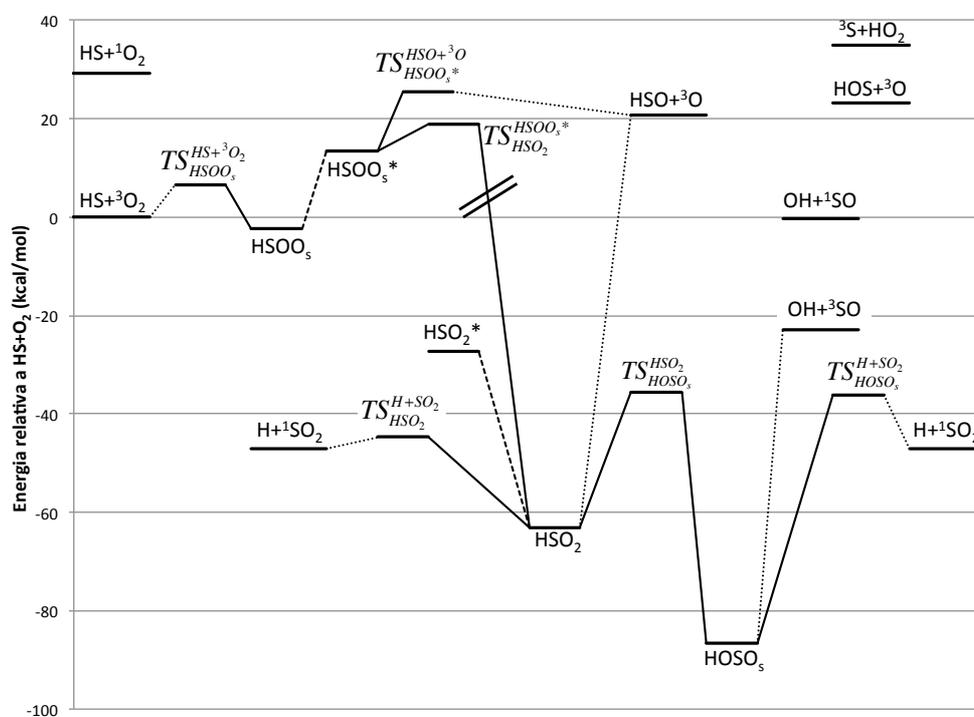


Figura 4.2 - Perfil de energia da parte inferior e da conexão entre as partes superior e inferior da SEP [H,S,O,O] obtidas em ROCCSD(T)/ a(T+d)VZ, incluindo ZPVE (em kcal/mol).

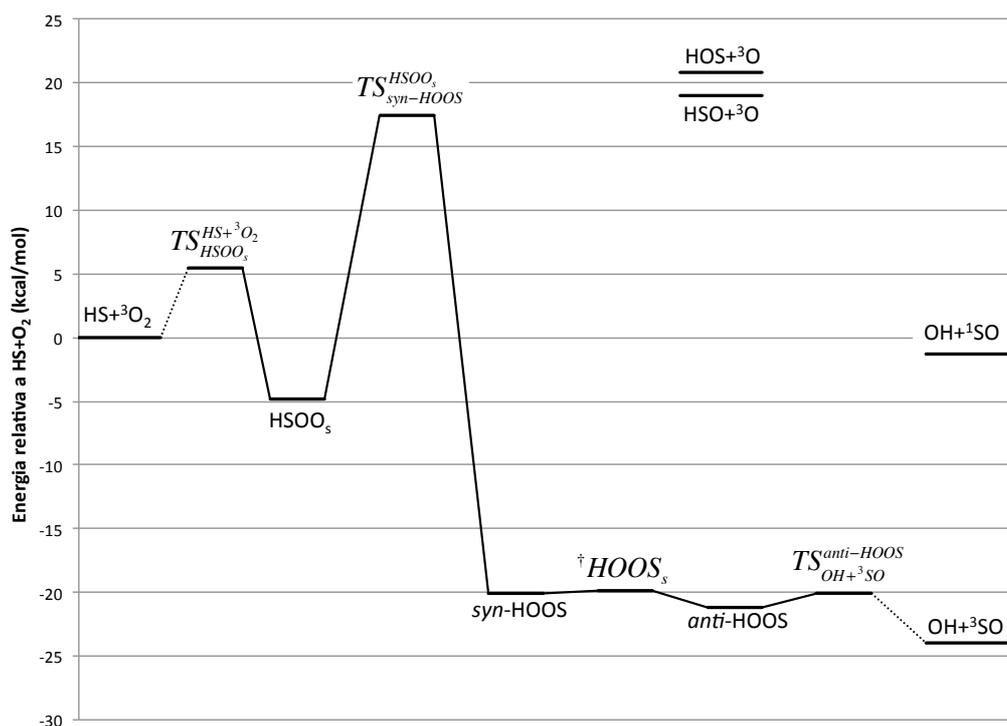


Figura 4.3 - Perfil de energia da parte superior da SEP [H,S,O,O] obtidas em ROCCSD(T)/a(T+d)VZ, sem ZPVE (em kcal/mol).

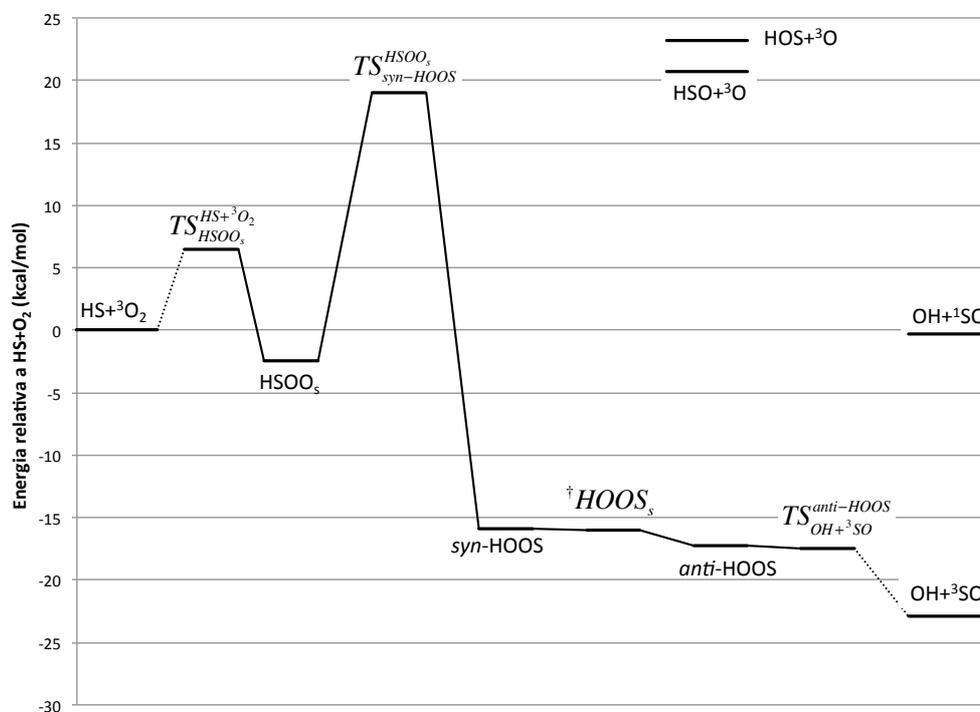


Figura 4.4 - Perfil de energia da parte superior da SEP [H,S,O,O] obtidas em ROCCSD(T)/a(T+d)VZ, incluindo ZPVE (em kcal/mol).

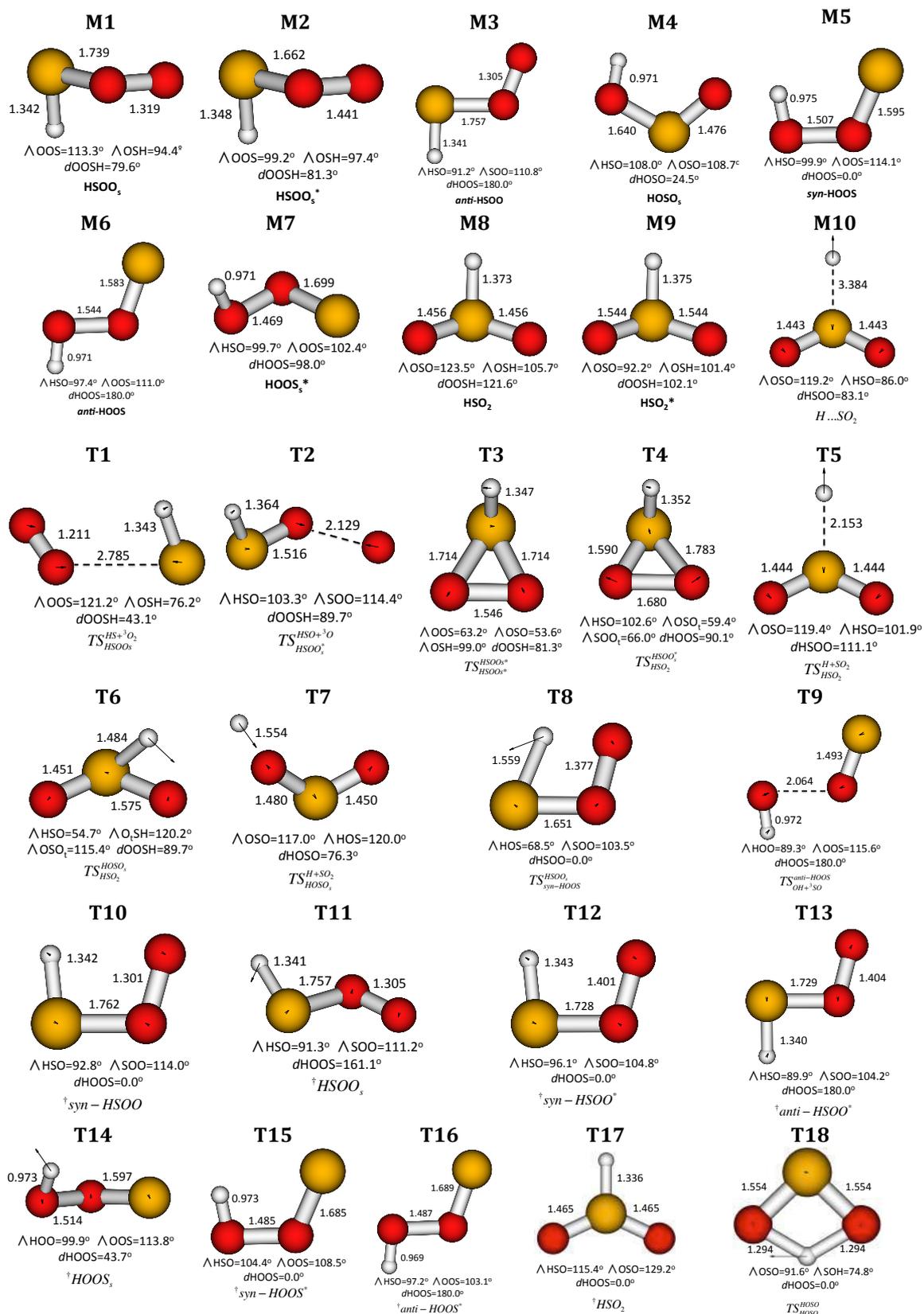


Figura 4.5 – Estruturas moleculares dos mínimos (M1-M10) e dos estados de transição (T1-T18) da SEP [H,S,O] obtidas em ROCCSD(T)/ATVZ. (distâncias em angstroms e ângulos em graus).

A natureza de todos os estados estacionários obtidos foi confirmada mediante cálculo de frequências, e a conectividades entre estados de transição e os mínimos correspondentes foram verificadas por cálculos de IRC para a maioria dos casos. As respectivas energias $aV(n+d)Z$ $n=[T,Q,5]$, ZPVEs, frequências vibracionais e diagnósticos ROCCSD(T) são no Apêndice 1, enquanto o Apêndice 2 apresenta os dados obtidos para os fragmentos dissociativos.

4.2 Extrapolações CBS ROCCSD(T)

A fim de auxiliar na escolha do método CBS a ser empregado na superfície [H,S,O,O], as diferentes equações abordadas na seção 3.8 serão avaliadas frente às energias $aV(6+d)Z$ dos principais fragmentos dissociativos. Primeiramente, serão analisados as energias extrapoladas HF (Tabela 4.1).

Espécie	E_ROHF $aV(n+d)Z$		HF-2		HF-2,3		HF-3	
	n=5	n=6	CBS	ΔE	CBS	ΔE	CBS	ΔE
SO ₂	-547,323261	-547,324127	-547,323909	-0,000218	-547,3225331	-0,001594	-547,324640	0,000512
HSO	-472,979286	-472,979721	-472,979633	-0,000088	-472,978954	-0,000767	-472,979928	0,000207
³ SO	-472,403013	-472,403411	-472,403343	-0,000068	-472,4026999	-0,000711	-472,403620	0,000209
SH	-398,104824	-398,104983	-398,104915	-0,000068	-398,1047847	-0,000198	-398,104943	-0,000040
³ O ₂	-149,666077	-149,666340	-149,666481	0,000141	-149,6656789	-0,000661	-149,666841	0,000501
OH	-75,422677	-75,422806	-75,422884	0,000078	-75,42245592	-0,000350	-75,423095	0,000289
³ S	-397,507133	-397,507254	-397,507204	-0,000050	-397,5071247	-0,000129	-397,507212	-0,000042
³ O	-74,812258	-74,812378	-74,812457	0,000079	-74,81203404	-0,000344	-74,812681	0,000303
H	-0,499995	-0,499999	-0,500003	0,000003	-0,499982798	-0,000016	-0,500022	0,000022

Tabela 4.1 – Energias ROHF para bases $aV(n+d)Z$, $n=(5,6)$, energias extrapoladas CBS e diferenças de energia em relação à energia ROHF calculada para $n=6$ ($E_{ROHF,n=6}-E_{CBS}$). Valores em unidades atômicas.

Pode-se perceber que os métodos HF-2 e HF-2,3 falham em mais de 50% dos casos em prever uma energia CBS confiável, pois estas são maiores do que as energias calculadas $aV(6+d)Z$ (células hachuradas). No caso do método HF-3, tal problema acontece para as espécies ³S e SH, sendo que o módulo das diferenças $E_{ROHF,n=6}-E_{CBS}$ são menores que os verificados no caso anterior. A energia CBS do hidrogênio ficou 22 μ H abaixo da energia exata. Assim, descartaremos o uso de HF-2 e HF-2,3 e prosseguiremos com o uso de HF-3 para a comparação final, apesar deste ter apresentado alguns problemas.

Analisando as energias de correlação ROCCSD(T) (Tabela 4.2) por procedimento semelhante, verifica-se que as extrapolações CLAS-2 e CLAS-3 fornecem estimativas bem parecidas, sendo que a primeira apresenta valores sistematicamente menores. Já as energias USTE-2 são sistematicamente menores do que as USTE-3, estas últimas sendo bastante parecidas com as CLAS-2 e CLAS-3. Considerando que a extrapolação da energia HF a ser empregada leva em conta as energias com as três bases $n=(T,Q,5)$, por consistência seriam mantidas apenas as extrapolações CLAS-3 e USTE-3. Dado que essas energias são muito próximas, a análise prosseguirá somente com as energias CLAS-3. A energia total extrapolada, assim obtida, será denominada HF-3/CLAS-3.

Espécie	E_corr AV(n+d)Z		CLAS-2		CLAS-3		USTE-2		USTE-3	
	5	6	CBS	ΔE						
SO ₂	-0.758972	-0.765173	-0.775036	0.009863	-0.774628	0.009455	-0.781293	0.016119	-0.774411	0.009238
HSO	-0.490553	-0.494409	-0.500506	0.006097	-0.500411	0.006001	-0.504103	0.009693	-0.500145	0.005736
³ SO	-0.467435	-0.471126	-0.476898	0.005772	-0.476693	0.005567	-0.480282	0.009156	-0.476423	0.005297
SH	-0.206011	-0.207522	-0.209799	0.002277	-0.209975	0.002453	-0.210714	0.003193	-0.209660	0.002138
³ O ₂	-0.524190	-0.528194	-0.534579	0.006385	-0.534467	0.006273	-0.538366	0.010172	-0.534205	0.006011
OH	-0.247726	-0.249655	-0.252844	0.003189	-0.252955	0.003301	-0.254337	0.004682	-0.252651	0.002996
³ S	-0.164625	-0.165972	-0.167830	0.001858	-0.167869	0.001897	-0.168491	0.002520	-0.167549	0.001577
³ O	-0.188150	-0.189844	-0.192643	0.002799	-0.192521	0.002677	-0.193865	0.004021	-0.192211	0.002367

Tabela 4.2 - Energias de correlação ROCCSD(T) para bases aV(n+d)Z, $n=(5,6)$, energias extrapoladas CBS e diferenças de energia em relação à energia de correlação calculada para $n=6$ ($E_{\text{corr},n=6} - E_{\text{CBS}}$). Valores em unidades atômicas.

Por fim, para os esquemas de extrapolação direta da energia total, todas as energias CBS são inferiores às energias ROCCSD(T) aV(6+d)Z (Figura 4.6), da mesma forma que as energias HF-3/CLAS-3. Assim, não se pode excluir nenhum dos métodos, em princípio. As energias CLASTOT-3 são sistematicamente menores que as CLASTOT-2, e as energias HF-3/CLAS-3 são sempre as maiores. As energias PET-3 e CLASTOT-2 são, em geral, bastante similares, à exceção do SO₂.

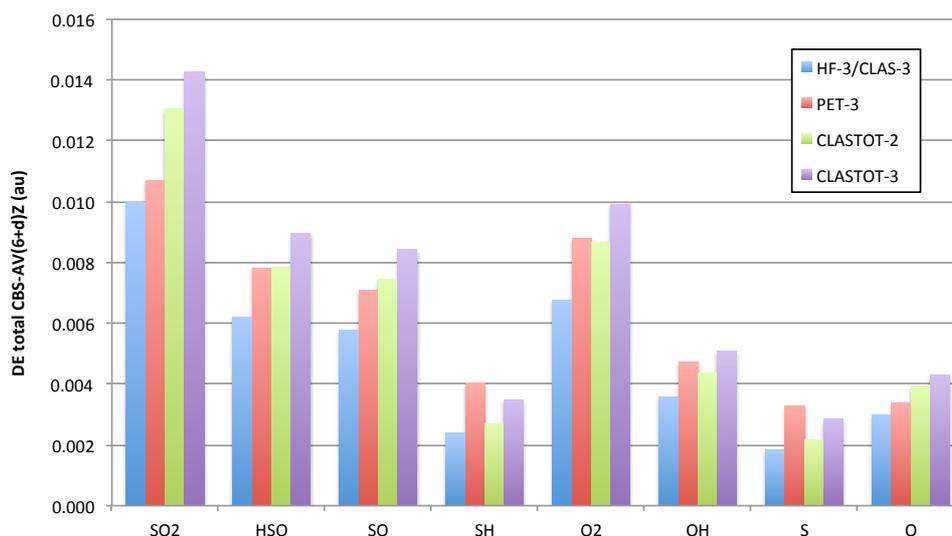


Figura 4.6- Diferença entre energias ROCCSD(T) para bases aV(6+d)Z, e energias extrapoladas CBS ($E_{\text{ROCCSD}(T),n=6} - E_{\text{CBS}}$). Valores em unidades atômicas.

Ao se calcular as diferenças entre alguns limites assintóticos e mínimos da SEP [H,S,O,O] (Tabela 4.3), nota-se que os valores ROCCSD(T) tendem a convergir monotonicamente com o aumento da base. No entanto, o método PET-3 fornece alguns valores que não estão de acordo com essa tendência, e, portanto, será descartado. O método HF-3/CLAS-3 estima diferenças bastante semelhantes ao CLASTOT-3, mas será preterido por apresentar problemas pontuais com a extrapolação HF-3, como já discutido.

Espécie	$\Delta E_{\text{total AV}(n+d)Z}$				ΔE_{CBS}			
	T	Q	5	6	HF-3/CLAS-3	PET-3	CLASTOT-2	CLASTOT-3
$\text{HSO}_5 - (\text{HS} + \text{O}_2)$	-4.87	-5.79	-6.20	-	-6.53	-6.14	-6.64	-6.53
$\text{HOSO}_5 - (\text{HO} + \text{SO})$	-67.17	-69.75	-70.59	-	-71.39	-71.49	-71.47	-71.56
$\text{HSO}_2 - (\text{H} + \text{SO}_2)$	-21.72	-22.34	-22.44	-	-22.67	-23.00	-22.57	-22.71
$\text{HSO}_5^* - (\text{HSO} + \text{O})$	-9.54	-10.13	-10.24	-	-10.51	-10.71	-10.36	-10.47
$\text{HOSO}_5 - (\text{HS} + \text{O}_2)$	-91.15	-94.29	-95.53	-	-96.58	-95.93	-96.83	-96.69
$\text{HSO}_2 - (\text{HS} + \text{O}_2)$	-67.31	-71.51	-73.35	-	-74.78	-73.30	-75.27	-74.88
$(\text{H} + \text{SO}_2) - (\text{HO} + \text{SO})$	21.61	-24.63	-25.96	-26.55	-26.92	-25.86	-27.34	-27.03
$(\text{OH} + \text{SO}) - (\text{HS} + \text{O}_2)$	-23.97	-24.54	-24.94	-24.94	-25.19	-24.44	-25.36	-25.13
$(\text{H} + \text{SO}_2) - (\text{HS} + \text{O}_2)$	-45.58	-49.17	-50.91	-51.62	-52.11	-50.30	-52.70	-52.17

Tabela 4.3 - Diferenças entre energias ROCCSD(T) e CBS para pares selecionados de estruturas e limites assintóticos (kcal/mol).

Na falta de valores de referência adequados, a escolha entre os métodos CLASTOT-2 e CLASTOT-3 sofre de alguma arbitrariedade. Para que possa haver

uma comparação mais consistente com os resultados obtidos para um conjunto mais amplo de $H_{1,2}O_mS_n$ por Dixon e colaboradores (GRANT et al., 2009), as energias CBS reportadas serão as calculadas pelo método CLASTOT-2 (Tabela 4.4). Os novos perfis de energia obtidos com as energias CBS são exibidos nas Figura 4.7 e Figura 4.8.

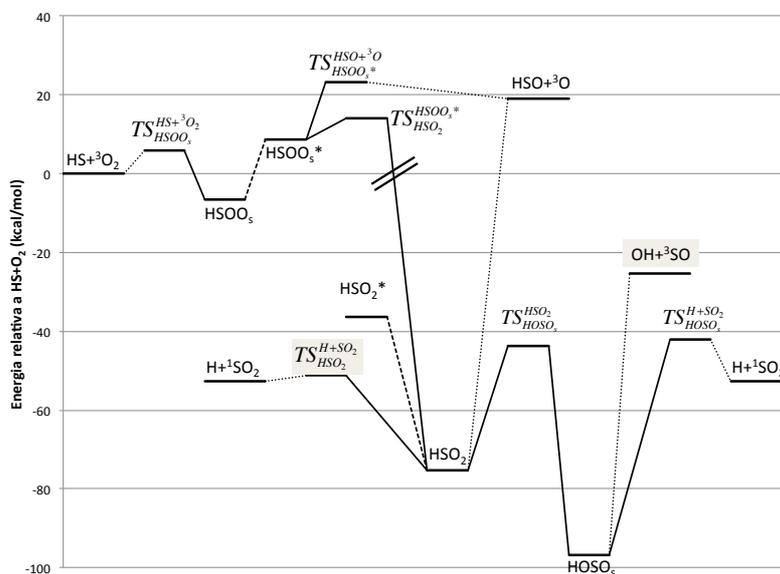


Figura 4.7 – Perfil de energia da parte inferior e da conexão entre as partes superior e inferior da SEP [H,S,O] obtidas com extrapolação CBS CLASTOT-2, incluindo ZPVE (em kcal/mol).

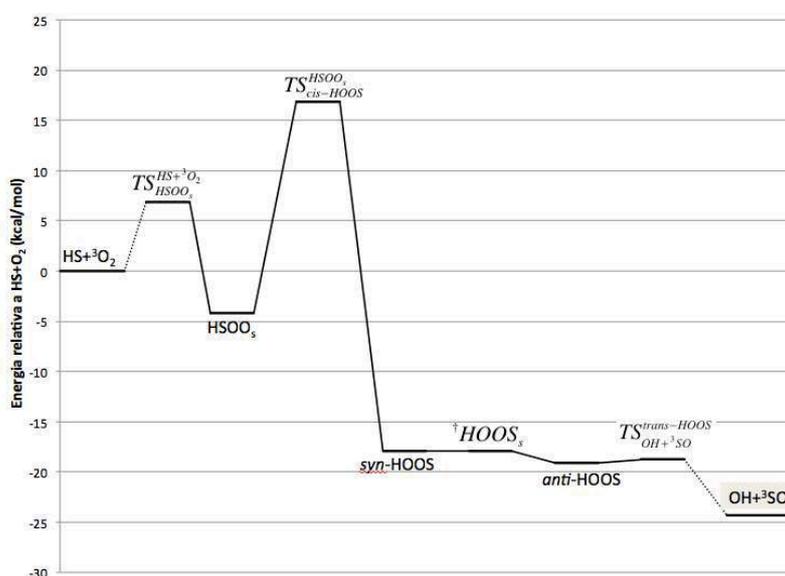


Figura 4.8 – Perfil de energia da parte superior da SEP [H,S,O] obtidas com extrapolação CBS CLASTOT-2, com ZPVE (em kcal/mol).

As extrapolações CBS reduziram a energia de todas as estruturas estacionárias em relação ao limite $HS+^3O_2$, exceto a do $TS_{HSO_3}^{HS+^3O_2}$. As reduções mais

acentuadas foram para os mínimos HSO_2 , HOSO_s e estruturas semelhantes (HSO_2^* , $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{H}+\text{SO}_2}$, $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HOSO}_s}$, $TS_{\text{HOSO}_s}^{\text{H}+\text{SO}_2}$, $^\dagger\text{HSO}_2$, $TS_{\text{HOSO}_s}^{\text{HOSO}_s}$), de 5,5 – 8,0 kcal/mol. As demais reduções são tipicamente entre 1,7 – 2,0 kcal/mol. Apesar de concordar com a tendência verificada ao se aumentar a base, esse resultado é o contrário do que se esperaria qualitativamente pela correção de BSSE no limite de base infinita (a superposição da base é maior no aduto que nos fragmentos; ao se nivelar ambos no limite de base infinita, espera-se que a redução de energia dos fragmentos seja maior do que para os adutos). Esse é um indício de que a estratégia de extrapolação com bases crescentes da série *aug-cc-pV(n+d)Z* não é a mais adequada para estimar as energias CBS.

Código	Estrutura	aV(T+d)Z ROCCSD(T)	CBS CLASTOT-2	Erel $^2\text{HS}+^3\text{O}_2$ aV(T+d)Z		Erel $^2\text{HS}+^3\text{O}_2$ CBS	
				sem ZPVE	com ZPVE	sem ZPVE	com ZPVE
M1	HSO_s	-548,441213	-548,528963	-4,9	-2,5	-6,6	-4,2
M2	HSO_s^*	-548,416930	-548,504631	10,4	13,3	8,6	11,5
M3	<i>anti</i> - HSO	-548,439728	-548,527602	-3,9	-1,5	-5,8	-3,3
M4	HOSO_s	-548,578698	-548,672700	-91,1	-86,6	-96,8	-92,3
M5	<i>syn</i> - HOOS	-548,465431	-548,553633	-20,1	-15,9	-22,1	-18,0
M6	<i>anti</i> - HOOS	-548,467193	-548,555075	-21,2	-17,3	-23,0	-19,1
M7	HOOS_s^*	-548,436998	-548,524751	-2,2	1,4	-4,0	-0,3
M8	HSO_2	-548,540712	-548,638335	-67,3	-63,2	-75,3	-71,1
M9	HSO_2^*	-548,482595	-548,576335	-30,8	-27,4	-36,4	-32,9
M10	H... SO_2	-548,065403	-548,602763	-45,9	-43,7	-52,9	-54,3
T1	$TS_{\text{HOSO}_s}^{\text{HS}+^3\text{O}_2}$	-548,424742	-548,509063	5,5	6,4	5,8	6,8
T2	$TS_{\text{HSO}_s^*}^{\text{HSO}+^3\text{O}}$	-548,395809	-548,481495	23,6	25,4	23,1	24,9
T3	$TS_{\text{HOSO}_s^*}^{\text{HOSO}_s^*}$	-548,407042	-548,497604	16,6	18,4	13,0	14,8
T4	$TS_{\text{HSO}_2^*}^{\text{HSO}_s^*}$	-548,405807	-548,496235	17,3	18,8	13,9	15,4
T5	$TS_{\text{HSO}_2}^{\text{H}+\text{SO}_2}$	-548,503247	-548,599909	-43,8	-44,7	-51,2	-52,0
T6	$TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HOSO}_s}$	-548,492841	-548,588083	-37,3	-35,7	-43,7	-42,1
T7	$TS_{\text{HOSO}_s}^{\text{H}+\text{SO}_2}$	-548,490084	-548,585499	-35,5	-36,2	-42,1	-42,8
T8	$TS_{\text{syn-HOOS}}^{\text{HOSO}_s}$	-548,405662	-548,494158	17,4	19,0	15,2	16,8
T9	$TS_{\text{OH}+^3\text{SO}}^{\text{anti-HOOS}}$	-548,465418	-548,552299	-20,1	-17,5	-21,3	-18,7
T10	$^\dagger\text{cis} - \text{HSO}$	-548,439579	-548,527418	-3,8	-1,6	-5,7	-3,4
T11	$^\dagger\text{HSO}_s$	-548,439713	-548,527564	-3,9	-1,8	-5,8	-3,6
T12	$^\dagger\text{syn} - \text{HSO}^*$	-548,425678	-548,513583	20,2	22,4	18,4	20,6
T13	$^\dagger\text{anti} - \text{HSO}^*$	-548,400522	-548,488154	20,7	22,8	19,0	21,1
T14	$^\dagger\text{HOOS}_s$	-548,465140	-548,553166	-19,9	-16,0	-21,8	-17,9

T15	$^{\dagger}_{syn} - HOOS^*$	-548,401280	-548,489018	4,9	8,9	3,0	7,0
T16	$^{\dagger}_{anti} - HOOS^*$	-548,432401	-548,520154	0,7	4,7	-1,1	2,9
T17	$^{\dagger}HSO_2$	-548,505123	-548,602170	-45,0	-41,6	-52,6	-49,2
T18	$TS_{HO_2}^{HO_2}$	-548,528580	-548,622201	-59,7	-57,4	-65,1	-62,8

Tabela 4.4 – Energias absolutas ROCCSD(T) e CBS CLASTOT-2 (Hartree) e energias relativas a $^2HS+^3O_2$ correspondentes, com e sem inclusão de ZPVE (kcal/mol).

4.3 Confiabilidade das estruturas e energias obtidas

4.3.1 Diagnósticos ROCCSD(T)

A fim de avaliar a confiabilidade das estruturas e energias obtidas em nível ROCCSD(T)/aV(T+d)Z, os valores dos diagnósticos T1 e D1, além das amplitudes máximas correspondentes às excitações simples e o número de excitações com amplitudes maiores que 0,05 (em módulo), são exibidos nas Figura 4.9 à Figura 4.11 utilizando a notação compacta introduzida na seção 4.1.

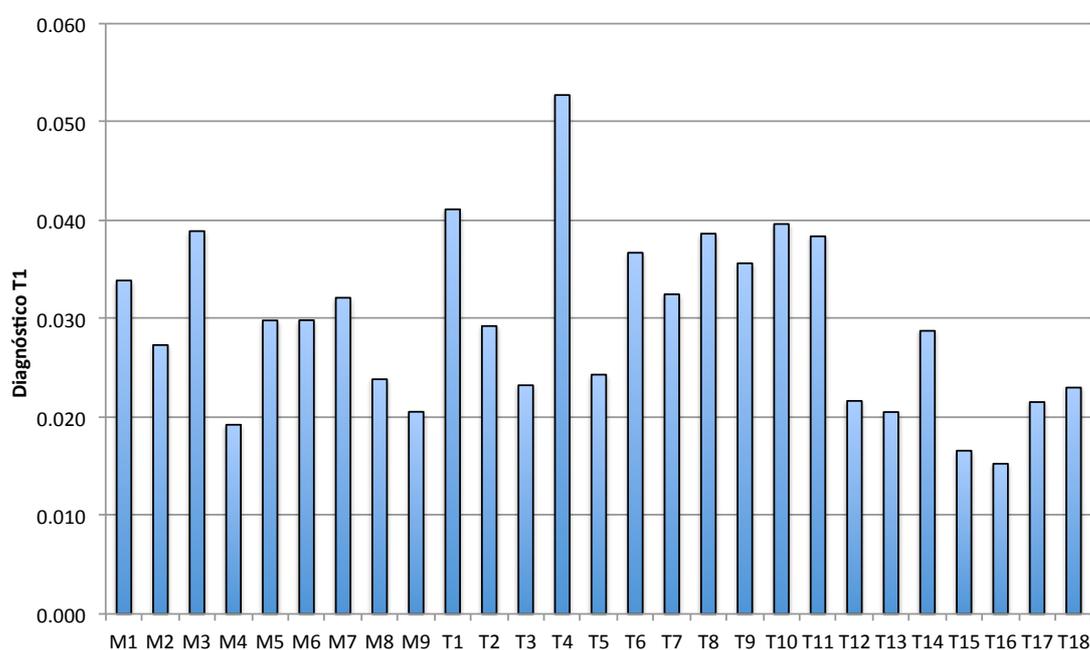


Figura 4.9 - Valores do diagnóstico T1 em nível ROCCSD(T)/aV(T+d)Z.

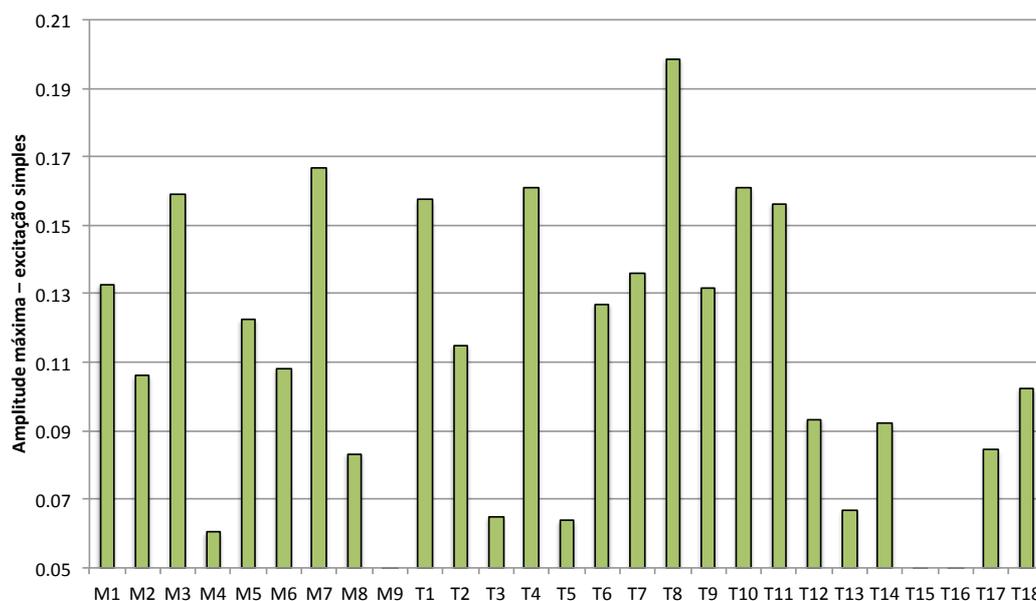


Figura 4.10 - Valores das amplitudes máximas correspondentes à excitações simples em nível ROCCSD(T)/aV(T+d)Z.

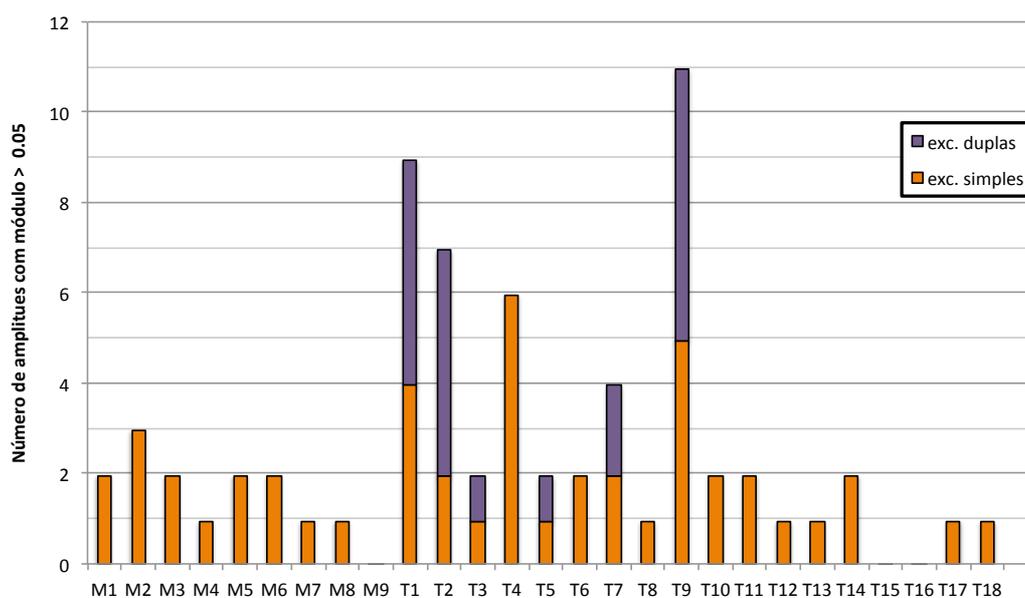


Figura 4.11 - Número de amplitudes com módulo superior a 0,05 correspondentes à excitações simples e duplas em nível ROCCSD(T)/aV(T+d)Z.

Os mínimos apresentam um número baixo de excitações simples com amplitudes maiores que 0,05, sendo que o HSO_s* é o que apresenta maior número, três. No diagnóstico T1, todos ficam abaixo de 0,04, sendo que só os rotâmeros do HSO₀ e o HOOS_s* apresentaram valores acima de 0,03. Em termos de amplitudes máximas, apenas o *anti*-HSO₀ e o HOOS_s* têm excitações acima de 0,15. Os mínimos associados à parte inferior da superfície - HOSO_s, HSO₂* e HSO₂

– são os que apresentam menores índices, em geral. Apesar de algumas estruturas da parte superior da SEP [H,S,O,O] apresentarem evidências mais acentuadas de comportamento multiconfiguracional, uma avaliação mais superficial sugere que as descrições ROCCSD(T) para os mínimos são de qualidade satisfatória.

Quanto aos estados de transição, um dos destaques é o $TS_{HSO_2}^{HSO_s^*}$, com o maior diagnóstico T1=0,053 e o maior número de excitações simples com amplitude > 0,05. Sua estrutura eletrônica será discutida com maior detalhe ao longo deste capítulo, mas são claros os sinais de que a descrição ROCCSD(T) apresenta baixa confiabilidade. O $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ também se destaca por apresentar a excitação simples com maior amplitude entre todas as estruturas.

As estruturas de transição correspondentes à formação/rompimento de ligações S-O ou O-O ($TS_{HSO_s^*}^{HS+^3O_2}$, $TS_{HSO_s^*}^{HSO+^3O}$ e $TS_{OH+^3SO}^{trans-HOOS}$) apresentam um elevado número de excitações duplas com amplitudes > 0,05 (5 a 6), enquanto as outras três estruturas com tais características apresentam 1 ou 2 excitações. Esses estados de transição apresentam forte caráter de quarteto (3 orbitais de camada aberta), sendo que a função de referência, ROHF dubleto, só apresenta 1 orbital de camada aberta. Tal distinção, no entanto, não é claramente evidenciada por análises das excitações simples, como diagnósticos T1, D1 e amplitudes máximas, exceto pelo diagnóstico T1 do $TS_{HSO_s^*}^{HS+^3O_2}$ (T1>0,04). Um veredicto final será dado mediante avaliação de consistência do método ROCCSD(T) (seção 4.3.3) e comparação com energias MRCI+Q (seção 4.3.4).

Além das estruturas de transição discutidas acima, apenas o $TS_{HOSO_s}^{H+SO_2}$ apresenta mais que duas excitações com amplitude > 0,05, entre excitações simples e duplas. Este estado de transição apresenta a particularidade de ser o único em que o elétron no orbital mono-ocupado do produto se localizará em um átomo que não é um dos participantes da quebra/formação da ligação química da reação. Sua descrição eletrônica merecerá, assim, uma avaliação mais detalhada.

O $TS_{cis-HOOS}^{HSOO_s}$ é a estrutura com maior amplitude de excitação simples, com 0,199, enquanto os valores das demais são inferiores ou iguais à 0,167, levantando suspeitas quanto à qualidade da descrição. Curiosamente, essa é a

única excitação com amplitude $> 0,05$, e este caso será analisado com maior cuidado na seção 4.5.7.

4.3.2 Energias MRCI

Outra maneira de avaliar a qualidade das estruturas ROCCSD(T) é pela comparação com energias obtidas por métodos multireferência como o MRCI. Deve-se ter um cuidado especial com a escolha da função CASSCF de partida, cuja descrição deve ser consistente para as diferentes estruturas. Para tal, os orbitais naturais CASSCF devem ser inspecionados. A comparação é relativamente clara para estruturas de conectividade e simetria semelhantes, como as estruturas de cadeia linear, por exemplo. Dado que os orbitais naturais de baixo número de ocupação em *full-valence* CASSCF das moléculas diatômicas SH, SO, O₂ e OH apresentam caráter de orbitais σ^* , a escolha mais natural do espaço de referência deve incluir orbitais naturais que descrevam orbitais σ^* das ligações, além dos orbitais com números de ocupação próximos de 2 e 1. Essa condição foi garantida pela escolha de orbitais de partida adequados, com exceções. Para os mínimos HSO_s, HSO_s^{*}, e o estado de transição [†]HSO_s, de estruturas semelhantes, o cálculo CASSCF levou, invariavelmente, a orbitais naturais de baixo número de ocupação do tipo $\sigma^*(S-O)$, $\sigma^*(O-O)$ e tipo $3p$. A outra exceção é o $TS_{HSO_s^*}^{HSO+^3O}$, que apresenta orbitais tipo $\sigma^*(S-O)$ e $\pi^*(S-O)$ no plano HSO, de maneira semelhante ao próprio fragmento ²HSO. Os orbitais para ambos os casos excepcionais são retratados na Figura 4.12.

Molécula	Número de ocupação do orbital natural		
	0,06	0,05	0,02
HSO_s			
$TS_{\text{HSO}_s}^{\text{HSO}^+ \cdot \text{O}^-}$			

Figura 4.12 – Diagramas de contorno dos orbitais naturais CASSCF de menores ocupações para as estruturas HSO_s e $TS_{\text{HSO}_s}^{\text{HSO}^+ \cdot \text{O}^-}$.

No entanto, para estruturas do tipo HSO_2 não há necessariamente um orbital semelhante a um $\sigma^*(\text{S-H})$. Os orbitais de baixa ocupação são similares aos orbitais da molécula SO_2 no estado singlete, de camada fechada (Figura 4.13). Esse é também o caso dos orbitais naturais do $TS_{\text{HSO}_s}^{\text{H}^+ \cdot \text{SO}_2^-}$, apesar da cadeia linear. Admitindo a consistência entre a estrutura eletrônica CASSCF dessas moléculas com a do SO_2 , a qualidade do espaço de referência será considerado equivalente a das moléculas de cadeia linear mencionadas no parágrafo anterior.

Molécula	Número de ocupação do orbital natural		
	0,09	0,05	0,04
SO_2			
HSO_2			

Figura 4.13 – Diagramas de contorno dos orbitais naturais CASSCF de menores ocupações para as moléculas SO_2 e HSO_2 (o H está verticalmente abaixo do plano OSO no HSO_2).

Por fim, para casos especiais de estados de transição envolvendo migração do átomo de hidrogênio, como o $TS_{HSO_2}^{HSO_3}$ e $TS_{cis-HOOS}^{HSO_3}$, um espaço CASSCF equivalente ao dos demais pontos estacionários deve preservar os dois orbitais com caráter σ^* entre os átomos de oxigênio e enxofre, enquanto espera-se que o orbital natural restante deva descrever densidades correspondentes à quebra e formação da ligação com o hidrogênio. Essa condição foi garantida por escolhas adequadas de orbitais de partida.

Os Apêndices 5 e 6 sintetizam os resultados de cálculos CASSCF(19,13), MRCI e MRCI+Q para as diversas correções a partir das estruturas estacionárias obtidas em nível ROCCSD(T).

4.3.3 Avaliação de consistência em tamanho dos diferentes métodos

A avaliação de consistência em tamanho dos diferentes métodos é possível pela análise entre as energias obtidas para a supermolécula com os fragmentos infinitamente afastados e a soma das energias dos fragmentos calculadas separadamente. Os resultados para os diferentes canais assintóticos é apresentado na Tabela 4.5, utilizando as geometrias otimizadas ROCCSD(T) e distância entre os fragmentos de 100Å nas supermoléculas.

Canal	2S+1	CCSD(T)	CASSCF	MRCI	DR fixo	DR rlx	DS fixo	DS rlx	Pop fixo	Pop rlx
HS + 3O_2	2	-	-0,67	18,77	5,55	5,59	2,23	2,32	1,84	1,17
	4	0,69	-0,67	18,79	5,58	5,62	2,26	2,35	1,87	1,91
3SO + OH	2	-	-0,46	17,72	5,15	5,16	2,12	2,18	1,63	0,86
	4	0,00	-0,46	17,73	5,17	5,19	2,15	2,21	1,65	1,64
HSO + 3O	2	-	-0,59	15,46	4,32	4,31	1,76	1,77	1,39	0,63
	4	0,00	-0,59	15,48	4,34	4,34	1,79	1,80	1,41	1,35
H + SO ₂	2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,29	0,00

Tabela 4.5 – Diferenças entre as energias obtidas para os fragmentos distanciados em 100Å e somado as energias obtidas para os fragmentos isoladamente, para diferentes níveis de cálculo. As geometrias utilizadas foram as otimizadas em nível ROCCSD(T). Valores em kcal/mol.

- **CASSCF** – A diferença de energia entre a supermolécula e os fragmentos isolados variou entre 0,5 – 0,7 kcal/mol, sendo iguais para estados dubleto e quarteto. Talvez possa ser atribuída à erros numéricos, mas uma investigação mais aprofundada foge aos propósitos deste estudo. Em termos práticos,

consideraremos essa faixa de diferença como indicativa do comportamento correto de consistência em tamanho.

- **ROCCSD(T)** – Os sistemas com multiplicidade de quarteto exibiram o comportamento correto de consistência em tamanho, assim como o canal H + SO₂ dubleto. No entanto, a função Coupled-Cluster nãoconvergiu para o estado fundamental dubleto para as supermoléculas HS+O₂, SO+OH e HSO+O (a convergência foi possível apenas para os estados singlete dos fragmentos O₂, SO e O). Varreduras rígidas indicam que o perfil de energia não tende ao valor correto da energia de dissociação, até atingir uma distância crítica para qual o cálculo não converge. Ou seja, a descrição ROCCSD(T) da desses canais está incorreta porque a função ROHF de referência falha em descrever as dissociações das ligações químicas.
- **MRCI** – A falta de consistência nas energias MRCI é consideravelmente alta (15-19 kcal/mol), exceto no caso H+SO₂. De fato, como um dos fragmentos é monoelétrônico (sem energia de correlação), nesse caso o método deve se comportar de maneira consistente em tamanho.
- **MRCI+Q** – As correções de Davidson renormalizada e de Davidson-Silver apresentam pequenas diferenças entre as variantes fixa e relaxada, mas ambas apresentam pior performance no resgate de consistência em tamanho do que a correção de Pople. A correção de Pople fixa será descartada por apresentar comportamento incorreto para a supermolécula H+SO₂. A correção de Pople relaxada é a que mais se aproxima de um comportamento consistente, concordando com recomendação da literatura (seção 3.7), sendo assim a escolhida para ser utilizada ao longo das próximas discussões.

