

Teorias Cinéticas para o Estudo de Reações com e sem Ponto de Sela Bem Definidos: Formação de Malononitrila na Atmosfera de Titã

Kinetic Theories for the Study of Reactions Regardless the Presence of Well Defined Saddle Point: Malononitrile Production in Titan's Atmosphere

Isabela S. Vieira¹, Paulo T.C. Freire², Rene F.K. Spada^{*1,3}

¹Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Departamento de Física, 12228-900, São José dos Campos, SP, Brasil.

²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, 60440-900, Fortaleza, CE, Brasil.

³Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Laboratório de Computação Científica Avançada e Modelamento (Lab-CCAM), 12.228-900, São José dos Campos, SP, Brasil.

Recebido em 08 de abril de 2024. Revisado em 14 de maio de 2024. Aceito em 15 de maio de 2024.

A evolução da físico-química passa pela busca de teorias capazes de melhor descreverem os sistemas físicos. O estudo de cinética química é de extrema importância quando tratamos de transformações em sistemas moleculares. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo expor de forma didática duas teorias complementares associadas a esse estudo: a teoria do estado de transição e a teoria de captura. Ambas as teorias possuem suas especificidades e focam em sistemas com propriedades distintas. Compreendê-las permite a análise de reações independente da existência de estados de transição bem definidos no processo de interesse. Nesse trabalho aplicamos essas teorias em duas reações sequenciais que levam à formação da malononitrila em condições de temperatura condizentes com as encontradas na atmosfera de Titã. A primeira etapa $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} + \text{M} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{NC} + \text{M}$ não possui ponto de sela bem definido em seu caminho reacional, portanto, a teoria de captura foi utilizada, enquanto a segunda etapa $\text{NCCH}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$ possui o ponto de sela bem definido em seu caminho reacional, permitindo a aplicação da teoria de estado de transição para seu estudo.

Palavras-chave: Teoria do Estado de Transição, Teoria de Captura, Estrutura Eletrônica, Malononitrila.

Physical-chemistry improvements are achieved by searching for theories to better describe physical systems. The chemical kinetic study is extremely important when it comes to transformation into molecular systems. In this context, this work aims to didactically present two complementary theories, the transition state theory and the capture theory. Both theories have their own specificities and focus on different kind of systems with different properties. Their comprehension allow the analysis of reactions regardless of the existence of a well defined transition state on the process. In this work we applied these theories in two sequential reactions that lead to the Malononitrile formation in temperature conditions consistent with those found in Titan atmosphere. The first step $\text{CH}_2\text{CN} + \text{CN} + \text{M} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{NC} + \text{M}$ does not present a well defined saddle point in its reactional path, therefore the capture theory was employed, meanwhile the second step $\text{NCCH}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NCCH}_2\text{CN}$ presents a well defined saddle point in its reactional path, allowing the use of the transition state theory for its study.

Keywords: Transition State Theory, Capture Theory, Electronic Structure, Malononitrile.

1. Introdução

O estudo de processos de transformações da matéria bem como suas propriedades intrínsecas é uma constante para a comunidade científica. Dessa forma, é interessante desenvolver modelos para descrever esses fenômenos de transformação. A físico-química analisa fenômenos aos níveis macroscópico e microscópico, sendo que o conhecimento atrelado a esses fenômenos é produzido com modelos que estão sempre em constante evolução e adaptação, conforme novos resultados e evidências surgem.

Um exemplo importante é a modelagem da estrutura de um átomo, que se iniciou com John Dalton em 1808 e foi se moldando de acordo com novos experimentos, culminando com o modelo mais comumente aceito, que utiliza a equação proposta por Erwin Schrödinger em 1926 [1, 2].

Nesse contexto histórico a mecânica quântica abriu a possibilidade de descrições quantitativas acuradas para a físico-química, permitindo a estimativa de propriedades de materiais ainda a serem produzidos e propondo novos métodos de síntese de materiais, tanto para fins tecnológicos como para investigar sua formação natural. Especificamente, dada a abrangência da metodologia detalhada nesse trabalho, temos aplicado para investigar

*Endereço de correspondência: rfkspada@ita.br

tanto propriedades de propelentes [3–8] quanto formação de moléculas em meio interestelar [9–14].

Nessas situações, torna-se necessário o uso de modelos computacionais, para reduzir custos, prevenir potenciais riscos de produção, ou estimar propriedades que não podem ser obtidas *in loco*. Em particular, os métodos de estrutura eletrônica permitem o cálculo de diversas propriedades partindo de primeiros princípios (comumente conhecidos como métodos *ab initio*), sem a necessidade de experimentos ou suposições antecedendo os cálculos. A partir dessa abordagem podemos estimar e visualizar estruturas moleculares, estimar propriedades termodinâmicas e propriedades espectroscópicas.

Além da termodinâmica, outra área essencial na descrição de uma reação é a cinética química. Essa é a vertente da físico-química responsável pelo cálculo e análise dos coeficientes de velocidade (que pode ser compreendidos como taxa de progresso) de reações químicas. Essas propriedades têm sido investigadas principalmente desde que Arrhenius propôs a equação que analisa a taxa de progresso de reações considerando a energia de ativação necessária para que a reação ocorra, descrita na Equação 1,

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1)$$

em que $k(T)$ é o coeficiente de velocidade dependente da temperatura, A é uma constante pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais ($R = k_b N$, onde k_b é a constante de Boltzmann e N é o número de Avogrado) e T a temperatura. Esse coeficiente de velocidade pode ser utilizado para construir uma equação diferencial cuja solução é a evolução temporal da variação da concentração dos reagentes ou produtos de interesse [15].

Desde então, novas teorias aprimoradas foram propostas para obter resultados mais acurados, tendo em vista que diversos fatores podem alterar a reatividade de uma reação. Estamos especialmente interessados em metodologias que possam ser aplicadas considerando resultados de cálculos de estrutura eletrônica para moléculas, ou seja, que possam ser aplicadas sem depender de resultados empíricos ou estimados.

A teoria do estado de transição [16] é amplamente utilizada para estimar os coeficientes de velocidades de reações em que existe uma configuração com energia máxima ao longo do caminho de mínima energia que conecta os reagentes e os produtos, assim definindo um ponto de sela nessa curva. Essa estrutura é reconhecida fisicamente como estado de transição e possui caráter instável. Através da mecânica estatística e deste estado intermediário, é possível estimar a velocidade das reações, que está diretamente relacionada com a temperatura do ambiente em que a reação ocorre. Essa teoria é usualmente aplicada em sua forma variacional, a qual aprimora a localização do estado de transição com informações da curva de energia livre de Gibbs ao

longo do caminho reacional [17]. Esse aprimoramento será detalhado na próxima seção.

