



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



## Descrição Alternativa do Comportamento Não-Arrhenius da Constante Cinética em Sistemas Químicos

*Valter Henrique Carvalho Silva*

Tese de Doutorado apresentada ao  
Instituto de Química da Universidade de  
Brasília como requisito parcial para  
obtenção do título de Doutor em Química

ORIENTADOR: **Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim**

CO-ORIENTADOR: **Prof. Dr. Heibbe C. B. de Oliveira**

*Este trabalho foi financiado pelo CNPq.*

BRASÍLIA

13 de Dezembro de 2013

*Valter Henrique Carvalho Silva*

**Descrição Alternativa do Comportamento Não-Arrhenius da  
Constante Cinética em Sistemas Químicos**

Tese de Doutorado apresentada ao  
Instituto de Química da Universidade de  
Brasília como requisito parcial para  
obtenção do título de Doutor em Química

ORIENTADOR: ***Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim***

CO-ORIENTADOR: ***Prof. Dr. Heibbe C. B. de Oliveira***

BRASÍLIA

13 de Dezembro de 2013



*"O êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou, mas sim pelas dificuldades que superou no caminho."*

*Abraham Lincoln*

## Agradecimentos

- Ao Professor Kleber Carlos Mundim por ter orientado este trabalho com muita dedicação. Com o Kleber aprendi que é melhor fazer as perguntas corretas do que ficar procurando qualquer resposta, além de me dar a oportunidade de ter contato com grandes pesquisadores em química. Foi um grande prazer ter trabalhado com um dos pesquisadores mais respeitado na área e espero continuar contando com as valiosas discussões que foi tão importante no desenvolvimento desse trabalho, bem como aproveitar as cortesias da sua chácara em Anápolis.
- Ao Professor Heibbe C. B. de Oliveira pelas discussões e os conselhos ao longo do trabalho. O Heibbe deixou de ser um colega de trabalho e passou a ser um amigo inestimável, comparável a um ente da minha família. Sem o seu apoio jamais teria conseguido completar a árdua tarefa de cursar o doutorado na UNB. Devo agradecer a ele, também, por ter me apresentado minha futura esposa e por ter me apelidado de vulgo "URSO", apelido que os deuses do SBQT sabem ser dele. Juro que um dia pagarei a aposta que fizemos para emagrecer.
- Ao professor Vincenzo Aquilanti pelas discussões e dedicação ao longo do desenvolvimento do trabalho. É um grande prazer por ter trabalhado com um pesquisador com nível tão elevado. É incomensurável o quanto foi importante o papel do professor Aquilanti. Foram longos, mas felizes e prazerosos, os dias dedicados a confecção do artigo durante sua estadia em Goiânia/Anápolis. Tenho a certeza de ter feito mais um grande amigo nesta longa jornada.
- Ao professor Ricardo Gargano pelas discussões e por ter gentilmente cedido o código fonte com a Teoria do Estado de Transição, para podermos implementarmos nossa teoria deformada.
- A todos os colaboradores que ajudaram de alguma forma no desenvolvimento da minha tese: como os professores Fernando Magalhães, Ademir João Camargo e Hamilton Barbosa Napolitano.

- Aos amigos que conviveram comigo ao longo dessa árdua jornada: Wender, Luciano, Guilherme e Bruno. Foram muitas gargalhadas, em especial, devido a piada do "ventilador".
- Aos companheiros do Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Em particular, agradeço ao Davi pelas discussões.

### *Agradecimentos especiais*

- Ao meu pai, que na sua simplicidade sempre me deu total apoio e conselhos nos momentos mais difíceis do doutorado. É uma pessoa que tenho extremo respeito, o qual tenho o desejo de um dia estar próximo do grande homem que ele representa pra mim.
- A minha noiva e a família dela (Márcia, Orgacy, Vinícius e Victor) o qual tive o prazer de conhecer durante o doutorado e que se apresentaram como inestimáveis amigos ao longo dessa caminhada. Em especial a minha noiva, Nayara Dantas Coutinho, pela paciência e compreensão ao longo do doutorado. Pelas noites e finais de semana que teve que suportar minha ausência. Pelo apoio e pelas discussões inerente ao conteúdo da tese. E por compreender que assistir aos jogos do Corinthians impactavam diretamente na minha produtividade no doutorado.
- Aos injustiçados. Pessoas que me ajudaram durante esse período e que por esquecimento não citei aqui.

## Resumo

Este trabalho apresenta uma proposta alternativa baseada na mecânica estatística não-extensiva de Tsallis com o objetivo de descrever os desvios da Lei de Arrhenius, frequentemente documentados na literatura. No nosso formalismo surge o parâmetro de deformação,  $d$ , o qual seu sinal fornece um critério heurístico para classificar os desvios da lei de Arrhenius: (i) tunelamento quântico através barreiras de potencial, ou (ii) fenômenos de difusão. Para (i), onde considera-se casos sub-Arrhenius, nós apresentamos uma relação entre o parâmetro de deformação e parâmetros de tunelamento, o qual fornece condições para reformular e aplicar a Teoria do Estado de Transição baseada na distribuição de Tsallis. Para (ii), onde considera-se casos super-Arrhenius, é proposto que estes processos são controlados por transporte clássico de partículas, podendo ser conectada, de forma qualitativa, com a teoria termoestatística de Tsallis para sistemas finitos. Complementando os dois casos, também são analisados sistemas cujo o desvio da lei de Arrhenius leva a mudança da curvatura no *plot de Arrhenius*, e conseqüentemente a dependência negativa da temperatura com a constante cinética. Para a descrição desses sistemas, são apresentados aproximações fenomenológicas capazes de ajustar com acurácia os dados experimentais e computar energia de ativação com valores negativos.

## Abstract

To account for frequently documented low-temperature deviations from Arrhenius rate law, this thesis presents an alternative proposal based on Tsallis non-extensive classical statistical mechanics. In our formalism is defined parameter deformation,  $d$ , which its sign provides a heuristic criterion for assigning deviations from Arrhenius rate law: (i) to quantum mechanical under-barrier tunneling, or (ii) to diffusion phenomena. For (i), sub-Arrhenius cases, an explicit relationship is here derived in terms of barrier features, which allows to rewrite and implement Transition State Theory based on the Tsallis distribution. Case (ii), super-Arrhenius, it is proposed that these processes are controlled by classical transport of particles can be qualitatively connected with the Tsallis thermostatics for finite systems. Complementing the two cases, systems which deviation from Arrhenius law leads to the change of the curvature in the Arrhenius plot are analyzed, with consequently negative temperature dependence of the rate constant. For a description of these systems are presented phenomenological approaches able to accurately fit the experimental data and compute activation energy with negative values.

## Lista de Figuras

- Figura 1. Apresentação pictórica para o caminho energético reacional que leva o reagente A até a formação do produto B..... 10
- Figura 2. Gráfico apresentando o comportamento linear do lei de Arrhenius, conhecido com plot de Arrhenius. A inclinação da reta fornece a energia de ativação para a reação analisada. .... 11
- Figura 3. Descrição da energia de ativação em termo dos valores médios das moléculas que reagem e todos os possíveis reagentes, segundo a formulação de Tolmann. .... 14
- Figura 4. (a) Apresentação da dependência do  $\ln k$  pelo recíproco da temperatura, mostrando um comportamento Super-Arrhenius (Côncavo) e Sub-Arrhenius (Convexo).(b) O efeito da dependência da temperatura impacta diretamente na Energia de ativação. .... 15
- Figura 5. Probabilidade de Reação em relação à energia  $W$  de uma partícula, expressa em  $W/E_0$ , considerando um potencial parabólico<sup>30</sup>. O parâmetro  $\zeta$  é dependente da largura da barreira, altura da barreira e massa da partícula tunelada (detalhes serão apresentados nas próximas seções) . .... 21
- Figura 6. Plot de Arrhenius da transferência de H, D e T em porfirinas conjugadas. A linha sólida foi calculada por regressão linear. Dados retirados da Referência <sup>71</sup> ..... 22
- Figura 7. Barreira simétrica de Eckart e barreira parabólica utilizada no formalismo de Wigner e Bell..... 24
- Figura 8. Plot Arrhenius para a reação  $F + H_2$ . Os resultados enfatizam o comportamento Sub-Arrhenius a baixas temperaturas. Dados retirados das Referências <sup>81,86</sup> - PES I..... 30
- Figura 9. (a) Plot de Arrhenius da reação da abstração de Hidrogênio pelo radical hidroxil em halometanos  $CY_3X Y = H$  e  $D, X = F$  e  $Cl$ . Retirado das referências <sup>35,94,95</sup>, respectivamente (b) Plot de Arrhenius para a reação  $CH_3OH + H$  obtido teoricamente com a correção de tunelamento CVT/ $\mu$ OMT. Retirado da referência <sup>33</sup> ..... 32
- Figura 10. (a) Plot de Arrhenius da oxidação do álcool benzil protonado e deuteroado pelo cofator  $NAD^+$  através da catálise enzimática a álcool desidrogenase termofílica (ADH). Retirado da Referência 9. (b) Plot de Arrhenius para a taxa de troca dos isótopos H/D no grupo amida para o peptídeo 1 da enzima álcool desidrogenase termofílica (ADH). Retirado das referências <sup>27,83</sup> ..... 34
- Figura 11. Plot de Arrhenius da difusividade de criptônio em camadas de etanol - metanol a várias proporções. Retirado da referência <sup>98</sup> ..... 35
- Figura 12. Plot de Arrhenius para o escurecimento não-enzimático de cebola durante a estocagem a umidades relativas de 33%, 44% e 53%. Retirado da referência <sup>37</sup> ..... 37

Figura 13. (a) Simulação da distribuição de probabilidade calculada numericamente (Eq.49) e analiticamente (Eq.46) considerando  $N_T = 5$ . (b) Deformação da Distribuição de Probabilidade e (c) dependência do parâmetro  $d$  com o número total de partículas..... 46

Figura 14. (a) Plot de Arrhenius para modelo de  $d$ -Arrhenius (Eq. 62), onde pode-se perceber que o parâmetro  $d$  governa o comportamento sub-Arrhenius ( $d < 0$ ) e super-Arrhenius ( $d > 0$ ). (b) O mesmo comportamento pode ser observado para o inverso da energia de ativação (Eq. 68). ..... 52

Figura 15. Descrição Heurística de como o acesso a níveis de energia em sistemas físicos ou químicos podem levar a deformações na linearidade da lei de Arrhenius. Para  $d < 0$ , as partículas podem acessar vários níveis energéticos que não seja o estado fundamental, enquanto para  $d > 0$  as partículas tendem a se aglomerar com energias próximas do estado fundamental, e só reagir (atravessando barreira de potencial) a partir de uma temperatura crítica. .... 57

Figura. 16 (a) plot de Arrhenius para o modelo de Bell deformado (Eq. 75). (b) Dependência da temperatura para energia de ativação (Eq. 76) obtida através do modelo de Bell deformado.. 61

Figura 17. (a) Dependência da temperatura para energia de ativação obtida através da constante cinética dos modelos de Bell deformado e das modificações desse modelo para reação  $H + CH_3OH$ . (b) Dependência da temperatura para energia de ativação com logaritmo da temperatura. .... 64

Figura 18. (a) Mudança de concavidade dos dados cinéticos para a reação do hidroxil com a acetona, e os ajustes do modelo de Bell deformado e das modificações desse modelo. (b) Dependência da temperatura para a energia de ativação obtida através da taxa de reação do modelo de Bell deformado e das modificações desse modelo. .... 65

Figura 19. Comparação entre as Equações de Arrhenius,  $d$ -Arrhenius e WLF para o escurecimento não-enzimático da cebola (*Allium cepa*), durante o armazenamento a diferentes umidades relativas de equilíbrio ( $A_w$ ): (a) 33%, (b) 44 % e (c) de 53%. Dados retirados da referência <sup>37</sup> ..... 69

Figura 20. Comparação entre as equações de Arrhenius,  $d$ -Arrhenius e Raiz Quadrada para o crescimento das bactérias (a) *Bacillus circulans*, (b) *Lactobacillus delbrueckii*, (c) *Aerobacter aerogenes* and (d) *Escherichia* a diferentes temperaturas. Dados retirados da referência <sup>38</sup>.. 71

Figura 21. A figura ilustra esquematicamente uma reação química que procede a partir dos reagentes para os produtos ao longo de um caminho em uma superfície de energia potencial. Energias do ponto zero são negligenciados e  $E_0$  é a altura da barreira no ponto de sela, onde o estado de transição está localizado. O tunelamento quântico ocorre com a penetração da barreira, com uma frequência de penetração dada  $\nu^*$ . De acordo com o nosso tratamento a energia de ativação varia com a temperatura de acordo com a fórmula do lado esquerdo, onde  $d$  é o parâmetro relacionado com  $\nu^*$  e  $E_0$ , dado pela fórmula do lado direito. .... 74

Figura 22. Disposição da distribuição de partículas que podem atravessar uma barreira de potencial. O modelo de Bell contabiliza a probabilidade de haver reação química mesmo com

energia dos reagentes ( $E$ ) abaixo da altura da barreira ( $E_0$ ), devido ao efeito de tunelamento. A distribuição de Tsallis é essencialmente clássica e não permite possibilidades para energias abaixo da barreira, entretanto, devido sua flexibilidade e simplicidade matemática torna-se uma opção viável para descrição de fenômenos de tunelamento em reações químicas. Foi considerado  $2l=0.4A$ ,  $E_0=20\text{kJ.mol}^{-1}$  e  $T=298\text{K}$ . ..... 76

Figura 23. Gráficos para a correção de tunelamento e para constante cinética em função do inverso da temperatura. As regiões em destaque mostram três diferentes comportamentos devido ao efeito de tunelamento: Sem tunelamento, tunelamento pequeno a moderado e tunelamento forte. São utilizados os critérios de Bell<sup>31</sup>. ..... 79

Figura 24. Plot de Arrhenius comparando as aproximações para os parâmetros de deformação ( $d$ ,  $d_0$ ,  $d_1$  e  $d_2$ ) para: (a) ( $E_0=16,7\text{kJ.mol}^{-1}$ ;  $v^*=1036\text{cm}^{-1}$ ) e (b) ( $E_0=83,6\text{kJ.mol}^{-1}$ ;  $v^*=1555\text{cm}^{-1}$ ). ..... 80

Figura 25. Plot de Arrhenius comparando as aproximações para os parâmetros de deformação  $d$  e  $d_0$  com os modelos de Wigner, Eckart e Bell. Parâmetros adicionais para a simulação: (a) ( $E_0=16,7\text{kJ.mol}^{-1}$ ;  $v^*=1036\text{cm}^{-1}$ ) e (b) ( $E_0=83,6\text{kJ.mol}^{-1}$ ;  $v^*=1555\text{cm}^{-1}$ ). (c) e (d) apresentam mais claramente a convergência dos modelos, através do plot  $\ln k \times \ln(1/T)$ . ..... 81

Figura 26. Comparação das Correções de Tunelamento ( $Q_t$ ) utilizando as aproximações  $d$ ,  $d_0$  e os modelos de Wigner, Bell e Eckart. Parâmetros adicionais para a simulação: (a) ( $E_0=16,7\text{kJ.mol}^{-1}$ ;  $v^*=1036\text{cm}^{-1}$ ) e (b) ( $E_0=83,6\text{kJ.mol}^{-1}$ ;  $v^*=1555\text{cm}^{-1}$ ). ..... 82

Figura 27. (a) Plot de Arrhenius para a reação  $\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$  através da TST com correções de Wigner, Eckart e  $d$ -TST. (b) Correção de Tunelamento para os modelos de Wigner, Eckart e  $d$ -TST. Os cálculos foram realizados considerando  $d = -0.006$ ,  $E_0 = 24,58\text{kcal.mol}^{-1}$  e  $v^*=2250,125\text{cm}^{-1}$ . Dados retirados da referência<sup>166</sup>. ..... 87

Figura 28. (a) Plot de Arrhenius para a reação  $\text{H}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{H} + \text{HCN}$  através da TST com correção de Wigner e  $d$ -TST. (b) Correção de Tunelamento para os modelos de Wigner e  $d$ -TST. Os cálculos foram realizados considerando  $d = -0.011$ ,  $E_0 = 8,77\text{kcal.mol}^{-1}$  e  $v^*=1111,60\text{cm}^{-1}$ . Dados retirados das referências<sup>167-169</sup>. ..... 89

Figure 29. (a) Plot de Arrhenius para a reação  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  através da TST com correção de Wigner e  $d$ -TST. (b) Correção de Tunelamento para os modelos de Wigner e  $d$ -TST. Os cálculos foram realizados considerando  $d = -0.073$ ,  $E_0 = 6,655\text{kcal.mol}^{-1}$  e  $v^*=2181,977\text{cm}^{-1}$ . Dados retirados das referências<sup>165</sup>. ..... 91

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1. Funções de Partição Moleculares.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 2. Comprimentos de onda de De Broglie para partículas de diferentes massas considerando uma energia cinética (<math>E_C</math>) de <math>20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math>.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 3. Algumas reações que apresentam dependência negativa da temperatura com a constante cinética. Adaptado da Ref. <sup>102</sup>.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 4. Parâmetros dos modelos de Bell, d-Bell e das modificações de d-Bell, obtidos pelo ajuste sobre os dados cinéticos teóricos (CVT/<math>\mu</math>OMT) para reação de abstração de hidrogênio em metanol pelo radical hidrogênio. ....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 5. Parâmetros dos modelos de Bell, d-Bell e das modificações de d-Bell obtidos pelo ajuste sobre os dados para reação de abstração de hidrogênio em acetona pelo radical hidroxil.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 6. Parâmetros dos fórmulas de Arrhenius, d -Arrhenius e WLF para o escurecimento não enzimático de cebola.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 7. Teste <math>\chi^2</math> e coeficiente de Pearson (<math>R^2</math>) para os ajustes utilizando as equações de Arrhenius, d-Arrhenius e WLF para o escurecimento não-enzimático da cebola (<i>Allium cepa</i>). .....</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 8. Parâmetros dos fórmulas de Arrhenius, d -Arrhenius e WLF para a taxa de crescimento de bactérias.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 9. Teste <math>\chi^2</math> e coeficiente de Pearson (<math>R^2</math>) para os ajustes utilizando as equações de Arrhenius, d-Arrhenius e Raiz Quadrada para a taxa de crescimento de bactérias..</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 10. Comparação entre os dois Regimes.....</i>	<i>95</i>

## Lista de Símbolos e Definições

$k$	Constante cinética
$A$	Fator pré-exponencial
$E_a$	Energia de ativação
$W$	Energia total da partícula
$E_o$	Altura de barreira
$d$	Parâmetro de deformação da função exponencial
$V(x)$	Potencial com dependência da posição
$m$	Massa da partícula tunelada
$2l$	Largura da barreira de potencial
$G(x)$	Probabilidade de penetração de barreira ou permeabilidade de barreira
$Q_t$	Correção para Tunelamento
$E$	Energia total de um <i>ensemble</i>
$\nu^*$	Frequência de penetração para atravessar a barreira

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$a = \frac{l}{h} \sqrt{2mW}$$

$$b = \frac{l}{h} \sqrt{2m(W - \Delta H)}$$

$$C = \frac{h^2}{8ml^2}$$

$$c = \frac{1}{2} \left( \frac{b - C}{C} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\zeta = \frac{2\pi^2 l \sqrt{2mE_o}}{h}$$

$$\gamma = \left( 1 - \frac{W}{E_o} \right)$$

## Sumário

CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2.....	5
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA EM CINÉTICA QUÍMICA.....	5
2.1. Histórico .....	5
2.2. Lei de Arrhenius .....	9
2.2.1. Energia de Ativação.....	12
2.3. Teoria do Estado de Transição (TST).....	15
2.3.1. Formulação de Eyring.....	16
2.4. Tunelamento em Reações Químicas.....	20
2.4.1. Formalismo Matemático .....	23
2.4.1.1. Tratamento de Eckart.....	23
2.4.1.2. Tratamento de Bell .....	26
2.5. Casos de Não-Linearidade no <i>plot de Arrhenius</i> .....	28
CAPÍTULO 3.....	39
FORMULAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE NÃO-EQUILÍBRIO.....	39
3.1. Distribuição de Tsallis em Processos Cinéticos .....	39
3.2. Termoestatística de Tsallis para Sistemas Finitos .....	42
3.2.1. Simulações Numéricas .....	44
3.3. Teoria do Estado de Transição com a Distribuição de Tsallis .....	47
3.4. Deformação da Lei de Arrhenius .....	51
CAPÍTULO 4.....	54
DESCRIÇÃO ALTERNATIVA .....	54
4.1. <i>Insights</i> a cerca do parâmetro <i>d</i> .....	55
4.2. Modelos Fenomenológico.....	58
4.2.1. Aplicações - Metodologia.....	61
4.2.2. $H + CH_3OH \rightarrow$ Produtos .....	62
4.2.3. $OH + CH_3(O)CH_3 \rightarrow$ Produtos .....	64
4.2.4. Processos Alimentares .....	67
4.2.4.1. Escurecimento Não-Enzimático de Cebola.....	67
4.2.4.2. Crescimento de Bactérias.....	70
4.3. Parâmetro de Deformação via Energia de Ativação.....	73

4.4. Parâmetro de Deformação via Correção de Tunelamento .....	75
4.4.1. Simulações.....	79
4.5. <i>d</i> -TST .....	83
4.5.1. Aplicações - Metodologia.....	84
4.5.2. Reação $H + NH_3 \rightarrow H_2 + NH_2$ .....	85
4.5.3. Reação $H_2 + CN \rightarrow H + HCN$ .....	88
4.5.4. Reação $OH + CH_3Cl \rightarrow H_2O + CH_2Cl$ .....	90
CONCLUSÃO.....	93
REFERÊNCIAS .....	96
APÊNDICE A.....	105
PUBICAÇÕES E EVENTOS.....	119

## CAPÍTULO 1

*"It is sometimes easier to circumvent prevailing difficulties [in science] rather than to attack them."*

Jacobus Henricus Van't Hoff

## INTRODUÇÃO

A compreensão dos processos envolvendo transporte de massa e de carga possui grande apelo na química e na física, por impactar no desenvolvimento de novas tecnologias. Considerando o contexto químico, processos envolvendo transporte de massa possuem como mais significativo representante as reações químicas: transformação da matéria na qual ocorrem mudanças qualitativas na composição química de uma ou mais substâncias reagentes, resultando em um ou mais produtos, devido à colisão entre os reagentes. Existem vários campos de aplicações onde o estudo de reações químicas desempenha papel fundamental, tais como: (i) catálises enzimáticas; (ii) desenvolvimento de novos materiais, o qual envolve uma série de processos reativos até a obtenção de um produto final e (iii) reações atmosféricas, estando intimamente ligadas a problemas ambientais. A teoria cinética para reações química é uma formulação que auxilia no entendimento da dinâmica desses processos reacionais, fornecendo indicativos das etapas envolvidas no decorrer da reação. Os estudos de processos cinéticos reativos tiveram seus alicerces baseados nas idéias de Guldberg e Waage<sup>1</sup>, em 1867, com a formulação da lei de ação das massas e, posteriormente (1889), com a proposta da lei de Arrhenius<sup>2</sup> (Equação 1) que quantificava o efeito da temperatura na reação química. Arrhenius estabeleceu que a constante cinética ( $k$ ), advinda do modelo de Guldberg e Waage, obedecesse a uma lei de decaimento exponencial em relação ao inverso da temperatura absoluta:

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

onde  $A$  é o fator pré-exponencial e  $E_a$  é a energia de ativação.

Esta formulação tem apresentado resultados condizentes com as medidas experimentais nas várias áreas do conhecimento onde são utilizadas. Entretanto, o desenvolvimento de técnicas experimentais mais acuradas tem levado ao surgimento de sérias inconsistências dos dados experimentais para a constante cinética em reações químicas, tais como:

- Desvios da linearidade da lei de Arrhenius - casos sub-Arrhenius;
- Dependência da energia de ativação com a temperatura;
- Comportamento anômalo da constante cinética em reações a baixas e ultra baixas temperaturas.
- Energia de Ativação Negativa

Devido à simplicidade e elegância da lei de Arrhenius, muitos experimentalistas continuam a utilizar o este modelo indiscriminadamente, sem se atentar para o impacto na descrição dos fenômenos físicos e químicos envolvidos na dinâmica reacional. Pode-se elencar como fenômeno importante para descrição da constante cinética, o efeito quântico de tunelamento. Este efeito prevê a probabilidade de uma partícula com energia menor que uma barreira de potencial possa “penetrar” ou “tunelar” a mesma.

Adicionalmente ao problema cinético em reações químicas, pode-se considerar a dificuldade em descrever processos cinéticos sem a transformação da matéria, ou seja, preponderância de transformações físicas. O comportamento cinético de certas propriedades físicas possui forte dependência com a temperatura, a exemplo, da viscosidade, condutividade elétrica, resistência entre outros (casos super-Arrhenius). Estas propriedades possuem papel fundamental no entendimento de difusão de partículas em líquidos iônicos<sup>3-5</sup>, líquidos super resfriados, cristais líquidos<sup>6-8</sup>, sistemas enzimáticos<sup>9-11</sup> e processos de preservação de alimentos<sup>12-14</sup>.

Na tentativa de revolver esses problemas, principalmente em reações químicas, várias abordagens têm sido utilizadas buscando explicações em fenômenos relacionados a colisões clássicas<sup>15,16</sup>, Teoria do Estado de Transição<sup>17,18</sup> (TST), efeitos de tunelamentos<sup>19-21</sup>, distribuições de não-

equilíbrio das entidades envolvidas no processo<sup>22,23</sup> ou a proposta de modelos empíricos que forneçam a descrição da propriedade desejada. Uma das abordagens mais frutíferas foi dada por Eyring<sup>17</sup>, Polanyi<sup>18</sup>, Wigner<sup>24</sup> e Bell<sup>20</sup>, desenvolvendo as bases teóricas para o entendimento de processos reativos e a descrição da constante cinética, a partir de conceitos termodinâmicos e quânticos. Adicionalmente, foi desenvolvido um conjunto de teorias que explicavam as peculiaridades de vários tipos de reações, a exemplo das propostas de Marcus<sup>25</sup>, Pechukas e Truhlar<sup>18</sup>, Limbach<sup>26</sup> e Kohen<sup>27</sup>. Contudo, as teorias atuais apresentam dificuldades dependendo do sistema a ser estudado, além do fato dessas formulações não convergirem para uma teoria única, impactando na não unificação da teoria cinética de transporte de massa e de carga.

Este trabalho propõe uma nova abordagem para a descrição desses gargalos experimentais na teoria cinética, focando principalmente em problemas envolvendo reações químicas e os efeitos que levam à não linearidade da lei de Arrhenius. Essa nova abordagem reescreve a equação de Arrhenius baseada em uma simples deformação da exponencial de Euler, inspirada pela mecânica estatística não-extensiva de Tsallis. Como consequência dessa reformulação, surge um parâmetro termodinâmico de não-extensividade,  $d$ , o qual será avaliado dentro do novo formalismo da distribuição deformada, tentando conectá-lo com efeitos de tunelamento em reações químicas. O presente estudo irá adequar o parâmetro deformação,  $d$ , explicitando-o em função da largura e altura da barreira energética, dessa forma interpretando os casos sub-Arrhenius de acordo com os veneráveis modelos quânticos de Eckart<sup>28</sup>, Wigner<sup>29</sup> and Bell<sup>20,30,31</sup>. Também, será apresentada uma descrição superficial dos casos super-Arrhenius, tentando adequar o parâmetro deformação,  $d$ , com o número de estados energéticos acessíveis através do formalismo de dinâmica de sistemas finitos<sup>32</sup>.

Para o caso sub-Arrhenius, esta adequação do parâmetro deformação,  $d$ , impacta diretamente na formulação proposta por Eyring para descrição da constante cinética com dependência da temperatura: Teoria do Estado de Transição (TST). Utilizando as propostas de não-equilíbrio de Quapp<sup>23</sup> para a

formulação de Eyring, generalizaremos o cálculo da constante cinética através da Teoria do Estado de Transição Deformada (*d*-TST).

Ao passo que forem apresentados os modelos para a constante cinética, a validação desses modelos será realizada a partir da descrição de processos reativos que apresentem as discrepâncias das metodologias convencionais:  $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ <sup>33</sup>,  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ <sup>34</sup>,  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{Cl}$ <sup>35</sup>,  $\text{H}_2 + \text{CN}$ <sup>23</sup>,  $\text{H} + \text{NH}_3$ <sup>36</sup>, escurecimento não enzimático de cebolas<sup>37</sup> e crescimento de bactérias<sup>38</sup>.

A presente tese de doutorado está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 será apresentada a fundamentação teórica utilizada nas várias etapas do trabalho, focando nos conceitos já bem aceitos da cinética química. Adicionalmente, serão introduzidos exemplos encontrados na literatura de várias situações-problema que são inconsistentes com a linearidade da lei de Arrhenius. No capítulo 3 será apresentado o formalismo baseado na exponencial deformada de Euler, inspirado pela mecânica estatística não-extensiva de Tsallis. Serão enfatizados os recentes resultados apresentados na literatura da aplicação deste modelo na descrição da constante cinética em processos físicos e químicos. No capítulo 4 será apresentado o formalismo da nova metodologia proposta, a descrição da constante cinética através da exponencial deformada, focando no entendimento do parâmetro de deformação no contexto de reações químicas (casos sub-Arrhenius), apresentando algumas aplicações (como citado acima) que validem a metodologia, bem como, será analisado de forma superficial o entendimento do parâmetro de deformação para casos super-Arrhenius, o que levará a condições de definir critérios heurísticos para a classificação dos fenômenos predominantes como clássicos ou quânticos. Finalmente, no capítulo 4 serão apresentadas as conclusões. Alguns tópicos vinculados à tese, mas que não são foco, serão apresentados como apêndice, a exemplo da teoria de estrutura eletrônica.

## CAPÍTULO 2

*"Chemistry works with an enormous number of substances, but cares only for some few of their properties; it is an extensive science. Physics on the other hand works with rather few substances, such as mercury, water, alcohol, glass, air, but analyses the experimental results very thoroughly; it is an intensive science. Physical chemistry is the child of these two sciences; it has inherited the extensive character from chemistry. Upon this depends its all-embracing feature, which has attracted so great admiration. But on the other hand it has its profound quantitative character from the science of physics."*

Svante Arrhenius

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA EM CINÉTICA QUÍMICA

### 2.1. Histórico

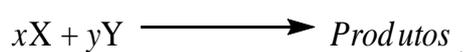
A cinética química tem suas bases fundamentadas na dependência da velocidade de reação com a concentração das entidades químicas envolvidas no processo, bem como na observação da interferência da temperatura, do campo elétrico e da radiação. Os primeiros estudos nesta vertente foram realizados em 1950 pelo físico alemão Ludwig F. Wilhelmy, com publicação do trabalho "A lei de Ação do Ácido em Cana de Açúcar" na revista *Annalen der PhysikundChemie*. Neste trabalho ele apresenta estudos da velocidade de reação entre um ácido e o açúcar advindo da cana, apresentando uma lei empírica que correlacionava todas essas propriedades<sup>39-41</sup>, como segue:

$$\text{Velocidade de reação} = -k[S][A], \quad (2)$$

onde  $[S]$  é a concentração do açúcar,  $[A]$  é a concentração do ácido e  $k$  é a constante cinética.

Em 1962, Pierre E. M. Berthelot e Peán de S. Gilles<sup>41</sup> estudaram a velocidade de reação entre o ácido acético e o etanol mostrando que este processo entra em equilíbrio e apresenta reversibilidade. Cinco anos depois,

essas idéias formaram as bases para a formulação da Lei da Ação das Massas, por Cato M. Guldberg e seu cunhado Peter Waage, descrevendo de uma forma genérica a cinética de qualquer tipo de reação a partir das concentrações dos componentes participantes da reação<sup>1,41</sup>. Para uma reação elementar do tipo:



a velocidade de reação é dada por:

$$\text{Velocidade de reação} = -k[X]^x[Y]^y, \quad (3)$$

onde  $x$  e  $y$  são os coeficientes estequiométricos da reação química.

Posteriormente (1877), contribuições adicionais foram feitas pelo cientista russo Nikolai A. Menshutkin<sup>41</sup> ao correlacionar propriedades cinéticas com a reatividade das estruturas químicas, adicionalmente descreveu o fenômeno de autocatálise e a influência dos solventes, além de introduzir o termo cinética química.

Entretanto, pode-se considerar de grande impacto na história da cinética química foi o livro "Estudos de Dinâmica Química", publicado em 1884 pelo químico Jacobus H. Van'tHoff. Nesta obra ele faz uma compilação dos dados cinéticos disponíveis à época, generalizando-os e fundamentando as leis de reações unimoleculares e bimoleculares, além de fazer uma discussão abrangente sobre a influência da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da reação, mostrando uma correlação entre a constante de equilíbrio, entalpia de reação e a temperatura<sup>42,41</sup>, conforme mostrado abaixo:

$$\frac{d \ln K_{eq}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R}, \quad (4)$$

---

<sup>1</sup> Nas formulações iniciais de cinética química as equações eram comumente escritas na forma logarítmica de base 10, entretanto, atualmente, encontra-se uma vasta literatura utilizando logaritmo neperiano. Salve uma constante, as duas possibilidades são equivalentes, uma vez que:  $\ln(x) = 2,3025 \cdot \log(x)$ . Neste trabalho será utilizado a forma de logaritmo neperiano.

sendo  $K_{eq}$  a constante de equilíbrio,  $\Delta H$  a variação da entalpia de reação e  $R$  a constante dos gases ideais.

Cinco anos depois, Svante A. Arrhenius, baseado nas idéias de Van't Hoff, propõe uma formulação (Equação 1) para a correlação da constante cinética com a temperatura fornecendo uma interpretação física baseada em colisões moleculares para todos os parâmetros da equação<sup>2,41</sup>, conhecida como a lei de Arrhenius.

Assim, estavam propostas as bases da moderna cinética química, fornecendo ferramentas para o entendimento de processos reacionais mais complexos: como reações reversíveis, consecutivas e paralelas, culminando, no início do século 20, no direcionamento para o estudo de reações na fase gasosa e líquidas, entendimento de processos orgânicos em solução, e a necessidade do desenvolvimento de teorias baseadas na mecânica quântica para a simulação desses sistemas.