O resgate da consistência em tamanho, introduzida a correção de Pople relaxada, não é perfeita, no entanto. As diferenças para os dubletos ficaram na faixa de 0,6 – 1,2 kcal/mol, um pouco superiores às obtidas por CASSCF. Seu desempenho piorou, sistematicamente, para os estados quartetos, que não serão relevantes neste estudo. Cálculos adicionais para a supermolécula dubleto HS+O₂ indicam que as diferenças aumentam com o aumento da base: $\Delta E_{aV}(T+d)Z=1,17$ kcal/mol; $\Delta E_{aV}(Q+d)Z=1,42$ kcal/mol; $\Delta E_{aV}(5+d)Z=1,53$ kcal/mol. Tal comportamento é similarmente observado

para as demais correções. Ainda assim, espera-se que os resultados sejam adequados para comparações semi-quantitativas com as energias da superfície ROCCSD(T), principalmente se for considerado um provável cancelamento parcial de erros para o cálculo de diferença de energias.

4.3.4 Avaliação comparativa das energias ROCCSD(T) e MRCI+Q

A comparação entre as energias eletrônicas relativas obtidas pelos métodos ROCCSD(T) e MRCI+Q (correção de Pople relaxada) é dificultada pelo fato de que a posição relativa dos canais dissociativos varia. A diferença entre os canais ${}^2\text{HS}+{}^3\text{O}_2$ e ${}^2\text{H}+{}^1\text{SO}_2$ é de $\Delta E_{\text{ROCCSD(T)}}= 45,6$ kcal/mol e $\Delta E_{\text{MRCI+Q}}= 43,0$ kcal/mol, calculando-se a energia dos fragmentos isoladamente. No caso do canal ${}^2\text{OH} + {}^3\text{SO}$, as diferenças em relação ao canal ${}^2\text{HS}+{}^3\text{O}_2$ são $\Delta E_{\text{ROCCSD(T)}}= 24,0$ kcal/mol e $\Delta E_{\text{MRCI+Q}}= 21,6$ kcal/mol. Mesmo reotimizando as geometrias no caso MRCI+Q, as diferenças são praticamente as mesmas.

A fim de obter a avaliação mais consistente possível, a energia MRCI+Q de cada ponto estacionário terá como referência o canal assintótico mais semelhante estruturalmente e/ou com melhor correspondência na descrição CASSCF. As diferenças entre as energias relativas MRCI+Q e ROCCSD(T) são representadas na Figura 4.14, com indicação dos canais dissociativos de referência.

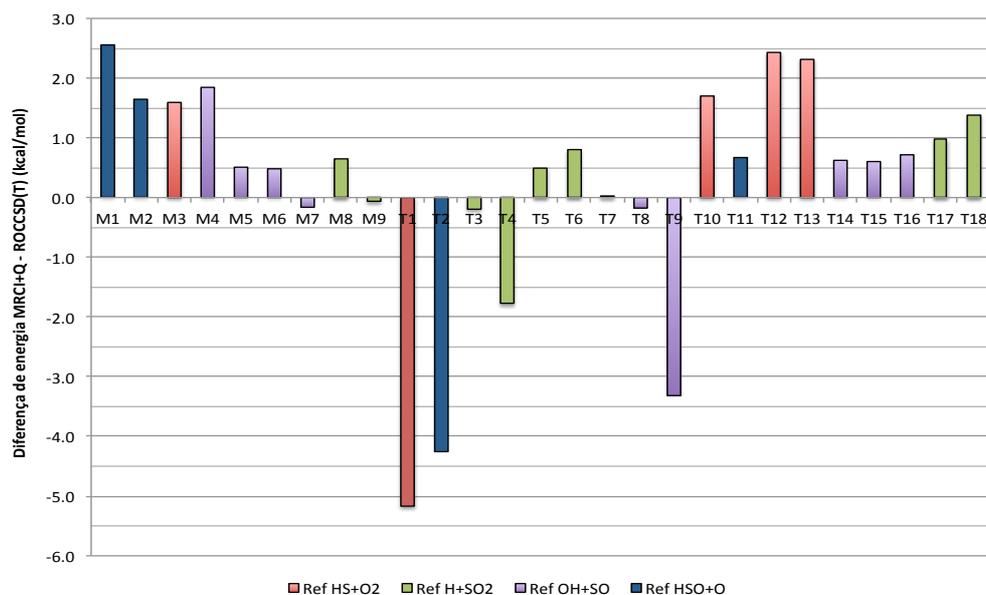


Figura 4.14 – Diferenças de energia eletrônica (kcal/mol) MRCI+Q e ROCCSD(T) em relação aos limites dissociativos mais semelhantes à cada estrutura.

As maiores discrepâncias entre as energias relativas MRCI+Q e ROCCSD(T) são para as estruturas $TS_{HSO_2}^{HS+^3O_2}$, $TS_{HSO_2}^{HSO+^3O}$ e $TS_{OH+^3SO}^{anti-HOOS}$ (T1, T2 e T9). Essas estruturas são os estados de transição conectados aos canais dissociativos HS+O₂, HSO+O e SO+OH, para os quais a descrição ROCCSD(T) não é adequada (seção 4.3.3). Essas mesmas estruturas apresentam um elevado número de excitações simples e duplas com amplitudes > 0,05 (seção 4.3.1). Sua confiabilidade está, assim, comprometida. Avaliações alternativas sobre essas dissociações serão discutidas com detalhe nos itens correspondentes das seções 4.5 e 4.6.

As demais estruturas apresentam diferenças de tipicamente 1 kcal/mol entre os métodos, à exceção de HSO_s e $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$, com aproximadamente 2 kcal/mol. No caso do HSO_s, parte do desvio pode ter sido introduzido pelo uso da referência HSO+³O, enquanto o canal HS+³O₂ apresenta melhor correspondência estrutural. O canal HS+O₂ foi preterido porque não se conseguiu convergir um orbital com caráter $\sigma^*(S-H)$ no espaço ativo do HSO_s, de tal maneira que as descrições dos espaços não são equivalentes. Já o caso do $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ é mais sintomático de problemas na descrição ROCCSD(T), dadas as características das amplitudes CC apresentadas na seção 4.3.1, e maiores discussões serão traçadas na seção 4.7.

4.4 Metodologia alternativa para a investigação das etapas dissociativas

Para uma avaliação mais adequada das etapas dissociativas da SEP [H,S,O,O] discutidas na seção anterior, algumas estratégias foram levantadas.

A primeira delas seria a obtenção de energias MRCI+Q a partir das geometrias da IRC ROCCSD(T), o que é inviável porque não foi possível obter a IRC completa por erros de convergência ROHF ou CCSD. Ainda que coordenadas aproximadas fossem utilizadas, *e.g.* por interpolações geométricas, a geometria otimizada $TS_{HSO_2}^{HS+^3O_2}$ pode não ser representativa do caminho de menor energia para a dissociação, comprometendo a interpretação final.

A segunda seria a obtenção de energias MRCI+Q a partir das geometrias da IRC CASSCF, adotada por Zhou e colaboradores para o canal HSO+O (ZHOU;

SENDT; HAYNES, 2009). No entanto, por resgatar apenas uma pequena parcela da energia de correlação, funções CASSCF não descrevem bem interações de dispersão, que podem ser determinantes na avaliação de canais dissociativos. Além disso, como pode ser encontrado no próprio trabalho citado, as energias relativas CASSCF das estruturas estacionárias são frequentemente bem distintas das ROCCSD(T) ou MRCI. Esses dois fatores podem comprometer a qualidade das geometrias CASSCF e por consequência a obtenção de uma possível barreira de energia confiável.

Por fim, a estratégia mais adequada é a própria otimização de estruturas em nível MRCI/MRCI+Q. Para tornar essa estratégia computacionalmente viável, foram calculados varreduras, sem restrição de geometria, em função da distância entre os átomos envolvidos na dissociação, colocando todos os fragmentos no mesmo plano (simetria C_s). Havendo evidência da existência de um estado de transição, cálculos adicionais de otimização de estado de transição sem restrição de simetria e de frequências vibracionais foram realizados para alguns casos. Além disso, foram empregadas funções de referência CASSCF com espaços ativos reduzidos (colocando orbitais de valência s de O e S no espaço inativo, por exemplo), mas mantendo neste espaço os orbitais importantes para a descrição das ligações químicas envolvidas na dissociação (presença de orbitais moleculares com caráter σ e σ^* da ligação química).

4.5 Estruturas da parte superior da SEP

4.5.1 Os mínimos HSO_2 e HSO_2^*

Dependendo dos orbitais de partida, foi possível obter dois mínimos de estruturas semelhantes, HSO_2 e HSO_2^* (Tabela 4.4 e Figura 4.5). O HSO_2 já foi reportado teoricamente por outros autores (Tabela 4.6). Como pode ser constatado da Tabela 4.6, são pequenas as diferenças geométricas entre as estruturas obtidas por vários níveis de teoria. Na comparação com o trabalho de Grant *et al.* (GRANT *et al.*, 2009), as pequenas diferenças ficam por conta de os autores terem realizado otimizações de geometria pelo método *unrestricted coupled-cluster* a partir de uma função de referência ROHF (R/UCCSD(T)), enquanto neste trabalho nenhum orbital foi mantido congelado e o método foi o

restricted coupled-cluster (ROCCSD(T)). Não há nenhuma diferença significativa que mereça destaque entre as frequências e ZPVE calculadas, apenas que no artigo de Grant *et al.* as frequências foram calculadas em nível MP2 corrigidas por fatores empíricos, não em *coupled-cluster*, o que pode introduzir erros não desprezíveis em barreiras de energia para fins de simulações quantitativas (neste caso, a ZPVE obtida no presente trabalho foi 0,5 kcal/mol menor).

Método/ Base	E absoluta	d(H-S)	d(S-O)	d(O-O)	∠HSO	∠SOO	diedro
CAS(19,13) aVTZ ^a	-547,877540	1,332	1,736	1,350	91,1	112,3	87,1
CASPT2 aV(T+d)Z ^b	-548,392429	1,337	1,733	1,296	94,3	113,2	83,7
R/UCCSD(T) aV(T+d)Z ^c	-548,442317	1,343	1,741	1,319	94,3	113,3	75,6
ROCCSD(T) aV(T+d)Z ^d	-548,441212	1,342	1,739	1,319	94,4	113,3	79,6

^a(BALLESTER; VARANDAS, 2005) ^b(GARRIDO et al., 2011) ^c(GRANT et al., 2009) ^dEste trabalho

Tabela 4.6 - Exemplos de estruturas para o mínimo HSO_s obtidos por diferentes trabalhos (energias em unidades atômicas, distâncias em angstrom e ângulos em graus)

O mínimo HSO_s* obtido é bastante diferente e inédito na literatura, que seja do nosso conhecimento. Sua energia eletrônica e ZPVE são 7,0 kcal/mol e 0,5 kcal/mol maiores que a do HSO_s, respectivamente, com distância de ligação S-O 0,077Å menor e distância O-O 0,122Å maior. Ao analisar os orbitais de camada aberta para as funções de onda convergidas nos dois casos (Figura 4.15), torna-se evidente que se tratam de estados eletrônicos distintos.

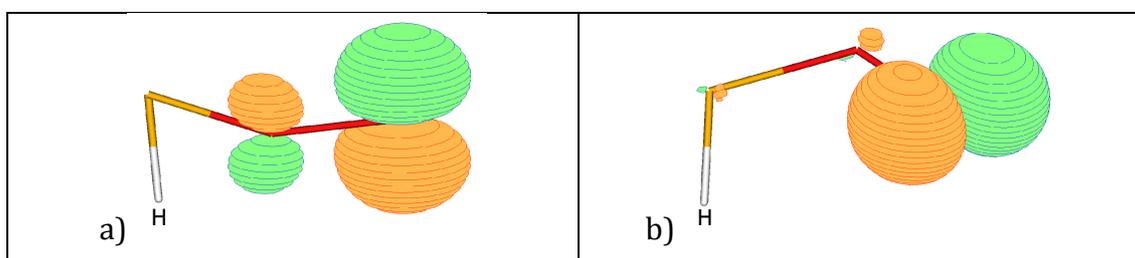


Figura 4.15 - Diagramas de contorno para os orbitais de camada aberta de (a) HSO_s e (b) HSO_s* (valor de contorno = 0,1).

No HSO_s, o orbital mono-ocupado é essencialmente um orbital atômico *p* do oxigênio terminal perpendicular ao plano SOO, ao passo que no HSO_s* trata-

se de um orbital p orientado no plano S00. No grupo de ponto C_s , isto é, ao forçar a geometria planar, esses estados teriam simetrias A'' e A' , respectivamente, como de fato será observado na otimização dos isômeros *syn* e *anti*. Por conveniência, nos referiremos aos correspondentes dos estados A'' e A' em geometrias de simetria C_1 por A e A^* , respectivamente.

Ao analisar os diagramas *Generalized Valence-Bond* (GVB) (GODDARD et al., 1973; GOODGAME; GODDARD, 1985; NASCIMENTO, 2007) dos reagentes, pode-se prever que o HSO_s seria o produto da associação do radical HS com a molécula de oxigênio tripleto, enquanto a associação com o oxigênio singleto levaria ao HSO_s^* (Figura 4.16). Essa conclusão deve-se tanto à disposição dos orbitais quanto a fatores geométricos, já que a distância de ligação do $^3\text{O}_2$ é menor do que a do $^1\text{O}_2$, da mesma forma que as distâncias de ligação O-O correspondentes nas espécies HSO_s e HSO_s^* .

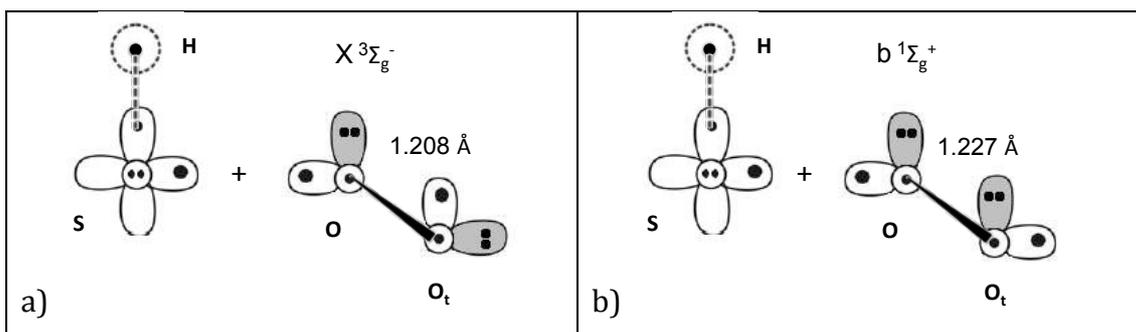


Figura 4.16 – Diagramas GVB para a associação do radical HS com a) $^3\text{O}_2$ e b) $^1\text{O}_2$. A formação da nova ligação química se dá pelo entrosamento σ dos orbitais p do enxofre e do oxigênio no eixo S-O.

A obtenção seletiva dos referidos estados depende dos orbitais de partida e da geometria inicial. Utilizando o mesmo conjunto inicial de orbitais atômicos padrão do Molpro, houve casos de convergência para um ou outro estado, ou mesmo de não-convergência da função ROHF, dependendo da geometria. Uma maneira prática para obter o estado desejado é primeiramente convergir o estado escolhido com molécula plana, utilizando-a como orbitais de partida para um cálculo sem simetria, na mesma geometria, para, subsequentemente, se modificar o ângulo diedro.

Apesar de os estados não apresentarem rigorosamente simetrias distintas em conformações não-planares, podemos esperar que eles sejam quase-

ortogonais, de forma que é provável que haja um cruzamento eletrônico, o que pode ser muito importante para a caracterização do comportamento do sistema nessa região. A fim de estimar tal cruzamento em nível *coupled-cluster*, foi efetuado uma varredura rígida por uma coordenada que denominaremos aqui de “coordenada de deslocamento”. Ela é o vetor diferença entre as duas geometrias convergidas (em coordenadas internas), e cada passo da varredura é 1/10 desse vetor. Em outras palavras, trata-se de uma espécie de interpolação entre as geometrias, que pode ser inclusive usada para extrapolações. Ao longo da coordenada de deslocamento, foram realizados cálculos ROCCSD(T) separadamente para cada estado.

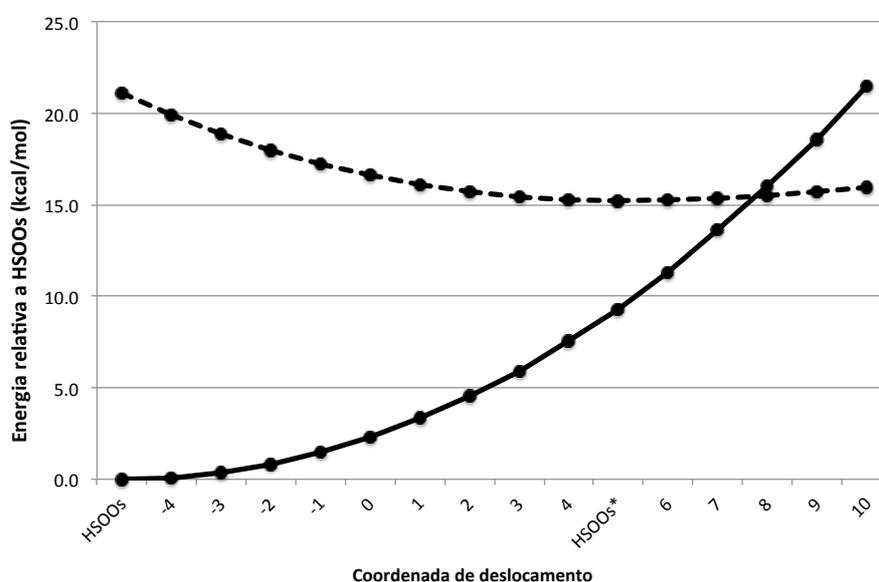


Figura 4.17 – Perfil de energia dos estados fundamental e primeiro excitado obtidos ao longo da coordenada de deslocamento $\text{HSO}_5\text{-HSO}_5^*$, relativo ao HSO_5 (estado A, sem ZPVE). O zero da coordenada de deslocamento foi definido arbitrariamente na estrutura média entre os dois mínimos.

Como mostra a Figura 4.17, em ambas as estruturas de equilíbrio o estado que apresenta o orbital mono-ocupado no plano é um estado excitado, sendo que a diferença de energia vertical $A\text{-}A^*$ é de 21,2 kcal/mol na geometria de equilíbrio do HSO_5 e de 5,9 kcal/mol na geometria do HSO_5^* . Nesse caso, o sentido positivo adotado para a coordenada de deslocamento é composta basicamente pelo encurtamento da ligação S-O e alongamento da ligação O-O. O cruzamento se dá a aproximadamente 15,4 kcal/mol do mínimo HSO_5 (e a 10,5 kcal/mol do

limite HS+³O₂), a uma distância de ligação d(S-O) ≅ 1.64 Å e d(O-O) ≅ 1,48 Å, cerca de 0,02 Å menor e 0,04 Å maior do que as respectivas distâncias para o HSOO_s*. Segundo essa mesma estimativa, o cruzamento está a menos de 1 kcal/mol do mínimo HSOO_s*, o que pode ter implicações diretas na redução do tempo de vida desse intermediário.

A fim de confirmar qualitativamente a existência do cruzamento, foram realizados cálculos SA-CASSCF(19,11), cujos resultados se encontram na Tabela 4.7. Os resultados apontam para comportamentos geométricos e energético qualitativamente concordantes com as estruturas de mínimo otimizadas em ROCCSD(T), com distâncias de ligação O-O mais longa e S-O mais curta no HSOO_s*, e com energias de excitação vertical de 14,8 e 9,7 kcal/mol para o HSOO_s e HSOO_s*, respectivamente. O cruzamento está energeticamente 17,9 kcal/mol acima do mínimo HSOO_s, apenas 2,5 kcal/mol de diferença para o valor estimado ROCCSD(T). Concordante também é a diferença na distância de ligação S-O do cruzamento em relação ao HSOO_s*, 0,024 Å menor. No entanto, a distância de ligação O-O é 0,107 Å maior, o que indica a possibilidade de uma melhor estimativa para ponto mínimo de cruzamento em ROCCSD(T) com uma distância d(O-O) menor, assim como uma energia menor. Assim, confirmou-se a existência de um cruzamento entre os estados A e A* e o valor da diferença de energia ROCCSD(T) de 15,4 kcal/mol entre o cruzamento e o mínimo HSOO_s pode ser tomado como um limite superior.

Geom.	E _A (au)	E _{A*} (au)	ΔE vert	dist O _t -O	dist O-S	dist S-H	ang O _t OS	ang OSH	ang HSOO
HSOO _s	-547,805203	-547,781695	14,8	1,360	1,658	1,328	112,8	96,8	85,8
HSOO _s *	-547,801002	-547,785530	9,7	1,451	1,632	1,331	108,0	98,2	84,2
Cruz.	-547,776645			1,558	1,608	1,336	94,1	100,8	97,8

Tabela 4.7 – Resultados SA-CAS(19,11). Energias dos estados A e A*, *gap* (kcal/mol), e parâmetros geométricos (distâncias em angstroms e ângulos em graus) para as estruturas otimizadas HSOO_s, HSOO_s* e o cruzamento eletrônico de menor energia.

4.5.2 Rotâmeros de HSOO_s e HSOO_s*

Foram obtidos três rotâmeros para o HSOO_s: † *syn*-HSOO, † HSOO_s e *anti*-HSOO, cuja IRC completa é apresentada na Figura 4.18.

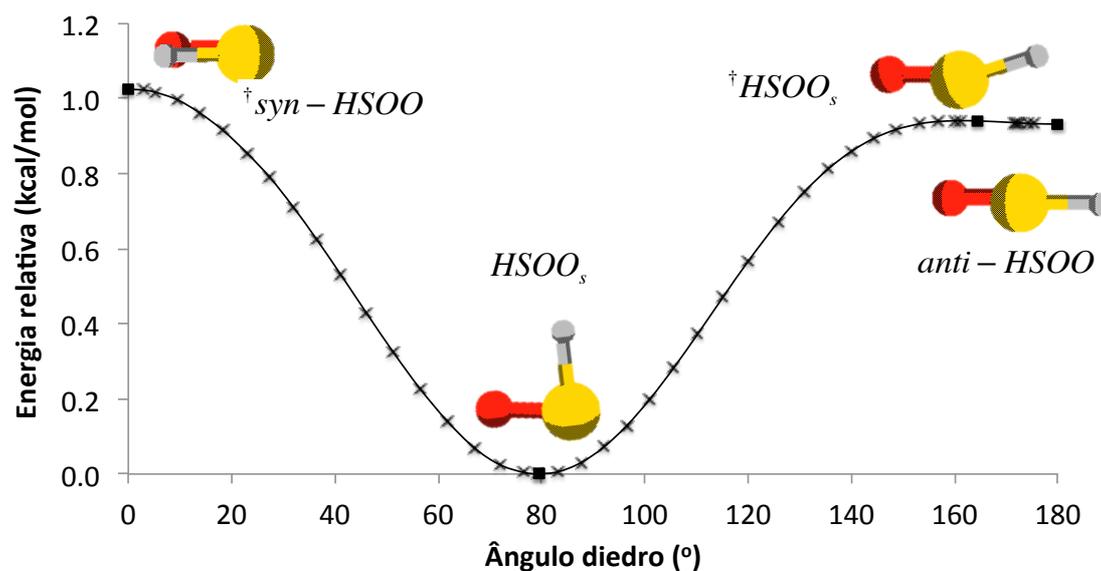


Figura 4.18 - IRC conectando os isômeros HSOO em função do ângulo diedro. O oxigênio terminal se encontra eclipsado pelo outro oxigênio.

As barreiras rotacionais $\text{HSOO}_s - \dagger \text{syn-HSOO}$ e $\text{HSOO}_s - \dagger \text{HSOO}_s$ são respectivamente de apenas 1,0 e 0,9 kcal/mol (ou 0,9 e 0,7 kcal/mol, incluindo ZPVE) e as estruturas $\dagger \text{HSOO}_s$ e *anti*-HSOO apresentam praticamente a mesma energia eletrônica (diferença de 0,02mHartree). Tal resultado está em acordo com os resultados MRCI, em que as barreiras rotacionais são de 0,9 e 0,7 kcal/mol, sem ZPVE. No entanto, quando se avaliam as energias MRCI+Q, curiosamente o HSOO_s passa a ter a maior energia entre os rotâmeros. Como as estruturas são bastante semelhantes, podemos considerar que o erro da não-extensividade do método MRCI é constante, de tal forma que as diferenças entre energias são confiáveis. Neste caso, em que as energias são muito próximas, a correção de extensividade levou a um ordenamento aparentemente incorreto das estruturas, o que pode ser devido ao simples fato de que tais correções são apenas aproximadas.

Os parâmetros geométricos obtidos para as estruturas *syn*-HSOO, HSOO_s e *anti*-HSOO são praticamente os mesmos obtidos em nível R/UCCSD(T) por Grant *et al* (GRANT *et al.*, 2009). No entanto, a estrutura $\dagger \text{HSOO}_s$ não é reportada, e a *anti*-HSOO é dada como um estado de transição. O presente trabalho indica que esta é uma estrutura de mínimo e que, portanto, deve haver um estado de transição que a conecte até o mínimo HSOO_s , em concordância com os resultados CASPT2 (GARRIDO *et al.*, 2011). De fato, foi observado que a estrutura *anti*-HSOO

pode ser obtida utilizando tanto um algoritmo de busca por mínimo ou por estado de transição, dependendo da geometria inicial e parâmetros de otimização.

Já o mínimo HSO_s^* apresenta apenas dois rotâmeros, o $\dagger_{syn}\text{-HSO}^*$ e o $\dagger_{anti}\text{-HSO}^*$, cuja IRC completa é apresentada em função do ângulo diedro na Figura 4.19. O perfil de energia indica a maior sensibilidade da energia em função do ângulo diedro, com barreiras de 9,1 kcal/mol para o $\dagger_{syn}\text{-HSO}^*$ e de 9,6 kcal/mol para o $\dagger_{anti}\text{-HSO}^*$, incluindo ZPVE. As descrições MRCI e MRCI+Q concordam com esses resultados, indicando barreiras eletrônicas de 10,6/10,8 e 9,6/10,0 kcal/mol, respectivamente.

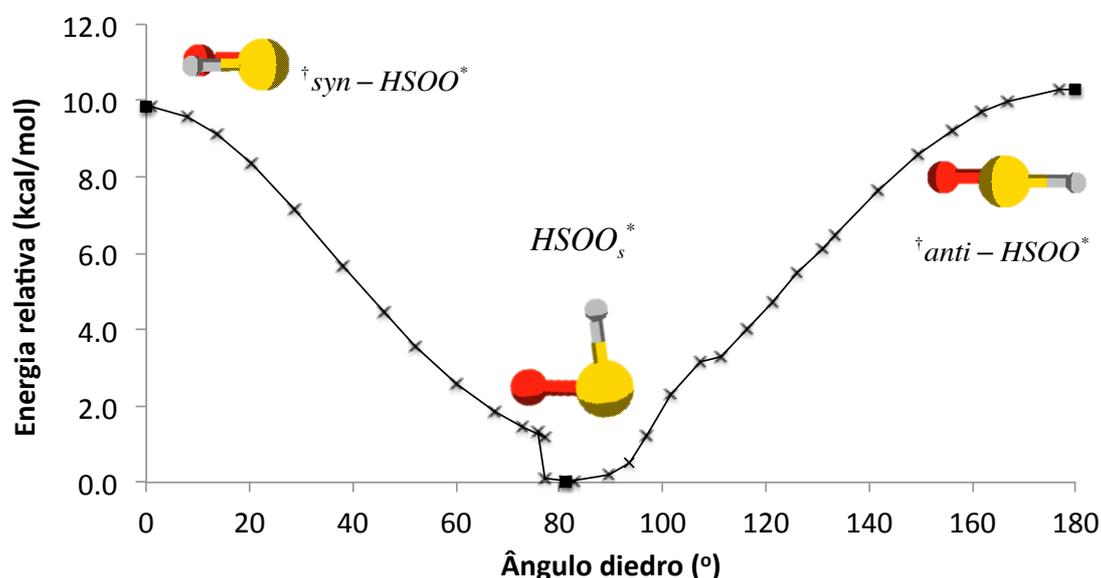


Figura 4.19 - IRC conectando os isômeros HSO_s^* em função do ângulo diedro. O oxigênio terminal se encontra eclipsado pelo outro oxigênio.

Apesar de os IRCs serem apresentados em função do ângulo diedro, cabe ressaltar que as variações nos demais parâmetros geométricos não são desprezíveis. No caso do IRC do HSO_s^* , as distâncias de ligação S-O e O-O podem variar até 0,067 Å e 0,040 Å, respectivamente. No IRC do HSO a amplitude de variação é menor (0,041 Å e 0,023 Å), sendo que em ambos os casos as variações na ligação H-S são desprezíveis.

4.5.3 Isomerização HSO_3^*

O último ponto estacionário da parte superior da SEP $[\text{H},\text{S},\text{O},\text{O}]$ a ser apresentado é o $TS_{\text{HSO}_3^*}^{\text{HSO}_3^*}$. Trata-se de uma estrutura de simetria C_s que corresponde à formação da ligação $\text{S}-\text{O}_t$ e rompimento da ligação $\text{S}-\text{O}$, de maneira que os dois mínimos conectados são iguais (Figura 4.20). Se o enxofre fosse um centro quiral, os mínimos seriam enantiômeros.

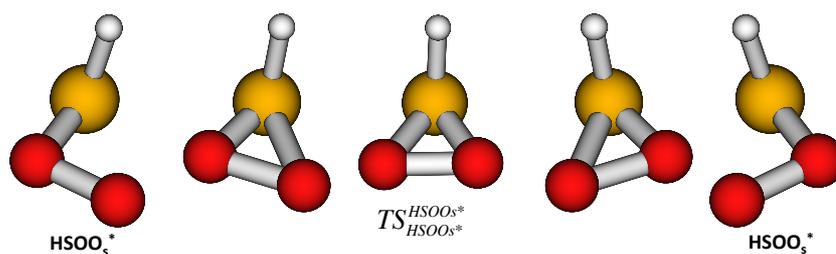


Figura 4.20 – Exemplos de estruturas do IRC $\text{HSO}_3^* - TS_{\text{HSO}_3^*}^{\text{HSO}_3^*} - \text{HSO}_3^*$.

O elétron desemparelhado está localizado principalmente sobre o enxofre, no plano OSO (Figura 4.21). Isso significa que o elétron desemparelhado do oxigênio terminal do HSO_3^* rompeu o acoplamento interno do orbital $3s^2$ do enxofre para formar a nova ligação (isto é, dentro da perspectiva GVB, as autofunções de spin relevantes originalmente acoplam os elétrons $3s^2$ em singlete, e com a formação da nova ligação, o acoplamento mais importante passa a ser o singlete entre um desses orbitais e o orbital $3p$ do oxigênio), que passou a ficar com o elétron de camada aberta. Como a estrutura é simétrica, as duas ligações $\text{S}-\text{O}$ são equivalentes, justificando a utilização de estruturas de ressonância GVB (Figura 4.21).

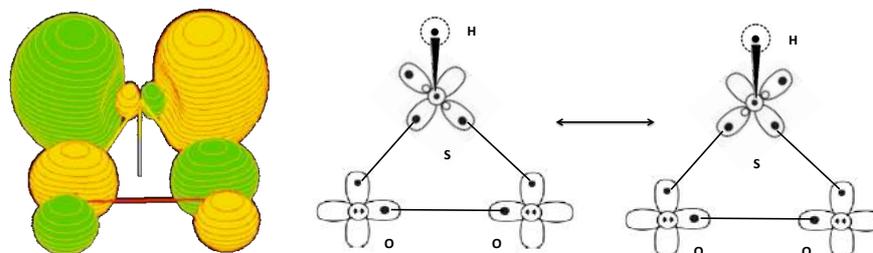


Figura 4.21 – Isosuperfície do orbital mono-ocupado ROHF $TS_{\text{HSO}_3^*}^{\text{HSO}_3^*}$ (valor de contorno = 0,1) e representação GVB para a estrutura eletrônica da molécula.

A partir dos diagramas GVB fica evidente o motivo pelo qual o estado de transição conecta com o HSO_s^* , e não com o HSO_s . O orbital mono-ocupado do oxigênio terminal precisa estar no plano SOO para se entrosar eficientemente com o $3p$ do enxofre, rompendo seu acoplamento interno. A densidade eletrônica nos átomos de oxigênio pode ser, em parte, efeito da exigência de ortogonalidade entre os orbitais do enxofre e do oxigênio, como também de contribuições de estruturas VB nas quais o acoplamento $3p^2$ não é quebrado, ficando o orbital mono-ocupado centrado nos átomos de oxigênio.

No cálculo da IRC ROCCSD(T), houve problemas na convergência da função ROHF próximo ao mínimo HSO_s^* em uma das direções, provavelmente devido a energia do estado correspondente ao HSO_s ser muito próxima.

Por ser uma estrutura intermediária entre a formação e o rompimento de ligações S-O, poderia haver dúvidas sobre a validade da descrição ROCCSD(T), apesar da análise realizada na seção 4.3 não apontar nada em especial. Além disso, o comprimento de ligação O-O é de $1,546\text{Å}$, aproximadamente $0,1\text{Å}$ maior que a mesma ligação no HSO_s^* . Sua existência foi ratificada pela obtenção de estruturas muito semelhantes, otimizadas em níveis CASSCF(19,13) e CAS(19,13)/MRCI (Figura 4.22). As frequências só foram obtidas em nível CASSCF(19,13). Os ΔE_e em relação ao limite HS^+O_2 são de 32,7, 20,6, 17,1 e 16,6 kcal/mol pelos métodos CAS, MRCI, MRCI+Q (na geometria otimizada MRCI) e ROCCSD(T), em excelente acordo. Com relação ao limite HSO^+O , as diferenças são $\Delta E_e = 17,1$ (CAS), 1,0 (MRCI), -3,2 (MRCI+Q) e -3,3 (ROCCSD(T)) kcal/mol.

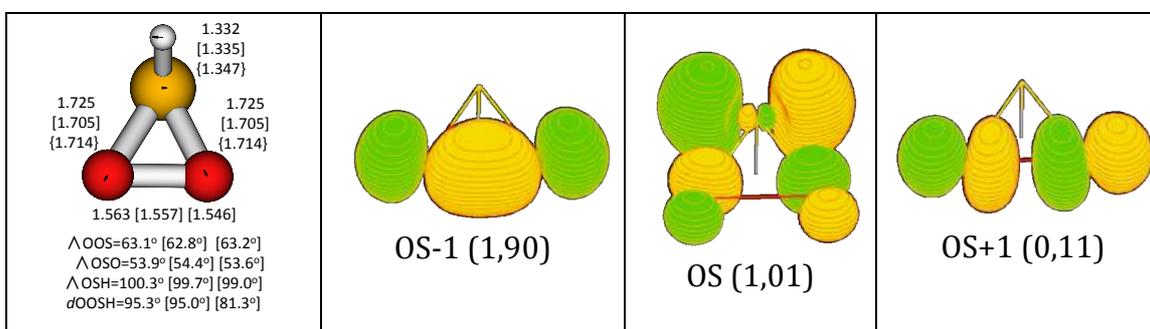


Figura 4.22 – Comparação entre a estrutura $TS_{\text{HSO}_s^*}^{\text{HSO}_s^*}$ otimizada em nível CASSCF(19,13), CAS(19,13)/MRCI (entre colchetes) e ROCCSD(T) (entre chaves), com distâncias em Å. À direita, isosuperfícies de orbitais naturais selecionados obtidos na estrutura otimizada CASSCF(19,13), com seus respectivos números de ocupação.

Pela inspeção dos orbitais acima, nota-se um número de ocupação relativamente elevado para orbital tipo $\sigma^*(O-O)$ e baixo para o orbital tipo $\sigma(O-O)$, denotando um grau considerável de rompimento da ligação O-O. De qualquer forma, o fato de orbital 17 ser praticamente idêntico ao mono-ocupado ROHF e a própria existência do estado de transição em nível CASSCF reforçam a validade da estrutura ROCCSD(T). Os valores das diferenças de energia em relação ao mínimo $HSO_{O_s^*}$ são $\Delta E_e=6,2$ kcal/mol e $\Delta E_0=5,1$ kcal/mol na base $aV(T+d)Z$, e $\Delta E_e=4,4$ kcal/mol e $\Delta E_0=3,3$ kcal/mol no limite CBS. Até onde sabemos, essa é a primeira vez que esse estado de transição é reportado.

Uma outra observação importante é que o $TS_{HSO_{O_s^*}}^{HSO_{O_s^*}}$ está na superfície de energia ROCCSD(T) do estado fundamental. Valendo-se da simetria C_s e preparando-se corretamente o conjunto inicial dos orbitais, foi possível obter os estados fundamental e excitado A' ROCCSD(T), além do estado fundamental A'' (Tabela 4.8).

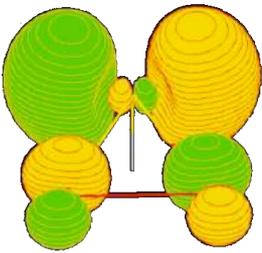
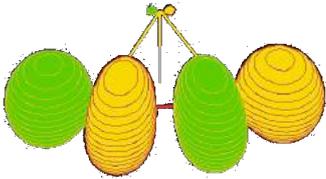
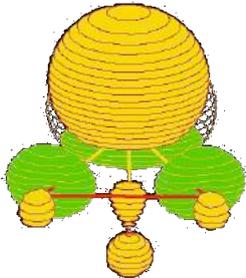
Orbital mono-ocupado ROHF	Simetria	E_ROCCSD(T) (au)	ΔE vertical (kcal/mol)
	A''	-548,407042	-
	A''	-548,331353	47,5
	A'	-548,314401	58,1

Tabela 4.8 – Orbitais mono-ocupados ROHF, energias absolutas e energias de excitações verticais calculadas em nível ROCCSD(T) na geometria $TS_{HSO_{O_s^*}}^{HSO_{O_s^*}}$.

Partindo-se do estado de transição, a coordenada IRC pode levar tanto ao HSOO_s quanto ao HSOO_s^* . No IRC ROCCSD(T) calculado, o produto foi o HSOO_s^* . Durante o caminho, o sistema passa por um cruzamento de estados eletrônicos entre HSOO_s e HSOO_s^* , reportado na seção 4.5.1. Isso pode ser verificado a partir das energias SA-CASSCF(19,11) para os dois primeiros estados eletrônicos calculadas nas geometrias do IRC ROCCSD(T) Figura 4.23.

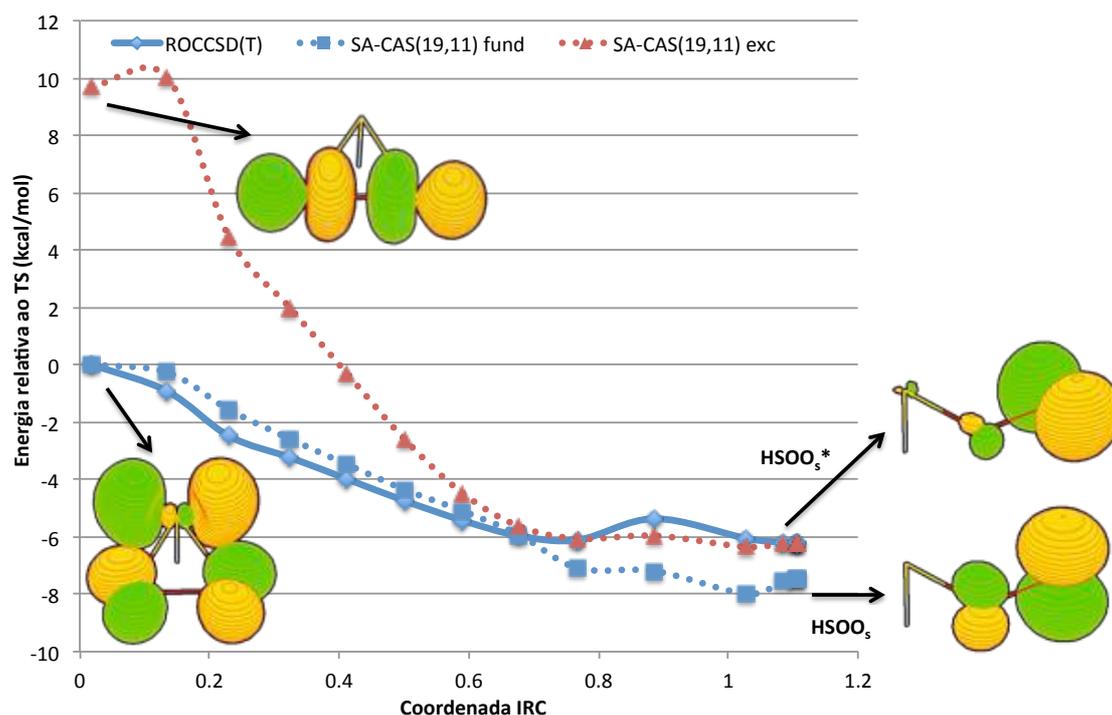


Figura 4.23 – Perfis de energia ROCCSD(T) e SA-CASSCF(19,11) para os dois primeiros estados. Os orbitais mono-ocupados correspondentes são destacados. As energias SA-CASSCF foram escalonadas de modo que os estados inicial e final do IRC tenham a mesma energia relativa ao $TS_{\text{HSOO}_s^*}^{\text{HSOO}_s^*}$ por ambos os métodos.

Assim, o ΔE_0 efetivo para a isomerização a partir do HSOO_s é bastante alto, $\Delta E_0=19,1$ kcal/mol (extrapolação CBS). Além disso, a evolução do sistema é mais complexa que o usual devido à passagem pelo cruzamento eletrônico. A isomerização poderia ser facilitada pela formação de complexos (dímeros ou trímeros), a partir dos quais os átomos de oxigênio poderiam permutar suas conectividades entre os monômeros de HSOO .

4.5.4 Associação HS + O₂ --> HSOO

Conforme concluído na seção 4.3, o estado de transição $TS_{HSO_2}^{HS+^3O_2}$ ROCCSD(T) não é confiável. Uma primeira avaliação para determinar a existência ou não de uma barreira de energia potencial para a associação foi realizar uma varredura sem restrições, para o sistema HS+³O₂ --> † *syn*-HSOO, em nível CASSCF(11,9)/MRCI, no plano, variando-se a coordenada d(S-O) (Figura 4.24). Foram incluídas as estruturas otimizadas † *syn*-HSOO e o ponto de sela plano da associação. O perfil de energia CASSCF é exibido apenas para demonstrar que sua descrição, partindo das geometrias otimizadas MRCI, é qualitativamente incorreta.

A razão de se ter optado por um varredura no plano e com espaço CASSCF(11,9) reduzido foi simplesmente a redução do custo computacional. O número total de orbitais CASSCF é o mesmo do *full-valence* CASSCF(19,13), só que com quatro orbitais moleculares de valência no espaço inativo (os de caráter *s* atômicos junto com o orbital de caráter *a*" 3p do S).

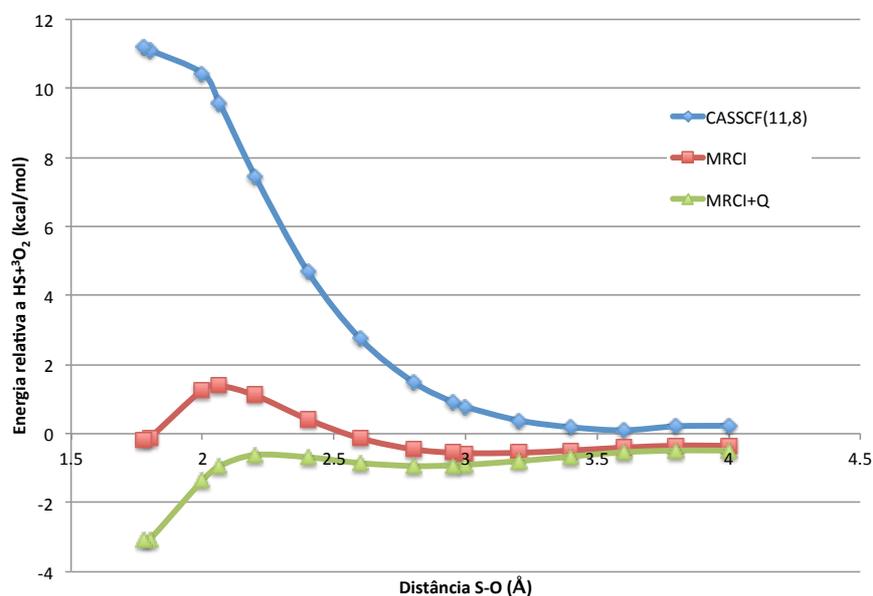


Figura 4.24 – Perfil de energia (kcal/mol) da varredura CAS(11,9)/MRCI HS+³O₂ sem restrições de simetria em função da distância d(S-O), incluindo as estruturas otimizadas *syn*-HSOO e o estado de transição MRCI no plano. As energias de referência utilizadas para cada método foram as calculadas com d(S-O)=100Å com distâncias de ligação otimizadas MRCI.

Ambos os perfis MRCI e MRCI+Q preveem a existência de um mínimo de van der Waals em torno de $d(S-O)=3\text{\AA}$, sendo que a SEP nesta região é mais suave em MRCI+Q. Ambos também preveem um estado de transição com $d(S-O)$ um pouco maior que 2\AA . No entanto, as superfícies estão deslocadas entre si, de forma que a coordenada $d(S-O)$ do estado transição MRCI claramente não corresponde à do estado de transição MRCI+Q.

A fim de obter resultados quantitativos e explorar as diferenças de descrição dos métodos, otimizações de geometria e cálculos de frequência foram realizados para estruturas $TS_{HSOOS}^{HS+^3O_2}$ e o mínimo de van der Waals $HS...^3O_2$ em nível MRCI e MRCI+Q, sem restrições de simetria, assim como para o $\dagger_{syn}\text{-HSO}$ e a supermolécula $HS+^3O_2$ (Tabela 4.9).

Estruturas otimizadas	Energia (au)	ZPE (kcal/mol)	Frequências (cm^{-1})	$\Delta E_{HS+^3O_2}$ (kcal/mol)
 $HS + ^3O_2$	-548,360716 [-548,421227] {-548,433448}	6,16 [6,08] {5,90}	1564, 2742 [1553, 2697] {1577, 2693}	-
 $HS...^3O_2$	-548,361744 [-548,422946]	6,44 [6,58]	29, 38, 99, 152, 1566, 2686 [40,45,146,223,1545,2691]	-0,6 / -0,3 [-1,0 / -0,5]
 $TS_{HSOOS}^{HS+^3O_2}$	-548,359212 [-548,422616] {-548,424742}	7,43 [7,25] {6,88}	-191,116, 412, 658, 1315, 2691 [-87, 68,347, 542, 1418, 2695] {-131,53, 160, 311, 1590, 2695}	0,9 / 2,2 [-0,8 / 0,3] {5,5 / 6,4}
 $\dagger_{syn}\text{-HSO}$	-548,360965 [-548,426176] {-548,439713}	9,97 [9,79] {8,16}	438,608,739,1140,1191,2856 [427,596,699,1123,1172,2835] {-218,377,559,950,1137,2686}	-0,2 / 3,7 [-3,1 / 0,6] {-3,8 / -1,6}

Tabela 4.9 – Estruturas otimizadas (\AA e graus), energias (Hartree), ZVPEs (kcal/mol), frequências (cm^{-1}) e energias $\Delta E_e/\Delta E_0$ relativas para estruturas $TS_{HSOOS}^{HS+^3O_2}$, $HS...^3O_2$, $\dagger_{syn}\text{-HSO}$ e $HS+^3O_2$ (supermolécula, para energias MRCI e MRCI+Q) segundo diferentes métodos. Sem notação=MRCI; []=MRCI+Q; {}=ROCCSD(T).

