

Química Teórica & Computacional

Aplicações em Estrutura e Dinâmica Molecular

A. J. C. VARANDAS *

Discutem-se desenvolvimentos recentes na área da química teórica/computacional com especial ênfase no cálculo de superfícies de energia potencial e dinâmica de reacções químicas elementares.

INTRODUÇÃO

Com o apoio das ciências exactas o Homem tem procurado racionalizar e quantificar os fenómenos do mundo microscópico e macroscópico. Devido à sua importante contribuição para esta visão global do Universo, a Química assume hoje um papel vital no mundo.

Principal responsável pelo ritmo acelerado de progresso a que temos assistido nas últimas décadas, o computador permitiu ao Homem reduzir de séculos a décadas, a anos, e mesmo a fracções do ano ou mês o tempo que media entre a descoberta científica e a sua aplicação. De facto, o uso de computadores está generalizado. Sem ele o cientista fica incapacitado de efectuar os muitos milhares ou milhões de operações numéricas necessárias ao tratamento estatístico das suas medições laboratoriais ou à exploração quantitativa da sua teoria preferida. Pode dizer-se que – com o aparecimento e evolução do computador, minicomputador, computador pessoal e supercomputador – se iniciou há cerca de quarenta anos uma nova era sócio-económica, que, por analogia com o passado onde distinguimos as idades da pedra, do bronze e do ferro, é geralmente referida como a idade do computador. E, como então, as ferramentas continuam a caracterizar a dimensão e o poder do Homem: no passado, a dimensão física, no presente, a intelectual.

Como procurarei realçar, a Química sentiu profundamente o

começo desta nova era. Podendo ser definida como a ciência que estuda os rearranjos dos átomos a nível molecular, a Química visa o estudo e compreensão das propriedades estruturais das substâncias e o modo como estas se transformam nas reacções.

Se bem que a hipótese da estrutura atómica da matéria tenha sido proposta na Antiguidade Clássica por Demócrito e Lucrécio, deve-se a Dalton o moderno conceito de átomo, e a Rutherford (1911) as propriedades gerais da estrutura atómica. Contudo, cedo se verificava que uma compreensão plena da estrutura atómica e molecular da matéria não podia ser feita à luz dos princípios da mecânica, óptica e electrodinâmica clássicas. Seria nos anos vinte, com os trabalhos de Schrödinger (1925, 1926), Heisenberg (1926a, 1926b), Pauli (1925), Dirac (1926) e outros, que surgia uma nova mecânica – mecânica quântica – à luz da qual todos os fenómenos químicos pareciam encontrar uma explicação racional. Se bem que já nessa altura alguns problemas de fundamental interesse tivessem sido resolvidos de modo a comprovar a validade da nova teoria atómica [e.g., os cálculos efectuados por Heitler e London (1927) na molécula de hidrogénio], os avanços mais espectaculares nas aplicações da mecânica quântica a sistemas polieletrónicos só viriam a surgir com o aparecimento do computador nos anos cinquenta. Assim, é natural que muitas vezes se associem os aspectos teórico e computacional sob a designação de química teórica.

É ainda legítimo que se atribua às experiências computacionais um papel de importância semelhante, na sua complementaridade, ao das experiências convencionais de

laboratório. Aquelas diferem destas no facto de as primeiras utilizarem átomos, moléculas e radiações simuladas e não entidades reais. Se esta pode constituir a maior dificuldade na justificação do resultado teórico, não deixa, por outro lado, de ser também uma das suas maiores virtudes ao possibilitar a realização de experiências de difícil, senão impossível, concretização laboratorial. Pode, pois, dizer-se que cabe à química computacional não apenas o papel de racionalizar os resultados laboratoriais à luz de um modelo matemático, e.g. a equação fundamental da mecânica quântica devida a Schrödinger, mas também o de, com base em informação normalmente inacessível pela via laboratorial, fazer previsões para sistemas afins ainda não estudados laboratorialmente.

Como se sabe, no mundo macroscópico, as grandezas observadas reflectem médias referentes a um número de espécies moleculares da ordem de grandeza do número de Avogadro. Todavia, espera-se que os valores medidos dependam intimamente dos fenómenos de colisão que têm lugar ao nível molecular. Para um sistema multicorpos com tal dimensão é, porém, impensável pretender resolver as equações do movimento mesmo que, para tal, se tivesse ao dispor computadores de gerações futuras. A mecânica estatística procura evitar tal dificuldade definindo os estados do sistema fisicamente acessíveis, associando a cada um daqueles estados uma probabilidade de ocorrência. Procura assim substituir o problema dinâmico – média temporal – por um estatístico – média estatística. Embora, tal como para a mecânica clássica e a mecânica quântica, as bases da mecânica estatística possam ser de natureza axiomática, que apenas carecerão de

validação *a posteriori* através das previsões a que conduzirem, é importante – para que aquele corpo de teorias forme um todo coerente – que os seus princípios possam encontrar uma fundamentação em termos da dinâmica clássica, semiclássica ou quântica que regulam os fenómenos de colisão molecular.

Na impossibilidade de uma demonstração, Boltzmann introduziria em 1871 a chamada hipótese ergódica, estabelecendo a equivalência das médias temporal e de ensemble para qualquer propriedade macroscópica numerável (*e.g.*, Penrose 1970). Postulava assim que a trajectória do sistema no espaço de fase cobria toda a superfície de energia definida pelo princípio da conservação da energia total (*e.g.*, Varandas 1985). Não obstante as dificuldades conceptuais da hipótese ergódica, simulações computacionais realizadas nas duas últimas décadas permitiram estabelecer que o comportamento postulado para sistemas macroscópicos pode ser encontrado mesmo em sistemas infinitamente mais simples formados por dois ou mais osciladores lineares acoplados (*e.g.*, Ford 1973, Brumer 1981, Noid *et al.* 1981, Rice 1981, Tabor 1981, Percival e Richards 1982, Schuster 1988, Morais e Varandas 1992). Em síntese, a mecânica estatística estabelece os princípios e o formalismo matemático necessários ao cálculo de propriedades macroscópicas a partir dos correspondentes parâmetros dinâmicos microscópicos, por sua vez calculados com base num modelo molecular que constitui a essência da química estrutural.

Com a química quântica e o computador é hoje possível prever e racionalizar a maioria das observações experimentais. Não apenas pelas dificuldades, por vezes insuperáveis devido a razões físicas, económicas, e outras, que se colocam a nível laboratorial, mas também pelo seu importante papel racionalizador e precursor de novas experiências, facilmente se reconhece a importância crucial da modelização e simulação computacional em química (Almlöf *et al.* 1988, Clementi 1990).

No que se segue, apresento de modo breve exemplos de estudos teórico/computacionais que estamos a efectuar na área da estrutura e dinâmica molecular. Especificamente,

concentrarei a atenção em estudos de espectroscopia rotovibracional e dinâmica de processos de colisão molecular reactivos utilizando superfícies de energia potencial realistas. Estudos de colisões não reactivas com importância na simulação de processos físicos, *e.g.*, propriedades termofísicas de gases reais simples em regime de diluição infinita (Morais e Varandas 1985, Castro *et al.* 1990, Silva *et al.* 1990, Varandas e Silva 1992) e secções eficazes de troca de spin (Braga e Varandas 1990), não serão aqui abordados. Mais do que aos métodos utilizados, darei relevo aos objectivos e eventual impacto do seu estudo, limitando o formalismo matemático a um mínimo indispensável.