A teoria de captura também é aplicada para cálculos de coeficientes de velocidade, principalmente para reações bimoleculares que ocorrem em meios interestelares, devendo ser utilizada no estudo de reações que não possuem um ponto de sela em fase gasosa e em temperaturas muito baixas (usualmente um limite máximo de 300 K é utilizado). Há diversos modelos associados à teoria de captura que devem ser escolhidos de acordo com os reagentes, como para reações com interações entre reagentes ion-neutro, íon-íon e neutro-neutro [18–22].

Este trabalho tem como objetivo revisar as duas teorias supracitadas e aplicá-las de forma didática. Para tal, examinaremos o processo de formação de malononitrila (NCCH_2CN) a partir de CH_2CN e CN , seguindo um caminho composto por duas etapas elementares sequenciais. Poderemos aplicar ambas teorias para estimar coeficientes de velocidade em um intervalo de temperatura entre 50 K e 300 K. As etapas estão descritas através das reações representadas em R_a e R_b ,



Para investigar esse processo único será utilizada a teoria de captura, para descrever a adição das duas espécies neutras reagentes de R_a , e a teoria variacional do estado de transição para investigar a reação subsequente de primeira ordem, na qual ocorre uma reorganização estrutural da molécula NCCH_2NC para a formação de NCCH_2CN .

Essas reações são passíveis de ocorrerem em ambientes onde há a presença de CN e CH_2CN na fase gasosa. As reações selecionadas estão conectadas a um trabalho publicado recentemente [9], no qual a produção da malononitrila é investigada na atmosfera de Titã. No presente trabalho propomos um caminho reacional alternativo para a síntese da mesma molécula em ambientes semelhantes ao da atmosfera de Titã.

Nosso principal objetivo neste trabalho é fornecer uma referência em língua portuguesa para essa abordagem esperando aumentar o número de pesquisadores brasileiros familiares com essas metodologias.

2. Metodologia

Como exposto anteriormente, nosso objetivo é elaborar detalhadamente teorias capazes de obter os coeficientes de velocidade a partir de resultados obtidos por metodologias de estrutura eletrônica, sem depender de valores estimados ou empíricos.

Dessa forma, espera-se que já tenham sido devidamente caracterizados os pontos estacionários da reação de interesse, isto é, reagentes, produtos e pontos de sela, sendo esse último necessário para a aplicação de métodos baseados em teoria do estado de transição. Para aplicação dessas abordagens, tanto a teoria de captura quanto

a teoria variacional do estado de transição, também é necessário o caminho de mínima energia na superfície de energia potencial descrita no espaço de configurações (V_{mep}) que conecta os reagentes aos produtos. Nesse ponto, é importante ressaltar que essas metodologias consideram que o movimento dos núcleos ao longo do V_{mep} pode ser descrito classicamente. Portanto, neste trabalho, os conceitos de caminho de mínima energia e espaço de configurações são os mesmos definidos pela mecânica analítica.

2.1. Teoria de captura

Proposta em meados da década de 70, a teoria de captura surge com o objetivo de estimar coeficientes de velocidade de reações que não apresentam ponto de sela em seu caminho reacional, característica comum de reações governadas por forças atrativas de longo alcance. Apresentaremos aqui uma revisão dessa teoria inspirada nos trabalhos de Stoecklin et al. [20], Beghin e Stoecklin [22], Clary [18], Smith [19] e Ramillon e McCarroll [21].

Um coeficiente de velocidade de uma reação pode ser obtido através da integração da seção de choque σ_{cap} sobre uma distribuição térmica de energias de colisão,

$$k(T) = \sqrt{\frac{8}{\mu\pi}} (k_b T)^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty dE \sigma_{cap} E e^{-\frac{E}{k_b T}} \quad (2)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann, em que a seção de choque σ_{cap} é considerada circular e dada em função do parâmetro de impacto b_{max} (Equação 3),

$$\sigma_{cap} = \pi b_{max}^2. \quad (3)$$

Nesse contexto, a teoria de captura visa aproximar o parâmetro de impacto no caso de reações sem barreira, a fim de obter resultados aproximados para os coeficientes de velocidade.

As teorias de captura consideram que o potencial intermolecular de longo alcance é responsável por causar a colisão entre os reagentes e pode ser expresso como uma soma de outros termos eletrostáticos, como dipolo-dipolo, dispersão e outros. Essas forças que se desenvolvem entre moléculas promovem sua atração, e tornam-se mais significativas quando as moléculas se aproximam.

Partindo desse contexto inicial, podemos investigar esse cenário. Um sistema de dois corpos mantendo um potencial atrativo intermolecular de longo alcance pode ser descrito em termos de $-CR_{AB}^{-n}$ em que R_{AB} é a distância entre os centros de massa de ambas as moléculas. O termo n é um número inteiro, e dos possíveis valores que pode assumir, 4 e 6 referem-se ao dipolo induzido por íons e forças de dispersão, respectivamente. Para o último, mesmo que o sistema não possua dipolos permanentes, os elétrons oscilantes em uma molécula geram, além de dipolos instantâneos, quadrupolos e multipolos superiores. A energia de dispersão é, portanto, o primeiro termo de uma expansão em série para uma energia

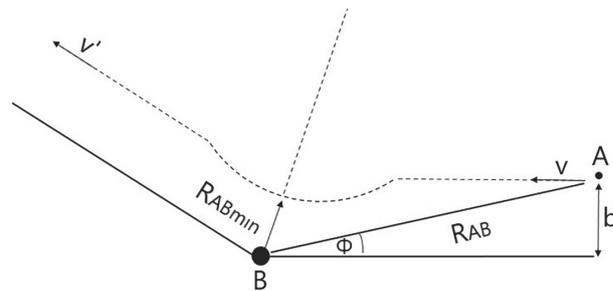


Figura 1: Representação de interação intermolecular entre duas espécies.

atrativa e é proporcional a um coeficiente de dispersão C , que precisa ser calculado para encontrar as energias de um sistema neutro referentes a cada geometria.