As estruturas e energias MRCI e MRCI+Q para o $TS_{HSO_2}^{HS+^3O_2}$ são bem distintas das ROCCSD(T), com distâncias $d(S-O)$ e ΔE bem menores. O mínimo $HS...^3O_2$ não foi calculado em ROCCSD(T), mas ainda que tivesse sido obtido não seria confiável pelas mesmas razões que o estado de transição.

No geral, as frequências e energias relativas MRCI e MRCI+Q são semelhantes, mas com algumas diferenças geométricas significativas, particularmente no $TS_{HSO_2}^{HS+^3O_2}$. Devido à melhor concordância entre as energias eletrônicas relativas MRCI+Q e ROCCSD(T) para o $\dagger syn-HSOO$, optaremos pela descrição MRCI+Q sobre a MRCI.

Apesar de a energia eletrônica relativa do $\dagger syn-HSOO$ ser semelhante para ROCCSD(T) e MRCI+Q, a inclusão das ZPVEs torna a situação bem distinta frente ao limite assintótico $HS+^3O_2$, com $\Delta E_0(MRCI+Q) = 0,6$ kcal/mol e $\Delta E_0(ROCCSD(T)) = -1,6$ kcal/mol. Todas frequências MRCI+Q para o $\dagger syn-HSOO$ são maiores que as ROCCSD(T). Mesmo na comparação com as frequências do mínimo HSO_2 , ROCCSD(T), tal constatação ainda é verdadeira. Essa forte dependência com o nível de teoria e de base é similar ao observado para os rotâmeros do composto HOSO (WHEELER; SCHAEFER, 2009).

Considerando os valores extrapolados CBS do mínimo $syn-HSOO$ em MRCI+Q e HSO_2 , em ROCCSD(T) em relação aos respectivos valores para o limite assintótico $HS+^3O_2$, $\Delta E_0(MRCI+Q) = -0,8$ kcal/mol e $\Delta E_0(ROCCSD(T)) = -4,2$ kcal/mol. O valor recomendado por Grant *et al.* é de $-7,1$ kcal/mol, a partir de cálculos R/UCCSD(T) com correções de ordens superiores. Para solucionar o impasse, o ideal seria aumentar, progressivamente, o nível de cálculo, tanto o CC quanto o MRCI, até que as descrições convergissem. Ou seja, reotimizar geometrias e calcular frequências utilizando espaços CASSCF maiores que o CAS(11,9) e/ou talvez incluir excitações triplas no caso MRCI, e realizar cálculos ROCCSDT, ROCCSDT(Q), etc no caso CC. No entanto, o custo computacional é proibitivo.

Por fim, optaremos por utilizar as estruturas e parâmetros de energia do mínimo $HS...^3O_2$ e do estado de transição $TS_{HSO_2}^{HS+^3O_2}$ otimizadas em nível MRCI+Q, mantendo as propriedades dos rotâmeros HSO_2 ROCCSD(T), construindo um perfil de energia final misto entre os dois níveis, representados na Figura 4.25. Foi

incluído na mesma figura o mesmo perfil obtido a partir de cálculos adicionais de extrapolação CBS (Apêndice 7) para as estruturas MRCI+Q utilizando a mesma metodologia das estruturas ROCCSD(T). A posição relativa do $HS...^3O_2$ manteve-se a mesma ($D_0=-0,5$ kcal/mol), porém o $TS_{HSOOs}^{HS+^3O_2}$ passa a ter energia 0,1 kcal/mol inferior ao mínimo. Ou seja, na extrapolação CBS MRCI+Q a reação procede sem barreira de potencial eletrônico + vibracional. A ausência de barreira de reação, típica de reações radiculares, pode explicar o resultado obtido, considerando que o HS é um radical e que o 3O_2 apresenta caráter birradicalar (na descrição GVB, o O_2 no estado tripleto apresenta um orbital mono-ocupado de caráter 2p centrado em cada oxigênio, perpendiculares entre si).

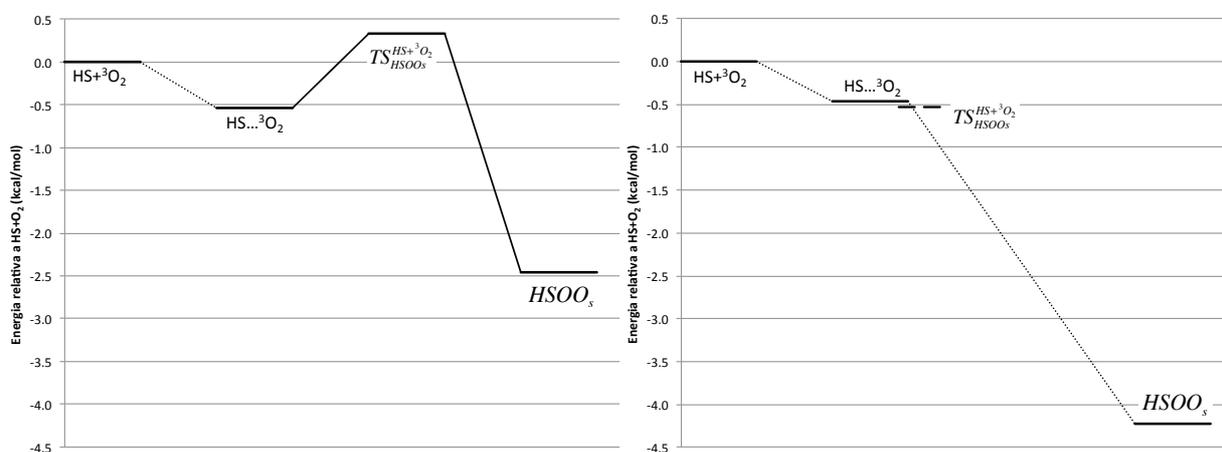


Figura 4.25 – Perfis de energia $HS+^3O_2 \rightarrow HSOOs$ combinados ROCCSD(T)/MRCI+Q com inclusão de ZPVE, bases $aV(T+d)Z$ (esquerda) e extrapolação CBS (direita).

4.5.5 Os mínimos *syn*-HOOS, *anti*-HOOS, HOOS_s* e seus rotâmeros

De maneira semelhante aos rotâmeros de HSOO e de HSOO*, foi possível obter os rotâmeros do composto linear HOOS no estado eletrônico fundamental e no primeiro estado eletronicamente excitado, HOOS*. O estado eletrônico fundamental corresponde essencialmente a um orbital de camada aberta $3p^1$ do enxofre, perpendicular ao plano OSO (estado A'' em geometrias planares, ou A, segundo a convenção deste trabalho). No primeiro estado excitado, a orientação é paralela ao plano (estado A' em geometrias planares, ou A*, segundo a notação convencional), assim como para o HSOO/HSOO* (Figura 4.26).

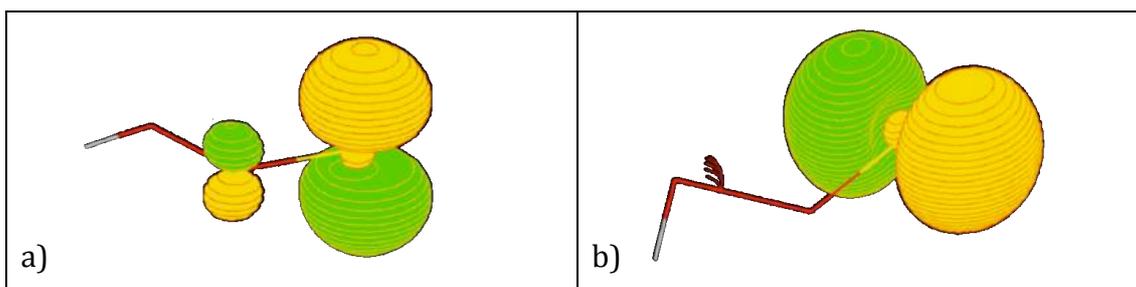


Figura 4.26 – Diagramas de contorno para os orbitais de camada aberta de (a) *anti*-HOOS e (b) HOOS_s* (valor de contorno = 0,1).

Foram obtidos três estruturas estacionárias para o estado A, conforme Figura 4.27. O *syn*-HOOS e *anti*-HOOS são mínimos, enquanto o \dagger HOOS_s é um estado de transição. As variações na distância de ligação S-O são inferiores a 0,015 Å, sendo maiores para a distância O-O (máximo de 0,037 Å). De maneira semelhante aos rotâmeros do HSOO, as diferenças de energia envolvidas são baixas, inferiores a 1,5 kcal/mol. O isômero *anti* é 1,1kcal/mol mais estável do que o *syn* (1,4kcal/mol, com ZPVE), sendo que a maior barreira rotacional é de 1,3 kcal/mol (valor equivalente com ZPVE).

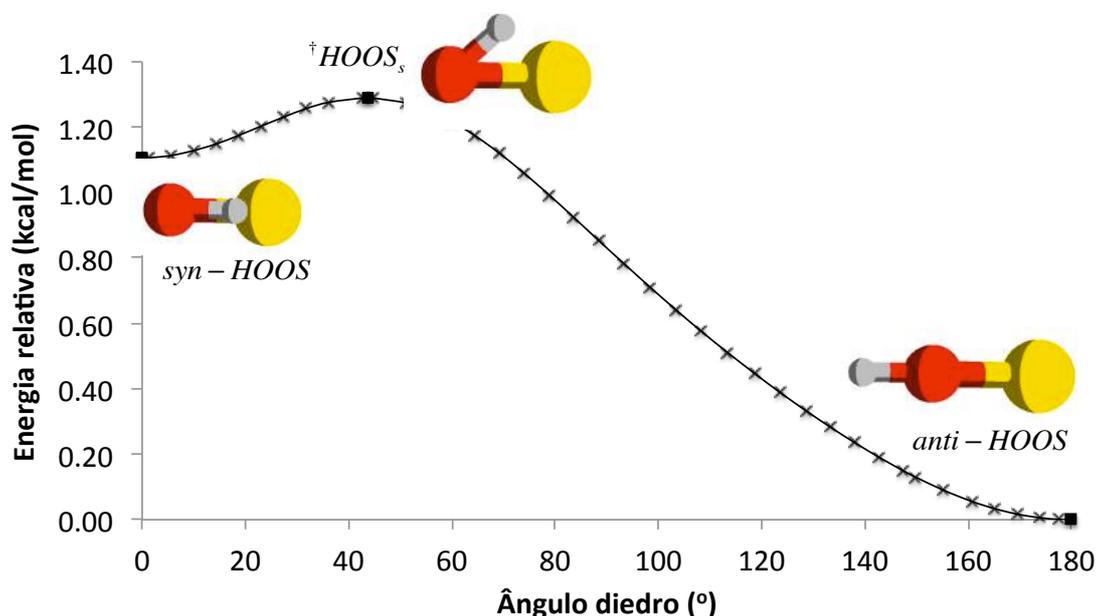


Figura 4.27 – IRC conectando os isômeros HOOS em função do ângulo diedro. O oxigênio da ligação S-O se encontra eclipsado pelo outro oxigênio.

A pequena diferença de energia eletrônica de 0,18 kcal/mol entre o *syn*-HOOS e o \dagger HOOS_s é suprimida pela inclusão da ZPVE, de tal forma que o estado

de transição passa a ficar 0,09 kcal/mol energeticamente abaixo do isômetro *syn*. Se a energia do modo de torção (ângulo diedro) não for incluída no cômputo da ZPVE do *syn*-HOOS, a inversão não ocorre, sendo que a diferença de energia cai para 0,10 kcal/mol. Isso quer dizer que a energia vibracional do modo de torção diedral é suficiente para vencer a diferença de energia em questão, o que permite considerar que a conversão *syn*-HOOS --> *anti*-HOOS seja sem barreira.

No comparativo com resultados obtidos por outros níveis de cálculo, a descrição CASPT2 é bastante similar, inclusive o comportamento de inversão do *syn*-HOOS com o $\dagger HOOS_s$ (GARRIDO et al., 2011). Dixon e colaboradores otimizaram apenas o isômero *syn* em nível R/UCCSD(T)/aV(T+d)Z (GRANT et al., 2009), cujos resultados são praticamente os mesmos dos aqui obtidos. A diferença de energia entre os mínimos *syn* e *anti* reportada para geometrias otimizadas em nível CAS(19,13)/cc-pVTZ e cálculos pontuais (*single-points*) em nível MRCI/aV(Q+d)Z restrito é de 5,6kcal/mol e 4,4 kcal/mol, respectivamente, e não é observada a inversão do $\dagger HOOS_s$ (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009). Os cálculos MRCI e MRCI+Q do presente trabalho indicaram as mesmas diferenças de energia, de 1,1 e 1,4 kcal/mol do *anti*-HOOS para o *syn*-HOOS e $\dagger HOOS_s$, respectivamente, concordando com os valores ROCCSD(T). Isso indica que cálculos pontuais MRCI em geometrias otimizadas CASSCF podem levar a valores significativamente discrepantes dos obtidos para estruturas otimizadas ROCCSD(T). Como a utilização de referência única não compromete a descrição desses rotâmeros, nossos resultados são mais acurados do que os obtidas por Zhou e colaboradores (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009).

Para o estado A*, os isômeros $\dagger syn\text{-HOOS}^*$ e $\dagger anti\text{-HOOS}^*$ otimizados são estruturas de transição. Várias tentativas de otimização de um ponto estacionário com ângulo diedro intermediário falharam principalmente por problemas de convergência nas iterações *coupled-cluster*, ou simplesmente porque oscilam em torno de uma geometria sem convergir. A estrutura reportada como HOOS_s* aproximada foi otimizada por um algoritmo de busca de mínimo, mas cujo cálculo de frequências apontou o modo de torção com constante de força imaginária. No entanto, a frequência do modo é de 1248i cm⁻¹, mais que o dobro do maior número de onda (em módulo) obtido para esse tipo de modo entre todas as

estruturas do trabalho, o que levanta dúvidas sobre a confiabilidade da hessiana calculada. Cálculos realizados em geometrias próximas indicam que a sensibilidade na energia não é grande o suficiente para justificar tal valor. A fim de avaliar qualitativamente o perfil de energia do sistema em função da torção do diedro, foram realizadas varreduras rígidas por coordenada de descolamento entre geometrias \ddagger *syn*-HOOS*/HOOS_s* aprox. e \ddagger *anti*-HOOS*/HOOS_s* aprox. (Figura 4.28).

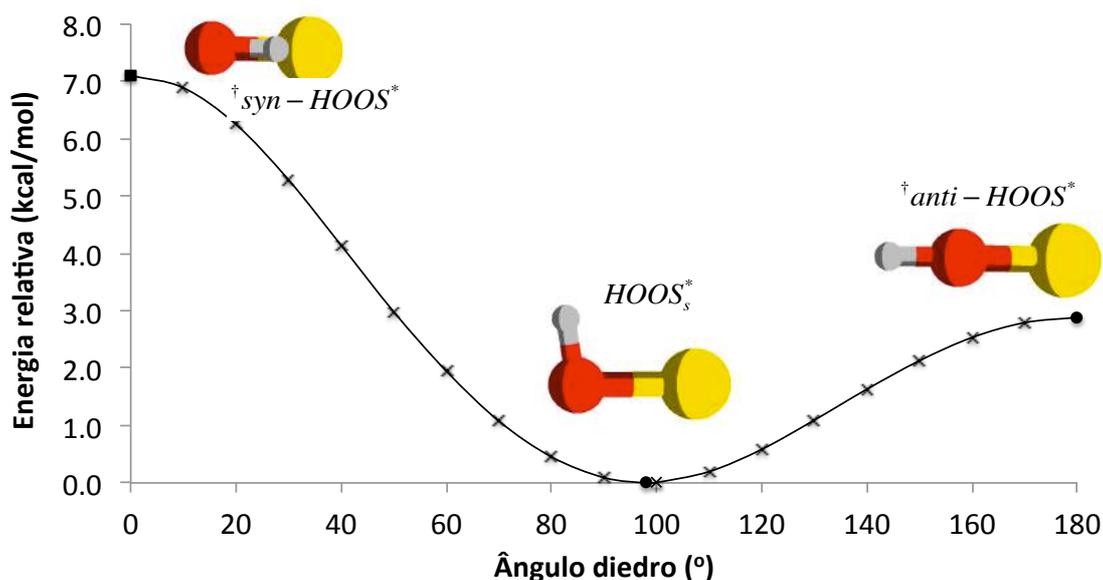


Figura 4.28 – Varredura rígida por coordenada de deslocamento conectando os isômeros \ddagger *syn*-HOOS* e \ddagger *anti*-HOOS* à estrutura HOOS_s* aproximada em função do ângulo diedro. O oxigênio ligado ao hidrogênio está eclipsando o outro oxigênio.

Na varredura rígida acima, a estrutura HOOS_s* se comporta essencialmente como um mínimo. Se ela for de fato um estado de transição, isso implicaria na existência de outros dois mínimos. Parece pouco provável que esses mínimos hipotéticos sejam geometricamente ou energeticamente muito distintos do HOOS_s*, de tal forma que o consideraremos um mínimo aproximado e sua ZPVE como sendo a mesma obtida no estado de transição. Como o modo de torção apresenta baixas frequências, espera-se que o erro introduzido por tal aproximação não comprometa uma descrição semi-quantitativa da SEP nesse ponto.

O mínimo HOOS_s^* tem $D_e=0,9$ kcal/mol em relação ao limite $\text{OH}+^1\text{SO}$, mas $D_0=-1,8$ kcal/mol. Ou seja, considerando o potencial eletrônico e ZPVE, o HOOS_s^* não é um mínimo estável, tendendo à dissociação.

Que seja do nosso conhecimento, essas estruturas ainda não foram reportadas na literatura. Optaremos por não investigar com maior detalhe a questão do cruzamento dos estados A e A*, como feito para o HSOO, por não haver evidências da participação do estado A* nos caminhos de reação estudados nesse trabalho. Contudo, os resultados de cálculos pontuais apresentados na Tabela 4.10 confirmam que o estado A* é um estado eletrônico excitado para todas as geometrias otimizadas. Os níveis de teoria ROCCS(T), MRCI e MRCI+Q estão em excelente acordo. A menor energia de excitação vertical ROCCSD(T) é de 13,2 kcal/mol para o HSO_s^* , ainda relativamente grande para um cruzamento. Dado que a mudança geométrica principal entre os estados A e A* é o alongamento da ligação O-S, espera-se que um eventual cruzamento se dê para geometrias com $d(\text{S-O}) > 1,7 \text{ \AA}$, que pode ser importante para a reação $\text{HO}_2 + \text{S}$.

Geometria otimizada	Energia absoluta		ΔE vertical		
	Estado A	Estado A*	ROCCSD(T)	MRCI	MRCI+Q
<i>syn</i> -HOOS	-548,465431	-548,421152	27,8	27,4	27,9
<i>anti</i> -HOOS	-548,467192	-548,425500	26,2	25,6	26,2
† <i>syn</i> -HOOS*	-548,460505	-548,425678	21,9	19,3	19,5
HOOS_s^*	-548,458067	-548,436998	13,2	13,1	12,7
† <i>anti</i> -HOOS*	-548,460882	-548,432401	17,9	21,4	21,5

Tabela 4.10 – Energias absolutas (au) e de excitação vertical A-A* (kcal/mol) ROCCSD(T) para algumas geometrias otimizadas selecionadas.

4.5.6 Associação OH + SO --> HOOS

Conforme concluído na seção 4.3, o estado de transição $TS_{\text{OH}+^3\text{SO}}^{\text{trans-HOOS}}$ ROCCSD(T) não é confiável. Similarmente à avaliação da conectividade $\text{HS}+^3\text{O}_2 \rightarrow \text{HSO}$ (seção 4.5.4), foi realizado um varredura sem restrições $\text{HO}+^3\text{SO} \rightarrow \text{anti-HOOS}$ CAS(11,9)/MRCI pela coordenada $d(\text{O-O})$, no plano (Figura 4.29). Os orbitais moleculares de caráter s de valência junto com o orbital de caráter a" 3p do oxigênio da hidroxila foram colocados no espaço inativo.

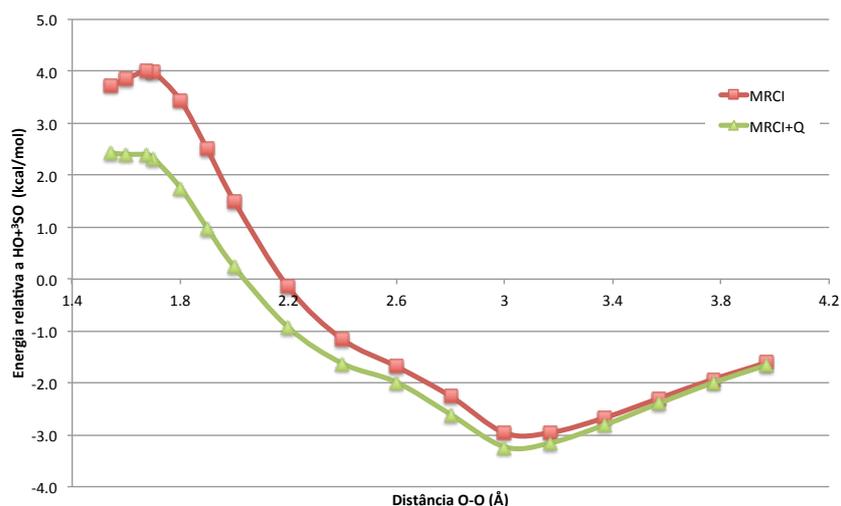


Figura 4.29 - Perfil de energia [kcal/mol] da varredura sem restrições $\text{HO}+\text{}^3\text{SO}$ em função da distância $d(\text{O}-\text{O})$ incluindo as estruturas otimizadas *anti*-HSOO e o estado de transição MRCI no plano. As energias de referência utilizadas para cada método foram as calculadas com $d(\text{S}-\text{O})=100\text{\AA}$ com distâncias de ligação otimizadas MRCI.

Os perfis MRCI e MRCI+Q são qualitativamente bem semelhantes. Ambos indicam a existência de um mínimo próximo de $d(\text{O}-\text{O})=3,0\text{\AA}$, com D_e muito grande para um mínimo de van der Waals. Tal comportamento é compreensível ao se inspecionar a evolução das geometrias otimizadas (Figura 4.30). A ocorrência do mínimo se deve à formação de uma ligação de hidrogênio O-H entre os fragmentos, sendo a estabilização eletrônica MRCI+Q correspondente de $\sim 3-3,3$ kcal/mol. Apesar de tal estabilização ser significativamente maior do que as observadas para os complexos de van der Waals (da ordem de 1 kcal/mol), ela ainda é inferior a valores observados em solventes como DMSO (~ 10 kcal/mol).

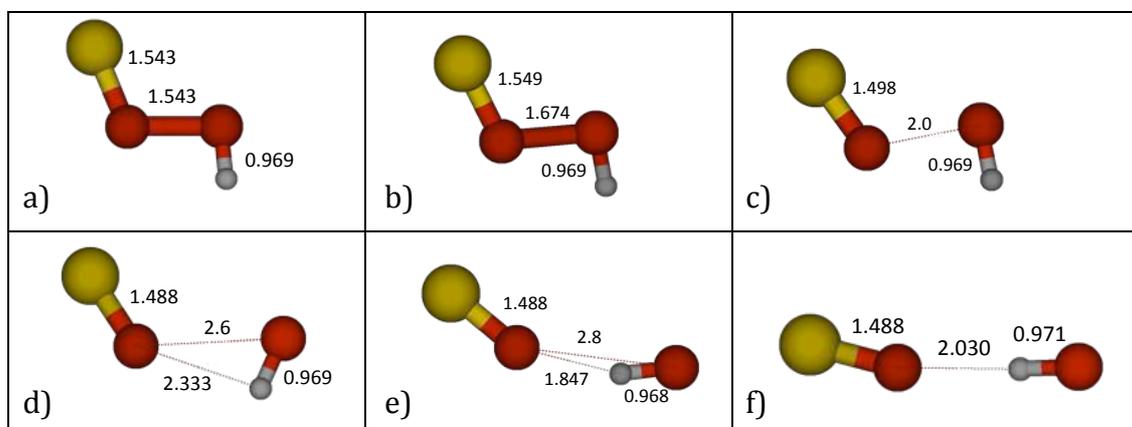


Figura 4.30 - Estruturas da varredura sem restrições *anti*-HOOS \rightarrow $\text{HO}+\text{}^3\text{SO}$ no plano, com distâncias em \AA . Valores de $d(\text{O}-\text{O})$, da esquerda para direita: (a) 1,543 (*anti*-HOOS otimizado MRCI), (b) 1,674 (estado de transição otimizado MRCI), (c) 2,0, (d) 2,6, (e) 2,8 e (f) 3,0 \AA .

Foi calculado um conjunto de novas geometrias otimizadas e energias correspondentes para diferentes métodos (Tabela 4.11). Devido ao custo computacional, otimizações de geometria e cálculos de frequência não foram realizados para todos os métodos e multiplicidades de spin. As energias MRCI+Q reportadas foram calculadas pontualmente para as geometrias otimizadas MRCI.

Estrutura CAS(11,9)/MRCI	Energia (au)	ZPE (kcal/mol)	Frequências (cm ⁻¹)	ΔE OH+ ³ SO (kcal/mol)
	-548,393777 [-548,456749] {-548,471653}	7,06 [6,93] {6,95}	3723,1134 3713, 1134 {3719, 1145}	-
	-548,398562 -548,398508 ^q [-548,461893] [*] [-548,460560] ^{*q} {-548,476988} ^q	{8,03} ^q	{21, 125, 290, 353, 1154, 3693} ^q	- 3,0 - 3,0 ^q [-3,2] [*] [-2,4] ^{*q} {-3,3 / -2,2}
	-548,387369 -548.322206 ^{*q} [-548,452875] {-548,465418}	8,99 [x] {8,45}	309i,153,356,889,1140,3752 {125i,150,235,665,1128,3735}	4,0 / 6,1 [2,4 /] {3,5 / 5,4}
	-548,387847 [-548,452931] {-548,467193}	9,95 [x] {9,78}	210,345,490,849,1309,3758 {112,351,507,853,1288,3733}	3,7 / 6,7 [2,4 /] {2,8 / 5,6}

Tabela 4.11 – Estruturas otimizadas (Å e grau), energias (Hartree), ZPEs (kcal/mol) e frequências (cm⁻¹) para estruturas $TS_{OH+^3SO}^{trans-HOOS}$, OH...³SO, anti-HOOS e OH+³SO (supermolécula, para energias MRCI e MRCI+Q) segundo diferentes métodos. Sem notação=MRCI; []=MRCI+Q; {}=ROCCSD(T). ^q momento de spin=3/2 (quarteto); (*) energias MRCI+Q calculadas nas geometrias otimizadas MRCI correspondentes

- **Mínimo OH...³SO** – A estrutura eletrônica do mínimo não indica a formação de ligação química envolvendo elétrons desemparelhados de ambos os fragmentos, de forma que ambas as multiplicidades de spin quarteto e dubleto podem representar bem o sistema. Essa hipótese é ratificada pela semelhança estrutural e energética das geometrias MRCI otimizadas para ambos os estados de spin. O estado quarteto pode ser corretamente descrito por uma função de referência ROHF (situação de alto spin), validando o

mínimo ROCCSD(T) obtido, que é bastante similar ao MRCI. Na previsão ROCCSD(T), trata-se de um mínimo real, com $D_0=2,2$ kcal/mol. Tentativas de cálculo numérico de frequências MRCI foram mal sucedidas por problemas na rotação do espaço ativo CASSCF, isto é, orbitais de caroço originalmente no espaço inativo passaram para o espaço ativo em algumas geometrias.

- $TS_{OH+^3SO}^{trans-HOOS}$ – O comprimento de ligação $d(O-O)=1,674\text{\AA}$ da estrutura otimizada MRCI é bem menor do que o previsto pela geometria ROCCSD(T). Apesar disso, as diferenças de energia eletrônica (ΔE_e) e com inclusão de ZPVE (ΔE_0) em relação à dissociação foram semelhantes. A energia do estado quarteto é muito superior, indicando que a degenerescência observada para o mínimo $OH...^3SO$ é completamente removida no estado de transição, i.e. quando a distância O-O diminui, havendo sobreposição dos orbitais atômicos correspondentes aos elétrons desemparelhados de ambos os fragmentos.
- **Mínimo *anti*-HOOS** – as descrições ROCCSD(T) e MRCI são semelhantes, sendo os valores de ΔE_e e ΔE_0 MRCI relativos à dissociação um pouco maiores. Pela descrição MRCI, há uma barreira eletrônica pequena para o estado de transição de dissociação $TS_{OH+^3SO}^{trans-HOOS}$, que no entanto é anulada pela inclusão de ZPVE. Tal situação mantém-se inalterada pelo uso de energias extrapoladas CBS (Apêndice 7), que só acresce 0,2 kcal/mol à barreira eletrônica. A mesma conclusão foi obtida por Resende e Ornellas mediante cálculos MRMP2/cc-pVTZ, ao que batizaram o *anti*-HOOS por “falso mínimo” (RESENDE; ORNELLAS, 2003).

Da mesma forma que na associação $HS+^3O_2 \rightarrow HSOO$, foi construído um perfil de energia final $OH+^3SO \rightarrow HSOO$ incorporando resultados ROCCSD(T) e MRCI (Figura 4.31). O canal dissociativo e os mínimos *anti*-HOOS e $OH...^3SO$ são os obtidos em ROCCSD(T). O estado de spin calculado para o $OH...^3SO$ foi o quarteto, mas que, para propósitos práticos, deve ser considerado equivalente e degenerado ao dubleto. Já o $TS_{OH+^3SO}^{trans-HOOS}$ considerado será o MRCI, sendo posicionado energeticamente abaixo do *anti*-HOOS ROCCSD(T) com o mesmo ΔE_0

obtido para as estruturas MRCI correspondentes. Como mencionado acima, o estado de spin dubleto deve ser o único considerado para esse ponto estacionário.

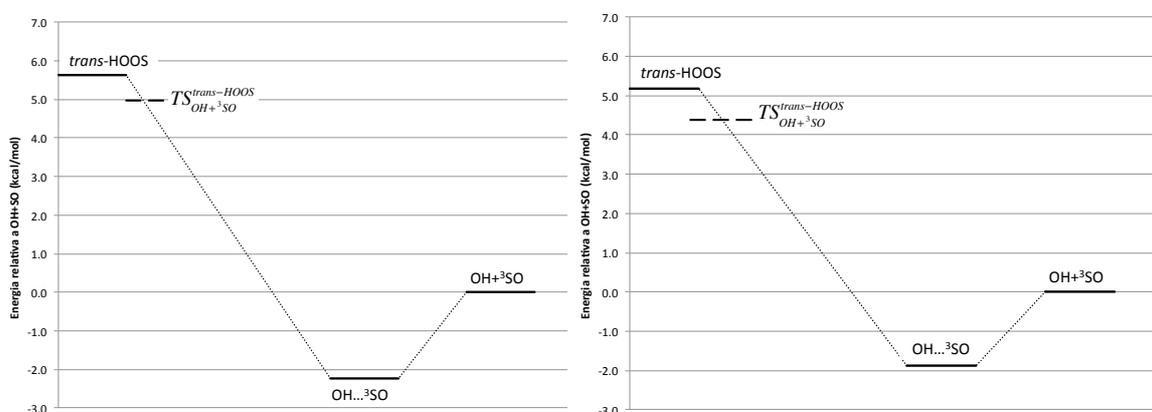


Figura 4.31 - Perfis de energia $\text{OH}+\text{}^3\text{SO} \rightarrow \text{anti-HOOS}$ combinados ROCCSD(T)/MRCI com inclusão de ZPVE, bases aV(T+d)Z (esquerda) e extrapolação CBS (direita).

Ao contrário da associação $\text{HS}+\text{}^3\text{O}_2 \rightarrow \text{HSO}$, o aduto HOOS tem energia superior aos fragmentos $\text{OH}+\text{}^3\text{SO}$, mas, semelhantemente, não há uma barreira de energia potencial eletrônica + ZPVE associada a um estado de transição. O ΔE_0 envolve apenas mínimos e canais dissociativos, em concordância com o comportamento de reações radicalares. O diferencial, no presente caso, é a formação de um complexo estabilizado por ligação de hidrogênio.

4.5.7 Conversão HSOO - HOOS

O caminho de menor energia ROCCSD(T) que conecta as estruturas HSOO e HOOS passa pelo estado de transição $TS_{\text{syn-HOOS}}^{\text{HSOO}}$, em que o átomo de H migra do enxofre para o oxigênio terminal mantendo-se aproximadamente no plano SOO. O $TS_{\text{syn-HOOS}}^{\text{HSOO}}$ é plano, e o mínimo pertence ao estado eletrônico A'' . A energia de transição vertical ROCCSD(T) para o estado A' é de 29,3 kcal/mol.

A função de onda ROHF para esta estrutura é altamente dependente do conjunto inicial dos orbitais. O conjunto inicial para função ROHF da estrutura $TS_{\text{syn-HOOS}}^{\text{HSOO}}$ é obtido a partir dos orbitais otimizados CASSCF(19,13) seguido de um CASSCF(19,11). O orbital mono-ocupado tem simetria a'' e é deslocalizado entre os átomos de oxigênios e enxofre, com maior contribuição do oxigênio da ligação S-O (Figura 4.32 b). No entanto, partindo-se de orbitais atômicos, o orbital mono-

ocupado assume um caráter semelhante a um π^* O-O_t, mais localizado no oxigênio terminal. Foi possível obter um estado de transição otimizado com tal função de onda, denominado de β - $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ (Figura 4.32 a), cujas isosuperfícies dos orbitais a'' são exibidas na Figura 4.32 (c). Outras propriedades são resumidas na Tabela 4.12. Apesar de ambas as estruturas serem semelhantes, os comprimentos de ligação são consideravelmente distintos, com variações entre 0,05 – 0,06 Å.

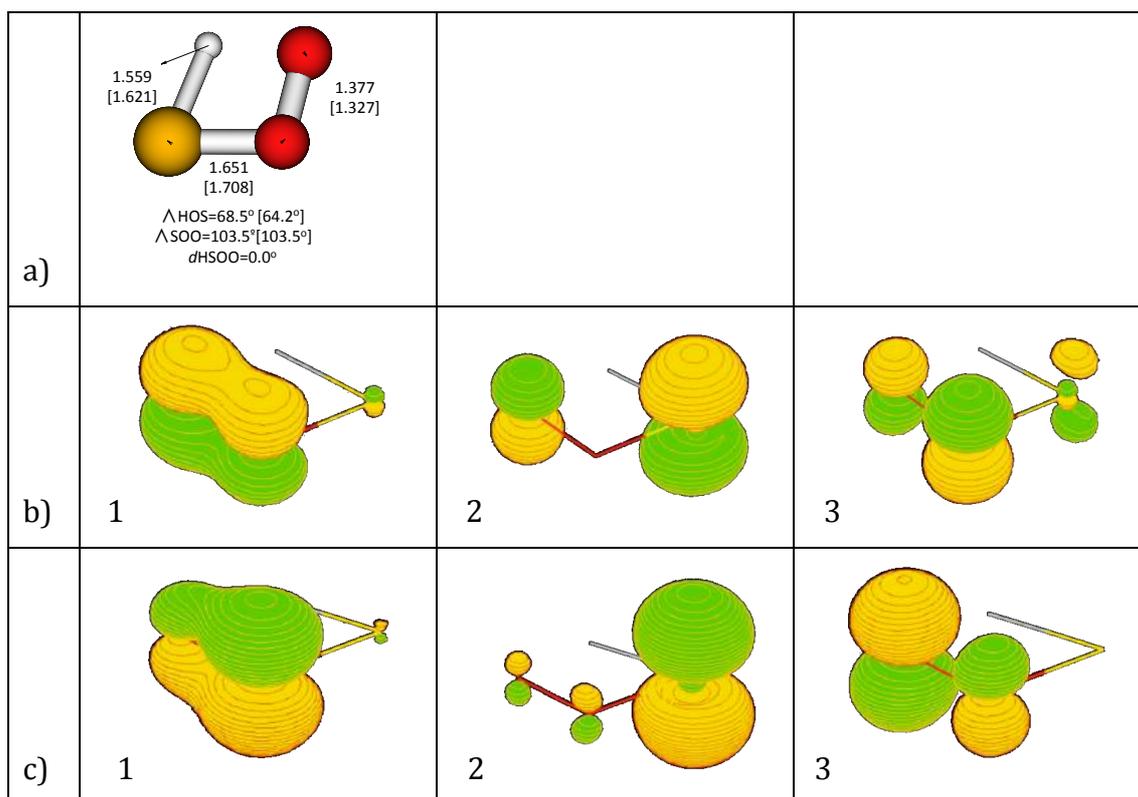


Figura 4.32 - (a) Comparação entre as estruturas $TS_{cis-HOOS}^{HSOO}$ e β - $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ (entre colchetes); isosuperfícies dos orbitais A'' das estruturas (b) $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ e (c) β - $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$. Os orbitais “3” são os mono-ocupados.

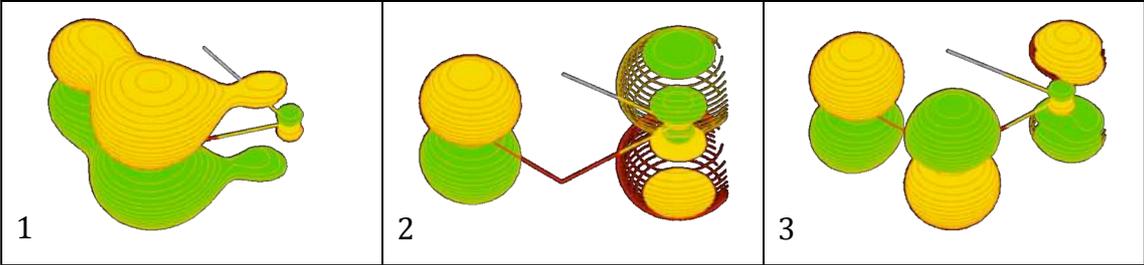
Estrutura	Energia ROHF		Energia ROCCSD(T)		Freq. imag.	T1/D1	
	A''	β - A''	A''	β - A''		A''	β - A''
$TS_{cis-HOOS}^{HSOO}$	-547,663205	-547,658403	-548,405662	-548,404807	2157 cm ⁻¹	0,039 / 0,141	0,048 / 0,199
β - $TS_{cis-HOOS}^{HSOO}$	-547,664477	-547,667170	-548,403611	-548,398906	2194 cm ⁻¹	0,031 / 0,111	0,064 / 0,265

Tabela 4.12 - Propriedades das estruturas otimizadas ROCCSD(T) $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ e β - $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$.

Ponto 1				Ponto 2			
Orbitais de partida	E_ROHF	E_CCSD(T)	Estado	Orbitais de partida	E_ROHF	E_CCSD(T)	Estado
Atômico/ A" $TS_{cis-HOOS}^{HSOO}$	-547,663848	-548,405896	A"	A" (ponto ou $TS_{cis-HOOS}^{HSOO}$)	não converge	-	-
CASSCF	-547,674112	-548,399227	β - A"	Atômico ou CASSCF	-547,703613	-548,414298	β - A"

Tabela 4.13 – Propriedades dos dois primeiros pontos do IRC $TS_{cis-HOOS}^{HSOO}$ – *syn*-HSOO.

Partindo do $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$, a IRC o conecta normalmente com o *syn*-HOOS, mas a função ROHF não converge logo no segundo passo da IRC no outro sentido. Em contrapartida, a IRC partindo do β - $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ conecta com o *syn*-HSOO, e não converge no sentido oposto. Tais resultados levantam a suspeita da proximidade de um estado eletrônico excitado A". Um cálculo pontual SA-CASSCF(19,13) indica uma energia de excitação vertical de 45,1 kcal/mol na geometria $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$, muito maior do que as diferenças de energia reportadas na Tabela 4.12. Os orbitais de valência A" e os respectivos coeficientes CI são apresentados na Tabela 4.14.



Estado / configuração	2a2	22a
X A"	0,006	0,941
\tilde{a} A"	0,925	-0,002

Tabela 4.14 – Isosuperfícies dos orbitais CASSCF(19,13) de simetria A" e configurações dominantes para os estados eletrônicos X A" e \tilde{a} A", na geometria $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$. A notação "2" e "a" indicam o orbitais duplamente ocupados e mono-ocupados, respectivamente, para as configurações. Para os orbitais A', a ocupação em ambas as configurações é (2222222000). Nenhuma outra configuração apresentou coeficiente com módulo > 0,01.

Nenhum dos dois estados apresenta forte caráter multiconfiguracional, já que não há configurações com módulo > 0,01 além da configuração dominante de cada estado. No estado fundamental, o orbital mono-ocupado tem maior densidade nos oxigênios, e a contribuição é praticamente a mesma para ambos (o

mesmo é observado no cálculo CASSCF apenas para o estado fundamental). No estado excitado, a densidade se concentra no enxofre e oxigênio terminal, com maior contribuição localizada no enxofre, diferentemente dos orbitais mono-ocupados ROHF dos estados A'' e $\beta-A''$.

Ao se comparar os orbitais das Figura 4.32 e Tabela 4.14, é possível notar que o estado \tilde{A}'' SA-CASSCF é muito similar ao estado A'' ROHF se um elétron do orbital 2 fosse promovido para o orbital 3, deixando o orbital mono-ocupado com caráter 3p S. Ao se trocar a ordem (e conseqüentemente a ocupação) desses orbitais, é possível convergir uma nova função ROHF cuja energia ROCCSD(T) é -548,342344 au, isto é, com energia de excitação vertical de 39,7 kcal/mol e diagnósticos $T1=0,020$ e $D1=0,061$. O novo orbital mono-ocupado é muito semelhante ao orbital 2 SA-CASSCF. Podemos concluir que não há estados excitados *quase*-degenerados. Assim, o estado $\beta - A''$ não é um estado excitado de fato, mas sim um efeito espúrio de *quase*-degenerescência Hartree-Fock. O CC partindo de tal função de onda convergiu para o mesmo estado A'' , e o maior peso das excitações simples evidenciam um maior esforço na correção da função de referência.

Mesmo os orbitais a'' da função ROHF correta para o $TS_{syn-HOOS}^{HSO}$ sendo semelhantes aos orbitais CASSCF, o problema na convergência no cálculo de IRC na direção do HSOO indica que a referência única pode não ser confiável para o cálculo ROCCSD(T). De fato, como já havia sido mencionado na seção 4.3, essa é a estrutura com a excitação simples de maior amplitude máxima de toda a SEP [H,S,O,O]. Além disso, não é possível excluir completamente a possibilidade de interferência de estados excitados ao longo da IRC completa *syn*-HOOS - $TS_{cis-HOOS}^{HSO}$ - *syn*-HSO, considerando que o orbital mono-ocupado do *syn*-HOOS tem um caráter semelhante ao orbital correspondente do estado excitado A'' $TS_{cis-HOOS}^{HSO}$. Assim, resta ser confirmado se o estado de transição de fato existe, a partir de uma função de referência multiconfiguracional, e se investigar a eventual participação de estados excitados.

Foi possível otimizar o $TS_{syn-HOOS}^{HSO}$ em CASSCF(19,13), como obtido por Zhou e colaboradores (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009). Os parâmetros geométricos são concordantes com os da estrutura ROCCSD(T): $d(H-S)= 1,604 \text{ \AA}$;

$d(S-O)=1,722 \text{ \AA}$; $d(O-O)=1,373 \text{ \AA}$; $\angle HSO=65,6^\circ$; $\angle SOO=102,0^\circ$, com mesmo modo de vibração imaginário de migração do H entre S e O, no plano da molécula. Tal resultado confirma a existência do estado de transição ROCCSD(T), apesar da má qualidade da função de referência. A IRC CASSCF convergiu suavemente em ambas as direções e as geometrias são todas planas (Figura 4.33). Ressalta-se que a IRC em ambos os níveis ROCCSD(T) e CASSCF convergiram para o *syn*-HSOO, que é uma estrutura de transição. Como a barreira torsional do HSOO é pequena (Figura 4.18), o gradiente para o mínimo HSOO_s é também pequeno, fazendo com que a IRC conecte o $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ ao estado de transição *syn*-HSOO, dependendo do algoritmo utilizado (cálculo de gradientes, hessianas aproximadas, parâmetros de convergência). A análise abaixo acerca dos estados eletrônicos será feita com as estruturas planas obtidas no IRC CASSCF. No entanto, para a construção do perfil de energia para a reação e o cálculo de barreiras correspondente, consideraremos que o $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ conecta com o mínimo HSOO_s.

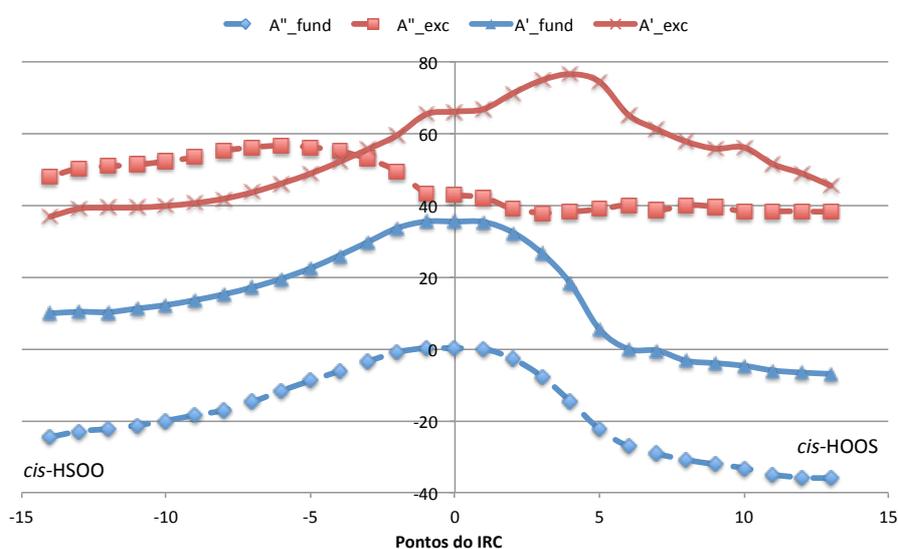


Figura 4.33 – Energias SA-CASSCF(19,13) dos estados fundamental e excitado A' e A'' para alguns pontos da IRC completa do $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ obtida em nível CASSCF(19,13). Os estados quarteto A' e A'' também foram calculados, mas as energias são sempre superiores ao primeiro estado dubleto A' excitado, e optou-se por não incluí-las no gráfico. Energias relativas ao estado fundamental do $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$, em kcal/mol.

Em nível CASSCF, o primeiro estado excitado é de simetria A' e sua superfície qualitativamente acompanha a do estado fundamental. A forma das SEP

dos estados A” poderia sugerir um cruzamento evitado, apesar das energias de excitação vertical serem superiores ou iguais a 40 kcal/mol. A Figura 4.34 mostra o comportamento dos coeficientes CI para as duas configurações mais importantes do sistema ao longo da IRC, em que a ordem e a forma dos orbitais se mantêm praticamente inalteradas, iguais às exibidas na Tabela 4.14. O peso da configuração mais importante para cada estado pouco se altera, enquanto o coeficiente da outra configuração chega a mudar de sinal, e o comportamento relativo entre os dois estados é especular em relação ao zero.