Antes de finalizar as discussões sobre o conteúdo histórico proposto acima é necessário fazer algumas considerações do assunto, fundamental em Química, para não cometermos injustiça na atribuição ou mesmo por não reconhecer a autoria de algumas teorias relevantes na evolução da história da físico-química e que se tornaram arraigadas na literatura científica. Em particular, vários cientistas contribuíram e têm contribuído com trabalhos e ideias que promoveram forte impacto sobre o desenvolvimento da química, mas que foram totalmente esquecidos na literatura científica ou mesmo atribuídas a outros a autoria daquela proposta. Além disso, várias descobertas em Química, que agora são reconhecidas como de grande importância para a ciência moderna, tenham sido tratadas, inicialmente, com grande desprezo e que alguns cientistas do século 20, cujo trabalho teve uma profunda influência sobre o progresso da físico-química nunca receberam prêmios Nobel ou sequer qualquer título acadêmico, como por exemplo ocorreu com R. P. Bell que não obteve o título de doutor em ciências.

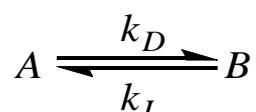
Como Lord Macaulay teria dito: [Macaulay, T. B. *Lord Clive*; London, 1804. "Every schoolboy knows who imprisoned Montezuma, and who strangled Atahualpa".] "todo estudante sabe" que Robert Boyle não foi o descobridor da lei de Boyle, [Cohen, I. B. Newton, Hooke and "Boyle's law" (discovered by

Power and Towneley). Nature 1964,204, 618-621.] e há uma série de outros casos em que foram creditados às pessoas erradas uma contribuição original. Um exemplo é o que chamamos de princípio de Le Chatelier que foi discutido em um artigo no final de 1884 [Le Chatelier, H. L. C. R. Hebd. Sdances Acad. Sci. 1884,99,786- 789], pelo químico francês Henri Louis Le Chatelier (1850-1936) sobre o deslocamento do equilíbrio químico, quando as condições são modificadas em um processo químico, mas é claramente mencionado que tal princípio tinha sido deduzido, primeiramente, pelo grande químico holandês Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) no início do mesmo ano [Van't Hoff, J. H. *Études de dynamique chimique*; F. Muller: Amsterdam, 1884.]. Van't Hoff, um homem sereno, sonhador, romântico e de grande modéstia, não levantou qualquer objeção em relação ao crédito dessa autoria que foi sempre dado a Le Chatelier. De fato, em seus estudos em Cinética Química (1896) van't Hoff, escreveu [Van't Hoff, J. H. *Studies in Chemical Dynamics*; F. Mullerl Williams & Norgate: Amsterdam, 1886.]: "Le Chatelier obteve, simultaneamente, esses mesmos resultados".

Mais especificamente, e vinculado ao contexto deste trabalho, encontramos uma situação similar denominada lei de Arrhenius, que trata do efeito da temperatura sobre as constantes cinéticas em processos reativos. Esta equação foi sugerida na verdade pela primeira vez em 1884 por van't Hoff em seus "Études de dynamique Chimique"; o qual ressaltou que a equação é uma consequência lógica da equação correspondente da constante de equilíbrio. Em 1889, o químico sueco Svante August Arrhenius (1859-1927) citou esta sugestão de van't Hoff e mostrou que a referida equação se aplicava, satisfatoriamente, a um certo número de outras reações químicas. Mais uma vez, longe de contestar esta equação que ficou sendo chamada de equação de Arrhenius, o próprio van't Hoff deu muito crédito ao próprio Arrhenius. Em suas palestras sobre Físico-Química Teórica, por volta de 1899, van't Hoff disse que a equação foi "adotada" por Arrhenius, a qual estabelece um modelo empírico onde a constante cinética obedece a uma lei de decaimento exponencial em relação ao inverso da temperatura.

## 2.2. Lei de Arrhenius

Dentre as contribuições mais importantes para a descrição da cinética química, a formulação de Arrhenius pode ser considerada uma das mais relevantes, pois possibilitou fazer previsões da dinâmica microscópica reacional a partir de dados cinéticos experimentais<sup>43,41,2</sup>, usando um modelo muito simples. Arrhenius aplicou a formulação de equilíbrio (Equação 4 ) para uma reação simples de primeira ordem do tipo:



onde  $A$  é o reagente,  $B$  o produto,  $k_D$  é a constante cinética direta e  $k_I$  a constante cinética inversa.

Para essa reação a constante de equilíbrio é escrita como,

$$K_{eq} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_D}{k_I} \quad (5)$$

Substituindo a Equação 4 em 5, e considerando que a variação da entalpia, seja  $\Delta H = E_D - E_I$ , onde  $E_D$  e  $E_I$  são as variações de energia interna entre o reagente e o complexo ativado durante a reação direta e inversa (conforme a Figura 1), respectivamente, pode-se reescrever a formulação de Van't Hoff como,

$$\frac{d \ln k_D}{dT} = \frac{E_D}{RT^2} \quad (6.1)$$

$$\frac{d \ln k_I}{dT} = \frac{E_I}{RT^2} \quad (6.2)$$

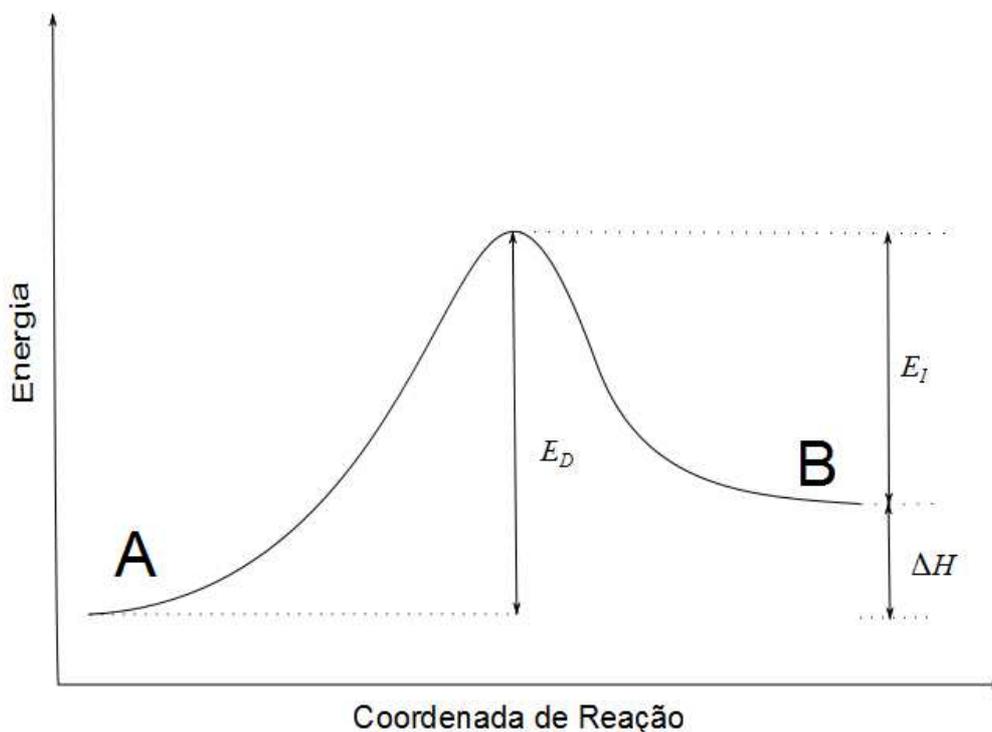


Figura 1. Apresentação pictórica para o caminho energético reacional que leva o reagente A até a formação do produto B.

A integração das Equações 6.1 e 6.2 fornecem:

$$k_D = A_D e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (7.1)$$

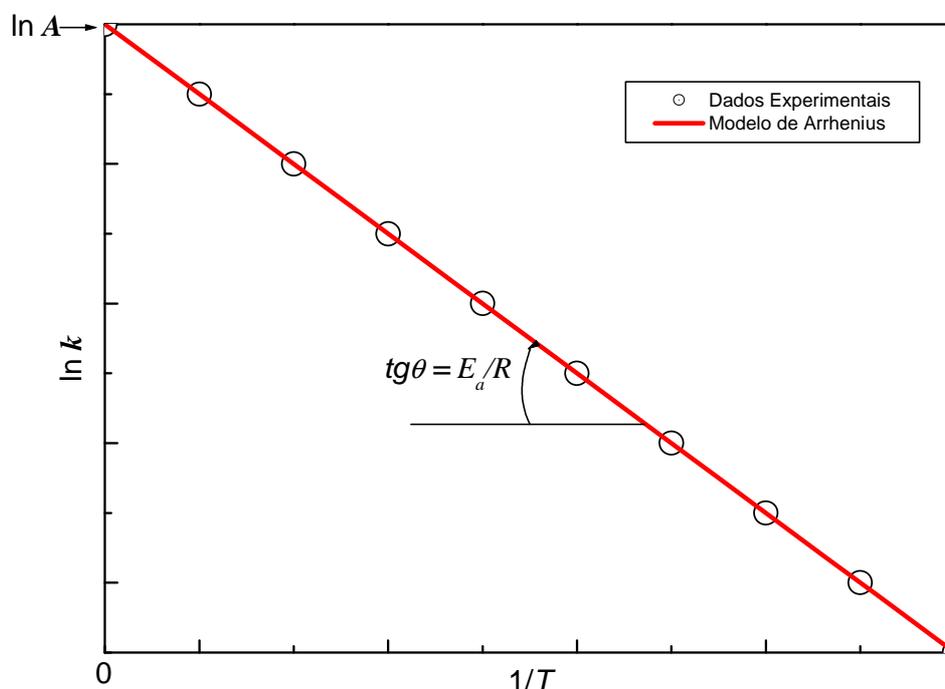
$$k_I = A_I e^{-\frac{E_I}{RT}} \quad (7.2)$$

Desta forma obtêm-se a conhecida "*Lei de Arrhenius*". Nas Equações 7.1 e 7.2,  $E$  é a energia de ativação, sendo definida como a energia necessária para que haja um rearranjo molecular com energia suficiente para que torne viável a formação de produtos e comumente representado por  $E_a$ . O parâmetro  $A$  é conhecido como fator pré-exponencial e está diretamente relacionado à frequência total de moléculas que podem colidir durante a reação, entretanto, somente a fração  $e^{-\frac{E}{RT}}$  possuirá energia necessária para a formação de produtos.

Um dos grandes méritos da lei de Arrhenius, além da simplicidade, é a conexão do mundo macroscópico com o mundo microscópico, através da

predição e da interpretação da "*Energia de Ativação*". Com a lei de Arrhenius, tornou-se possível calcular a energia de ativação, a partir de dados experimentais da constante cinética ( $k$ ) em função da temperatura ( $T$ ). Este procedimento é realizado a partir do ajuste do *plot de Arrhenius* (Figura 2), gráfico que representa os dados experimentais na forma de  $\ln(k) \times 1/T$ . A curvatura da Equação 8 fornecerá a energia de ativação e o intercepto fornecerá o fator pré-exponencial.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right). \quad (8)$$



*Figura 2. Gráfico apresentando o comportamento linear do lei de Arrhenius, conhecido com plot de Arrhenius. A inclinação da reta fornece a energia de ativação para a reação analisada.*

A lei de Arrhenius foi uma proposta inovadora, pois estava em contraste com o espírito da época, que tentava escrever os parâmetros reacionais a partir do movimento molecular aliado às distribuições de velocidade de Maxwell-Boltzmann. Arrhenius preferiu considerar que o efeito térmico nas reações químicas era suficientemente grande para tornar

majoritário os efeitos da energia translacional, além de considerar que existia um equilíbrio entre os reagentes e um possível estado ativado.

### 2.2.1. Energia de Ativação

No modelo proposto por Arrhenius surge um parâmetro, denominado energia de ativação, que conecta o mundo macroscópico com o microscópico. Esse parâmetro foi interpretado como sendo equivalente à altura da barreira energética que deve ser alcançada pelos reagentes através da energia translacional<sup>2</sup>. Entretanto, é sabido que este conceito, nesta forma, é bastante simplificado para descrever esses fenômenos químicos, uma vez que os processos reacionais possuem uma descrição muito mais complexa, dependendo de fatores térmicos, de distribuições de não-equilíbrio dos reagentes, tunelamento e configuração geométrica. Estes fatores influenciam diretamente na resposta experimental (constante cinética) levando a um comportamento não linear no *plot de Arrhenius* e, conseqüentemente, interferindo no comportamento da energia de ativação. Sendo assim, tornava-se necessário buscar uma definição mais abrangente para a energia de ativação. A definição mais genérica para energia de ativação é dada pela Equação 9, definição atualmente aceita pela IUPAC<sup>44</sup>.

$$E_a = -R \frac{d \ln k(T)}{d \left( \frac{1}{T} \right)}. \quad (9)$$

Na tentativa de fornecer um significado mais concreto para a energia de ativação, Tolman<sup>45</sup>, em 1920, partindo da Equação de Arrhenius e de argumentos baseados na termodinâmica estatística, deu uma interpretação física para a energia de ativação. Segundo Tolman, a energia de ativação seria a diferença entre a energia média de todas as entidades moleculares, com energia suficiente para reagir, e a energia média de todas as entidades moleculares que reagissem ou não. Em outras palavras, Tolman atesta que o negativo do diferencial do logaritmo da constante cinética em relação ao

inverso da temperatura seria a energia média das moléculas que reagem menos a energia média de todas as possíveis entidades do sistema. Ou seja:

$$E_a = \langle E^* \rangle - \langle E \rangle. \quad (10)$$

onde  $\langle E^* \rangle$  é a energia média das moléculas que reagem e  $\langle E \rangle$  é a energia média de todas as possíveis entidades do sistema.

Tal proposta foi muito bem aceita pela comunidade científica que passou a utilizá-la como a diferença entre a energia do complexo ativado, denominado de estado de transição, e a energia dos reagentes no caminho de reação, sendo um patamar o qual os reagentes deveriam superar para a formação dos produtos<sup>41,17,24</sup>.

Essa interpretação do conceito de energia de ativação era tão consistente com os dados experimentais que somente 50 anos mais tarde Menzinger e Wolfgang retomaram a discussão sobre o verdadeiro significado da energia de ativação<sup>46</sup>. Eles mostraram que havia uma diferença sutil entre a energia de ativação determinada experimentalmente e a altura da barreira energética para uma reação. O significado da energia de ativação proposta por eles estava em conformidade com a formulação de Tolman, entretanto, a altura da barreira energética ( $E_0$ ) seria o limiar energético (Figura 4) para que um reagente adquira energia suficiente para gerar produtos. Adicionalmente, eles demonstraram que a energia de ativação dependeria da temperatura e que a relação dessas duas grandezas dependeria da região de interação entre os reagentes, conhecida como seção de choque,  $\sigma$ .

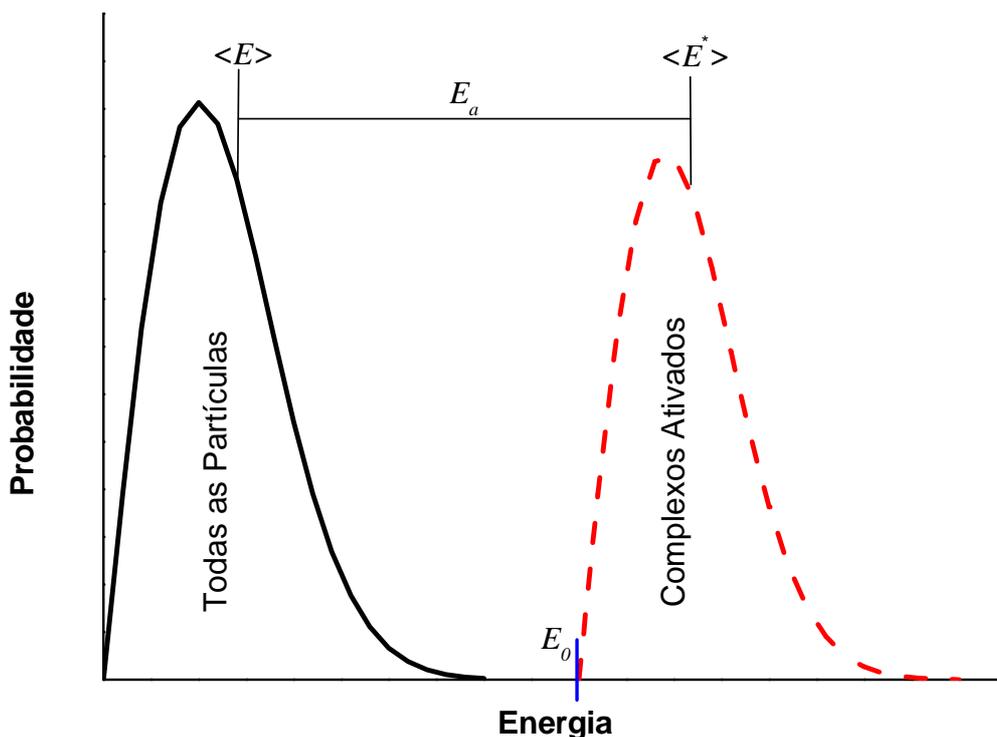


Figura 3. Descrição da energia de ativação em termo dos valores médios das moléculas que reagem e todos os possíveis reagentes, segundo a formulação de Tolmann.

Esta diferença sutil entre altura da barreira e energia de ativação se deve principalmente a quantidade limitada de dados experimentais para uma certa reação a várias temperaturas, levando o *plot de Arrhenius* a um comportamento linear e conseqüentemente a convergência dos valores entre altura da barreira e da energia de ativação. Para o caso onde se percebe claramente uma concavidade no *plot de Arrhenius*, tem-se como consequência direta a dependência da energia de ativação com a temperatura, como mostrado na Figura 4. No contexto de reações químicas, esta concavidade é geralmente para cima ou côncava, comumente conhecido como casos sub-Arrhenius. Mas há diversos casos onde a concavidade é para baixo ou convexa, denominado super-Arrhenius (exemplos serão apresentados nas seções posteriores).

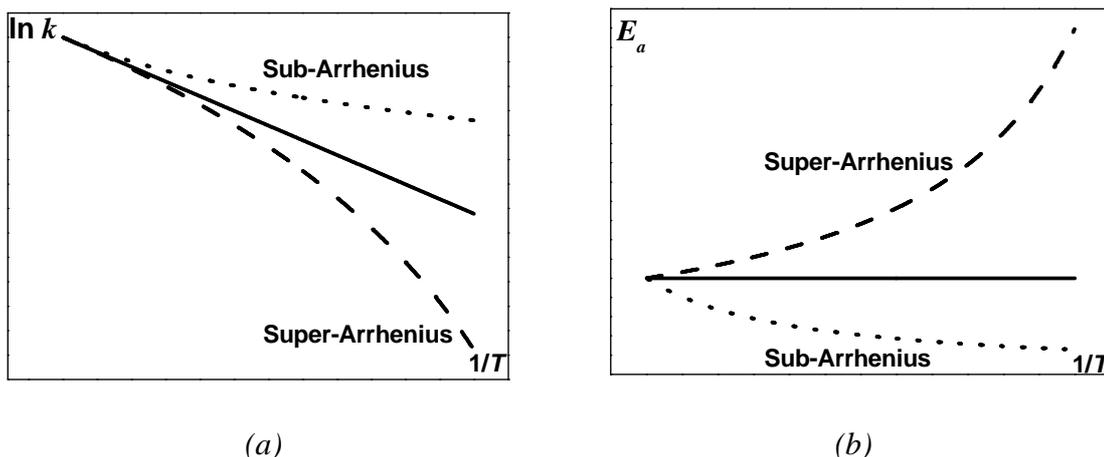


Figura 4. (a) Apresentação da dependência do  $\ln k$  pelo recíproco da temperatura, mostrando um comportamento super-Arrhenius (Côncavo) e sub-Arrhenius (Convexo). (b) O efeito da dependência da temperatura impacta diretamente na Energia de ativação.

### 2.3. Teoria do Estado de Transição (TST)

A racionalização da proposta de Arrhenius a partir de uma formulação *ab initio* sempre foi uma preocupação pós lei de Arrhenius, e se baseava em como entender e calcular os parâmetros empíricos propostos na Equação 1, conhecendo-se apenas os sistemas moleculares participantes da reação. Pela lei de Arrhenius não é possível conhecer informações *ab initio* do fator pré-exponencial, obtido somente através de ajustes de dados experimentais.

Na tentativa de uma formulação generalizada para a constante cinética, Max Trautz e Willian Lewis (1916-1918) escreveram uma teoria supondo que os reagentes deveriam colidir entre si para que a reação ocorresse, contudo, somente uma fração dessas colisões teria energia suficiente para levar a formação de produtos. Essa teoria ficou conhecida como “Teoria Cinética das Colisões”<sup>15,16,47,48</sup>. Essa formulação foi bem sucedida, pois fornecia os primeiros *insights* para os mecanismos envolvidos na dinâmica reacional, entretanto, mesmo para sistemas moleculares pequenos, era necessário um grande esforço computacional, uma vez que é indispensável o conhecimento da superfície de energia potencial que conectam reagentes a produtos<sup>49,50</sup>. Adicionalmente, as moléculas eram consideradas como esferas rígidas, além da suposição de interação instantânea durante as colisões, levando à não reprodução fiel dos dados experimentais.

Outra tentativa de generalização foi proposta por Eyring e complementada por Wigner, Peltzer, Evans e Polanyi, conhecida como “Teoria do Estado de Transição” ou “Teoria do Complexo Ativado”. Em 1935, Henry Eyring<sup>17</sup> publica o artigo “O Complexo Ativado em Reações Químicas”, onde apresenta a primeira versão da teoria. Alguns anos antes (1932), Pelzer e Wigner<sup>51</sup> já haviam aplicado a mesma formulação para reações de troca de hidrogênio, porém, esta formulação foi tão específica que os créditos da teoria ficaram para Eyring. Posteriormente a essas formulações, uma série de discussões e propostas foram abertas na tentativa de uma descrição completa do processo, a exemplo das correções de Wigner<sup>24,21</sup> e Eckart<sup>52</sup> para o tunelamento, conexão do movimento Browniano com parâmetros da TST<sup>53,54</sup> e, atualmente com as idéias de Truhlar<sup>18</sup>, que propõem a otimização da taxa de reação baseada em critérios variacionais.

### 2.3.1. Formulação de Eyring

A Teoria do Estado de Transição proposta por Eyring está alicerçada no conceito de reações bimoleculares elementares que ligam reagentes a produtos através da existência de um estado de transição. Considerando uma reação bimolecular,



onde,  $A$  e  $BC$  são os reagentes que estão em equilíbrio com o estado de transição  $[ABC]^*$ , que imediatamente forma os produtos  $AB$  e  $C$ . Os reagentes e o estado de transição são mantidos dentro da distribuição energética de Boltzmann. Levando-se em consideração estes fatores, juntamente com a termodinâmica estatística e as formulações de mecânica quântica foi possível propor uma equação *ab initio* para a constante cinética<sup>18,55,56</sup>, conforme a Equação a seguir:

$$k^{TST}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{[ABC]^*}(T)}{Q^A(T)Q^{BC}(T)} e^{\left(\frac{E_0}{RT}\right)} \quad (11)$$

onde,  $Q^A$ ,  $Q^{BC}$  e  $Q^{[ABC]^*}$ , são as funções de partição total para os reagentes A e BC, e para o estado de transição proposto para a reação,  $[ABC]^*$ , respectivamente;  $k_B$ , a constante de Boltzmann;  $h$ , a constante de Planck; e por fim,  $E_0$  seria a altura da barreira de potencial: definida como a diferença de energia entre o estado de transição e os reagentes. A função de partição para cada entidade molecular (Equação 12) é calculada considerando contribuições energéticas de uma molécula: translacional, rotacional, vibracional e eletrônica.

$$Q_j = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} Q_{elet}, \quad j = A, BC, [ABC]^* \quad (12)$$

onde,  $Q_{trans}$ ,  $Q_{rot}$ ,  $Q_{vib}$  e  $Q_{elet}$  representam as contribuições energéticas de translação, rotação, vibração e eletrônica, respectivamente, para a entidade molecular  $j$ . As funções de partição devido a cada contribuição energética são calculadas baseadas nas energias obtidas das soluções da equação de Schrödinger:

- Contribuição translacional: Partícula na caixa,  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$ , sendo  $n$  o número quântico e  $m$  é a massa da partícula;

- Contribuição Rotacional: O rotor rígido,

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) = hcBj(j+1), \text{ sendo } I \text{ o momento de inércia, o}$$

qual é calculado pelos comprimentos de ligações e massas

atômicas de uma molécula e  $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$  é a constante rotacional.

Para moléculas não-lineares, o momento de inércia é escrito

para três componentes gerando  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$ ;

- Contribuição vibracional: o oscilador harmônico,  $E_i = \left(i + \frac{1}{2}\right)h\nu$ , sendo  $\nu$  a frequência vibracional;
- Contribuição Eletrônica: Energia das transições eletrônicas em uma molécula.

Na Tabela 1 são apresentadas as equações analíticas para cada função de partição segundo sua contribuição energética.

Tabela 1. Funções de Partição Moleculares.

Tipo de Contribuição Energética	Função de Partição
a) Translação Unidimensional	$Q_{trans-1D} = \frac{L}{\Lambda}, \Lambda = h\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}$
b) Translação Tridimensional	$Q_{trans-3D} = \frac{V}{\Lambda^3}, \Lambda = h\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}$
c) Rotação de Moléculas lineares	$Q_{rot-L} = \frac{1}{\sigma hc \beta B}$
d) Rotação de Moléculas Não-Lineares	$Q_{rot-NL} = \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{\sigma hc \beta B_1}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{\sigma hc \beta B_2}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{\sigma hc \beta B_3}\right)^{1/2}$
e) Vibração para $i$ estados vibracionais	$Q_{vib} = \prod_i \left(\frac{e^{-\frac{h\beta\nu_i}{2}}}{1 - e^{-h\beta\nu_i}}\right)$
f) Transição Eletrônica	$Q_{elet} = g_E$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $\sigma$  é o número de simetria,  $V$  é o Volume,  $L$  é o comprimento e  $g_E$  é a degenerescência para a excitação do estado fundamental.

Para se manter a simplicidade nos cálculos,  $g_E$  é definida igual a um, e o número de simetria é igual ao número de caminhos de reações idênticas.

Na Teoria do Estado de Transição, encontrar um estado de transição ( $[ABC]^*$ ) para a reação que está sendo estudada é de fundamental importância. Pela proposta de Eyring, o estado de transição seria somente uma definição

matemática, o ponto de sela na superfície de potencial da reação que viabilizaria o cálculo da taxa de reação. Entretanto, em 1999, Ahmed Zewail<sup>57,58</sup> é premiado com o Nobel de Química devido ao desenvolvimento da *Femtoquímica*, sendo capaz de provar a existência de estados de transição. Anteriormente a estes trabalhos, já vinha sendo desenvolvido vários métodos para mapeamento de estados de transição em superfícies de potenciais<sup>59-63</sup>. A busca de um estado de transição se baseia na localização de um arranjo molecular no caminho de reação entre os reagentes e os produtos que apresente somente uma frequência negativa (caracterização matemática de ponto de sela). Esses métodos de busca são dependentes de cálculos de constantes de força através de cálculos de estrutura eletrônica. Além da busca de um estado de transição, os métodos de estrutura eletrônica são importantes para cálculos das propriedades moleculares dos reagentes, fornecendo geometria, energia eletrônica e frequência vibracional, essenciais para o cálculo da função de partição para uma dada entidade molecular. Dessa forma torna-se interessante conhecer os principais métodos de estrutura eletrônica<sup>64-70</sup>. Uma breve descrição dos conceitos básicos de estrutura eletrônica é apresentada no Apêndice A.

A Teoria do Estado de Transição (TST) tem apresentado resultados interessantes e consistentes, no entanto, melhorias dessa metodologia vêm sendo desenvolvidas no sentido de melhor descrever os parâmetros reacionais. Um parâmetro importante já discutido anteriormente é a energia de ativação. Segundo a TST, a energia de ativação é uma constante, hipótese que necessita ser revista segundo o comportamento não-Arrhenius de dados experimentais. Outro problema é desconsiderar os efeitos quânticos, como é o caso do efeito de tunelamento, sendo necessária uma teoria mais robusta que contabilize estes efeitos em sua formulação. Também é suposto que a distribuição dos reagentes e do estado de transição seguem a distribuição energética de equilíbrio de Maxwell-Boltzmann, fazendo-se necessária uma generalização a partir de uma distribuição de não-equilíbrio. Outro problema está relacionado à negligência do recruzamento na região do estado de transição sobrestimando a constante cinética da reação, problema já contornado por Truhlar com a Teoria Variacional do Estado de Transição<sup>18</sup>.

## 2.4. Tunelamento em Reações Químicas

A Teoria do Estado de Transição parte da hipótese que a energia de ativação é exatamente a altura da barreira de potencial, dessa forma, surge a necessidade da correção da constante cinética através do efeito de tunelamento. O efeito de tunelamento é devido ao tratamento ondulatório para partículas subatômicas fornecido pela mecânica quântica. Este efeito prevê a probabilidade de uma partícula com energia  $W$ , menor que a altura da barreira de potencial  $E_0$ , possa “penetrar” ou “tunelar” a barreira de potencial. Dentro do contexto da mecânica clássica, este fenômeno é impossível. Como mostra a Figura 5 para energias abaixo da altura da barreira, para o comportamento clássico, não há possibilidade de encontrar partículas que tenham “atravessado” a barreira. Quando  $W = E_0$ , ocorre um salto abrupto na probabilidade se tornando máxima e permanecendo constante. Ao considerar efeitos de tunelamento deve-se contabilizar a probabilidade de as partículas penetrarem a barreira para  $W < E_0$ , além do fato que para,  $W > E_0$ , há a possibilidade que a partícula seja refletida, possibilidade também inviável na descrição clássica.

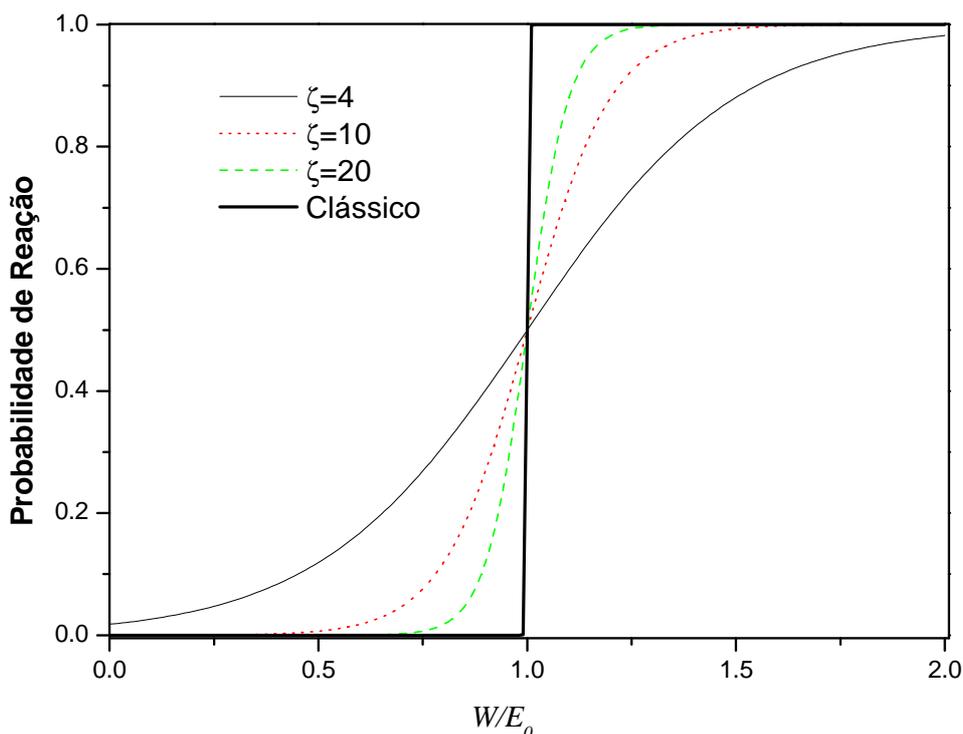


Figura 5. Probabilidade de Reação em relação à energia  $W$  de uma partícula, expressa em  $W/E_0$ , considerando um potencial parabólico<sup>30</sup>. O parâmetro  $\zeta$  é dependente da largura da barreira, altura da barreira e massa da partícula tunelada (detalhes serão apresentados nas próximas seções).

Em reações químicas onde há a transferência de partículas, incorporar o efeito de tunelamento torna-se extremamente importante, principalmente se a partícula transferida for leve, a exemplo do próton, hidrogênio e hidreto. Para partículas leves, o comportamento ondulatório torna-se mais significativo e, conseqüentemente, o tunelamento torna-se mais pronunciado. Para ilustrar este comportamento não-clássico, pode-se calcular o comprimento de onda de De Broglie associado a cada partícula (Tabela 2) através da relação

$$\lambda = \frac{h}{(2mE_c)^{1/2}} .$$

O comprimento de onda associado com o hidrogênio e com o

deutério é comparável a largura de barreiras em reações de transferência de prótons, que pode ser estimado como sendo o intervalo entre a mínima distância dos reagentes antes da colisão e a distância de ligação formada.