Uma colisão entre dois corpos A e B é caracterizada pela velocidade v relativa entre ambos e o parâmetro de impacto b é definido como a distância perpendicular entre o vetor da velocidade de um objeto que está se aproximando ao centro do outro objeto (Figura 1). O hamiltoniano do movimento relativo entre A e B pode ser escrito como

$$H_{rel} = \frac{1}{2}\mu(\dot{R}_{AB}^2 + R_{AB}^2\dot{\phi}^2) + V(R_{AB}) \quad (4)$$

onde μ é a massa reduzida do sistema, transformando o problema de dois corpos para o de um só devido ao movimento relativo. A energia de colisão total, portanto, é igual a $E_c = \frac{1}{2}\mu v^2$ e em uma colisão elástica será inalterada. No limite onde $R_{AB} \rightarrow \infty$ e $\phi \rightarrow 0$ o momento angular é igual a $\mu b v$, uma vez que ele é conservado, e a energia total é igual a $\frac{1}{2}\mu v^2$, então

$$\mu b v = \mu r^2 \dot{\phi} \quad (5)$$

sendo possível escrever a energia total de colisão em termo das velocidades linear e angular,

$$E_c = \frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{1}{2}\mu(\dot{R}_{AB}^2 + R_{AB}^2\dot{\phi}^2) + V(R_{AB}). \quad (6)$$

Substituindo $\dot{\phi}$ de 5 em 6 e sabendo que $E_c = \frac{1}{2}\mu v^2$, obtém-se

$$E_c = \frac{1}{2}\mu\dot{R}_{AB}^2 + \frac{E_c b^2}{R_{AB}^2} + V(R_{AB}). \quad (7)$$

A Equação 7 representa uma equação de movimento cujo potencial efetivo é

$$V_{ef}(R_{AB}) = \frac{E_c b^2}{R_{AB}^2} + V(R_{AB}) \quad (8)$$

em que $V(R_{AB})$ é o potencial intermolecular de longo alcance citado anteriormente. Portanto,

$$V_{ef}(R_{AB}) = \frac{E_c b^2}{R_{AB}^2} - \frac{C}{R_{AB}^n}. \quad (9)$$

O primeiro termo é comumente conhecido como potencial centrífugo. Para $n \geq 3$, que caracteriza o nosso caso, obtemos um potencial centrífugo que apresenta um máximo. Derivando a Equação 9 em relação a R_{AB} e anulando com o objetivo de encontrar esse ponto,

$$-\frac{2E_c b^2}{R_{AB}^3} + \frac{nC}{R_{AB}^{n+1}} = 0 \quad (10)$$

obtemos o valor de R_{AB} que localiza o máximo da curva de energia potencial,

$$R_{AB_{max}} = \left(\frac{nC}{2E_c b^2} \right)^{\frac{1}{n-2}}. \quad (11)$$

Calculando a altura dessa barreira centrífuga, da equação 9,

$$V_{ef}(R_{AB_{max}}) = E_c b^2 \left(\frac{2E_c b^2}{nC} \right)^{\frac{2}{n-2}} - C \left(\frac{2E_c b^2}{nC} \right)^{\frac{n}{n-2}}, \quad (12)$$

e rearranjando-se os termos, é encontrada a forma mais conveniente:

$$V_{ef}(R_{AB_{max}}) = E_c b^2 \left(\frac{2E_c b^2}{nC} \right)^{\frac{2}{n-2}} \left(1 - \frac{2}{n} \right). \quad (13)$$

Se $V_{ef}(R_{AB_{max}})$ representa o potencial efetivo máximo entre as duas partículas, podemos igualá-lo à energia total da colisão (E_c) para descobrir o parâmetro de impacto máximo para o qual colisões com essa energia poderão superar a barreira centrífuga. Dessa forma,

$$b_{max} = \left(\frac{nC}{2E_c} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{n}{n-2} \right)^{\frac{n-2}{2n}}. \quad (14)$$

Finalmente, a seção de choque dada pela Equação 3 resulta em

$$\sigma_{cap} = \pi \left(\frac{nC}{2E_c} \right)^{\frac{2}{n}} \left(\frac{n}{n-2} \right)^{\frac{n-2}{n}}. \quad (15)$$

A integração de σ_{cap} sobre uma distribuição térmica de energias de colisão resulta na expressão do coeficiente de velocidade. Se estamos lidando com reações entre espécies neutras, a única contribuição é a dispersão (e portanto $n = 6$),

$$\sigma_{cap} = \pi \left(\frac{27C}{4E_c} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

e finalmente,

$$k(T) = \sqrt{\frac{8}{\mu\pi}} (k_b T)^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty dE \sigma_{cap} E e^{-\frac{E}{k_b T}} \quad (17)$$

ou, por razões práticas, podemos reescrever,

$$k(T) = \left(\frac{8k_b T}{\mu\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \left(\frac{E}{k_b T} \right) \sigma_{cap} e^{-\frac{E}{k_b T}} d \left(\frac{E}{k_b T} \right). \quad (18)$$

Substituindo σ_{cap} e determinando $t = \frac{E}{k_b T}$ temos,

$$k(T) = \pi \left(\frac{8k_b T}{\mu\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2C}{k_b T} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{3}{2} \int_0^\infty t^{\frac{2}{3}} e^{-t} dt \quad (19)$$

sendo que a função Gama é, por definição,

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt \quad (20)$$

resultando em

$$k(T) = \pi \left(\frac{8k_b T}{\mu\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2C}{k_b T} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{5}{3}\right). \quad (21)$$

Como a função Gama tem uma propriedade condizente com o problema,

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x) \quad (22)$$

e por consequência,

$$\Gamma\left(\frac{5}{3}\right) = \Gamma\left(\frac{2}{3} + 1\right) = \frac{2}{3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right), \quad (23)$$

finalmente, encontramos a expressão para constantes de velocidade para reações que não apresentam um ponto de sela bem definido, qual seja:

$$k(T) = \pi \left(\frac{8k_b T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2C}{k_b T} \right)^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right). \quad (24)$$

A teoria é válida desde temperaturas ultra baixas até temperaturas ambientes (300 K) se constituindo em uma ferramenta essencial para descrever reações em meios interestelares.

2.2. Teoria do estado de transição

A teoria de estado de transição (TST) surge como uma forma precisa de estimar as constantes de velocidade de reações em fases gasosas, formalizando conceitos previstos pela equação de Arrhenius (Equação 1). Essa revisão considera reações de primeira ordem e tomou como base as referências [23–25] além do trabalho original de Eyring [16]. Será considerado um espaço de configurações construído com os graus de liberdade de cada átomo que compõe a molécula. Além disso, consideraremos que o sistema é um gás dessa espécie, sendo que cada molécula apresenta uma configuração nesse espaço.

A teoria é capaz de elucidar o conceito de energia de ativação fazendo uso da física envolvida no estado de transição. A TST relaciona as barreiras nas superfícies de energia livre de Gibbs diretamente com o coeficiente de velocidade da reação. O estado de transição (do inglês *transition state*, TS) é a configuração com energia mais alta ao longo do caminho de mínima energia (coordenada reacional) que conecta reagentes a produtos. Entretanto, em qualquer direção perpendicular à coordenada reacional, o estado de transição é a estrutura de mínima energia. Algumas premissas são assumidas ao empregar a teoria de estado de transição [16]:

- i) É pressuposta a existência do estado de transição;
- ii) Os núcleos são tratados classicamente ao longo do caminho de mínima energia;
- iii) Não há ponto de retorno de partículas após passarem pelo estado de transição e caírem para o poço de potencial dos produtos;
- iv) O estado de transição encontra-se em equilíbrio térmico com os reagentes;
- v) A geometria do estado de transição possui uma hamiltoniana de coordenadas separáveis.