ESTRUTURA MOLECULAR

A solução de qualquer problema molecular passa, em princípio, pela resolução da equação de Schrödinger, tratando os núcleos e electrões em pé de igualdade. Todavia, não considerando casos triviais, a solução exacta de tal problema não é possível. De facto, tal implicaria à partida o conhecimento de um operador hamiltoniano exacto, que por sua vez não se conhece. Todavia podem obter-se resultados de grande interesse qualitativo e quantitativo usando hamiltonianos modelo.

A dificuldade do problema pode ser minimizada – se bem que seja ainda enorme – se atendermos a que a massa do núcleo atómico mais leve, o protão, é cerca de 1837 vezes maior do que a do electrão. Tal simplificação remonta aos primórdios da mecânica quântica, tendo ficado conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer (1927) em homenagem aos seus autores. Atendendo à diferença das massas do electrão e dos núcleos, Born e Oppenheimer sugeriram que os seus movimentos fossem tratados independentemente, o que corresponde a admitir que a velocidade dos electrões é de tal modo superior à dos núcleos que os primeiros reajustam instantaneamente as suas posições face a qualquer movimento nuclear. Assim a equação de Schrödinger global divide-se em duas outras: uma respeitante aos electrões para um dado arranjo fixo dos núcleos equação de Schrödinger electrónica – e outra referente ao movimento dos núcleos

sob a acção do potencial efectivo criado pelos electrões – equação de Schrödinger nuclear. Para a maior parte dos fenómenos químicos a aproximação de Born-Oppenheimer pode considerar-se válida.

Da resolução da equação de Schrödinger electrónica resultam conceitos de grande importância em química estrutural como sejam os de geometria molecular e força interatómica (intermolecular), todos eles contidos num mais geral denominado superfície de energia potencial. Além disso, porque o movimento dos núcleos é governado pelo potencial efectivo criado pelos electrões, pode ainda dizer-se que a estrutura electrónica dos átomos e moléculas está na base de toda a química estrutural e dinâmica. Este facto está realçado na afirmação de Bryce Crawford Jr. (1953): “a natureza da ligação química é o problema chave de toda a química”.

O conceito de superfície de energia potencial assume toda a sua dimensão e importância ao unificar vários domínios teóricos e experimentais da química-física (Murrell *et al.* 1984, Hirst 1985, Varandas 1988b). Está no âmago da espectroscopia e é imprescindível no estudo teórico dos fenómenos de colisão molecular. Estando ainda na base da compreensão e cálculo das propriedades macroscópicas da matéria em termos de parâmetros estruturais e dinâmicos das moléculas, o seu interesse multidisciplinar na interpretação de trabalhos em plasmas, *lasers* e poluição atmosférica tem sido crescente.

Apesar das simplificações resultantes da aproximação de Born-Oppenheimer, a dificuldade na resolução da equação de Schrödinger é, em geral, demasiado grande para que possa ser resolvida sem simplificações adicionais. Assim, podem apontar-se três graus de aproximação no estudo da estrutura electrónica de átomos e moléculas pelo método variacional, *i.e.* calculando a energia por minimização da funcional

$$E(\Psi) = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

onde Ψ é uma função de onda arbitrária para o sistema, normalizável no mesmo espaço da função de onda exacta e \hat{H} é

o Hamiltoniano do sistema. A aproximação mais simples corresponde ao método de campo autocoerente monoconfiguracional ou Hartree-Fock (Hartree 1927, Fock 1930). Neste método, também dito da partícula independente, a função de onda Ψ é escrita como um determinante de funções monoelectrónicas, orbitais, sendo estas ajustadas até obtenção da melhor função de onda no sentido variacional acima descrito. Em termos físicos, o modelo implica que cada electrão se move, sujeito a restrições impostas pelo princípio da exclusão de Pauli, no campo electrostático médio de todas as outras partículas. Todavia, os movimentos e posições instantâneas de dois ou mais electrões não estão explicitamente correlacionados. Não obstante esta limitação, o método Hartree-Fock pode conduzir a bons resultados em muitas situações, sendo pela sua simplicidade, o método a escolher para sistemas poliatômicos com grande número de átomos.

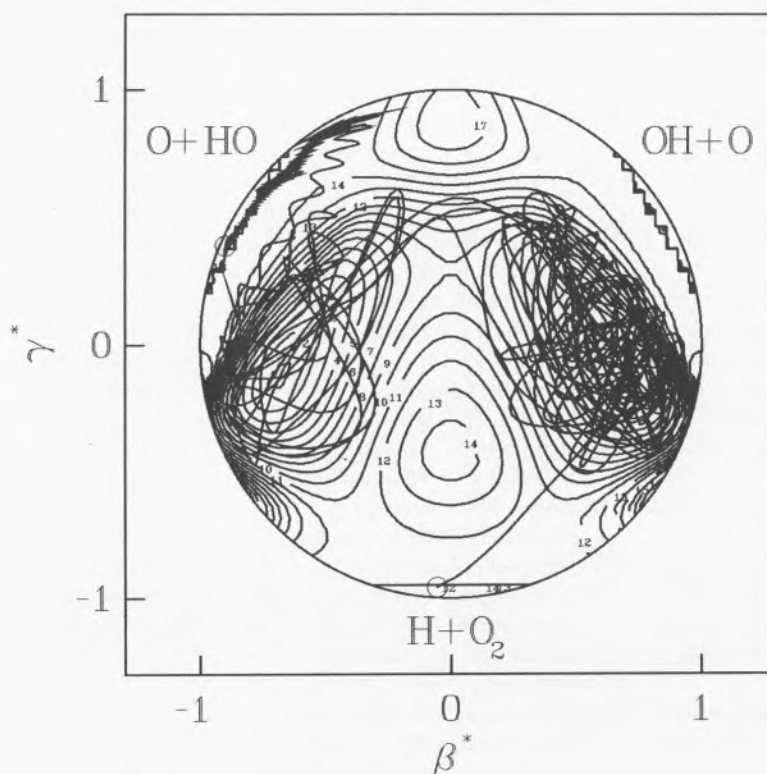
Contudo, a correlação electrónica pode ter um papel fundamental em muitos casos, *e.g.*, no estudo de processos que envolvam a formação

ou ruptura de ligações químicas, não podendo, em geral, ser ignorada. Os métodos mais comumente utilizados para cálculo da energia electrónica que dão conta da correlação fundamentam-se em generalizações da função de onda Hartree-Fock, *i.e.*, consideram a função de onda como uma combinação linear de vários determinantes ou configurações (*e.g.*, Szabo e Ostlund 1982). Se tanto os coeficientes lineares da expansão multideterminante como as próprias orbitais forem optimizados, o método designa-se por método do campo autocoerente multiconfiguracional ou MCSCF, da designação em inglês *multiconfiguration self-consistent-field* (*e.g.*, Shepard 1987). Neste

caso, a função de onda pode comportar tipicamente até 10^5 determinantes usando os meios computacionais mais modernos (Almlöf *et al.* 1988). Por outro lado, se apenas os coeficientes lineares da expansão multideterminante forem optimizados, tem-se o método de interacção de configurações ou CI, de *configuration interaction* (Shavitt 1977), podendo neste caso o número de determinantes atingir 10^7 (Bauschlicher e Taylor 1987). Neste campo, o estado-da-arte combina as metodologias MCSCF e CI, designando-se o correspondente método por interacção de configurações multireferencial ou MR CI, de *multireference CI* (Shavitt 1984, Werner 1987).