Coeficientes CI de mesmo sinal para as configurações 22a e 2a2 (segundo a notação adotada na Tabela 4.14) concentram a densidade do elétron mono-ocupado no oxigênio terminal, enquanto coeficientes com sinais opostos concentram a densidade no enxofre. Assim, no estado fundamental a densidade do elétron no orbital mono-ocupado tende a se concentrar mais no oxigênio terminal para *syn*-HSOO e no enxofre para o *syn*-HOOS, como esperado. O comportamento do estado excitado é o inverso. A variação dos coeficientes é suave, e a configuração dominante para cada estado se mantém as mesmas ao longo da IRC. Além disso, as cargas DMA dos átomos de enxofre e oxigênio terminal (Figura 4.35) são bem diferentes para os dois estados, exceto próximo ao estado de transição. Não há, assim, indícios de cruzamento evitado.

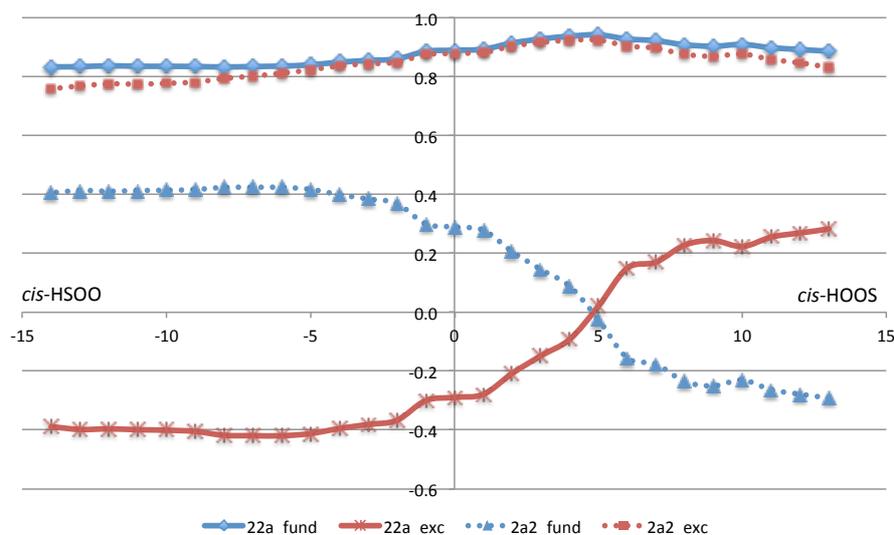


Figura 4.34 – Comportamento dos coeficientes CI SA-CASSCF(19,13) ao longo da IRC do $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ obtida em CASSCF(19,13). A ordem e a forma dos orbitais se mantêm praticamente inalteradas, iguais às exibidas na Tabela 4.14

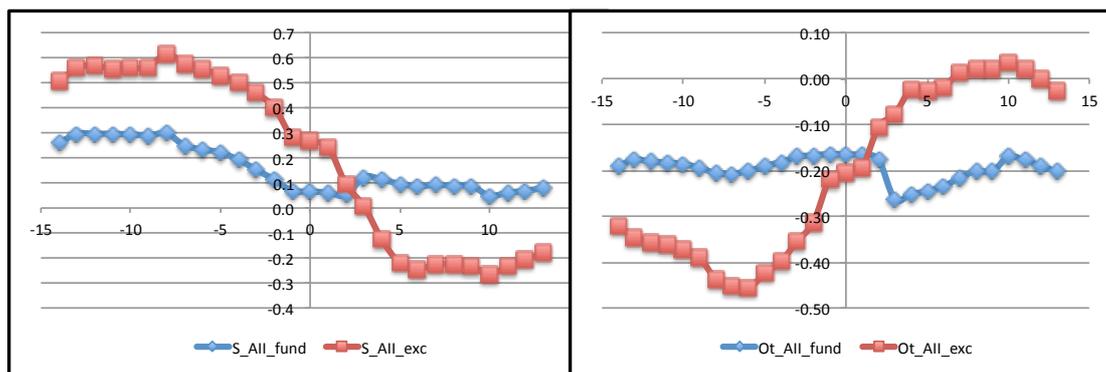


Figura 4.35 – Populações DMA SA-CASSCF(19,13) do enxofre e do oxigênio terminal para os estados A" fundamental e primeiro excitado ao longo da IRC do $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ obtida em CASSCF(19,13).

A interpretação mais razoável a partir das cargas DMA e orbitais dos estados A" é de que no estado fundamental há uma migração simples do radical H entre o S e O_t , enquanto no excitado a migração envolve transferência de carga, gerando estruturas *zwitteriônicas* (Figura 4.36). Isso explica as maiores variações de carga DMA no estado excitado, e faz com que o orbital mono-ocupado fique mais localizado no O_t para a estrutura *syn*-HOOS e no enxofre para *syn*-HSOO, ao contrário do comportamento do estado fundamental.

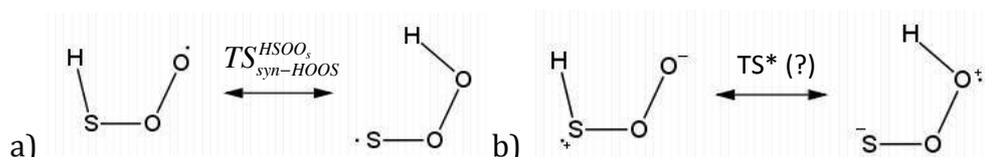


Figura 4.36 – Representação das estruturas HS00 e HOOS neutras nos estados fundamental (a) e excitado (b). O TS^* não necessariamente existe (não foi otimizado).

Se a existência de um ponto de sela no estado fundamental correspondente ao $TS_{cis-HOOS}^{HSOO}$ fosse fruto de um cruzamento evitado, envolvendo transferência de carga entre elétrons descritos por orbitais a", não seria esperado um estado de transição para o composto iônico, já que todos os orbitais do espaço π seriam de camada fechada. No entanto, foi possível otimizar a estrutura planar [$TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$] – $d(H-S)=1,429 \text{ \AA}$; $d(S-O)=1,721 \text{ \AA}$; $d(O-O)=1,537 \text{ \AA}$; $\angle HSO=76,1^\circ$; $\angle SOO=98,0^\circ$; frequência imaginária de migração do H = 1742 cm^{-1}) – o que novamente invalida a influência de cruzamento de estados no $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$.

Uma representação das modificações eletrônicas ocorridas na reação no estado fundamental é exibida na Figura 4.37. Apesar de não ser rigorosa do ponto de vista quanto-mecânico, essa representação tem um forte apelo do ponto de vista químico, similar às utilizadas para certos mecanismos de reação na literatura de química orgânica. Cabe mencionar ainda que foram realizadas tentativas de se otimizar uma estrutura não-plana, correspondente à uma migração fora do plano do hidrogênio atômico (Figura 4.38), em diferentes níveis de cálculo. No entanto, as tentativas invariavelmente levaram ao estado de transição plano ou à dissociação da ligação S-O.

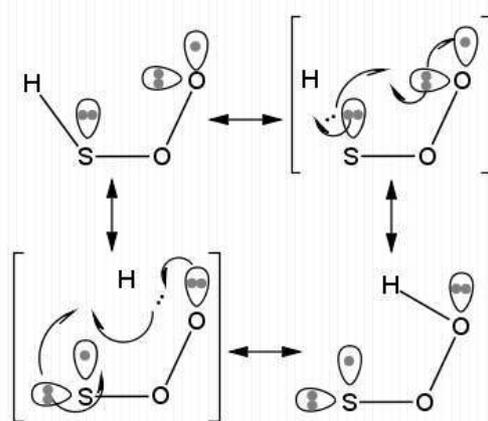


Figura 4.37 - Diagrama esquemático representando os rearranjos eletrônicos na conversão syn -HSOO - $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ - syn -HOOS. Estado de transição entre colchetes.

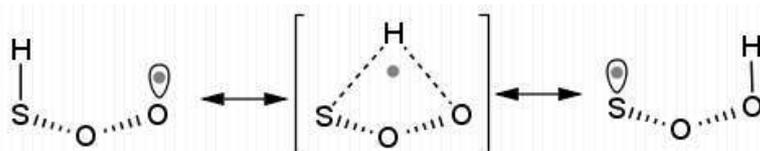


Figura 4.38 - Diagrama esquemático representando os rearranjos eletrônicos na hipótese de conversão HSOO - HOOS fora do plano.

Por fim, a existência do $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ foi confirmada, e não há a influência de estados excitados. No entanto, na seção 4.3 foi levantada dúvida se a função ROHF seria uma boa referência para essa estrutura por causa do grande valor de amplitude máxima CCSD(T). Para avaliarmos a confiabilidade da barreira de energia ROCCSD(T) para a reação, as estruturas syn -HSOO, $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ e syn -HOOS foram otimizadas em nível CAS(13,10)/MRCI (Figura 4.39). Valores de energia da

barreira $\text{HSO}_s \rightarrow TS_{\text{syn-HOOS}}^{\text{HSOO}} \rightarrow \text{syn-HOOS}$ e da diferença entre os mínimos HSO_s e syn-HOOS para diferentes métodos são apresentados na Tabela 4.15.

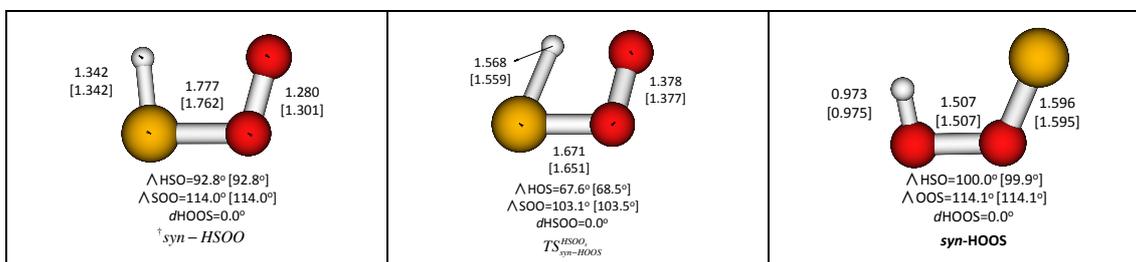


Figura 4.39 – Estrutura $TS_{\text{syn-HOOS}}^{\text{HSOO}}$ otimizada em nível CAS(13,10)/MRCI. Valores ROCCSD(T) são indicados entre colchetes (distâncias em angstroms).

Nível de Teoria	$\Delta E_e (TS_{\text{syn-HOOS}}^{\text{HSOO}} - \text{HSO}_s)$	$\Delta E_e (TS_{\text{syn-HOOS}}^{\text{HSOO}} - \text{syn-HOOS})$
ROCCSD(T)	22,3	37,5
ROCCSD(T)-CBS	21,8	37,3
MRCI (geom. ROCCSD(T))	23,5	37,2
MRCI+Q (geom. ROCCSD(T))	21,0	36,8
CAS(19,13) ^a	32,6	36,6
MRCI (geometria CAS) ^a	21,4	37,2
CCSD(T)/CBS (geom. MP2) ^b	37,6	-
CAS(13,10)/MRCI	23,4 ^c	37,7
MRCI+Q (geometria MRCI)	22,4 ^c	36,9

a. CAS(19,13)/cc-pVTZ (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009) b. Geometria MP2/cc-pVTZ com esquema aditivo de extrapolação CCSD(T)/CBS (RESENDE; ORNELLAS, 2003) c. Considerando que a diferença de energia eletrônica $\text{HSO}_s - \text{syn-HSOO}$ é igual a 1,0 kcal/mol, a mesma obtida por ROCCSD(T) neste trabalho.

Tabela 4.15 – Diferenças de energias eletrônicas (kcal/mol) entre as estruturas HSO_s - $TS_{\text{syn-HOOS}}^{\text{HSOO}}$ e $\text{HSO}_s - \text{syn-HOOS}$ obtidas por diversos métodos.

O primeiro ponto a ser notado é que as barreiras de energia eletrônica são bastante similares entre os diversos métodos, exceto para a barreira ($TS_{\text{syn-HOOS}}^{\text{HSOO}} - \text{HSO}_s$) CCSD(T)/CBS e CASSCF. Apesar disso, as energias MRCI obtidas a partir das geometrias CASSCF forneceram valores consistentes com os demais, podendo assim geometrias otimizadas CASSCF serem utilizadas para cálculos pontuais MRCI em alguns casos, como observado por Zhou e colaboradores (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009). Quanto aos resultados obtidos por Resende e Ornellas

(RESENDE; ORNELLAS, 2003), apesar da energia pontual ter sido obtida em nível CCSD(T), provavelmente a utilização da geometria otimizada em nível MP2 não seja adequada, dado a importância da precisão no cálculo da energia de correlação.

As geometrias otimizadas MRCI são bastante similares às ROCCSD(T) (Figura 4.39), com variações máximas de 0,02 Å em alguns casos para comprimentos de ligação. As barreiras de energia MRCI, MRCI+Q e ROCCSD(T) são equivalentes, considerando que a maior diferença é de 1,1 kcal/mol para a barreira $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ - HSOO_s MRCI. Assim, a conclusão é de que apesar de o $TS_{syn-HOOS}^{HSOO}$ ROCCSD(T) ter apresentado uma amplitude máxima de excitação simples mais alta que as demais estruturas da SEP [H,S,O,O], esta estrutura é confiável. A descrição CBS ROCCSD(T) para a conversão HSOO - HOOS será considerada a melhor estimativa deste trabalho, e, assim, a escolhida para compor a superfície final.

4.5.8 Dissociação HSOO--> HSO+³O

Como discutido na seção 4.3, a estrutura $TS_{HSOO_s}^{HSO+^3O}$ ROCCSD(T) não é confiável, assim como os estados de transição $TS_{HSOO_s}^{HS+^3O_2}$ e $TS_{OH+^3SO}^{trans-HOOS}$. A fim de investigar a dissociação *anti*-HSOO --> HSO+³O, foi calculada uma varredura sem restrições CASSCF(19,12)/MRCI para geometrias planas e função de onda de simetria A", partindo da estrutura *anti*-HSOO (Figura 4.40). Neste espaço CASSCF, diferentemente das varreduras anteriores, todos os orbitais de valência estão no espaço ativo, mas há um orbital a menos, correspondente ao σ^* (S-H). De antemão, poderemos esperar que a dissociação se dê praticamente sem barreira de energia além do D_e do mínimo *anti*-HSOO devido ao caráter radicalar da reação, a exemplo das dissociações/associações anteriores.

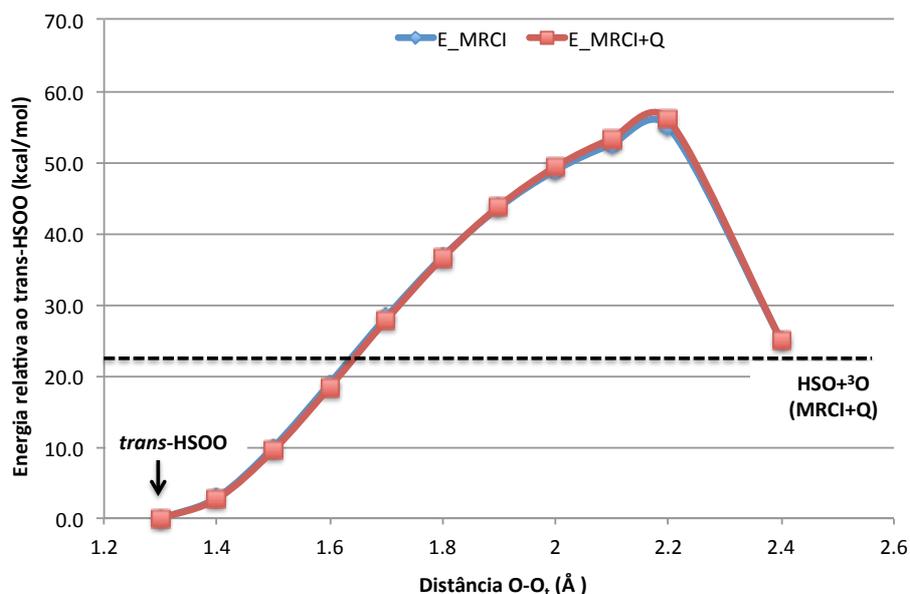


Figura 4.40 – Energias relativas CAS(19,12)/MRCI e MRCI+Q da varredura sem restrições *anti*-HSOO --> HSO+³O otimizado em nível MRCI, em função da distância O-O_t. Para cada método, a energia do *anti*-HSOO foi tomada como referência. A linha tracejada corresponde ao limite HSO+³O MRCI+Q (fragmentos calculados separadamente).

Os perfis MRCI e MRCI+Q (Figura 4.40) são praticamente idênticos, este último apresentando um máximo de energia 56 kcal/mol acima do limite de dissociação. O ponto seguinte, no entanto, apresenta uma energia muito mais baixa, próximo da dissociação, quebrando a suavidade da superfície. A evolução das demais coordenadas otimizadas, resumidas na Tabela 4.16, confirmam uma ruptura na evolução das coordenadas ao longo da varredura. \wedge

d (O-O _t)	d (H-S)	d (S-O)	∠ HSO	∠ SOO
∞	1,345	1,505	99,64	-
2,4	1,348	1,511	104,8	164,0
2,2	1,333	1,694	90,9	98,4
2,1	1,333	1,699	90,6	98,4
2	1,333	1,703	90,5	98,6
1,9	1,332	1,706	90,5	99,2
1,8	1,332	1,706	91,2	100,6
1,7	1,331	1,707	90,8	101,5
1,6	1,331	1,708	90,9	103,2
1,5	1,331	1,716	91,1	105,6
1,4	1,330	1,735	91,2	108,4
1,301 (anti-HSOO)	1,329	1,786	91,0	111,7

Tabela 4.16 – Coordenadas da varredura sem restrições *anti*-HSOO --> HSO+³O (Figura 4.40). Distâncias em angstroms e ângulos em graus.

A comparação entre os orbitais para $d(O-O_t)=2,2\text{\AA}$ e $d(O-O_t)=2,4\text{\AA}$ (Tabela 4.17) indica mudança de estado eletrônico, confirmado qualitativamente pelas energias dos estados fundamental e primeiro excitado A'' obtidos por cálculos pontuais SA-CASSCF(19,12)/MRCI nas geometrias obtidas na varredura (Figura 4.41).

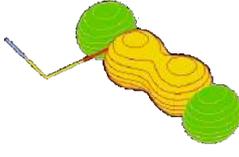
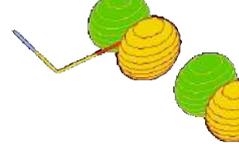
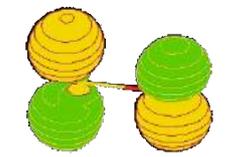
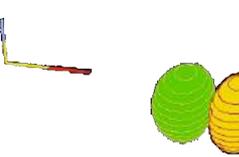
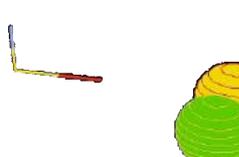
	Orb. 16 (1,39)	Orb. 17 (1,00)	Orb. 18 (0,62)
$d(O-O_t)$ 2,2Å			
	Orb. 16 (1,02)	Orb. 17 (1,00)	Orb. 18 (1,00)
$d(O-O_t)$ 2,4Å			

Tabela 4.17- Isosuperfícies dos orbitais CASSCF(19,12) com ocupações mais próximas de 1 (entre parênteses) para as geometrias otimizadas $d(O-O_t)=2,2\text{\AA}$ e $d(O-O_t)=2,4\text{\AA}$ da varredura da Figura 4.40.

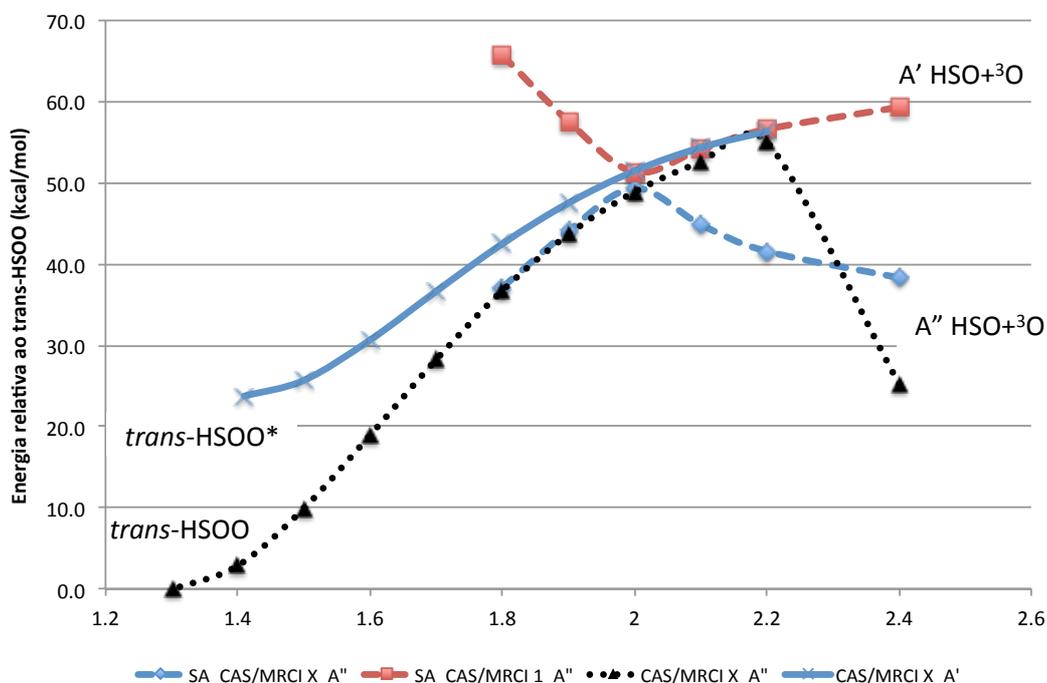


Figura 4.41- Perfis de energia SA_CASSCF(19,12)/MRCI dos estados fundamental e primeiro excitado A'' para geometrias otimizadas na varredura sem restrições da Figura 4.40. As energias das varreduras sem restrições CASSCF(19,12)/MRCI A' e A'' também foram incluídas. Energias relativas ao *anti*-HSOO (kcal/mol).

Os resultados indicam que há um cruzamento de estados próximo a $d(O-O_t)=2,0\text{Å}$. Antes desse ponto, o orbital que descreve o forte caráter de elétron desemparelhado do HSO corresponde a um estado excitado A' deste fragmento, enquanto o para maiores distâncias O-O_t esse orbital é tipo π^* perpendicular ao plano HSO, correspondendo ao estado A'' do fragmento, que é o estado fundamental. Em outras palavras, o que o perfil de energia da Figura 4.41 indica é que a associação do oxigênio atômico ao estado A'' HSO no plano apresenta uma barreira de energia de ~ 10 kcal, onde há um cruzamento de estados. Essa barreira é aproximadamente metade da energia de excitação vertical entre os estados A'' HSO e A' HSO. Já a associação partindo do estado A' HSO não apresenta barreira. Dado o cruzamento eletrônico, em ambos os casos os produtos podem ser o *anti*-HSOO ou *anti*-HSOO*.

A adição do oxigênio atômico ao A'' HSO em um diedro próximo de 90° não deve passar por cruzamento eletrônico, já que os orbitais CASSCF da ligação química O-O_t e o orbital correspondente ao elétron desemparelhado no A'' HSO estarão aproximadamente perpendiculares ao plano HSO. Diferentemente das associações HS+³O₂ e OH+³SO em que os reagentes apresentam um eixo de simetria C_∞, os estados eletrônicos do HSO são representações irredutíveis para o grupo C_s. Isso faz com que haja uma forte dependência do ângulo diedro no perfil de energia da reação HSO+³O. Para o A' HSO, a adição é preferencialmente no plano, enquanto para o A'' HSO a preferência deve ser para adição perpendicular.

Tentativas foram feitas para obter uma varredura parcialmente relaxada com geometrias C₁ em função da distância O-O_t, mantendo fixos o ângulo diedro em 90° a fim de reduzir o custo computacional. No entanto, o objetivo não foi atingido devido a dificuldades de convergência da função CASSCF em geometrias próximas ou maiores que $d(O-O_t)=2$ Å, devido a dois motivos principais. O primeiro deles é a existência de dois estados degenerados associados aos orbitais 2p atômicos do O_t perpendiculares ao eixo (O-O_t). Alinhando a coordenada $d(O-O_t)$ ao eixo x, os estados correspondem às configurações $(2p_x^1 2p_y^1 2p_z^2)$ e $(2p_x^1 2p_y^2 2p_z^1)$ do O_t, que no limite da associação correspondem aos estados HSOO_s e HSOO_s*. O segundo problema se deve à rotações entre os orbitais do espaço ativo com os do inativo CASSCF (orbitais de valência passando para o espaço inativo e

orbitais de caroço para o espaço ativo), devido provavelmente à particularidades no processo iterativo implementado no Molpro.

Sem nenhum comentário específico sobre a questão da degenerescência eletrônica ou sobre qual a natureza dos espaços de orbitais, Zhou e colaboradores (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009) conseguiram realizar varreduras relaxados HSOO \rightarrow HSO + O fora do plano em nível CASSCF(19,13) e CASSCF(9,8)/MRCI com base cc-pVTZ, além de alguns cálculos pontuais $aV(Q+d)Z/MRCI+Davidson$ a partir das geometrias CASSCF. Foi obtido um estado de transição com $d(O-O_t)=1,93 \text{ \AA}$, cujo ΔE_0 MRCI/MRCI+Q em relação ao limite dissociativo é de cerca de 0,4 kcal/mol (ZPVE CASSCF). A barreira bastante reduzida reflete o comportamento esperado para uma associação de caráter radicalar, e provavelmente é a descrição correta para adições com diedros próximos de 90° .

Um aspecto interessante é que se $d(O-O_t)$ do estado de transição for de fato próximo de $2,0 \text{ \AA}$, ele estará próximo ao cruzamento eletrônico. Essa *quasi*-degenerescência pode levar à formação produto HSOO_s^{*}, além do HSOO_s. O HSOO_s^{*} pode se redissociar para HSO+³O, converter-se em HSOO_s pelo cruzamento eletrônico (seção 4.5.1) ou dissociar-se em HS+¹O₂.

Mesmo que houvésemos convergido uma estrutura $TS_{HSO_2^*}^{HSO+^3O}$ e calculado as respectivas frequências, a complexidade introduzida pela proximidade de um cruzamento eletrônico torna pouco confiável a estimativa de velocidades específicas por métodos estatísticos como TST. São recomendadas, assim, dinâmicas diretas com a possibilidade de mudança de estados eletrônicos na evolução do sistema.

4.6 Estruturas da parte inferior da SEP

4.6.1 Os mínimos HSO₂ e HSO₂^{*}

O mínimo HSO₂ tem sido tratado teoricamente por diversos trabalhos, inclusive com frequências vibracionais determinadas experimentalmente em matrizes sólidas de gases nobres (ISONIEMI et al., 2002b). A Tabela 4.18 resume alguns dos parâmetros reportados na literatura.

Método/ Base	E_{el} (au)	D_0 (H+SO ₂)	d(H-S)	d(S-O) Å	∠ HSO	∠ OSO	diedro
CAS(19,13) aVTZ ^a	-547,931655	6,0	1,370	1,462	106,0°	123,1°	123,7°
CASPT2 aV(T+d)Z ^b	-548,521654	21,7	1,369	1,469	104,2°	123,5°	118,2°
MP2 ^c 6-311++G(2d,2p)	-548,555442	-	1,366	1,461	106,0°	124,6°	123,0°
ROCCSD(T) aV(T+d)Z ^d	-548,540712	16,9*	1,373	1,456	105,7°	123,5°	121,6°

^a(BALLESTER; VARANDAS, 2005) ^b(GARRIDO et al., 2011) ^c(ISONIEMI et al., 2002b) ^dEste trabalho. (*) valores CBS

Tabela 4.18 - Exemplos de estruturas para o mínimo HSO_s obtidos por diferentes trabalhos (energias em unidades atômicas, distâncias em angstrom e ângulos em graus)

Como pode ser visto, há um excelente acordo entre as geometrias otimizadas pelos diversos métodos. Que seja de nosso conhecimento, a estrutura reportada neste estudo é a de mais alto nível de teoria. A comparação com as frequências experimentais é bastante boa, exceto para o estiramento S-H, para o qual os resultados experimentais são em torno de 2140-2160 cm⁻¹ contra 2356 cm⁻¹ ora obtidos.

Além do HSO₂ otimizado no estado eletrônico fundamental A', obtivemos o mínimo no estado excitado A'', denominado por HSO₂* em analogia ao caso HSOO/HSOO*. A Figura 4.42 apresenta diagramas de contorno para os respectivos orbitais mono-ocupados.

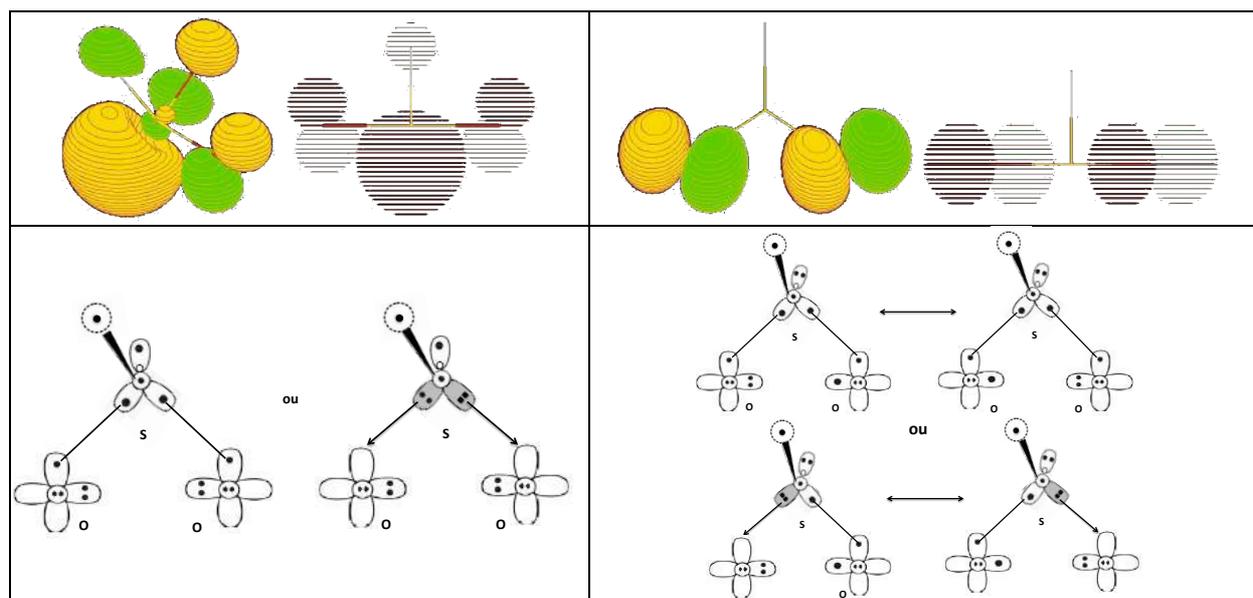


Figura 4.42 - Vistas 3D e 2D de diagramas de contorno dos orbitais mono-ocupados para HSO₂ (esquerda) e HSO₂* (direita) e diagramas GVB correspondentes.

O orbital mono-ocupado do HSO_2 é essencialmente um orbital lobo centrado no enxofre com direção espacial semelhante a de um tetraedro com o hidrogênio e oxigênios. A densidade eletrônica centrada nos orbitais $2p$ dos átomos de oxigênio, perpendiculares ao plano OSO, resulta, provavelmente, da exigência de ortogonalidade entre esses orbitais e o orbital lobo mono-ocupado do enxofre. O acoplamento $3s^2$ do enxofre foi rompido, e uma forma de interpretar o diagrama é que o enxofre se liga aos oxigênios por duas ligações coordenadas. Já o do HSO_2^* é uma combinação de orbitais p atômicos dos átomos de oxigênio no plano OSO, preservando o acoplamento interno $3s^2$ do enxofre, e cada estrutura de ressonância VB apresenta apenas uma ligação coordenada.

A fim de estimar o perfil de energia ROCCSD(T) nos estados A' e A'' , foi efetuada uma varredura rígida pela coordenada de deslocamento entre as estruturas, conforme explicado na seção 4.5.1, mantendo-se a simetria C_s (Figura 4.43).

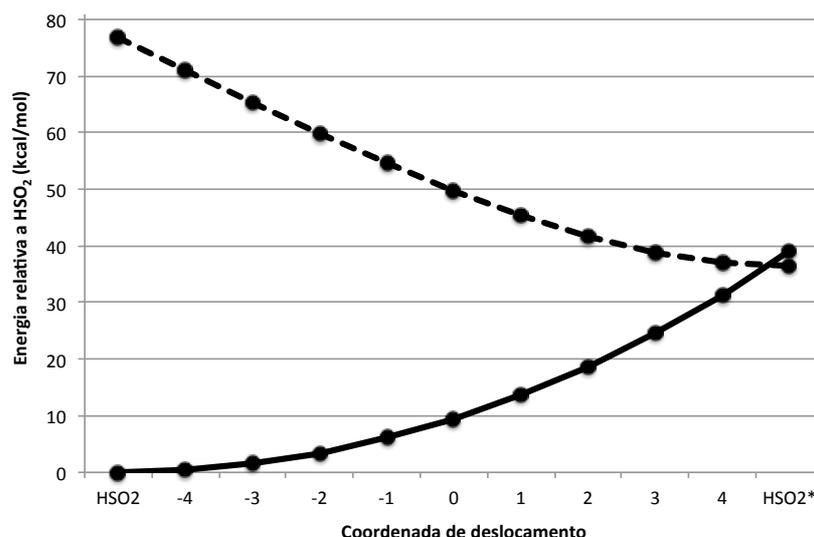


Figura 4.43 – Perfil de energia dos estados fundamentais nas simetrias A' e A'' obtidos ao longo da coordenada de deslocamento HSO_2 - HSO_2^* , relativa a HSO_2 (sem ZPVE). O zero da coordenada de deslocamento foi definido arbitrariamente na estrutura média entre os dois mínimos.

A energia de excitação eletrônica vertical $A' \rightarrow A''$ ROCCSD (T) na geometria HSO_2 é de 76,7 kcal/mol. Na geometria HSO_2^* há uma inversão do ordenamento dos estados, e a energia $A'' \rightarrow A'$ é de 2,5 kcal/mol. A presença de um cruzamento eletrônico foi confirmada em nível CASSCF(19,11) utilizando o programa COLUMBUS (Tabela 4.19). Os mínimos foram reotimizados no mesmo nível de teoria.

Estrutura	E (X ² A')	E (X ² A'')	ΔE_v	d(S-O _t)	d(S-O)	d(S-H)	\angle OSO _t	\angle OSH	diedro
HSO ₂	-547,864933	-547,743858	76,0	1,428 Å	1,428 Å	1,342 Å	126,0°	106,0°	124,2°
HSO ₂ *	-547,805505	-547,811801	-4,0	1,522 Å	1,522 Å	1,346 Å	98,3°	100,7°	102,7°
Cruz.	-547,813870			1,714 Å	1,424 Å	1,368 Å	91,8°	113,7°	113,7°

Tabela 4.19 – Geometrias otimizadas CASSCF(19,11) HSO₂ e HSO₂* e do cruzamento eletrônico (ponto de menor energia) com respectivas energias absolutas (Hartree) e excitação vertical (kcal/mol) entre os estados A' e A''.

O cruzamento eletrônico está energeticamente muito próximo do HSO₂*, mas com geometria bem distinta, de simetria C₁. Os orbitais mono-ocupado dos dois estados são essencialmente orbitais *p* atômicos no O_t perpendiculares ao eixo S-O, ora no plano OSO ora perpendicular a ele. Como será discutido na seção 4.6.4, esses estados correspondem aos estados fundamentais de HSO₂ e HSO₂*, respectivamente. Esta situação parece ser análoga à observada na dissociação HSOO --> HSO+³O (seção 4.5.8). A inspeção dos orbitais naturais CASSCF e suas ocupações apontam que a ligação química S-O_t está preservada no ponto otimizado.

4.6.2 Inversão “guarda-chuva” do HSO₂ e HSO₂*

A estrutura [†]HSO₂ é o estado de transição da inversão “guarda-chuva” do HSO₂. O orbital mono-ocupado é essencialmente um *3p¹* atômico do enxofre perpendicular ao plano da molécula. A simetria pontual passa a ser C_{2v}, e o estado fundamental é uma base para a representação irredutível B₁. O ΔE_0 para a inversão é de 22,0 kcal/mol na extrapolação CBS. Apesar de a IRC não ter sido calculada, o modo vibracional com frequência imaginária corresponde à coordenada correta para a inversão, e parece pouco provável a existência de outros mínimos e estados de transição até a inversão completa para o HSO₂.

Não foi possível obter o estado de transição correspondente para o estado HSO₂*. Cálculos pontuais na geometria ROCCSD(T) em que o hidrogênio é deslocado para o plano da molécula indicam que este estado passa a ser excitado, mesmo entre os estados correspondentes à da representação irredutível compatível. Assim, a inversão deve envolver estados eletrônicos excitados, e optaremos por deixar esta questão para o futuro.

4.6.3 Associação H + SO₂ --> HSO₂

Trabalhos diversos reportam a existência de um estado de transição $TS_{HSO_2}^{H+SO_2}$ entre o mínimo HSO₂ e o limite dissociativo H+SO₂. A Tabela 4.20 sintetiza alguns dos resultados da literatura (outros resultados não apresentados são de nível de cálculo ainda mais simples que os abaixo).

Método	d(S-H) (Å)	d(S-O) (Å)	∠ OSO	∠ HSO	ΔE ₀ (H+SO ₂)	ΔE ₀ (HSO ₂)
MP2/6-311G**a	1,938	1,455	120,1°	103,4°	-	23,3
MP2/6-31+G**b	1,920	1,469	120,1°	102,9°	1,2 (G2)	16,3 (G2)
QCISD/6-311G(d,p) ^c	2,108	1,449	119,3°	104,2°	8,9	-
CASPT2/aV(T+d)Z ^d	2,214	1,450	118,9°	102,0°	1,0	21,7
ROCCSD(T)/aV(T+d)Z ^e	2,153	1,444	119,4°	101,9°	2,2 (CBS)	19,1 (CBS)

a.(QI et al., 1997) b. (FRANK et al., 1997) c. (GOUMRI et al., 1999) d. (GARRIDO et al., 2011) e. Este trabalho

Tabela 4.20 – Parâmetros geométricos e energias eletrônicas do $TS_{HSO_2}^{H+SO_2}$ relativas ao mínimo HSO₂ e ao limite H+SO₂ (kcal/mol).

Apesar de as estruturas estacionárias serem semelhantes, as diferenças de energia podem variar significativamente, principalmente em relação ao HSO₂. Alguns trabalhos reportaram dificuldade no cálculo de frequências MP2 e QCISD por instabilidades da função HF (GOUMRI et al., 1999; QI et al., 1997), o que não aconteceu no presente trabalho.

Apesar de o método ROCCSD(T) ser consistente em tamanho para essa dissociação (seção 4.3.3) e de haver apenas uma amplitude CC simples e outra dupla maiores que 0,05 (sendo que na excitação simples a amplitude foi apenas um pouco maior que 0,05, como mostrado na seção 4.3.1), avaliaremos se os resultados obtidos são compatíveis com a descrição MRCI / MRCI+Q.

A Figura 4.44 apresenta as energias MRCI e MRCI+Q de uma varredura sem restrições CAS(19,12)/MRCI variando a distância S-H, mantendo-se a simetria C_s e calculando o estado fundamental A'.

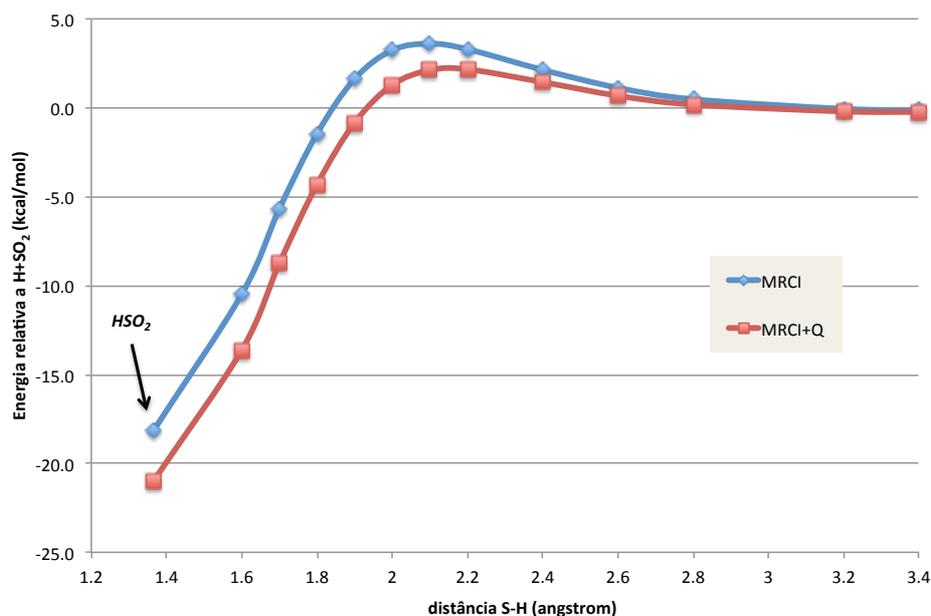


Figura 4.44 – Varredura CAS(19,12)/MRCI sem restrições em função da distância S-H para simetria C_s e estado A' . Energias MRCI e MRCI+Q relativas aos fragmentos $H+SO_2$, em kcal/mol.

Os perfis de energia MRCI e MRCI+Q preveem um estado de transição em torno de $d(S-H)=2,1-2,2 \text{ \AA}$, $\Delta E_e \sim 3,6 / 2,2 \text{ kcal/mol}$ em relação ao limite dissociativo e $\Delta E_e \sim 21,8 / 23,2 \text{ kcal/mol}$ em relação ao HSO_2 , respectivamente. Os resultados estão em excelente acordo com a descrição ROCCSD(T) na mesma base (1,8 e 23,5 kcal/mol), especialmente os valores MRCI+Q, confirmando assim a confiabilidade da estrutura *Coupled-Cluster* obtida.

Outra indicação dos perfis MRCI/MRCI+Q é a existência de um mínimo de van der Waals situado a distâncias $d(S-H) > 3 \text{ \AA}$. Apesar de o mínimo não ter sido otimizado nesse nível de teoria, o menor valor MRCI+Q de E_a é de 0,2 kcal/mol para $d(S-H) = 3,4 \text{ \AA}$. Sua otimização em nível ROCCSD(T) levou à estrutura M10 mostrada na Figura 4.5, com $E_a = 0,3 \text{ kcal/mol}$ tanto para a base $aV(T+d)Z$ quanto para o limite CBS, caindo para apenas 0,1 kcal/mol com inclusão de ZPVE. Essa energia é praticamente igual à de 0,2 kcal/mol obtida em nível CASPT2 (GARRIDO et al., 2011).

O cálculo de IRC em nível ROCCSD(T) procedeu suavemente, e não parece haver motivos para investigações de estados excitados. A associação apresenta uma barreira de energia ΔE_0 positiva, diferentemente das demais vistas até aqui. Efetivamente, o estado fundamental do SO_2 é singlete apesar de ter algum caráter

biradicalar nos átomos de oxigênio, de forma que a adição do hidrogênio ao enxofre não pode ser classificada como do tipo radical-radical.

4.6.4 Associação $\text{HSO} + {}^3\text{O} \rightarrow \text{HSO}_2$

É esperado que a barreira de energia associação $\text{HSO} + {}^3\text{O} \rightarrow \text{HSO}_2$ seja muito pequena ou nula, por se tratar de uma reação tipo radical-radical, com potencial de interação fortemente dependente do ângulo diedro semelhante à $\text{HSO} + {}^3\text{O} \rightarrow \text{HSO}_0$. A participação de estados excitados, apontado pelo cruzamento $\text{HSO}_2\text{-HSO}_2^*$ (seção 4.6.1) foi avaliada por uma varredura rígida SA-CASSCF(19,13) da coordenada $d(\text{S-O}_t)$ tomando-se como referência a estrutura do HSO_2 otimizada no mesmo nível de teoria (Figura 4.45).

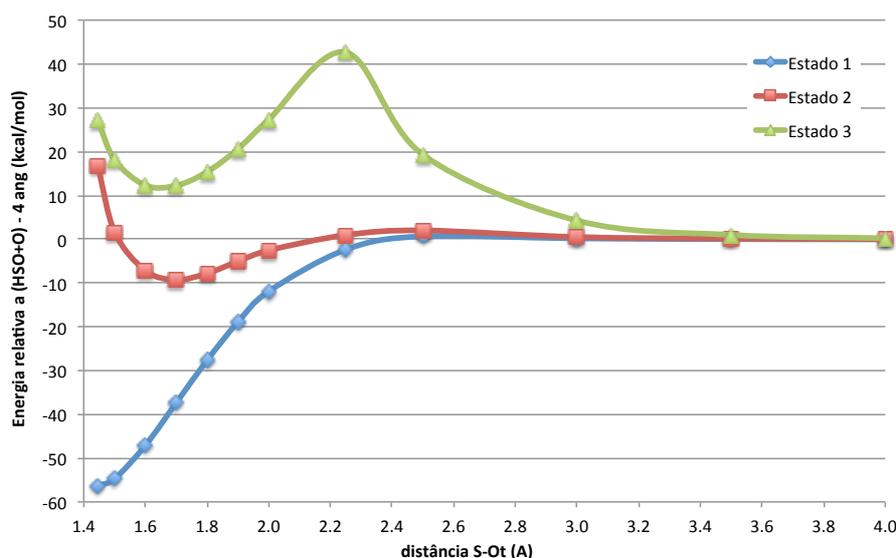


Figura 4.45 – Energias SA-CASSCF(19,12) para a varredura rígida $\text{HSO}_2 - \text{HSO} + \text{O}$. As energias são relativas à energia do estado fundamental para $d(\text{S-O}_t) = 4 \text{ \AA}$ (kcal/mol).

No limite dissociativo, a degenerescência tripla corresponde ao orbital p mono-ocupado do átomo de oxigênio aproximadamente a) alinhado ao eixo $d(\text{S-O})$; b) perpendicular ao eixo S-O orientado no plano HSO_t ; c) perpendicular ao eixo S-O e perpendicular ao plano HSO_t . Por conveniência, denominaremos a orientação dos orbitais por p_{lig} , p_{plano} e p_{perp} , respectivamente. Os orbitais *state-averaged* correspondentes, assim como o orbital mono-ocupados do HSO ($\pi_{\text{top,HSO}}$) são representados na Figura 4.46.

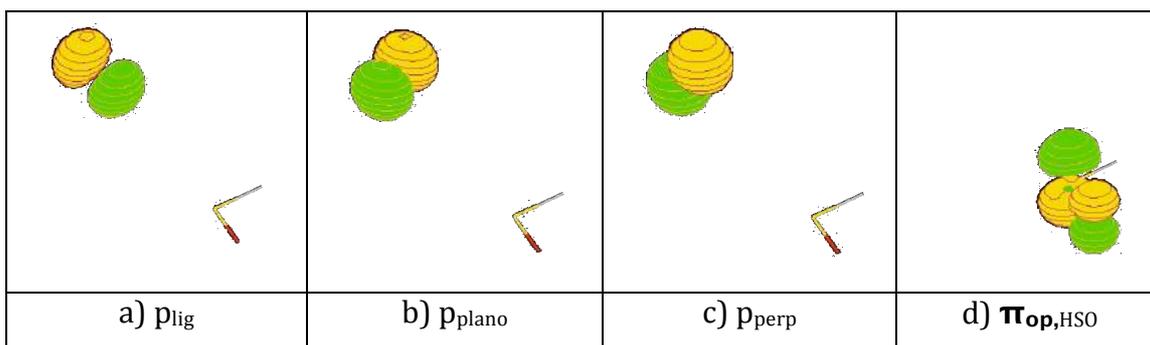


Figura 4.46 - Diagramas de contorno de orbitais selecionados para a estrutura da varredura rígida $HSO_2 - HSO + O$ com $d(S-O_t) = 4 \text{ \AA}$.