Tabela 2. Comprimentos de onda de De Broglie para partículas de diferentes massas considerando uma energia cinética ( $E_C$ ) de  $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Partícula	Elétron	H	D	O	Br
Massa (a.m.u)	$5.4858\cdot 10^{-4}$	1.00794	2.01355	15.9994	79.904
$\lambda$ (Å)	23.937	0.628	0.445	0.158	0.0706

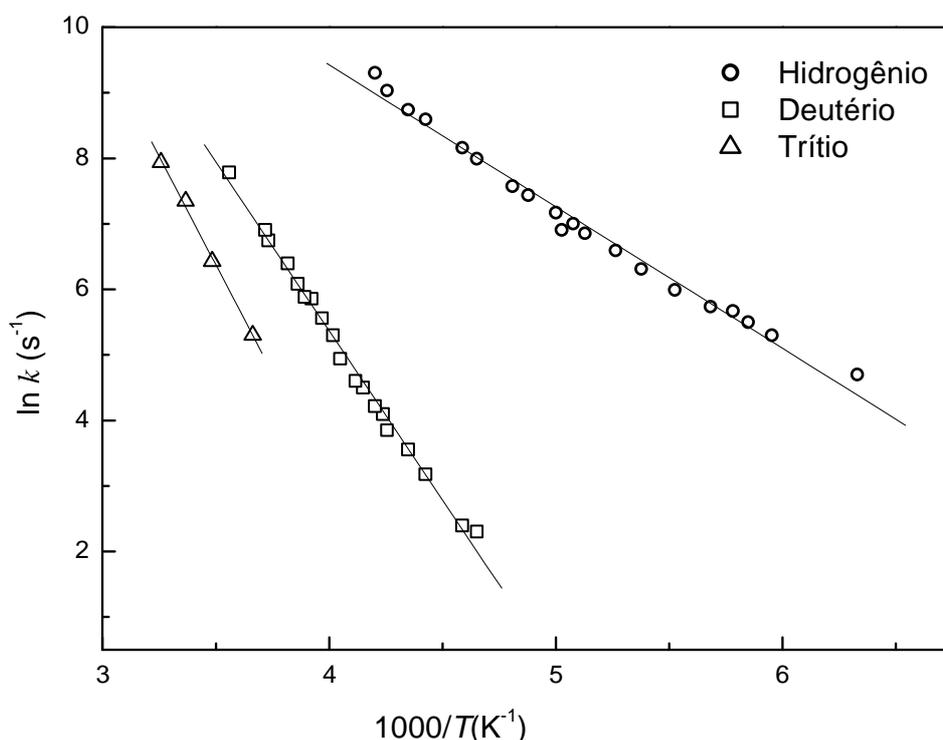


Figura 6. Plot de Arrhenius da transferência de H, D e T em porfirinas conjugadas. A linha sólida foi calculada por regressão linear. Dados retirados da Referência<sup>71</sup>

O efeito de tunelamento impacta diretamente no valor da constante cinética em função da temperatura. Esta variação pode ser claramente observada no *plot de Arrhenius* na Figura 6, para a transferência de prótons e seus respectivos isótopos (deutério e trítio) em sistemas porfirínicos. Para baixas temperaturas a constante cinética para reações com transferência de partículas leves (hidrogênio) sofre uma curvatura para cima, comportamento sub-Arrhenius, ao passo que a transferência para isótopos mais pesados (D e T) leva a um comportamento da curva próximo da linearidade, comportamento previsto pela lei de Arrhenius.

Os primeiros esforços para introduzir a probabilidade de tunelamento de barreiras no modelo cinético foram realizados por Eckart<sup>28</sup>, Wigner<sup>29</sup> e Bell<sup>30,31</sup>. Eckart forneceu uma descrição consistente para a probabilidade de tunelamento fazendo uso de um potencial muito próximo do real para o caminho de mínima energia, entretanto, a aplicação desse modelo às equações cinéticas demandam um grande manuseio matemático. Wigner e Bell simplificaram o potencial, utilizando uma função parabólica, facilitando enormemente o manuseio matemático, sendo que o modelo de Wigner é um caso particular da proposta de Bell. Estas correções foram incorporadas a Teoria do Estado de Transição fornecendo descrições *ab initio* bastante acuradas para diversas reações em fase gasosa<sup>56,18,33,72</sup>. Nessa última década tem sido apresentado diferentes propostas para a incorporação do efeito túnel na predição da constante cinética: Como os modelos análogos de Marcus<sup>73,25,74</sup> e o modelo modificado de Bell-Limbach<sup>26</sup>.

Uma vez que os modelos de Eckart e Bell são amplamente utilizados na literatura para a correção de tunelamento da constante cinética, na próxima seção serão apresentados os formalismos inerentes a estas propostas.

## 2.4.1. Formalismo Matemático

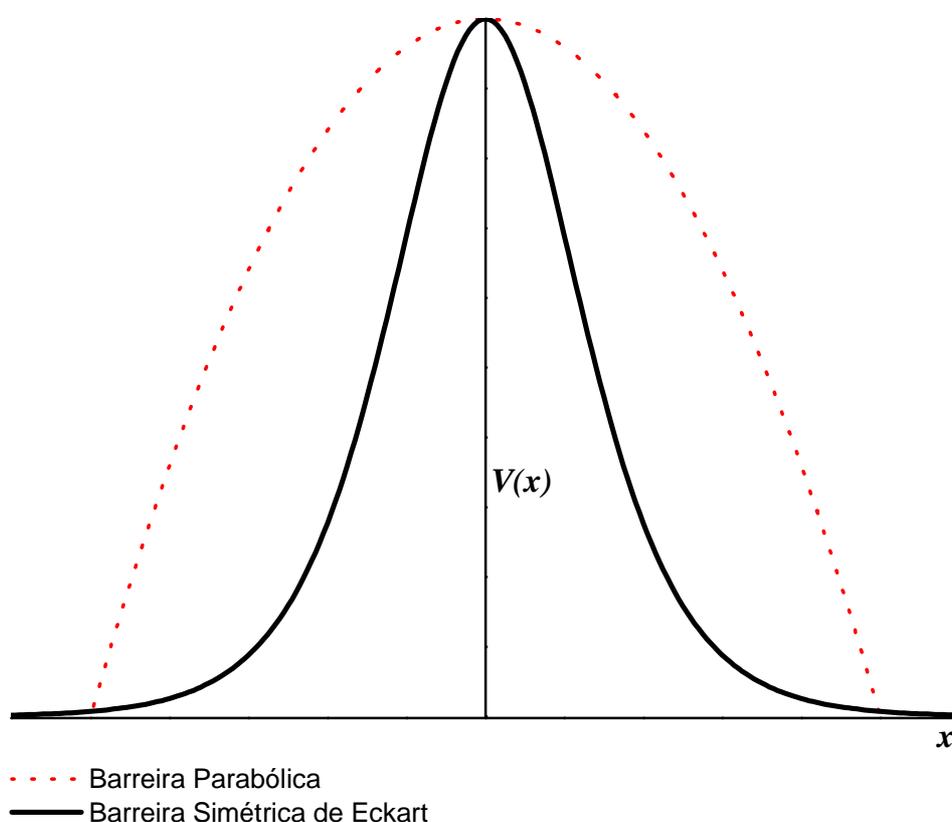
### 2.4.1.1. Tratamento de Eckart

A primeira tentativa de incorporar o efeito de tunelamento em cinética foi realizada em 1930 por Eckart<sup>28</sup>. A sua idéia foi reescrever o modelo cinético de Arrhenius considerando as correções de tunelamento. Para a solução do problema, ele resolveu a equação de Schrödinger assumindo o perfil de energia potencial unidimensional para a transferência de partículas (especificamente o próton ou análogos), conforme:

$$V(x) = \frac{\Delta H e^{\frac{2\pi x}{l}}}{\left(1 + e^{\frac{2\pi x}{l}}\right)} + \frac{B e^{\frac{2\pi x}{l}}}{\left(1 + e^{\frac{2\pi x}{l}}\right)^2} \quad (13a)$$

$$V(x) = E_0 \operatorname{sech}^2\left(\frac{\pi x}{l}\right) \quad (13b)$$

Onde,  $\Delta H$ ,  $B$  e  $l$  são constantes. Esta barreira tende a zero quando  $x$  tende a valores negativos e a  $\Delta H$  quando  $x$  tende para valores positivos, sendo assim  $\Delta H$  representa a entalpia de reação. Quando  $\Delta H = 0$ , ela se torna uma barreira simétrica (Figura 7). Para uma barreira simétrica, pode-se escrever convenientemente a Equação 13a como a Equação 13b. A largura real da barreira é descrita por  $2l$ . Esta função é conhecida como função de Eckart.



*Figura 7. Barreira simétrica de Eckart e barreira parabólica utilizada no formalismo de Wigner e Bell.*

Eckart resolveu a Equação de Schrödinger para o potencial da Equação 13a obtendo soluções exatas para a função de onda, viabilizando o cálculo do coeficiente de transmissão de penetração de barreira por meio de formalismo quântico. O coeficiente de transmissão de barreira também é conhecido como probabilidade de penetração de barreira ou permeabilidade de

barreira,  $G(x)$ . O significado dos parâmetros apresentados abaixo pode ser visualizado na lista de símbolos e definições.

$$G(x) = \frac{\cosh[2\pi(a+b)] - \cosh[2\pi(a-b)]}{\cosh[2\pi(a+b)] + \cosh[2\pi c]} \quad (14)$$

Para obter uma quantidade proporcional a constante cinética, torna-se necessário a integração do produto da permeabilidade pela probabilidade clássica das partículas “saltarem” uma barreira de potencial, dividindo este termo pela integral da probabilidade clássica, obtendo-se a correção de tunelamento:

$$Q_t = \frac{\beta \int_0^{\infty} G(x) e^{-\beta W} dW}{\beta \int_0^{\infty} e^{-\beta W} dW} \quad (15)$$

A substituição da Equação 14 em 15 não é passível de solução exata, somente numérica. Existem vários trabalhos na literatura que fornecem a solução numérica para este termo<sup>75,76</sup>. Na década de 90, utilizando o método de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) (será visto em detalhes a frente) para solução da equação de Schrödinger, Miller e colaboradores<sup>77</sup> conseguem fornecer uma aproximação analítica para a correção de tunelamento (Equação 16) utilizando o potencial simétrico de Eckart (Equação 13b).

$$Q_{t-Eckart} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left( \frac{2\pi E_0}{\zeta} \beta \right)^{2m} \left( \frac{\pi^2 E_0}{\zeta^2} \right)^{n-m}}{(2m)!(n-m)!} \right] p_n \quad (16)$$

onde,  $p_n = (-1)^{n+1} (1 - 2^{1-2n}) B_{2n}$  e  $B_{2n}$  são os números de Bernoulli.

Outras formulações de expressões aproximadas para correção de tunelamento de Eckart estão disponíveis na literatura e fornecem um boa descrição para alguns sistemas reativos<sup>78</sup>.

### 2.4.1.2. Tratamento de Bell

A primeira tentativa de Bell<sup>30, 31</sup> de incorporar o efeito de tunelamento em cinética foi realizada em 1935 com uma aproximação que simplificou sistematicamente o cálculo para permeabilidade de barreira quando comparado a Eckart. Para a solução do problema, ele resolveu a equação de Schrödinger através do método WKB<sup>79</sup>. Essa aproximação considera que a função de onda possa ser escrita como:

$$\psi(x) = e^{s(x)}. \quad (17)$$

Podendo a equação de Schrödinger ser reescrita como,

$$\frac{d^2 s}{dx^2} + \left(\frac{ds}{dx}\right)^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [W - V(x)] = 0. \quad (18)$$

Adicionalmente, deve-se considerar que o primeiro termo é muito pequeno comparado ao restante, obtendo-se a primeira aproximação para a função de onda:

$$\psi(x) = e^{\pm \frac{2\pi\sqrt{2m}}{h} \int \sqrt{W-V(x)} dx}. \quad (19)$$

A probabilidade de penetração de barreira, conhecida como permeabilidade de barreira será definida como:

$$G(x) = |\psi(x)|^2 \cong e^{-\frac{4\pi\sqrt{2m}}{h} \int \sqrt{W-V(x)} dx}. \quad (20)$$

Bell obteve uma função de permeabilidade analítica, utilizando um potencial parabólico do tipo:

$$V(x) = E_0 \left(1 - \frac{x^2}{l^2}\right) \quad (21)$$

onde,  $2l$  é largura da barreira. A solução da Equação 20 utilizando o potencial da Equação 21 será:

$$G_1(x) = e^{-\frac{2\pi^2 l \sqrt{2m}(E_0 - W)}{h\sqrt{E}}} = e^{-\left[-\zeta \left(1 - \frac{W}{E_0}\right)\right]}. \quad (22)$$

O significado dos parâmetros pode ser visualizado na lista de símbolos e definições.

Para obter a correção de tunelamento, Bell multiplicou a permeabilidade pela probabilidade clássica das partículas “saltarem” uma barreira potencial integrando de zero até a altura da barreira. Acima da altura da barreira ele considerou  $G(x) = 1$ , como detalhado na Equação 23.

$$Q_{t-Bell1} = \frac{\beta \left[ \int_0^{E_0} G(x) e^{-\beta W} dW + \int_{E_0}^{\infty} (1) e^{-\beta W} dW \right]}{\beta \int_0^{\infty} e^{-\beta W} dW} = \frac{e^{\beta E_0}}{\zeta - \beta E_0} (\zeta e^{-\beta E_0} - \beta E_0 e^{-\zeta}) \quad (23)$$

Este modelo foi uma boa aproximação para um potencial parabólico, entretanto, apresenta problemas para partículas com  $W$  próximo a  $E_0$ . Adicionalmente, a aproximação de  $G(x)=1$  para  $W > E_0$  negligencia o fenômeno de reflexão de partículas.

Em 1958 Bell <sup>31,30</sup> melhora o modelo anterior propondo uma função contínua para a permeabilidade e que estivesse de acordo com as condições de contorno para uma boa função de permeabilidade: i)  $G_2(x) \longrightarrow G_1(x)$  para  $W \ll E_0$ ; ii)  $G_2(E_0) = 1/2$ , previsão obtida pelo modelo de Eckart. A função proposta por Bell é dada a seguir:

$$G_2(x) = \frac{1}{1 + e^{\left[ \zeta \left( 1 - \frac{W}{E_0} \right) \right]}}. \quad (24)$$

A Equação 24 satisfaz todas estas condições. A partir deste modelo de permeabilidade de barreira, foi possível calcular a correção de tunelamento:

$$Q_{t-Bell2} = \int_0^1 \frac{E_0 \beta e^{E_0 \beta \gamma}}{1 + e^{\zeta \gamma}} d\gamma \quad (25)$$

A integração da Equação 25 torna-se factível com a substituição  $z = e^{E_0 \beta \gamma}$ , levando a:

$$Q_{t-Bell2} = \int_0^{e^{E_0 \beta}} \frac{dz}{1 + x \frac{\zeta}{e^{E_0 \beta}}} = \int_0^{\infty} \frac{dz}{1 + x \frac{\zeta}{e^{E_0 \beta}}} - \int_{e^{E_0 \beta}}^{\infty} \frac{dz}{1 + x \frac{\zeta}{e^{E_0 \beta}}} \quad (26)$$

A primeira integral possui solução fechada e a segunda pode ser expressa como série de potência.

$$Q_{t-Bell2} = \frac{\left(\frac{\pi E_0 \beta}{\zeta}\right)}{\text{sen}\left(\frac{\pi E_0 \beta}{\zeta}\right)} - \frac{E_0 \beta e^{(E_0 \beta - \zeta)}}{(\zeta - E_0 \beta)} \left[ 1 - \frac{\zeta - E_0 \beta}{(2\zeta - E_0 \beta)} e^{-\zeta} + \frac{\zeta - E_0 \beta}{(3\zeta - E_0 \beta)} e^{-2\zeta} - \dots \right] \quad (27)$$

Para o caso onde,  $\zeta > E_0 \beta$  (caso de maior interesse dos problemas de cinética química) o termo de primeira ordem pode ser truncado, tomando a forma:

$$Q_{t-Bell2} = \frac{\left(\frac{\pi E_0 \beta}{\zeta}\right)}{\text{sen}\left(\frac{\pi E_0 \beta}{\zeta}\right)} \quad (28)$$

O modelo de Bell para a constante cinética será:

$$k_{Bell}(T) = A \frac{\left(\frac{\pi E_0 \beta}{\zeta}\right)}{\text{sen}\left(\frac{\pi E_0 \beta}{\zeta}\right)} e^{-E_0 \beta} \quad (29)$$

## 2.5. Casos de Não-Linearidade no *plot de Arrhenius*

Como descrito nas seções anteriores, há uma grande número de casos na literatura que apresentam discrepâncias da lei de Arrhenius. Nesta seção será apresentado um conjunto de estudos relevantes sobre este comportamento, incluindo os mais recentes trabalhos, ampliando e atualizando o escopo da discussão já dada anteriormente<sup>80,81</sup>.

Devido à importância da compreensão dos mecanismos envolvidos nas transformações físico-químicas, vários estudos têm sido realizados para avaliar a dependência da constante cinética com a temperatura para um grande número de processos, não estando restrito a reações químicas elementares<sup>50,33,26,72</sup>, mas, envolvendo difusão de partículas em líquidos superesfriados<sup>6-8</sup>, condutividade elétrica em líquidos iônicos<sup>3-5</sup>, catálise enzimática<sup>82-84,10,9,85</sup> e processos de preservação de alimentos<sup>12-14</sup>.

Os desvios da linearidade no *plot de Arrhenius* levam a dois regimes bastante distintos (Figura 4) denotados Sub-Arrhenius e Super-Arrhenius. De um modo geral, existe um consenso na literatura que os processos que exibem um comportamento de sub-Arrhenius estão intimamente relacionados com o efeito quântico de tunelamento ao longo do caminho de reação na superfície de energia potencial, enquanto o comportamento super-Arrhenius é uma manifestação típica de contribuições de fenômenos coletivos clássicos, onde o transporte (por exemplo, difusão, permeabilidade da membrana) de partículas desempenham um papel fundamental. Abaixo será discriminados esta hipótese com uma série de exemplos.

A reação do átomo de flúor com hidrogênio molecular tem sido representado como um caso típico de comportamento sub-Arrhenius. Para este sistema, uma série de dados cinéticos teóricos e experimentais fornecidos na literatura, tem permitido validar vários modelos teóricos para constante cinética. Esta é, talvez, a primeira e única reação para a qual existem resultados exatos obtidos através de mecânica quântica para várias superfícies de energia potencial<sup>50,81</sup> proporcionando valores de referência para constantes cinética para um largo alcance de temperaturas. Na Figura 8, pode-se ver uma clara demonstração do comportamento sub-Arrhenius, devido à manifestação do efeito túnel a baixas temperaturas.

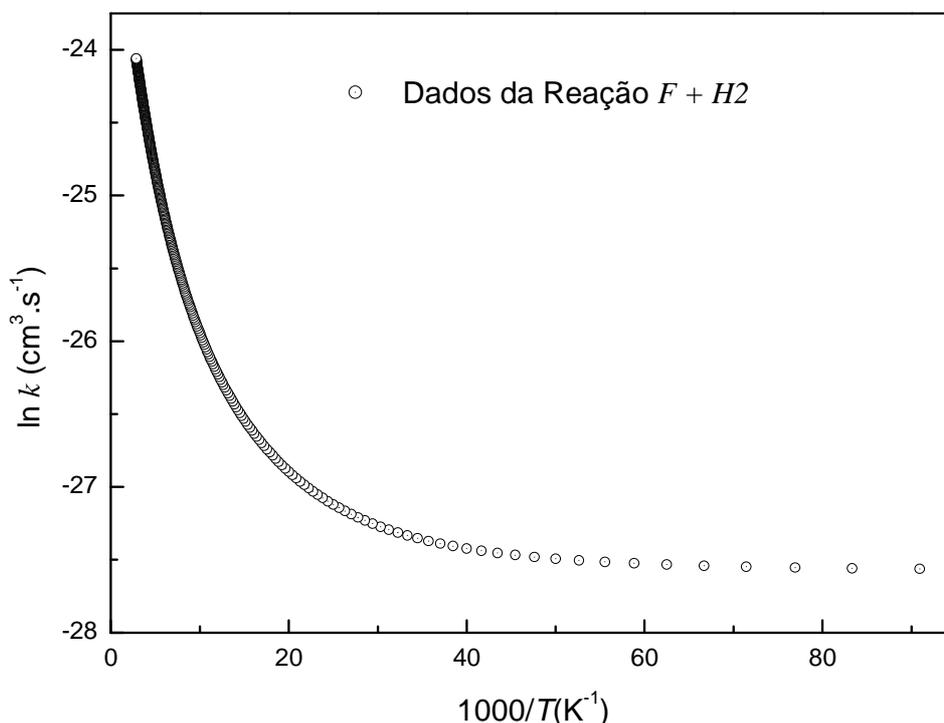
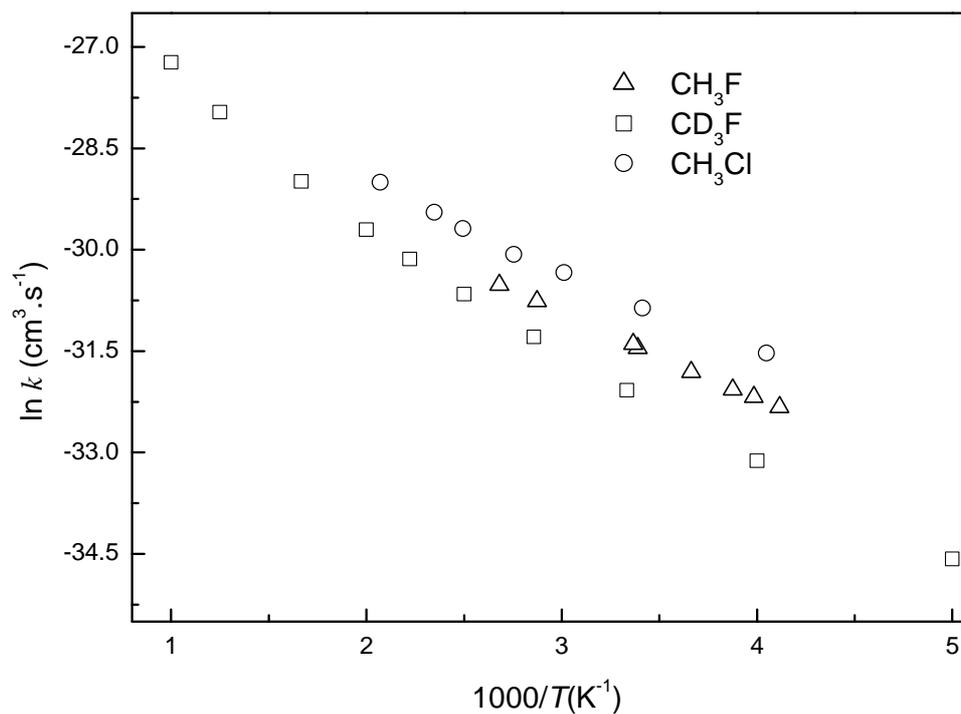


Figura 8. Plot Arrhenius para a reação  $F + H_2$ . Os resultados enfatizam o comportamento sub-Arrhenius a baixas temperaturas. Dados retirados das Referências <sup>86,81</sup> - PES I.

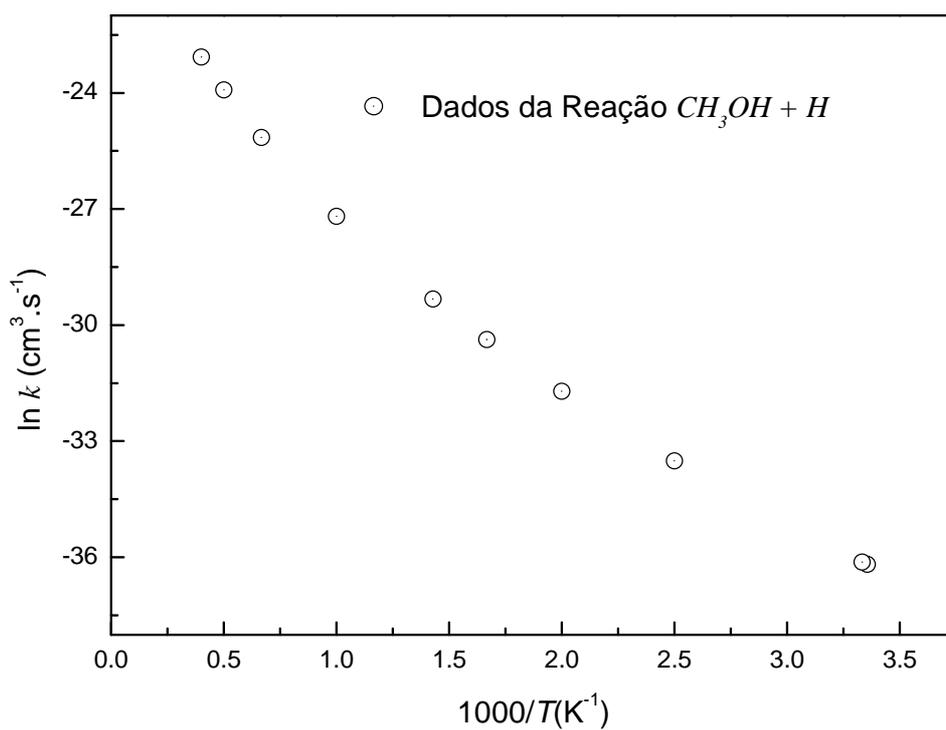
Há alguns anos, num contexto completamente diferente, Limbach e colaboradores<sup>26</sup> também apresentaram uma série de dados cinéticos relativo à transferência de hidrogênio entre átomos pesados, mostrando forte comportamento Sub-Arrhenius. Experimentalmente, as constantes cinéticas são obtidas por meio da técnica de ressonância magnética nuclear em líquidos e sólidos. Um dos sistemas descritos na referência 26 é o tautomerismo em sistemas porfirínicos<sup>71</sup>, já apresentado anteriormente na Figura 6, onde existe a interconversão entre as estruturas por meio de transferências sucessivas de prótons que, portanto, representam um outro grupo de reações que podem mostrar comportamento Sub-Arrhenius, sendo o efeito de tunelamento predominante. A referência 26 fornece exemplos adicionais dentro deste contexto.

Abstração de hidrogênios em compostos orgânicos são reações que apresentam evidente comportamento sub-Arrhenius. Estas reações vêm sendo estudadas tanto do ponto de vista teórico quanto experimental com impacto na química da atmosfera e em aplicações industriais. Atkinson compilou uma série

de dados cinéticos experimentais para reações envolvendo vários compostos orgânicos<sup>35</sup>. Mais recentemente, diferentes estudos experimentais têm sido realizados para um grupo específico de compostos orgânicos, os halometanos<sup>87-91</sup>. Os dados cinéticos da abstração de hidrogênio em alguns halometanos estão apresentados na Figura 9(a), onde se pode observar o comportamento sub-Arrhenius. As principais tentativas para descrever o efeito não-Arrhenius para reações de halometanos com o radical hidroxil tem sido a partir da utilização de modelos que contabilizam o efeito de tunelamento<sup>92,93</sup>. Também recentemente, Truhlar e colaboradores<sup>33</sup> publicaram resultados teóricos que mostram comportamento sub-Arrhenius para a reação da abstração de hidrogênio em metanol, como mostra a Figura 9(b). Foi aplicada uma metodologia teórica muito similar àquela utilizada na descrição da abstração de hidrogênio em halometanos.



(a)

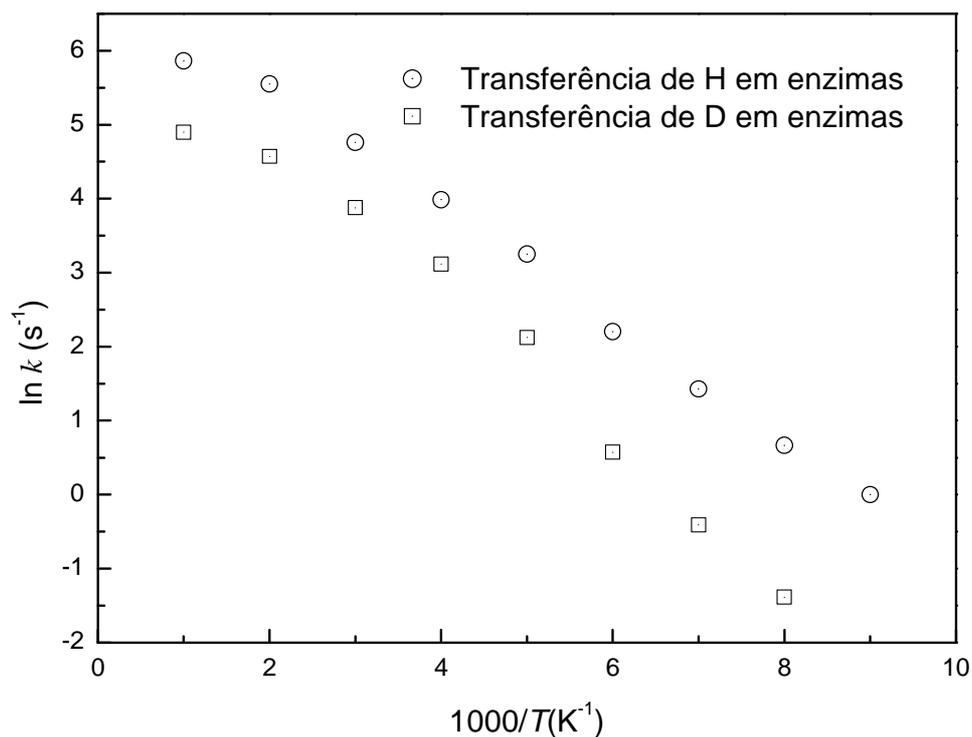


(b)

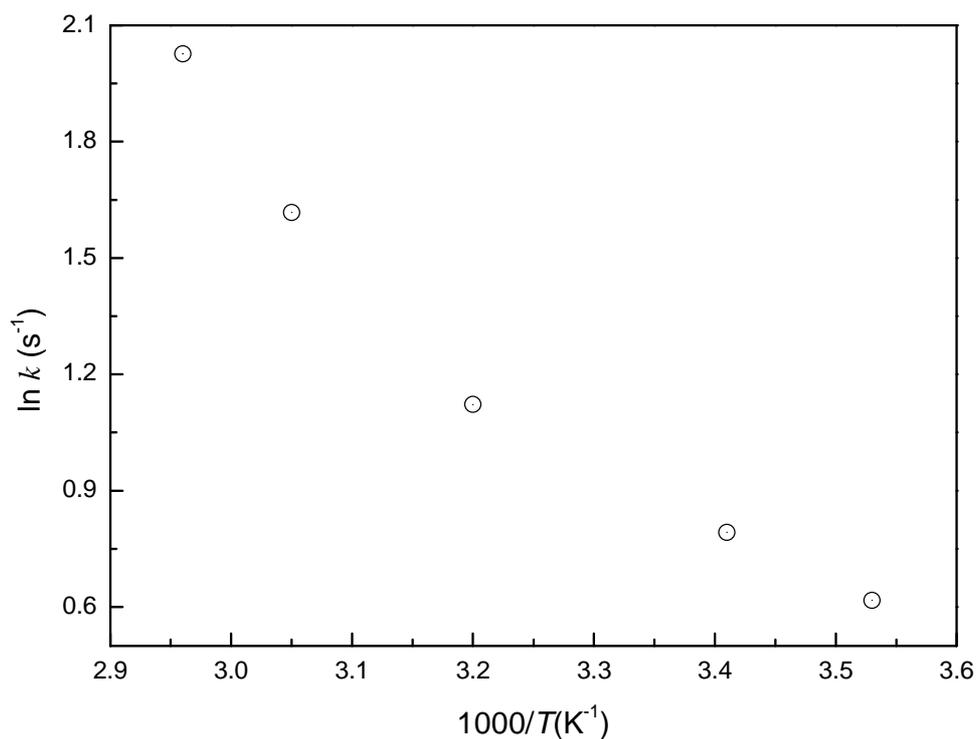
Figura 9. (a) Plot de Arrhenius da reação da abstração de Hidrogênio pelo radical hidroxil em halometanos  $CY_3X$  ( $Y = H$  e  $D$ ,  $X = F$  e  $Cl$ ). Retirado das referências <sup>35,94,95</sup>, respectivamente (b) Plot de Arrhenius para a reação  $CH_3OH + H$  obtido teoricamente com a correção de tunelamento CVT/ $\mu$ OMT. Retirado da referência <sup>33</sup>.

Atualmente, há também um grande número de publicações descrevendo o comportamento não-Arrhenius em processos envolvendo catálise enzimática<sup>10,9,27,83,96</sup>. O estudo da cinética de sistemas enzimáticos apresentados na literatura tem mostrado uma mescla de comportamento Sub-Arrhenius e super-Arrhenius. Nas Referências 27 e 83, Klinman e Kohen fazem uma densa discussão acerca do efeito de tunelamento em reações enzimáticas, discriminando o comportamento super-Arrhenius e o comportamento sub-Arrhenius em reações envolvendo a enzima álcool desidrogenase termofílica (ADH): (i) discutindo acerca do papel catalítico na transferência de hidreto entre o cofator NADH e um substrato álcool, Figura 10(a). (ii) Também é discutido sobre a taxa de troca dos isótopos H/D na amida dos peptídeos localizada no sítio ativo da mesma enzima, com intuito de mostrar que a mobilidade do sítio ativo da enzima está diretamente relacionada com a eficiência da transferência de hidreto (na Figura 10(b) é mostrado os dados experimentais para o peptídeo 1 segundo a nomenclatura da referência, com claro comportamento sub-Arrhenius). No entanto, de acordo com a visão atual dos processos em catálise enzimática envolvendo curvatura convexa (Super-Arrhenius), estes sistemas devem ser tomados como evidência circunstancial de fenômenos coletivos, envolvendo, por exemplo, difusão clássica ou transferência de partícula, com o efeito de tunelamento quântico, presumivelmente, não desempenhando um papel importante.

É importante salientar que existe uma diferença significativa entre as duas situações fisicamente distintas, contudo, muitas vezes, nós utilizamos as mesmas definições, sendo que, uma delas provavelmente envolve tunelamento quântico de uma barreira na superfície da energia potencial, enquanto a outra presumivelmente envolve processos de coletividade ou transporte de partículas, como por exemplo, a penetração clássica de partículas em uma membrana molecular. Por estas razões, é razoável afirmar que o caso Sub-Arrhenius em catálise enzimática exige explicitamente um tratamento mecânico quântico, enquanto que para o caso super-Arrhenius, uma abordagem através de dinâmica molecular clássica pode ser suficiente para gerar simulações muitas vezes úteis.



(a)



(b)

Figura 10. (a) Plot de Arrhenius da oxidação do álcool benzil protonado e deuterado pelo cofator NAD<sup>+</sup> através da catálise enzimática a álcool desidrogenase termofílica (ADH). Retirado da Referência <sup>9</sup>. (b) Plot de Arrhenius para a taxa de troca dos isótopos H/D no grupo amida para o peptídeo 1 da enzima álcool desidrogenase termofílica (ADH). Retirado das referências <sup>27,83</sup>.