Figura 1. Superfície de energia potencial para o estado electrónico fundamental do radical HO_2 . $\beta^* = 3^{1/2}(\sigma_2 - \sigma_3)$ e $\gamma^* = (2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3)$, onde $\sigma_i = R_i^2/Q$ e $Q = \sum_{i=1}^3 R_i^2$ traduz a soma dos quadrados das separações interatómicas na molécula triatómica. A separação entre contornos sucessivos é de 5 kcal mol⁻¹, correspondendo o primeiro contorno a -54 kcal mol⁻¹. O círculo interior delimita o espaço fisicamente acessível ao movimentos dos núcleos atômicos, sendo unitário o respectivo raio. Mostra-se também, sobreposta, uma trajectória típica relativa ao processo reactivo $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^* \rightarrow \text{OH} + \text{O}$, indicando-se com pequenos círculos o início e

o fim da integração envolvida. Note-se que, nos canais assintóticos, uma digressão de ida e volta da trajectória ao longo de uma corda do círculo corresponde a uma rotação da molécula diatómica no caso de uma colisão coplanar, correspondendo pequenas oscilações ao longo do referido percurso a vibrações moleculares. Observe-se a formação de um "complexo" duradouro associado à retenção da trajectória (captura) nos poços de potencial referentes às duas estruturas isoméricas do radical hidroperoxilo. Observe-se também o facto de a reacção ocorrer após isomerização, *i.e.*, $\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{O}^* \rightarrow \text{O}_3\text{O}_2\text{H}^* \rightarrow \text{O}_3\text{O}_2 + \text{H}$.



Não obstante os progressos feitos nesta matéria, as aplicações mais recentes (*e.g.*: Schwenke *et al.* 1987, Varandas *et al.* 1987, Bauschlicher *et al.* 1988, Walch *et al.* 1988, Lynch *et al.* 1991) do método MR CI traduzem-se no que comumente se designa por FVCAS-CISD, de *full-valence complete-active-space plus singles and doubles configuration interaction*. Neste caso a função de onda de referência, a partir da qual se constrói a expansão CI, é obtida de um cálculo MC SCF em que a função de onda inclui todos os determinantes obtidos por excitação dos electrões no espaço de valência, seguindo-se-lhe uma expansão CI contendo todas as excitações de um e dois electrões.

Podem assim distinguir-se dois tipos de correlação electrónica (Sinanoğlu 1964, Shavitt 1984). A energia de correlação não-dinâmica ou interna define-se como

$$E_{nd} = E_{FVCAS} - E_{HF}$$

e dá conta de degenerescências ou quase-degenerescências entre as orbitais de valência. Por sua vez a fracção da energia de correlação dinâmica calculada ao nível de excitações SD é dada por

$$E_{dcSD} = E_{FVCAS-CISD} - E_{FVCAS}$$

traduzindo a verdadeira correlação dinâmica dos electrões no seu movimento. Devido à elaboração do método e requisitos computacionais, os cálculos FVCAS-CISD estão longe de ser rotina, constituindo o estado-da-arte neste domínio.

O cálculo *ab initio* da superfície de energia potencial molecular requer uma resolução ponto-a-ponto da equação de Schrödinger electrónica (*e.g.*, Szabo e Ostlund 1982). Mesmo quando proveniente de cálculos FVCAS-CISD, a energia potencial calculada requer frequentemente, para utilização em estudos de dinâmica química, a introdução de correcções semiempíricas (Brown e Truhlar 1985, Varandas 1989). Tal facto pode atribuir-se a limitações práticas impostas no tamanho da base de funções utilizada para representar as orbitais e no número de determinantes utilizados na expansão CI. O método DMBE-SEC, de *double many-body expansion scaled external correlation* (Varandas 1989),

revela-se de grande utilidade para este efeito, corrigindo a energia FVCAS-CISD de acordo com

$$E_{dc}^{(n)} = \frac{E_{FVCAS-CISD}^{(n)} - E_{FVCAS}^{(n)}}{J^{(n)}}$$

onde $J^{(n)}$ representa um parâmetro empírico determinado a partir da condição de que os valores calculado e experimental da energia de dissociação sejam coincidentes para qualquer fragmento a n -corpos que resulte da expansão multicorpos (Murrell *et al.* 1984) da energia molecular. Os termos $E_{dc}^{(n)}$ são definidos através da expansão dupla multicorpos, ou DMBE (de *double many-body expansion*) (Varandas 1985a, 1987a, 1987b, 1988b, 1989, 1990, 1992a, 1992b)

$$E(\mathbf{R}^N) = \sum_{i=1}^N \sum_{\mathbf{R}^i \subset \mathbf{R}^N} [E_{FVCAS}^{(i)}(\mathbf{R}^i) + E_{dc}^{(i)}(\mathbf{R}^i)]$$

onde N representa o número total de átomos, \mathbf{R}^i representa qualquer conjunto de $[i(i-1)/2]$ coordenadas referentes a i átomos, sendo portanto um subconjunto de $\mathbf{R}^N = [R_1, R_2, \dots, R_{N(N-1)/2}]$ e o somatório abrange implicitamente todos os possíveis subconjuntos.

Igualmente imprescindível para os estudos de dinâmica é dispor de uma forma funcional fiável que represente de modo contínuo a energia potencial e o seu gradiente em todo o espaço configuracional da molécula (Varandas 1988b, Schatz 1990). Assim são de extrema importância os métodos para cálculo semiempírico e representação da superfície de energia potencial em todo o espaço configuracional da espécie molecular intermediária (Murrell *et al.* 1984). Trata-se, genericamente, de uma função representável num espaço $(3N-5)$ -dimensional: uma coordenada para a energia e $(3N-6)$ coordenadas espaciais. Neste domínio, adquiriu o grupo que dirijo experiência considerável, granjeando de popularidade um método por nós proposto – método DMBE – baseado numa representação analítica dos vários termos que surgem na expansão dupla multicorpos acima apresentada (Varandas 1988b, 1992b).