A velocidade de uma reação é dada pelo consumo e produção dos reagentes (R) e produtos (P), respectivamente, ou seja,

$$k[R] = \frac{d[R]}{dt}. \tag{25}$$

Assume-se que no topo da barreira de energia potencial existe uma pequena região na qual, se o sistema a atravessar, ele necessariamente se transforma de reagente em produto, ou vice-versa. Essa região é ortogonal ao caminho reacional e define a superfície de divisão (do inglês *dividing surface*). Para atravessar essa superfície, o sistema precisa percorrer uma distância L_x no caminho reacional.

Aqui consideramos também que os reagentes e o estado de transição estão em equilíbrio térmico. Então, para calcular a taxa da reação, ou seja, a taxa em que o estado de transição passa pela barreira a fim de gerar os produtos da reação, temos:

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{N^\ddagger}{\delta t} \tag{26}$$

onde N^\ddagger é o número de configurações no estado de transição por unidade de volume com velocidade média \bar{v} no caminho de mínima energia, o δt é o tempo médio para que as N^\ddagger configurações de estados de transição cruzem a barreira, sendo igual a L_x dividido pela velocidade média \bar{v} ,

$$\delta t = \frac{L_x}{\bar{v}}. \tag{27}$$

Substituindo a Equação 27 em 26, temos

$$\frac{d[R]}{dt} = N^\ddagger \frac{\bar{v}}{L_x}. \tag{28}$$

Assumindo que haja equilíbrio na distribuição das velocidades, a velocidade média das configurações dos estados de transição pode ser calculada através da média obtida da estatística de Maxwell-Boltzmann,

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv}{\int_0^\infty e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv}. \tag{29}$$

Na Equação 29 μ é a massa reduzida do sistema. Esses termos podem ser calculados através da propriedade

$$\int_0^\infty dx x^n e^{-ax^2} = \begin{cases} \frac{(n-1) \cdot (n-3) \cdot \dots \cdot 3 \cdot 1}{2^{\frac{n}{2}+1} a^{\frac{n}{2}}} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, & \text{se } n \text{ for par} \\ \frac{[\frac{1}{2}(n-1)]!}{2a^{\frac{n+1}{2}}}, & \text{se } n \text{ for ímpar} \end{cases} \tag{30}$$

portanto, o resultado do dividendo é igual a

$$\int_0^\infty v e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv = \frac{1}{2 \frac{\mu}{2k_b T}} = \frac{k_b T}{\mu} \tag{31}$$

enquanto o divisor resulta em

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv = \sqrt{\frac{2\pi k_b T}{\mu}}. \tag{32}$$

Temos então que a velocidade média das partículas no estado de transição é,

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv}{\int_0^\infty e^{-\frac{\mu v^2}{2k_b T}} dv} = \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi\mu}}. \tag{33}$$

Substituindo \bar{v} na Equação 28,

$$\frac{d[R]}{dt} = N^\ddagger \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi\mu}} \frac{1}{L_x} \tag{34}$$

em que é possível afirmar que, como o estado de transição está em equilíbrio com os reagentes, então a constante de equilíbrio desse sistema é,

$$K_{eq} = \frac{N^\ddagger}{[R]}. \tag{35}$$

É possível também explicitar as concentrações e o número de configurações no estado de transição através das funções de partição,

$$K_{eq} = \frac{N^\ddagger}{[R]} = \left(\frac{Q_{tot}^\ddagger}{Q_R} \right) e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_b T}} \tag{36}$$

em que ΔG^\ddagger é o tamanho da barreira do caminho de mínima energia na superfície de energia livre de Gibbs.

Com a Equação 36 podemos substituir o valor de N^\ddagger em 34

$$\frac{d[R]}{dt} = \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi\mu}} \frac{1}{L_x} \frac{Q_{tot}^\ddagger}{Q_R} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_b T}} [R]. \tag{37}$$

Segundo as aproximações de Eyring [16] e Evans e Polanyi [26], a função de partição para coordenada reacional no estado de transição é puramente translacional, então, podemos separar o movimento

$$Q_{tot}^\ddagger = Q_t Q^\ddagger \tag{38}$$

em que Q_t é a função de partição translacional e Q^\ddagger a função de partição para os demais graus de liberdade do estado de transição (perpendiculares à coordenada reacional).

A função de partição translacional para o movimento em apenas uma dimensão em um sistema de comprimento L_x é dada por [24]

$$Q_t = (2\pi\mu k_b T)^{\frac{1}{2}} \frac{L_x}{h}, \quad (39)$$

e podemos substituir esse resultado na taxa de consumo da reação,

$$\frac{d[R]}{dt} = \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi\mu}} \frac{1}{L_x} (2\pi\mu k_b T)^{\frac{1}{2}} \frac{L_x}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_b T}} [R] \quad (40)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_b T}} [R]. \quad (41)$$

Por fim, o coeficiente de velocidade calculado para o estudo da cinética química é definido como k ,

$$\frac{d[R]}{dt} = k[R] \quad (42)$$

o que nos indica que o coeficiente de velocidade calculado através da teoria do estado de transição é dado por

$$k_{TST} = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_b T}}. \quad (43)$$

Vale salientar que esta seção abordou a teoria do estado de transição sem levar em consideração efeitos variacionais. Por motivos práticos na aplicação dessa teoria, o ponto de sela eletrônico é considerado como estado de transição. Entretanto, sabemos que uma reação química ocorre na superfície de energia livre de Gibbs. Dessa forma, é comum que o ponto de sela da superfície de energia potencial não coincida com o ponto de máximo ao longo do caminho de mínima energia na superfície de energia livre de Gibbs. Para aprimorar os resultados obtidos pela TST, pode-se recorrer à teoria variacional canônica do estado de transição (do inglês *canonical variational theory*, CVT) que maximiza a energia livre de Gibbs ao longo da coordenada reacional. Essa abordagem visa minimizar o coeficiente de velocidade da reação, aprimorando a aproximação para o estado de transição na superfície de energia livre de Gibbs, onde a reação de fato ocorre. Esse deslocamento do estado de transição em relação ao ponto de sela pode ser visto na Figura 2.