Além dos processos envolvendo catálise enzimática, há uma variedade de processos que apresenta comportamento super-Arrhenius. Um tipo de sistema que tem mostrado acentuado comportamento super-Arrhenius está relacionado a dinâmica de líquidos super resfriados próximo a temperatura de transição vítrea <sup>6-8</sup>. Líquidos superesfriados possuem um papel fundamental na construção de fibras ópticas, como carreadores de moléculas com atividade farmacêutica e encapsulamento de lixo nuclear. Na vizinhança da temperatura de transição do vítrea, a viscosidade e coeficientes de difusão de líquidos possuem forte dependência da temperatura, e é uma observação frequente de que estes materiais apresentam desvio do comportamento Arrhenius. Este comportamento Super-Arrhenius em materiais vítreos pode estar associado a diminuição dos rearranjos moleculares com a diminuição da temperatura, tendo o número de estados energéticos acessíveis do sistema drasticamente afetados pela temperatura. A referência 97 estudou a difusividade de gases nobres em metanol próximo a temperatura vítrea, mostrando que estes átomos possuem habilidade de permear filmes de líquidos superesfriados através de um comportamento não-Arrhenius. Em um trabalho posterior<sup>98</sup> estes autores investigaram a difusão do gás nobre criptônio em camadas de metanol e etanol, mostrando que a composição da mistura influenciava diretamente no grau de não linearidade no *plot de Arrhenius*, como mostra a Figura 11.

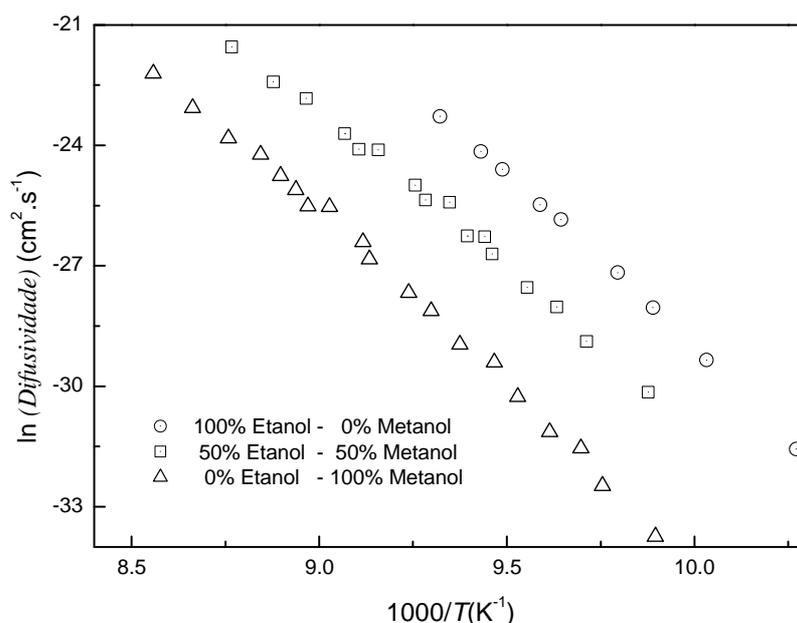


Figura 11. Plot de Arrhenius da difusividade de criptônio em camadas de etanol - metanol a várias proporções. Retirado da referência <sup>98</sup>.

Processos alimentares também possuem vários exemplos de comportamento não-Arrhenius, especificamente Super-Arrhenius. A maioria dos alimentos são quimicamente ou biologicamente ativos, então eles passam por mudanças químicas devido a variações na temperatura. Estas alterações podem ser desejáveis para o processo industrial, tal como a mortalidade de bactérias e outros micro-organismos patogênicos, quando submetido a temperaturas extremas, ou indesejáveis, como acontece com a oxidação e escurecimento dos alimentos<sup>13</sup>. A temperatura também pode alterar as propriedades reológicas dos alimentos, influenciando diretamente nos cálculos de engenharia de alimentos, envolvendo seleção de equipamentos e dimensionamento de bombas e tubulações dentro do processo industrial <sup>99</sup>. Além disso, a temperatura influencia diretamente na previsão do prazo de validade, e o modelo físico adotado vai decidir se ele descreve este parâmetro corretamente <sup>100</sup>.

Um grande número de estudos tem mostrado o comportamento Super-Arrhenius para vários sistemas alimentares <sup>13,12</sup>. Fu e Labuza <sup>101</sup>, mostraram que o comportamento convexo no *plot de Arrhenius* pode ser observado para as reações químicas enzimática e não-enzimáticas que ocorrem em sistemas alimentares. Um caso de reação não enzimática em alimentos foi analisado na referência 37, no qual os autores mediram a cinética do escurecimento de cebola durante a estocagem a várias temperaturas e umidades relativas de equilíbrio, como mostrado na Figura 12. Este tipo de reação pode envolver várias etapas que impactam diretamente no comportamento super-Arrhenius desse processo.

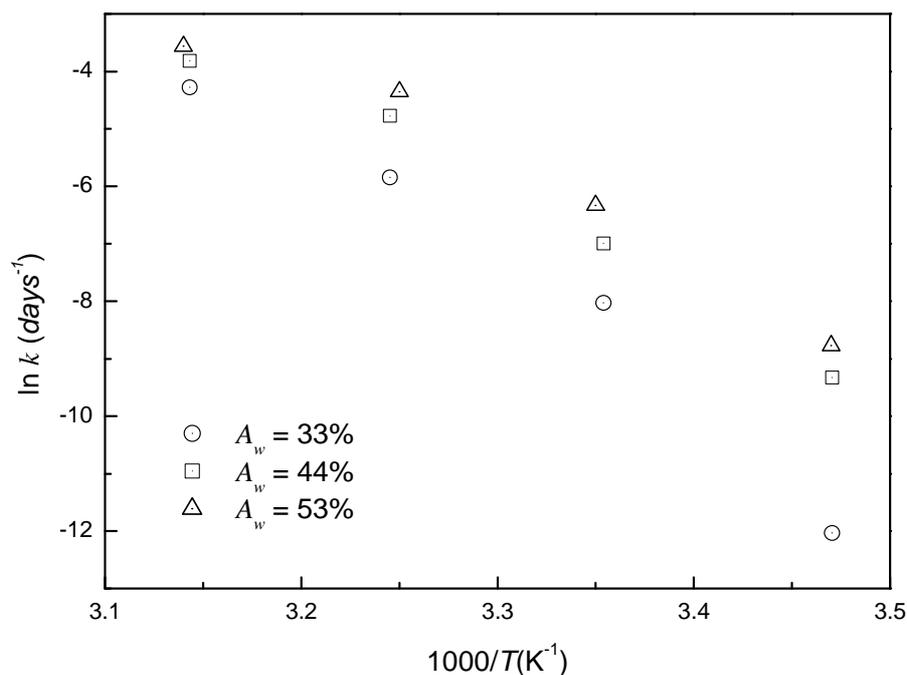


Figura 12. Plot de Arrhenius para o escurecimento não-enzimático de cebola durante a estocagem a umidades relativas de 33%, 44% e 53%. Retirado da referência <sup>37</sup>.

Finalizando, pode-se citar um tipo de comportamento bastante diferente dos citados anteriormente: a dependência negativa da temperatura com a constante cinética. Este comportamento impacta na existência de energia de ativação negativa. Esse fenômeno é frequentemente encontrado em reações bimoleculares que tenham como reagentes radicais químicos. A maioria dos artigos envolve reações entre radicais livres pequenos centrados por átomos de carbono ou silício com haletos de hidrogênio ( $HX, X = I, Br, Cl$ ) ou halogênios ( $X_2$ ), ou seja, reações do tipo  $R\cdot + HX \longrightarrow RH + X$  ou  $R\cdot + X_2 \longrightarrow RX + X$ , além de reações entre radicais hidroxil e haletos de bromo ou iodo. Alguns exemplos podem ser vistos na Tabela abaixo.

Tabela 3. Algumas reações que apresentam dependência negativa da temperatura com a constante cinética. Adaptado da Ref. <sup>102</sup>

Reagentes	$E_a$ (kcal/mol)	Referência
$CH_3/HBr$	-0,38	103
$CH_3/HI$	-0,29	104
$C_2H_5/HBr$	-1,00	103
$C_2H_5/HI$	-0,77	104
$i-C_3H_7/HBr$	-1,53	103
$t-C_4H_9/HBr$	-1,89	103
$CH_3/Br_2$	-0,39	105
$C_2H_5/Br_2$	0,82	105
$i-C_3H_7/Cl_2$	-0,49	106
$OH/Acetona$	-0,84	34

Geralmente essa energia de ativação negativa é interpretada em termos da formação de um complexo intermediário estável. Wolfgang, foi um dos primeiros químicos cinéticos que viu a importância da formação desses complexos e em 1969 escreveu sobre as reações que procediam via formação de intermediários estáveis<sup>107</sup>. Em 1984 Mozurkewich e Benson<sup>108</sup> fizeram uma correlação entre a formação de complexos estáveis e a presença de energia de ativação negativa, apresentando em seu artigo argumentos físicos para a formação desses complexos e uma explicação para o fenômeno baseada na teoria RRKM.

## CAPÍTULO 3

*"The derived relationships between the activation energy, frequency factor and the cross-section assume an equilibrium distribution of reactants. However, as reaction proceeds, the more energetic molecules will be removed. This leads to a perturbation of the Maxwell Boltzmann distribution which is counteracted by energy-exchange collisions tending to reestablish equilibrium. The net depletion of energetic molecules will tend to lower  $k(T)$ . This effect can be included into the present treatment by introducing the steady state (non-equilibrium) distribution (...) instead of the Maxwell Boltzmann distribution."*

Richard Wolfgang

### FORMULAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE NÃO-EQUILÍBRIO

No final da década de 60, Richard Wolfgang<sup>109</sup> já alertava sobre a necessidade de inserir uma distribuição de não-equilíbrio na descrição teórica da constante cinética em substituição a distribuição de Maxwell Boltzmann. Somente, 20 anos depois surge uma proposta consistente capaz de atender as necessidades prevista por Wolfgang: a distribuição de Tsallis<sup>110,111</sup>. Esta distribuição é baseada na termodinâmica não-extensiva de Tsallis, obtendo como caso particular a termodinâmica convencional Gibbs-Boltzmann. Neste capítulo será apresentado detalhes acerca desse modelo e a evolução da descrição da constante cinética a luz da distribuição de Tsallis.

#### 3.1. Distribuição de Tsallis em Processos Cinéticos

A distribuição de Tsallis é um corolário da termodinâmica não-extensiva de Tsallis, no qual ele postula uma generalização para a entropia,  $S_q$ :

$$S_q \equiv k_B \frac{1}{q-1} \left[ 1 - \sum_{i=1}^W P_j^q \right], \quad (30)$$

onde  $P_j$  é a probabilidade que o sistema sobre consideração esteja em sua  $j$ -ésima configuração, também conhecida como distribuição de Tsallis ou distribuição de lei potência:

$$P(E_j) = (1 - dE_j\beta)^{\frac{1}{d}}, \quad (31)$$

Onde  $d$  é o parâmetro que mede o grau de não-extensividade do sistema. Note na Equação 31 uma mudança na notação convencional, necessária para evitar ambiguidades com descrições alternativas do símbolo  $q$  em análises e álgebra matemática moderna<sup>112</sup>: levando a definir  $d = 1 - q$ . A Equação 31 é similar a distribuição de Boltzmann quando o parâmetro  $d$  tende a zero, de acordo com o limite da exponencial de Euler.

Um modelo para distribuição estatística é essencial para o estudo de propriedades microscópicas, uma vez que dependem de um número muito grande de partículas. Antes da proposta da distribuição de Tsallis, vários outros modelos foram propostos para a descrição dos mais variados problemas físicos (gases ideais, retículos cristalinos, fluidos e reações químicas)<sup>113-115</sup>: como as distribuições de lei de Potência<sup>116-119</sup>, Binomial<sup>120-122</sup>, Poisson<sup>123,124</sup>, Gaussian<sup>125-127</sup>, Boltzmann<sup>128,119,129-132</sup>, Fermi-Dirac<sup>133-135</sup> e Bolsen-Einstein<sup>136,128</sup>. Considerando-se sistemas de partículas regido pelas leis da mecânica clássica, a distribuição de Boltzmann (Equação 32) é a que tem o maior número de aplicações.

$$P(E_j) = e^{-E_j\beta} \quad (32)$$

No entanto, nas últimas décadas, uma série de fenômenos têm mostrado desvios significativos da distribuição de Boltzmann em diferentes áreas como economia, astronomia, física, biologia e química.<sup>111,116,137-144</sup> Em química, um dos comportamentos mais díspares da distribuição de Boltzmann está relacionado com a descrição do efeito da temperatura sobre a constante cinética de reações químicas, como mostrado pela lei de Arrhenius nas seções anteriores. Se utilizando da distribuição de Tsallis, várias foram as propostas tentando descrever a cinética de sistemas físicos e químicos. Lenzi e Anteneodo mostram que a distribuição de Tsallis é uma solução estacionária para a Equação não-linear unidimensional de difusão de Fokker-Planck, apresentando soluções numéricas que mostram características anômalas da difusão de partículas em um sistema reacional dependendo da escolha do parâmetro  $d$ <sup>145</sup>. Zhao e Bao, resolvendo a equação linear de Kramer,

obtiveram como solução estacionária a distribuição de probabilidade que conduz a uma expressão para a constante cinética da Teoria do Estado de Transição<sup>117</sup>. Quapp utiliza a distribuição de Tsallis para calcular as funções de partição de translação, vibração e rotação reescrevendo a Teoria do Estado de Transição proposta por Eyring<sup>23</sup>, fornecendo um modelo com aplicação direta em problemas de cinética química. Entretanto, o modelo de Quapp depende dos dados experimentais para a predição do parâmetro  $d$ .

Em um trabalho recente, Aquilanti e colaboradores<sup>146</sup> propuseram uma aproximação alternativa, denominada como deformação de Arrhenius ( $d$ -Arrhenius), inspirada na distribuição de Tsallis. O objetivo do modelo era fornecer *insights* sobre os possíveis desvios observados no *plot de Arrhenius* e uma ferramenta para extrapolar observações além do alcance experimentalmente acessível. Os exemplos ilustrados por este artigo incluem a respiração das folhas da *Camellia Japonica* estocadas a pressão atmosférica a várias temperaturas, dependência da temperatura da mobilidade da bactéria *M. mobile* e a da cinética de reação do átomo de flúor com moléculas de hidrogênio. Um dos trabalhos mais recentes para descrição da cinética química através da distribuição de Tsallis é devido Du<sup>22</sup>, que generaliza a Teoria do Estado de Transição com a distribuição de lei de potência (Tsallis), como solução da Equação de Fokker-Planck, obtendo soluções que são consistentes com aquelas propostas por Zhao e Bao. Entretanto, apesar de uma proposta elegante e robusta, do ponto de vista prático, ela se torna inviável, uma vez que é necessário o conhecimento da função analítica para a barreira de reação. Adicionalmente, Du é o primeiro a tentar fornecer um significado para o parâmetro  $d$  dentro do contexto de reação química, correlacionando-o com o gradiente de temperatura do sistema e o potencial de interação do sistema. Esta definição está diretamente relacionado a proposta de Almeida para descrição da termoestatística de Tsallis para sistemas finitos<sup>36,32,147</sup>.

Nas próximas seções serão apresentados maiores detalhes acerca dos modelos citados acima que contribuíram fortemente para proposição das novas metodologias que serão apresentadas nesta tese, como: o modelo de termoestatística de Tsallis para sistemas finitos; Teoria do Estado de Transição e a deformação de Arrhenius inspirada na distribuição de Tsallis.

### 3.2. Termostatística de Tsallis para Sistemas Finitos

Considerando a derivação de uma distribuição canônica que generalize a distribuição de Boltzmann, Almeida propõe uma perturbação na temperatura durante a derivação da probabilidade de se encontrar uma partícula em um microestado particular com energia específica, seguindo as etapas convencionais apresentadas nos textos referência de mecânica estatística<sup>113,114</sup>.

Uma compreensão melhor entre as similaridades e diferenças das distribuições de Boltzmann e Tsallis será mostrado detalhadamente a seguir. Deve-se observar que os argumentos são exatos e não necessitam de aproximações.

Considera-se que existe um conjunto constituído por um sistema  $Y$ , o qual atua como um reservatório térmico e está em equilíbrio térmico com o sistema  $X$ . Além disso, considera-se que o reservatório térmico é muito maior do que  $X$ . A soma das energias dos dois sistemas pode ser considerado constante,

$$E_0 = E + E_j \quad (33)$$

onde,  $E_0$  é a energia total,  $E$  é a energia do sistema  $Y$ , e  $E_j$  é a energia do microestado  $X$ .

Assim, a probabilidade de encontrar o sistema  $X$  em um estado microscópico  $j$  seria diretamente proporcional ao número de estados acessíveis de  $Y$ ,  $\Omega_Y$ :

$$P(E_j) = C\Omega_Y(E) = C\Omega_Y(E_0 - E_j). \quad (34)$$

Tomando o logaritmo da Equação 34 e expandindo o resultado em torno de  $E_0$ , uma vez que  $E_j$  é muito menor comparado a  $E_0$ , obtêm-se:

$$\begin{aligned} \ln P(E_j) &= \ln C + \ln \Omega_Y(E_0 - E_j) = \\ &= \ln C + \left[ \ln \Omega_Y(E_0) + \left( \frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} (-E_j) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} (-E_j)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^3} \right)_{E=E_0} (-E_j)^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (35)$$

A Equação 35 pode ser convenientemente escrita na forma,

$$\ln \frac{P(E_j)}{C\Omega_Y(E_0)} = \left\{ - \left( \frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} E_j + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} E_j^2 - \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^3} \right)_{E=E_0} E_j^3 + \dots \right\}. \quad (36)$$

Reescrevendo a Equação 36, como,

$$\ln \frac{P(E_j)}{C\Omega_Y(E_0)} = \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{\left( \frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0}} \left( \frac{\partial^2 \ln \Omega_Y(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} E_j + \dots \right\} \left[ - \left( \frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} E_j \right], \quad (37)$$

e usando a definição,

$$\beta \equiv \left( \frac{\partial \ln \Omega_Y(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0}. \quad (38)$$

Chega-se a,

$$\ln \frac{P(E_j)}{C\Omega_Y(E_0)} = \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} (\beta) E_j + \frac{1}{3!} \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial E^2} (\beta) E_j^2 - \dots \right\} (-\beta E_j). \quad (39)$$

Reescrevendo a Equação 39, é possível mostrar que

$$\ln \frac{P(E_j)}{C\Omega_X(E_0)} = \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} (\beta) E_j + \frac{1}{3!} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{\beta^2}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) E_j^2 - \dots \right\} (-\beta E_j). \quad (40)$$

Partindo-se da hipótese que  $\left( \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right)$  é praticamente constante (será

provado numericamente na seção posterior), chega-se a:

$$\ln \frac{P(E_j)}{C\Omega_X(E_0)} = \left\{ 1 - \frac{1}{2} \beta \left( \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) E_j + \frac{1}{3!} \frac{2\beta}{\beta} \left( \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) \frac{\partial \beta}{\partial E} E_j^2 - \dots \right\} (-\beta E_j). \quad (41)$$

Esta série converge para a forma logarítmica e obtêm-se finalmente:

$$\ln \frac{P(E_j)}{C\Omega_Y(E_0)} = \ln \left[ 1 + \left( \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) \beta E_j \right]^{\frac{1}{\left( \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right)}}. \quad (42)$$

Para simplificar a notação, é definido,

$$d = -\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \quad \text{ou} \quad d = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{\beta} \right). \quad (43)$$

A Equação 42 pode ser reescrita como:

$$\ln \frac{P(E_j)}{C\Omega_y(E_o)} = \ln(1-d\beta E_j)^{\frac{1}{d}}. \quad (44)$$

Tomando  $C' = C\Omega_y(E_o)$  e escrevendo a Equação 44 como função da probabilidade, chega-se a:

$$P(E_j) = C'(1-d\beta E_j)^{\frac{1}{d}}. \quad (45)$$

Para assegurar a condição de normalização pode-se utilizar a relação,  $\left(\sum_j P(E_j) = 1\right)$ , levando finalmente a distribuição de probabilidade de Tsallis:

$$P(E_j) = \frac{(1-d\beta E_j)^{\frac{1}{d}}}{\sum_j (1-d\beta E_j)^{\frac{1}{d}}}. \quad (46)$$

Esta derivação fornece diretamente um equação para o parâmetro não extensividade  $d$ . Para avaliar o comportamento dessa distribuição dentro das hipóteses propostas, será apresentada algumas simulações numéricas.

### 3.2.1. Simulações Numéricas

A fim de verificar o comportamento da distribuição de probabilidade proposta pela Equação 46, considerou-se as hipóteses iniciais feitas acima: um sistema isolado, com um número total de partículas ( $N_T$ ) e energia total ( $E_o$ ) constante. Inicialmente, fez-se uma divisão em dois subsistemas ( $X$  e  $Y$ ). Em seguida, calculou-se a probabilidade de uma partícula com uma energia específica,  $E_j$ , ocupar o subsistema  $X$ .

Para calcular a probabilidade, deve-se considerar o número de combinações dos possíveis microestados para uma partícula ter energia específica,  $E_j$ , ao ocupar o subsistema  $X$ . O número de microestados para uma energia específica é calculada por,

$$\Omega_t = \Omega_x(E_j)\Omega_y(E) \quad (47)$$

onde  $\Omega_x(E_j, N_x) = \frac{(E_j + N_x - 1)!}{E_j!(N_x - 1)!}$ , assumindo que  $N_x$  é o número de partículas ocupando o subsistema  $X$ .

O número total de possíveis microestados é obtido somando-se a Equação 47 sobre todos os possíveis valores de energia  $E_j$ , mantendo-se a condição  $E_0 = E + E_j$ :

$$\Omega_T = \sum_{E_j} \Omega_x(E_j) \Omega_y(E_0 - E_j). \quad (48)$$

Assim, a probabilidade  $P(E_j)$  será calculada por:

$$P(E_j) = \frac{\Omega_t}{\Omega_T}. \quad (49)$$

Para iniciar a simulação, será definido que  $N_T$  poderá variar de 5 a 70,  $N_x = 1$  e  $E_0 = 100$ . É mostrado na Figura 13 (a) que o comportamento da distribuição de probabilidade, calculado pela Equação 49 é equivalente a distribuição analítica proposta na Equação 46. Pode ser observado na Figura 13 (b) que o aumento do número de partículas no sistema modifica o comportamento da distribuição de probabilidade, diminuindo a curvatura e aproximando-se do comportamento exibido pela distribuição de Boltzmann. Adicionalmente, pode-se observar que para todas as simulações, os sistemas apresentaram comportamento super-Arrhenius, mostrando que sistemas finitos devem ser uma opção para descrever processos com este comportamento, desde que a propriedade calculada independa do tamanho do sistema. A Figura (c) mostra o comportamento do parâmetro  $d$  segundo a definição da Equação 43, segundo as condições utilizadas para a simulação das distribuições na Figura 13(a). Com o aumento do número de partículas, o parâmetro  $d$  tende a zero, aproximando-se do comportamento exibido pela distribuição de Boltzmann.

Estas simulações mostram que o grau de deformação da distribuição está diretamente relacionada com o número de partículas do sistema, podendo ser considerado proporcional ao número de estados energéticos acessíveis no sistema, ou seja, quanto maior o número de estados acessíveis no sistema, a distribuição de probabilidade ficará mais próxima do modelo convencional (Boltzmann).

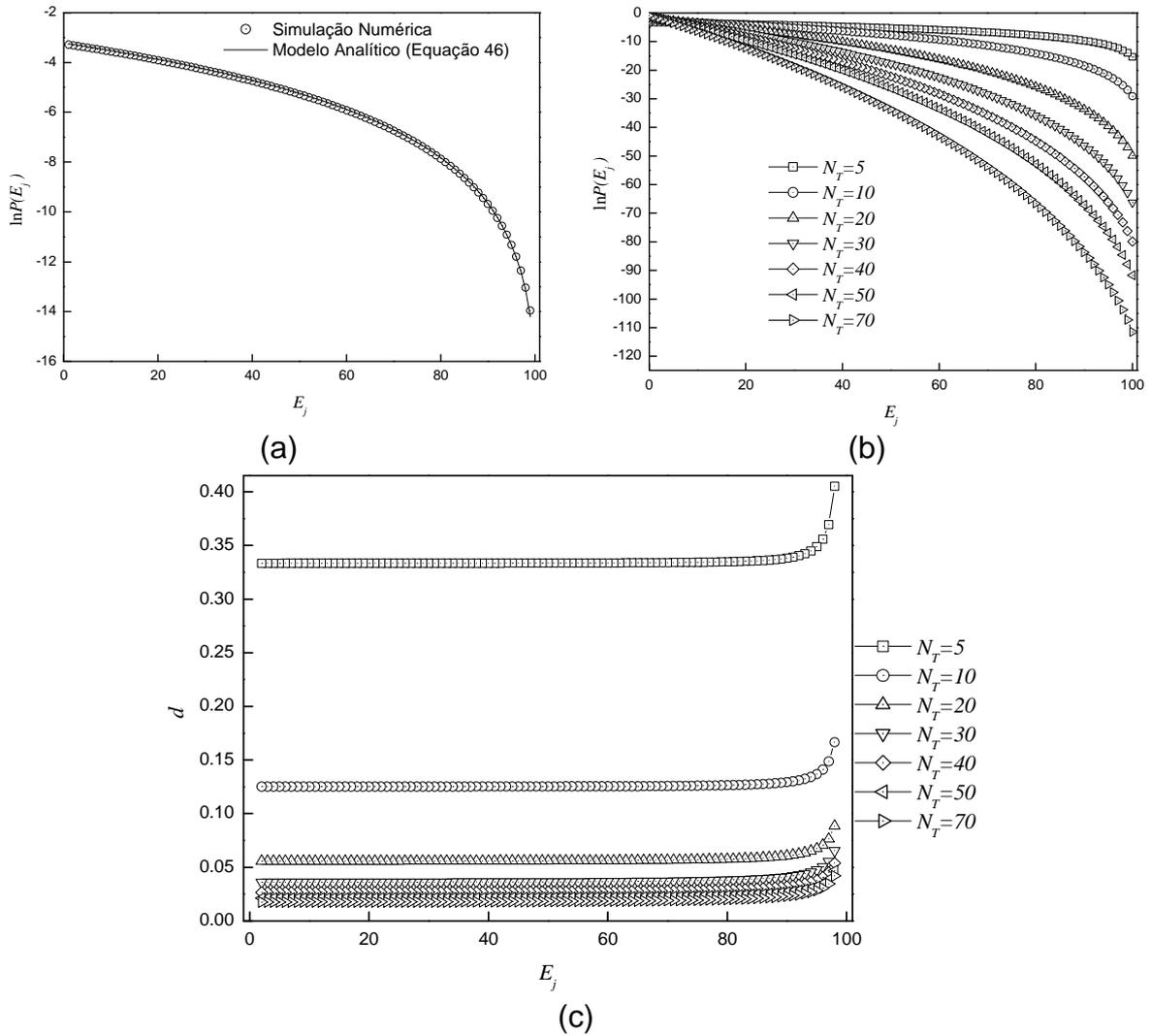


Figura 13. (a) Simulação da distribuição de probabilidade calculada numericamente (Eq.49) e analiticamente (Eq.46) considerando  $N_T = 5$ . (b) Deformação da Distribuição de Probabilidade e (c) dependência do parâmetro  $d$  com o número total de partículas.

Também na Figura 13 (c), observa-se que, para um certo número total de partículas o parâmetro  $d$  tem um valor constante para quase todas as energias possíveis, passando por uma divergência em valores de energia muito próximo da energia total,  $E_0$ , o que é consistente com a hipótese usada na Equação 10.

### 3.3. Teoria do Estado de Transição com a Distribuição de Tsallis

Na seção 2.3 foi realizado uma discussão a acerca da Teoria do Estado de Transição. Nesta seção será apresentado o formalismo de Quapp, que generaliza o modelo de Eyring utilizando a distribuição de Tsallis. Quapp<sup>23</sup> reformula o fator pré-exponencial do modelo de Eyring baseando-se na distribuição de não-equilíbrio de Tsallis. Essa proposta possui a vantagem de ser aplicada para qualquer processo reacional, uma vez que se assemelha aos procedimentos utilizados na TST convencional.

Quapp recalcula a função de partição através das contribuições dos vários tipos de energia advindos de uma molécula: translacional, rotacional, vibracional e eletrônica; similar à forma proposta por Eyring. Entretanto, ele utiliza a distribuição de probabilidade de Tsallis para a energia. Para o cálculo da função de partição total para uma entidade molecular, Eyring assumia a possibilidade de escrevê-la como produto das funções de partição de cada contribuição energética (Equação 12). Essa aproximação é utilizada pelo fato desse termo ser escrito segundo o formalismo exponencial de Boltzmann. Ao utilizar a distribuição de Tsallis, essa propriedade não é mantida. Entretanto, para facilitar a manipulação matemática Quapp mantém a aproximação de que a função de partição, utilizando a distribuição de Tsallis, possa ser escrita como o produto das funções de partição devido à cada contribuição energética, conforme:

$$Q_j^q = Q_{trans}^q Q_{rot}^q Q_{vib}^q Q_{elet}^q, \quad (50)$$

Nesta demonstração, o termo  $q$  será mantido na tentativa de ser fiel aos detalhes matemáticos apresentados por Quapp, entretanto, ao final da dedução todas as equações serão escritas em função de  $d$ .

Quapp mostrou que o cálculo da função de partição translacional usando a generalização de Tsallis para três dimensões é dado por:

$$\begin{aligned}
Q_{trans}^{q(3)} &= \frac{1}{h^3} \int_0^{L_1} \dots \int_0^{L_2} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left( 1 - \frac{(1-q)\beta}{2m} \sum_{i=1}^3 p_i^2 \right)^{\frac{1}{1-q}} dp_1 \dots dx_3 = \\
&= \frac{V}{\Lambda^3} \cdot \left( \begin{array}{l} \left( \frac{1}{q-1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)}, 1 < q < 1 + \frac{2}{3} \\ \left( \frac{1}{1-q} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} + \frac{5}{2}\right)}, 0 < q < 1 \end{array} \right) = \quad (51) \\
&= \frac{V}{\Lambda^3} \cdot A(3, q) = Q_{trans} \cdot A_{trans}(3, q)
\end{aligned}$$

onde  $x_i$  e  $p_i$  são as coordenadas e os momentos para cada dimensão e  $A_{trans}(3, q)$  é o parâmetro que generaliza a função de partição translacional do modelo de Eyring.

O cálculo da função de partição rotacional usando a generalização de Tsallis para as três contribuições de momento de inércia é dado por:

$$\begin{aligned}
Q_{rot}^{q(3)} &= \int_0^{\infty} (2j+1) \left[ 1 - (1-q)h\beta B_1 B_2 B_3 j(j+1) \right]^{\frac{1}{1-q}} dj = \\
&= \sqrt{\pi} \left( \frac{1}{h\beta B_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{h\beta B_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{h\beta B_3} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{2-q} \right)^{\frac{3}{2}} = \quad (52) \\
&= \sqrt{\pi} \left( \frac{1}{h\beta B_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{h\beta B_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{h\beta B_3} \right)^{\frac{1}{2}} A_{rot}(3, q) = Q_{rot} \cdot A_{rot}(3, q)
\end{aligned}$$

onde  $A_{rot}(3, q)$  é o parâmetro que generaliza a função de partição rotacional do modelo de Eyring. Para o caso de uma molécula linear o fator 3 é substituído por 2. Pode-se então escrever a forma generalizada, como:

$$Q_{rot}^{q(n_{rot})} = \sqrt{\pi} \left( \frac{1}{h\beta B_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{h\beta B_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{h\beta B_3} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{2-q} \right)^{\frac{n_{rot}}{2}} = Q_{rot} \cdot A_{rot}(n_{rot}, q) \quad (53)$$

O cálculo da função de partição vibracional levando-se em consideração todas as frequências ( $\nu$ ) de uma molécula e usando a generalização de Tsallis é dada por:

$$\begin{aligned} Q_{vib}^{q(n_{vib})} &= Q_{vib}^{q(1)}(\nu_1) Q_{vib}^{q(2)}(\nu_2) \dots Q_{vib}^{q(n)}(\nu_n) = \\ &= \frac{1}{h^{n_{vib}}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left( 1 - (1-q)\beta H(x, p) \right)^{\frac{1}{1-q}} dx_1 \dots dp_{n_{vib}} = \\ &= \frac{1}{(h\beta)^{n_{vib}}} \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{\nu_j} \cdot \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{j+1-jq} = \frac{1}{(h\beta)^{n_{vib}}} \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{\nu_j} \cdot A_{vib}(n_{vib}, q) = Q_{vib} \cdot A_{vib}(n_{vib}, q) \end{aligned} \quad (54)$$

onde  $H(x, p) = \sum_{j=1}^n \left[ \frac{1}{2m_j} p_j^2 + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 x_j^2 \right]$ ,  $\omega_j = 2\pi\nu_j$ , e  $m_j$  é a massa

reduzida.  $A_{vib}(n, q)$  é o parâmetro que generaliza a função de partição vibracional do modelo de Eyring.

De forma similar ao modelo de Eyring, não é feita modificação alguma na função de partição eletrônica.

De posse de todas as funções de partição devido a todas as contribuições energéticas, pode-se escrever a função de partição generalizada:

$$Q_j^q = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} Q_{elet} A_{trans}(3, q) A_{rot}(n_{rot}, q) A_{vib}(n_{vib}, q). \quad (55)$$

Para se obter uma forma mais completa da Equação 55, deve-se levar em consideração que a entidade molecular pode ser formada de  $N$  átomos, podendo-se calcular o grau de liberdade total para o sistema,  $n_{total}$ . Se a molécula é linear, tem-se  $n_{trans} = 3$ ,  $n_{rot} = 2$  e  $n_{vib} = 3N - 5$ . Se a molécula é não-linear, tem-se  $n_{trans} = 3$ ,  $n_{rot} = 3$  e  $n_{vib} = 3N - 6$ , sendo o número de graus de liberdade total para ambos os casos,  $n_{total} = n_{trans} + n_{rot} + n_{vib} = 3N$ . Deve-se levar em consideração a perda de um grau de liberdade para a estrutura de transição, por estar definido em um ponto de sela. Finalizando, a função de partição total será:

$$Q_j^q = Q_j A(3N, q) = \left( \left( \frac{1}{q-1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)}, 1 < q < 1 + \frac{2}{3} \right) \left( \left( \frac{1}{1-q} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + \frac{5}{2}\right)}, 0 < q < 1 \right) \cdot \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{j+1-jq} \cdot \left( \frac{1}{2-q} \right)^{\frac{n_{rot}}{2}} \quad (56)$$

Readequando essa formulação em função de  $d$ , tem-se:

$$Q_j^d = Q_j A(3N, d) = \left( \left( -\frac{1}{d} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(-\frac{1}{d} - \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{d}\right)}, -\frac{2}{3} < d < 0 \right) \left( \left( \frac{1}{d} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{d} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{d} + \frac{5}{2}\right)}, 0 < d < 1 \right) \cdot \prod_{j=1}^{n_{vib}} \frac{1}{1+jd} \cdot \left( \frac{1}{1+d} \right)^{\frac{n_{rot}}{2}} \quad (57)$$

Deve-se levar em consideração que o limite inferior para  $d$  será:

$$d > -\frac{1}{n_{vib}} \text{ para a parte vibracional, } d > -\frac{2}{3} \text{ para a parte translacional, e}$$

$d > -1$  para a parte rotacional.