Em $d(S-O) = 2,5 \text{ \AA}$, a degenerescência do segundo estado excitado (estado 3) foi removida, mantendo-se a dos dois primeiros estados (1 e 2). Diagramas de contorno dos orbitais naturais com números de ocupação próximos a um, para os três estados, são ilustrados abaixo (Figura 4.47).

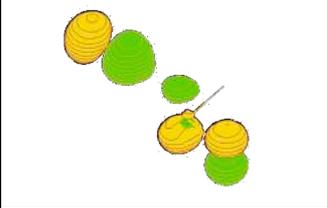
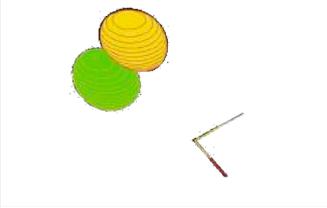
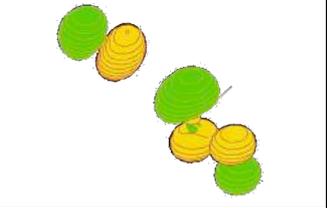
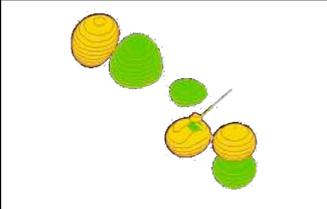
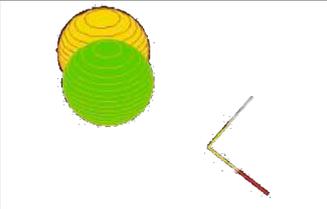
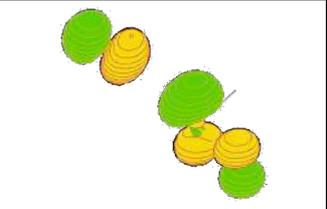
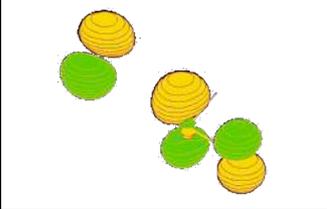
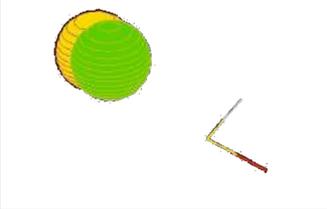
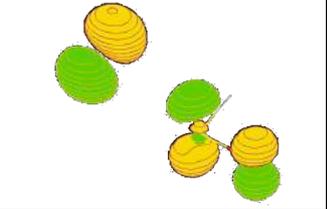
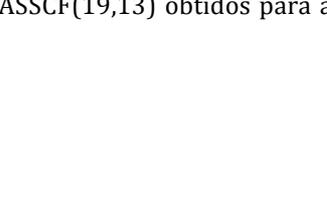
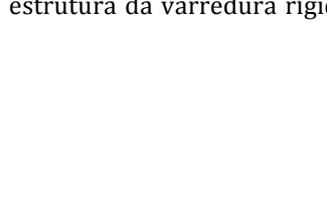
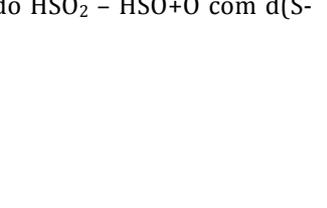
Estado	Número de ocupação dos orbitais naturais do estado		
	1,42	1,00	0,60
1			
			
3			
			

Figura 4.47- Diagramas de contorno de orbitais naturais com números de ocupação ~ 1 dos três estados SA-CASSCF(19,13) obtidos para a estrutura da varredura rígido $HSO_2 - HSO + O$ com $d(S-O_t) = 2,5 \text{ \AA}$.

Como pode ser observado, no estado 3 não há formação de ligação química S-O, e o caráter dos orbitais é semelhante ao obtido no limite da dissociação (o orbital p_{lig} não mostrado tem ocupação 2,00). Nos estados 1 e 2 a ligação está em processo de formação, e a diferença é basicamente a orientação do orbital mono-ocupado (p_{plano} ou p_{perp}). O acoplamento interno do $3s^2$ do enxofre não foi rompido, e a ligação química ainda é incipiente.

Em distâncias $d(\text{S-O}) < 2,5 \text{ \AA}$, a degenerescência entre os estados 1 e 2 é removida. A ligação química S-O é definitivamente estabelecida, restando apenas um único orbital com ocupação próxima a 1. A evolução do orbital mono-ocupado para os dois estados é demonstrada na figura abaixo:

Estado	Distância $d(\text{S-O})$		
	1,447 Å (equilíbrio)	1,7 Å	1,9 Å
1			
2			

Figura 4.48 - Diagramas de contorno de orbitais naturais mono-ocupados dos estados fundamental e primeiro excitado SA-CASSCF(19,13) em função da distância $d(\text{S-O}_i)$ da varredura rígida.

A inspeção dos orbitais e das energias revela, então, que o estado 1 é o estado eletrônico fundamental do HSO_2 , em que o acoplamento interno $3s^2$ do enxofre é rompido e forma-se uma ligação coordenada. O estado 2 corresponde ao mínimo HSO_2^* , no acoplamento interno do enxofre foi mantido (seção 4.6.1).

Para o estado 3, é possível observar uma mudança no caráter dos orbitais para as geometrias com $2,5 \text{ \AA} \leq d(\text{S-O}) < 2,0 \text{ \AA}$. A ligação S-O se estabelece, deixando apenas um orbital com ocupação próximo da unidade. Na geometria de equilíbrio, é possível identificar que o novo orbital mono-ocupado é composto por

orbitais p atômicos perpendiculares ao plano OSO, com representação irreduzível a”.

A varredura rígida indica que uma eventual barreira de energia para a associação $\text{HSO} + {}^3\text{O} \rightarrow \text{HSO}_2$ deve ser muito pequena, como esperado, e muito próximo da zona de cruzamento eletrônico. Assim, tanto o HSO_2 quanto o HSO_2^* podem ser formados. Provavelmente, o tempo médio de vida da espécie HSO_2^* deve ser muito pequeno, convertendo-se rapidamente em HSO_2 devido ao cruzamento eletrônico encontrado com energia muito próxima do mínimo e com geometrias semelhantes. Essa previsão necessita ser confirmada por dinâmicas *ab initio* adequadas. Assim, o impacto dessa característica sobre a cinética do sistema deve ainda ser avaliada, e talvez a aplicação direta do TST ou TST variacional, considerando um único estado eletrônico, não seja adequada.

4.6.5 O mínimo HOSO_s , seus rotâmeros e estado excitado

A estrutura estacionária HOSO_s é o mínimo global da SEP [H,S,O,O]. Neste trabalho optamos por não calcular o perfil rotacional completo devido ao estudo publicado por Wheeler e Schaefer especificamente sobre o assunto (WHEELER; SCHAEFER, 2009). Diferentes bases, metodologias e correções de alta qualidade são aplicadas para estabelecer que o *anti*- HOSO é um estado de transição torsional e que as estruturas estacionárias HOSO_s e *syn*- HOSO apresentam uma diferença de energia desprezível (5 cm^{-1}) devido à SEP muito plana. A entalpia de formação a 0K do *syn*- HOSO na reação $\text{H} + \text{SO}_2$ é de $-38,6 \text{ kcal/mol}$, muito próximo do valor de $-38,0 \text{ kcal/mol}$ obtido com a extrapolação CBS no presente trabalho. O valor recomendado para diferença de energia entre o *syn*- HOSO e *anti*- HOSO é de $2,3 \text{ kcal/mol}$. Resultados termoquímicos semelhantes são obtidos pelo método CCSD(T) sem restrição de spin, com extrapolações CBS e aplicação de correções adicionais (GRANT et al., 2009).

O estado fundamental, tanto do *syn*- HOSO quanto o do *anti*- HOSO , é de simetria A”. As estruturas correspondentes ao estado A’ de mais baixa energia foram otimizadas, porém o cálculo de frequências não foi possível pela dificuldade em convergir o estado ROHF correto na simetria C_1 . A principal diferença geométrica é o comprimento da ligação $d(\text{O-S})=1,920 \text{ \AA}$, bem maior do que a do estado fundamental ($\sim 1,64 \text{ \AA}$). As diferenças de energia entre as geometrias de

equilíbrio foram ΔE_e (*syn*-HOSO* - *syn*-HOSO)= 73,5 kcal/mol e ΔE_e (*anti*-HOSO* - *syn*-HOSO)= 73,1 kcal/mol, a 6,3 kcal/mol e 5,9 kcal/mol acima do limite OH+³SO, respectivamente. Cálculos pontuais CAS(19,13) apontam que o primeiro estado excitado A" tem energia ainda maior.

4.6.6 Associação H + SO₂ --> HOSO

O estado de transição $TS_{HOSO_s}^{H+SO_2}$ envolve a adição do hidrogênio atômico à molécula de SO₂, cujo estado fundamental é singlete. Assim, podemos esperar uma barreira de energia não desprezível para a associação H + SO₂ --> HOSO, de maneira semelhante ao observado para a formação do HSO₂.

Ao otimizar o estado de transição em nível UHF/6-311G(d,p), Goumri e colaboradores (Goumri et al., 1999) notaram uma alta contaminação de spin, que os levaram a reotimizar a estrutura em nível QCISD. No entanto, a barreira de energia G2 correspondente foi apenas 3 kJ/mol menor, e geometricamente a única diferença significativa foi o aumento da distância H-O de 1,51 Å para 1,61 Å. O resultado CASPT2/aV(T+d)Z foi semelhante, com d(H-O)=1,641 Å.

A avaliação da confiabilidade da estrutura ROCCSD(T) indicou a existência de duas excitações simples e duas duplas com amplitudes superiores a 0,05. Isso não chega a ser surpreendente, dado que o próprio SO₂ apresenta duas excitações duplas nessa condição. O canal assintótico H+SO₂ foi o único para o qual o método apresentou consistência em tamanho. Ambas as barreiras de energia eletrônica previstas pelos cálculos pontuais CAS(19,13)/MRCI+Q na base aV(T+d)Z para a associação e dissociação estão em acordo qualitativo com os resultados ROCCSD(T), respectivamente ΔE_e =10,1 kcal/mol e 54,0 para MRCI+Q, ΔE_e =11,6 kcal/mol e 55,6 kcal/mol para ROCCSD(T).

Outra questão relevante foi que o cálculo de IRC na direção do HOSO_s apresentou problemas de convergência. Na terceira geometria, a função ROHF não convergiu com o conjunto inicial de orbitais do ponto anterior. A convergência só foi obtida com orbitais de partida atômicos, a partir do qual o IRC procedeu normalmente até o mínimo.

A possibilidade de envolvimento de estados excitados ao longo da IRC foi descartada pelo cálculo de energias SA-CASSCF(19,12) para os dois primeiros

estados. As energias de excitação vertical foram superiores a 40 kcal/mol para todos os pontos. Dado que os fragmentos não apresentam estados degenerados, também não há degenerescência no limite assintótico.

d(S-O) (Å)	Número de ocupação dos orbitais naturais do estado fundamental		
	1,90	1,00	0,14
1,544 (TS)			
1,428 (ROHF não convergiu)			
	1,95	1,02	0,05
1,212			
	1,98	1,02	0,02
0,971 (HOSO _s)			

Figura 4.49 – Diagramas de contorno e ocupações dos orbitais naturais CASSCF(19,12) envolvidos na formação da ligação O-H para pontos selecionados do IRC $TS_{HOSO_s}^{H+SO_2}$ - HOSO_s ROCCSD(T).

A partir da inspeção, diagramas de contorno e ocupações dos orbitais naturais CASSCF(19,12) envolvidos na formação da ligação O-H para pontos selecionados do IRC (Figura 4.49), fica evidente que a formação da ligação O-H não apresenta nenhuma característica especial de disposição dos orbitais. O orbital mono-ocupado, fortemente localizado no H no $TS_{HOSO_s}^{H+SO_2}$, torna-se gradualmente um orbital de caráter $\pi^*(S-O_t)$, ratificando, assim, a ausência da influência de estados excitados.

Como certificação final da qualidade da descrição ROCCSD(T), as estruturas $TS_{HOSO_s}^{H+SO_2}$, $HOSO_s$ e os fragmentos $H + SO_2$ foram reotimizadas em nível CAS(19,12)/MRCI sem restrição de simetria (Tabela 4.21). A barreira de energia eletrônica MRCI para a associação é de 12,7 kcal/mol e de 54,2 kcal/mol para a dissociação. Quando utilizadas as correções MRCI+Q nas mesmas geometrias, as respectivas barreiras são de 10,2 e 52,4 kcal/mol. As diferenças geométricas são pouco significativas e próximas dos valores ROCCSD(T).

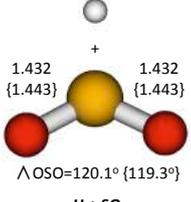
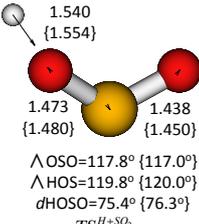
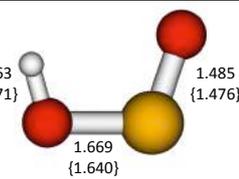
Estruturas otimizadas	Energia (au)	ZPE (kcal/mol)	Frequências (cm ⁻¹)	ΔE_e H+SO ₂ (kcal/mol)
 <p>$H + SO_2$</p>	-548,420263 [-548,485415] {-548,506092}	{4,3}	{512, 1156, 1366}	-
 <p>$TS_{HOSO_s}^{H+SO_2}$</p>	-548,400085 [-548,469189] {-548,490084}	5,4 {5,2}	2049i, 278, 507, 586, 1087, 1319 {1856i,260,491,555,1075,1289}	12,7 [10,2] {11,6}
 <p>$HOSO_s / syn-HOSO$</p>	-548,486524 [-548,552673] {-548,578698}	{10,4}	{115,400,782,1083,1182,3739}	-41,6 [-42,2] {-45,6}

Tabela 4.21 - Estruturas otimizadas (Å e graus), energias (Hartree), ZVPEs (kcal/mol) e frequências (cm⁻¹) para estruturas $TS_{HOSO_s}^{H+SO_2}$, $HOSO_s$ e $H+SO_2$ (supermolécula, para energias MRCI e MRCI+Q). Energias MRCI+Q obtidas nas geometrias otimizadas CASSCF(19,12)/MRCI. Sem notação=MRCI; []=MRCI+Q; {}=ROCCSD(T).

Pelo conjunto de evidências, fica claro que a descrição ROCCSD(T) é adequada para descrever o estado de transição e as barreiras energéticas envolvidas. No entanto, a função ROHF não é capaz de descrever o comportamento eletrônico ao longo da coordenada de reação. A descrição

coupled-cluster é, portanto, confiável e será mantida como a recomendada para a associação.

No cálculo de IRC ROCCSD(T), obteve-se um mínimo de van der Waals semelhante ao H...SO₂ reportado, com d(S-H)= 3,457 Å e d(O-H)=3,355 Å, com D_e=0,3 kcal/mol. Dada a semelhança entre as estruturas e a grande distância do H ao SO₂, as frequências não foram calculadas, mas o uso dos valores obtidos anteriormente para a estrutura H...SO₂ deve ser uma boa aproximação.

4.6.7 Conversão HOSO – HSO₂

A estrutura otimizada para o $TS_{HSO_2}^{H+SO_2}$ é bastante similar à obtida em outros níveis de cálculos, cujos ΔE₀ em relação ao mínimo global HOSO são 62,2 kcal/mol para CASSCF(19,13)/aVTZ (BALLESTER; VARANDAS, 2005), 51 kcal/mol para energias G2 em estruturas UMP2/6-31G* (GOUMRI et al., 1999) e 57,6 kcal/mol para CASPT2/aV(T+d)Z (GARRIDO et al., 2011). O valor obtido neste trabalho com extrapolação CBS foi de ΔE₀=50,2 kcal/mol.

A maior parte das evidências apontam para uma boa descrição ROCCSD(T) da estrutura. O ΔE_e=53,9 kcal na base aV(T+d)Z é muito próximo ao valor MRCI+Q de 53,1 kcal/mol, obtido nos cálculos pontuais. A contaminação de spin obtida em nível UMP2 foi uma das mais baixas entre os estados de transição obtidos (GOUMRI et al., 1999). Apesar do diagnóstico T1 ter sido um dos mais altos, a amplitude máxima e o número de excitações com amplitude > 0,05 não se destacam das demais estruturas (seção 4.3).

Contudo, a IRC na direção do HSO₂ não convergiu em um único cálculo por problemas de convergência da função ROHF e teve de ser reiniciada com orbitais de partida atômicos, similarmente ao observado para o $TS_{HOSO_s}^{H+SO_2}$. Assim, utilizaremos a mesma estratégia de cálculos SA-CASSCF(19,12) para os dois estados de mais baixa energia ao longo das geometrias ROCCSD(T) do IRC para avaliar uma eventual participação do estado excitado (Figura 4.50), além de analisar os orbitais correspondentes (Figura 4.51).

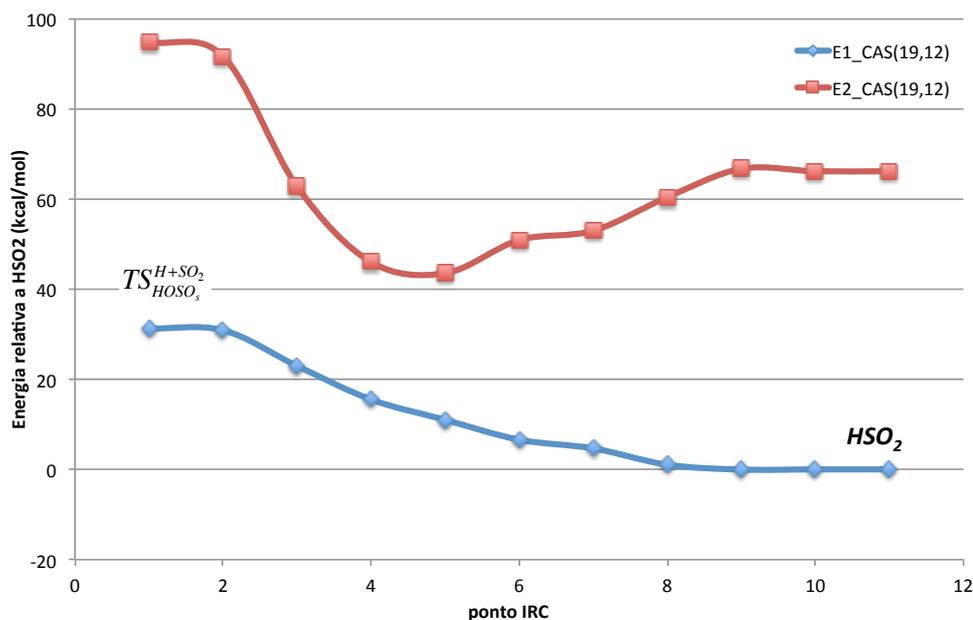


Figura 4.50 – Energias SA-CASSCF(19,12) para os dois primeiros estados ao longo da IRC $TS_{HOSO_2}^{H+SO_2}$ – HSO₂ ROCCSD(T).

Estado	Orbital mono-ocupado - estrutura		
	TS	Ponto 4 (IRC)	Ponto 6 (IRC)
1			
2			

Figura 4.51 – Diagramas de contorno dos orbitais mono-ocupados SA-CASSCF(19,12) para os estados fundamental e excitado correspondentes a estruturas selecionadas ao longo da IRC $TS_{HOSO_2}^{H+SO_2}$ – HSO₂ ROCCSD(T). Notar que os orbitais do ponto 6 são bem semelhantes aos do mínimo HSO₂ e HSO₂* (seção 4.6.1).

O perfil de energia indica que as diferenças entre os estados é igual ou superior a 30 kcal/mol e o caráter dos orbitais mono-ocupados se mantém ao longo da coordenada, não havendo, assim, participação de estados excitados na IRC no estado fundamental. Apesar de a função ROHF apresentar problemas na descrição eletrônica do processo de dissociação / formação de ligação química ao

longo da coordenada, a descrição dos pontos estacionários é satisfatório, de modo que a estrutura e termoquímica obtida em ROCCSD(T) é adequada.

4.6.8 Migração do hidrogênio HOSO \leftrightarrow OSOH

O estado de transição TS_{HOSO}^{HOSO} correspondente à migração do hidrogênio de um oxigênio para outro no plano OSO da estrutura HOSO foi obtida em nível ROCCSD(T). A barreira de energia correspondente é de $\Delta E_0=29,2$ kcal/mol na base $aV(T+d)Z$ e de 29,5 kcal/mol para a extrapolação CBS. Os diagnósticos CCSD(T) não apontaram para nenhum tipo de anomalia na descrição da estrutura, e a diferença entre as energias eletrônicas ROCCS(T) e MRCI+Q foram de apenas 0,2 kcal/mol. Assim, tomaremos essa estrutura como confiável sem verificações adicionais. Cabe notar que essa é a primeira vez que tal estrutura é reportada.

4.6.9 Dissociações HOSO \rightarrow HOS + 3O e HOSO \rightarrow HO + 3SO

Não foram realizados cálculos para caracterizar as associações HOS + $^3O \rightarrow$ HOSO e HO + $^3SO \rightarrow$ HOSO, mas o conjunto de resultados obtidos até aqui permitem uma previsão qualitativa sobre suas características.

Prevê-se que a reação HOSO \rightarrow HOS + 3O seja similar à HSOO \rightarrow HSO + O (seção 4.5.8). Ou seja, ela deve ocorrer sem barreira de energia eletrônica ΔE_0 embora diferença de energia entre produtos e reagentes, neste caso, seja muito maior. Para a reação inversa, partindo-se exclusivamente do estado fundamental A" HOS, poderá haver a formação do HOSO tanto no estado fundamental quanto no excitado, pela existência de degenerescência eletrônica. A diferença principal é que as energias de excitação vertical entre o estado eletrônicos fundamental e primeiro estado excitado são muito maiores do que para o HSOO. A associação deve ter forte caráter direcional, com ângulos diedros preferenciais próximos de 90°. Deve haver um mínimo de van der Waals energeticamente pouco expressivo. Para a aquisição de parâmetros cinéticos, é recomendado obter o estado de transição por TST variacional.

Por sua vez, espera-se que a dissociação para os fragmentos HO + 3SO seja semelhante à HS + O₂ \rightarrow HSOO, também sem barreira de energia ΔE_0 . A associação deve acontecer preferencialmente para ângulos HOS próximos da faixa

de 90-120° com fraca dependência do potencial com o ângulo diedro. A formação de HOSO* só é esperada apreciavelmente partindo-se do ¹SO. Tentativas de otimização do estado de transição com funções MRCI foram mal sucedidas por problemas associados à otimização da função CASSCF de referência. Para contornar esse problema, foram utilizadas funções ROHF convergidas para um estado quarteto como referência para o cálculo MRCI no estado dubleto. Foi encontrado um estado de transição a $d(S-O)=3,05 \text{ \AA}$, e ângulo $(HSO)=150^\circ$ no plano, porém a coordenada do modo imaginário é basicamente o ângulo HSO, e não a distância $d(S-O)$. Dadas as possibilidades de ligação de hidrogênio e interação dipolo-dipolo dos fragmentos, a topologia da superfície de energia potencial é consideravelmente complexa, e talvez não haja um estado de transição único adequado para modelagens cinéticas TST ou mesmo TST variacional. Mesmo sem considerar essas complexidades, Frank e colaboradores reportam um estado de transição com distância $d(S-O)=2,8 \text{ \AA}$ e determinada em nível UMP2/6-31+G(d,p) (FRANK et al., 1997).

4.7 Conexão entre as partes superior e inferior da SEP [H,S,O,O]

4.7.1 O problema

De acordo com a SEP [H,S,O,O] obtida em nível ROCCSD(T), a conexão entre as partes superior e inferior se dá através do $TS_{HSO_2}^{HSOO_s^*}$ que liga o mínimo HSOO_s* e a espécie HSO₂ (evidentemente, estão excluídas da discussão conexões que levem à fragmentações para alguns dos canais assintóticos seguidas de re-associação). No entanto, o diagnóstico T1 para este estado de transição foi o maior de todos entre as estruturas estacionárias da superfície, além de apresentar o maior número de amplitudes maiores que 0,05 correspondentes a excitações simples, no total de seis, indicando um forte caráter multiconfiguracional.

Do ponto de vista da energia, a descrição parece não apresentar anomalias. O $\Delta E_e = 17,3 \text{ kcal/mol}$ em relação ao limite $HS + {}^3O_2$ na base $aV(T+d)Z$ é praticamente o mesmo obtido com cálculos pontuais MRCI+Q, $\Delta E_0 = 17,0 \text{ kcal/mol}$. Cálculos pontuais CR-CC(2,3) apontam para uma $\Delta E_e = 18,5 \text{ kcal/mol}$,

mas com variação de apenas 0,4 kcal/mol em relação ao ROCCSD(T) quando o canal $\text{OH}+\text{}^3\text{SO}$ é tomado como referência.

Apesar de não exaustivas, tentativas de se otimizar o estado de transição em níveis CASSCF e MRCI foram mal sucedidas, o que levanta suspeitas quanto à topologia da SEP na região, mesmo que pontualmente o valor da energia seja razoável. Tentativas de otimização ROHF/UCCSD(T) também não obtiveram êxito, inclusive por dificuldades de convergência das iterações CC. O IRC ROCCSD(T) apresentou problemas de convergência ROHF em um ponto ainda próximo ao estado de transição, mas o comportamento dos orbitais é distinto dos casos anteriormente estudados. Na própria geometria $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSOO}_s^*}$ foi observado que as funções ROHF e ROCCSD(T) convergidas são extremamente dependentes dos orbitais de partida, como será discutido na próxima seção.

Nos próximos itens, análises diversas serão efetuadas no intuito de se compreender o comportamento do sistema e tentar chegar a um veredicto sobre a existência ou não da conexão.

4.7.2 Estrutura eletrônica dos estados do $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSOO}_s^*}$

Os orbitais SA-CASSCF(19,13) dos estados fundamental e primeiro excitado estão reunidos na Figura 4.52. A estrutura eletrônica do estado fundamental é bastante semelhante ao do $TS_{\text{HSOO}_s^*}^{\text{HSOO}_s^*}$ (seção 4.5.3), com o orbital mono-ocupado com forte caráter de orbital 3p do enxofre. Uma interpretação possível para uma maior densidade eletrônica no átomo O_t direcionado no eixo $\text{S}-\text{O}_t$ é um maior peso de estruturas VB correspondentes a ligação $\text{S}-\text{O}_t$ não estabelecida, com o efeito final de remoção de densidade da ligação. Os coeficientes CI correspondentes (Tabela 4.22) indicam que há um forte caráter multiconfiguracional principalmente à uma excitação dupla do orbital $(\text{OS}-1)_1$ para o $(\text{OS}+1)_1$, introduzindo caráter antiligante no eixo $\text{O}-\text{O}_t$, indicando que a ligação $\text{O}-\text{O}_t$ está parcialmente rompida.

Apesar da semelhança mencionada entre os estados de transição, a distância $d(\text{O}-\text{O}_t)$ no $TS_{\text{HSOO}_s^*}^{\text{HSOO}_s^*}$ é mais curta, de modo que o grau de rompimento da

ligação é menor. Assim a descrição ROHF para o $TS_{HSO_2^*}^{HSO_2^*}$ deve ser mais satisfatória do que para o $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$.

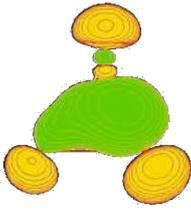
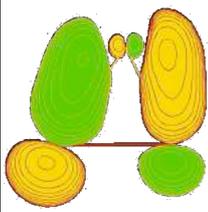
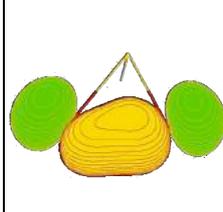
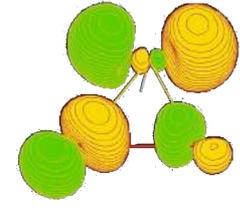
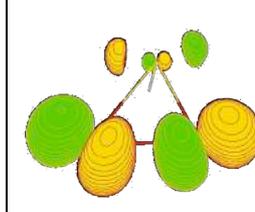
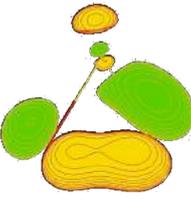
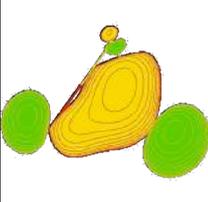
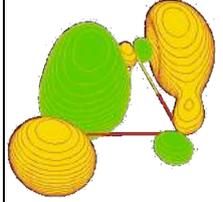
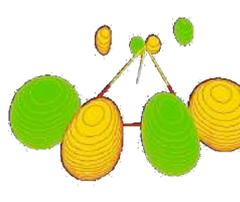
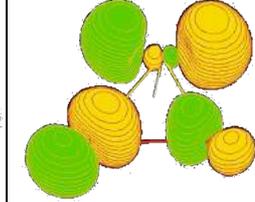
Números de ocupação dos orbitais naturais SA-CASSCF(19,13) / estado					
ID	(OS-3)_1	(OS-2)_1	(OS-1)_1	OS_1	(OS+1)_1
1	1,97	1,95	1,88	1,01	0,16
					
ID	(OS-3)_2	(OS-2)_2	(OS-1)_2	OS_2	(OS+1)_2
2	1,96	1,95	1,91	1,02	0,13
					

Figura 4.52 – Diagramas de contorno para os orbitais naturais SA-CASSCF(19,13) com ocupações mais próximas de 1, correspondentes os dois primeiros estados eletrônicos.

Estado	Coeficientes CI para cada configuração (base orbitais naturais estado 1)					
	22a00	220a0	20a20	a2200	022a0	b2aa0
1	0.933	-0.004	-0.203	-0.005	-0.043	-0.045
2	-0.014	0.920	0.042	-0.129	-0.113	-0.104

Tabela 4.22 – Coeficientes CI para as configurações mais importantes envolvendo os orbitais mostrados na Figura 4.52, na base de orbitais naturais do estado fundamental.

Já o estado excitado apresenta características eletrônicas semelhantes à do estado fundamental do HSO_2^* , com a ligação $O-O_t$ enfraquecida em relação ao estado fundamental, ou mesmo quebrada. Complementarmente, o orbital (OS-1)_2 descreve essencialmente a ligação $S-O_t$, que tem parte da densidade no eixo removida por excitações relevantes no orbital (OS+1)_2, mas neste estado a ligação $S-O_t$ está mais estabelecida do que no estado fundamental.

Fica claro que a diferença fundamental entre os estados é o “grau de ligação” entre os átomos $O-O_t$ e $S-O_t$, e que sua identificação é imediata a partir da

natureza do orbital mono-ocupado. A energia de excitação vertical CAS(19,13) é de 27,1 kcal/mol, e de 24,6 kcal/mol em nível CAS(19,12)/MRCI.

O orbital mono-ocupado ROHF na estrutura otimizada $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ ROCCSD(T) tem a mesma característica do correspondente no estado fundamental CAS(19,13). Assim, o estado otimizado é de fato o fundamental, porém a descrição do rompimento da ligação O-O_t pode não estar adequado pela restrição da dupla-ocupação orbital HF.

Ao investigar a influência dos orbitais de partida nos resultados ROHF e ROCCSD(T) para o geometria do $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$, foram obtidos resultados surpreendentes (Tabela 4.23 e Figura 4.53).

Caso	Orbitais de partida	E_ROHF relativo	E_ROCCSD(T) relativo	T1	D1	Amp. > 0,05 (simples)	Amp. > 0,05 (duplas)
A	E1_CAS ou HSOOs*	-	-	0,053	0,198	6	0
B	E2_CAS	19,7	21,6	0,071	0,281	3	1
C	E3_CAS	6,2	-1,9	0,027	0,077	1	1
D	atômico	3,2	0,4	0,080	0,336	3	1

Tabela 4.23 – Características de funções convergidas ROHF e ROCCSD(T) para a geometria otimizada $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ em função dos orbitais de partida. Energias relativas ao caso A, que é função de onda correspondente à estrutura otimizada, em kcal/mol.

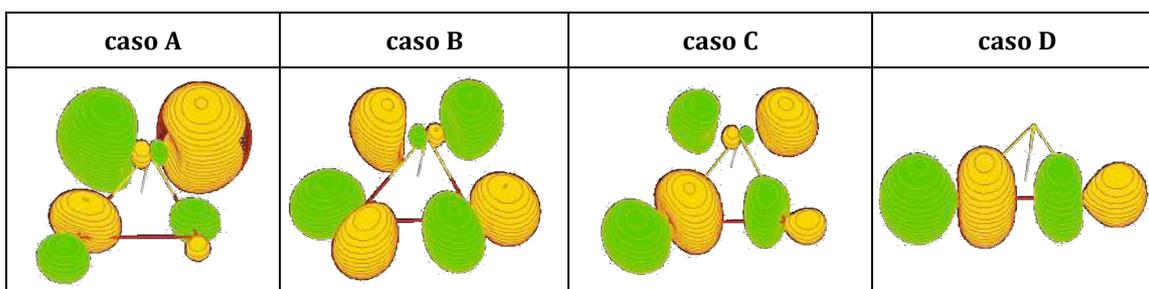


Figura 4.53 – Diagramas de contorno dos orbitais mono-ocupados ROHF referentes aos casos da Tabela 4.23

O orbital mono-ocupado da função ROHF do caso C é semelhante ao do caso A, só que a densidade relativa sobre os átomos de oxigênio é maior e parecem estar distribuídas em uma direção intermediária entre os eixos S-O_t e O-O_t. A energia e os diagnósticos ROCCSD(T) correspondentes são melhores, porém tentativas de reotimização da estrutura utilizando essa função de onda foram mal

sucedidas. Efetivamente, a geometria $TS_{HSO_2}^{HSO_5^*}$ não corresponde a um estado estacionário segundo a função de onda do caso C.

O orbital mono-ocupado da função ROHF do caso D é semelhante ao do estado 2 CASSCF. No entanto, a função ROCCSD(T) parece convergir para o estado fundamental, apresentado os maiores valores diagnósticos T1 e D1 e com um número elevado de excitações importantes. Notavelmente, as energias ROHF dos casos A e D são muito próximas, apesar de os orbitais mono-ocupados serem diagnósticos de estados eletrônicos de naturezas distintas. Tentativas de otimização ROCCSD(T) utilizando essa função de onda não obtiveram êxito, apresentando problemas na convergência ROHF.

O orbital mono-ocupado da função ROHF do caso B é semelhante ao do C, só que as contribuições correspondentes os átomos de oxigênio apresentam caráter de orbitais p no plano OSO perpendiculares aos respectivos eixos S-O. Ao observar as energias relativa ao caso A, tanto o resultado ROHF quanto o ROCCSD(T) parecem indicar que o estado convergido é o primeiro estado excitado discutido previamente.

Por fim, as funções ROHF e ROCCSD(T) na geometria otimizada $TS_{HSO_2}^{HSO_5^*}$ são fortemente dependentes dos orbitais de partida e apresentam comportamentos espúrios, conferindo pouca confiabilidade ao estado de transição obtido.

4.7.3 Comportamento do sistema ao longo da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_5^*} - HSO_5^*$

O IRC ROCCSD(T) converge suavemente no sentido da formação do HSO_5^* (Figura 4.54). A Figura 4.55 é instrutiva por mostrar a evolução do orbital mono-ocupado. No HSO_5^* ele é altamente localizado no O_t , passando a ser mais localizado sobre o enxofre, assemelhando-se a um orbital p atômico no plano OSO, em pontos próximos do $TS_{HSO_2}^{HSO_5^*}$.

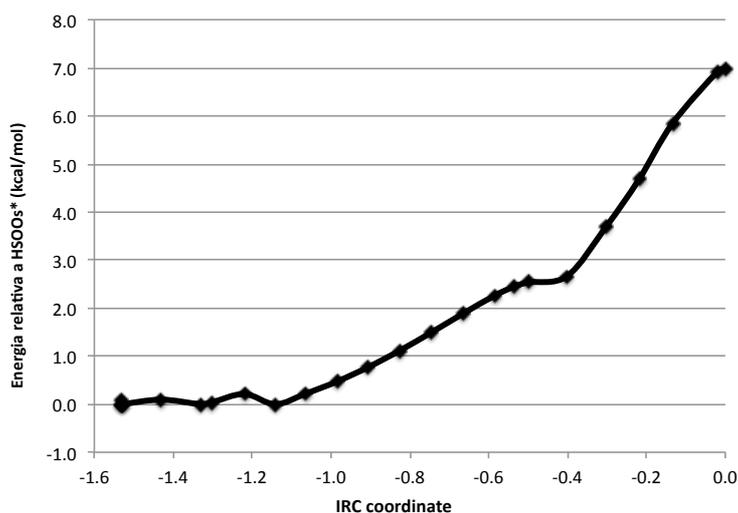


Figura 4.54 – Perfil de energia do IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_s^*} - HSO_s^*$ ROCCSD(T).

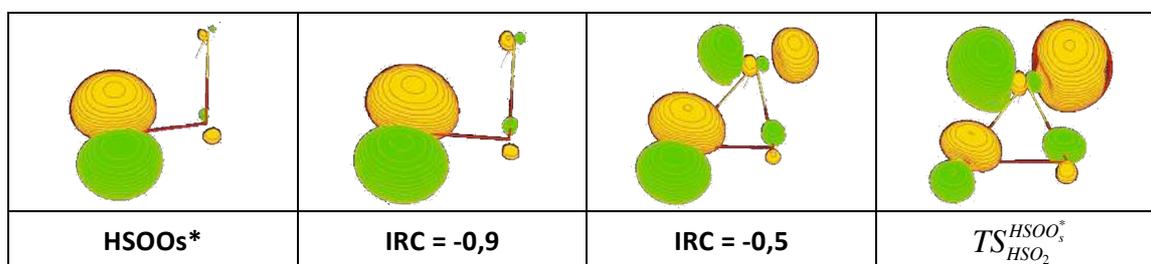


Figura 4.55 – Diagramas de contorno para os orbitais mono-ocupados ROCCDS(T) para estruturas selecionadas ao longo da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_s^*} - HSO_s^*$.

Dada a semelhança entre as estruturas eletrônicas entre $TS_{HSO_2}^{HSO_s^*}$ e do $TS_{HSO_s^*}^{HSO_s^*}$, espera-se que o perfil de energia da IRC para os dois primeiros estados eletrônicos seja semelhante ao da Figura 4.23. Ou seja, o estado de transição está na SEP do estado excitado, mas há um cruzamento próximo ao HSO_s^* que pode fazer com que o mínimo atingido seja tanto o HSO_s^* (estado excitado) quanto o HSO_s .

4.7.4 Comportamento do sistema ao longo da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_s^*} - HSO_2$

No segundo ponto do IRC no sentido da formação de HSO_2 , a função ROHF não convergiu. A convergência só foi atingida utilizando um conjunto inicial de orbitais atômicos, a partir do qual o cálculo prosseguiu até o mínimo (Figura 4.56).

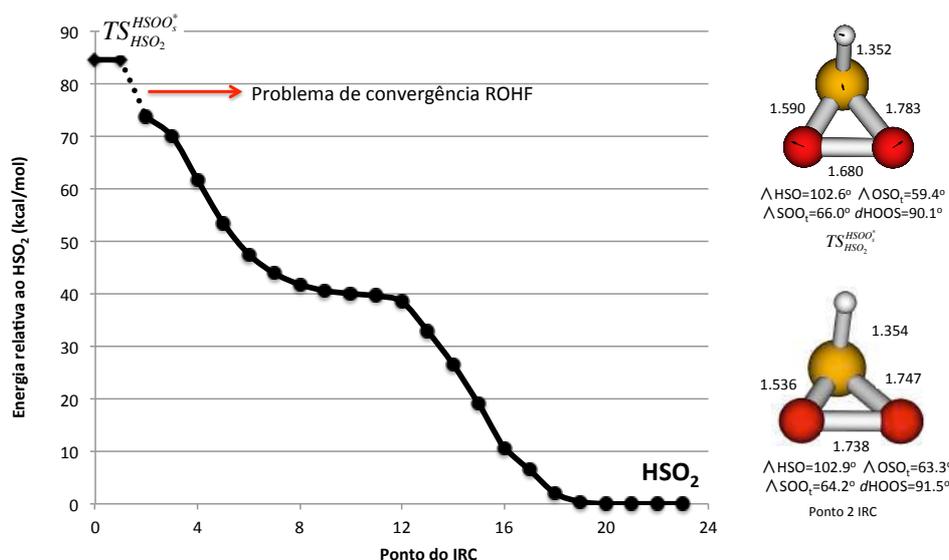


Figura 4.56 - Perfil de energia da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ - HSO_2 ROCCSD(T), incluindo estruturas do estado de transição e do 2º ponto do IRC, para o qual houve problemas na convergência ROHF.

O orbital mono-ocupado do ponto 2 partindo de orbitais de partida atômicos é equivalente ao do caso D (Figura 4.53). O mesmo comportamento de múltiplas funções ROHF convergidas em função de diferentes orbitais de partida foi observado, assim como discutido para geometria otimizada $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$.

Cálculos SA-CASSCF(19,12) foram realizados para os três primeiros estados ao longo dos pontos obtidos na IRC ROCCSD(T), cujo perfil de energia é exibido na Figura 4.57.

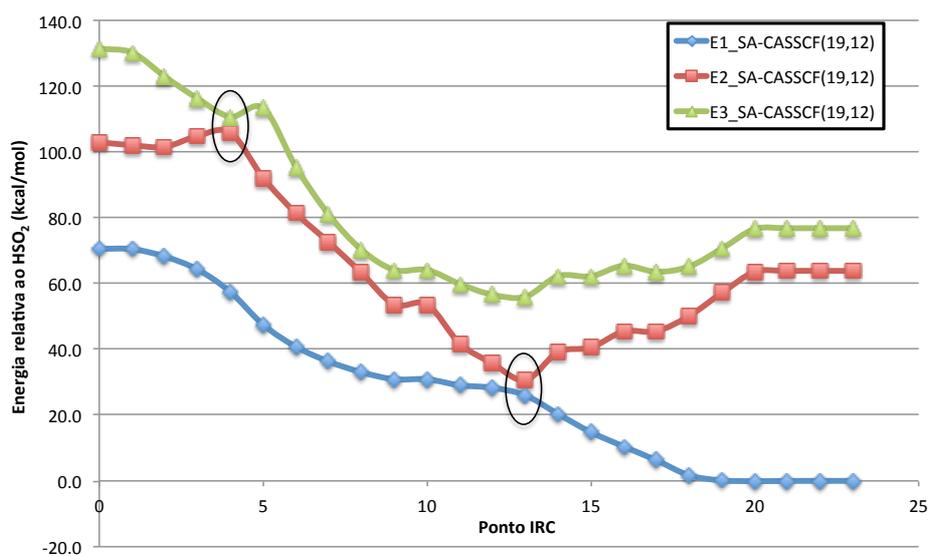


Figura 4.57 - Perfil de energia dos três primeiros estados SA-CASSCF(19,12) nas geometrias da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ - HSO_2 ROCCSD(T).

A característica mais interessante é a presença de dois cruzamentos eletrônicos. O primeiro deles é entre os estados 2 e 3 no entorno do ponto 4. O orbital mono-ocupado do segundo estado excitado na geometria $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ é composto pela combinação de orbitais p perpendiculares ao plano OSO, com maior peso para o O_t , enquanto que o orbital mono-ocupado do primeiro estado excitado é basicamente uma combinação de orbitais atômicos p do átomos de oxigênios no plano OSO (orbital OS_2 da Figura 4.52). Por simplicidade, na Figura 4.58 será exibido apenas esse orbital natural e não os demais. Seu número de ocupação é 1,05.

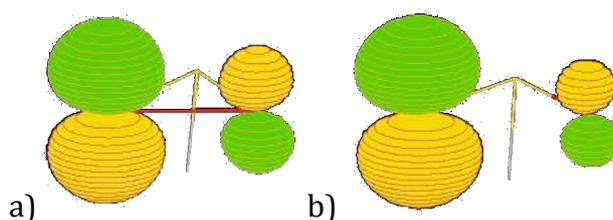


Figura 4.58 – Diagramas de contorno do orbitais mono-ocupados para o segundo estado excitado SA-CASSCF(19,12) na geometria $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ (a) e para primeiro estado excitado no ponto 5 do IRC. Ambos os orbitais estão na base dos estados correspondentes.

Já no ponto 5 da IRC, com $d(O-O_t)=1,885 \text{ \AA}$ e $d(S-O_t)=1,638 \text{ \AA}$, o orbital mono-ocupado é praticamente o mesmo, com número de ocupação 1,03, só que agora para o primeiro estado excitado. O ponto de cruzamento de menor energia SA-CASSCF(19,11) entre o primeiro e o segundo estados excitados foi determinado com o programa Columbus (Figura 4.59), com energia de excitação vertical de 31,9 kcal/mol, corroborando a interpretação da existência do primeiro cruzamento no perfil da Figura 4.57.

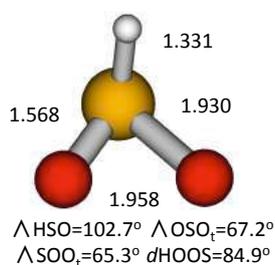


Figura 4.59 – Estrutura correspondente ao ponto de menor energia no cruzamento entre o primeiro e o segundo estados excitados SA-CASSCF(19,11).

Ao inspecionar as características energéticas, eletrônicas e estruturais do ponto 13 da IRC, é possível notar uma correspondência com o cruzamento $\text{HSO}_2 - \text{HSO}_2^*$. A natureza do orbital mono-ocupado muda drasticamente, como pode ser observado para os pontos 10 e 15 na Figura 4.60.

A próxima discussão será concentrada na evolução do estado fundamental, cujos orbitais relevantes são reunidos na Figura 4.60.

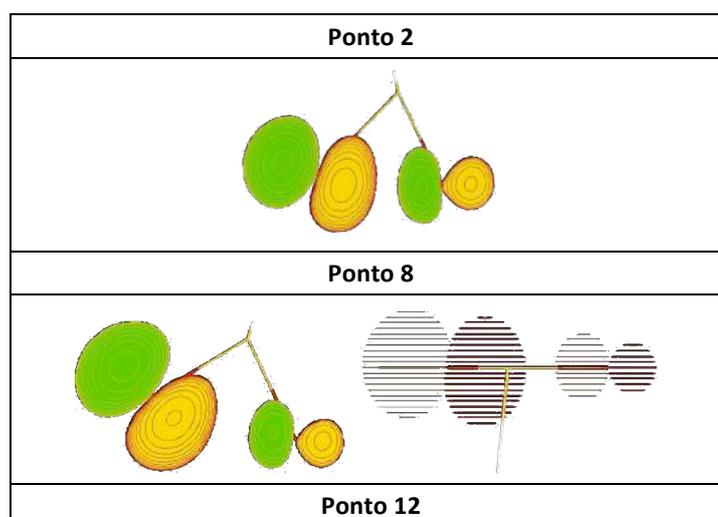
Pt	Números de ocupação dos orbitais naturais SA-CASSCF(19,12) / estado 1				
	(OS-3)_1	(OS-2)_1	(OS-1)_1	OS_1	(OS+1)_1
0	1,97	1,95	1,87	1,01	0,16
2	1,97	1,94	1,88	1,02	0,16
6	1,97	1,96	1,93	1,03	0,08
10	1,98	1,97	1,93	1,03	0,06
15	1,98	1,97	1,96	1,03	0,04

Figura 4.60 – Diagramas de contorno para orbitais SA-CASSCF(19,12) no estado fundamental para geometrias selecionadas ao longo da IRC $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSO}_2^*} - \text{HSO}_2$ ROCCSD(T).