De acordo com o método DMBE, uma função potencial univalorada exprime-se como a soma de uma energia do tipo FVCAS (usualmente designada *extended Hartree-Fock*, EHF) e a energia de correlação dinâmica. Tanto

a energia Hartree-Fock generalizada como a da correlação dinâmica assumem a forma de uma expansão multicorpos, definindo-se energia a n -corpos como a componente residual da energia total após remoção de todos os termos de ordem inferior na referida expansão. Em princípio, os termos a n -corpos na expansão da energia Hartree-Fock generalizada são obtidos por cálculo *ab initio* enquanto que os da correlação dinâmica são estimados semiempiricamente a partir dos coeficientes na expansão $C_m R^{-m}$ para a energia de dispersão dos vários canais assintóticos. Refira-se que, em geral, os coeficientes C_m variam com a orientação relativa e a geometria intramolecular dos fragmentos, tendo alguns progressos no seu cálculo sido por nós relatados recentemente (Varandas e Matias 1988, Matias e Varandas 1989, Varandas 1992a, 1992b). Uma metodologia semelhante pode ser usada para introduzir uma descrição assintótica correcta nas componentes de longo alcance da energia Hartree-Fock generalizada que variam como potências inversas da separação interatômica (Varandas 1988b). Note-se, finalmente, que funções de energia potencial multivaloradas são necessárias sempre que exista mais do que um canal de dissociação para um dado modo de fragmentação molecular, sendo representadas por valores próprios de matrizes.

O método DMBE tem-se revelado uma estratégia útil para todos os sistemas triatómicos a que foi aplicado, incluindo moléculas quimicamente estáveis e moléculas de van der Waals, sendo também promissores alguns resultados obtidos para sistemas tetra-atômicos. A Tabela 1 mostra a variedade de sistemas estudados até ao presente por este método. Refira-se que, dada a sua importância como protótipo em química teórica, o potencial DMBE para o estado duplo fundamental do sistema H_3 tem merecido particular atenção e uso pelos dinamicistas (*e.g.*: Blais *et al.* 1989, Hancock *et al.* 1989, Manolopoulos 1990, Auerbach 1990, Zhao *et al.* 1990, Kress *et al.* 1990, Borman 1990, Miller 1990).

DINÂMICA MOLECULAR

Cálculo *ab initio* do espectro rotovibracional de moléculas triatómicas

Os estudos rotovibracionais teóricos são de grande importância na interpretação e previsão dos fenómenos de interacção da radiação com as moléculas. Conhecida a superfície de energia potencial molecular, os níveis de energia rotovibracional podem ser obtidos por resolução da correspondente equação de Schrödinger nuclear. Utilizando as funções de onda para esses níveis energéticos e a mecânica estatística, pode ainda calcular-se o espectro teórico para uma dada temperatura.

Sistemas	Ref.
Triatómicos	
H ₃ (² A')	Varandas <i>et al.</i> 1987
H ₃ (⁴ A')	Varandas <i>et al.</i> 1992b
Li ₃ (² A')	Morais <i>et al.</i> 1990
FH ₂ (² A')	Lynch <i>et al.</i> 1991
HO ₂ (² A')	Pastrana <i>et al.</i> 1990
O ₃ (¹ A')	Varandas e Pais 1988
HeH ₂ (¹ A')	Varandas e Brandão 1986
Tetra-atómicos	
O ₄ (³ A)	Varandas e Pais 1991

Tabela 1. Superfícies de energia potencial estudadas pelo método DMBE.

Se, ao invés, for conhecido o espectro rotovibracional, pode ser utilizado um processo interactivo de ajuste (Carter *et al.* 1982) para a partir dele se calibrar a superfície de energia potencial na região próxima à geometria de equilíbrio. O uso neste processo de um modelo realista do tipo DMBE poderá conduzir a potenciais que possam servir não apenas para prever outros níveis rotovibracionais ainda não observados como ainda para outros estudos dinâmicos como os que se descrevem no parágrafo seguinte. Em particular, este procedimento pode revelar-se de grande utilidade para refinamento dos potenciais DMBE recentemente publicados para as moléculas de O₃ (Varandas e Pais 1988) e HO₂ (Pastrana *et al.* 1990), para os quais os valores calculados dos níveis vibracionais mostraram desvios significativos (até algumas dezenas de cm⁻¹) quando confrontados com os correspondentes valores experimentais (Varandas e Rodrigues 1990). Para o cálculo variacional dos níveis vibracionais utilizou-se o método proposto por Sutcliffe e Tennyson (1986), tendo-se adaptado para o efeito

o programa desenvolvido por Tennyson (1986). Cálculos de funções de onda e níveis vibracionais para o sistema HO₂, utilizando potenciais DMBE, foram igualmente efectuados por outros autores (Adhikari e Hamilton 1990, Bowman 1991, Adhikari e Hamilton 1991, Chapman *et al.* 1992).

Estudos de reacções químicas elementares

A compreensão detalhada dos fenómenos de colisão à escala atômico-molecular que conduzem a reacção química assume um papel fundamental no desenvolvimento de *lasers*, em química da atmosfera e interestelar e na compreensão dos processos de combustão (Levine e Bernstein 1987).

Do ponto de vista teórico, o estudo de uma colisão molecular (reactiva ou não-reactiva) envolve duas etapas fundamentais: (i) cálculo da hipersuperfície de energia potencial que rege o movimento dos núcleos; (ii) resolução das equações do movimento destes últimos sob a acção do potencial calculado em (i). Qualquer destas etapas representa por si só um problema computacional de grande complexidade só eficientemente resolúvel com recurso aos melhores meios computacionais hoje disponíveis.

Obtido o potencial molecular, fica aberta a possibilidade da simulação computacional e cálculo [recorrendo à mecânica quântica ou, na maioria dos casos, à mecânica clássica (*e.g.*: Porter e Raff 1976, Truhlar e Muckerman 1979)] de todos os parâmetros de reactividade, mesmo aqueles que no estado actual do conhecimento não tenham possibilidade de medição experimental (Levine e Bernstein 1987). A Tabela 2 sumaria algumas das reacções elementares estudadas utilizando potenciais DMBE, bem como os métodos utilizados: QCT (*e.g.*, Truhlar e Muckerman 1979), QCT-IEQMT (Varandas e Marques 1992), VTST (*e.g.*, Truhlar *et al.* 1985) e CES+R (Varandas 1988, 1991). Note-se que QCT designa o método das trajectórias quasiclassicas (*QuasiClassical Trajectory*), enquanto QCT-IEQMT (*quasiclassical trajectory internal-energy quantum mechanical threshold*) representa uma variante deste método que corrige de modo aproximado o facto de energias de ponto zero não serem conservadas em mecânica clássica. Por sua vez, VTST

designa teoria variacional do estado de transição (*Variational Transition State Theory*), enquanto que CES+R significa teoria de captura incluindo recruzamento (*Capture-Energy-Sudden Plus Recrossing*). Nas subsecções seguintes analisaremos algumas daquelas reacções, cujo estudo poderá ter implicações sociais (ambientais e/ou tecnológicas), além do interesse científico *per se*.

A reacção H + O₂ → OH + O

Um sistema que tem merecido particular atenção nos últimos anos é o radical hidroperoxilo no seu estado electrónico fundamental, HO₂(²A"). Trata-se de uma molécula estável, que corresponde ao intermediário da reacção H+O₂ → OH+O (os reagentes e produtos encontram-se no estado electrónico fundamental), hoje considerada como a mais importante em combustão. Daí a importância que tem merecido o estudo teórico (*e.g.*: Quintales *et al.* 1988, Davidson e Nyman 1990, Graff e Wagner 1990, Wagner e Graff 1990, Varandas *et al.* 1992a) e experimental (*e.g.*: Shin e Michael 1991, Du e Hessler 1992) desta reacção e sua inversa, sendo de realçar o facto de vários organismos directa ou indirectamente ligados à NASA nela estarem interessados (Walch *et al.* 1988).