Com as funções de partição generalizadas, pode-se escrever a equação generalizada da Teoria do Estado de Transição proposta por Quapp, da seguinte forma:

$$k_{TST}^{Quapp}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{[ABC]^*} A(3N_{[ABC]^*} - 1, d)}{Q^A A(3N_A, d) Q^{BC} A(3N_{BC} - 1, d)} e^{\left(\frac{-E_o}{RT}\right)}. \quad (58)$$

Quapp mostrou a consistência desse modelo aplicando-o na descrição da constante cinética das reações:  $HCN \rightarrow HNC$  e  $H_2 + CN \rightarrow H + HCN$ . Entretanto, a equação 58 enfrenta o problema de não possuir uma relação analítica para parâmetro  $d$ , sendo necessário ajustar o modelo aos dados experimentais, para se obter um valor razoável para  $d$ .

### 3.4. Deformação da Lei de Arrhenius

A deformação da lei de Arrhenius ( $d$ -Arrhenius) é um modelo fenomenológico proposto por Aquilanti e colaboradores<sup>146,81</sup>, considerando a deformação da exponencial segundo Euler:

$$\exp(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^n. \quad (59)$$

Identificando o parâmetro de deformação  $d$  como uma generalização contínua de  $1/n$  pode-se definir a  $d$ -exponencial como:

$$\exp_d(x) \equiv (1 + dx)^{\frac{1}{d}} \quad (60)$$

No limite que o parâmetro  $d$  tende para zero, a Equação 60 converge para a exponencial convencional. Tendo em vista o comportamento da Equação 60, Aquilanti<sup>146</sup> define a constante cinética deformada como:

$$k_d(T) \equiv A \exp_d \left[ -\frac{E_0}{RT} \right] = A \left[ 1 - d \frac{E_0}{RT} \right]^{\frac{1}{d}} \quad (61)$$

e no limite que  $d \rightarrow 0$  e  $E_0 \rightarrow E_a$  a lei de Arrhenius é recuperada.  $A$ ,  $E_0$  e  $d$  são parâmetros fenomenológicos.

Tomando o logaritmo da constante cinética (Equação 61), tem-se a seguinte expressão para o *plot de Arrhenius*.

$$\ln k_d(T) = \ln A + \frac{1}{d} \ln \left[ 1 - d \frac{E_0}{RT} \right] \quad (62)$$

Na Figura 14 (a) é apresentado o comportamento da Equação 62 no *plot de Arrhenius*, onde pode ser observado, para valores de  $A$  e  $E_0$ ,  $d > 0$  e  $d < 0$ , que o modelo de  $d$ -Arrhenius apresenta curvaturas super- sub-Arrhenius, respectivamente.

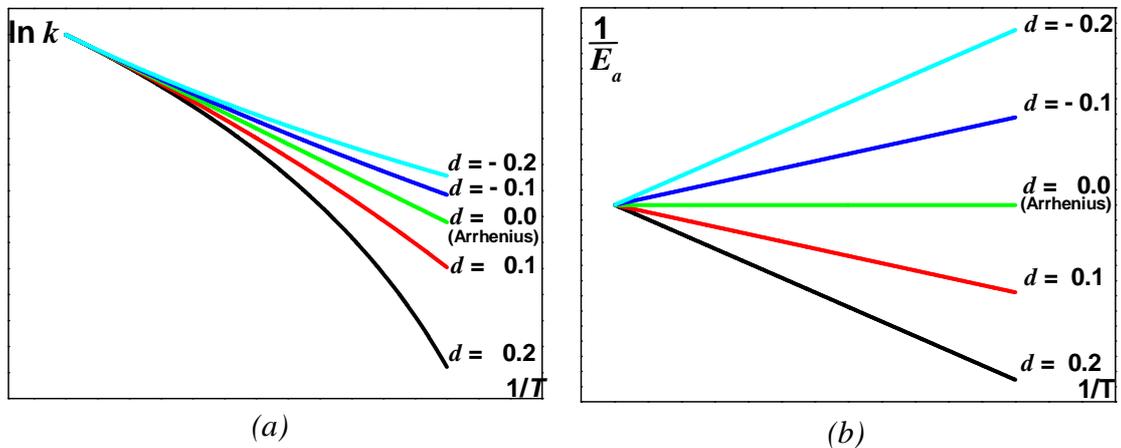


Figura 14. (a) *Plot de Arrhenius* para modelo de  $d$ -Arrhenius (Eq. 62), onde pode-se perceber que o parâmetro  $d$  governa o comportamento sub-Arrhenius ( $d < 0$ ) e super-Arrhenius ( $d > 0$ ). (b) O mesmo comportamento pode ser observado para o inverso da energia de ativação (Eq. 68).

A Equação 61, possui algumas peculiaridades matemáticas, como poder ser escrita na forma de potência<sup>148</sup> (forma conveniente no próximo capítulo);

$$k_d(T) = A \left[ 1 - \frac{E_0}{RT} + \frac{1-d}{2} \left( \frac{E_0}{RT} \right)^2 + \frac{1}{n!} \left( \frac{E_0}{RT} \right)^n \prod_{i=1}^{n-1} (1-id) + \dots \right] \quad (63)$$

ou

$$k_d(T) = A'(T) \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (64)$$

onde, o fator pré-exponencial,  $A'(T)$  possui dependência com a temperatura,

$$A'(T) = A \left[ 1 - \frac{d}{2} \left(\frac{E_0}{RT}\right)^2 + \frac{d^2}{2} \left(\frac{E_0}{RT}\right)^3 + \dots \right] \quad (65)$$

A altas temperaturas, a Equação 65 torna-se constante e converge para a lei de Arrhenius.

Adicionalmente, pode-se calcular a energia de ativação, considerando a Equação 61. A energia de ativação pode ser obtida diretamente a partir da Equação 9.

$$E_a(T) = -\frac{d \ln k_d(T)}{d\left(\frac{1}{RT}\right)} = \frac{E_0}{\left(1 - d \frac{E_0}{RT}\right)}, \quad (66)$$

Pode-se observar o comportamento da Equação 66 na Figura 14(b), onde percebe-se que para os casos sub-Arrhenius (super-Arrhenius) há uma diminuição (aumento) da energia de ativação para baixas temperaturas.

Considerando que o termo  $d \frac{E_0}{RT} \ll 1$ , a Equação 66 pode ser expandida como:

$$E_a(T) = E_0 + d \frac{E_0^2}{RT} + \dots \quad (67)$$

Uma outra forma bastante conveniente de escrever a Equação 66, é escrevendo-se o inverso da energia de ativação, levando a linearização do inverso da energia de ativação com o inverso da temperatura, como pode ser visto na Figura 14(b).

$$\frac{1}{E_a} = \frac{1}{E_0} - d \frac{1}{RT}. \quad (68)$$

É importante pontuar que a  $d$ -exponencial possui uma grande flexibilidade, sendo uma ótima opção para procedimentos de ajustes. Neste sentido, Mundim e colaboradores têm aplicado a função  $d$ -exponencial em uma variedade de problemas de estrutura eletrônica <sup>139,140,138,141-144</sup>.

## CAPÍTULO 4

*"A number of quantum-mechanical theories have been proposed, which allow one to calculate isotopic Arrhenius curves from first principles, where tunnelling is included. These theories generally start with an ab initio calculation of the reaction surface and use either quantum or statistical rate theories in order to calculate rate constants and KIEs. Among these are the 'variational TST', the 'instanton' approach, a Redfield relaxation-type theory, the 'protein-promoting vibration' and quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) simulations. Unfortunately, these methods are generally not available for the experimentalist at the stage when he needs to simulate his Arrhenius curves. For this stage, empirical tunnelling models are important."*

Hans-Heinrich Limbach

### DESCRIÇÃO ALTERNATIVA

Como discutido nos capítulos anteriores, existe uma série de processos que apresentam comportamento não-Arrhenius e várias tem sido as alternativas propostas para a descrição desses sistemas, principalmente, para os casos que envolvem tunelamento (geralmente sub-Arrhenius). Inspirada na termodinâmica não-extensiva de Tsallis têm surgido recentemente vários trabalhos que tentam fornecer uma nova forma de pensar o comportamento não-Arrhenius, computando efeitos de não-equilíbrio na não-linearidade da constante cinética no *plot de Arrhenius* (as principais formulações foram descritas no capítulo 3). Entretanto, esta formulação no contexto de reações químicas ainda é embrionária e carece de um profundo estudo na relação entre os novos parâmetros propostos e os processos físicos e químicos envolvidos, além de formulações mais completas que consigam descrever o máximo de sistemas reacionais possíveis.

Considerado esta necessidade, neste capítulo serão apresentadas reformulações das teorias convencionais baseada na distribuição de Tsallis. Inicialmente será proposto um modelo matemático baseado na formulação de tunelamento de Bell, focando-se principalmente na descrição fenomenológica do sistema reativo, fornecendo ajustes robustos de constantes cinéticas experimentais, independente do comportamento apresentado, como é caso de sistemas com forte grau de tunelamento<sup>33,26</sup> ou com dependência da

temperatura negativa<sup>34</sup>. Estas descrições são extremamente importantes uma vez que fornecem valores qualitativos para a energia de ativação do sistema a diversas temperaturas.

Adicionalmente, será apresentada uma formulação quantitativa para o parâmetro de deformação  $d$ , conectando com parâmetros de tunelamento: altura e largura da barreira de potencial. Esta interpretação possui como consequência a generalização do modelo de Quapp para Teoria do Estado de Transição fornecendo um modelo capaz de fazer previsões da constante cinética. O tratamento proposto acima será capaz de descrever comportamento sub-Arrhenius em reações químicas, considerando somente o conhecimento do sistema molecular. Para o tratamento qualitativo dos processos Super-Arrhenius será proposta uma discussão a partir do modelo de sistemas finitos (como discutido na seção 3.1), onde se tentará conectar a não-linearidade do *plot de Arrhenius* com o número de estados energéticos acessíveis no sistema, influenciado diretamente pela dificuldade de transporte de partículas no sistema.

#### **4.1. *Insights acerca do parâmetro $d$***

Existe uma variedade de trabalhos que mostram a importância da distribuição de Tsallis nas várias áreas da ciência e, alinhado a estas aplicações, sempre observa-se tentativas para compreender significado físico do parâmetro de deformação,  $d$ . Há uma série de trabalhos que tentam conectar o parâmetro  $d$  com propriedades do sistema, como é o caso da distribuição de velocidade de átomos frios em retículos ópticos, onde  $d$  é proporcional a parâmetros energéticos do sistema. Também há tentativas de conectar este parâmetro com a dimensionalidade do sistema, como exemplo de sistemas gravitacionais e dinâmica de fluidos<sup>111</sup>. Já na referência<sup>149</sup>, tentou-se vincular o significado do parâmetro  $d$  com o número de osciladores harmônicos independentes, conseguindo reescrever a distribuição de Tsallis.

Trabalhos mais recentes têm proposto a conexão do parâmetro de deformação com a dinâmica de processos cinéticos, com o objetivo de descrever sistemas com comportamento sub-Arrhenius e super-Arrhenius. Um

exemplo bastante contundente pode ser visto na referência <sup>81</sup>, onde se mostra que parâmetro de deformação parece estar diretamente relacionada à curvatura da constante cinética no *plot de Arrhenius*. Um outro exemplo, como já mencionado em seção precedente, é o trabalho de Du que tenta fornecer um significado para o parâmetro  $d$  dentro do contexto de reações químicas, correlacionando-o com o gradiente de temperatura e o potencial de interação do sistema, para uma formulação de sistemas finitos.

Baseado na formulação de Du sobre sistemas finitos e a hipótese de Aquilanti sobre o efeito de tunelamento, pode-se fazer uma análise mais aprofundada do significado do parâmetro de não extensividade para dinâmica de processos cinéticos tentando encontrar pontos em comum entre as duas propostas.

Partindo da idéia de sistemas finitos, pode-se fazer uma tentativa para encontrar um significado para  $d$ , utilizando a hipótese de que o número de microestados para um sistema não interagente pode ser calculado por  $\Omega(E) \cong E^f$  <sup>114</sup>, onde  $f$  é o número de graus de liberdade do sistema. Utilizando a Equação 38, chega-se a:

$$d \cong \frac{1}{f}. \quad (69)$$

Também partindo do trabalho de Plastino <sup>149</sup>, que propõe a relação  $\beta(E) = \frac{\alpha - 1}{E}$ , onde  $\alpha$  também está relacionado aos graus de liberdade do sistema, chega-se a:

$$d = \frac{1}{\alpha - 1}. \quad (70)$$

As Equações 69 e 70 apresentam certa similaridade, levando a conjecturar que o parâmetro de deformação está relacionado ao número de graus de liberdade disponíveis no sistema. Ainda pode-se supor que para um número de graus de liberdade constante, o parâmetro  $d$  estará diretamente relacionado ao número de estados energéticos acessíveis em um sistema dinâmico.

A conexão do parâmetro  $d$  com o números de estados energéticos acessíveis pode ser melhor compreendida a partir dos trabalhos de Lenzi <sup>145</sup> e Zhao <sup>117</sup>. Estes trabalhos discutem sobre a difusão de partículas a partir de uma

dinâmica baseada na distribuição de Tsallis. Eles mostram que para  $d > 0$  (super-Arrhenius) as partículas tendem a se aglomerar com energias próximas do estado fundamental, e só reagir (atravessando barreira de potencial) a partir de uma temperatura crítica, dessa forma limitando o número de estados energéticos do sistema. Já, para  $d < 0$  (sub-Arrhenius) eles mostram que as partículas podem acessar vários níveis energéticos que não seja o estado fundamental, não precisam de temperatura crítica para iniciar a reação. Uma visão pictórica dos dois processos podem ser vistos na Figura 15. Este último caso parece estar condizente com o efeito de tunelamento, o processo reativo ocorre para qualquer temperatura, inclusive para baixas temperaturas, como geralmente é visto no *plot de Arrhenius* para reações químicas com comportamento sub-Arrhenius.

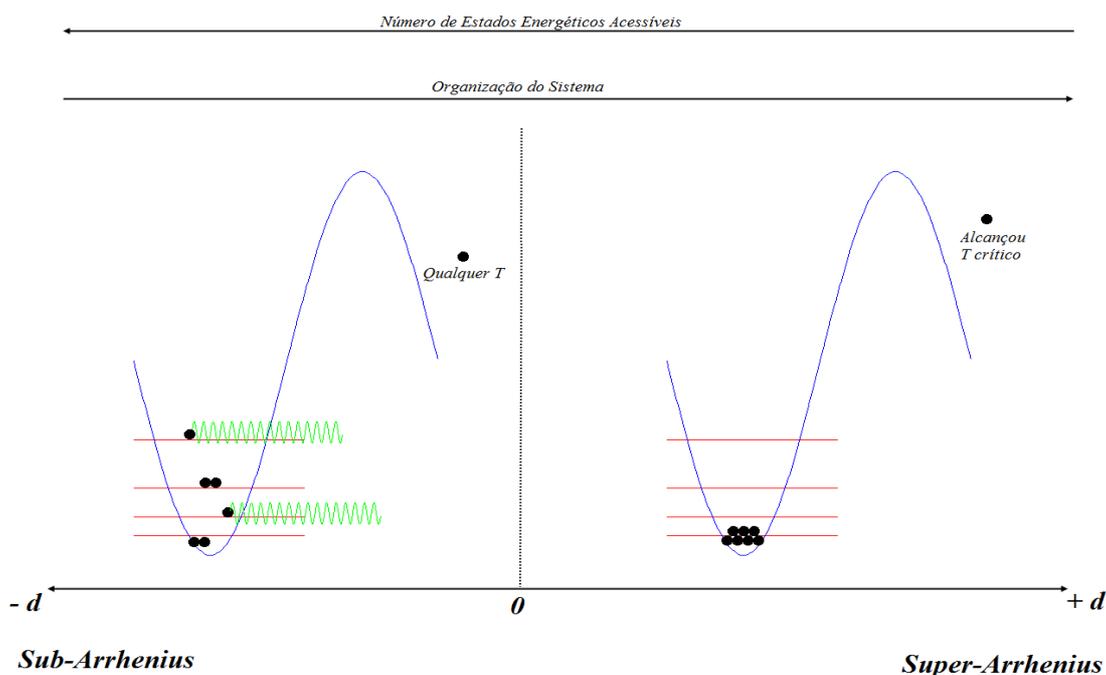


Figura 15. Descrição Heurística de como o acesso a níveis de energia em sistemas físicos ou químicos podem levar a deformações na linearidade da lei de Arrhenius. Para  $d < 0$ , as partículas podem acessar vários níveis energéticos que não seja o estado fundamental, enquanto para  $d > 0$  as partículas tendem a se aglomerar com energias próximas do estado fundamental, e só reagir (atravessando barreira de potencial) a partir de uma temperatura crítica.

Entretanto, o modelo de sistema finito não fornece uma compreensão completa para sistemas onde os efeitos quânticos sejam predominantes. Desta

forma, alinhado à descrição de Zhao, pode-se fazer uma melhor conexão, ao menos qualitativo, do parâmetro  $d$  com efeitos de tunelamento, analisando a Equação 43 de outro ponto de vista: reescrevendo-a de uma forma mais conveniente,

$$d = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{\beta} \right) = k_B \left( \frac{\partial T}{\partial E} \right) = \frac{k_B}{c_V} \quad (71)$$

onde, o parâmetro  $d$  é diretamente proporcional ao calor específico a volume constante.

Para sistemas com comportamento Sub-Arrhenius, a literatura tem mostrado que o parâmetro  $d$  deve possuir valores negativos ao descrever a constante cinética para reações químicas<sup>81,146,145,117</sup>. Estes resultados alinhado a Equação 71 leva a estranha previsão de um calor específico negativo, ou seja, a diminuição na temperatura aumentaria os graus de liberdade do sistema e conseqüentemente sua energia. Este fato parece não fazer sentido a luz dos modelos clássicos. Entretanto, nos últimos anos vem surgindo estudos teóricos e experimentais sobre a possibilidade do calor específico assumir um valor negativo<sup>150-153</sup>, atestando que estes fenômenos podem estar relacionados a necessidade de um tratamento quântico da termodinâmica a baixas temperaturas. Este comportamento pode justificar a obtenção do parâmetro de deformação negativo para o ajuste da constante cinética para reações químicas. Esta última análise dá maior suporte para fazer a conexão do parâmetro de não extensividade  $d$  com modelos de tunelamento para reações químicas (seção 2.4.1).

Nas próximas seções serão apresentados descrições fenomenológicas e formalismos matemáticos que mostram o comportamento de  $d$  para vários processos que apresentam não linearidade no *plot de Arrhenius*.

## 4.2. Modelos Fenomenológico

A primeira proposta de modelo fenomenológico será baseada na distribuição de não-equilíbrio dos reagentes envolvidos no processo reativo, devido ao efeito de tunelamento que perturba significativamente a distribuição de Boltzmann.

Com essa finalidade, um análogo da Equação 23 será reescrita utilizando a distribuição da Equação 31 (Distribuição de Tsallis), fornecendo a distribuição de probabilidade para partícula atravessar uma barreira classicamente e quanticamente ( $dN/N_0$ ), onde  $N_0$  é o número de partículas aproximando da barreira de potencial<sup>20</sup>. Entretanto, acrescentar a Equação 31 diretamente na Equação 23 torna inviável a resolução de forma analítica das integrais envolvidas, por isso, é feita uma aproximação, reescrevendo o expoente da Equação 23 e somente depois de rearranjado, utiliza-se a exponencial deformada, como mostrado abaixo.

$$\begin{aligned}
\frac{dN}{N_0} &= \frac{\beta \left[ \int_0^{E_0} G(x) e_d^{-\beta W} dW + \int_{E_0}^{\infty} e_d^{-\beta W} dW \right]}{\beta \int_0^{\infty} e_d^{-\beta W} dW} = \frac{\int_0^{E_0} G(x) e^{-W\beta} dW + \int_{E_0}^{\infty} (1-dW\beta)^{\frac{1}{d}} dW}{\int_0^{\infty} (1-dW\beta)^{\frac{1}{d}} dW} = \\
&= \frac{e^{\frac{2\pi^2 a \sqrt{2mE_0}}{h}} \int_0^{E_0} \left[ 1 + d \left( \frac{2\pi^2 a \sqrt{2m}}{h\sqrt{E_0}} - \beta \right) W \right] dW + \frac{1}{(1+d)\beta} (1-dE_0\beta)^{\frac{1+d}{d}}}{\frac{1}{(1+d)\beta}} = \tag{72}
\end{aligned}$$

Para o primeiro termo da Equação 72 o parâmetro de deformação será definido como  $d_Q$  e para o segundo termo será definido como  $d_C$ . Esta definição é para diferenciar os processos quânticos( $d_Q$ ) e clássicos( $d_C$ ) com base no limite de integração, sendo o limite clássico acima da barreira de potencial e o quântico abaixo da barreira. Obtendo-se assim uma distribuição de partículas fenomenológicas:

$$\frac{dN}{N_0} = (1-d_C E_0 \beta)^{\frac{1+d_C}{d_C}} + \frac{e^{\frac{2\pi^2 a \sqrt{2mE_0}}{h}}}{\left( \frac{2\pi^2 a \sqrt{2m}}{h\sqrt{E_0}\beta} - 1 \right)} \left\{ \left[ 1 + d_Q \left( \frac{2\pi^2 a \sqrt{2mE_0}}{h} - E_0 \beta \right) \right]^{\frac{1+d_Q}{d_Q}} - 1 \right\}. \tag{73}$$

Utilizando as definições  $\alpha = E_0\beta$  e  $\zeta = \frac{2\pi^2 l \sqrt{2mE_0}}{h}$  obtêm-se, finalmente,

$$\frac{dN}{N_0} = (1 - d_c \alpha)^{\frac{1+d_c}{d_c}} + \frac{\alpha e^{-\zeta}}{(\zeta - \alpha)} \left\{ \left[ 1 + d_\varrho (\zeta - \alpha) \right]^{\frac{1+d_\varrho}{d_\varrho}} - 1 \right\}. \quad (74)$$

Como resultado, a constante cinética devido a reformulação do modelo de Bell (Bell deformado), segundo a Equação 74, poderá ser escrita, acrescentando o fator pré-exponencial  $A$ , da seguinte forma:

$$k_{d-Bell} = A \frac{dN}{N_0} = A (1 - d_c \alpha)^{\frac{1+d_c}{d_c}} + A \frac{\alpha e^{-\zeta}}{(\zeta - \alpha)} \left\{ \left[ 1 + d_\varrho (\zeta - \alpha) \right]^{\frac{1+d_\varrho}{d_\varrho}} - 1 \right\}. \quad (75)$$

e conseqüentemente, pode-se calcular a energia de ativação, segundo a definição da Equação 9:

$$E_{a-d-Bell} = E_0 \frac{1}{\omega (1 - d_c \alpha)^{\delta_c} + \alpha e^{-\zeta} \left[ (1 + d_\varrho \omega)^{\delta_\varrho} - 1 \right]} \left\{ (1 - d_c \alpha)^{\frac{1}{d_c}} (1 + d_c) \omega - \frac{\zeta e^{-\beta} \left[ (1 + d_\varrho \omega)^{\delta_\varrho} - 1 \right]}{\omega} + \frac{\alpha e^{-\beta} (1 + d_\varrho \omega)^{\delta_\varrho} (1 + d_\varrho)}{(1 + d_\varrho \omega)} \right\}. \quad (76)$$

Onde  $\omega = \zeta - \alpha$ ,  $\delta_c = \frac{1+d_c}{d_c}$  e  $\delta_\varrho = \frac{1+d_\varrho}{d_\varrho}$ .

A Figura 16 apresenta um comparativo pictórico entre o modelo de Arrhenius e o de Bell deformado. Na Figura 16(a) pode-se perceber que o modelo de Bell deformado modifica a concavidade com a diminuição da temperatura, contemplando fenômenos com energia de ativação negativa. Na Figura 16(b) percebe-se que a energia de ativação demonstra um comportamento similar ao proposto pelo modelo convencional de Bell.

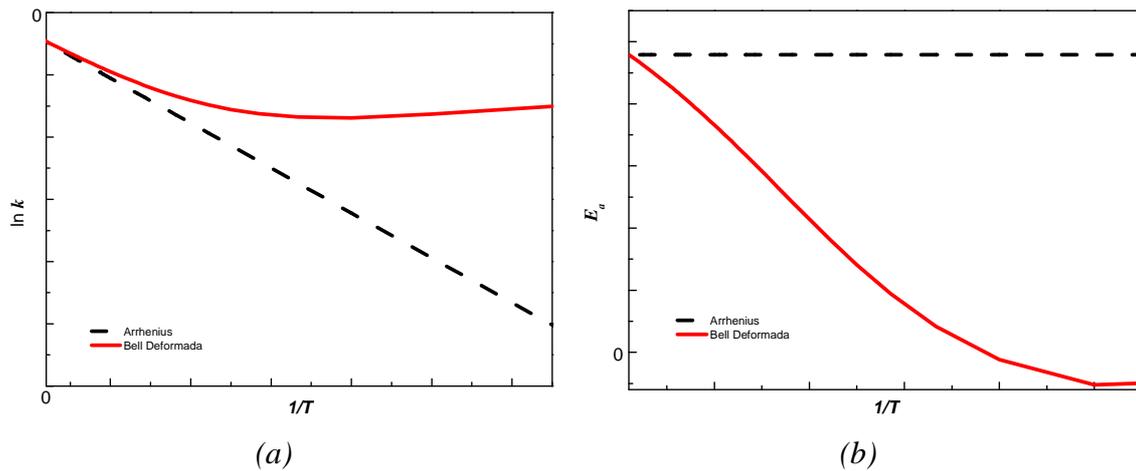


Figura. 16 (a) plot de Arrhenius para o modelo de Bell deformado (Eq. 75). (b) Dependência da temperatura para energia de ativação (Eq. 76) obtida através do modelo de Bell deformado.

#### 4.2.1. Aplicações - Metodologia

Para tentar demonstrar a validade das propostas descritas anteriormente foram selecionados dois sistemas reativos, com claro comportamento sub-Arrhenius e mudança de concavidade. No primeiro sistema será descrita a cinética da reação do metanol com o radical hidrogênio, sistema com alto grau de tunelamento<sup>33</sup>. No segundo sistema será descrita a cinética da reação do radical hidroxil com a molécula de acetona, sistema com dependência negativa da temperatura com a constante cinética<sup>34</sup>. Adicionalmente, será descrita a cinética de processos alimentares, tentando, fornecer uma descrição fenomenológica para sistemas com comportamento super-Arrhenius, a partir da Equação 61. Especificamente os sistemas trabalhados serão:

- Abstração de hidrogênio de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) através do radical hidrogênio (H);
- Reação da acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) com o radical hidroxil (OH);
- Escurecimento não-enzimático de cebolas;
- Crescimento de bactérias.

Para os sistemas com comportamento sub-Arrhenius e mudança de concavidade, inicialmente serão compilados os dados cinéticos (constante cinética x temperatura) os quais serão ajustados pelo modelo Bell deformado ( $d$ -Bell). Serão testadas duas modificações do modelo  $d$ -Bell: na primeira modificação ( $d - E_q$ -Bell) foi acrescentado uma energia de corte ( $E_q$ ) para o termo quântico diferente da energia de corte ( $E_0=E_c$ ) para o termo clássico; na segunda modificação ( $d - Mod$ -Bell) será acrescentado na modificação  $d - E_q$ -Bell uma fator pré-exponencial ( $A_q$ ) para o termo quântico diferente do fator pré-exponencial para o termo clássico ( $A=A_c$ ). Para os sistemas com comportamento super-Arrhenius, será utilizado a mesma metodologia anterior, entretanto, os ajustes serão realizados utilizando a deformação de Arrhenius (Equação 61), e a interpretação do parâmetro de deformação será a partir de sistemas finitos (seção 3.2). Todos os coeficientes dessas equações serão otimizados utilizando os métodos: *Generalized Simulated Annealing* (GSA)<sup>116,144,154-156</sup>, o gradiente simplex<sup>157</sup> e Levenberg-Marquardt<sup>158,159</sup>. A qualidade dos ajustes será avaliada a partir do  $\chi^2$  que mede de forma ponderada a diferença entre os dados e o modelo ajustado, bem como o coeficiente de Pearson ( $R^2$ ).

Adicionalmente, será calculada a dependência da energia de ativação como função da temperatura.

#### 4.2.2. H + CH<sub>3</sub>OH → Produtos

Para testar o modelo de Bell deformado ( $d$ -Bell) e suas modificações ( $d - E_q$ -Bell e  $d - Mod$ -Bell) foram ajustados aos dados cinéticos obtidos teoricamente pelo método CVT/ $\mu$ OMT (*Canonical Variational Transition Theory with the microcanonically optimized multidimensional tunneling correction*). A partir deste modelo é possível estimar, além da energia de ativação, a largura da barreira de energia ( $a$ ). Na Tabela 3, são apresentados os parâmetros relativos ao ajuste. Todos os modelos foram capazes de descrever os dados cinéticos, como mostra os valores de  $\chi^2$ . O modelo de  $d$ -Bell apresenta uma significativa melhora para os dados ajustados em relação ao modelo de Bell,

diminuindo em uma casa de grandeza o valor de  $\chi^2$ . Também são apresentados os parâmetros ajustados para as modificações do modelo  $d$ -Bell, os quais mostram uma sensível diminuição no valor de  $\chi^2$  em relação aos modelos de Bell e  $d$ -Bell, isso é de se esperar uma vez que se aumenta o número de parâmetros a serem ajustados.

*Tabela 4. Parâmetros dos modelos de Bell, d-Bell e das modificações de d-Bell, obtidos pelo ajuste sobre os dados cinéticos teóricos (CVT/ $\mu$ OMT) para reação de abstração de hidrogênio em metanol pelo radical hidrogênio.*

	Bell	$d$ -Bell	$d - E_q -$ Bell	$d - Mod -$ Bell
$A_c$	3,2716E-09	7,5304E-09	3,1258E-09	9,8292E-09
$A_q$	-	-	-	3,5440E-11
$(E_c/R) \times 10^{-3}$	10,1229	16,1009	11,9314	17,0509
$(E_q/R) \times 10^{-3}$	-	-	15,0474	5,3373
$A$	0,1571	1,0294	1,3580	1,4391
$M$	1,0079**	1,0079**	1,0079**	1,0079**
$d_c$	-	-0,1040	-0,0828	-0,1004
$d_Q$	-	-0,0005	-0,0007	-0,0015
$\chi^2$	2,34	0,37	0,10	0,15

\*Unidades-  $A: \text{cm}^3 \cdot \text{molecule} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $a: \text{Angstroms} (\text{Å})$ ;  $m: \text{unidades atômicas} (u)$

\*\*A massa de hidrogênio é definida previamente.

Na Figura 17(a) é apresentada a energia de ativação dependendo da temperatura obtida através dos modelos de Bell,  $d$ -Bell e das modificações desse modelo. Percebe-se que o modelo de Bell não é capaz de descrever a energia de ativação calculada por Truhlar. Todos os modelos relacionados à reformulação de Bell descrevem perfeitamente os dados propostos por Truhlar,

entretanto, o modelo de  $d-E_q$ -Bell tende a divergir das outras propostas para altas temperaturas. Tal comportamento é percebido de forma mais acentuada tomando o logaritmo da temperatura, como mostra a Figura 17(b).

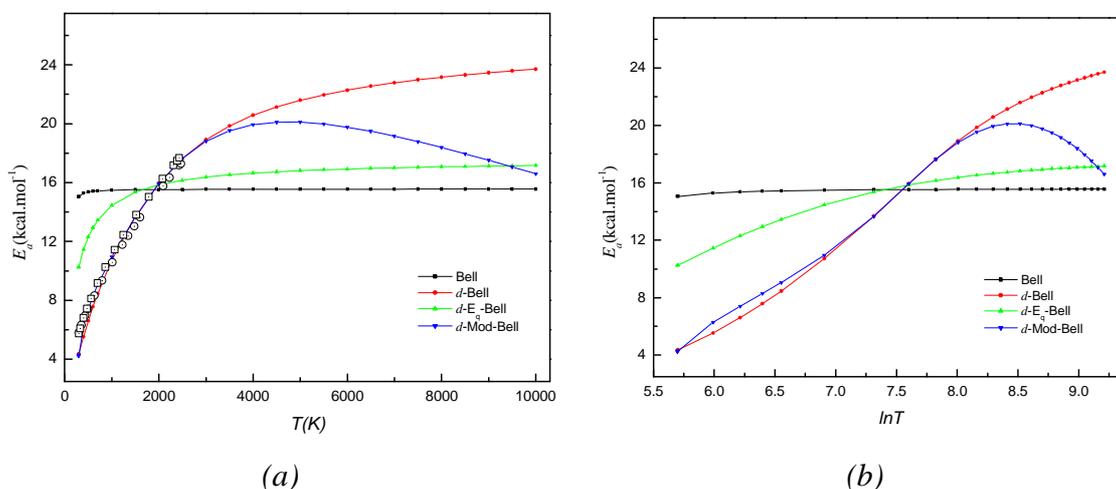


Figura 17. (a) Dependência da temperatura para energia de ativação obtida através da constante cinética dos modelos de Bell deformado e das modificações desse modelo para reação  $H + CH_3OH$ . (b) Dependência da temperatura para energia de ativação com logaritmo da temperatura.

### 4.2.3. $OH + CH_3(O)CH_3 \rightarrow$ Produtos

Na alta atmosfera, hidrocarbonetos podem ser degradados levando à formação de compostos oxigenados, sendo a acetona um dos compostos mais relevantes no processo. Outra fonte para geração de acetona é a queima da biomassa. Na atmosfera, a acetona pode reagir com o radical hidroxil levando a uma diversidade de produtos orgânicos e radicalares,  $OH + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow$  Produto. Essa reação é de fundamental importância na cadeia de processos reativos na troposfera, contribuindo para a formação de  $O_3$  e compostos do tipo  $HO_x$ . Wollenhaupt e colaboradores<sup>34</sup>, com o objetivo de estudar a dinâmica reacional desse processo, realizaram o estudo cinético da reação numa faixa de temperatura entre 202K a 395K. Para a geração do radical OH, ele utilizou o método de fotólise por pulsos de laser (PLP) e para a detecção da concentração de acetona foram combinados os métodos de Ressonância de Fluorescência (RF) e Fluorescência induzida por laser.