Apesar de a energia decrescer suavemente do $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ até o cruzamento, é possível observar algumas mudanças notáveis na natureza do estado. O orbital mono-ocupado vai gradualmente perdendo densidade sobre o enxofre, e o alinhamento dos orbitais p dos átomos de oxigênio passa ser perpendicular aos eixos S-O e S-O_t. De acordo com a discussão dos estados conectados pelo $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ (seção 4.7.2), essa é a descrição esperada para o rompimento da ligação O-O_t e formação da S-O_t, que, naquela geometria, correspondia ao primeiro estado excitado. Isso poderia levar a crer em algum tipo de cruzamento entre esses estados, mas que não ocorre segundo o perfil de energia.

Quando a IRC ROCCSD(T) é reiniciada no ponto 2, o orbital mono-ocupado ROHF fica equivalente ao do caso D da Figura 4.53, ou ainda equivalente ao CASSCF no ponto 6 da figura anterior. Assim, a função ROHF/ROCCSD(T) conseguiu prosseguir na IRC convergindo suavemente.

Na região próxima ao ponto 10, a energia se mantém quase constante, como se o cálculo fosse convergir para o HSO_2^* , cujos orbitais têm características compatíveis com os do IRC. Na sequência, o orbital mono-ocupado ROHF no plano OSO vai suavemente se reorientando perpendicularmente ao plano (Figura 4.61). No ponto 16, o número de iterações necessárias para a convergência SCF foi bem maior, provavelmente devido à transição de estruturas de simetria C_1 para estruturas próximas à simetria C_s .



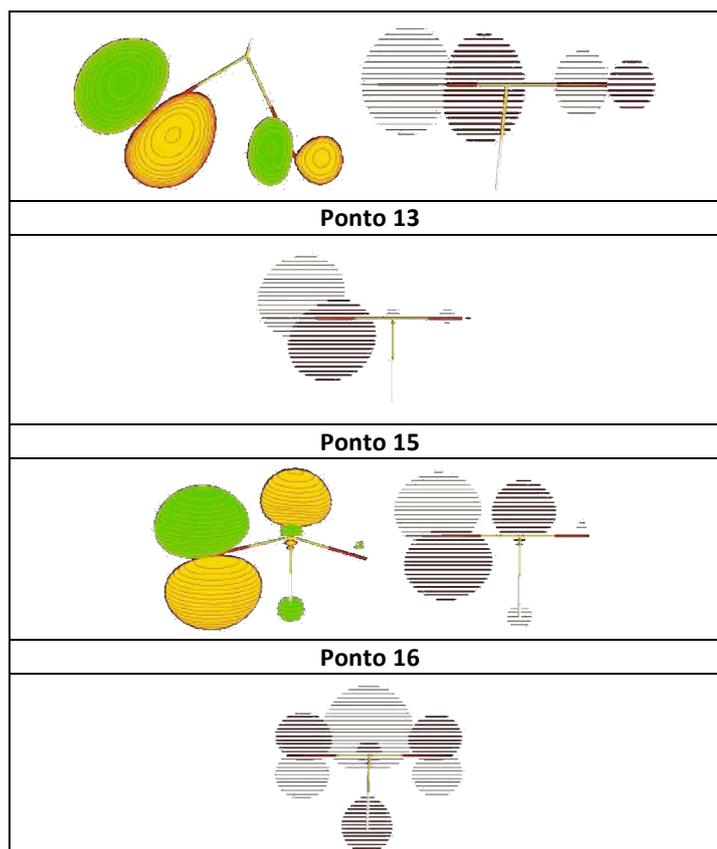


Figura 4.61 – Diagramas de contorno dos orbitais mono-ocupados ROHF em geometrias selecionadas ao longo da IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ – HSO₂ ROCCSD(T).

O comportamento da geometria do $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ como máximo de energia CASSCF no corte da IRC ROCCSD(T) sugere que é igualmente possível obter o estado de transição nesse nível. Tentativas foram realizadas, por exemplo, partindo da mesma geometria e minimizando inicialmente somente as distâncias $d(S-H)$ e os ângulos HSO e diedro, para, em seguida, remover as restrições e localizar o extremo. Todas essas tentativas acabaram levando à dissociação HSO+O, quando não foram interrompidas por problemas de convergência SCF. Esta questão será melhor discutida nas próximas seções.

4.7.5 Interpretação da estrutura eletrônica dos pontos estacionários da conexão

Ao reunir os diagramas GVB correspondentes aos pontos estacionários da conexão ROCCSD(T) proposta entre das partes inferior e superior da SEP [H,S,O,O] (Figura 4.62), discutidas ao longo do trabalho, fica clara a evolução dos estados de oxidação do enxofre. Vale ressaltar que os diagramas evidentemente não refletem todos os acoplamentos de spin possíveis, mas apenas os que

acreditamos ser os dominantes, segundo a análise feita a partir das funções ROHF e CASSCF.

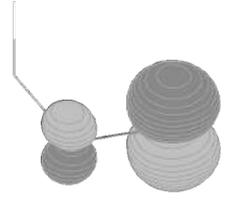
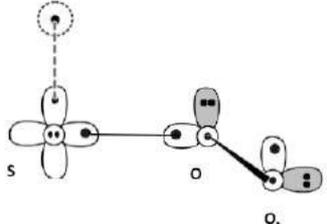
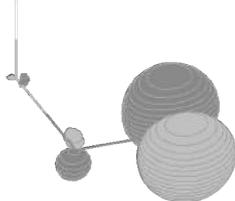
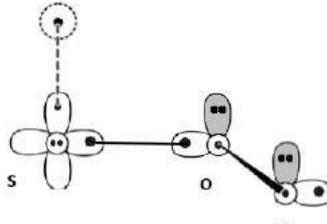
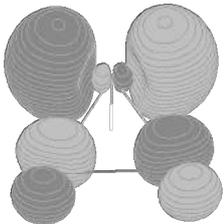
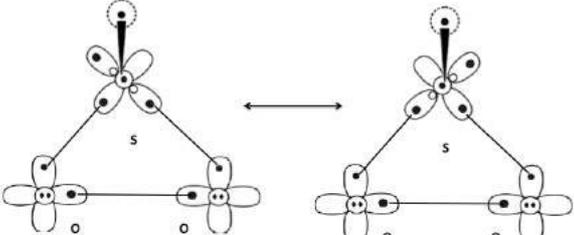
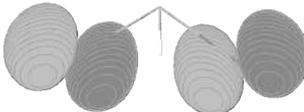
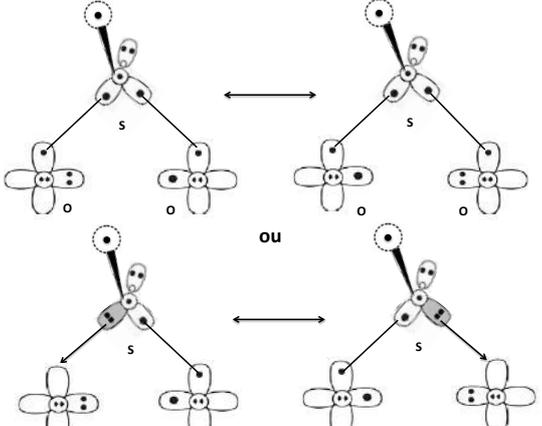
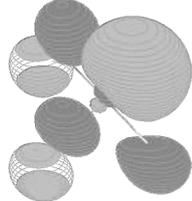
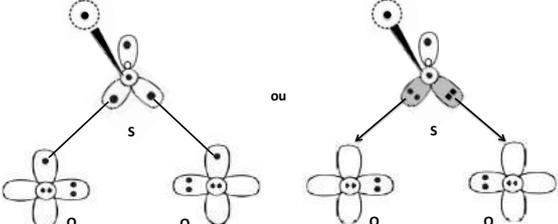
Estrutura	Orbital mono-ocupado	Diagrama GVB
HSO_5 $\text{NOX} = 0$		
HSO_5^* $\text{NOX} = 0$		
$TS_{\text{HSO}_5^*}^{\text{HSO}_5} /$ $TS_{\text{HSO}_5^*}^{\text{HSO}_5^*}$ $\text{NOX} = +1$		
HSO_2^* $\text{NOX} = +2$		
HSO_2 $\text{NOX} = +3$		

Figura 4.62 – Diagramas GVB propostos do estado eletrônico fundamental para os pontos estacionários observados na conexão proposta entre as partes superior e inferior da SEP [H,S,O,O].

Na sequência dos diagramas $\text{HSO}_s^* \rightarrow \text{HSO}_2$, o enxofre se oxida, aumentando a densidade eletrônica nos átomos de oxigênio. Nos estados de transição, a formação das ligações S-O / S-O_t pelo entrosamento do orbital $2p$ do O_t no plano exige o rompimento do acoplamento interno $3p^2$ do enxofre, ficando o orbital mono-ocupado com caráter p lobular sobre o enxofre. Esta densidade eletrônica é transferida para os átomos de oxigênio no estado fundamental do HSO_2^* . Por fim, passando para o mínimo HSO_2 , o acoplamento interno $3s^2$ do enxofre é rompido e um dos elétrons é novamente transferido para um orbital localizado nos átomos de oxigênio, deixando o elétron restante em um orbital de caráter de $3s$ lobular centrado no enxofre.

O segundo estado excitado SA-CASSCF indicado na Figura 4.58 pode ser representado por diagramas similares ao do HSO_2^* , só que com os orbitais p correspondentes ao elétron desemparelhado perpendiculares ao plano OSO. Esse estado apresenta maior energia, provavelmente pela repulsão entre os pares eletrônicos no mesmo plano OSO em comparação ao baixo entrosamento de quando estão perpendiculares ao plano. Essa diferença de energia deve variar em função de parâmetros.

4.7.6 Varreduras rígidas com simetria

A fim de melhor compreender o mecanismo de oxidação proposto acima e esclarecer sobre a possibilidade de conexão entre as partes superior e inferior, foram realizados varreduras rígidas SA-CASSCF(19,13) variando o ângulo OSO a partir das estruturas $TS_{\text{HSO}_s^*}^{\text{HSO}_s^*}$, HSO_2^* e HSO_2 otimizadas em nível ROCCSD(T). Como ressaltado nas seções anteriores, o estado eletrônico fundamental ligado ao $TS_{\text{HSO}_s^*}^{\text{HSO}_s^*}$ apresenta natureza semelhante àquele ligado ao $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSO}_2^*}$ e, assim, investigações envolvendo a primeira estrutura de simetria C_s podem ser válidas na compreensão da SEP no entorno da segunda estrutura.

Foram calculados os dois primeiros estados de simetria A' e A'' , variando-se o ângulo OSO, de 40° a 160° , em passos de 10° . Os perfis de energia para os três varreduras são apresentados na Figura 4.63.

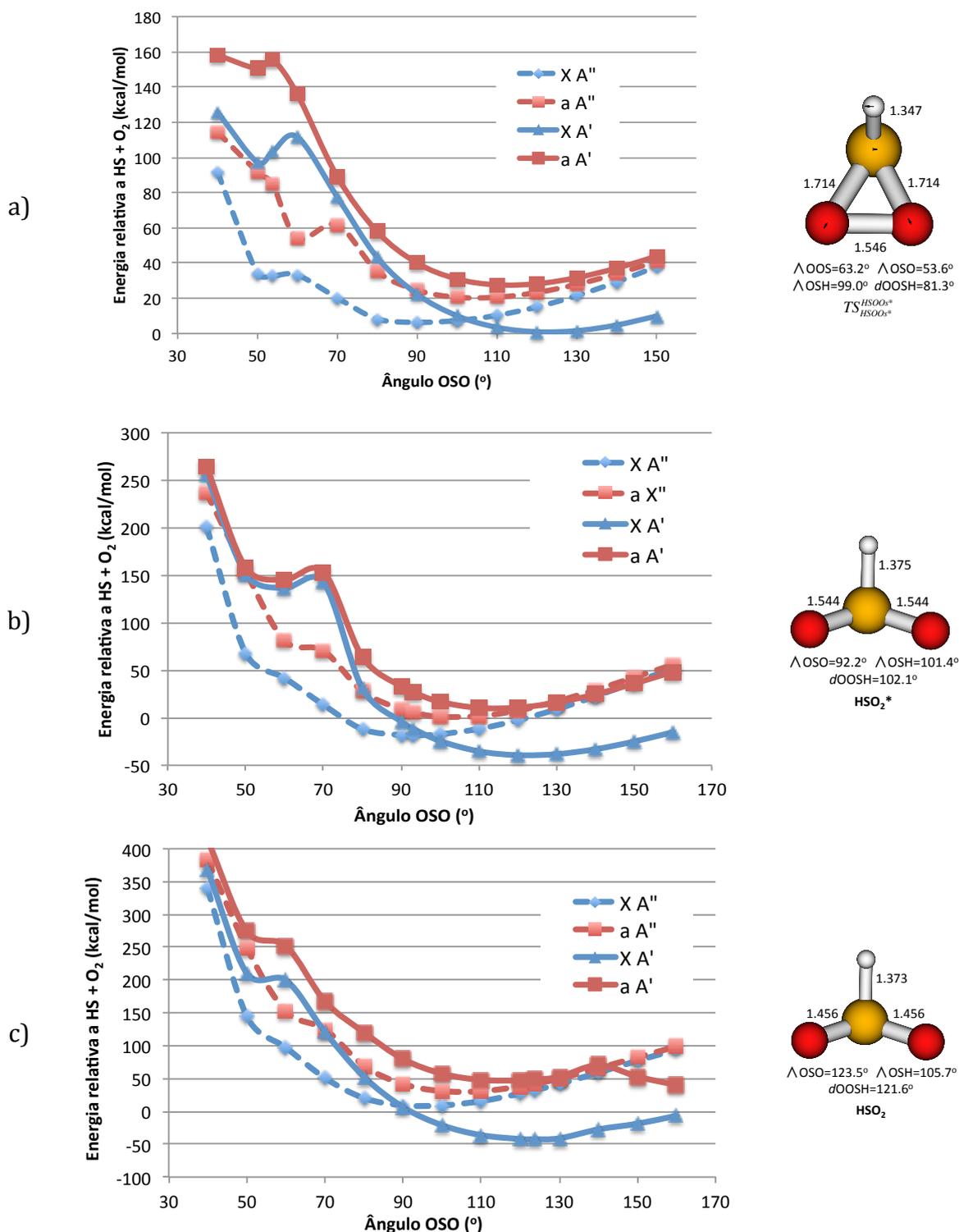


Figura 4.63 – Perfis de energia SA-CASSCF(19,13) das varreduras rígidas variando o ângulo OSO partindo das estruturas: (a) $TS_{HSO_3}^{*}$; (b) HSO_2^* ; (c) HSO_2 .

As três varreduras apresentam aspectos bastante similares, apesar das diferenças nos comprimentos de ligação d(S-O), indicando que a coordenada correspondente ao ângulo OSO, ou alternativamente a distância O-O, é mais importante para a topologia dos cortes apresentados da SEP na simetria C_s .

O cruzamento entre os estados HSO_2^* - HSO_2 , bases para as representações A'' e A' , respectivamente, está presente nos três perfis. O cruzamento entre o primeiro e segundo estados excitados verificado próximo ao $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSO}_2^*}$ não está evidente pois tratam-se ambos de estados A'' . No entanto, a inspeção dos orbitais indica a mudança correspondente da natureza do estado na varredura partindo do $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSO}_2^*}$, denotando o cruzamento.

A presença do mínimo correspondente ao $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSO}_2^*}$ é pouco perceptível em termos do ângulo OSO, limitado por um pequeno máximo próximo de 60° a partir do qual o gradiente de energia leva na direção do HSO_2^* . Nesse corte da SEP, esse máximo representa o que seria o $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSO}_2^*}$ para a SEP com dimensão completa. Nesse mesmo ponto, a inspeção do perfil das curvas dos estados fundamental e excitado poderia sugerir um cruzamento eletrônico. Avaliaremos essa possibilidade a partir dos orbitais e coeficientes CI (Figura 4.64 e Tabela 4.24).

Ângulo OSO	Orbital 1	Orbital 2	Orbital 3
50			
60			
70			
80			

Figura 4.64 - Diagramas de contorno de orbitais canônicos mais relevantes para as configurações SA-CASSCF, em função do ângulo da varredura feita a partir da geometria $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSO}_2^*}$.

Ângulo	Estado	Configuração			
		a20	2a0	20a	a02
50	E1	<0,01	<0,01	0,93	0,00
	E2	<0,01	<0,01	0,00	0,94
60	E1	<0,01	0,25	-0,89	<0,01
	E2	<0,01	0,89	0,26	<0,01
70	E1	<0,01	0,89	-0,23	<0,01
	E2	<0,01	-0,24	-0,87	<0,01
80	E1	0,06	0,93	<0,01	<0,01
	E2	0,91	-0,06	<0,01	<0,01

Tabela 4.24 – Coeficientes CI SA-CASSCF correspondentes aos orbitais da Figura 4.64.

O comportamento dos orbitais médios SA-CASSCF nessa varredura é bem mais regular e interpretável que no IRC $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ – HSO_2^* , mantendo-se praticamente constantes na faixa de interesse de 50-80°. Os orbitais na coluna da esquerda são essencialmente combinações de orbitais $2p$ do oxigênio no plano OSO, enquanto os da coluna do meio são orbitais $2p$ no plano, quase perpendiculares aos respectivos eixos S-O. Já o orbital da coluna da direita se assemelha a um orbital $3p$ lobular do enxofre com alguma densidade nos orbitais $2p$ dos átomos de oxigênio na direção das ligações S-O.

- **50°**
 - ✓ *Estado fundamental:* é dominado pela configuração em que o orbital da direita está mono-ocupado, semelhante à situação já vista para o $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$.
 - ✓ *Estado excitado:* o orbital mono-ocupado é o da esquerda, correspondente ao segundo estado excitado na geometria do estado de transição.
- **60°**
 - ✓ *Estado fundamental:* mantém-se dominado pela configuração em que o orbital da direita está mono-ocupado, mas a participação do orbital do meio aumenta consideravelmente.
 - ✓ *Estado excitado:* situação inversa do estado fundamental. Houve novamente um cruzamento entre os primeiro e segundo estados excitados.

- **70°**
 - ✓ *Estado fundamental:* equivalente ao estado excitado a 60°.
 - ✓ *Estado excitado:* equivalente ao estado fundamental a 60°.
- **80°**
 - ✓ *Estado fundamental:* Largamente dominado pela configuração com o orbital do meio mono-ocupado, semelhante ao estado fundamental HSO_2^* .
 - ✓ *Estado excitado:* volta a ser dominado pelo orbital mono-ocupado da esquerda.

A partir da análise acima, é esperada a existência de um cruzamento eletrônico na faixa de $60^\circ < \text{OSO} < 70^\circ$. No entanto, mesmo repetindo os cálculos com um passo menor, as diferenças de energia não são inferiores a ~ 20 kcal/mol. Este é um fato singular, que será analisado mais detidamente na próxima seção.

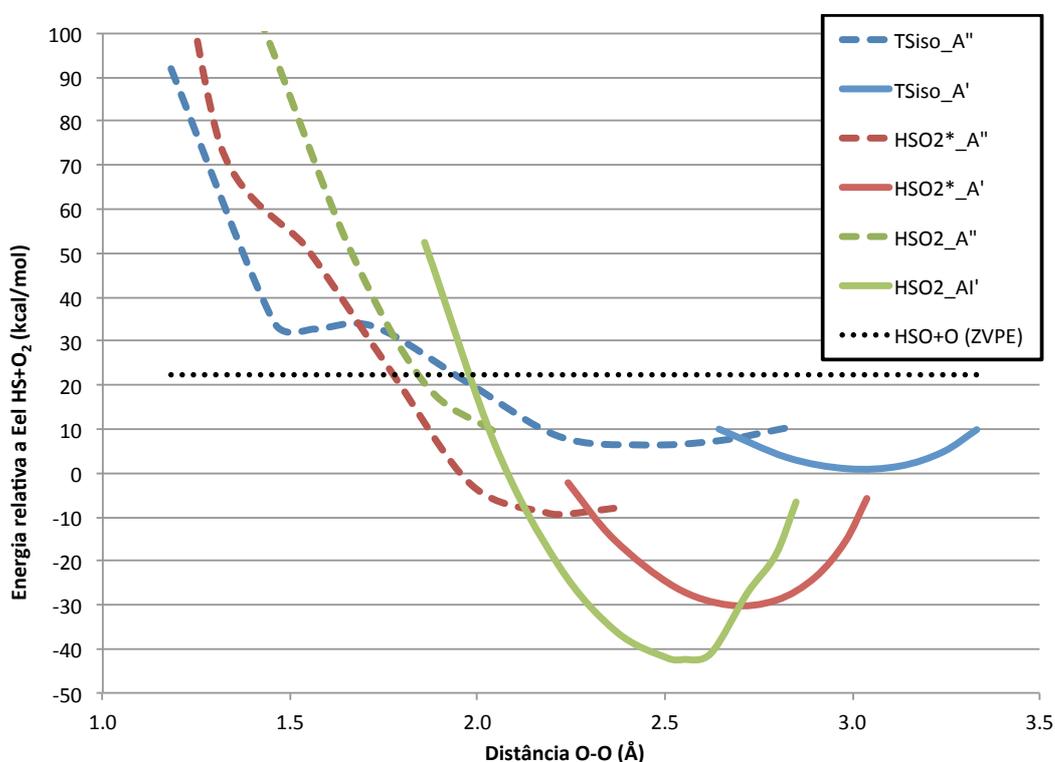


Figura 4.65 – Perfis de energia dos estados fundamentais correspondentes às varreduras rígidas partindo das três geometrias estacionárias em função da distância O-O. Energias relativas à energia eletrônica $\text{HS}+\text{O}_2$, cujo ZPVE nesse nível de cálculo é de 5,9 kcal/mol. O nível de energia $\text{HSO}+\text{O}$ indicado já inclui a ZPVE.

Ao analisar as curvas dos estados fundamentais em função da distância O-O para as três varreduras (Figura 4.65), fica evidente que a tendência geral é de redução da energia com o aumento da distância $d(O-O)$ até que se atinjam os mínimos correspondentes ao HSO_2 para cada distância $d(S-O)$. Isso indica que a o aumento do estado de oxidação do enxofre é favorecido pelo gradiente de energia nestes cortes da SEP, cujos perfis são controlados principalmente pela distância $d(O-O)$. Assim, a repulsão eletrônica O-O é determinante para a energia potencial e para o estado de oxidação do enxofre: para uma dada distância $d(S-O)$, quanto maior for a distância O-O, menor a repulsão e, conseqüentemente, menor a energia total do sistema.

Evidentemente, a distância $d(S-O)$ também é relevante, afetando a profundidade dos mínimos e as distâncias O-O correspondentes aos cruzamentos e mínimos. Quanto maior for a distância $d(S-O)$, menores as distâncias $d(O-O)$ correspondentes ao cruzamento eletrônico e ao mínimo HSO_2 .

4.7.7 Perfil qualitativo da IRC completa e cálculos diabáticos

Juntando o perfil de energia dos dois primeiros estados SA-CASSCF(19,13) ao longo pontos da IRC $HSO_2^* - TS_{HSO_2^*}^{HSO_2^*} ROCCSD(T)$ de uma varredura rígida interpolando as geometrias $TS_{HSO_2^*}^{HSO_2^*}$, HSO_2^* e HSO_2 e monitorando as cargas parciais no enxofre (Figura 4.66), temos uma imagem qualitativa didática do que seria a conexão entre as partes superior e inferior da SEP. A estrutura $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ poderia ter sido igualmente usada ao invés da $TS_{HSO_2^*}^{HSO_2^*}$, mas optamos pela última pela semelhança entre a natureza dos estados eletrônicos e pela simplificação que a simetria C_s proporciona à visualização das geometrias.

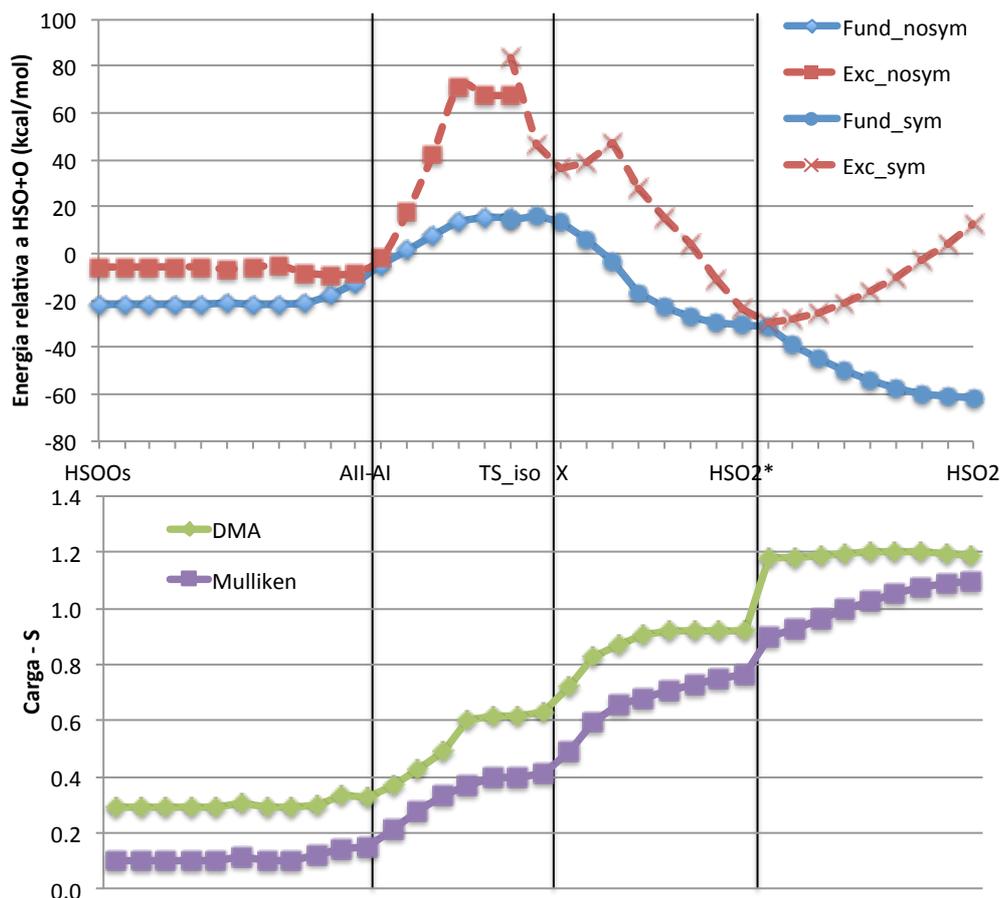


Figura 4.66 – Perfil de energia qualitativo para a conexão, construída conforme descrito no texto, e cargas parciais calculadas por Mulliken e pelo método *Distributed Multipole Analysis* (DMA). Energias relativas ao HSO + ^3O , incluindo com ZPVE.

A evolução das cargas parciais no enxofre indicam o seu estado de oxidação crescente, com inflexões (aproximadas) nas imediações dos cruzamentos eletrônicos e na vizinhança do $TS_{HSO_0s}^{HSO_0s^*}$, na região em que foi notada a inversão da natureza eletrônica entre os estados (seção 4.7.6).

Para confirmar a mudança de estado eletrônico, foram realizados cálculos de estados quase-diabáticos segundo metodologia implementada no Molpro (seção 3.9.3) em geometrias interpoladas próximas à região da inversão (Figura 4.67). Foram obtidos tanto o perfil SA-CASSCF(19,13) quanto o SA-CASSCF(19,13)/MRCI, efetuando a interpolação com as geometrias otimizadas nos níveis de teoria correspondentes. A geometria de referência para os orbitais foi a do $TS_{HSO_0s}^{HSO_0s^*}$.

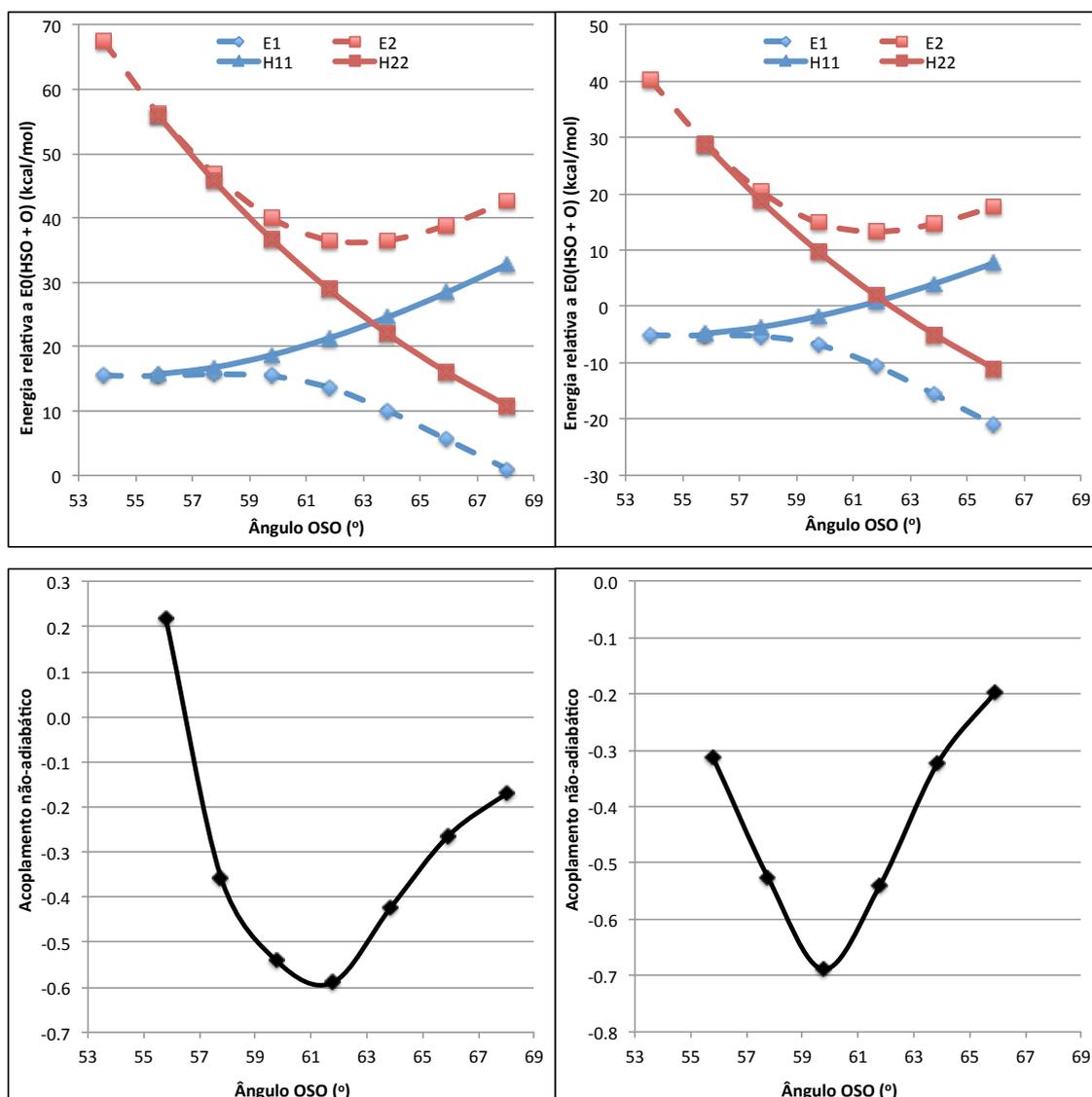


Figura 4.67 – **Acima:** Perfis de energia adiabática (E1, E2) e quase-diabáticas (termos diagonais H11 e H22) para geometrias interpoladas $TS_{\text{HSO}_2^*}^{\text{HSO}_2^*}$ - HSO_2^* próximas da mudança de estado, em função do ângulo OSO. À esquerda, SA-CASSCF(19,13); à direita, SA-CASSCF(19,13)/MRCI. Energias relativas ao limite $\text{HSO} + ^3\text{O}$ incluindo ZPVE. **Abaixo:** valores do elemento de matriz do acoplamento não-adiabático correspondentes.

O cruzamento entre as energias dos termos diagonais dos estados quase-diabáticos acontece para os dois níveis de teoria, indicando que a mudança de estado de fato acontece. As diferenças de energia são muito grandes para o comportamento adiabático ser considerado cruzamento evitado, da ordem de 20 kcal/mol, para ambos os níveis de teoria. Assim, a única explicação plausível é que haja um cruzamento na SEP [H,S,O,O] fora do corte unidimensional calculado.

Contudo, todas as tentativas de obter o ponto mínimo de cruzamento em

nível CASSCF resultaram invariavelmente na dissociação do sistema em $\text{HSO} + {}^3\text{O}$. Investigações adicionais serão necessárias para explicar o fenômeno observado.

Uma observação adicional é que apesar dos perfis de energia CASSCF e MRCI serem muito parecidos, as energias relativas ao mínimo $\text{HSO} + {}^3\text{O}$ são bem distintas. Enquanto o cruzamento dos termos diabáticos está a 24 kcal/mol do limite $\text{HSO} + {}^3\text{O}$ (incluindo ZPVE) em nível CASSCF, a diferença de energia é praticamente nula na descrição MRCI. As energias relativas poderão ter implicações críticas na previsão do comportamento dinâmico do sistema, como será discutido na seção 4.7.9.

4.7.8 Avaliações a partir de varreduras rígidas $\text{HSO}-\text{O}_t$ sem simetria

4.7.8.1 Superfície eletrônica fundamental CASSCF

A fim de explorar a região da SEP correspondente ao que seria o estado de transição do caminho de conexão, varreduras rígidas em nível SA-CASSCF(19,12) foram feitas a partir da aproximação do oxigênio atômico em direção ao fragmento fixo de HSO. O deslocamento do oxigênio foi feito ao longo de um mesmo plano OSO_t , em cortes perpendiculares à ligação S-O, com distâncias de 4,0 a 1,4 Å, e lateralmente em 7 posições distintas, cada uma com $\frac{1}{4}$ do valor da distância $d(\text{S-O})$, como mostra a Figura 4.68. Especialmente para a varredura 1, que será nossa referência, a malha foi estendida para as duas direções no plano.

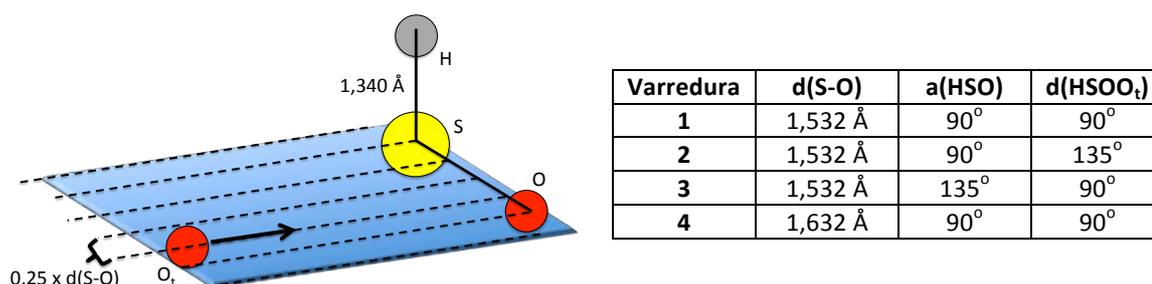


Figura 4.68 – Representação esquemática das varreduras realizadas. Os parâmetros geométricos da molécula HSO estão na tabela ao lado, sendo que a distância $d(\text{S-H})$ foi mantida constante. Os valores de $d(\text{S-H}) = 1,340 \text{ \AA}$ e $d(\text{S-O}) = 1,532 \text{ \AA}$ foram os valores otimizados para o fragmento isolado em CASSCF(19,12).

Diagramas de contorno para as energias do estado fundamental para a varredura 1 são exibidos na Figura 4.69. Nos diagramas bidimensionais, a interpolação foi feita no programa “*Easy Contour*” utilizando um algoritmo de Shepard modificado. A convenção adotada nos próximos diagramas é de que a coordenada horizontal representa a posição do oxigênio terminal paralela ao eixo S-O, com a origem no enxofre. A coordenada vertical representa a distância perpendicular ao eixo S-O, com a origem no próprio eixo. Todas as distâncias estão em angstroms, e as energias são relativas ao limite dissociativo $\text{HSO} + {}^3\text{O}$ (com HSO otimizado no mesmo nível de cálculo).

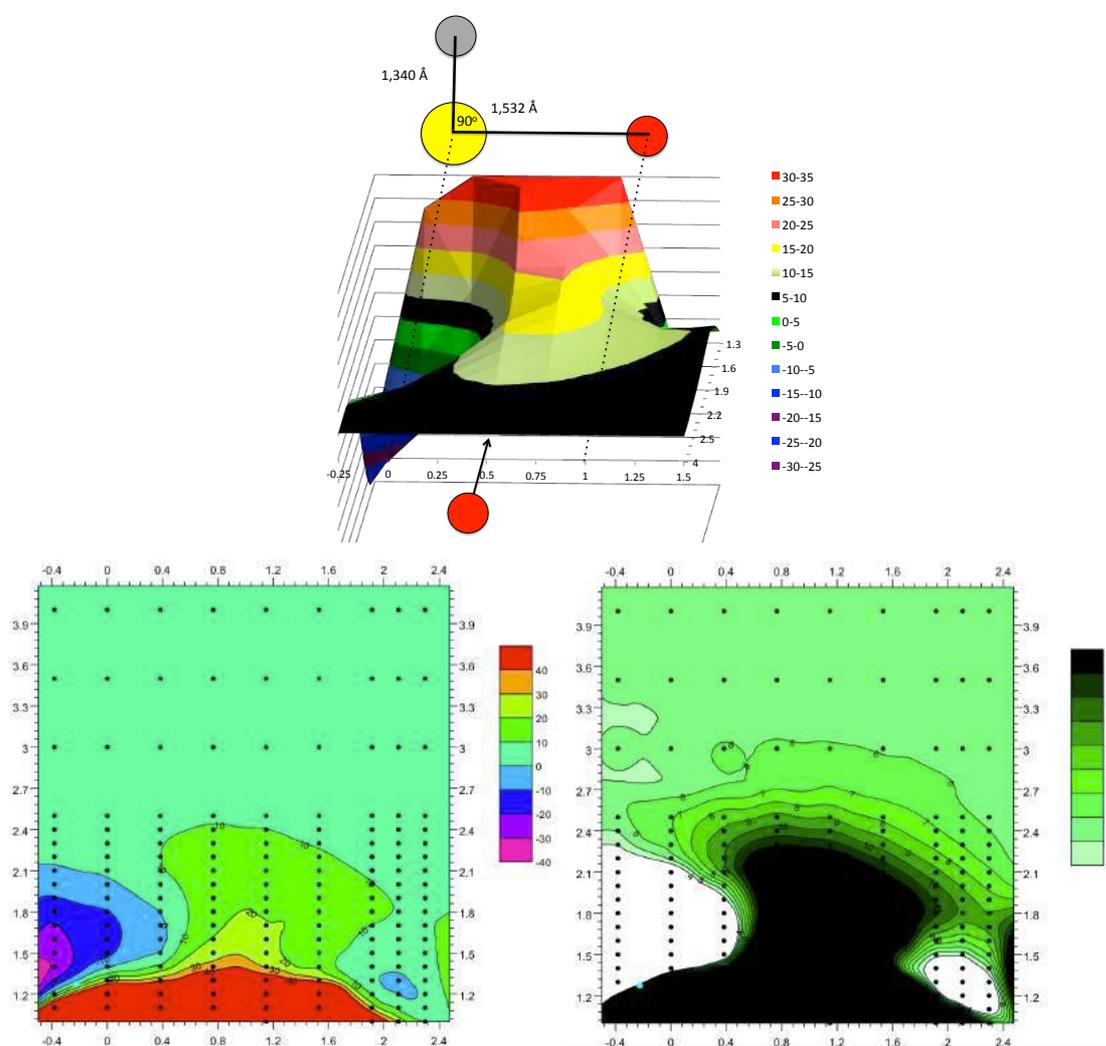


Figura 4.69 – Diagrama de contorno 3D (cima) e 2D (baixo) para o potencial do estado fundamental da varredura 1, em relação à energia eletrônica do $\text{HSO} + \text{O}$. À esquerda, código de cores cobrindo todos os valores do gráfico. À direita, escala mais fina para valores $4 < E_1 < 12$ kcal/mol, incolor para além dos limites. Coordenadas definidas conforme descrito no texto acima. Distâncias em Å e contornos em kcal/mol.

Os diagramas da varredura 1 mostram que, nesse nível de cálculo, existem duas regiões distintas com potencial negativo, um mais profundo próximo ao enxofre (levando a HSO_2^* / HSO_2) à esquerda e outro mais raso próximo ao oxigênio (levando a HSOO_s^* / HSOO_s) à direita. Na região mais próxima do meio da ligação o aumento do potencial é acentuado. A região entre os mínimos e a distâncias intermediárias da ligação é uma região de “bifurcação”, em que a SEP tem um auge pouco acentuado, com energia mais alta do que à distâncias infinitas (nos gráficos, o valor não atinge zero em pontos afastados da ligação S-O porque o ângulo HSO foi mantido em 90° no varredura, enquanto que o ângulo ótimo é de $104,9^\circ$).

A existência da região de bifurcação explica dois resultados bastante significativos:

- ➔ Na melhor tentativa para se obter o estado de transição $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSOO}_s^*}$ em nível CAS, uma estrutura de baixo gradiente total foi obtida com duas frequências imaginárias. O modo normais com frequências positivas, exceto pelo modo de deformação angular OSO_t com $779i \text{ cm}^{-1}$, que seria o esperado, e um modo de alongamento da distância S- O_t , com $76i \text{ cm}^{-1}$. Ao minimizar essa coordenada, o O_t tende à dissociação. Se considerarmos que as outras dimensões estejam minimizadas em energia, a topologia da SEP na região de bifurcação corresponde a um pequeno gradiente negativo para a dissociação, e um máximo de maior concavidade associado à coordenada angular conectando as duas regiões de poço. Isso explica porque as buscas por estados de transição CASSCF levam à dissociação $\text{HSO}+\text{O}$.
- ➔ As geometrias obtidas na IRC $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSOO}_s^*}$ - HSO_2^* ROCCSD(T) foram utilizadas como pontos de partida de cálculos de minimização *downhill* CAS, com o mesmo algoritmo utilizado para obtenção das IRCs. Partindo do estado de transição ou do primeiro ponto da IRC, o mínimo atingido foi o HSOO_s . Partindo dos pontos subsequentes da IRC, e mesmo da geometria interpolada entre o primeiro e segundo pontos, o mínimo atingido foi o HSO_2^* . Na região de bifurcação, pequenas mudanças na posição inicial podem levar a caminhos de menor energia para um ou outro poço.

A região de bifurcação corresponderia à uma situação intermediária entre a formação das ligações S-O_t e O-O_t. Como as distâncias e energias de ligação são distintas, as regiões de poço também são distintas. Os diagramas das demais varreduras qualitativamente concordam com os obtidos para a varredura 1 (Figura 4.70). Na varredura 3, o aumento considerável dos potenciais se deve à deformação angular HSO no plano, que parece desfavorecer fortemente o poço HSOO.

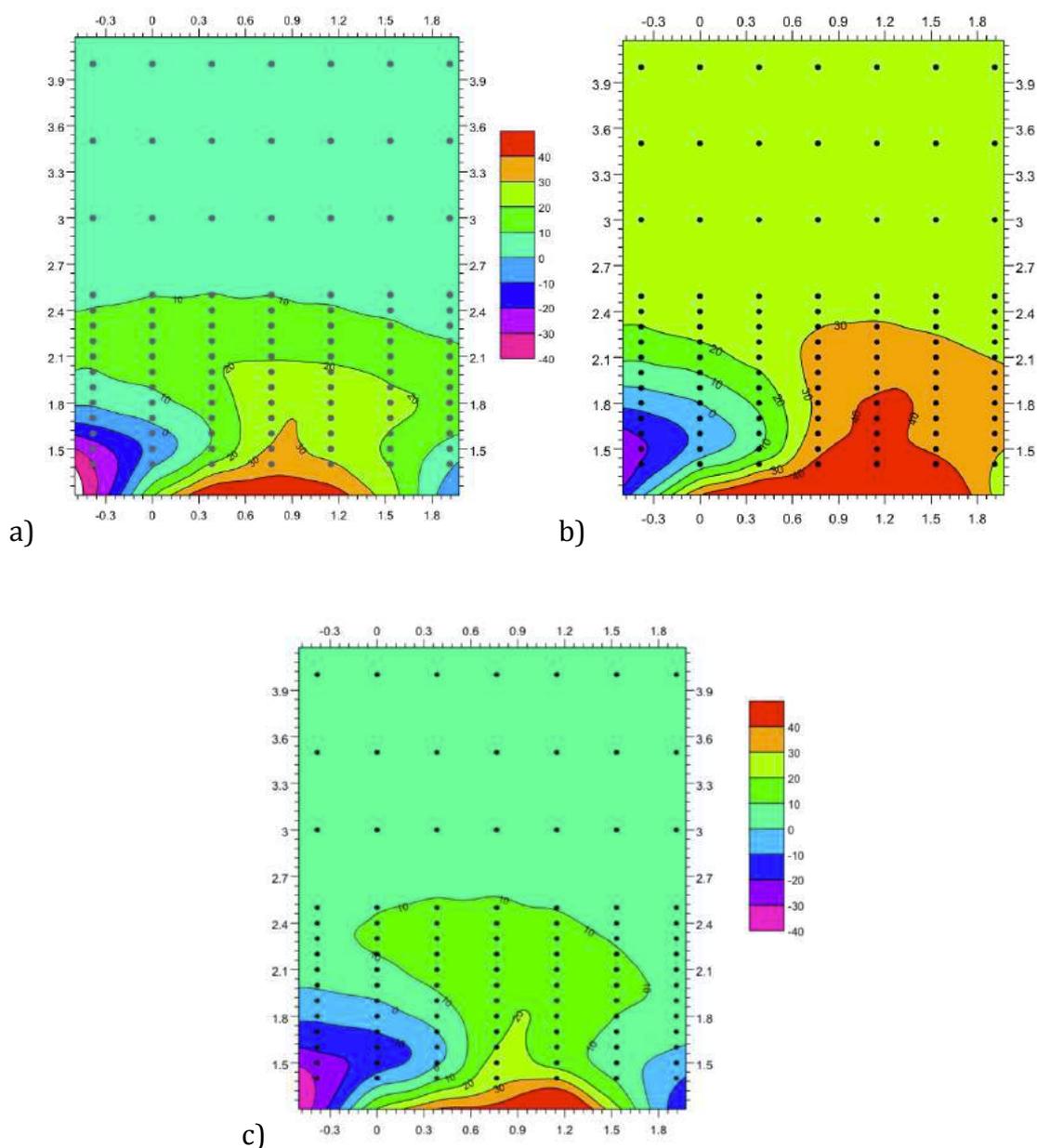


Figura 4.70 – Diagramas de contorno correspondentes às varreduras 2 (a), 3 (b) e 4 (c), segundo parâmetros descritos na Figura 4.68. Ambos os eixos estão em Å e as energias são relativas a HSO+³O (kcal/mol). Coordenadas utilizadas conforme descrito no texto do início desta seção.