Reacção	Método
O + OH → O ₂ + H	QCT, QCT-IEQMT, VTST, CES+R
H + O ₂ → OH + O	QCT
O + O ₃ → 2O ₂	QCT
Li + Li ₂ → Li ₂ + Li	QCT

Tabela 2. Reacções bimoleculares em curso utilizando potenciais DMBE.

A Figura 1 mostra¹ a superfície de energia potencial DMBE para o radical hidroperoxilo sob a forma de um diagrama triangular optimizado que utiliza coordenadas hiperesféricas (Varandas 1987c, 1987d). Usando esta superfície de energia potencial (Varandas *et al.* 1988, Pastrana *et al.*

¹A capa deste Boletim contém uma versão a cores desta Figura na qual o espaço físico coincide com a "lua" a amarelo. Por sua vez, a trajectória sobreposta está representada a vermelho, com pontos a verde indicando o início e o fim da mesma.

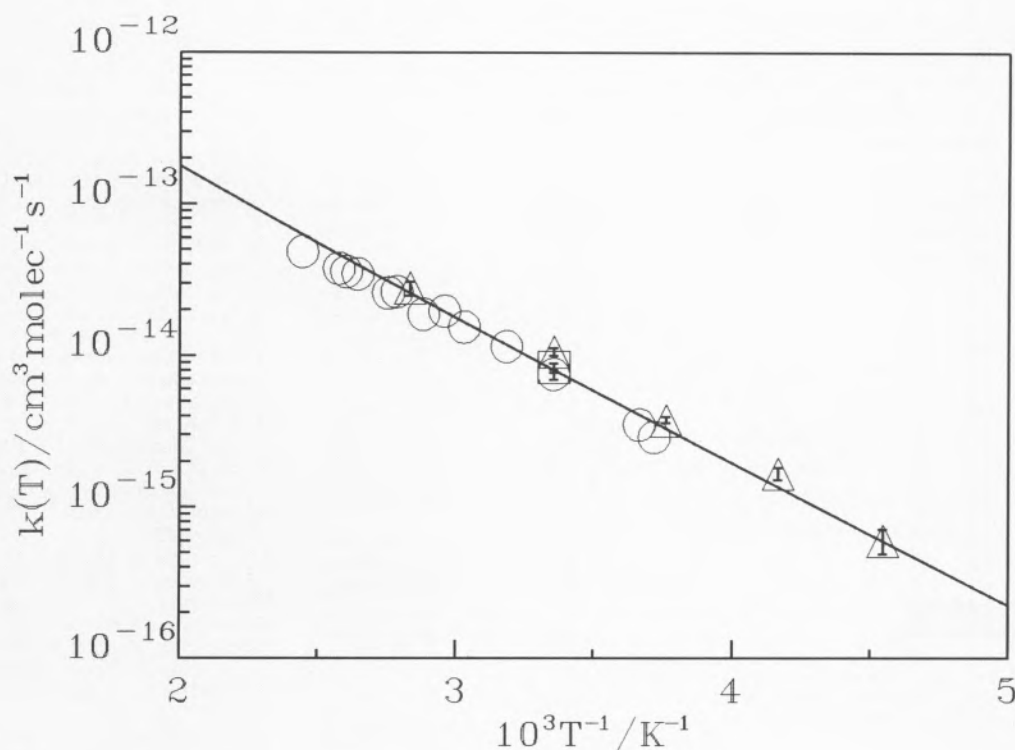


Figura 2. Coeficientes de velocidade termalizados para a reacção $O + O_3 \rightarrow 2O_2$. Comparam-se os resultados teóricos (linha) com valores experimentais comumente aceites: círculos (McCrumb e Kaufman 1972); triângulos (Davis *et al.* 1973); quadrado (West *et al.* 1978).

1990), foram efectuados cálculos de trajectórias quasiclassicas (encontra-se, sobreposta, na Figura 1 uma trajectória reactiva típica) com vista à determinação dos coeficientes de velocidade da reacção supracitada e sua inversa, bem como da respectiva constante de equilíbrio (Varandas *et al.* 1992a). Foi também efectuado um estudo detalhado da dinâmica estado-a-estado da citada reacção no regime de temperaturas baixas e ultra-baixas (Varandas e Marques 1992). Foram igualmente iniciados cálculos de dinâmica quântica "estado-da-arte", constituindo porventura o primeiro sistema ligante a ser estudado por tais métodos (Pack 1990).

A reacção $O + O_3 \rightarrow 2O_2$

Na química da atmosfera assumem principal importância as

reacções envolvidas no chamado ciclo de depleção do ozono, $O_3(^1A_1)$. Um exemplo importante é a reacção $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ cujo estudo teórico requer o conhecimento da superfície de energia potencial para o estado tripleto fundamental do sistema O_4 . Além do número de sistemas tetra-atómicos até hoje estudados ter sido muito reduzido (dadas as exigências associadas ao conhecimento da função de energia potencial que depende de 6 coordenadas configuracionais), é de salientar o facto de, pela primeira vez, se ter conseguido com sucesso a modelização de não apenas das propriedades cinéticas (referentes ao coeficiente de velocidade termalizado da reacção $O + O_3 \rightarrow 2O_2$, ilustrado na Figura 2 sob a forma de um diagrama de Arrhenius) mas também das propriedades de estado (segundo coeficiente de virial) do oxigénio molecular gasoso (Varandas e Pais 1991).

Os sistemas halogénio-hidrogénio

Os sistemas halogénio-hidrogénio revestem-se de grande importância no domínio dos *lasers*

químicos (*e.g.*, Levine e Bernstein 1987), o que explica o elevado número de estudos teóricos e experimentais efectuados para as reacções de abstracção, (i) $X + H_2 \rightarrow XH + H$, e troca, (ii) $H + XH \rightarrow HX + H$. Dispondo de um potencial DMBE recentemente calculado (Lynch *et al.* 1991) para o sistema FH_2 , provavelmente a mais realista existente para esta espécie, torna-se agora possível efectuar estudos dinâmicos rigorosos tanto para as reacções de abstracção como de troca acima indicadas.

EPÍLOGO

Apresentei neste trabalho uma breve síntese de estudos teórico/computacionais sobre energética e dinâmica das reacções químicas elementares efectuados nos últimos anos pelo autor e colaboradores, enquadrando-os numa perspectiva mais geral dos progressos ocorridos em estrutura e dinâmica molecular. Inevitavelmente, a presente síntese tem limitações importantes que o leitor pode minimizar consultando a literatura citada, nomeadamente Almlöf *et al.*

(1988) e Clementi (1990). Contudo, deverá ter ficado claro que os estudos teórico-computacionais aqui discutidos e outros análogos podem revelar-se de grande importância prática, e.g., no desenvolvimento e controle de *lasers* e na compreensão e quantificação das reações químicas elementares que possibilitam uma melhoria na eficiência dos processos de combustão ou uma diminuição dos efeitos de poluição atmosférica.