Reações químicas que possuem um ponto de sela e, consequentemente, apresentam um estado de transição bem definido, estão sujeitas ao efeito de tunelamento quântico. Esse efeito possibilita que um sistema atravesse uma barreira mesmo sem possuir energia suficiente para percorrer o caminho clássico, esse último também conhecido como cruzamento térmico. Dessa maneira, observa-se um aumento nos coeficientes de velocidade de reações com grande influência de tunelamento, pois este efeito aumenta a taxa de reagentes que se tornam produtos. Esse efeito está ilustrado na Figura 3.

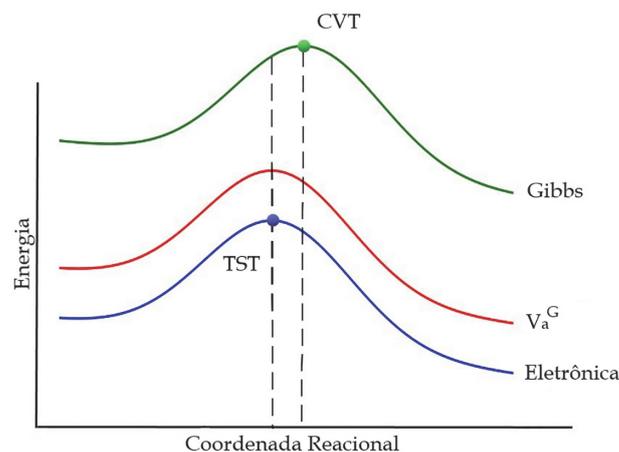


Figura 2: Comparação do mapeamento de estados de transição entre as teorias de TST e CVT.

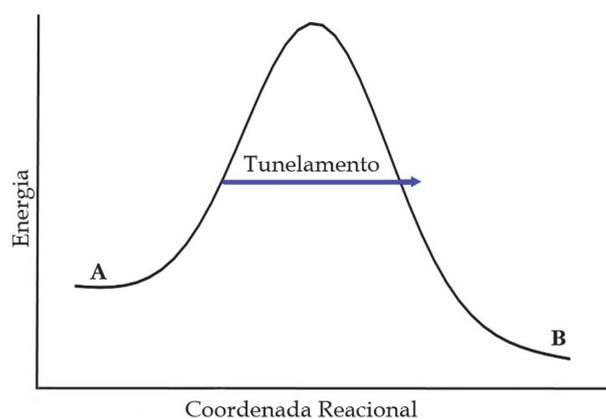


Figura 3: Ocorrência de tunelamento quântico em uma reação dotada de estado de transição.

2.3. Detalhes Computacionais

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando o pacote de software ORCA 4 [27, 28], que é uma ferramenta comumente usada para realizar cálculos de estrutura eletrônica em sistemas moleculares. Nesses cálculos, foram otimizadas todas as estruturas estacionárias, incluindo reagentes, produtos e pontos de sela. Para a otimização, foi empregado o funcional de densidade denominado ω B97X. Funcionais de densidade são aproximações usadas para descrever a interação de elétrons em sistemas moleculares. O funcional ω B97X é específico dentro dessa categoria. Para a representação da função de onda, foi utilizada a base def2-TZVP, que inclui funções de polarização, melhorando os cálculos [29, 30]. Realizamos cálculos de geometria fixa utilizando a metodologia CCSD(T) com a extrapolação de um conjunto de bases completo (CBS), conforme implementado no pacote ORCA 4, considerando as bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ [31, 32]. As geometrias de entrada para esses cálculos foram aquelas otimizadas pela abordagem ω B97X/def2-TZVP, e esses resultados foram tomados

como referência para garantir a confiabilidade dos valores obtidos pelo método DFT.

Os resultados foram utilizados para obter as seguintes propriedades termoquímicas de ambas as reações: a barreira clássica V^\ddagger , definida como a diferença das energias eletrônicas do ponto de sela e dos reagentes; a barreira adiabática vibracional $\Delta V_a^{G,\ddagger}$, definida de forma similar como a barreira clássica, com a inclusão das diferenças das energias do ponto-zero de ambas as estruturas ($V^\ddagger + \Delta ZPE^\ddagger$); a energia eletrônica da reação ΔE , definida como a diferença das energias eletrônicas dos produtos e reagentes; e a entalpia a 0 K da reação, calculada como ΔE com a inclusão das energias de ponto-zero, ou seja, $\Delta E + \Delta ZPE$.

A reação R_a não apresentou ponto de sela, o que significa que a energia decai diretamente dos reagentes para os produtos. Portanto, utilizamos o procedimento de varredura relaxada para estimar o caminho de mínima energia. A estrutura otimizada do produto teve sua ligação C-N afastada até 4,878 Å e aproximada em 500 passos até atingir o comprimento final 1,417 Å de ligação. A energia foi calculada ponto a ponto com a metodologia ω B97X/def2-TZVP para obter o caminho de mínima energia.

A reação R_b apresentou um ponto de sela, portanto, realizamos o cálculo de *Intrinsic Reaction Coordinate* (IRC) [33, 34] para garantir que a estrutura otimizada conecte apropriadamente o reagente ao produto esperado. A superfície de R_b foi estimada através da metodologia ω B97X/def2-TZVP, na qual cada estrutura do caminho reacional foi otimizada e suas energias de ponto-zero foram calculadas, assim obtendo-se a superfície adiabática (V_a^G).

A cinética química da reação R_a foi calculada utilizando a teoria de captura, enquanto a reação R_b foi calculada com a teoria do estado de transição em sua abordagem variacional (CVT) com auxílio do programa Pilgrim [35, 36]. Efeitos de tunelamento quântico foram estimados através da metodologia de *small-curvature tunneling* (SCT). Os coeficientes de velocidade para ambas as reações foram determinados na faixa de temperatura entre 50 e 300 K.

3. Resultados

Os caminhos reacionais com estruturas otimizadas pelo método ω B97X/def2-TZVP estão dispostos na Figura 4 para ilustrar a sequência de ocorrência das reações. As frequências de vibrações harmônicas fundamentais também foram calculadas para cada espécie e estão

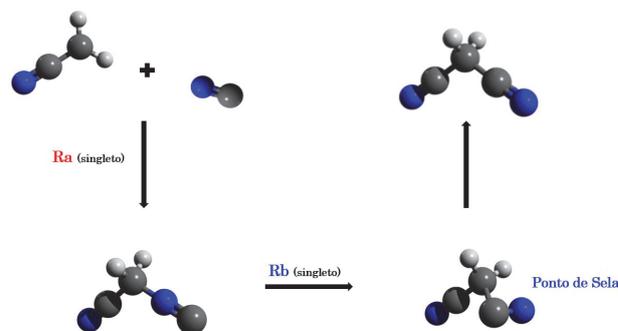


Figura 4: Caminhos reacionais das reações em sequência R_a e R_b .

listadas na Tabela 1. O ponto de sela referente ao estado de transição da reação R_b é identificado como PS_b . A frequência imaginária associada ao estado de transição é igual a $462i \text{ cm}^{-1}$.