Segundo as previsões CASSCF para o estado fundamental do sistema, não haverá um ponto de sela que faça a conexão entre as partes superior e inferior da superfície [H,S,O,O]. Seguindo estritamente pelo caminho de menor energia, a passagem HSOO \rightarrow HSO₂ requer a dissociação em HSO + ³O, contornando a região de bifurcação. Evidentemente, isso não impede que haja trajetórias do sistema que façam a conexão direta. Pode-se imaginar que uma ativação seletiva do modo de deformação angular SOO_t no HSOO consiga fazer com que o oxigênio terminal vença a região de bifurcação e seja atraído pelo poço HSO₂, mas o estiramento O-O_t pode fazer com que ele escape. Apenas resultados dinâmicos podem quantificar a importância relativa de conexões diretas, mas espera-se que esse não seja o mecanismo estatisticamente mais significativo, já que a quantidade de configurações de posição e de momento (em uma perspectiva quase-clássica) para que tal situação ocorra parece ser bem menor do que a quantidade de configurações que levam à dissociação em HSO + O.

Outra questão relevante para a afirmação sobre a não-existência da conexão é a dificuldade em definir claramente as condições geométricas e/ou de energia que efetivamente definam a dissociação HSO+O. É possível imaginar trajetórias em que o oxigênio terminal passe de um poço para o outro mantendo-se próximo ao HSO, circunscrito a um raio de 3 Å do ponto médio da ligação S-O, por exemplo. Apesar de as distâncias serem muito maiores do que aquelas de equilíbrio para as ligação químicas correspondentes, o O_t não está totalmente livre da influência do HSO, de forma que a probabilidade da reação seria maior do que simplesmente considerar uma separação “infinita” entre os fragmentos seguida de re-associação.

Na superfície DMBE construída por Ballester e Varandas (BALLESTER; VARANDAS, 2005), essa questão foi abordada pela existência de um mínimo de van der Waals HSO...O que se conectaria aos isômeros HSO₂ e HSOO por estados de transição geometricamente distintos, mas com energias próximas, 7,2 kcal/mol acima do limite HSO+³O, de tal forma que ambos os produtos poderiam ser igualmente formados. Nesse sentido, a ideia de bifurcação foi contemplada. Pelos cortes da superfície calculados acima, a existência de tais estados de transição e do próprio mínimo HSO...O não é evidenciada. No entanto, baseado em conclusões derivadas ao longo deste trabalho, o D_e esperado para um possível mínimo

HSO...O seria muito pequeno (Zhou et al (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009) obtiveram um mínimo com $D_e=0,7$ kcal/mol), de tal forma que essa região da superfície deve ser muito plana. Talvez haja uma estrutura de van der Waals com geometria semelhante ao HSO₂ e outra parecida com o HSOO. A existência de uma barreira de 7,2 kcal/mol parece muito pouco provável (o estado de transição não foi localizado por Zhou et al (ZHOU; SENDT; HAYNES, 2009) em nível CASSCF). Os diagramas da Figura 4.69 indicam um limite superior de 5 kcal/mol para a barreira HSO...O --> HSO₂, que diminuiria em um diagrama equivalente com coordenadas parcialmente relaxadas. Para HSO...O --> HSOO, no corte calculado há claramente uma barreira, mas que deve diminuir ou mesmo desaparecer ao se relaxarem as demais coordenadas.

Por fim, cabe mencionar que uma comparação direta entre os diagramas das Figura 4.69 e Figura 4.70 com os reportados para a superfície DMBE (BALLESTER; VARANDAS, 2005) não é direta, já que os quatro átomos se situam no mesmo plano. Como discutido na seção 4.5.8, a adição HSO+O --> HSOO no plano é altamente desfavorecida no estado fundamental.

4.7.8.2 *Múltiplos estados*

No item anterior, a análise da SEP do estado fundamental do sistema foi bastante esclarecedora para o seu comportamento, mas ainda resta ser analisada a participação de estados excitados e cruzamentos. A Figura 4.71 traz os diagramas correspondentes às varreduras, mas agora com a diferença de energia entre os estados. Quando se consideram as três folhas de mais baixa energia, evidentemente a análise se torna muito mais complexa, de forma que apenas algumas questões principais serão discutidas.

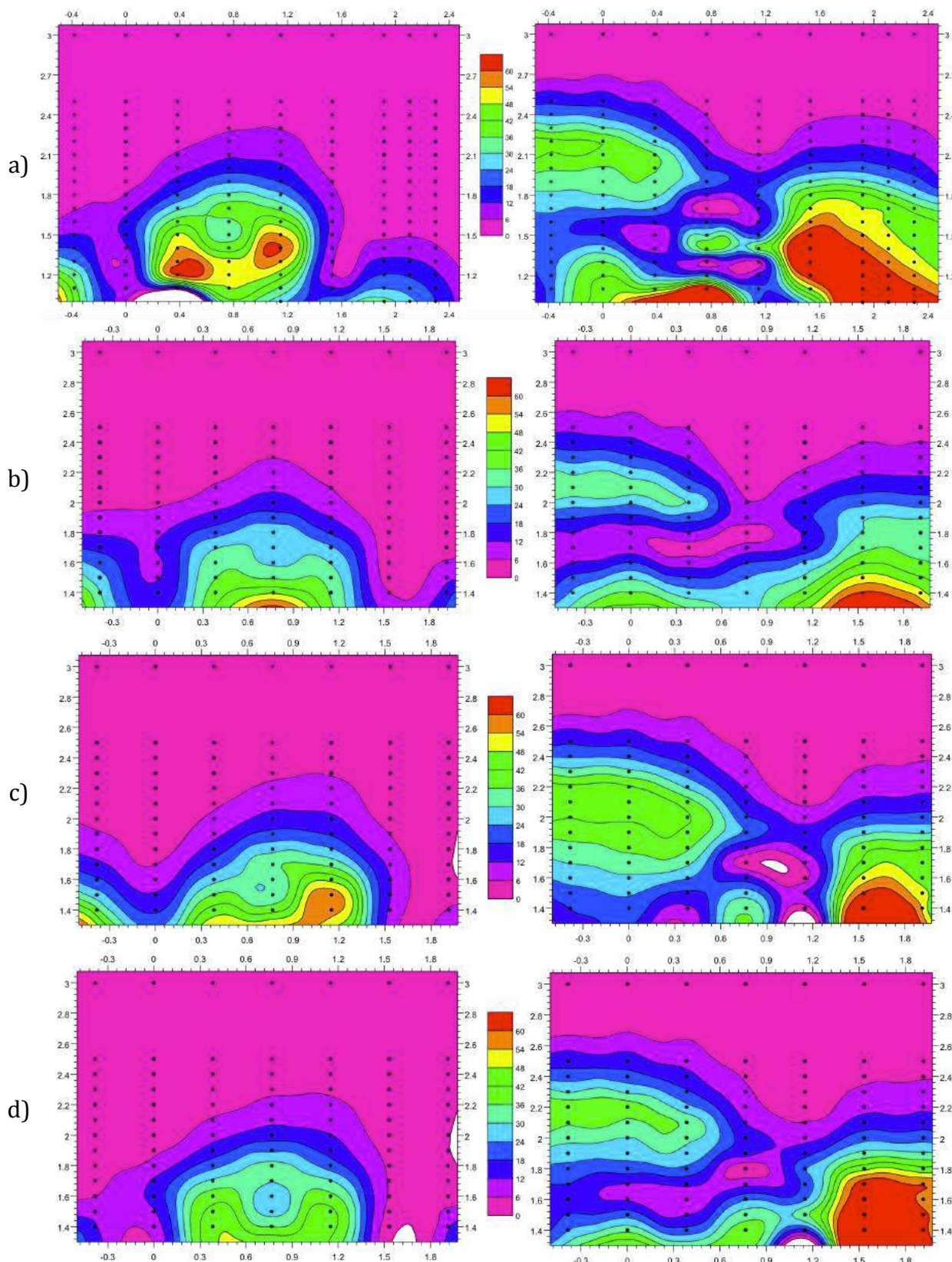


Figura 4.71 – Diagramas de contorno para as diferenças de energia entre os estados fundamental e primeiro excitado (esquerda) e entre os dois primeiros estados excitados (direita), para as varreduras 1-4 (a-d). Coordenadas utilizadas e energias conforme descrito no texto do início da seção anterior.

Na situação de afastamento completo do oxigênio terminal da molécula HSO, há uma degenerescência tripla entre os estados, como exposto na seção 4.6.4, por conta da orientação do orbital $2p$ duplamente ocupado nos três eixos cartesianos. Para facilitar a discussão acerca dos estados envolvidos na aproximação dos fragmentos, denominaremos os estados de interesse de acordo com os diagramas GVB abaixo.

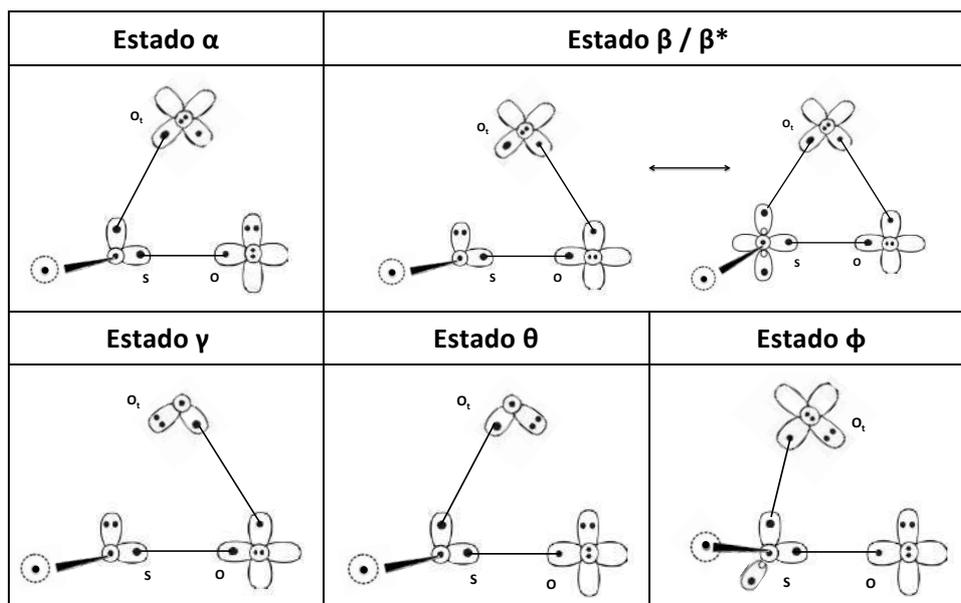


Figura 4.72 – Diagramas GVB com acoplamentos mais representativos para os diversos estados do sistema na aproximação do oxigênio pelo meio da ligação S-O.

A análise dos estados envolvidos na aproximação do oxigênio pelos flancos é relativamente simples. Aproximações pelo lado do poço HSOO só envolvem dois estados importantes, β/β^* e γ . Este último é o estado correspondente ao mínimo HSOO_s e é o estado fundamental para aproximação do oxigênio para $x > d(\text{S-O})=1,53 \text{ \AA}$, segundo a varredura 1. Já o β/β^* é o estado correspondente ao HSOO_s^{*} e $TS_{HSOO_s^*}^{HSOO_s^*}$, sendo dominados respectivamente pelo acoplamento de spin β e β^* do que podemos considerar com um estado único pelos resultados já apresentados (seção 4.5.3). Esse é o estado fundamental para a aproximação até $y = 1,2 \text{ \AA}$ em $x = 1,53 \text{ \AA}$, quando, então, cruza com o γ . Na interpolação do diagrama da diferença entre os estados é possível notar uma reentrância da faixa de 0-6 kcal/mol próximo a $x=1,6-1,7 \text{ \AA}$ (identificável nos demais diagramas, apesar da malha estar

grossa) que parece demarcar a zona de inversão. Assim, provavelmente, essa reentrância é atravessada nos caminhos $\text{HSO}_s - TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSOO}_s^*}$ e $\text{HSO}_s - TS_{\text{HSOO}_s^*}$.

Pelo lado do poço HSO_2 , apenas os estados α e φ estão envolvidos, e que corresponderão aos estados fundamentais de HSO_2^* e HSO_2 , respectivamente. O “canal” com baixa energia de excitação vertical E2-E1, em torno de $x=-0,2 - 0,1 \text{ \AA}$, delimita a região de inversão dos estados, que também é identificável nas demais varreduras. A aproximação à esquerda do canal tem o estado fundamental φ , enquanto na aproximação pela direita o fundamental é o α .

A relação entre os estados se torna bastante complexa quando a região de bifurcação é analisada. É por ela que passa a IRC ROCCSD(T) que conecta as regiões superior e inferior, e certas porções das varreduras com simetria. Aparentemente, existem múltiplas regiões de cruzamento entre o primeiro e segundo estados excitados (inclusive o correspondente ao mínimo otimizado em CAS(19,11) na seção 4.7.4), além cruzamentos com o terceiro estado excitado que não foram calculados, mas que podem ser percebidos pela análise de orbitais.

Uma das questões centrais é analisar o comportamento da região com mudança de caráter de estado, próxima ao $TS_{\text{HSO}_2}^{\text{HSOO}_s^*}$ e $TS_{\text{HSOO}_s^*}$ na direção do HSO_2^* , onde cálculos adiabáticos indicaram cruzamento. Na nomenclatura definida pela Figura 4.72, tratam-se dos estados α e β/β^* (dominada por β^*). A passagem de um para o outro deve-se principalmente à distância O-O_t: distâncias maiores favorecem α , e menores β/β^* (seção 4.7.6). Na varredura 1 não há indicação desse cruzamento entre os estados fundamental e primeiro excitado, mesmo ampliando a malha de pontos nessa região. Na varredura 4, no entanto, a região apresenta uma redução substancial na diferença de energia E2-E1, indicando que talvez haja um cruzamento ou diferenças de energia pequenas o suficiente para se considerar a existência de um cruzamento evitado em algum outro corte do espaço com dimensão completa (hexadimensional). Nossa sugestão é de que seja um cruzamento evitado, baseado em cálculos GVB para o hidreto de berílio (FREITAS, 2010).

A Tabela 4.25 sintetiza interpretações do ordenamento dos estados para alguns dos pontos calculados na região de bifurcação pela varredura 1.

Coordenadas y / x (Å)	0,383 (dSO/4)	0,766 (dSO/2)	1,15 (dSO * 0,75)
2,3	$\alpha < \theta < \gamma$	$\alpha < \theta < \gamma$	$\beta < \gamma < \theta$
1,8	$\alpha < \theta < (\beta) ?$	$\alpha < \theta < \beta/\beta^*$	$\beta < \gamma < \alpha$
1,5	$\alpha < \theta < \varphi$	$(\alpha < \beta^*)? < \theta$	$\beta < \gamma < \alpha^*$
1,2	$\alpha < \theta < \varphi$	$\beta^* < (\varphi)? < \alpha$	$\beta^* < (\varphi)? < \gamma$

Tabela 4.25 – Interpretação para a ordem de energia dos estados para pontos selecionados da varredura 1.

Em geral, observa-se que estados apresentando acoplamento singlete entre o O_t e o átomo mais próximo são mais estáveis. Como o enxofre é maior que o oxigênio, ele é o elemento mais próximo para $x = 0,5$. $d(S-O) = 0,76 \text{ \AA}$. Isso explica o ordenamento relativo entre os estados (γ, θ) e (α, β) . Quanto mais distante do O e próximo do enxofre, maior é a tendência que $E_\gamma < E_\alpha < E_\beta$, mas a distinção dos estados α e β em $x = 0,76 \text{ \AA}$ e $y = 1,5 \text{ \AA}$ é duvidosa.

4.7.9 Avaliação crítica sobre a conexão

Considerando a topologia CASSCF obtida, não há um estado de transição que conecte as partes inferior e superior da SEP [H,S,O,O]. Aparentemente, esse nível de cálculo tende a superestimar as energias da região estudada, já que $\Delta E_e (TS_{HSO_2^*}^{HSO_2^*} - HSO + ^3O) = 17,1 \text{ kcal/mol}$ em nível CASSCF(19,13), enquanto os valores MRCI e MRCI+Q correspondentes são 1,0 e -3,2 kcal/mol, respectivamente. De qualquer forma, o comportamento limite da energia é aumentar com a aproximação do O_t pela região central da ligação S-O. Isso não implica necessariamente que o aumento seja monotônico, sendo possível a existência de um vale correspondente ao estado de transição.

Ainda que o estado de transição exista em nível MRCI ou MRCI+Q, a profundidade do mínimo na coordenada normal que afaste o O_t do HSO deve ser pequena. Se verdadeiro, o sistema poderia evoluir para a dissociação $HSO + ^3O$ mesmo que atingisse o estado de transição, não sendo assim adequada para aplicação da TST. Ainda que esse estado de transição tivesse energia abaixo do limite de dissociação, como se houvesse um “sulco” conectando os poços HSO_2 e HSO , esse caminho “estreito” seria entropicamente desfavorável em relação à dissociação $HSO + O$. Mesmo havendo o estado de transição, sua energia pode ser

mais alta do que a dissociação, cuja barreira deve ser muito próxima de zero, de forma que a conexão direta também seria entalpicamente desfavorável.

Cálculos exploratórios para tentar otimizar o estado de transição em nível CAS(19,13)/MRCI com corte de configurações de coeficientes com módulos menores que 0,005 indicaram que o espaço varrido na região de bifurcação é bastante plano, dificultando a otimização de estruturas. A proximidade de estados excitados pode também ter afetado o cálculo numérico de gradientes, contribuindo para a não-convergência.

Para a associação $\text{HSO} + {}^3\text{O}$, se a aproximação ocorrer pela zona de bifurcação, o sistema pode evoluir para um ou outro poço dependendo das condições específicas de posição e de velocidade, numa perspectiva quase-clássica. Se o gradiente de energia MRCI+Q for de fato menor que o CASSCF, essa característica da SEP seria ainda mais importante para a determinação das velocidades específicas. Parece pouco provável que teorias estatísticas como TST ou TST variacional possam descrever adequadamente o comportamento do sistema, de modo que o cálculo explícito de trajetórias deve ser o tratamento mais indicado.

Outro fator revelado pelos resultados obtidos é a presença de cruzamento de estados e de degenerescências que podem ser relevantes para a dinâmica tanto da associação $\text{HSO} + {}^3\text{O}$ quanto da dissociação de HSO_2 e HSO . Trajetórias que ocorram pelos flancos, com participação significativa de apenas dois estados cada, devem ser bem descritas por uma SEP fundamental única, considerando a existência de cruzamentos muito próximos dos mínimos HSO^* e HSO_2^* . No entanto, em trajetórias que passem pela região de bifurcação, as modificações dos estados eletrônicos são bem mais complexas e podem ser determinantes para a evolução do sistema, e a aproximação adiabática talvez não seja suficiente para uma boa descrição. Acreditamos que apenas dinâmicas quânticas além da aproximação de BO possam fornecer informações efetivamente confiáveis sobre a evolução do sistema naquela região. Infelizmente o custo desse tipo de cálculo em níveis elevados de teoria ainda são consideravelmente proibitivos.

4.8 Síntese dos resultados e recomendações finais sobre a SEP [H,S,O,O]

4.8.1 Parte superior

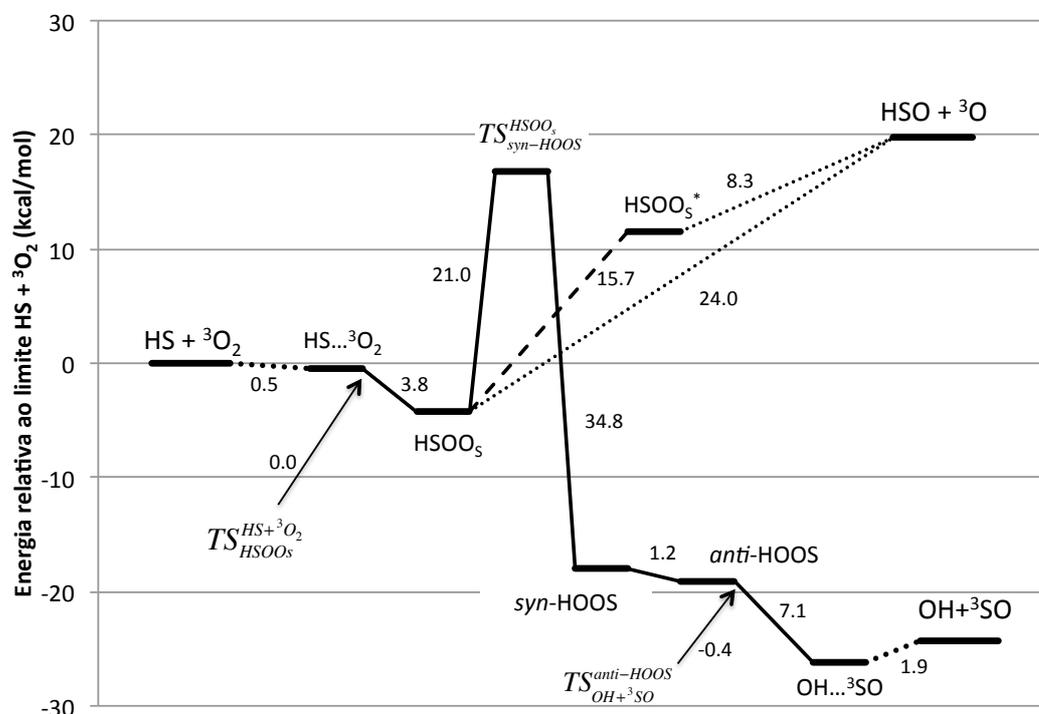


Figura 4.73 - Perfil de energia misto CBS final para a parte superior da SEP [H,S,O,O] segundo resultados indicados na Tabela 4.27, incluindo ZPVE. Energias relativas a $HS + {}^3O_2$. Os valores indicados nas conexões são os módulos das diferenças de energia entre os pontos estacionários.

Estrutura	Geometria	E_{el}	ZPVE/Freq	Observações
$HS + {}^3O_2$	ROCCSD(T) Apêndice 2	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 3	ROCCSD(T) Apêndice 2	• Resultados MRCI e MRCI+Q na Tabela 4.9 e Apêndice 7
$HS...{}^3O_2$	MRCI+Q Tabela 4.9	MRCI+Q/CBS Apêndice 7	MRCI+Q Apêndice 7	• Referência CAS(11,9) • Estrutura também otimizada em MRCI • ΔE calculado em relação à E_e da supermolécula $HS+O_2$, com geometria e ZPVE MRCI+Q otimizada dos fragmentos
$TS_{HSOOs}^{HS+{}^3O_2}$	MRCI+Q Tabela 4.9	MRCI+Q/CBS Apêndice 7	MRCI+Q Apêndice 7	• Referência CAS(11,9) • Estrutura também otimizada em MRCI • ΔE calculado em relação à E_e da supermolécula $HS+O_2$, com geometria e ZPVE MRCI+Q otimizada dos fragmentos • E_e MRCI+Q aV(T+d)Z abaixo do $HS...{}^3O_2$, mas E_0 superior. Com correção CBS, E_0 volta a ser inferior.

HSO_s	ROCCSD(T) Figura 4.5	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 4	ROCCSD(T) Apêndice 1	<ul style="list-style-type: none"> • Em nível CAS(11,9)/MRCI e MRCI+Q, o mínimo é o <i>syn</i>-HSO (Tabela 4.9) • ΔE_0 em relação ao $TS_{\text{HSO}_s}^{\text{HS}+\text{O}_2}$ em nível MRCI+Q é nulo.
$TS_{\text{syn-HOOS}}^{\text{HSO}_s}$	ROCCSD(T) Figura 4.5	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 4	ROCCSD(T) Apêndice 1	<ul style="list-style-type: none"> • Estrutura também otimizada em nível CAS(19,13)/MRCI (Figura 4.39) • Comparativos com diversos outros níveis de cálculo na Tabela 4.15
<i>syn</i> -HOOS	ROCCSD(T) Figura 4.5	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 4	ROCCSD(T) Apêndice 1	<ul style="list-style-type: none"> • Estrutura também otimizada em nível CAS(19,13)/MRCI (Figura 4.39) • Comparativos com diversos outros níveis de cálculo na Tabela 4.15
$\dagger \text{HOOS}_s$	ROCCSD(T) Figura 4.5	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 4	ROCCSD(T) Apêndice 1	<ul style="list-style-type: none"> • ΔE_0 em relação ao <i>syn</i>-HOOS é de apenas +0,02 kcal/mol, inferior ao erro do método • Mesmo com a base <i>aV</i>(T+d), a inclusão da ZPVE coloca esse TS com energia superior ao <i>syn</i>-HOOS • Será desconsiderado na SEP
<i>anti</i> -HOOS	ROCCSD(T) Figura 4.5	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 4	ROCCSD(T) Apêndice 1	<ul style="list-style-type: none"> • Também otimizado em CAS(11,9)/MRCI e CAS(11,9)/MRCI+Q. Estruturas e comparativos com outros níveis de cálculo na Tabela 4.11
$TS_{\text{OH}+\text{SO}}^{\text{anti-HOOS}}$	MRCI Tabela 4.11	MRCI/CBS Apêndice 7	MRCI Apêndice 7	<ul style="list-style-type: none"> • Referência CAS(11,9) • ΔE_0 calculado em relação ao E_0 do <i>anti</i>-HOOS otimizada no mesmo nível • Se a referência fosse a supermolécula ($\text{OH}+\text{SO}$), o TS seria 1,0 kcal/mol mais energético que o <i>anti</i>-HOOS • Comparativos com outros níveis de cálculo na Tabela 4.11
OH...SO	ROCCD(T) Tabela 4.11	ROCCSD(T) Apêndice 7	ROCCSD(T) Tabela 4.11	<ul style="list-style-type: none"> • Otimização e energia para o estado quarteto • Comparativos com outros níveis de cálculo na Tabela 4.11
$\text{OH}+\text{SO}$	ROCCSD(T) Apêndice 2	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 3	ROCCSD(T) Apêndice 2	<ul style="list-style-type: none"> • Resultados MRCI e MRCI+Q na Tabela 4.11 e Apêndice 7

Tabela 4.26 – Síntese de informações relevantes sobre estruturas recomendadas para a SEP [H,S,O,O] final mista para a parte superior.

- **Rotâmeros do HSO_s** – resultados ΔE_0 ROCCSD(T)/CBS em relação ao mínimo HSO_s : 0,6 kcal/mol ($\dagger \text{HSO}_s$), 0,9 kcal/mol (*anti*-HSO) e 0,8 kcal/mol ($\dagger \text{syn}$ -HSO). Geometrias na Figura 4.5, frequências no Apêndice 1 e extrapolações CBS no Apêndice 4.

- **Isômeros do HSO_5^*** - resultados ΔE_0 ROCCSD(T)/CBS em relação ao mínimo HSO_5^* : 9,1 kcal/mol ($^{\dagger}\text{syn-HSO}_5^*$) e 9,6 kcal/mol ($^{\dagger}\text{anti-HSO}_5^*$). Isomerização via $\text{TS}_{\text{HSO}_5^*}^{\text{HSO}_5^*}$ com $\Delta E_0 = 3,1$ kcal/mol em nível ROCCSD(T)/CBS. Este estado de transição também foi otimizado em nível CAS(19,13) e CAS(19,13)/MRCI (Figura 4.22), com cálculo de frequências apenas para o primeiro nível e sem extrapolação CBS. O mínimo HSO_5^* está a 15,8 kcal/mol do HSO_5 , e energia mínima de cruzamento calculada em nível CAS(19,11) (seção 4.5.1). Geometrias na Figura 4.5, frequências no Apêndice 1 e extrapolações CBS no Apêndice 4.

4.8.2 Parte inferior

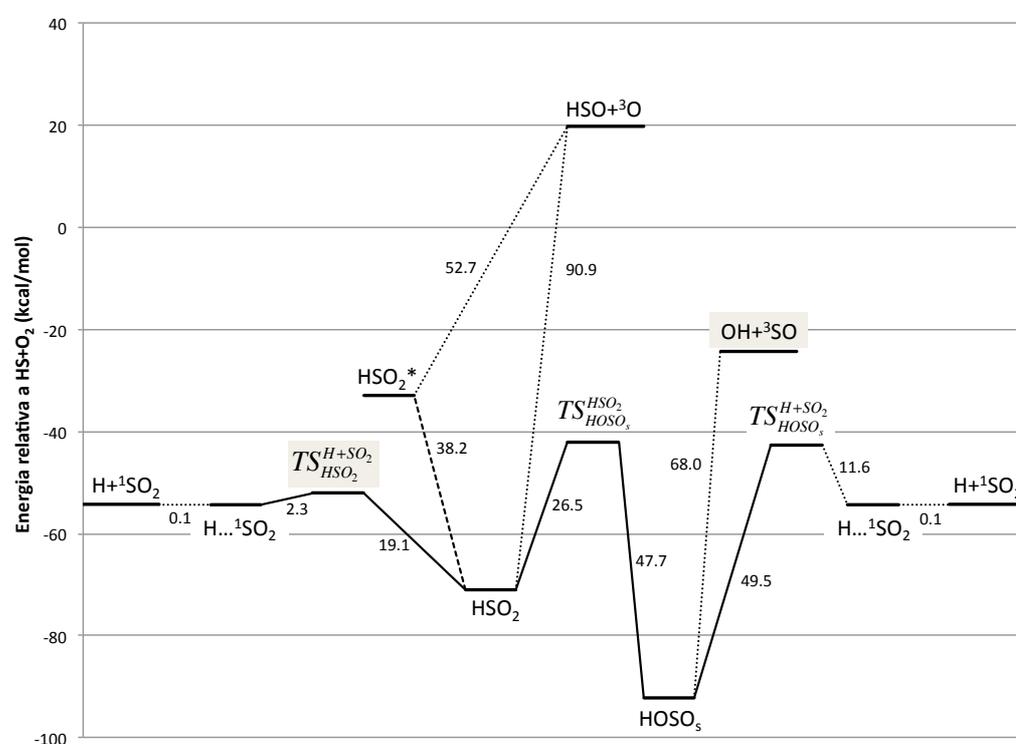


Figura 4.74 - Perfil de energia misto CBS final para a parte inferior da SEP [H,S,O,O] segundo resultados indicados na Tabela 4.27, incluindo ZPVE. Energias relativas a $\text{HS} + {}^3\text{O}_2$. Os valores indicados nas conexões são os módulos das diferenças de energia entre os pontos estacionários.

Estrutura	Geometria	E_{el}	ZPVE/Freq	Observações
H + SO ₂	ROCCSD(T) Apêndice 2	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 3	ROCCSD(T) Apêndice 2	• Resultados MRCI e MRCI+Q na Tabela 4.9 e Apêndice 7
H...SO ₂	ROCCSD(T) Apêndice 2	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 3	ROCCSD(T) Apêndice 2	• Estrutura aproximada MRCI obtida na seção 4.6.3 • É a estrutura recomendada tanto para os canais

				H+SO ₂ --> HSO ₂ quanto para o H+SO ₂ --> HOSO _s .
$TS_{HSO_2}^{H+SO_2}$	ROCCSD(T) Apêndice 2	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 3	ROCCSD(T) Apêndice 2	• Estrutura aproximada MRCI obtida na seção 4.6.3
HSO ₂	ROCCSD(T) Apêndice 2	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 3	ROCCSD(T) Apêndice 2	
$TS_{HSO_2}^{HOSO_s}$	ROCCSD(T) Apêndice 2	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 3	ROCCSD(T) Apêndice 2	
HOSO _s	ROCCSD(T) Apêndice 2	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 3	ROCCSD(T) Apêndice 2	• Estrutura otimizada em nível CAS(19,12)/MRCI na Tabela 4.21, com comparações de E _e
$TS_{HOSO_s}^{H+SO_2}$	ROCCSD(T) Apêndice 2	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 3	ROCCSD(T) Apêndice 2	• Estrutura otimizada em nível CAS(19,12)/MRCI na Tabela 4.21, com comparações de E _e
OH+ ³ SO	ROCCSD(T) Apêndice 2	ROCCSD(T)/CBS Apêndice 3	ROCCSD(T) Apêndice 2	• Resultados MRCI e MRCI+Q na Tabela 4.11 e Apêndice 7

Tabela 4.27 – Síntese de informações relevantes sobre estruturas recomendadas para a SEP [H,S,O,O] final mista para a parte inferior.

- **Rotâmeros e estado excitado do HOSO_s** – os rotâmeros não reportados por haverem sido obtidos por outros autores em níveis de qualidade igual ou superior, como discutido na seção 4.6.5. O estado excitado *syn*-HOSO* e *anti*-HOSO* foram otimizados em nível ROCCSD(T), porém o cálculo de frequências não foi possível. A diferença entre as estruturas correspondentes otimizadas nos dois estados forneceram ΔE_e superiores a 70 kcal/mol.
- **Estado excitado HSO₂*** – Foi obtido em nível ROCCSD(T) um mínimo cujo estado eletrônico é base para a representação A. Trata-se de um estado fundamental que cruza com o estado A' do HSO₂, cujo ponto de menor energia de cruzamento foi obtido em nível CAS(19,11) (seção 4.6.1). ΔE₀ ROCCSD(T)/CBS para o mínimo HSO₂* em relação à estrutura de equilíbrio do HSO₂ é de 38,2 kcal/mol. Geometrias na Figura 4.5, frequências no Apêndice 1 e extrapolações CBS no Apêndice 4.
- **Inversão “guarda-chuva” do HSO₂ e HSO₂*** – A inversão guarda-chuva do HSO₂ envolve o estado de transição †HSO₂ de simetria C_{2v}, obtido em nível ROCCSD(T). A barreira de energia, ΔE₀ ROCCSD(T)/CBS, é de 5,1 kcal/mol. As geometrias são apresentadas na Figura 4.5, as frequências no Apêndice 1 e as extrapolações CBS no Apêndice 4.

- **Migração do hidrogênio HOSO <--> OSOH** – O estado de transição TS_{HOSO}^{HOSO} corresponde à migração do hidrogênio de um oxigênio para outro no plano OSO da estrutura HOSO. Foi obtido em nível ROCCSD(T), com barreira de energia $\Delta E_0=29,5$ kcal/mol CBS. As geometrias estão mostradas na Figura 4.5, as frequências no Apêndice 1 e as extrapolações CBS no Apêndice 4.

4.8.3 Conexão entre as partes inferior e superior e demais canais assintóticos

- **Conexão entre as partes inferior e superior** – Diversos cálculos e considerações foram feitas a respeito desta questão ao longo da seção 4.7. A conclusão que se chega é que a conexão obtida em nível ROCCSD(T) via $TS_{HSO_2}^{HSO_2^*}$ não é confiável. Cortes na SEP em nível CASSCF foram utilizados para indicar que há dois cruzamentos eletrônicos e uma mudança de natureza de estado (talvez próximo a um cruzamento evitado) pelo caminho $HSO_2^* - HSO_2$ ROCCSD(T), de forma que métodos de referência única parecem não ser adequados. Na superfície CASSCF, o caminho sugerido não é o de menor energia. Na verdade, esses cortes apontaram para a não-existência de um estado de transição, e que o caminho de menor energia é a dissociação em $HSO+O$ (ou alguma associação fraca formando complexos de van der Waals) seguida de re-associação. Evidentemente isso não impede a existência de trajetórias em que o sistema conecte as regiões sem dissociar, porém esse canal parece estatisticamente menos relevante. Considerações foram feitas sobre o resultado esperado para níveis de cálculo mais elevados (MRCI / MRCI+Q), que apesar das prováveis mudanças na topologia o caminho da dissociação deve ser o mais razoável tanto do ponto de vista entálpico quanto entrópico.
- **Associação HSO + O** – A partir das mesmas avaliações CASSCF indicadas acima, é possível notar que os produtos e as dinâmicas das associações $HSO + O$ dependem fortemente da orientação da aproximação. Se o oxigênio atômico se aproximar segundo orientações próximas aos mínimos HSO_2 ou HSO_2^* , a previsão é que haja a formação de HSO_2/HSO_2^* ou HSO_2^*/HSO_2^* sem barreira de energia, ou com barreiras muito pequenas. Já aproximações orientadas próximas ao centro da ligação S-O levam o oxigênio atômico a uma região de

active com bifurcação, podendo levar ao poço HSO_2 ou ao HSOO dependendo das condições específicas de posição e velocidade iniciais (perspectiva quase-clássica). A não ser que se despreze a reatividade desse tipo de colisão, a aplicação de teorias estatísticas como TST não seriam adequadas para representar o comportamento do sistema.

- **Dissociações HSO_2 - $\text{HSO}+\text{O}$ e HSOO - $\text{HSO}+\text{O}$** – Complementando a discussão anterior, é previsto que não haja barreiras para a dissociação além do próprio ΔE entre produtos e reagentes. Perfis de energia MRCI/MRCI+Q de varreduras sem restrições para a dissociação do HSOO na seção 4.5.8 apontam para barreiras de energia consideráveis se a dissociação/associação ocorrer em configurações planas dos quatro átomos, sendo esperado que ocorram em ângulos próximos a 90° .
- **Demais associações/dissociações não descritas** – Demais possíveis associações/dissociações, como $\text{HOSO} \rightarrow \text{HO} + {}^3\text{SO}$ ou $\text{HOSO} \rightarrow \text{HOS} + {}^3\text{O}$ foram discutidas apenas de forma qualitativa, como questões acerca da existência ou não de barreiras e sua dependência de acordo com a orientação relativa entre os fragmentos.

5 CONCLUSÃO

O conjunto de reações possíveis para o sistema [H,S,O,O], relevante para estudos de modelagens em campos como química atmosférica, química de chamas e astroquímica, foi estudado por diferentes métodos *ab initio*, a fim de obter uma superfície de energia potencial de alto nível quantitativo. Os perfis de energia foram obtidos por combinações de resultados MRCI, MRCI+Q, ROCCSD(T) na base *aug-cc-pV(T+d)Z* com extrapolações pontuais para o limite de base infinita, utilizando o esquema de extrapolação considerado como o mais adequado para o sistema. Os resultados MRCI foram utilizados para estruturas que não são adequadamente descritas em nível ROCCSD(T).

O maior diferencial deste trabalho em relação aos estudos semelhantes na literatura foi a atenção dada à existência de múltiplos estados eletrônicos, que podem ser relevantes, mesmo em condições de baixa energia do sistema. Além disso, procurou-se interpretar a estrutura química dos pontos estacionários e sua evolução durante possíveis reações, de maneira a melhor compreender os fenômenos envolvidos e adquirir conhecimentos que podem ser úteis para sistemas e reações análogas. O cuidado em se escolher espaços CASSCF adequados para cada caso e consistentes entre si é uma outra peculiaridade desta tese.

A SEP final obtida se destaca da maioria dos resultados na literatura sobre o sistema [H,S,O,O] pelo alto nível de teoria empregada e pela utilização de métodos combinados para a construção de uma única superfície. Além disso, diversas estruturas são inéditas na literatura, principalmente as correspondentes a estados excitados, assim como alguns cruzamentos eletrônicos.

O maior desafio proposto, de determinar a existência ou não de uma conexão entre as partes superior e inferior da superfície, foi satisfatoriamente atingido, apesar de haver espaço para confirmações e investigações adicionais, que não foram realizadas por limitações de custo computacional.

Por fim, os resultados e discussões feitas em cada etapa fornecem subsídios importantes para a obtenção e avaliação crítica de parâmetros cinéticos para o sistema, especialmente para etapas envolvendo dissociações / associações de fragmentos.

6 PERSPECTIVAS

Dentre os possíveis desdobramentos do presente trabalho, ressaltamos os seguintes itens:

- Compreender melhor o fenômeno da mudança de caráter do estado eletrônico observado em nível CASSCF e MRCI para geometrias próximas ao $TS_{HSO_2^*}^{HSO_2^*}$. A confirmação da existência de cruzamentos ou de cruzamentos evitados seria essencial para determinar a adequabilidade do uso da aproximação adiabática na zona de bifurcação;
- Avaliar a região da zona de bifurcação HSO – O através de cortes em nível MRCI/MRCI+Q, a fim de determinar a topologia da região com uma qualidade superior à CASSCF e esclarecer a possibilidade de existência de um estado de transição que conecte os mínimos HSOO* e HSO₂*. Devido à possibilidade de cruzamentos eletrônicos, é desejável que se calculem ao menos dois estados para o levantamento.
- Realizar dinâmicas *ab initio* que considerem a possibilidade de mudança de estado eletrônico na evolução do sistema (estratégias *surface hopping*, propagação de pacote de onda, etc.) principalmente para reações de adição ou remoção do oxigênio atômico ao fragmento HSO.
- Solucionar o impasse acerca do ΔE_0 para o aduto HSOO em relação ao limite assintótico HS+³O₂, utilizando níveis de cálculo mais precisos do que os utilizados no presente trabalho. $\Delta E_0 = -0,8$ kcal/mol em nível CAS(11,9)/MRCI+Q com extrapolação CBS, quanto o valor ROCCSD(T) correspondente é o $\Delta E_0 = -4,2$ kcal/mol. A profundidade do mínimo poderá ser importante na determinação das velocidades específicas para a reação HS + ³O₂, ainda mais considerando as altas barreiras para os canais HSO+O, HO+SO e para uma possível conexão com a parte inferior da superfície.
- Avaliação do comportamento em sistemas ou reações análogas. Para etapas que não envolvam diretamente o átomo de hidrogênio, sistemas análogos podem ser construídos trocando-o por radicais substituintes de

baixa reatividade, como radicais de cadeias carbônicas simples (ou com constituições mais complexas, desde que não estejam espacialmente próximas à região de interesse com [S,O,O]). O grande leque de possíveis moléculas nessa perspectiva ressalta o potencial impacto que o conhecimento adquirido com o sistema [H,S,O,O] pode ter. Outros sistemas análogos poderiam ser obtidos pela troca dos radicais OH e SH pelos átomos isoeletrônicos F e Cl, respectivamente, ou ainda por diferentes combinações resultante da troca entre elementos do grupo 16 (HO₃, [H,S,S,O], [H,S,S,S]). Nesse caso, evidentemente as reatividades não seriam as mesmas, apresentando provavelmente alguns comportamentos similares e outros não, mas que trariam informações complementares.

- A aplicação de níveis de teoria *Multi-Reference Coupled Cluster*, ainda pouco difundidos, seria de grande valia para as porções da superfície com forte caráter multiconfiguracional. Particularmente, o uso de funções de referência GVB propiciaria uma maneira de se ter um bom controle para direcionar a inclusão de correlação para ligações ou porções da molécula de interesse a um custo computacionalmente viável.
- Estimativas de parâmetros cinéticos através de teorias estatísticas, como TST e RRKM, para as etapas elementares da SEP [H,S,O,O] com estados de transição bem definidos, e das suas versões variacionais para os casos de etapas sem barreira ou com barreira muito pequena. Particularmente, para a etapas envolvendo HSO+³O, esse tipo de abordagem parece ser pouco adequada.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **RESOLUÇÃO Nº 40, DE 25 DE OUTUBRO DE 2013** Diário Oficial da União, , 2013.
- ALZUETA, M. U.; BILBAO, R.; GLARBORG, P. Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO₂. **Combustion and Flame**, v. 127, n. 4, p. 2234–2251, dez. 2001.
- ATKINSON, R. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume I – gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 1, p. 1461–1738, 2004.
- BALLESTER, M. Y. et al. A quasiclassical trajectory study of the OH+SO reaction: The role of rotational energy. **The Journal of chemical physics**, v. 132, n. 4, p. 044310, 28 jan. 2010.
- BALLESTER, M. Y.; CARIDADE, P. J. S. B.; VARANDAS, A. J. C. Dynamics and kinetics of the H+SO₂ reaction: A theoretical study. **Chemical Physics Letters**, v. 439, n. 4-6, p. 301–307, maio 2007.
- BALLESTER, M. Y.; GUERRERO, Y. O.; GARRIDO, J. D. Theoretical study of the HS ($v', j' = 1$) + O₂ ($v'' = 0, j'' = 1$) reaction. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 108, n. 10, p. 1705–1713, 2008.
- BALLESTER, M. Y.; VARANDAS, A. J. C. Theoretical study of the reaction OH+SO→H+SO₂. **Chemical Physics Letters**, v. 433, n. 4-6, p. 279–285, jan. 2007.
- BALLESTER, M. Y.; VARANDAS, A. J. C. Double many-body expansion potential energy surface for ground state HSO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 11, p. 2305, 4 maio 2005.
- BALLESTER, M. Y.; VARANDAS, A. J. C. Dynamics and kinetics of the S + HO₂ reaction: A theoretical study. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 40, n. 9, p. 533–540, set. 2008.
- BALUCANI, N.; CASAVECCHIA, P. The enthalpy of formation of the HSO radical. **Chemical Physics Letters**, v. 21, n. 4, p. 469–472, 1993.
- BARTLETT, R.; MUSIAŁ, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. **Reviews of Modern Physics**, v. 79, n. 1, p. 291–352, fev. 2007.
- BATES, T. S. et al. Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 14, n. 1-4, p. 315–337, abr. 1992.
- BAUSCHLICHER, C. W.; PARTRIDGE, H. The sensitivity of B3LYP atomization energies to the basis set and a comparison of basis set requirements for CCSD(T) and B3LYP. **Chemical Physics Letters**, v. 240, n. 5-6, p. 533–540, jul. 1995.
- BAUSCHLICHER, C. W.; RICCA, A. Atomization Energies of SO and SO₂ : Basis Set Extrapolation Revisited. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 41, p. 8044–8050, out. 1998.
- BINNS, D.; MARSHALL, P. An ab initio study of the reaction of atomic hydrogen with sulfur dioxide. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 7, p. 4940, 1 out. 1991.
- BLACK, G. Reactions of HS with NO and NO₂ at 298 K. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 3, p. 1103, 1 fev. 1984.

- BLACK, G. et al. Rate coefficients for the reaction $\text{HS} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HSNO} + \text{M}$ ($\text{M} = \text{He}, \text{Ar}, \text{and N}_2$) over the temperature range 250–445 K. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4065, 1 maio 1984.
- BLITZ, M. A. et al. Combined experimental and master equation investigation of the multiwell reaction $\text{H} + \text{SO}_2$. **The journal of physical chemistry. A**, v. 110, n. 9, p. 2996–3009, 9 mar. 2006.
- BLITZ, M. A.; MCKEE, K. W.; PILLING, M. J. Temperature dependence of the reaction of OH with SO. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 28, n. 2, p. 2491–2497, jan. 2000.
- BORN, M.; HUANG, K. **Dynamical Theory of Crystal Lattices**. New York: Oxford University Press, 1954.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 20, p. 457–484, 1927.
- BOYD, R. J. et al. Sulfonyl radicals, sulfinic acid, and related species: an ab initio molecular orbital study. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 331–338, 15 fev. 1980.
- BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v. 19, n. 4, p. 553–566, out. 1970.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 20 fev. 2014.
- BURTON, P. G. et al. Comparison of perturbatively corrected MRD CI results with a full CI treatment of the BH ground state. **Chemical Physics Letters**, v. 95, n. 4-5, p. 379–385, mar. 1983.
- CHAŁASIŃSKI, G.; SZCZEŚNIAK, M. M. State of the Art and Challenges of the ab Initio Theory of Intermolecular Interactions. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 11, p. 4227–4252, 8 nov. 2000.
- CHASE, M. W., J. NIST-JANAF Thermochemical Tables. **J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9**, p. 1–1951, 1998.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **RESOLUÇÃO Nº 403, DE 11 DE NOVEMBRO DE 2008** BrasilDiário Oficial da União, , 2008.
- CORRO, G. Sulfur impact on diesel emission control- A review. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 75, n. 1, p. 89–106, 1 jan. 2002.
- CULLIS, C. F.; MULCAHY, M. F. R. The kinetics of combustion of gaseous sulphur compounds. **Combustion and Flame**, v. 18, n. 2, p. 225–292, abr. 1972.
- DALLOS, M. et al. Analytic evaluation of nonadiabatic coupling terms at the MR-CI level. II. Minima on the crossing seam: formaldehyde and the photodimerization of ethylene. **The Journal of chemical physics**, v. 120, n. 16, p. 7330–9, 22 abr. 2004.
- DAVIDSON, E. R.; SILVER, D. W. Size consistency in the dilute helium gas electronic structure. **Chemical Physics Letters**, v. 52, n. 3, p. 403–406, dez. 1977.
- DENIS, P. A. The enthalpy of formation of the HSO radical revisited. **Chemical Physics Letters**, v. 402, n. 4-6, p. 289–293, fev. 2005.