Agradecimentos

O autor agradece o apoio recebido do Instituto Nacional de Investigação Científica (INIC) e da Fundação Nacional para o Desenvolvimento dos Meios de Cálculo Científico - FCCN.

LITERATURA CITADA

- Adhikari, N e Hamilton, I., "Vibrational spacings for HO_2 and vibrational splittings for hydrogen atom exchange", *J. Chem. Phys.* 93, 6111-6112, 1990.
- Adhikari, N e Hamilton, I., "Vibrational splittings for hydrogen atom exchange in HO_2 : the effect of O ... O displacement on vibration", *J. Phys. Chem.* 95, 6470-6473, 1991.
- Almlöf, I., Truhlar, D.G. e Lybrand, T.P., "Supercomputer chemistry: structure, dynamics, and biochemical applications", University of Minnesota Supercomputer Institute, UMSI 88/69.
- Auerbach, S.M., Zhang, J.Z.H. e Miller, W.H., "Comparison of quantum scattering calculations for the $\text{H}+\text{H}_2$ reaction using the LSTH and DMBE potentials", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, 1701-1704, 1990.
- Bauschlicher, C.W., Jr. e Taylor, P., "Full CI benchmark calculations on CH_3 ", *J. Chem. Phys.* 86, 5600-5602, 1987.
- Bauschlicher Jr., C.W., Walch, S.P., Langhoff, S.R., Taylor, P.R. e Yaffe, R.L., "Theoretical studies of the potential surface for the $\text{F}+\text{H}_2 \rightarrow \text{HF}+\text{H}$ reaction", *J. Chem. Phys.* 88, 1743-1751, 1988.
- Blais, N.C., Zhao, M., Mladovic, M., Truhlar, D.G., Schwenke, D., Sun, Y. e Kouri, D.J., "Comparison of quasiclassical trajectory calculations to accurate quantum mechanics for state-to-state partial cross sections at low angular momentum for the reaction $\text{D}+\text{H}_2 \rightarrow \text{HD}+\text{H}$ ", *J. Chem. Phys.* 91, 1038-1042, 1989.
- Borman, S., "Theory, experiment team up to probe simplest reaction", *C&EN*, June 4, 32-37, 1990.
- Born, M. e Oppenheimer, J., "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann. Physik* 84, 457-484, 1927.
- Bowman, J., "Vibrational splittings and wavefunctions of high energy localized and floppy states of non-rotating HO_2 ", *Chem. Phys. Lett.* 180, 249-256, 1991.
- Braga, J. e Varandas, A.J.C., "Quantum and semiclassical analysis of spinexchange cross sections for the alkali diatomic molecules", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 23, 3113-3122, 1990.
- Brown, F.B. e Truhlar, D.G., "A new semi-empirical method of correcting largescale configuration interaction calculations for incomplete dynamic correlation of the electrons", *Chem. Phys. Lett.* 117, 307-313, 1985.
- Brumer, P., "Intramolecular energy transfer: theories for the onset of statistical behavior", *Adv. Chem. Phys.* 47, 201-238, 1981.
- Carter, S., Mills, I.S., Murrell, J.N. e Varandas, A.J.C., "Analytical potentials for triatomic molecules. IX. The prediction of anharmonic force constants from potential energy surfaces based on harmonic force fields and dissociation energies for SO_2 and O_3 ", *Molec. Phys.* 45, 1053-1066, 1982.
- Castro, C.A.N., Fareleira, J.M.N.A., Matias, P.M., Ramires, M.L.V., Pais, A.A.C.C. e Varandas, A.J.C., "Thermophysical properties of alkali metal vapours. I. Theoretical calculation of the properties of monoatomic systems", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94, 53-59, 1990.
- Chapman, D., Bowman, J. e Gadzy, B., "Time dependence of OH overtone relaxation in the hydroperoxyl radical", *J. Chem. Phys.* 96, 1919-1930, 1992.
- Clementi, E., Editor, "Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC90", ESCOM Science Publishers B.V., 1990.
- Crawford Jr., B., "Chemical analysis by infrared", *Scientific American*, Outubro 1953, pp. 42-48.
- Davidsson, J. e Nyman, G., "A low-energy quasiclassical trajectory study of the $\text{O}(^3\text{P}) + \text{OH}(^2\text{T}) \rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma^-) + \text{H}(\text{S})$. I. Cross sections and reaction dynamics", *J. Chem. Phys.* 92, 2407-2414, 1990.
- Davis, D.L., Wong, W. e Lephardt, J., "A laser flash photolysis-resonance fluorescence kinetic study: reaction of $\text{O}(^3\text{P})$ with O_3 ", *Chem. Phys. Lett.* 22, 273-278, 1973.
- Dias da Silva, J., Brandão, J. e Varandas, A.J.C., "Accurate diatomic curves for Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 , and Xe_2 from the extended Hartree-Fock approximate correlation energy model", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2 85, 1851-1875, 1989.
- Dirac, P.A.M., "On the theory of quantum mechanics", *Proc. Roy. Soc. London A112*, 661-677, 1926.
- Du, H. e Hessler, J.P., "Rate coefficient for the reaction $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$: results at high temperatures, 2000 to 5300K", *J. Chem. Phys.* 96, 1077-1092, 1992.
- Fock, V.A., "Näherungsmethode zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems", *Z. Physik* 61, 126-148, 1930.
- Ford, J., "The transition from analytical dynamics to statistical mechanics", *Adv. Chem. Phys.* 24, 155-183, 1973.
- Graff, M.M. e Wagner, A.F., "Theoretical studies of fine-structure effects and long-range forces: potential-energy surfaces and reactivity of $\text{O}(^3\text{P}) + \text{OH}(^2\text{T})$ ", *J. Chem. Phys.* 92, 2423-2439, 1990.
- Hancock, G.C., Mead, C.A., Truhlar, D.G. e Varandas, A.J.C., "Reaction rates of $\text{H}(\text{H}_2)$, $\text{D}(\text{H}_2)$, and $\text{H}(\text{D}_2)$ van der Waals molecules and the threshold behavior of the bimolecular gas-phase rate coefficient", *J. Chem. Phys.* 91, 3492-3503, 1989.
- Hartree, D.R., "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods", *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, 89-110, 1928.
- Heisenberg, W., "Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantentheorie", *Z. Physik* 38, 411-426, 1926a.
- Heisenberg, W., "Über die Spectra von Atomsystemen mit zwei Elektronen", *Z. Physik* 39, 499-518, 1926b.
- Heitler, W. e London, F., "Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik", *Z. Physik* 44, 455-472, 1927.
- Hirst, D.M., *Potential Energy Surfaces*, Taylor & Francis: London, 1985.
- Kress, J.D., Bačić, Z., Parker, G.A. e Pack, R.T., "Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical (APH) coordinates. 5. Comparison between two accurate potential energy surfaces for $\text{H}+\text{H}_2$ and $\text{D}+\text{H}_2$ ", *J. Phys. Chem.* 94, 8055-8058, 1990.
- Levine, R.D. e Bernstein, R.B., *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Clarendon Press: Oxford, 1987.
- Lynch, G.C., Steckler, R., Schwenke, D.W., Varandas, A.J.C., Truhlar, D.G. e Garrett, B.C., "Use of scaled-external correlation, a double many-body expansion, and variational transition state theory to calibrate a potential energy surface for FH_2 ", *J. Chem. Phys.* 94, 7136-7149, 1991.
- Manolopoulos, D.E. e Wyatt, R.E., " $\text{H} + \text{H}_2(0,0) \rightarrow \text{H}(\text{v}', j') + \text{H}$ integral cross sections on the double many-body expansion potential energy surface", *J. Chem. Phys.* 92, 810-812, 1990.
- Matias, M.A. e A.J.C. Varandas, "Atom-molecule dispersion energy coefficients and their dependence on the intramolecular coordinate: the $\text{A}-\text{H}_2$ systems", *Molec. Phys.* 90, 623-644, 1990.
- McCrumb, J.L. e Kaufman, F., "Kinetics of the $\text{O} + \text{O}_2$ reaction", *J. Chem. Phys.* 57, 1270-1276, 1972.
- Miller, W.H., "Recent advances in quantum mechanical reactive scattering theory, including comparison of recent experiments with rigorous calculations of 'state to-state' cross sections for the reaction $\text{H/D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}/\text{HD} + \text{H}$ reactions", *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, 245-281, 1990.
- Morais, V.M.F. e Varandas, A.J.C., "On the third virial coefficient of the alkali metal vapours", *Chem. Phys. Lett.* 113, 192-196, 1985.
- Morais, V.M.F., Pais, A.A.C.C. e Varandas, A.J.C., "A new potential energy surface and dynamics study of the $\text{Li}-\text{Li}_2 \rightarrow \text{Li}_2 + \text{Li}$ exchange reaction", *Third European Conference on Atomic and Molecular Physics*, Conference Abstracts, Bordeaux, 1989, p. 438.
- Morais, V.M.F. e Varandas, A.J.C., "Exponentiating trajectories on a realistic potential energy surface for Na_3 ", *J. Phys. Chem.* 96, 5704-5709, 1992.
- Murrell, J.N., Carter, S., Farantos, S.C., Huxley, P. e Varandas, A.J.C., *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley: Chichester, 1984.
- Noid, D.W., Koszykowski, M.L. e Marcus, R., "Quasiperiodic and stochastic behavior in molecules", *Ann. Rev. Phys. Chem.* 32, 267-309, 1981.
- Nyman G. e Davidsson, J., "A low-energy quasiclassical trajectory study of $\text{O}(^3\text{P}) + \text{OH}(^2\text{T}) \rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma^-) + \text{H}(\text{S})$. II. Rate constants and zero-point energy effects", *J. Chem. Phys.* 92, 2415-2422, 1990.
- Pack, R.T., 1990, comunicação privada.
- Pastrana, M.R., Quintales, L.A.M., Brandão, J. e Varandas, A.J.C., "Recalibration of a single-valued double many-body expansion potential energy surface for ground-state HO_2 and dynamics calculations for the $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ reaction", *J. Phys. Chem.* 94, 8073-8080, 1990.
- Pauli, W., "Über den Zusammensetzung des Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur des Spektrums", *Z. Physik* 31, 765-783, 1925.