Os resultados das propriedades termoquímicas auxiliam no entendimento da natureza das reações, portanto, calculamos as propriedades de cada reação (Tabela 2). Como mencionado anteriormente, apenas a reação R_b possui barreira na superfície de energia potencial. Segundo o método ω B97X/def2-TZVP, a barreira clássica foi estimada em $40,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ enquanto a barreira adiabática em $38,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. As energias para ambas as reações foram calculadas em $-91,7$ e $-22,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para R_a e R_b , respectivamente. Em relação à entalpia a 0 K temos os valores na ordem de $-86,3$ e de $-22,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Os cálculos de geometria fixa das espécies com a metodologia CCSD(T)/CBS retornaram os valores que consideramos confiáveis. Em comparação com esses valores, a metodologia escolhida, ω B97X/def2-TZVP, forneceu resultados satisfatórios. Para a reação R_a , a margem de diferença dos cálculos de ΔE e ΔH com o cálculo referência é de $3,3$ e $3,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, enquanto a comparação de ambas as barreiras V^\ddagger e $\Delta V_a^{G,\ddagger}$ para R_b atinge diferenças de $1,5$ e $1,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. As análises indicam uma pequena diferença entre os resultados.

Dos cálculos realizados com a metodologia *Coupled Cluster*, é possível obter o valor do diagnóstico T_1 , o qual indica caráter multiconfiguracional do sistema. Esse diagnóstico está relacionado à amplitude dos operadores de *cluster* que geram excitações simples e, dessa forma, serve como indicativo se um método multirreferencial é indicado para estudo do sistema. Espécies de multiplicidade de spin singlete esperam valores de T_1 diagnóstico abaixo de $0,02$, enquanto as demais aceitam valores de

Tabela 1: Frequências harmônicas (cm^{-1}) calculadas com ω B97X/def2-TZVP.

CH ₂ CN	394	442	676	1041	1058	1453	2185	3204	3316						
CN	2204														
NCCH ₂ NC	142	260	311	368	582	931	996	1034	1296	1400	1482	2281	2428	3108	3155
PS _b	462i	144	210	378	509	686	872	977	1214	1275	1459	2045	2422	3149	3208
NCCH ₂ CN	150	353	383	386	599	920	949	1006	1257	1362	1458	2429	2432	3104	3152

Tabela 2: Propriedades termoquímicas de R_a e R_b em kcal · mol⁻¹.

	R_a			
	ΔE	ΔH		
ω B97X/def2-TZVP	-91,7	-86,3		
CCSD(T)/CBS ^a	-88,4	-82,8		
	R_b			
	ΔE	ΔH	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G,\ddagger}$
ω B97X/def2-TZVP	-22,5	-22,2	40,6	38,9
CCSD(T)/CBS ^a	-23,6	-23,3	39,1	37,3

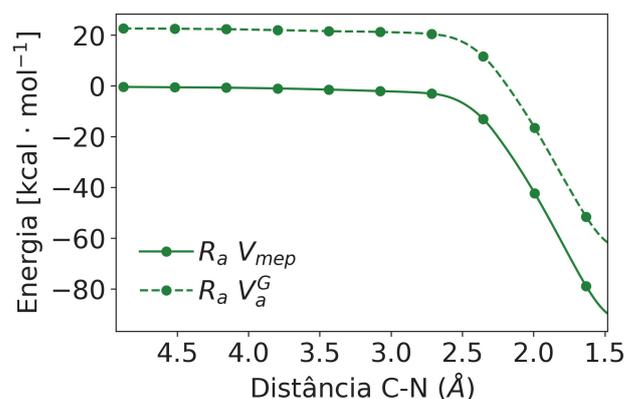
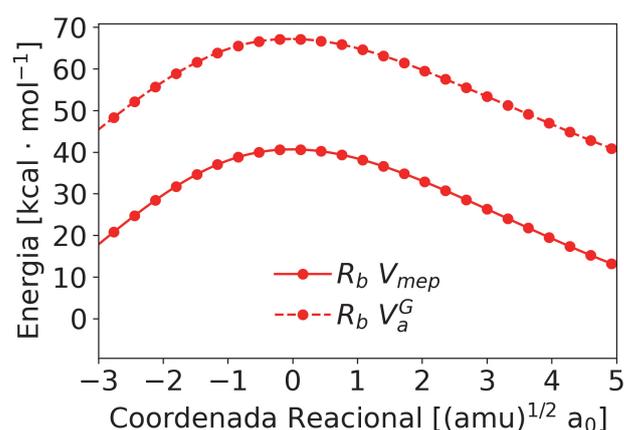
A geometria otimizada ω B97X/def2-TZVP foi considerada e a extrapolação foi realizada com as bases aug-cc-pVXZ (X=T,Q).

Tabela 3: Diagnóstico T_1 para cálculos de geometria fixa com a metodologia CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// ω B97X/def2-TZVP.

Sistema	T_1
CH ₂ CN	0,034
CN	0,082
NCCH ₂ CN	0,015
PS _b	0,018
NCCH ₂ CN	0,013

até 0,044 [37, 38]. Os resultados obtidos pela metodologia CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// ω B97X/def2-TZVP estão listados na Tabela 3. Todas as moléculas estão de acordo com o esperado, com exceção da molécula de CN. Tal fato já foi investigado em um trabalho anterior [9], onde se constatou que o método CCSD(T) pode ser utilizado como referência para esse sistema. Nesse contexto, acredita-se que a abordagem CCSD(T)/CBS é capaz de obter resultados com qualidade comparável a valores experimentais. Portanto, acreditamos que os resultados obtidos com o método ω B97X também possuem precisão suficiente para o propósito deste trabalho e serão utilizados nos cálculos subsequentes de cinética química.