- DENIS, P. A.; VENTURA, O. N. Density functional investigation of atmospheric sulfur chemistry II. The heat of formation of the XSO_2 radicals $X=H, CH_3$. **Chemical Physics Letters**, v. 344, n. 1-2, p. 221–228, ago. 2001.
- DROZDOVA, Y. et al. Structures and Energies of Various Isomers of Dithionous Acid, $H_2S_2O_4$, and of Its Anion $HS_2O_4^-$. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 6, p. 990–996, fev. 1998.
- DUNNING, T. H.; PETERSON, K. A.; WILSON, A. K. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited. **The Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 21, p. 9244, 2001.
- FAIR, R. W.; THRUSH, B. A. Reaction between hydrogen atoms and sulphur dioxide. **Transactions of the Faraday Society**, v. 65, p. 1550, 1 jan. 1969.
- FELLER, D. The use of systematic sequences of wave functions for estimating the complete basis set, full configuration interaction limit in water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 9, p. 7059, 1 maio 1993.
- FENIMORE, C. P.; JONES, G. W. Sulfur in the Burnt Gas of Hydrogen-Oxygen Flames. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 10, p. 3593–3597, out. 1965.
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**. San Diego: Academic Press, 1999.
- FLORES, J. R.; SŁUPSKI, R.; JANKOWSKI, K. Towards benchmark second-order correlation energies for large atoms. II. Angular extrapolation problems. **The Journal of chemical physics**, v. 124, n. 10, p. 104107, 14 mar. 2006.
- FRANK, A. J. et al. Hydroxysulfinyl Radical and Sulfinic Acid Are Stable Species in the Gas Phase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 45, p. 11321–11322, jan. 1996.
- FRANK, A. J. et al. Sulfur Oxyacids and Radicals in the Gas Phase. A Variable-Time Neutralization–Photoexcitation–Reionization Mass Spectrometric and Ab Initio/RRKM Study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 50, p. 12343–12353, dez. 1997.
- FREITAS, G. N. **Hipervalência: um conceito necessário?** [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- FRENKLACH, M. et al. Oxidation of hydrogen sulfide. **Combustion and Flame**, v. 41, p. 1–16, jan. 1981.
- FRIEDL, R. R.; BRUNE, W. H.; ANDERSON, J. G. Kinetics of mercapto (SH) with nitrogen dioxide, ozone, molecular oxygen, and hydrogen peroxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 25, p. 5505–5510, dez. 1985.
- FÜSTI-MOLNÁR, L.; SZALAY, P. G. New Versions of Approximately Extensive Corrected Multireference Configuration Interaction Methods †. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 15, p. 6288–6297, jan. 1996.
- GARGUREVICH, I. A. Hydrogen Sulfide Combustion: Relevant Issues under Claus Furnace Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 20, p. 7706–7729, set. 2005.
- GARRIDO, J. D. et al. CASPT2 study of the potential energy surface of the HSO_2 system. **The journal of physical chemistry. A**, v. 115, n. 9, p. 1453–61, 10 mar. 2011.

- GARRIDO, J. DE D.; NASCIMENTO, M. A. C.; BALLESTER, M. Y. Influence of oxygen vibrational excitation on HS + O₂ reactive collisions. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 549–557, 5 mar. 2010.
- GLARBORG, P. et al. Impact of SO₂ and NO on CO oxidation under post-flame conditions. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 28, n. 10, p. 773–790, 1996.
- GODDARD, W. A. et al. Generalized valence bond description of bonding in low-lying states of molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 6, p. 368–376, 1973.
- GOODGAME, M. M.; GODDARD, W. A. Modified generalized valence-bond method: A simple correction for the electron correlation missing in generalized valence-bond wave functions; Prediction of double-well states for Cr₂ and Mo₂. **Physical Review Letters**, v. 54, p. 661–664, 1985.
- GORDON, E. B. et al. A measurement of formation rates and lifetimes of intermediate complexes in reversible chemical reactions involving hydrogen atoms. **Chemical Physics**, v. 35, n. 1-2, p. 79–89, dez. 1978.
- GOUMRI, A. et al. Characterization of Reaction Pathways on the Potential Energy Surfaces for H + SO₂ and HS + O₂. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 51, p. 11328–11335, dez. 1999.
- GOUMRI, A.; ROCHA, J.-D. R.; MARSHALL, P. Kinetics of the Recombination Reaction SH + O₂ + Ar: Implications for the Formation and Loss of HSOO and SOO in the Atmosphere. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 27, p. 10834–10836, jul. 1995.
- GRAEDEL, T. E. The homogeneous chemistry of atmospheric sulfur. **Reviews of Geophysics**, v. 15, n. 4, p. 421, 1977.
- GRANT, D. J. et al. Heats of formation of the H_{1,2}O_mS_n (m, n = 0-3) molecules from electronic structure calculations. **The journal of physical chemistry. A**, v. 113, n. 42, p. 11343–53, 22 out. 2009.
- HELGAKER, T. et al. Basis-set convergence of correlated calculations on water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 23, p. 9639, 15 jun. 1997.
- HERNDON, S. C.; RAVISHANKARA, A. R. Kinetics of the reaction of SH and SD with NO₂. **The journal of physical chemistry. A**, v. 110, n. 1, p. 106–13, 12 jan. 2006.
- HINCHLIFFE, A. Electronic structure and properties of O₂SH and O₂PH-. **Journal of Molecular Structure**, v. 71, p. 349–352, fev. 1981.
- HYNES, A. J.; WINE, P. H. Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Gaseous Sulfur Compounds. In: GARDINER JR., W. C. (Ed.). **Gas-Phase Combustion Chemistry**. New York: Springer-Verlag, 2000. p. 343–388.
- ISONIEMI, E. et al. Photochemistry of H₂S/SO₂ mixtures in solid krypton. **Journal of Molecular Structure**, v. 563-564, p. 261–265, maio 2001.
- ISONIEMI, E. et al. HSO₂ isomers in rare-gas solids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 9, p. 1549–1554, 17 abr. 2002a.
- ISONIEMI, E. et al. HSO₂ isomers in rare-gas solids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 9, p. 1549–1554, 17 abr. 2002b.

- JANSSEN, C. L.; NIELSEN, I. M. B. New diagnostics for coupled-cluster and Møller–Plesset perturbation theory. **Chemical Physics Letters**, v. 290, n. 4-6, p. 423–430, jul. 1998.
- JAYATILAKA, D.; LEE, T. J. Open-shell coupled-cluster theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 12, p. 9734, 1993.
- JENSEN, F. Estimating the Hartree–Fock limit from finite basis set calculations. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 113, n. 5, p. 267–273, 10 jun. 2005.
- JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2nd. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2007.
- JOURDAIN, J. L.; BRAS, G. LE; COMBOURIEU, J. Kinetic study of some elementary reactions of sulfur compounds including reactions of S and SO with OH radicals. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 11, n. 6, p. 569–577, jun. 1979.
- KALLAY, M. et al. **MRCC, a quantum chemical program suite**. Disponível em: <<http://www.mrcc.hu/>>. Acesso em: 23 jul. 2014.
- KALLEND, A. S. Kinetics of the sulphur dioxide catalyzed recombination of radicals in hydrogen flames. **Combustion and Flame**, v. 19, n. 2, p. 227–236, out. 1972.
- KARTON, A.; MARTIN, J. M. L. Comment on: “Estimating the Hartree–Fock limit from finite basis set calculations” [Jensen F (2005) *Theor Chem Acc* 113:267]. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 115, n. 4, p. 330–333, 6 dez. 2005.
- KENDALL, D. J. W. et al. Energy partitioning and reaction dynamics in the chemiluminescent channel of the reaction: $\text{HS} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO}^* + \text{O}_2$. **Chemical Physics Letters**, v. 110, n. 2, p. 183–190, set. 1984.
- KLEMPERER, W. Astronomical chemistry. **Annual review of physical chemistry**, v. 62, p. 173–84, 31 jan. 2011.
- KUTZELNIGG, W.; MORGAN, J. D. Rates of convergence of the partial-wave expansions of atomic correlation energies. **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 6, p. 4484, 1992.
- LAAKSO, D. et al. Theoretical studies of the RSOO, ROSO, RSO₂ and HOOS (R=H, CH₃) radicals. **Chemical Physics Letters**, v. 227, n. 4-5, p. 377–383, set. 1994.
- LAAKSO, D.; MARSHALL, P. An ab initio study of sulfinic acid and related species. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 6, p. 2471–2474, mar. 1992.
- LANGHOFF, S. R.; DAVIDSON, E. R. Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 61–72, jan. 1974.
- LEE, T. J. et al. Theoretical investigations of molecules composed only of fluorine, oxygen and nitrogen: determination of the equilibrium structures of F₂O, (NO)₂ and F₂NF and the transition state structure for F₂NF cis-trans isomerization. **Theoretica Chimica Acta**, v. 75, n. 2, p. 81–98, 1989.
- LEE, T. J. Comparison of the T1 and D1 diagnostics for electronic structure theory: a new definition for the open-shell D1 diagnostic. **Chemical Physics Letters**, v. 372, n. 3-4, p. 362–367, abr. 2003.
- LEE, T. J.; TAYLOR, P. R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 23, p. 199–207, 19 jun. 1989.

LEE, Y.-Y.; LEE, Y.-P.; WANG, N. S. Kinetics of the reaction of HSO with O₃ at temperatures 273–423 K. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 1, p. 387, 1 jan. 1994.

LEU, M.-T.; SMITH, R. H. Rate constants for the gas-phase reaction between hydroxyl and hydrogen sulfide over the temperature range 228 to 518 K. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 1, p. 73–81, jan. 1982.

LI, J. et al. Quasi-classical trajectory study of the HO + CO → H + CO₂ reaction on a new ab initio based potential energy surface. **The journal of physical chemistry. A**, v. 116, n. 21, p. 5057–67, 31 maio 2012.

LIE, G. C.; CLEMENTI, E. Study of the electronic structure of molecules. XXI. Correlation energy corrections as a functional of the Hartree-Fock density and its application to the hydrides of the second row atoms. **The Journal of Chemical Physics**, v. 60, n. 4, p. 1275, 1974.

LIE, G. C.; HINZE, J.; LIU, B. Valence excited states of CH. I. Potential curves. **The Journal of Chemical Physics**, v. 59, n. 4, p. 1872, 1973.

LISCHKA, H. et al. Analytic evaluation of nonadiabatic coupling terms at the MR-CI level. I. Formalism. **The Journal of chemical physics**, v. 120, n. 16, p. 7322–9, 22 abr. 2004.

LISCHKA, H. et al. Columbus-a program system for advanced multireference theory calculations. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 2, p. 191–199, 21 mar. 2011.

MANAA, M. R.; YARKONY, D. R. On the intersection of two potential energy surfaces of the same symmetry. Systematic characterization using a Lagrange multiplier constrained procedure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, n. 7, p. 5251, 1993.

MANTASHYAN, A. A. et al. Effect of SO₂ on the chain reaction of hydrogen oxidation: Intermittent flames. **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v. 50, n. 1, p. 1–9, 25 fev. 2014.

MARTIN, J. M. ; UZAN, O. Basis set convergence in second-row compounds. The importance of core polarization functions. **Chemical Physics Letters**, v. 282, n. 1, p. 16–24, jan. 1998.

MARTIN, J. M. L. Basis set convergence study of the atomization energy, geometry, and anharmonic force field of SO₂: The importance of inner polarization functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 7, p. 2791, 1998.

MARTIN, J. M. L.; FRANÇOIS, J. P.; GIJBELS, R. On size-consistency corrections for limited configuration-interaction calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 172, n. 5, p. 346–353, set. 1990.

MCCARTHY, M. C. et al. Spectroscopic Detection and Structure of Hydroxidooxidosulfur (HOSO) Radical, An Important Intermediate in the Chemistry of Sulfur-Bearing Compounds. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 23, p. 4074–4079, 5 dez. 2013.

MCGUIRE, M. J.; KOWALSKI, K.; PIECUCH, P. Renormalized coupled-cluster calculations of reactive potential energy surfaces: A comparison of the CCSD(T), renormalized CCSD(T), and full configuration interaction results for the collinear BeFH system. **The Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 8, p. 3617, 2002.

MCKEE, M. L.; WINE, P. H. Ab Initio Study of the Atmospheric Oxidation of CS₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 10, p. 2344–2353, mar. 2001.

MENTEL, Ł. M.; BAERENDS, E. J. Can the Counterpoise Correction for Basis Set Superposition Effect Be Justified? **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 1, p. 252–267, 14 jan. 2014.

MIDEY, A. J.; VIGGIANO, A. A. Kinetics of sulfur oxide, sulfur fluoride, and sulfur oxyfluoride anions with atomic species at 298 and 500 K. **The journal of physical chemistry. A**, v. 111, n. 10, p. 1852–9, 15 mar. 2007.

MOHALLEM, J. R.; PRUDENTE, F. V. Métodos além da Aproximação Born-Oppenheimer. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Eds.). **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. [s.l.] Livraria da Física, 2007.

MORRIS, V. R.; JACKSON, W. M. A theoretical study of the H+SO₂ reaction. **Chemical Physics Letters**, v. 223, n. 5-6, p. 445–451, jul. 1994.

MUELLER, M. A.; YETTER, R. A.; DRYER, F. L. Kinetic modeling of the CO/H₂O/O₂/NO/SO₂ system: Implications for high-pressure fall-off in the SO₂ + O(+M) = SO₃(+M) reaction. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 32, n. 6, p. 317–339, 2000.

MULLER, C. H. et al. Sulfur chemistry in flames. **Symposium (International) on Combustion**, v. 17, n. 1, p. 867–879, jan. 1979.

MULLER, C. H.; SCHOFIELD, K.; STEINBERG, M. Laser-Induced Fluorescence: A Powerful Tool for the Study of Flame Chemistry. In: CROSLLEY, D. R. (Ed.). **Laser Probes for Combustion Chemistry**. ACS Symposium Series. WASHINGTON, D. C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1980. v. 134p. 103–130.

MURAKAMI, Y.; ONISHI, S.; FUJII, N. Shock tube kinetic study for the reaction of H atoms with SO₂: Comparison between experiments and theory. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, p. 8141–8144, 2004.

NAPOLION, B.; WATTS, J. D. A coupled-cluster study of the HOSO and HSO₂ radicals. **Chemical Physics Letters**, v. 421, n. 4-6, p. 562–565, abr. 2006.

NASA Glenn Thermodynamic database. Disponível em:
<<http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaThermoBuild.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2014.

NASCIMENTO, M. A. C. A Função de Onda Generalized Valence Bond (GVB) e a Natureza da Ligação Química. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Eds.). **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. [s.l.] Livraria da Física, 2007.

OLSEN, J. et al. Full configuration–interaction and state of the art correlation calculations on water in a valence double-zeta basis with polarization functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 20, p. 8007, 1996.

PALDUS, J.; TAKAHASHI, M.; CHO, B. W. H. Degeneracy and coupled-cluster approaches. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 26, n. S18, p. 237–244, 1 mar. 1984.

PETERSON, K. A.; WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the H+H₂→H₂+H reaction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 10, p. 7410, 15 maio 1994.

PETROBRAS. Perguntas mais frequentes. Disponível em:
<<http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/b4f3cb004de479c08eaadf73cb9b3dc7/perguntas-frequentes-S-10.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 20 fev. 2014.

PIECUCH, P.; WŁOCH, M. Renormalized coupled-cluster methods exploiting left eigenstates of the similarity-transformed Hamiltonian. **The Journal of chemical physics**, v. 123, n. 22, p. 224105, 8 dez. 2005.

PIRES, W. A. D. et al. A quasi-classical trajectory study of the OH + SO reaction: the role of ro-vibrational energy. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 16, n. 25, p. 12793–801, 7 jul. 2014.

POPLE, J. A.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R. Theoretical models incorporating electron correlation. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 10, n. S10, p. 1–19, 18 jun. 1976.

POPLE, J. A.; SEEGER, R.; KRISHNAN, R. Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 12, n. S11, p. 149–163, 18 jun. 1977.

PORTAL BRASIL. **Gasolina brasileira terá teor de enxofre reduzido a partir de 2014**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2013/10/gasolina-brasileira-tera-teor-de-enxofre-reduzido-a-partir-de-2014>>. Acesso em: 20 fev. 2014.

PRIMAS, H. Part II: Interactions. In: SINANOGLU, O. (Ed.). **Modern Quantum Chemistry**. New York: [s.n.], p. 45–74.

QI, J.-X. et al. Potential-energy surface of H-SO₂. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 1, p. 25–28, 1 jan. 1997.

RAGHAVACHARI, K. et al. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. **Chemical Physics Letters**, v. 157, n. 6, p. 479–483, maio 1989.

RASMUSSEN, C. L.; GLARBORG, P.; MARSHALL, P. Mechanisms of radical removal by SO₂. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, n. 1, p. 339–347, jan. 2007.

RESENDE, S. M.; ORNELLAS, F. R. Does SH really react with O₃ in the ground state? **Chemical Physics Letters**, v. 349, n. 1-2, p. 123–130, nov. 2001.

RESENDE, S. M.; ORNELLAS, F. R. The reaction of SH with O₂: A theoretical high level investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 20, p. 4617, 8 set. 2003.

RICE, W. W. et al. Spectroscopy and reaction kinetics of HS radicals. **Chemical Physics Letters**, v. 82, n. 1, p. 80–84, 1981.

RIENSTRA-KIRACOFÉ, J. C.; ALLEN, W. D.; SCHAEFER, H. F. The C₂H₅ + O₂ Reaction Mechanism: High-Level ab Initio Characterizations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 44, p. 9823–9840, nov. 2000.

ROHWEDDER, T.; SCHNEIDER, R. Error estimates for the Coupled Cluster method. **ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis**, v. 47, n. 6, p. 1553–1582, 26 ago. 2013.

ROLIK, Z. et al. An efficient linear-scaling CCSD(T) method based on local natural orbitals. **The Journal of chemical physics**, v. 139, n. 9, p. 094105, 7 set. 2013.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 14, n. 2, p. 123–134, 2000.

SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, nov. 1993.

SCHÖNLE, G.; RAHMAN, M. M.; SCHINDLER, R. N. Kinetics of the Reaction of Atomic Fluorine with H₂S and Elementary Reactions of the HS Radical. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 91, n. 1, p. 66–75, 7 jan. 1987.

SCHURATH, U.; WEBER, M.; BECKER, K. H. Electronic spectrum and structure of the HSO radical. **The Journal of Chemical Physics**, v. 67, n. 1, p. 110, 26 ago. 1977.

SCUSERIA, G. E.; LEE, T. J. Comparison of coupled-cluster methods which include the effects of connected triple excitations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. 8, p. 5851, 15 out. 1990.

SIEGBAHN, P. E. M. Multiple substitution effects in configuration interaction calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 55, n. 2, p. 386–394, abr. 1978.

SIMAH, D.; HARTKE, B.; WERNER, H.-J. Photodissociation dynamics of H₂S on new coupled ab initio potential energy surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 10, p. 4523, 1999.

SMALL, D. W.; HEAD-GORDON, M. A fusion of the closed-shell coupled cluster singles and doubles method and valence-bond theory for bond breaking. **The Journal of chemical physics**, v. 137, n. 11, p. 114103, 21 set. 2012.

SPIRO, P. A.; JACOB, D. J.; LOGAN, J. A. Global inventory of sulfur emissions with 1°×1° resolution. **Journal of Geophysical Research**, v. 97, n. D5, p. 6023, 1992.

STACHNIK, R. A.; MOLINA, M. J. Kinetics of the reactions of mercapto radicals with nitrogen dioxide and oxygen. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 17, p. 4603–4606, ago. 1987.

SZALAY, P. G. et al. Multiconfiguration self-consistent field and multireference configuration interaction methods and applications. **Chemical reviews**, v. 112, n. 1, p. 108–81, 11 jan. 2012.

TAUBE, A. G. Alternative perturbation theories for triple excitations in coupled-cluster theory. **Molecular Physics**, v. 108, n. 21-23, p. 2951–2960, 10 nov. 2010.

TAYLOR, P. R. Coupled-cluster Methods in Quantum Chemistry. In: ROOS, B. O. (Ed.). **Lecture Notes in Quantum Chemistry II**. Lecture Notes in Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. v. 64p. 125–202.

TSUCHIYA, K.; KAMIYA, K.; MATSUI, H. Studies on the oxidation mechanism of H₂S based on direct examination of the key reactions. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 29, n. 1, p. 57–66, 1997.

TURNIPSEED, A. A.; BARONE, S. B.; RAVISHANKARA, A. R. Observation of methylthiyl radical addition to oxygen in the gas phase. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 19, p. 7502–7505, set. 1992.

URBAN, M. et al. Towards a full CCSDT model for electron correlation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 83, n. 8, p. 4041, 15 out. 1985.

VAN DUIJNEVELDT, F. B.; VAN DUIJNEVELDT-VAN DE RIJDT, J. G. C. M.; VAN LENTHE, J. H. State of the Art in Counterpoise Theory. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 7, p. 1873–1885, nov. 1994.

VARANDAS, A. J. C. Extrapolating to the one-electron basis-set limit in electronic structure calculations. **The Journal of chemical physics**, v. 126, n. 24, p. 244105, 28 jun. 2007.

VIEGAS, L. P.; VARANDAS, A. J. C. A detailed test study of barrier heights for the HO₂ + H₂O + O₃ reaction with various forms of multireference perturbation theory. **The Journal of chemical physics**, v. 136, n. 11, p. 114312, 21 mar. 2012.

- VIEGAS, L. P.; VARANDAS, A. J. C. Coupled-cluster reaction barriers of $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$: An application of the coupled-cluster//Kohn-Sham density functional theory model chemistry. **Journal of computational chemistry**, v. 35, n. 7, p. 507–17, 15 mar. 2014.
- WANG, B.; HOU, H. Theoretical investigations on the $\text{SO}_2 + \text{HO}_2$ reaction and the $\text{SO}_2\text{--HO}_2$ radical complex. **Chemical Physics Letters**, v. 410, n. 4-6, p. 235–241, jul. 2005.
- WANG, L.; ZHANG, J. Ab initio calculation on thermochemistry of $\text{CH}_3\text{SO}_x\text{H}$ ($x=1\text{--}3$) and H_2SO_y ($y=2,3$). **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 581, n. 1-3, p. 129–138, abr. 2002.
- WANG, N. S.; HOWARD, C. J. Kinetics of the reactions of mercapto and mercaptooxy with ozone. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 25, p. 8787–8794, dez. 1990.
- WANG, N. S.; LOVEJOY, E. R.; HOWARD, C. J. Temperature dependence of the rate constant for the reaction mercapto + nitrogen dioxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 22, p. 5743–5749, out. 1987.
- WARNECK, P. **Chemistry of the Natural Atmosphere**. [s.l.] Elsevier, 2000. v. 71
- WATTS, J. D.; GAUSS, J.; BARTLETT, R. J. Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree–Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 11, p. 8718, 1 jun. 1993.
- WAYNE, R. P. **Chemistry of Atmospheres**. 3. ed. New York: Oxford University Press, 2000.
- WEBSTER, P.; WALSH, A. D. The effect of sulfur dioxide on the second pressure limit of explosion of hydrogen-oxygen mixtures. **Symposium (International) on Combustion**, v. 10, n. 1, p. 463–472, jan. 1965.
- WERNER, H.-J. et al. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 2, p. 242–253, 21 mar. 2012.
- WERNER, H.-J.; KNOWLES, P. J. An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 9, p. 5803, 1 nov. 1988.
- WHEELER, S. E.; SCHAEFER, H. F. Thermochemistry of the HOSO radical, a key intermediate in fossil fuel combustion. **The journal of physical chemistry. A**, v. 113, n. 24, p. 6779–88, 18 jun. 2009.
- WIERZEJEWSKA, M.; OLBERT-MAJKUT, A. Theoretical studies of the reaction channels on the $\text{SO}_2/\text{OH}/\text{NO}$ singlet potential energy surface. **The journal of physical chemistry. A**, v. 111, n. 14, p. 2790–6, 12 abr. 2007.
- WILSON, C.; HIRST, D. M. No Title. **Progress in Reaction Kinetics and Mechanism**, 1996.
- WŁOCH, M.; GOUR, J. R.; PIECUCH, P. Extension of the renormalized coupled-cluster methods exploiting left eigenstates of the similarity-transformed hamiltonian to open-shell systems: a benchmark study. **The journal of physical chemistry. A**, v. 111, n. 44, p. 11359–82, 8 nov. 2007.
- ZACHARIAH, M. R.; SMITH, O. I. Experimental and numerical studies of sulfur chemistry in $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2$ flames. **Combustion and Flame**, v. 69, n. 2, p. 125–139, ago. 1987.

ZHENG, J. et al. A comparative assessment of the perturbative and renormalized coupled cluster theories with a noniterative treatment of triple excitations for thermochemical kinetics, including a study of basis set and core correlation effects. **The Journal of chemical physics**, v. 128, n. 4, p. 044108, 28 jan. 2008.

ZHOU, C. R.; SENDT, K.; HAYNES, B. S. Computational study of the reaction $\text{SH} + \text{O}_2$. **The journal of physical chemistry. A**, v. 113, n. 12, p. 2975–81, 26 mar. 2009.

APÊNDICE 1

Resumo dos resultados ROCCSD(T) para as estruturas estacionárias

Código	Estrutura	aV(T+d)Z		AV(Q+d)Z pontual		AV(5+d)Z pontual		ZPVE	v1	v2	v3	v4	v5	v6	T1	D1
		ROHF	ROCCSD(T)	ROHF	ROCCSD(T)	ROHF	ROCCSD(T)									
M1	HSO ₃	-547,747573	-548,441213	-547,760722	-548,493852	-547,763743	-548,510986	0,013246	121	391	617	944	1057	2684	0,034	0,125
M2	HSO ₃ [†]	-547,728597	-548,416930	-547,741460	-548,469351	-547,744523	-548,486568	0,014019	269	657	733	827	1013	2654	0,027	0,097
M3	anti-HSOO	-547,742552	-548,439728	-547,755792	-548,492477	-547,758822	-548,509618	0,013342	107	330	607	966	1142	2705	0,039	0,150
M4	HOSO ₃	-547,871576	-548,578698	-547,885766	-548,634891	-547,889211	-548,653342	0,016633	115	400	782	1083	1182	3739	0,019	0,051
M5	syn-HOOS	-547,751551	-548,465431	-547,764521	-548,518319	-547,767572	-548,535552	0,016019	153	390	629	860	1371	3646	0,030	0,099
M6	anti-HOOS	-547,751683	-548,467193	-547,764615	-548,519866	-547,767671	-548,537048	0,015588	112	351	507	853	1288	3733	0,030	0,090
M7	HOOS ₃ [†]	-547,827500	-548,436998	-547,749160	-548,489638	-547,752153	-548,506773	0,015215	1248 <i>i</i>	119	672	818	1342	3727	0,024	0,070
M8	HSO ₂	-547,762177	-548,540712	-547,842450	-548,598593	-547,846371	-548,617987	0,015994	459	817	996	1085	1308	2356	0,021	0,045
M9	HSO ₂ [*]	-547,736305	-548,482595	-547,776233	-548,538414	-547,779702	-548,556919	0,014874	399	722	954	993	1076	2386	0,032	0,123
M10	H...SO ₂	-547,804144	-548,06540	-547,681655	-548,461088	-547,684886	-548,478908	0,007178	16	38	118	512	1156	1364	0,021	0,055
T1	$TS_{HSO_3}^{HS+^3O_2}$	-547,620971	-548,424742	-547,633954	-548,475502	-547,636873	-548,491880	0,010956	131 <i>i</i>	53	160	311	1590	2695	0,041	0,125
T2	$TS_{HSO_3}^{HSO+^3O}$	-547,629753	-548,395809	-547,642721	-548,446917	-547,645814	-548,463791	0,012228	233 <i>i</i>	230	517	967	1163	2490	0,029	0,100
T3	$TS_{HSO_3}^{HSO_3^*}$	-547,668474	-548,407042	-547,681655	-548,461088	-547,684886	-548,478908	0,012266	421 <i>i</i>	329	531	861	1021	2642	0,023	0,054
T4	$TS_{HSO_2}^{HSO_3^*}$	-547,659452	-548,405807	-547,672787	-548,459800	-547,676044	-548,477580	0,011783	888 <i>i</i>	219	451	888	1032	2582	0,053	0,197
T5	$TS_{HSO_2}^{H+SO_2}$	-547,793344	-548,503247	-547,808222	-548,560387	-547,812104	-548,579673	0,008030	670 <i>i</i>	248	258	509	1151	1358	0,024	0,054
T6	$TS_{HSO_2}^{HSO_3}$	-547,766825	-548,492841	-547,781200	-548,549525	-547,784849	-548,568341	0,011939	1664 <i>i</i>	427	633	908	1254	2018	0,037	0,124
T7	$TS_{HSO_3}^{H+SO_2}$	-547,766684	-548,490084	-547,781338	-548,546696	-547,785093	-548,565632	0,008361	1856 <i>i</i>	260	491	555	1075	1289	0,032	0,101
T8	$TS_{syn-HOOS}^{HSO_3}$	-547,663205	-548,405662	-547,675977	-548,458745	-547,678963	-548,476026	0,011939	2157 <i>i</i>	614	719	965	978	1964	0,039	0,141
T9	$TS_{syn-HOOS}^{HSO_3}$	-547,677499	-548,465418	-547,690637	-548,517380	-547,693723	-548,534420	0,013470	125 <i>i</i>	150	235	665	1128	3735	0,036	0,101
T10	[†] syn-HSOO	-547,740523	-548,439579	-547,753743	-548,492306	-547,756762	-548,509441	0,013005	218 <i>i</i>	377	559	950	1137	2686	0,040	0,151
T11	[†] HSOO ₃	-547,742742	-548,439713	-547,755972	-548,492444	-547,759002	-548,509583	0,012866	205 <i>i</i>	323	594	910	1132	2688	0,038	0,147
T12	[†] syn-HSOO*	-547,718453	-548,401280	-547,736781	-548,478436	-547,739797	-548,495588	0,012869	443 <i>i</i>	314	686	938	1029	2682	0,022	0,071
T13	[†] anti-HSOO*	-547,719356	-548,400522	-547,732320	-548,452991	-547,735371	-548,470150	0,012835	336 <i>i</i>	299	692	906	1023	2714	0,021	0,066
T14	[†] HOOS ₃	-547,751678	-548,465140	-547,764631	-548,517921	-547,767672	-548,535121	0,015583	219 <i>i</i>	384	590	841	1335	3691	0,029	0,091

APÊNDICE 2

Resumo dos resultados ROCCSD(T) para os fragmentos da SEP [H,S,O,O]

Fragmento	aV(T+d)Z		aV(Q+d)Z pontual		aV(5+d)Z pontual		ZPVE	Geometria	ν_1	ν_2	ν_3
	ROHF	ROCCSD(T)	ROHF	ROCCSD(T)	ROHF	ROCCSD(T)					
^2H	-0,499821		-0,499948		-0,499995		-	-	-	-	-
^3O	-74,806508	-74,978641	-74,811064	-74,994931	-74,812258	-75,000407	-	-	-	-	-
^3S	-397,504026	-397,656925	-397,506712	-397,668282	-397,507133	-397,671759	-	-	-	-	-
^2OH	-75,416514	-75,645398	-75,421435	-75,664284	-75,422677	-75,670403	0,008472	0,973	3719	-	-
$^1\text{O}_2$	-149,588241	-150,093598	-149,598280	-150,131624	-149,600701	-150,144184	0,003358	1,226	1474	-	-
$^3\text{O}_2$	-149,653607	-150,140358	-149,663661	-150,177950	-149,666077	-150,190267	0,003592	1,213	1577	-	-
^2SH	-398,101252	-398,293090	-398,104281	-398,306680	-398,104824	-398,310835	0,005807	1,343	2693	-	-
^1SO	-472,340834	-472,790135	-472,349228	-472,823978	-472,351203	-472,835148	0,002483	1,505	1090	-	-
^3SO	-472,392675	-472,826256	-472,401044	-472,859459	-472,403013	-472,870448	0,002608	1,493	1145	-	-
^2HSO	-472,968428	-473,423086	-472,977211	-473,458278	-472,979286	-473,469839	0,010668	1,370 (H-S); 1,495 (S-O); 104,9° (HSO)	1052	1187	2443
^2HOS	-472,976749	-473,421707	-472,985086	-473,456000	-472,986938	-473,466945	0,013221	0,967 (H-O); 1,642 (O-S); 107,9° (HSO)	845	1191	3767
$^2\text{HO}_2$	-150,232284	-150,725748	-150,242190	-150,764387	-150,244651	-150,776997	0,014124	0,974 (H-O); 1,336 (O-O); 104,2° (HOO)	1124	1432	3644
$^1\text{SO}_2$	-547,304629	-548,006271	-547,319387	-548,063046	-547,323261	-548,082232	0,006912	1,443 (S-O); 119,25° (OSO)	512	1156	1366

Unidades: [energia]=Hartree; [frequências]= cm^{-1} ; [parâmetros geométricos]= Å , $^\circ$.

APÊNDICE 3

Resumo das energias totais extrapoladas CBS para os fragmentos da SEP [H,S,O,O]

Fragmento	aV(6+d)Z	HF-3/CLAS-3		PET-3		CLASTOT-2		CLASTOT-3	
		CBS	ΔE (6-CBS)						
¹ SO ₂	-548,089301	-548,099268	0,009967	-548,100013	0,010713	-548,102362	0,013061	-548,103570	0,014270
² HSO	-473,474130	-473,480339	0,006208	-473,481956	0,007826	-473,481969	0,007839	-473,483106	0,008976
³ SO	-472,874537	-472,880312	0,005775	-472,881613	0,007076	-472,881978	0,007441	-472,882956	0,008419
² SH	-398,312505	-398,314918	0,002413	-398,316538	0,004033	-398,315194	0,002689	-398,315995	0,003491
³ O ₂	-150,194534	-150,201308	0,006773	-150,203316	0,008782	-150,203190	0,008656	-150,204442	0,009908
² OH	-75,672461	-75,676051	0,003590	-75,677187	0,004726	-75,676823	0,004362	-75,677532	0,005072
³ S	-397,673226	-397,675081	0,001855	-397,676509	0,003284	-397,675407	0,002181	-397,676071	0,002845
³ O	-75,002222	-75,005202	0,002980	-75,005602	0,003380	-75,006153	0,003931	-75,006533	0,004311

ΔE = diferença entre as energia aV(6+dZ) e CBS. [energia]=Hartree; [frequências]=cm⁻¹.

APÊNDICE 4 - RESUMO DOS RESULTADOS ROCCSD(T)/CBS PARA AS ESTRUTURAS ESTACIONÁRIAS DA SEP [H,S,O,O]

Código	Estrutura	HF-3	CLAS-3	HF-3/CLAS-3	PET-3	CLASTOT-2	CLASTOT-3
M1	HSO ₃	-547,764645	-0,761991	-548,526636	-548,529634	-548,528963	-548,530849
M2	HSO ₃ ⁺	-547,745480	-0,756817	-548,502297	-548,504631	-548,504631	-548,506330
M3	<i>anti</i> -HSO ₃	-547,759722	-0,765552	-548,525274	-548,528401	-548,527602	-548,529526
M4	HOSO ₃	-547,890316	-0,779819	-548,670135	-548,672723	-548,672700	-548,674527
M5	<i>syn</i> -HOOS	-547,768510	-0,782899	-548,551409	-548,554230	-548,553633	-548,555507
M6	<i>anti</i> -HOOS	-547,768617	-0,784228	-548,552844	-548,555586	-548,555075	-548,556919
M7	HOOS ₃ ⁺	-547,753061	-0,769487	-548,522549	-548,525420	-548,524751	-548,526636
M8	HSO ₂	-547,847765	-0,787633	-548,635398	-548,636660	-548,638335	-548,639761
M9	HSO ₂ ⁺	-547,780839	-0,792801	-548,573639	-548,575581	-548,576335	-548,577941
M10	H...SO ₂	-	-	-	-	-548,602763	-
T1	$TS_{HSO_3}^{HS+^3O_2}$	-547,637719	-0,869121	-548,506840	-548,510341	-548,509063	-548,511051
T2	$TS_{HSO_3}^{HSO+^3O}$	-547,646783	-0,832202	-548,478986	-548,481107	-548,481495	-548,483047
T3	$TS_{HSO_3}^{HSO_3^*}$	-547,685936	-0,809286	-548,495221	-548,497302	-548,497604	-548,499274
T4	$TS_{HSO_2}^{HSO_3^*}$	-547,677096	-0,816723	-548,493818	-548,496032	-548,496235	-548,497929
T5	$TS_{HSO_2}^{H+SO_2}$	-547,813474	-0,783317	-548,596790	-548,597642	-548,599909	-548,601151
T6	$TS_{HSO_2}^{HOSO_3}$	-547,786091	-0,799287	-548,585378	-548,587213	-548,588083	-548,589685
T7	$TS_{HSO_3}^{H+SO_2}$	-547,786387	-0,796187	-548,582574	-548,584008	-548,585499	-548,586933
T8	$TS_{syn-HOOS}^{HSO_3}$	-547,679875	-0,812132	-548,492007	-548,494824	-548,494158	-548,496057
T9	$TS_{syn-HOOS}^{HSO_3}$	-547,694670	-0,855187	-548,549857	-548,552411	-548,552299	-548,554012
T10	[†] <i>syn</i> -HSO ₃	-547,757655	-0,767434	-548,525090	-548,528214	-548,527418	-548,529340
T11	[†] HSO ₃	-547,759901	-0,765334	-548,525235	-548,528349	-548,527564	-548,529483
T12	[†] <i>syn</i> -HSO ₃ [*]	-547,735416	-0,751282	-548,486698	-548,489304	-548,489018	-548,490797
T13	[†] <i>anti</i> -HSO ₃ [*]	-547,736310	-0,749534	-548,485843	-548,488471	-548,488154	-548,489939
T14	[†] HOOS ₃	-547,768604	-0,782332	-548,550937	-548,553756	-548,553166	-548,555035
T15	[†] <i>syn</i> -HOOS [*]	-547,740717	-0,770688	-548,511405	-548,514347	-548,513583	-548,515498
T16	[†] <i>anti</i> -HOOS [*]	-547,750190	-0,767802	-548,517992	-548,520895	-548,520154	-548,522060
T17	[†] HSO ₂	-547,805590	-0,793772	-548,599362	-548,600867	-548,602170	-548,603688
T18	TS_{HOSO}^{HOSO}	-547,822248	-0,797486	-548,619734	-548,622447	-548,622201	-548,624082

Energias absolutas, em Hartree.

APÊNDICE 5 - RESUMO DAS ENERGIAS CASSCF(19,13)/MRCI OBTIDAS NAS GEOMETRIAS OTIMIZADAS ROCCSD(T)

Código	Estrutura	CASSCF	MRCI	MRCI+Q DR (fixo)	MRCI+Q DR (rlx.)	MRCI+Q DS (fixo)	MRCI+Q DS (rlx.)	MRCI+Q Pople (fixo)	MRCI+Q Pople (rlx.)
M1	HSO ₃	-547,879139	-548,366929	-548,427584	-548,4268824	-548,436198	-548,435284	-548,427000	-548,425747
M2	HSO ₃ [†]	-547,856774	-548,343548	-548,405048	-548,4039843	-548,413942	-548,412552	-548,404558	-548,402901
M3	anti-HSOO	-547,864885	-548,365921	-548,429182	-548,4283998	-548,438323	-548,437301	-548,428673	-548,427307
M4	HOSO _s	-547,984032	-548,500270	-548,563963	-548,5633655	-548,572927	-548,572151	-548,563297	-548,562135
M5	syn-HOOS	-547,885213	-548,388734	-548,452827	-548,4520529	-548,462175	-548,461161	-548,452367	-548,451000
M6	anti-HOOS	-547,887190	-548,390557	-548,454691	-548,4538567	-548,464055	-548,462962	-548,454237	-548,452804
M7	HOOS _s [*]	-547,857234	-548,360205	-548,424109	-548,4241086	-548,433409	-548,433409	-548,422419	-548,423637
M8	HSO ₂	-547,946504	-548,464639	-548,527587	-548,5269769	-548,536292	-548,535503	-548,526830	-548,525665
M9	HSO ₂ [*]	-547,893876	-548,406208	-548,470509	-548,4698209	-548,479738	-548,478839	-548,469952	-548,468681
T1	H...SO ₂	-547,877102	-548,364134	-548,424788	-548,4242132	-548,433416	-548,432667	-548,424213	-548,423097
T2	$TS_{HSO_3}^{HS+^3O_2}$	-547,851356	-548,332808	-548,393011	-548,3922901	-548,401615	-548,400675	-548,392466	-548,391194
T3	$TS_{HSO_3}^{HSO+^3O}$	-547,826752	-548,331527	-548,394928	-548,3944269	-548,404036	-548,403380	-548,394384	-548,393322
T4	$TS_{HSO_3}^{HSO_3^*}$	-547,826534	-548,332249	-548,396360	-548,3956844	-548,405668	-548,404783	-548,395872	-548,394613
T5	$TS_{HSO_2}^{HSO_3^*}$	-547,926272	-548,430728	-548,490597	-548,4898183	-548,498660	-548,497658	-548,489738	-548,488423
T6	$TS_{HSO_2}^{H+SO_2}$	-547,899552	-548,415309	-548,479118	-548,4787473	-548,488127	-548,487644	-548,479118	-548,477550
T7	$TS_{HSO_2}^{HSO_3}$	-547,909354	-548,416907	-548,478311	-548,4773649	-548,486762	-548,485540	-548,477547	-548,476034
T8	$TS_{HSO_3}^{H+SO_2}$	-547,825052	-548,329407	-548,394275	-548,3933329	-548,403849	-548,402611	-548,393881	-548,392322
T9	$TS_{syn-HOOS}^{HSO_3}$	-547,890445	-548,394304	-548,459189	-548,4580985	-548,468780	-548,467347	-548,458805	-548,457082
T10	$TS_{syn-HOOS}^{HSO_3}$	-547,863821	-548,365426	-548,428888	-548,4280731	-548,438080	-548,437014	-548,428391	-548,426988
T11	[†] syn-HSOO	-547,865213	-548,365881	-548,429133	-548,4283473	-548,438280	-548,437252	-548,428629	-548,427258
T12	[†] HSO ₃	-547,828151	-548,326689	-548,389427	-548,3886314	-548,398459	-548,397419	-548,388901	-548,387525
T13	[†] syn-HSOO*	-547,828722	-548,326365	-548,388804	-548,3880674	-548,397763	-548,396801	-548,388261	-548,386953
T14	[†] anti-HSOO*	-547,884972	-548,388308	-548,452362	-548,4515801	-548,461703	-548,460678	-548,451901	-548,450526
T15	[†] HOOS _s	-547,847117	-548,349298	-548,412824	-548,4121695	-548,422024	-548,421167	-548,412327	-548,411096
T16	[†] syn – HOOS*	-547,854881	-548,356272	-548,419357	-548,4187376	-548,428436	-548,427627	-548,418826	-548,417639
T17	[†] anti – HOOS*	-547,908059	-548,427390	-548,491422	-548,4907855	-548,500427	-548,499601	-548,490749	-548,489542
T18	[†] HSO ₂	-547,930046	-548,449328	-548,514147	-548,5135286	-548,523391	-548,522585	-548,513548	-548,512350

Correções: DR – Davidson renormalizada (0.0); DS– Davidson-Silver (0.0); Pople (0.0). c0: fixo (0.0); rlx – relaxado (0.0). Energias absolutas (Hartree).

APÊNDICE 6

ENERGIAS EM NÍVEL CASSCF, MRCI E MRCI+Q PARA FRAGMENTOS COM GEOMETRIAS OTIMIZADAS EM ROCCSD(T)

Fragmento	CASSCF	MRCI	MRCI+Q DR (fixo)	MRCI+Q DR (rlx.)	MRCI+Q DS (fixo)	MRCI+Q DS (rlx.)	MRCI+Q Pople (fixo)	MRCI+Q Pople (rlx.)
³ O	-74,805562	-74,971890	-74,978562	-74,978562	-74,978841	-74,978841	-74,976397	-74,975225
² OH	-75,440717	-75,635697	-75,644613	-75,644545	-75,645040	-75,644965	-75,642190	-75,641683
³ O ₂	-149,759287	-150,111850	-150,138431	-150,138020	-150,140599	-150,140119	-150,135153	-150,133741
¹ O ₂	-149,724325	-150,075655	-150,101349	-150,101044	-150,103376	-150,103021	-150,098145	-150,097865
² SH	-398,118869	-398,281434	-398,293761	-398,293720	-398,294773	-398,294725	-398,290524	-398,289825
³ SO	-472,455629	-472,787743	-472,822108	-472,821389	-472,826074	-472,825182	-472,818450	-472,816349
² HSO	-473,048451	-473,384849	-473,419179	-473,418773	-473,423081	-473,422578	-473,416057	-473,415108
¹ SO ₂	-547,438121	-547,936578	-547,994308	-547,993712	-548,001870	-548,001109	-547,992887	-547,992247

Energias em Hartree. Notações das energias corrigidas MRCI+Q iguais ao do Apêndice 5.

APÊNDICE 7

RESUMO DAS ENERGIAS TOTAIS EXTRAPOLADAS CBS CLASTOT-2 PARA OS FRAGMENTOS DA SEP [H,S,O,O] EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES NÍVEIS DE TEORIA

Estrutura	Nível de teoria		Energias				ZPVE
	Geometria	Energia	aV(T+d)Z	aV(Q+d)Z	aV(5+d)Z	CBS	aV(T+d)Z
(OH+ ³ SO)	MRCI	MRCI	-548,393777	-548,440052	-548,455300	-548,471299	0,011065
		MRCI+Q	-548,456732	-548,506377	-548,522455	-548,539324	-
(OH... ³ SO) dubleto	MRCI	MRCI	-548,398563	-548,444606	-548,459712	-548,475561	-
		MRCI+Q	-548,461893	-548,511288	-548,527212	-548,543919	-
(OH... ³ SO) quarteto	ROCCSD(T)	ROCCSD(T)	-548,476988	-548,528798	-548,545740	-548,563515	0,012791
$TS_{OH+^3SO}^{anti-HOOS}$	MRCI	MRCI	-548,387369	-548,433659	-548,448822	-548,464730	0,014328
		MRCI+Q	-548,452912	-548,502701	-548,518696	-548,535477	-
anti-HOOS	MRCI	MRCI	-548,387847	-548,434366	-548,449603	-548,465590	0,015857
		MRCI+Q	-548,452862	-548,502923	-548,519001	-548,535870	-
(HS+ ³ O ₂)	MRCI	MRCI	-548,4212768	-548,4700827	-548,4855517	-548,436401	0,009812
	MRCI+Q	MRCI+Q	-548,4212768	-548,4700827	-548,4855517	-548,501781	0,009683
(HS... ³ O ₂)	MRCI	MRCI	-548,3592116	-548,4051112	-548,4199800	-548,437244	0,011828
	MRCI+Q	MRCI+Q	-548,4226159	-548,4723431	-548,4880368	-548,503330	0,011549
$TS_{HSOOS}^{HS+^3O_2}$	MRCI	MRCI	-548,3592116	-548,4051112	-548,4199800	-548,435580	0,011828
	MRCI+Q	MRCI+Q	-548,4226159	-548,4723431	-548,4880368	-548,504502	0,011549
syn-HSOO	MRCI	MRCI	-548,3609651	-548,4075206	-548,4227018	-548,438630	0,015886
	MRCI+Q	MRCI+Q	-548,4261759	-548,4761969	-548,4921939	-548,508978	0,015607

Energias em Hartree.