- Penrose, O., *Foundations of Statistical Mechanics*, Pergamon: Oxford, 1970.
- Percival, I. e Richards, D., *Introduction to Dynamics*, Cambridge University Press: Cambridge, 1982.
- Porter, R.N. e Raff, L.M., "Classical trajectory methods in molecular collisions", in *Dynamics of Molecular Collisions*, Miller, W.H., Editor, *Mod. Theoret. Chem.* 1B, 1-32, 1976.
- Quintales, L.A.M., Varandas, A.J.C. e Alvarino, J.M., "Quasiclassical trajectory calculations of the thermal rate coefficient for the $O + OH \rightarrow O_2 + H$ reaction on realistic double many-body expansion potential energy surfaces for ground-state HO_2 ", *J. Phys. Chem.* 92, 4552-4555, 1988.
- Rice, S.A., "An overview of the dynamics of intramolecular transfer of vibrational energy", *Adv. Chem. Phys.* 47, 117-200, 1981.
- Rutherford, E., "The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom", *Phil. Mag.* 21, 669-688, 1911.
- Schatz, G.C., "The analytical representation of electronic potential-energy surfaces", *Rev. Mod. Phys.* 61, 669-688, 1989.
- Schrödinger, E., "Quantisierung als Eigenwertproblem. I.", *Ann. Physik* 79, 361-376, 1925.
- Schrödinger, E., "Quantisierung als Eigenwertproblem. II.", *Ann. Physik* 81, 109-139, 1926.
- Schuster, H.G., *Deterministic Chaos*, VCH Publishers: Weinheim, 1988.
- Schwenke, D.W., Steckler, R., Brown, F.B. e Truhlar, D.G., "Estimation of higher-order correlation effects on the potential energy surface for the $F + H_2$ reaction in the saddle point vicinity", *J. Chem. Phys.* 86, 2443-2444, 1987.
- Shavitt, I., "The treatment of electron correlation: where do we go from here?", in *Advanced Theories and Computational Approaches to the Electronic Structure of Molecules*, Dykstra, C.E., Editor, Reidel: Dordrecht, 1984, pp. 185-196.
- Shavitt, I., "The method of configuration interaction", in *Methods of Electronic Structure Theory*, Schaefer III, H.F., Editor, *Mod. Theoret. Chem.* 3, 189-275, 1977.
- Shepard, R., "The multiconfiguration self-consistent-field method", *Adv. Chem. Phys.* 69, 63-200, 1987.
- Shin, K.S. e Michael, J.V., "Rate constants for the reactions $H + O_2 \rightarrow OH + O$ and $D + O_2 \rightarrow OD + O$ over the temperature range 1085-2278 K by the laser photolysis-shock tube technique", *J. Chem. Phys.* 95, 262-273, 1991.
- Sinanc, O., "Many-electron theory of atoms, molecules and their interactions", *Adv. Chem. Phys.* 6, 315-412, 1964.
- Sutcliffe, B.T. e Tennyson, J., "A generalized approach to the calculation of rovibrational spectra of triatomic molecules", *Mol. Phys.* 58, 1053-1066, 1986.
- Szabo, A. e Ostlund, N.S., *Modern Quantum Chemistry*, MacMillan Publishing Co.: New York, 1982.
- Tabor, M., "The onset of chaotic motion in dynamical systems", *Adv. Chem. Phys.* 46, 73-151, 1981.
- Tennyson, J.T., "Triatom, select and rotlev - for the calculation of the rovibrational levels of triatomic molecules", *Comp. Phys. Comm.*, 42, 257-270, 1986.
- Truhlar, D.G. e Muckerman, J.T., "Reactive scattering cross sections III: quasiclassical and semiclassical methods", in *Atom-molecule Collision Theory*, R. Bernstein, Editor, Plenum Press: New York, 1979, pp. 505-566.
- Truhlar, D.G., Isaacson, A.D. e Garrett, B.C., "Generalized transition state theory" in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, M. Baer, Editor, CRC Press: Boca Raton, FL 1985, pp. 65-137.
- Varandas, A.J.C., "A general approach to the potential energy functions of small polyatomic systems: molecules and van der Waals molecules", *J. Mol. Struct. Theochem* 120, 401-424, 1985a.
- Varandas, A.J.C., "Sobre os fundamentos da mecânica estatística: a transição entre a dinâmica analítica e a dinâmica caótica", *Bol. Soc. Port. Quim.* 22, 25-38, 1985b.
- Varandas, A.J.C. e Brandão, J., "A double many-body expansion of molecular potential energy functions. II. Application to selected AB_2 -type van der Waals molecules and more stable molecules: the ground-state surfaces of HeH_3 , $HeLi_2$ and HO_2 ", *Molec. Phys.* 57, 387-414, 1986.
- Varandas, A.J.C., Brown, F.B., Mead, C.A., Truhlar, D.G. e Blais, N.C., "A double many-body expansion of the two lowest-energy potential surfaces and non-adiabatic coupling for H_3 ", *J. Chem. Phys.* 86, 6258-6269, 1987.
- Varandas, A.J.C., "Non-bonding atom-diatom potentials via a double many-body expansion method", in *Structure and Dynamics of Weakly Bound Complexes*, Weber, A., Editor, Reidel: 1987a, pp. 357-371.
- Varandas, A.J.C., "The double many-body expansion of potential energy surfaces from interacting 'S atoms'", *Int. J. Quant. Chem.* 32, 563-575, 1987b.
- Varandas, A.J.C., "A useful triangular plot of triatomic potential energy surfaces", *Chem. Phys. Lett.* 138, 455-461, 1987c.
- Varandas, A.J.C., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 84, 419-424, 1987d.