Há duas curvas referentes às reações, o caminho de mínima energia (V_{mep}) e o caminho adiabático vibracional (V_a^G). O primeiro considera apenas as energias eletrônicas da reação em cada ponto, enquanto o segundo inclui a energia de ponto-zero referente aos graus de liberdade perpendiculares ao caminho reacional. A reação de associação na superfície singleto dos radicais CH₂CN e CN foi investigada considerando R_a . Os cálculos foram realizados com a metodologia ω B97X/def2-TZVP empregando uma abordagem de campo autoconsistente (SCF) de spin não restrito para resolver as equações de Kohn-Sham e atingir o estado em que os dois radicais, com um elétron desemparelhado, se acoplam na superfície singleto. O caminho de mínima energia para R_a foi obtido pela técnica de scan relaxado. Para obter a geometria inicial, foi utilizada a geometria de equilíbrio do NCCH₂CN e a distância C-N foi afastada para 4,878 Å. Foi aplicada uma restrição para o ângulo \angle CCN para obter um caminho suave, e a superfície foi calculada ponto a ponto para este sistema em 500 pontos aproximando os átomos C-N até o comprimento de ligação do produto final de 1,417 Å, que é a distância

**Figura 5:** Superfície de R_a estimada com a metodologia de ω B97X/def2-TZVP.**Figura 6:** Superfície de R_b estimada com a metodologia de ω B97X/def2-TZVP.

de equilíbrio na molécula NCCH₂CN. Esse caminho de mínima energia está apresentado na Figura 5. A superfície de R_b foi calculada considerando 1000 pontos otimizados com a metodologia ω B97X/def2-TZVP pelo algoritmo de IRC proposto por Page e McIver como implementado no programa de cinética química Pilgrim, e está apresentada na Figura 6.

A cinética química foi calculada de acordo com ambas as metodologias, a teoria de captura (R_a) e a teoria do estado de transição (R_b). Na Seção 2 apresentamos cada teoria e suas expressões finais capazes de gerar os coeficientes de velocidade de cada reação. Os coeficientes da reação R_a foram calculados a partir da Equação 24, em que o coeficiente de dispersão, denotado por C , foi estimado por um ajuste da curva de potencial calculada com a metodologia ω B97X/def2-TZVP com o potencial atrativo dado por $V_{mep} = -\frac{C}{R^6}$.

Os coeficientes de velocidade para R_a estão listados na Tabela 4 e apresentam um comportamento quase constante em um intervalo de temperatura de 250 K. Com valores elevados, encontramos uma alta probabilidade de ocorrer essa reação mesmo em ambientes com temperaturas extremamente baixas, onde a reatividade de

Tabela 4: Coeficientes de velocidade de R_a calculados com a teoria de captura em $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

T	k_{cap}
50	$4,4 \times 10^{-9}$
70	$4,6 \times 10^{-9}$
100	$4,9 \times 10^{-9}$
150	$5,3 \times 10^{-9}$
200	$5,5 \times 10^{-9}$
250	$5,7 \times 10^{-9}$
298	$5,9 \times 10^{-9}$
300	$5,9 \times 10^{-9}$

Tabela 5: Coeficientes de velocidade de R_b calculados com as teorias de estado de transição em s^{-1} .

T	TST	CVT	CVT/SCT
50	$1,1 \times 10^{-158}$	$1,6 \times 10^{-159}$	$7,7 \times 10^{-84}$
70	$5,4 \times 10^{-110}$	$8,8 \times 10^{-111}$	$1,6 \times 10^{-83}$
100	$2,0 \times 10^{-73}$	$3,6 \times 10^{-74}$	$5,7 \times 10^{-72}$
150	$6,4 \times 10^{-45}$	$1,2 \times 10^{-45}$	$3,5 \times 10^{-45}$
200	$1,2 \times 10^{-30}$	$2,2 \times 10^{-31}$	$4,0 \times 10^{-31}$
250	$4,6 \times 10^{-22}$	$8,6 \times 10^{-23}$	$1,2 \times 10^{-22}$
298	$1,6 \times 10^{-16}$	$3,0 \times 10^{-17}$	$3,8 \times 10^{-17}$
300	$2,5 \times 10^{-16}$	$4,7 \times 10^{-17}$	$6,0 \times 10^{-17}$

reações geralmente diminuí significativamente. O fato do caminho de mínima energia não apresentar uma barreira indica que esses radicais não dependem essencialmente de energia térmica para se associarem.

A reação R_b teve seus coeficientes de velocidade estimados através da teoria do estado de transição (Tabela 5). Como discutido anteriormente, a TST considera o ponto de sela da superfície de energia potencial como o estado de transição, e, a partir da barreira adiabática definida por essa estrutura, retorna dados de propriedades cinéticas. A fim de obter uma melhor aproximação do estado de transição, os efeitos variacionais são considerados na abordagem da CVT. Essa abordagem é realizada maximizando a energia livre de Gibbs ao longo do caminho da reação para minimizar o coeficiente de velocidade. Isso faz com que as correções variacionais sempre retornem valores de coeficientes de velocidade menores ou iguais em comparação com os resultados obtidos por TST convencional. Nota-se que o efeito variacional afeta os resultados, por exemplo, nas temperaturas 70 e 250 K, por coeficientes de 6,1 e 5,3, respectivamente. Vale ressaltar que quando existe uma barreira associada à reação, efeitos quânticos de tunelamento podem ocorrer, permitindo que as partículas não precisem realizar o caminho clássico mais energético, resultando em coeficientes de velocidade maiores. A metodologia responsável por estimar esses coeficientes referentes à reação, caso haja tunelamento, é a abordagem de *Small-Curvature tunneling* (CVT/SCT).

Os coeficientes de velocidade de R_b apresentam um comportamento crescente em relação à temperatura,

desempenhando um papel relevante na determinação da velocidade da reação. Há uma diferença nos valores dos coeficientes de velocidade (CVT/SCT) no intervalo de 50 até 300 K de 10^{67} . Ou seja, em ambientes interestelares ou terrestres com temperaturas mais elevadas, há uma ocorrência mais significativa e mais rápida da reação R_b . Podemos notar também que para temperaturas abaixo de 100 K, o tunelamento altera consideravelmente os valores dos coeficientes de velocidade quando comparados aos resultados obtidos pelas metodologias CVT e CVT/SCT. A diferença na ordem de grandeza dos coeficientes estimados nas temperaturas 50 K e 70 K é de 10^{75} e 10^{28} , enquanto que para temperaturas a partir de 100 K essa mudança se mantém abaixo de 10^2 .

Em relação à energia da reação, observa-se uma grande estabilização da energia do sistema na primeira reação (R_a) com relação aos reagentes CH_2CN e CN . Como se trata de uma reação de associação, essa energia fica acumulada nos graus vibracionais da molécula, assim possibilitando o avanço para a segunda reação (R_b). O produto NCCH_2NC se estabiliza o suficiente ($-82,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para superar a barreira necessária de R_b ($37,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Dessa forma, é de se esperar que a segunda reação ocorra como consequência da primeira.

4. Conclusão

Nesse trabalho revisamos ambas as teorias de cinética química (teoria de captura e teoria do estado de transição), investigamos seus embasamentos teóricos e aplicamos as mesmas a duas reações de natureza distinta e sequenciais entre si. Na primeira reação, não há estrutura associada a um ponto de sela, enquanto na segunda reação foi possível identificar tal estrutura.