Na Figura 18(a) estão representados os dados cinéticos obtidos pelo experimento, onde percebe-se um comportamento que a teoria de Arrhenius descreve de forma incompleta. Na tentativa de descrever o sistema através da formulação de Arrhenius, Wollenhaupt e colaboradores combinam duas expressões de Arrhenius para cada concavidade, fornecendo o modelo,  $k=8,8.10^{-12}.exp(-1320/T) + 1,7.10^{-14}.exp(423/T)$ .

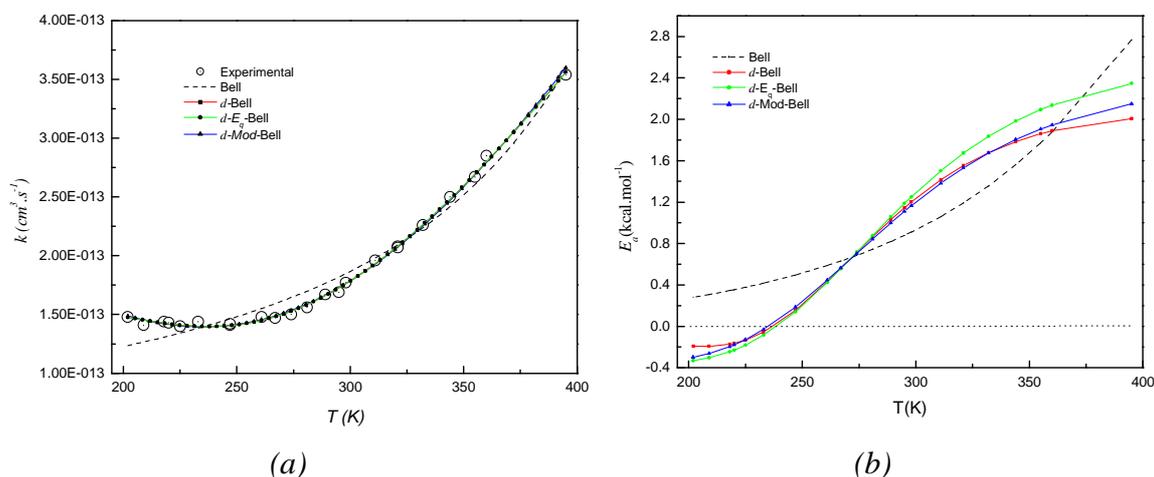


Figura 18. (a) Mudança de concavidade dos dados cinéticos para a reação do hidroxil com a acetona, e os ajustes do modelo de Bell deformado e das modificações desse modelo. (b) Dependência da temperatura para a energia de ativação obtida através da taxa de reação do modelo de Bell deformado e das modificações desse modelo.

Na tentativa de encontrar uma melhor descrição dos dados experimentais medidos por Wollenhaupt, foi utilizada  $d$ -Bell e suas modificações. Na Tabela 5, são apresentados os parâmetros ajustados para o modelo de  $d$ -Bell e suas modificações. Percebe-se que o modelo convencional de Bell não consegue descrever corretamente os dados cinéticos experimentais. Entretanto, os modelos reformulados de Bell apresentam uma descrição muito boa, como mostrado pelos baixos valores do  $\chi^2$ .

Wollenhaupt, a partir dos dados cinéticos, calculou duas energias de ativação para o processo, a primeira de  $2,6256 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  para a curvatura positiva da constante cinética, e a segunda de  $-0.84 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  para a curvatura negativa. Ele argumentou que essas energias estavam relacionadas a diferentes processos reacionais: abstração de hidrogênio e adição de hidroxil na molécula de acetona. Wollenhaupt argumenta que o segundo processo é bem mais significativo a baixas temperaturas, sendo fundamental na química da alta troposfera. Na Figura 18(b) foi calculada a energia de ativação

dependendo da temperatura usando as diferentes reformulações de Bell, onde percebe-se que, a baixas temperaturas, a energia de ativação possui valores negativos, corroborando com o segundo mecanismo proposto por Wollenhaupt. Segundo nossa expectativa, a baixas temperaturas a formação de complexos intermediários (Complexos de Van der Waals-vdW)<sup>160,107,161</sup> são aceitáveis tornando os efeitos de tunelamento mais significativos. À medida que a temperatura aumenta há desestabilização do complexo de vdW e a energia de ativação passa a ser positiva, tornando o primeiro mecanismo mais significativo.

*Tabela 5. Parâmetros dos modelos de Bell, d-Bell e das modificações de d-Bell obtidos pelo ajuste sobre os dados para reação de abstração de hidrogênio em acetona pelo radical hidroxil.*

	Bell	d-Bell	d-E <sub>q</sub> -Bell	d-Mod-Bell
A <sub>c</sub>	4,3942E-08	3,7114E-12	1,0309E-11	3,5449E-12
A <sub>q</sub>	-	-	-	1,0976E-11
(E <sub>c</sub> /R)x10 <sup>-3</sup>	6,5462	0,5718	1,2028	0,5541
(E <sub>q</sub> /R)x10 <sup>-3</sup>	-	-	0,0038	0,0054
a	0,2569	0,0019	1,07	0,87
m	1,0079**	1,0079**	1,0079**	1,0079**
d <sub>C</sub>	-	0,3395	0,05915	0,3611
d <sub>Q</sub>	-	-0,9694	0,58674	-0,7732
χ <sup>2</sup>	5,27E-02	1,10E-02	5,19E-01	1,07E-02

\*Unit-A: cm<sup>3</sup>.molecule.mol<sup>-1</sup>; a: Angstroms (Å); m: unidades atômicas (u)

\*\*A massa de Hidrogênio é definida previamente.

## 4.2.4. Processos Alimentares

### 4.2.4.1. Escurecimento Não-Enzimático de Cebola

Sa e colaboradores<sup>37</sup> mediram a cinética de escurecimento não-enzimática de cebola durante o armazenamento a várias temperaturas e umidades relativas de equilíbrio. Os dados medidos apresentam claro comportamento super-Arrhenius. Os modelos de Arrhenius e WLF  $\left[ \ln\left(\frac{k}{k_g}\right) = -\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \right]$ <sup>162</sup> foram utilizados para explicar a dependência da constante cinética com a temperatura. Não surpreendentemente, os resultados obtidos mostraram que o modelo de Arrhenius não é uma boa opção para a descrição do problema, uma vez que as reações envolvidas no processo são complexos e envolvem várias etapas.

Na tentativa de melhor descrever o processo acima, o modelo de *d*-Arrhenius foi ajustado aos dados experimentais como apresentados na Tabela 6, a fim de proporcionar um caminho alternativo para fazer uma descrição fenomenológico realista da cinética de escurecimento não-enzimático de cebola durante o armazenamento a diferentes umidades relativas de equilíbrio ( $A_w=33\%$ ,  $44\%$  e  $53\%$ ).

*Tabela 6. Parâmetros dos fórmulas de Arrhenius, d-Arrhenius e WLF para o escurecimento não enzimático de cebola.*

$A_w$ (%)	Arrhenius		<i>d</i> -Arrhenius			WLF			
	$A$ (dias <sup>-1</sup> )	$E_a/R$ (K <sup>-1</sup> )	$A$ (dias <sup>-1</sup> )	$E_a/R$ (K <sup>-1</sup> )	$d$	$C_1$ (K <sup>-1</sup> )	$C_2$ (K <sup>-1</sup> )	$k_g$ (dias <sup>-1</sup> )	$T_g$ (K)
33	8,14E+25	20302	2881,47	1639,13	0,17	15,49	28,94	8,66E-13	262,15
44	1,32E+23	18004,8	14602,3	1943,28	0,14	29,98	10,52	2,39E-28	252,05
53	2,97E+20	15996,2	593,335	1353,87	0,20	30,04	10,80	2,92E-28	247,05

As Figuras 19a-c mostram uma comparação entre as três fórmulas utilizando o *plot de Arrhenius*, para os três diferentes valores de  $A_w$ . Pode-se observar que os dados experimentais possuem comportamento Super-Arrhenius, divergindo fortemente da proposta linear da equação de Arrhenius habitual. Além disso, os dados são melhores descritos a partir do ajuste com  $d$ -Arrhenius, como mostra a Tabela 7. Da análise da Tabela 7, observa-se que o modelo  $d$ -Arrhenius apresenta um melhor ajuste aos dados experimentais, em comparação com Arrhenius, apresentando um valor de  $R^2$  próximo de 1,0 independentemente do  $A_w$ . Da mesma forma, observa-se, uma redução significativa no  $\chi^2$ , em alguns casos, com reduções de até duas ordens de magnitude em comparação com o valor obtido utilizando a fórmula de Arrhenius convencional.

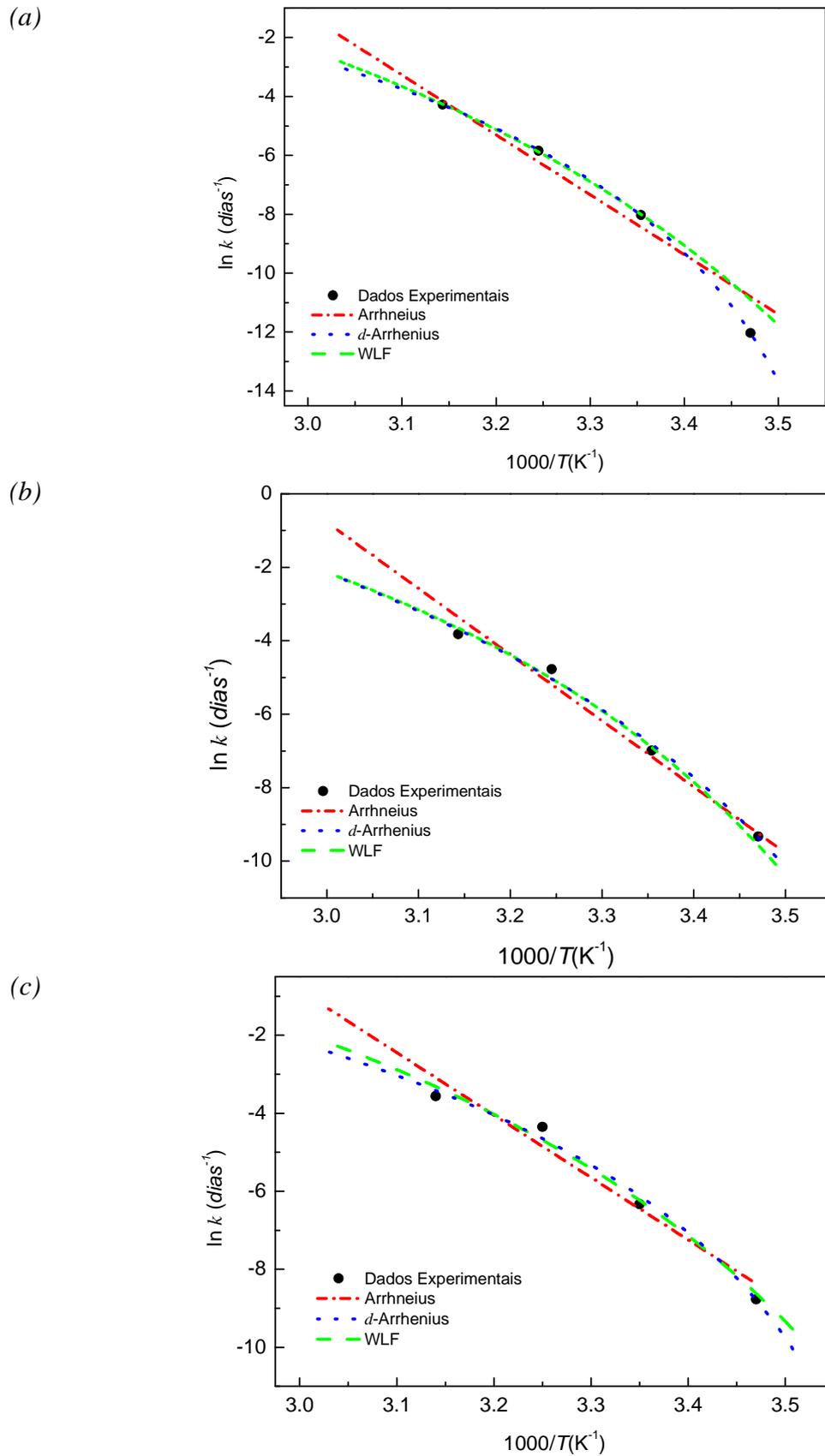


Figura 19. Comparação entre as Equações de Arrhenius, *d*-Arrhenius e WLF para o escurecimento não-enzimático da cebola (*Allium cepa*), durante o armazenamento a diferentes umidades relativas de equilíbrio ( $A_w$ ): (a) 33%, (b) 44 % e (c) de 53%. Dados retirados da referência <sup>37</sup>.

Tabela 7. Teste  $\chi^2$  e coeficiente de Pearson ( $R^2$ ) para os ajustes utilizando as equações de Arrhenius,  $d$ -Arrhenius e WLF para o escurecimento não-enzimático da cebola (*Allium cepa*).

Equação	$A_w = 33\%$		$A_w = 44\%$		$A_w = 53\%$	
	$\chi^2$	$R^2$	$\chi^2$	$R^2$	$\chi^2$	$R^2$
Arrhenius	5,89E-01	0,95	1,40E-01	0,98	1,79E-01	0,97
$d$ -Arrhenius	1,34E-03	1,00	1,19E-01	0,99	8,80E-02	0,99
WLF	3,23E-01	0,98	4,84E-02	0,99	4,54E-02	0,99

Em todos os sistemas têm-se  $d > 0$ , um caso tipicamente super-Arrhenius, cujo os valores são: 0.17, 0.14 e 0.20 para  $A_w$  igual a 33%, 44% e 53%, respectivamente. Para estes sistemas, percebe-se que o valor de  $d$  tem a tendência de aumentar com o valor de  $A_w$ . Considerando o modelo de sistemas finitos para descrever o fenômeno, pode-se lançar a hipótese que o aumento de  $A_w$  interfere diretamente no número de estados energéticos acessíveis no sistema das várias etapas que levam o escurecimento da cebola.

#### 4.2.4.2. Crescimento de Bactérias

Ratkowsky e colaboradores apresentaram estudos acerca da constante cinética do crescimento de quatro tipos de bactérias em alimentos. Ele utilizou o modelo Raiz Quadrada ( $k_{RQ} = b^2(T - T_0)^2$ ) para ajustar os dados<sup>38</sup>. As Figuras 20a-c mostram uma comparação entre os modelos de Arrhenius,  $d$ -Arrhenius e Raiz Quadrada, para os dados experimentais medidos, utilizando o *plot de Arrhenius*. Observa-se claramente que os dados experimentais possuem comportamento super-Arrhenius e que o modelo  $d$ -Arrhenius fornece um ajuste melhor quando comparado com as outras fórmulas.

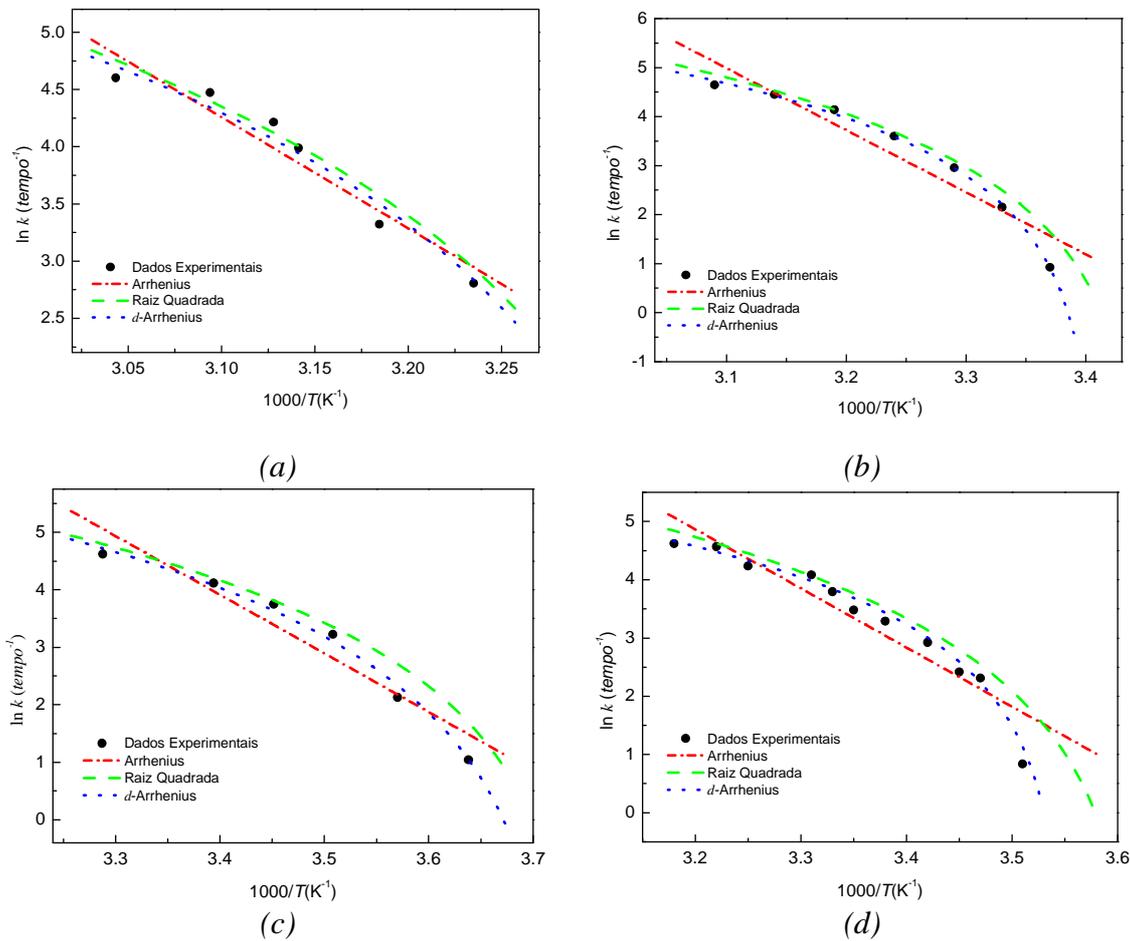


Figura 20. Comparação entre as equações de Arrhenius,  $d$ -Arrhenius e Raiz Quadrada para o crescimento das bactérias (a) *Bacillus circulans*, (b) *Lactobacillus delbrueckii*, (c) *Aerobacter aerogenese* and (d) *Escherichia* a diferentes temperaturas. Dados retirados da referência<sup>38</sup>.

A Tabela 8 contém o conjunto de parâmetros utilizados no processo de ajuste dos três modelos propostos para as quatro espécies de bactérias. A partir da Tabela 9, podemos observar claramente que ambos  $\chi^2$  e  $R^2$  apresentam valores que qualificam o modelo  $d$ -Arrhenius como uma melhor opção.

Tabela 8. Parâmetros dos fórmulas de Arrhenius,  $d$ -Arrhenius e WLF para a taxa de crescimento de bactérias.

Bactérias	Arrhenius		$d$ -Arrhenius			Raiz Quadrada	
	$A(\text{tempo}^{-1})$	$E_a/R(K^{-1})$	$A(\text{tempo}^{-1})$	$E_a/R(K^{-1})$	$d$	$b(\text{time}^{-1/2}.K^{-1})$	$T_d(K)$
<i>Aerobacter aerogenes</i>	5,92E+16	10207,28	1,70E+04	631,64	0,42	0,30	267
<i>Bacillus circulans</i>	8,47E+14	9714,54	1,70E+04	644,77	0,46	0,33	296
<i>Lactobacillus delbrueckii</i>	1,59E+19	321,77	8,06E+03	13,40	0,56	0,34	290
<i>Escherichia coli</i>	1,66E+16	10149,72	3,75E+03	444,97	0,63	0,29	276

Tabela 9. Teste  $\chi^2$  e coeficiente de Pearson ( $R^2$ ) para os ajustes utilizando as equações de Arrhenius,  $d$ -Arrhenius e Raiz Quadrada para a taxa de crescimento de bactérias..

Equação	<i>Bacillus circulans</i>		<i>Lactobacillus delbrueckii</i>	
	$\chi^2$	$R^2$	$\chi^2$	$R^2$
Arrhenius	4,51E-02	0,93	1,70E-01	0,91
$d$ -Arrhenius	1,40E-02	0,95	4,81E-03	0,99
Raiz Quadrada	1,98E-02	0,98	1,27E-01	0,98
Modelo	<i>Aerobacter aerogenes</i>		<i>Escherichia coli</i>	
	$\chi^2$	$R^2$	$\chi^2$	$R^2$
Arrhenius	1,68E-01	0,92	1,54E-01	0,89
$d$ -Arrhenius	2,82E-02	0,99	1,47E-02	0,99
Raiz Quadrada	1,36E-01	0,98	1,57E-01	0,99

Para todas as bactérias têm-se  $d > 0$ , um caso tipicamente super-Arrhenius. O valor tende a aumentar para as diferentes bactérias, entretanto, não há um parâmetro quantitativo muito claro que possa estar relacionado com o aumento da curvatura. Considerando o modelo de sistemas finitos para descrever o fenômeno, pode-se lançar a hipótese que para as diferentes bactérias existe alguma propriedade inerente à bactéria que interfere nos números de estados energéticos acessível nas etapas que levam ao crescimento das bactérias.

### 4.3. Parâmetro de Deformação via Energia de Ativação

Uma das principais opções para correlacionar o parâmetro  $d$  com os parâmetros de tunelamento é a expansão do inverso da energia de ativação em relação a temperatura uma linearização de primeira de ordem<sup>81</sup>, como apresentado na Equação 68.

Para estabelecer a conexão com o modelo de tunelamento, será utilizado o modelo de Bell (apresentado na seção 2.4.1.2) que incorpora, ao menos nos aspectos mais marcantes, os modelos de Eckart<sup>28</sup> e Wigner<sup>29</sup>.

Para propor a conexão, será obtida a energia de ativação para o modelo de Bell através da definição da Equação 9, como mostrado abaixo:

$$E_{aBell}(T) = -\frac{d \ln k_{Bell}(T)}{d\left(\frac{1}{RT}\right)} = E_0 - \frac{1}{\beta} + \frac{\pi E_0}{\zeta} \cotg\left(\frac{\pi E_0 \beta}{\zeta}\right). \quad (77)$$

Para fazer uma comparação entre a Equação 77 e 68, é conveniente expressar o inverso da energia de ativação para a Equação 77 em uma série de potências:

$$\frac{1}{E_{aBell}} = \frac{1}{E_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^2 \beta + \frac{1}{9} \left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^2 E_0 \beta^2 + \dots \quad (78)$$

Desconsiderando os termos de ordem superior a um para Equação 78 e comparando com a equação 68, chega-se a correlação necessária para o parâmetro de deformação  $d$ .

$$d = -\frac{1}{3} \left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^2. \quad (79)$$

O termo  $\frac{\pi}{\zeta}$  pode ser reescrito em função da frequência de penetração

( $V^*$ ) para a atravessar uma barreira de potencial<sup>31,78</sup>,  $\frac{\pi}{\zeta} = \frac{hV^*}{2E_0}$ , obtendo-se:

$$d = -\frac{1}{3} \left(\frac{hV^*}{2E_0}\right)^2. \quad (80)$$

Este modelo<sup>163</sup> proporciona uma descrição do parâmetro de deformação por meio de parâmetros de tunelamento: altura da barreira e frequência para a atravessar a barreira na superfície de energia potencial, como pode ser visto na Figura 21. Quanto maior for a altura da barreira e menor a frequência de atravessar a barreira, o parâmetro de deformação tende para zero, negligenciando o efeito de túnel e recuperando o modelo de Arrhenius (distribuição de Boltzmann). Adicionalmente, a Equação 80 sempre será negativa, descrevendo sempre casos com comportamento sub-Arrhenius.

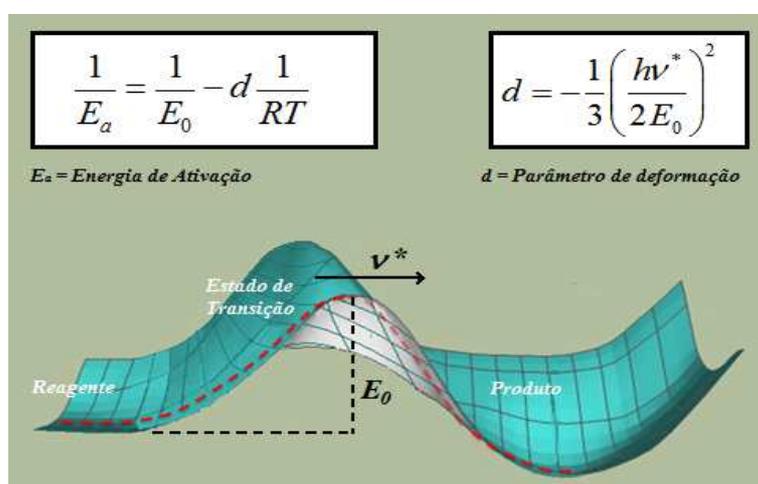


Figura 21. A figura ilustra esquematicamente uma reação química que procede a partir dos reagentes para os produtos ao longo de um caminho em uma superfície de energia potencial. Energias do ponto zero são negligenciadas e  $E_0$  é a altura da barreira no ponto de sela, onde o estado de transição está localizado. O tunelamento quântico ocorre com a penetração da barreira, com uma frequência de penetração dada  $\nu^*$ . De acordo com o nosso tratamento a energia de ativação varia com a temperatura de acordo com a fórmula do lado esquerdo, onde  $d$  é o parâmetro relacionado com  $\nu^*$  e  $E_0$ , dado pela fórmula do lado direito.

Este formalismo pode ser considerado apenas uma expansão matemática inspirada na distribuição de Tsallis, não estando preocupada com os impactos na termodinâmica de Tsallis e somente na sua descrição fenomenológica de casos sub-Arrhenius, uma vez que a distribuição de Tsallis é clássica, como será visto na próxima seção.

#### 4.4. Parâmetro de Deformação via Correção de Tunelamento

Na tentativa de entender o impacto da Equação 80, segundo a distribuição de Tsallis para sistemas que apresentam tunelamento, será desenvolvido um formalismo, onde utiliza-se a correção de tunelamento (Equação 15), como mostra a Equação abaixo.

$$k_t(T) = A Q_t e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (81)$$

onde o  $Q_t$  é a correção de tunelamento e depende da função de permeabilidade de barreira para descrição do tunelamento em reações químicas. Utilizar a distribuição de Tsallis como função de permeabilidade de barreira é uma opção alternativa para descrever este comportamento, devido a sua flexibilidade. Entretanto, há limitações em inserir efeitos de tunelamento para partículas com energia abaixo da altura da barreira para a descrição da constante cinética, como mostra a Figura 22.

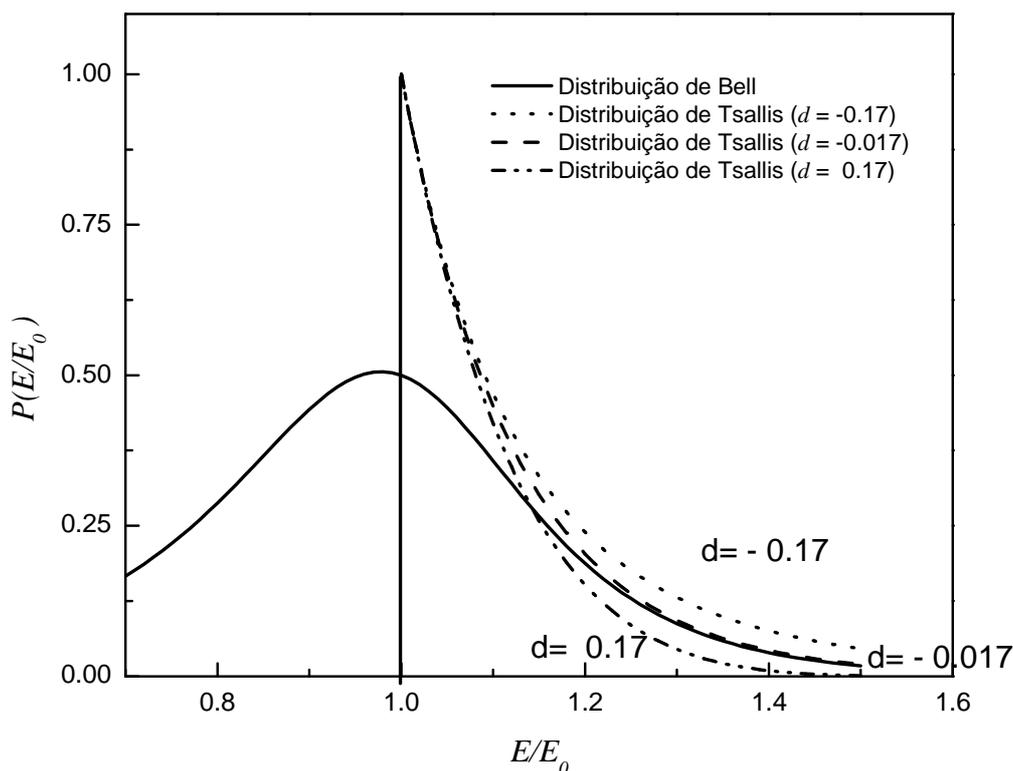


Figura 22. Disposição da distribuição de partículas que podem atravessar uma barreira de potencial. O modelo de Bell contabiliza a probabilidade de haver reação química mesmo com energia dos reagentes ( $E$ ) abaixo da altura da barreira ( $E_0$ ), devido ao efeito de tunelamento. A distribuição de Tsallis é essencialmente clássica e não permite possibilidades para energias abaixo da barreira, entretanto, devido sua flexibilidade e simplicidade matemática torna-se uma opção viável para descrição de fenômenos de tunelamento em reações químicas. Foi considerado  $2l=0.4\text{\AA}$ ,  $E_0=20\text{kJ.mol}^{-1}$  e  $T=298\text{K}$ .

Mesmo com tais limitações, é interessante obter a constante cinética segundo a distribuição de Tsallis, uma vez, que é função bastante flexível e que tem a capacidade de descrever casos sub-Arrhenius. Para a predição da constante cinética, pode-se calcular a taxa de partículas que atravessam a barreira,  $\delta$  :

$$\delta = \frac{\int_{E_0}^{\infty} P(W) dW}{\int_0^{\infty} P(W) dW} = \frac{\int_{E_0}^{\infty} (1-dW\beta)^{\frac{1}{d}} dW}{\int_0^{\infty} (1-dW\beta)^{\frac{1}{d}} dW} = \frac{1}{(1+d)\beta} \frac{(1-dE_0\beta)^{\frac{1+d}{d}}}{1} = (1-dE_0\beta)^{\frac{1+d}{d}}. \quad (82)$$

Multiplicando a fração de partículas pelo fator pré-exponencial obtém-se a constante cinética segundo a distribuição de Tsallis. A integral do numerador inicia acima da barreira, entretanto, faz-se a suposição que a

deformação da distribuição de Tsallis é suficiente para descrever o tunelamento (Figura 22).

$$k_i(T) = A(1 - dE_0\beta)^{\frac{1+d}{d}}. \quad (83)$$

A Equação 83 apresenta uma similaridade com o modelo proposto por Aquilanti (Equação 61)<sup>146</sup>, o qual parte da hipótese de que o inverso da energia de ativação é proporcional ao inverso da temperatura, como mostrado na seção anterior. Entretanto, a Equação 61 é um caso particular da Equação 83 como pode ser observado através das Equações 84-86.

Para efetuar a conexão do parâmetro  $d$  com os modelos de tunelamento de Bell e Eckart, pode-se reescrever a Equação 83 em função de uma exponencial convencional (como apresentado na Equação 64):

$$k_i(T) = A(1 - dE_0\beta)^{\frac{1+d}{d}} = A(1 - dE_0\beta)(1 - dE_0\beta)^{\frac{1}{d}}, \quad (84)$$

$$k_i(T) = A(1 - dE_0\beta) \left[ 1 - \frac{d}{2}(E_0\beta)^2 + \frac{d^2}{3}(E_0\beta)^3 + \dots \right] e^{-E_0\beta}, \quad (85)$$

$$k_i(T) = A \left[ 1 - dE_0\beta - \frac{d}{2}(E_0\beta)^2 + \frac{5d^2}{6}(E_0\beta)^3 + \dots \right] e^{-E_0\beta} \quad (86)$$

Com a observação detalhada da Equação 86, e comparando com Equação 81, pode-se perceber que o termo entre colchetes seria exatamente a correção de tunelamento segundo a distribuição de Tsallis.

$$Q_{i-d} = \left[ 1 - dE_0\beta - \frac{d}{2}(E_0\beta)^2 + \frac{5d^2}{6}(E_0\beta)^3 + \dots \right] \quad (87)$$

As Equações para a correção de tunelamento obtidas por Eckart (Equação 16) e Bell (Equação 28) podem ser comparadas com a Equação 87, fornecendo estimativas para  $d$ .

Escrevendo a Equação 28 como série de potência, tem-se:

$$Q_{i-Bell2} = \left[ 1 + \frac{1}{6} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^2 (E_0\beta)^2 + \frac{7}{360} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^4 (E_0\beta)^4 + \dots \right] \quad (88)$$

Desconsiderando os termos de ordem acima de dois para a Equação 88 e comparando com a Equação 87, chega-se a uma estimativa do parâmetro de deformação, que é exatamente igual ao encontrado no formalismo da seção 4.3, Equação 80.