- Varandas, A.J.C., Brandão, J. e Quintales, L.A.M., "A realistic $HO_2(X^2A)$ potential energy surface from the double many-body expansion method", *J. Phys. Chem.* 92, 3732-3742, 1988.
- Varandas, A.J.C. e Pais, A.A.C.C., "A realistic double many-body expansion (DMBE) potential energy surface for ground-state O_3 from a multiproperty fit to *ab initio* calculations, and to experimental spectroscopic, inelastic scattering, and kinetic thermal rate data", *Molec. Phys.* 65, 843-860, 1988.
- Varandas, A.J.C., "Double many-body expansion of molecular potential energy functions and the role of long range forces in chemical reactions", *J. Mol. Struct. Theochem* 166, 59-74, 1988a.
- Varandas, A.J.C., "Intermolecular and intramolecular potentials: topographical aspects, calculation, and functional representation via a double many-body expansion method", *Adv. Chem. Phys.* 74, 255-338, 1988b.
- Varandas, A.J.C. e Matias, M.A., "The dependence of the C_6 atom-diatom dispersion energy coefficient on the diatomic vibrational coordinate: A-H interactions", *Chem. Phys. Lett.* 148, 149-157, 1988.
- Varandas, A.J.C., "A semiempirical method for correcting configuration interaction potential energy surfaces", *J. Chem. Phys.* 89, 4379-4391, 1989.
- Varandas, A.J.C., "Scaling of external correlation and analytical representation of electronic potential energy surfaces: the general approach of the double many-body expansion", in *Trends in Atomic and Molecular Physics*, M. Yañez, Editor, Universidad Autonoma de Madrid, 1990, pp. 113-136.
- Varandas, A.J.C., "Capture-energy-sudden plus recrossing model for atom-diatom reactions dominated by long range forces. Application to $O + OH$ ", in *Conferencias Plenárias de la XXIII Reunión Bienal de Química*, A. San Feliciano, M. Grande e J. Casado, Editores, R.S.E.Q., Universidade de Salamanca, 1991, pp. 321-345.
- Varandas, A.J.C. e Pais, A.A.C.C., "Double many-body expansion potential energy surface for $O_3(^1A)$, dynamics of the $O(^1P) + O_3(^1A)$ reaction, and second virial coefficients of molecular oxygen", in *Computational and Theoretical Models for Organic Chemistry*, S.J. Formosinho, I.G. Cizmádia and L.G. Arnaut, Editores, Kluwer: Dordrecht, 1991, pp. 55-78.
- Varandas, A.J.C. e Silva, J.D., "Potential model for diatomic molecules including the united-atom limit and its use for a multiproperty fit for argon", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 941-954, 1992.
- Varandas, A.J.C., Brandão, J. e Pastrana, M.R., "Quasiclassical trajectory calculations of the thermal rate coefficients for the reactions $H(D) + O_2 \rightarrow OH(D) + O$ and $O + OH(D) \rightarrow O_2 + H(D)$ as a function of temperature", *J. Chem. Phys.* 96, 5137-5150, 1992a.
- Varandas, A.J.C., "The calculation of molecular dispersion coefficients and modelling of dynamical correlation energy: application to H_3 ", in *Dynamical Processes in Molecular Physics*, G. Delgado-Barrio, Editor, Adam-Hilger, 1992a, em impressão.
- Varandas, A.J.C., "A new formulation of three-body dynamical correlation energy for explicit potential functions", *Chem. Phys. Lett.* 194, 333-340, 1992b.
- Varandas, A.J.C. e Marques, J.M.C., "A detailed state-to-state low-energy dynamics study of the reaction $O(^1P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O_2(X^3\Sigma^-) + H(^2S)$ using a quasiclassical trajectory-internal energy quantum mechanical threshold (OCTIEQMT) method", *J. Chem. Phys.*, 1992, em impressão.
- Varandas, A.J.C., Rodrigues, A.M.A. e Matias, M.A., "First principles calculation of the potential-energy surface for the lowest-quartet state of H_3 and modelling by the double many-body expansion method", 1992b, para publicação.
- Varandas, A.J.C. e Rodrigues, S.P.J., trabalho não publicado.
- Wagner, A.F. e Graff, M.M., "Theoretical studies of fine-structure effects and long-range forces: approximating the reactive surface of $O(^1P) + OH(^2\Pi)$ ", *Chem. Phys. Lett.* 174, 287-293, 1990.
- Walch, S.P., Rohlfing, C.M., Melius, C.F. e Bauschlicher Jr., C.W., "Theoretical characterization of the minimum energy path for the reaction $H + O_2 \rightarrow HO_2 \rightarrow OH + O$ ", *J. Chem. Phys.* 88, 6273-6281, 1988.
- Werner, H.-J., "Matrix-formulated direct multiconfiguration self-consistent field method and multiconfiguration reference configuration-interaction methods", *Adv. Chem. Phys.* 69, 1-62, 1987.
- West Jr., G.A., Weston, R.E. e Flynn, G.W., "The influence of reactant vibrational excitation on the $O(^1P) + O_2$ bimolecular reaction rate", *Chem. Phys. Lett.* 56, 429-433, 1978.
- Zhao, M., Truhlar, D.G., Schwenke, D., e Kouri, D.J., "Effect of rotational excitation on state-to-state cross sections: $D + H_2 \rightarrow HD + H$ ", *J. Phys. Chem.* 94, 7074-7090, 1990.