Ao descrever as reações selecionadas, calculamos as respectivas propriedades termoquímicas otimizando as estruturas estáveis das reações nos níveis de cálculo $\omega\text{B97X}/\text{def2-TZVP}$. Nota-se que a energia liberada na primeira reação ($-91,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) é maior do que a barreira da segunda reação ($40,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Os caminhos reacionais foram obtidos com essa mesma metodologia. Para verificar a confiabilidade dos resultados, foram realizados cálculos de geometria fixa com o método CCSD(T) e os resultados foram extrapolados para o limite CBS. Observamos uma diferença de $1,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ na barreira para R_b entre ambos os níveis de cálculo.

Devido à inexistência de um estado de transição bem definido, R_a teve a sua cinética química estimada de acordo com a teoria de captura, sendo essa capaz de retornar esse resultado para esse tipo de sistema. Com altos coeficientes de velocidade, na ordem de $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, observamos valores de k_{cap} com pequenas alterações em um intervalo de temperatura de 250 K. Como R_b apresentou um ponto de sela no caminho de mínima energia entre reagente e produto, dessa maneira obtivemos resultados de coeficientes de

velocidade estimados através da teoria do estado de transição (TST e CVT), além da análise de tunelamento quântico. Em temperaturas muito baixas, averiguamos que a probabilidade de ocorrência da reação é quase nula. Temperaturas mais altas acabam contribuindo para a incidência dessa reação com coeficientes de velocidade na ordem de 10^{-17} s^{-1} . Em um intervalo de 250 K, os coeficientes sofrem uma alteração na ordem de 10^{67} .

Dessa maneira, percebemos as distinções entre ambas as teorias e a importância de haver modelos pensados para sistemas distintos. Nosso objetivo é que esse trabalho detalhado aumente o interesse nessa área de pesquisa no Brasil.

Agradecimentos

Os autores desejam agradecer o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) número 2019/07671-4, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) número 405562/2022-5, 307846/2021-0, 423423/2021-5 e 143313/2020-7.

Referências

- [1] R. Justi e J. Gilbert, *Int. J. Sci. Educ.* **22**, 993 (2000).
- [2] P.T.C. Freire, *Primeiros Passos na Mecânica Quântica* (Corsário, Fortaleza, 2019).
- [3] R.F.K. Spada, L.F.A. Ferrão, D.V.V. Cardoso, O. Roberto-Neto e F.B.C. Machado, *Chem. Phys. Lett.* **557**, 37 (2013).
- [4] R.F.K. Spada, L.F.A. Ferrão, D.V.V. Cardoso, O. Roberto-Neto e F.B.C. Machado, *Chem. Phys. Lett.* **582**, 167 (2013).
- [5] R.F.K. Spada, L.F.A. Ferrão, O. Roberto-Neto e F.B.C. Machado, *J. Chem. Phys.* **139**, 194301 (2013).
- [6] R.F.K. Spada, L.F.A. Ferrão, R.J. Rocha, K. Iha, J.A.F.F. Rocco, O. Roberto-Neto, H. Lischka e F.B.C. Machado, *J. Phys. Chem. A* **119**, 1628 (2014).
- [7] R.F.K. Spada, L.F.A. Ferrão, O. Roberto-Neto, H. Lischka e F.B.C. Machado, *J. Phys. Chem. A* **119**, 12607 (2015).
- [8] A.R. Rodrigues, L.T. Belcher e R.F.K. Spada, *Chem. Phys. Lett.* **828**, 140731 (2023).
- [9] I.S. Vieira, P.T.C. Freire e R.F.K. Spada, *Chem. Phys. Lett.* **815**, 140371 (2023).
- [10] R.M. Vichiatti, R.F.K. Spada, A.B.F. da Silva, F.B.C. Machado e R.L.A. Haiduke, *Astrophys. J. Supplement Series* **225**, 1 (2016).
- [11] R.M. Vichiatti, R.F.K. Spada, A.B.F. da Silva, F.B.C. Machado e R.L.A. Haiduke, *ChemistrySelect* **2**, 7267 (2017).
- [12] R.M. Vichiatti, R.F.K. Spada, A.B.F. da Silva, F.B.C. Machado e R.L.A. Haiduke, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **475**, 3191 (2018).
- [13] R.M. Vichiatti, R.F.K. Spada, A.B.F. da Silva, F.B.C. Machado e R.L.A. Haiduke, *Astrophys. J. Supplement Series* **245**, 11 (2019).
- [14] S.G. Silva, R.M. Vichiatti, R.L.A. Haiduke, F.B.C. Machado e R.F.K. Spada, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **497**, 4486 (2020).
- [15] K.J. Laidler, *J. Chem. Educ.* **61**, 494 (1984).
- [16] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).
- [17] B.C. Garrett e D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **84**, 805 (1980).
- [18] D. Clary, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 61 (1990).
- [19] I.W. Smith, *Angew. Chem. Int. Edit.* **45**, 2842 (2006).
- [20] T. Stoecklin, C. Dateo e D. Clary, *J. Chem. Soc. Faraday T.* **87**, 1667 (1991).
- [21] M. Ramillon e R. McCarroll, *J. Chem. Phys.* **101**, 8697 (1994).
- [22] A. Beghin e T. Stoecklin, *Chem. Phys.* **215**, 261 (1997).
- [23] P.W. Atkins, J. de Paulai e J. Keeler, *Physical Chemistry* (Oxford University Press, 2023).
- [24] K.J. Laidler, J. Keith, *Chemical kinetics* (McGraw-Hill, New York, 1965), v. 2.
- [25] R.D. Levine, *Molecular reaction dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
- [26] M.G. Evans e M. Polanyi, *T. Faraday Soc.* **31**, 875 (1935).
- [27] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).
- [28] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8**, e1327 (2017).
- [29] J.D. Chai e M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **128**, 084106 (2008).
- [30] F. Weigend e R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [31] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople e M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [32] T.H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [33] C. Dykstra, G. Frenking, K. Kim e G. Scuseria, *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years* (Elsevier, Amesterdã, 2011).
- [34] K. Fukui, *Accounts Chem. Res.* **14**, 363 (1981).
- [35] D. Ferro-Costas, D. Truhlar e A. Fernandez-Ramos, *Pilgrim - version 2021.5*, disponível em: <https://github.com/cathedralpkg/Pilgrim>.
- [36] D. Ferro-Costas, D.G. Truhlar e A. Fernández-Ramos, *Comput. Phys. Commun.* **256**, 107457 (2020).
- [37] T.J. Lee e P.R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.* **36**, 199 (1989).
- [38] J.C. Rienstra-Kiracofe, W.D. Allen e H.F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9823 (2000).