Escrevendo a Equação 16 como série de potência, tem-se:

$$Q_{t-Eckart} = \left[ 1 + \frac{1}{12} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^2 E_0 \beta + \left[ \frac{1}{6} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^2 + \frac{7}{480} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^4 \right] (E_0 \beta)^2 + \left[ \frac{1}{120} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^4 + \frac{31}{8064} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^6 \right] (E_0 \beta)^3 + \dots \right] \quad (89)$$

Desconsiderando os termos de ordem acima de um para a Equação 89 e comparando com a Equação 87, chega-se a primeira aproximação do parâmetro de deformação, que é igual a Equação 80, a menos de uma constante.

$$d_0 = -\frac{1}{12} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^2 \quad (90)$$

Desconsiderando os termos de ordem acima de dois para a Equação 89 e comparando com a Equação 87, chega-se a segunda aproximação do parâmetro de deformação.

$$d_1 = -\left[ \frac{1}{3} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^2 + \frac{7}{240} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^4 \right] \quad (91)$$

De forma análoga chega-se a terceira aproximação do parâmetro de deformação, desconsiderando termos de ordem superior a três.

$$d_2 = -\left[ \frac{1}{100} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^4 + \frac{31}{6720} \left( \frac{\pi}{\zeta} \right)^6 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (92)$$

Na Figura 23 são apresentados o impacto da correção de tunelamento, segundo o formalismo proposto, no *plot de Arrhenius*. As regiões em destaque mostram três diferentes comportamentos devido ao efeito de tunelamento: Sem tunelamento, tunelamento pequeno a moderado e tunelamento forte. Na Figura também são apresentados limites máximos para cada tipo de tunelamento especificados por Bell<sup>31</sup>.

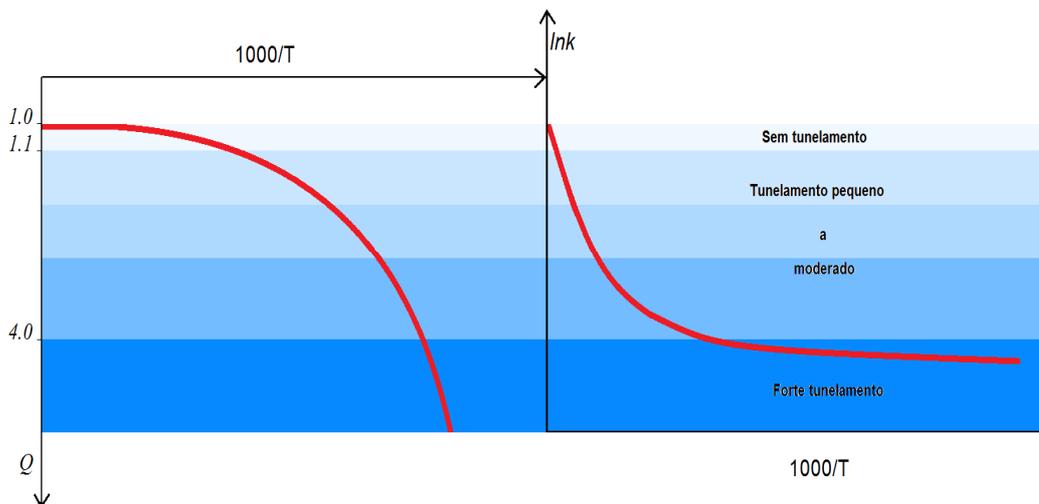


Figura 23. Gráficos para a correção de tunelamento e para constante cinética em função do inverso da temperatura. As regiões em destaque mostram três diferentes comportamentos devido ao efeito de tunelamento: Sem tunelamento, tunelamento pequeno a moderado e tunelamento forte. São utilizados os critérios de Bell<sup>31</sup>.

#### 4.4.1. Simulações

Com o objetivo de validar as equações analíticas apresentadas na seção precedente, foi realizada uma série de simulações. A primeira simulação apresenta o comportamento da Equação 83 utilizando as diversas aproximações para o parâmetro de deformação ( $d$ ,  $d_0$ ,  $d_1$  e  $d_2$ ). Para o desenvolvimento das simulações foram utilizados os conjuntos de parâmetros:  $A=1,0 \times 10^{-12}$ , ( $E_0=16,7 \text{ kJ/mol}$ ;  $\nu^*=1036 \text{ cm}^{-1}$ ) e ( $E_0=83,6 \text{ kJ/mol}$ ;  $\nu^*=1555 \text{ cm}^{-1}$ ). Por questão de simplicidade, o parâmetro pré-exponencial,  $A$ , foi definido como constante para todas as simulações. Os valores para altura da barreira e frequência de penetração foram escolhidas baseada em simulações feitas por Bell com os mesmos valores, encontrado na referência <sup>31</sup> na página 69. Para as simulações da correção de tunelamento de Eckart (Equação 9) foi utilizada uma aproximação para o somatório até a ordem três em relação a  $\beta$ .

A Figura 24(a) mostra uma curvatura para as quatro aproximações no plot de Arrhenius, entretanto, a curvatura para os parâmetros  $d$  e  $d_1$  são muito

mais pronunciadas com valores em torno de  $-0.046$ , enquanto, os parâmetro  $d_0$  e  $d_2$  possuem valores em torno de  $-0.010$ . Essa diferença se deve aos parâmetros terem sido obtidos baseados em correções de tunelamentos diferentes. Baseado nestes resultados espera-se que os parâmetros  $d$  e  $d_1$  sejam melhores descritores para reações com efeitos de tunelamento moderados, e os parâmetros  $d_0$  e  $d_2$  sejam melhores descritores para reações com efeitos de tunelamento pequenos. Na Figura 24(b), percebe-se o mesmo comportamento observado na Figura 24(a), entretanto, devido ao aumento da altura da barreira há uma diminuição na curvatura, ou seja, é menor a contribuição do tunelamento.

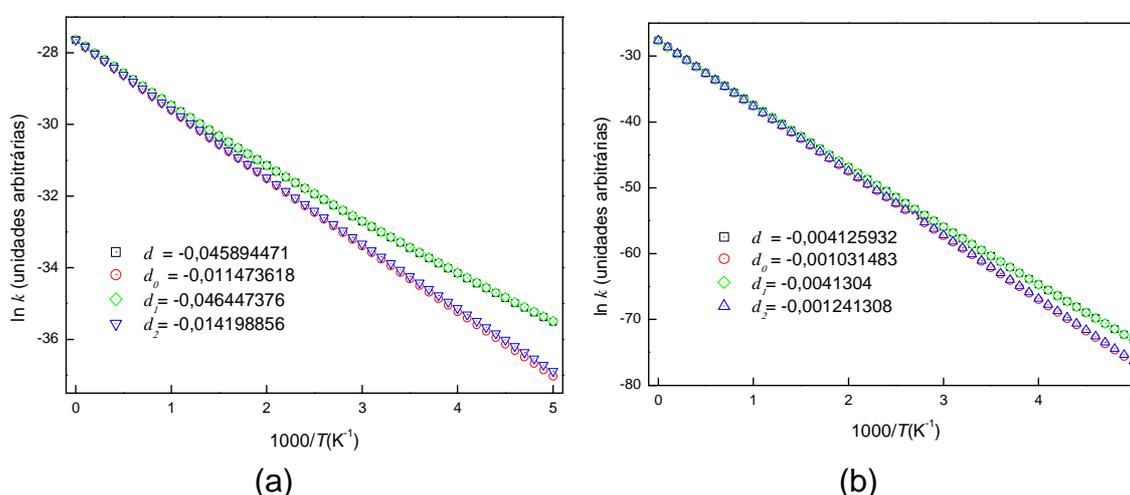


Figura 24. Plot de Arrhenius comparando as aproximações para os parâmetros de deformação ( $d$ ,  $d_0$ ,  $d_1$  e  $d_2$ ) para: (a) ( $E_0 = 16,7 kJ.mol^{-1}$ ;  $\nu^* = 1036 cm^{-1}$ ) e (b) ( $E_0 = 83,6 kJ.mol^{-1}$ ;  $\nu^* = 1555 cm^{-1}$ ).

Na Figura 25, são apresentadas simulações comparando o efeito das correções de tunelamento no *plot de Arrhenius* para Equação 83 utilizando as aproximações  $d$ ,  $d_0$  e os modelos de Wigner, Bell e Eckart. A Figura 25(a) mostra que a aproximação devido a  $d$  leva a uma maior concordância com as correções de Wigner e Eckart e aproximação devido a  $d_0$  leva a uma maior concordância com as correções de Bell. Entretanto, o modelo de Bell sofre com problemas de divergência, interferindo na sua capacidade preditiva. Novamente, a Figura 25(a) mostra que o aumento da barreira diminui o efeito de tunelamento e conseqüentemente leva a uma boa concordância entre todos

os modelos, entretanto, o modelo de Bell continua apresentando o problema de divergência para baixas temperaturas. Nas Figuras 25(c) e (d) são apresentados os gráficos  $\ln k \times \ln(1/T)$  para as simulações das Figuras 25(a) e (b), onde se evidencia a divergência do modelo de Bell, e percebe-se claramente que as aproximações  $d$ ,  $d_0$  e os modelos de Wigner e Eckart possuem o mesmo comportamento para baixas temperaturas.

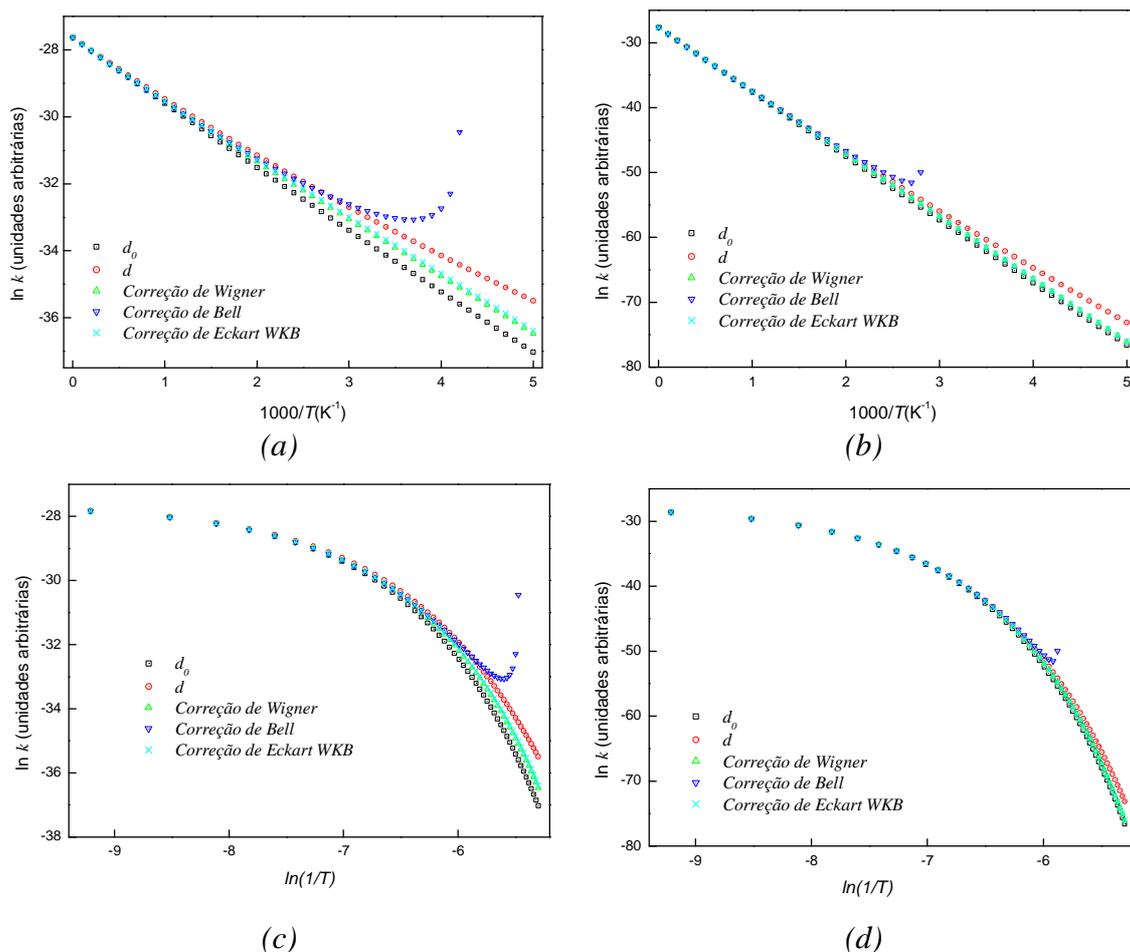


Figura 25. Plot de Arrhenius comparando as aproximações para os parâmetros de deformação  $d$  e  $d_0$  com os modelos de Wigner, Eckart e Bell. Parâmetros adicionais para a simulação: (a) ( $E_0=16,7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\nu^*=1036\text{cm}^{-1}$ ) e (b) ( $E_0=83,6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\nu^*=1555\text{cm}^{-1}$ ). (c) e (d) apresentam mais claramente a convergência dos modelos, através do plot  $\ln k \times \ln(1/T)$ .

Para comparação das correções de tunelamento é feita a simulação para Equação 87 utilizando as aproximações  $d$ ,  $d_0$  e os modelos de Wigner, Bell e Eckart (Figura 26). A correção de tunelamento utilizando as aproximações apresentam um boa descrição comparado aos modelos de

Wigner, Bell e Eckart para altas temperaturas, entretanto, a baixas temperaturas a aproximação com  $d_0$  apresenta uma concordância com os modelos de Wigner e Eckart, enquanto a aproximação com  $d$  apresenta uma maior concordância com Bell, entretanto, o modelo de Bell mantém o problema de divergência na descrição da correção de tunelamento a baixas temperaturas.

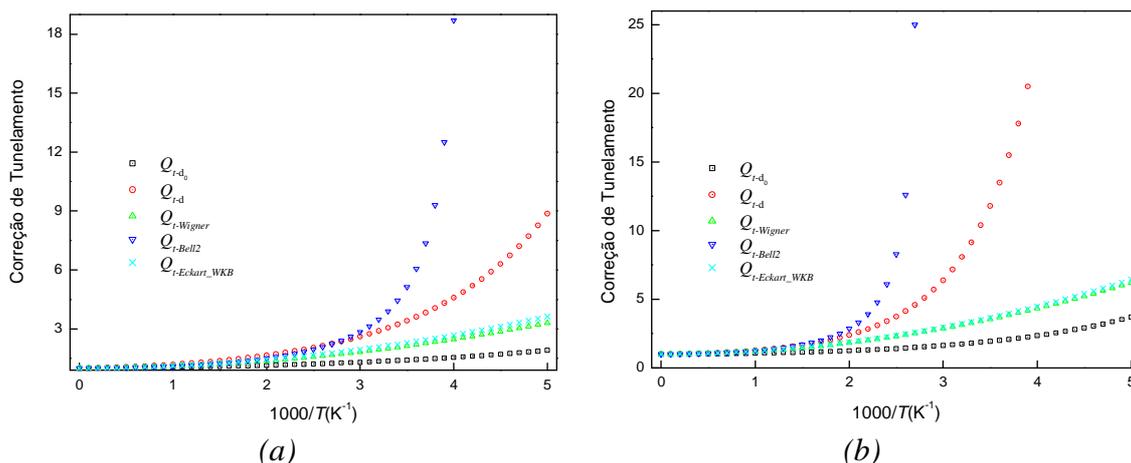


Figura 26. Comparação das Correções de Tunelamento ( $Q_t$ ) utilizando as aproximações  $d$ ,  $d_0$  e os modelos de Wigner, Bell e Eckart. Parâmetros adicionais para a simulação: (a) ( $E_0=16,7\text{kJ.mol}^{-1};v^*=1036\text{cm}^{-1}$ ) e (b) ( $E_0=83,6\text{kJ.mol}^{-1};v^*=1555\text{cm}^{-1}$ ).

As simulações anteriores apresentam uma comparação das melhores teorias existentes atualmente para adicionar o efeito de tunelamento à constante cinética: Wigner, Eckart e Bell. Estas teorias são bastante utilizadas na literatura para a descrição de efeito de tunelamento, entretanto, elas possuem alguns problemas relacionados a difícil integração da correção de tunelamento (modelo de Eckart) e problemas de divergência a baixas temperaturas (Bell). Neste contexto, este novo formalismo mostra-se uma alternativa bastante vantajosa, devido ao seu fácil manuseio matemático, além, do fato de concordarem com os modelos de Wigner, Eckart e Bell dependendo da aproximação a ser utilizada ( $d$ ,  $d_0$ ,  $d_1$  e  $d_2$ ).

Este novo formalismo possui uma deficiência relacionada à descrição da constante cinética com grande efeito de tunelamento<sup>71,26</sup>, para estes casos

recomenda-se os modelos descritivos apresentados na seção 4.1. Os modelos de Wigner, Eckart e Bell sofrem do mesmo problema.

#### 4.5. $d$ - TST

A estimativa do parâmetro  $d$  fornecido nas seções precedentes impacta diretamente nas teorias já desenvolvidas para o cálculo da constante cinética utilizando o formalismo de Tsallis, uma vez, que torna possível a predição de parâmetros cinéticos conhecendo somente as entidades moleculares que participam da reação química, sem conhecimento prévio dos dados experimentais. A teoria cinética baseada na distribuição de Tsallis que possui maior potencial para predições da constante cinética foi desenvolvida em 2010 por Quapp (apresentada na seção 3.3), entretanto, há a necessidade do conhecimento prévio dos dados experimentais para se obter uma estimativa do parâmetro  $d$ .

A Equação 80 irá possibilitar a generalização do modelo de Quapp, tornado-a um modelo preditivo para constante cinética. Com este objetivo pode-se redefinir a Equação 58,

$$k_{d-TST}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{[TS]^*} A(3N_{[TS]^*} - 1, d)}{Q^{\text{Reactant}} A(3N_A, d)} \left(1 - d \frac{E_0}{RT}\right)^{\frac{1}{d}} \quad (93)$$

A principal diferença com o modelo de Quapp reside na definição de  $d$ , segundo a Equação 80, e na substituição da exponencial convencional pela exponencial deformada, gerando uma Teoria do Estado de Transição deformada ( $d$ -TST)<sup>164,163</sup>. A inserção de  $d$ , dependente de parâmetros de tunelamento, na função de partição (Equação 93) irá impactar diretamente no formalismo termodinâmico clássico e futuramente merece uma análise mais detalhada. Entretanto, como o foco principal é testar a aplicabilidade da Equação 93 frente aos modelos convencionais de tunelamento, na próxima seção serão preditas as constantes cinéticas para algumas reações químicas e comparadas a dados experimentais e teóricos apresentados na literatura.

### 4.5.1. Aplicações - Metodologia

Para testar a nova metodologia, a Equação 93 foi implementada no código fonte do programa desenvolvido pela Referência <sup>56</sup>. Este programa fornece informações sobre a constante cinética via TST e a correção de tunelamento para os modelos de Wigner e Eckart, bem como a constante cinética via *d*-TST. Os arquivos de entrada e saída do programa são muito simples e são facilmente exportado para programas gráficos. Esta primeira versão foi desenvolvida para reações bimoleculares.

Para o cálculo da constante cinética com os vários modelos deve-se conhecer as propriedades geométricas e energéticas dos reagentes, produtos e estado de transição. Estes propriedades são obtidas através de cálculos acurados de estrutura eletrônica realizadas através do programa GAUSSIAN 09. Existe uma vasta literatura a cerca dos principais métodos de estrutura eletrônica e seus limites de aplicação (Apêndice A).

Para validar este formalismo foram escolhidas três reações na fase gasosa:  $H + NH_3 \rightarrow H_2 + NH_2$  (referência <sup>56</sup>),  $H_2 + CN \rightarrow H + HCN$  (referência <sup>23</sup>) e  $OH + CH_3Cl \rightarrow H_2O + CH_2Cl$  (Referência <sup>165</sup>). As propriedades dos reagentes, produtos e estado de transição foram calculadas usando a teoria de perturbação de segunda ordem de Möller-Plesset com a base de Pople 6-311++G\*\*. Os estados de transição foram encontrados com os métodos *QST2/QST3*<sup>59-63</sup> implementados no programa GAUSSIAN 09 e caracterizados a partir da existência de somente uma frequência negativa. O módulo da frequência negativa encontrada para o estado de transição e a diferença da energia do Estado de transição com os reagentes, foram utilizados como frequência de penetração e altura da barreira de potencial para a predição do parâmetro *d*, respectivamente. Para uma maior acurácia da altura da barreira foi utilizada a correção de ZPVE.

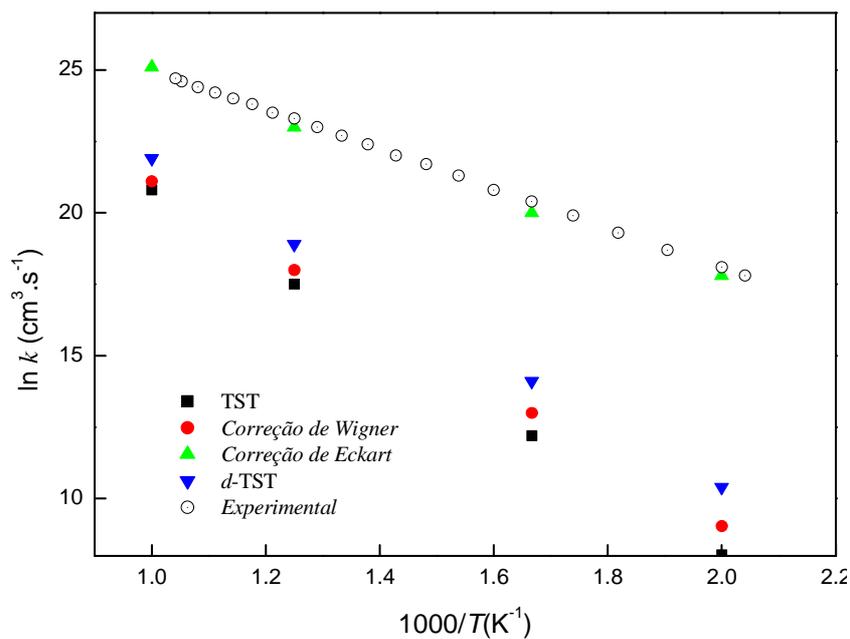
#### 4.5.2. Reação $\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$

Esta reação faz parte de uma das várias etapas da síntese de nitreto de boro. Filmes a base de nitreto de boro possuem propriedades muito semelhantes ao grafite ou ao diamante, dependendo das suas formas cristalinas, sendo que o conhecimento da cinética química das etapas desse filme é de extrema importância para o conhecimento dos mecanismo de síntese. Esta reação acontece através da abstração direta de hidrogênio da molécula de amônia. A referência 56 usando a Teoria do Estado de Transição com as correções de Wigner e Eckart fez a predição da dependência da constante cinética com a temperatura para esta reação. Eles mostraram que a Teoria do Estado de Transição com as correções de tunelamento são boas opções para a descrição desse sistema, sendo que a correção de Eckart apresentou uma descrição precisa dos dados experimentais.

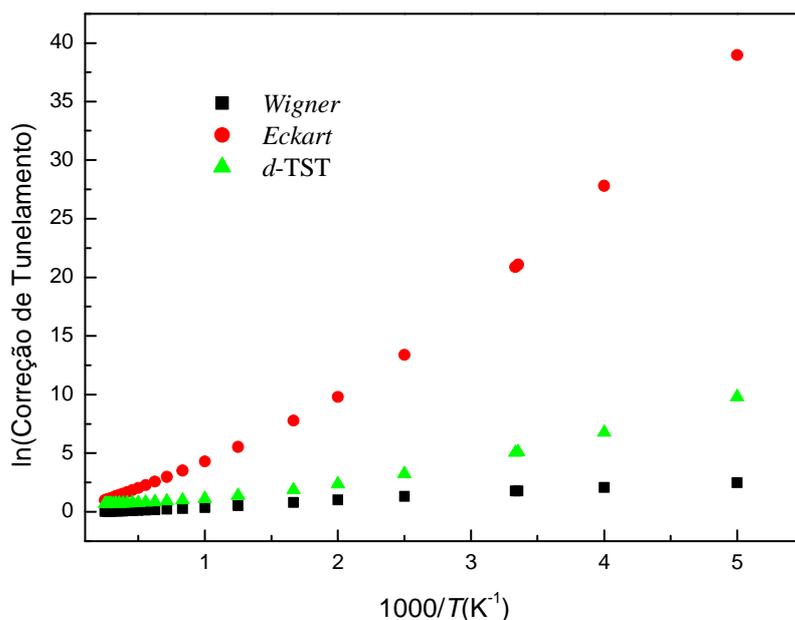
Com o objetivo de testar a metodologia  $d$ -TST, a dependência da constante cinética com a temperatura também foi calculada para este sistema. A Equação 93 depende dos mesmos parâmetros para cálculo da constante cinética quando comparados com as propostas convencionais. O parâmetro  $d$  para este sistema foi estimado em -0,006 (a partir da Equação 80), um valor razoavelmente pequeno, entretanto, parece ser o suficiente para a descrição do comportamento sub-Arrhenius do sistema. Na Figura 27(a) é apresentado um comparativo entre os modelos convencionais e o a nossa proposta, juntamente com os dados experimentais medidos por Marshall e colaboradores em 1990<sup>166</sup>. O modelo  $d$ -TST, para este caso, mostra uma melhor descrição que a Teoria do Estado de Transição sem correção e com a correção de Wigner, entretanto, a correção de Eckart apresenta-se mais acurada quando comparada aos dados experimentais. No entanto, deve-se pontuar que a correção de Eckart, possui uma desvantagem relacionada a solução numérica da correção de tunelamento, podendo trazer problemas de convergência para sistemas mais complexos (conferir na seção 2.4.1.1)<sup>78</sup>. Outro ponto que dificulta o uso trivial da correção de Eckart, está relacionado a necessidade da curva de potencial do sistema estudado para predição dos parâmetros

reacionais, enquanto, os modelos de Wigner e  $d$ -TST só dependem do conhecimento da altura da barreira e da frequência de penetração.

A qualidade da descrição dos modelos ainda pode ser avaliada através das correções de tunelamento, que mede o quanto o efeito de tunelamento faz com que a constante cinética se afaste da linearidade no *plot de Arrhenius*. Na Figura 27(b) é apresentado, na forma logarítmica, as correções de tunelamento para Wigner, Eckart e  $d$ -TST, onde, percebe-se que o modelo de Wigner é aquele que apresenta menores valores de correção para as várias temperaturas, já o modelo  $d$ -TST é intermediário entre Eckart e Wigner, estando de acordo com o comportamento da Figura 27(a).



(a)



(b)

Figura 27. (a) Plot de Arrhenius para a reação  $\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$  através da TST com correções de Wigner, Eckart e  $d$ -TST. (b) Correção de Tunelamento para os modelos de Wigner, Eckart e  $d$ -TST. Os cálculos foram realizados considerando  $d = -0.006$ ,  $E_0 = 24,58 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $\nu^* = 2250,125 \text{ cm}^{-1}$ . Dados retirados da referência 166.

Desta forma, a proposta  $d$ -TST, mesmo não possuindo uma perfeita acurácia dos dados experimentais, ainda assim mostra-se uma boa opção para

a descrição da constante cinética, uma vez, que apresenta uma melhor descrição que a Teoria do Estado de Transição sem correção e com a correção de Wigner, além, do fato ser facilmente implementado computacionalmente diferentemente do modelo de Eckart.

#### 4.5.3. Reação $\text{H}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{H} + \text{HCN}$

A cinética de reações contendo grupos ciano é de extrema importância para estudo de processos de combustão. Esta reação ocorre através da abstração direta de hidrogênio através do grupo ciano. Quapp<sup>23</sup> usou esta reação para validar sua Teoria do Estado de Transição através da distribuição de Tsallis, apresentando uma boa descrição dos dados experimentais, entretanto, com já mencionado anteriormente a proposta de Quapp depende do conhecimento prévio dos dados experimentais, já que não conhece o parâmetro  $d$  previamente, dessa forma, não possui caráter preditivo.

Na tentativa de validar metodologia  $d$ -TST, a dependência da constante cinética com a temperatura foi calculada para este sistema e comparada com a Teoria do Estado de Transição sem correção e com a correção de Wigner. Não foi calculada a correção de Eckart, pois, para este sistema a correção apresentou problemas de convergência das equações de tunelamento. O parâmetro  $d$  para este sistema foi estimado em -0,011 (a partir da Equação 80), um valor que está na mesma ordem de grandeza daquele ajustado por Quapp ( $d_{\text{Quapp}} = 0,0223$ ). Entretanto, segundo a proposta desse trabalho, espera-se que para a descrição de tunelamento, o parâmetro  $d$  fosse negativo, condizente com casos Sub-Arrhenius. Na Figura 28(a) é apresentado um comparativo entre os modelos convencionais e a nossa proposta, juntamente com os dados experimentais catalogados nas referências<sup>167-169</sup>. O modelo  $d$ -TST, para este caso, apresenta uma melhor descrição do que a Teoria do Estado de Transição sem correção e com a correção de Wigner. Na Figura 28(b) é apresentado, na forma logarítmica, as correções de tunelamento para Wigner e  $d$ -TST, onde, percebe-se que o modelo de Wigner apresenta valores

inferiores a correção  $d$ -TST, estando de acordo com o comportamento da Figura 28(a).

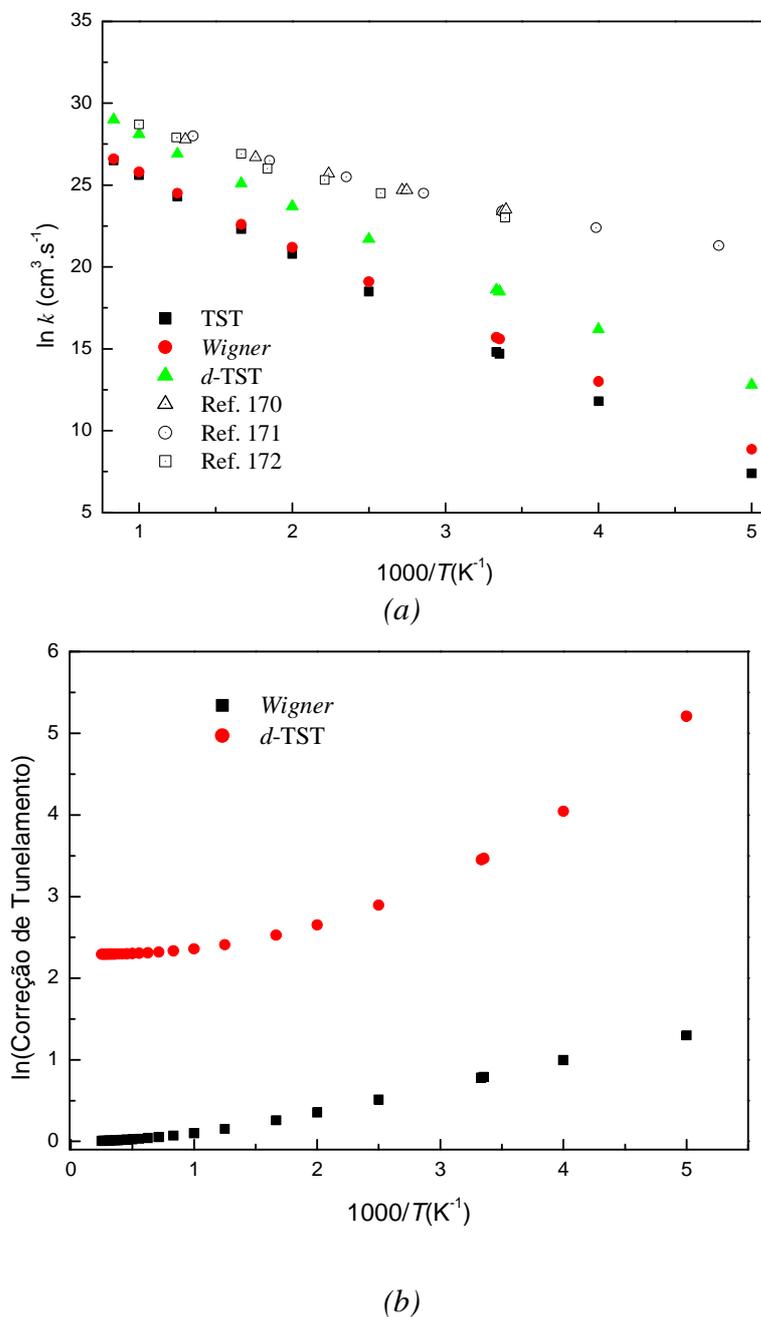


Figura 28. (a) Plot de Arrhenius para a reação  $\text{H}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{H} + \text{HCN}$  através da TST com correção de Wigner e  $d$ -TST. (b) Correção de Tunelamento para os modelos de Wigner e  $d$ -TST. Os cálculos foram realizados considerando  $d = -0.011$ ,  $E_0 = 8,77 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $v^* = 1111,60 \text{cm}^{-1}$ . Dados retirados das referências <sup>167-169</sup>.

Para este sistema, a proposta *d*-TST mostrou-se a melhor opção para a descrição da constante cinética das constantes cinéticas experimentais, uma vez, que foi inviável a predição com o modelo de Eckart.

#### 4.5.4. Reação $\text{OH} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{Cl}$

Reações de abstração de hidrogênio pelo radical OH de halometanos são extremamente importantes na química atmosférica e nos processos de combustão. Jeong e colaboradores<sup>165</sup> mediram a constante cinética a várias temperaturas para a reação do OH com o cloro-metano. Esta reação ocorre a partir da abstração direta hidrogênio do halometano levando a formação de água.

Esta reação será utilizada como mais um exemplo para validar a nossa metodologia<sup>164</sup>. A Figura 29(a) apresenta os resultados da constante cinética para esta reação. A partir desta figura, pode-se observar que os modelos convencionais de cálculo da constante cinética tem uma boa concordância com os dados experimentais. No entanto, o modelo *d*-TST tem uma melhor concordância com os dados experimentais, mostrando-se uma opção muito robusta para estudar o comportamento sub-Arrhenius em cinética química. Na Figura 29(b) é apresentado, na forma logarítmica, as correções de tunelamento para Wigner e *d*-TST, onde, percebe-se que o modelo de Wigner apresenta valores inferiores a correção *d*-TST, estando de acordo com o comportamento da Figura 29(a).

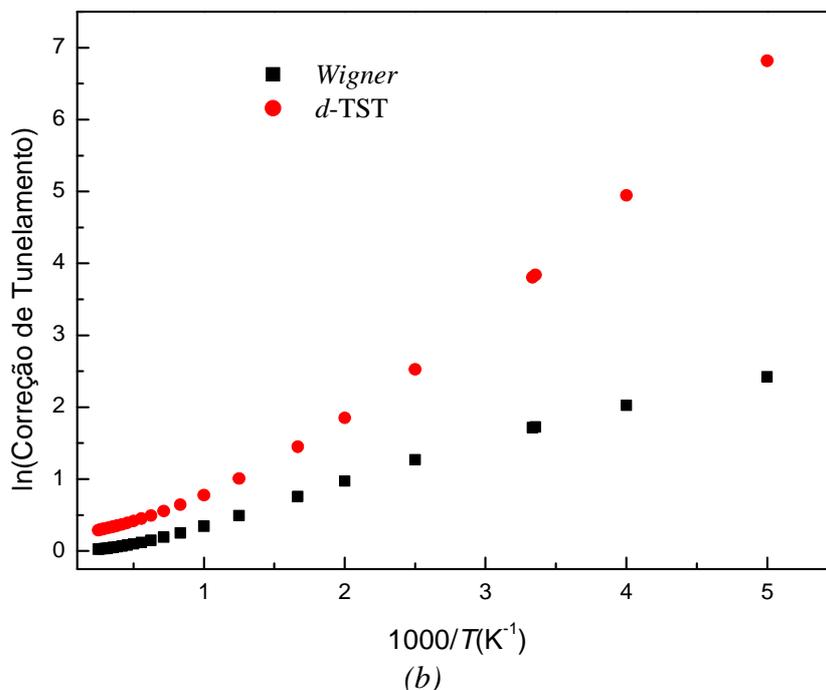
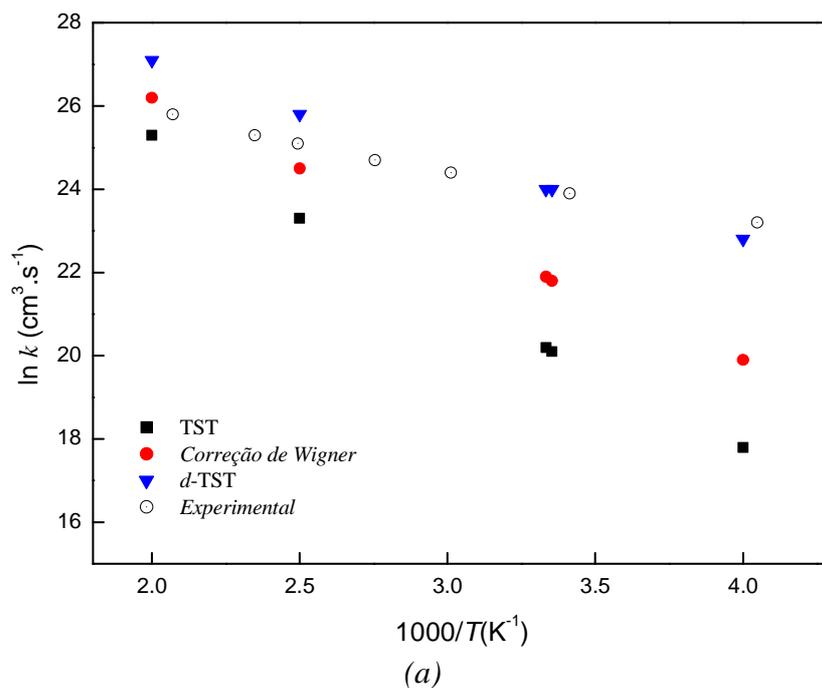


Figure 29. (a) Plot de Arrhenius para a reação  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  através da TST com correção de Wigner e  $d$ -TST. (b) Correção de Tunelamento para os modelos de Wigner e  $d$ -TST. Os cálculos foram realizados considerando  $d = -0.073$ ,  $E_0 = 6,655 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $\nu^* = 2181,977 \text{ cm}^{-1}$ . Dados retirados das referências <sup>165</sup>.

Baseado nos resultados apresentados para os três sistemas parece ser indiscutível a importância do modelo  $d$ -TST, como nova proposta para descrição da constante cinética em reações químicas, cobrindo casos com comportamento sub-Arrhenius. O sucesso desse modelo se deve a

versatilidade da deformação de Arrhenius, além do fato, dos parâmetros de tunelamento já estarem inseridos diretamente no modelo através do parâmetro  $d$ .

## CONCLUSÃO

Na tentativa de fornecer um critério para diferenciação dos regimes sub-Arrhenius e super-Arrhenius, será feita uma descrição heurística e um sumário (Tabela 10) dos resultados apresentados nas seções anteriores.

Antes de conjecturar acerca dos critérios de diferenciação, é aceitável certa cautela para a validade geral na distinção dos dois regimes. Não seria surpresa que trabalhos futuros viessem a violar este critério, mas acreditamos que esta classificação, no entanto, tem uma validade bastante simplificadora.

Dentro desta perspectiva, é interessante ler o que Bell escreveu em seu livro de 1980<sup>31</sup>, que resume mais de 40 anos de realizações sobre as principais consequências da ocorrência de tunelamento quântico em química (pp. 75-76, reorganizado):

*" Os mais importantes resultados são obtidos... especialmente quando os experimentos podem ser efetuados para um longo intervalo de temperatura, de preferência, incluindo baixas temperaturas ... Haverá desvios da simples equação de Arrhenius no sentido de que a energia de ativação aparente irá diminuir com o decréscimo da temperatura, e a temperaturas suficientemente baixas a constante cinética será independente da temperatura."*

Assim, baseados na impressão de Bell e incentivado pela demonstração por cálculos quânticos exatos para a reação de  $F + H_2$ , além das várias reações apresentadas previamente, pode-se falar, de forma cautelosa, que o tunelamento está em essência na descrição dos casos sub-Arrhenius. No entanto, na literatura bioquímica, com uma frequência cada vez maior, pode-se encontrar tunelamento na terminologia para comportamento super-Arrhenius, e sua manifestação convexa no *plot de Arrhenius*, caso que preferiríamos uma nomenclatura como: de transferência de hidrogênio, transporte através de membranas ou algo similar.

Um trabalho muito recente examina "O tunelamento de Hidrogênio relacionado a dinâmica de proteínas em catálises enzimáticas"<sup>27</sup>, com uma nomenclatura, às vezes diferente da nossa, sendo necessária cautela em relação à interpretação físico-química dos processos enzimáticos, mostrando

como o escopo desta área está sendo muito amplificado. A referência <sup>27</sup> discute casos super-Arrhenius e sub-Arrhenius.

Novamente, é nossa opinião que se deve distinguir os dois regimes e o uso de nosso critério heurístico pode ajudar. Para os casos côncavos, curvas contínuas ajustadas de acordo com equações baseadas em modelos de tunelamento quântico são provavelmente a melhor escolha. Alinhado a isto, pode-se acrescentar o fato de que pelos princípios da cinética química elementar envolvendo múltiplos processos reforça o conceito de "etapa determinante" em mecanismos reacionais: uma amplo número de situações, exclui o comportamento côncavo para equações sequenciais de Arrhenius.

As futuras teorias que considerarem descrever este problema terão como desafio básico a descrição de ambos os regimes. A nossa principal contribuição neste sentido é correlacionar o parâmetro  $d$  com parâmetros de tunelamento quântico para casos sub-Arrhenius e com difusão de partículas a partir do modelo de sistemas finitos, numa visão qualitativa, para casos super-Arrhenius.

Esta contribuição se sedimenta no fato de que resultados apresentados neste trabalho estão de acordo com nossos modelos: para o caso côncavo, a descrição de reações químicas a partir de modelos fenomenológicos e da formulação  $d$ -TST<sup>164</sup> considerando efeitos quânticos. Para os casos convexos, a descrição do parâmetro  $d$  (ao menos qualitativa) para sistemas clássicos, como processos alimentares, supõe-se estar relacionada a limitação do número de estados energéticos acessíveis no sistema, sendo embasada na formulação de sistemas finitos correlacionada com a distribuição não-extensiva de Tsallis, (veja Tabela 10 e Figura 15).

**Tabela 10.** Comparação entre os dois Regimes.

	<b>Sub-Arrhenius</b>	<b>Super-Arrhenius</b>
<i>Plot de Arrhenius, ln(k) vs 1/T</i>	Côncavo	Convexo
Dependência da Energia de Ativação	$E_a$ aumenta com $T$	$E_a$ diminui com $T$
Critério Heurístico	Fenômeno Quântico (Tunelamento)	Fenômeno Clássico (Efeitos Coletivos, transporte e difusão)
Parâmetro de deformação $d$ .	$d < 0$	$d > 0$
Conexão de $d$ com	Modelos de Tunelamento de Wigner <sup>a</sup> e Bell <sup>b</sup> $d = -\frac{1}{3} \left( \frac{h\nu^*}{2E_0} \right)^2$	Parâmetro de não-extensividade de Tsallis <sup>d</sup> , $d = 1 - q$ Parâmetro de curvatura de Truhlar - Kohen <sup>e</sup> $d = -\frac{2C}{E_0^2}$ Deformação para sistemas finitos <sup>c</sup> $d = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{\beta} \right)$
Exemplos	Reações Químicas	Catálise enzimática, Líquidos Super Resfriados e Processos Alimentares

<sup>a</sup>Referência<sup>29</sup>; <sup>b</sup>Referência (34,35); <sup>c</sup>Este trabalho; <sup>d</sup>Referência<sup>110</sup>; <sup>e</sup>Referência<sup>85</sup>.

## REFERÊNCIAS

1. Guldberg, C. M.; Waage, P. *Etudes sur les Affinités Chimiques*. Brogger et Christie: Christiania, 1867.
2. Arrhenius, S. *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 226.
3. Bazito, F. F. C.; Kawano, Y.; Torresi, R. M. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 6427-6437.
4. Monteiro, M. J.; Camilo, F. F.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 12488-12494.
5. Saruwatari, H.; Kuboki, T.; Kishi, T.; Mikoshiba, S.; Takami, N. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 1495-1499.
6. Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. *Nature* **2001**, *410*, 259-267.
7. Smith, R. S.; Kay, B. D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 725-730.
8. Stillinger, F. H. *Science* **1995**, *267*, 1935-1939.
9. Liang, Z.-X.; Lee, T.; Resing, K. A.; Ahn, N. G.; Klinman, J. P. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2004**, *101*, 9556-9561.
10. Nagel, Z. D.; Dong, M.; Bahnson, B. J.; Klinman, J. P. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, *108*, 10520-10525.
11. Kohen, A.; Klinman, J. P. *Chemistry & Biology* **1999**, *6*, 191 -198.
12. Peleg, M.; Normand, M. D.; Corradini, M. G. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2012**, *52*, 830-851
13. Peleg, M.; Engel, R.; Gonzalez-Martinez, C.; Corradini, M. G. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2002**, *82*, 1346-1355.
14. Coutinho, N. D.; Oliveira, H. C. B.; Silva, V. H.; Mundim, K. C. Submetido.
15. Trautz, M. Z. *Phys. Chem* **1916**, *96*, 1.
16. Lewis, W. C. M. *J. Chem. Soc.* **1918**, *113*, 471 - 492.
17. Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107-115.
18. Truhlar, D. G.; Isaacson, A. D.; Garrett, B. C. *Generalized Transition State Theory of Chemical Reaction Dynamics, Theory of Chemical Reaction Dynamics*; CRC Press: Boca Raton, 1985; Vol. 4.

19. Bell, R. P. *Proceedings of the Royal Society of London* **1933**, *139*, 466-474.
20. Bell, R. P. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical* **1935**, *148*, 241-250.
21. Wigner, E. *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 720 -725.
22. Jiulin, D. *PhysicaA* **2012**, *391*, 1718 – 1728.
23. Quapp, W.; Zech, A. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *31*, 573 - 585.
24. Wigner, E. *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, *19*, 203.
25. Marcus, R. A. *Reviews of Modern Physics* **1993**, *65*, 599-610.
26. Limbach, H.-H.; Miguel Lopez, J.; Kohen, A. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **2006**, *361*, 1399-1415.
27. Klinman, J. P.; Kohen, A. *Annual Review of Biochemistry* **2013**, *82*, 471-496.
28. Eckart, C. *The Physical Review* **1930**, *35*, 1303-1309.
29. Wigner, E. *Physical Review* **1932**, *40*, 749-759.
30. Bell, R. P. *Transactions of the Faraday Society* **1958**, *55*, 1-4.
31. Bell, R. P. *The Tunnel Effect in Chemistry*; Chapman and Hall: New York, 1980.
32. Adib, A. B.; Moreira, A. A.; Andrade Jr, J. S.; Almeida, M. P. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2003**, *322*, 276-284.
33. Meana-Paneda, R.; Truhlar, D. G.; Fernandez-Ramos, A. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*.
34. Wollenhaupt, M.; Carl, S. A.; Horowitz; Crowley, J. N. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2695-2705.
35. Atkinson, R. *Chemical Reviews* **1986**, *86*, 69-201.
36. Du, J. *Europhysics Letters* **2004**, *67*, 893.
37. Sa, M. M.; Sereno, A. M. *International Journal of Food Science and Technology* **1999**, *34*, 343-349.
38. Ratkowsky, D. A.; Olley, J.; Mcmeekin, T. A.; Ball, A. *Journal of Bacteriology* **1982**, *149*, 1-5.
39. Lengyel, S. *Computers Math. Applic.* **1989**, *17*, 443 -455.
40. Wilhelmy, L. *Annln Phys.* **1850**, *81*, 413 -428.
41. Denisov, E. T.; Sarkisov, O. M.; Likhtenshtein, G. I. *Chemical Kinetics: Fundamentals and New Developments*; Elsevier, 2003.
42. van't Hoff, J. H. *Études de Dynamique Chimique*; Frederik Muller: Amsterdam, 1884.

43. Arnaut, L.; Formosinho, S.; Burrows, H. *Chemical kinetics: From Molecular Structure to Chemical Reactivity*; Elsevier: Amsterdam, 2007.
44. Laidler, K. J. *Pure and Applied Chemistry* **1996**, *68*, 149-192.
45. Tolmann, R. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 2506 - 2528.
46. Menzinger, M.; Wolfgang, R. *Angew. Chem, Internat. Edit.* **1969**, *9*, 438 - 444.
47. McC Lewis, W. C. *Transactions of the Faraday Society* **1922**, *17*, 573-587.
48. Laidler, K. J.; Klng, M. C. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2657 - 2664.
49. Marques, J. M. C.; Riganelli, A.; Varandas, A. J. C. *Química Nova* **2003**, *26*, 769-778.
50. Aquilanti, V.; Cavalli, S.; Fazio, D. D.; Volpi, A.; Aguilar, A.; Lucas, J. M. *Chemical Physics* **2005**, *308*, 237 – 253.
51. Pelzer, H.; Wigner, E. Z. *Phys. Chem. Abt. B* **1932**, 203.
52. Truong, T. N.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1761 - 1769.
53. Kramers, H. A. *Physica (Amsterdam)* **1940**, *7*, 284.
54. Pollak, E. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 865 - 867.
55. Dill, K. A.; Bromberg, S. *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry & Biology*; Routledge: New York, 2002.
56. Barreto, P. R. P.; Vilela, A. F. A.; Gargano, R. *Journal of Molecular Structure* **2003**, *639*, 167 – 176.
57. Zewail, A. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12701 - 12724.
58. Baskin, J. S.; Zewail, A. H. *Journal of Chemical Education* **2001**, *78*, 737 - 751.
59. Cerjan, C. J.; Miller, W. H. *J. Chem. Phys.* **1981** 75.
60. Jensen, F. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6706 - 6718.
61. Baker, J. J. *Comput. Chem.* **1988**, *9*, 465 - 475.
62. Tsai, C. J.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1993** *97*, 11227 – 11237.
63. Nichols, J.; Taylor, H.; Schmidt, P.; Simons, J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 340 - 346.
64. Fock, V. *Z. Physik* **1930**, *61*, 126 - 148.
65. Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phill. Soc.* **1928**, *24*, 89 - 110.
66. Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys* **1951**, *23*, 69 - 89.
67. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
68. Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev. A.* **1965**, *140*, 1133 - 1138.
69. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory.* ; Dover: New York 1996.

70. Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; OXFORD: New York, 1989.
71. Braun, J.; Schwesinger, R.; Williams, P. G.; Morimoto, H.; Wemmer, D. E.; Limbach, H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11101-11110.
72. Smith, I. W. M. *Chem.Soc.Rev.* **2008**, *37*, 812–826.
73. Hammes–Schiffer, S.; Stuchebrukhov, A. A. *Chem Rev* **2010**, *110*, 6939–6960.
74. Klinman, J. P. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 606–612.
75. Brown, R. L. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1981**, *86*, 357 - 359.
76. Johnston, H. S.; Rapp, D. *Journal of the American Chemical Society*, *83*, 1 - 9.
77. Hernandez, R.; Miller, W. H. *Chemical Physics Letter* **1993**, *214*, 129-136.
78. Caldin, E. F. *Chemical Reviews* **1969**, *69*, 135-156.
79. Bittner, E. R. *Lecture Notes on Quantum Chemistry*; Department Of Chemistry: Houston, 2003.
80. Nishiyama, M.; Kleijn, S.; Aquilanti, V.; Kasai, T. *Chemical Physics Letters* **2009**, *482*, 325-329.
81. Aquilanti, V.; Mundim, K. C.; Cavalli, S.; De Fazio, D.; Aguilar, A.; Lucas, J. M. *Chemical Physics* **2011**.
82. Meyer, M. P.; Tomchick, D. R.; Klinman, J. P. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105*, 1146-1151.
83. Kohen, A.; Cannio, R.; Bartolucci, S.; Klinman, J. P. *Nature* **1999**, *399*, 496-499.
84. Sikorski, R. S.; Wang, L.; Markham, K. A.; Rajagopalan, P. T. R.; Benkovic, S. J.; Kohen, A. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4778-4779.
85. Truhlar, D. G.; Kohen, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2001**, *98*, 848-851.
86. Aquilanti, V.; Cavalli, S.; De Fazio, D.; Volpi, A.; Aguilar, A.; Lucas, J. M. *Chemical Physics* **2005**, *308*, 237-253.
87. Hsu, K. J.; Demore, W. B. *Geophysical Research Letters* **1994**, *21*, 805-808.
88. Hsu, K. J.; Demore, W. B. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 1235-1244.
89. Brown, A. C.; Canosamas, C. E.; Wayne, R. P. *Atmospheric Environment Part a-General Topics* **1990**, *24*, 361-367.
90. Zhang, D. Q.; Zhong, J. X.; Qiu, L. X. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1997**, *27*, 209-215.

91. Zhang, S. L.; Streckowski, R.; Bosland, L.; Monod, A.; Zetzsch, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 11671-11677.
92. Louis, F.; Gonzalez, C. A.; Huie, R. E.; Kurylo, M. J. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 8773-8778.
93. Louis, F.; Gonzalez, C. A.; Huie, R. E.; Kurylo, M. J. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 1599-1604.
94. Lien, P.-Y.; You, R.-M.; Hu, W.-P. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 2391-2400.
95. Srinivasan, N. K.; Su, M. C.; Michael, J. V.; Klippenstein, S. J.; Harding, L. B. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 6822-6831.
96. Zoltowski, B. D.; Nash, A. I.; Gardner, K. H. *Biochemistry* **2011**, *50*, 8771-8779.
97. Matthiesen, J.; Smith, R. S.; Kay, B. D. *Physical Review Letters* **2009**, *103*, 245902.
98. Matthiesen, J.; Smith, R. S.; Kay, B. D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 557-561.
99. Berto, M. I.; Silveira, V.; Vitali, A. A. *Journal of Food Science and Technology-Mysore* **2003**, *40*, 366-370.
100. Martins, R. C.; Lopes, V. V.; Vicente, A. A.; Teixeira, J. A. *Food Bioprocess Technol* **2008**, *1*, 207-222.
101. Labuza, T. P.; Fu, B. *Shelf Life Testing: Procedures and Prediction Methods for Frozen Foods: Quality of frozen food*; Intl. Thomson Publishing: New York, 1997.
102. Benson, S. W.; Dobis, O. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 5175-5181.
103. Seakins, P. W.; Pilling, M. J.; Niiranen, J. T.; Gutman, D.; Krasnoperov, L. N. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 9847-9855.
104. Seetula, J. A.; Russell, J. J.; Gutman, D. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 1347-1353.
105. Timonen, R. S.; Seetula, J. A.; Gutman, D. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 3005-3008.
106. Timonen, R. S.; Gutman, D. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 2987-2991.
107. Wolfgang, R. *Accounts of Chemical Research* **1970**, *3*, 48-54.

108. Mozurkewich, M.; Benson, S. W. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 6429-6435.
109. Menzinger, M.; Wolfgang, R. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1969**, *8*, 438-444.
110. Tsallis, C. *Journal of Statistical Physics* **1988**, *52*, 479 -487.
111. Tsallis, C. *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics: Approaching a Complex World*; Springer: New York, 2009.
112. Koekoek, R.; Lesky, P. A.; Swarttouw, R. F. *Hypergeometric Orthogonal Polynomials and Their q-Analogues*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010.
113. Salinas, R. A. S. *Introduction to Statistical Physics*; Springer - Verlag: New York, 2001.
114. Reif, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* Waveland Pr Inc Nong Grove, 1965.
115. McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*; University Science Books: New York, 2000.
116. Mundim, K. C.; Tsallis, C. *International Journal of Quantum Chemistry* **1996**, *58*, 373-381.
117. Zhao, J.-L.; Bao, J.-D. *Commun. Theor. Phys. (Beijing, China)* **2005**, *44*, 752–756.
118. Fukuda, I.; Nakamura, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 4162-4170.
119. de Mattos Neto, P. S. G.; Cavalcanti, G. D. C.; Madeiro, F.; Ferreira, T. A. E. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2013**, *392*, 177-183.
120. Alexandrovsky, V. V.; Basilevsky, M. V.; Leontyev, I. V.; Mazo, M. A.; Sulimov, V. B. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 15830-15840.
121. Tarnowsky, T. J.; Westfall, G. D. *Physics Letters B* **2013**, *724*, 51-55.
122. Causà, M.; Savin, A. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 13139-13148.
123. Wu, K.; Liu, Z.; Zhu, H.; Lian, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 6362-6372.
124. Sokolovski, D. *Physical Review Letters* **2013**, *110*, 115302.
125. Illien, P.; Bénichou, O.; Mejía-Monasterio, C.; Oshanin, G.; Voituriez, R. *Physical Review Letters* **2013**, *111*, 038102.
126. Kerisit, S.; Liu, C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 6421-6432.

127. Petit, A. S.; McCoy, A. B. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 7009-7018.
128. Benetis, N. P.; Dmitriev, Y. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 4233-4250.
129. Kim, S. K.; Khodorov, S.; Chen, C.-T.; Kim, S.; Lubomirsky, I. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 8716-8721.
130. Hofstetter, T. E.; Armentrout, P. B. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *117*, 1110-1123.
131. Chen, Y.; Chinthaka, S. D. M.; Rodgers, M. T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**.
132. Monge-Palacios, M.; Espinosa-Garcia, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 5042-5051.
133. Bartmess, J. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 6420-6424.
134. Oettinger, D.; Mendoza, M.; Herrmann, H. J. *PHYSICAL REVIEW E* **2013**, *88*, 013302.
135. Shiratori, K.; Nobusada, K. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 10681-10688.
136. Kocharovsky, V. V.; Kocharovsky, V. V. *Physical Review A* **2010**, *81*, 033615.
137. de Oliveira, H. C. B.; Rangel, F. C.; Esteves, C. S.; Vieira, F. M. C.; Mundim, K. C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 14691-14698.
138. Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R.; Mundim, K. C. *Chemical Physics Letters* **2006**, *427*, 10-13.
139. de Oliveira, H. C. B.; Esteves, C. S.; Gargano, R.; do Nascimento, M. A. C.; Malbouisson, L. A. C.; Mundim, K. C. *International Journal of Quantum Chemistry* **2008**, *108*, 2540-2549.
140. de Oliveira, H. C. B.; Rangel, F. C.; Esteves, C. S.; Vieira, F. M. C.; Mundim, K. C. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 14691-14698.
141. Machado, D. F. S.; Silva, V. H. C.; Esteves, C. S.; Gargano, R.; Macedo, L. G. M.; Mundim, K. C.; de Oliveira, H. C. B. *Journal of Molecular Modeling* **2012**, *18*, 4343-4348.
142. Rangel, F. C.; de Oliveira, H. C. B.; Montel, A. L. B.; Mundim, K. C. *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications* **2010**, *389*, 5208-5215.

143. Salviano, L. R.; Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C.; Ribeiro, L.; Gargano, R. *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications* **2010**, *389*, 3604-3612.
144. Mundim, K. C. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2005**, *350*, 338-348.
145. Lenzi, E. K.; Anteneodo, C.; Borland, L. *Physical Review E* **2001**, *63*, 051109-1 - 051109-5.
146. Aquilanti, V.; Mundim, K. C.; Elango, M.; Kleijn, S.; Kasai, T. *Chemical Physics Letters* **2010**, *498*, 209-213.
147. Almeida, M. P. *Physica A* **2001**, *300*, 424 – 432.
148. Abe, S.; Okamoto, Y. *Lecture Notes in Physics - Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications*; Springer: Tokyo, 2001; Vol. 560.
149. Plastino, A. R.; Plastino, A. *Physics Letters A* **1994**, *193*, 140 - 143.
150. Lynden-Bell, D. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1999**, *263*, 293-304.
151. Glass, E. N. *Physical Review D* **2010**, *82*, 044039-1 - 044039-3.
152. Hänggi, P.; Ingold, G.-L.; Talkner, P. *New Journal of Physics* **2008**, *10*, 115008.
153. Swain, T. *J Therm Anal Calorim* **2012**, *110*, 929–935.
154. Moret, M. A.; Pascutti, P. G.; Mundim, K. C.; Bisch, P. M.; Nogueira, E. *Physical Review E* **2001**, *63*.
155. de Andrade, M. D.; Mundim, K. C.; Malbouisson, L. A. C. *International Journal of Quantum Chemistry* **2005**, *103*, 493-499.
156. De Andrade, M. D.; Nascimento, M.; Mundim, K.; Malbouisson, L. *International Journal of Quantum Chemistry* **2006**, *106*, 2700-2705.
157. Nelder, J. A.; Mead, R. *Computer Journal* **1965**, *7*, 308-313.
158. Levenberg, K. *Quart. Applied Math.* **1944**, *2*, 164-168.
159. Marquardt, D. W. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* **1963**, *11*, 431-441.
160. Huynh, L. K.; Zhang, H. R.; Zhang, S.; Eddings, E.; Sarofim, A.; Law, M. E.; Westmoreland, P. R.; Truong, a. T. N. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3177–3185.
161. Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A.; Chen, S.-L. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2040–2044.
162. Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. *Physical Review* **1955**, *98*, 1549-1549.

163. Silva, V. H. C.; Aquilanti, V.; de Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C. *Chemical Physics Letters* **2013**, Aceito para publicação.
164. Silva, V. H. C.; Aquilanti, V.; Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C. “Non-Arrhenius Behavior Study by Transition State Theory Using the Tsallis Distribution: A Possible Insight of the Nonextensivity Parameter”; 17° SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA (SBQT), 2013, Angra dos Reis, Rio de Janeiro.
165. Jeong, K. M.; Kaufman, F. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 1808-1815.
166. Ko, T.; Marshall, P.; Fontijn, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 1401-1404.
167. Sims, I. R.; Smith, I. W. M. *Chemical Physics Letters* **1988**, *149*, 565-571.
168. Sun, Q.; Yang, D. L.; Wang, N. S.; Bowman, J. M.; Lin, M. C. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*, 4730-4739.
169. Atakan, B.; Jacobs, A.; Wahl, M.; Weller, R.; Wolfrum, J. *Chemical Physics Letters* **1989**, *154*, 449-453.

## APÊNDICE A

### A.1 MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

Na TST a busca de parâmetros moleculares é essencial para o cálculo da taxa de reação. Os parâmetros requeridos são informações energéticas e geométricas das estruturas de transição, dos reagentes e dos produtos. Os principais métodos utilizados para o cálculo destas propriedades são Hartree–Fock (HF) e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Logo abaixo, será apresentada uma breve discussão desses métodos.

#### A.1.1 Equações da Mecânica Quântica

Para se obter as propriedades de sistemas químicos polieletrônicos é necessário a resolução da equação de Schrödinger não-relativística, independente do tempo, dada por

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M), \quad (1.1)$$

onde,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano para um sistema polieletrônico de  $M$  núcleos atômicos e  $N$  elétrons, sistemas em qualquer outro campo externo atuando no sistema e  $E$  é a energia total do sistema. O Hamiltoniano é um operador diferencial que depende do sistema estudado e fornece a energia total para este sistema e genericamente é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_{AB}|}. \quad (1.2)$$

Nesta equação os  $M$  núcleos são representados por  $A$  e  $B$  e os  $N$  elétrons representados por  $i$  e  $j$ , e o operador Laplaciano representado por  $\nabla^2$  e o Hamiltoniano está escrito em unidades atômicas para facilitar sua notação. O primeiro e o segundo termo do Hamiltoniano descrevem a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Os três termos restantes representam os potenciais eletrostáticos entre núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Adicionalmente  $M_A$  é a razão entre a massa do núcleo  $A$  e massa de um elétron, entretanto como o Hamiltoniano se encontra em coordenadas atômicas, a massa do elétron é unitária e  $M_A$  será exatamente a massa do núcleo.

Para facilitar a resolução da Equação 1.1 faz-se uma aproximação inerente à enorme diferença de massa dos núcleos e dos elétrons. Sendo os núcleos cerca de 1840 vezes mais pesado que os elétrons, este fato leva a considerar que a movimentação do núcleo é muito mais lenta que a dos elétrons e que estes se movimentam num campo central fixo, já que os núcleos estão quase parados em relação ao referencial elétron. Esta é a famosa aproximação de **Born-Oppenheimer**.

A partir desta aproximação o segundo termo da Equação 1.2, as energias cinéticas dos núcleos podem ser negligenciadas e o último termo da Equação 1.2, a repulsão eletrostática entre os núcleos podem ser consideradas constantes, restando os termos que dão origem ao Hamiltoniano eletrônico, expresso por

$$\hat{H}_{elet} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|}. \quad (1.3)$$

A solução da equação de Schrödinger tomando o Hamiltoniano eletrônico fornece a função de onda eletrônica (Equação 1.4) e a energia eletrônica (Equação 1.5) que dependem explicitamente das posições dos elétrons e parametricamente das posições nucleares.

$$\Psi_{elet} \equiv \Psi_{elet}(\vec{r}_i, \{\vec{R}_A\}). \quad (1.4)$$

$$E_{elet} = E_{elet}(\{\vec{R}_A\}). \quad (1.5)$$

A energia total pode ser obtida como a energia eletrônica somada ao potencial eletrostático núcleo-núcleo, este pode ser acrescentado à solução inicial por ser uma constante localizada no Hamiltoniano, obtendo-se assim a Equação 1.6.

$$E_{elet} = E_{elet}(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_{AB}|}. \quad (1.6)$$

Como o estudo envolve interações químicas, não há necessidade de se preocupar com o Hamiltoniano nuclear, pois este só necessita ser considerado quando se deseja análises rovibracionais.

### A.1.2 A Função de Onda

Até agora, a descrição da função de onda só levou em consideração as coordenadas espaciais. Para melhor descrever as propriedades dos elétrons se torna necessário especificar a propriedade de spin, introduzindo as duas funções  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , correspondendo aos estados spin *up* e spin *down*, que depende de uma variável sem especificação  $\omega$ , mas que não interfere nos cálculos. É necessário que as duas funções de spin formem um conjunto completo e ortonormal, ou seja:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (1.7)$$

Agora, pode-se construir uma nova coordenada que dependa de três coordenadas espaciais e uma de spin,  $\vec{x}$ ,

$$\vec{x} \equiv \vec{x}(\vec{r}, \omega). \quad (1.8)$$

Decorrente de análises experimentais sabe-se que os elétrons não podem possuir os quatro números quânticos semelhantes, é o chamado princípio da exclusão de Pauli, este fato exige que a função de onda seja anti-simétrica, ou seja, trocar de sinal quando há a troca das coordenadas dos elétrons,

Uma das primeiras tentativas de construção de uma função de onda foi a partir do produto de Hartree (Equação 1.10) que se baseava no produto de funções spin orbital (Equação 1.11), que continham uma parte com coordenadas espaciais e outra de spin para descrever cada elétron, porém, esta equação violava um dos requerimentos básicos para a função de onda, a anti-simetria.

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N). \quad (1.10)$$

$$\chi(\vec{x}) = \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \text{ ou } \chi(\vec{x}) = \psi(\vec{r})\beta(\omega). \quad (1.11)$$

Uma das soluções encontradas para resolver o problema da anti-simetria da função de onda foi através da aplicação do determinante de Slater (Equação 1.12), uma função escrita em forma de determinante e normalizada, que satisfaz o princípio da exclusão de Pauli.

$$\Psi_S(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \dots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \dots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \dots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.12)$$

### A.1.2 Aproximação de Hartree-Fock

Resolver sistemas químicos através da equação de Schrödinger tem sido uma das principais preocupações dos pesquisadores em química quântica, entretanto, sua resolução se torna inviável matematicamente, devido ao terceiro termo do Hamiltoniano na Equação 1.3, o termo de repulsão eletrostática elétron-elétron. Dessa forma Hartree substituiu este termo por uma função densidade eletrônica que fornece um potencial médio experimentado por um elétron devido a presença dos outros elétrons. A contribuição de Fock é a aplicação do determinante de Slater no Hamiltoniano eletrônico levando em consideração a interação do elétron com um campo médio central dos elétrons restantes, produzindo o operador de HF, UHF.

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + v_{HF}. \quad (1.13)$$

A aplicação do determinante de Slater no Hamiltoniano de Hartree leva a dois novos termos, as chamadas integrais de Coulomb e de Troca.

$$v_{HF} = \sum_i^N (\hat{J}_i(\vec{x}_1) - \hat{K}_i(\vec{x}_1)). \quad (1.14)$$

O operador  $\hat{J}_i(\vec{x}_1)$  representa o potencial colombiano médio que o elétron  $\chi_i$  na posição  $\vec{x}_1$  experimenta devido a distribuição média de carga de outro elétron no spin orbital  $\chi_j$ . O segundo termo,  $\hat{K}_i(\vec{x}_1)$ , não possui nenhuma interpretação clássica e surge somente devido a utilização do determinante de Slater.

As equações de HF são obtidas a partir da minimização de energia (via Teorema Variacional) sujeito ao vínculo da ortonormalidade da função *spin-orbital*,  $\chi(\vec{x}_1)$ , obtendo-se a energia do estado fundamental de HF e as equações de HF, como mostrado nas Equações I.15 e I.16 respectivamente, segundo a notação de *Bra-Ket* de Dirac, onde  $\Psi_s$  é função determinantal de Slater.

$$E_0^{HF} = \langle \Psi_s | \hat{H}_{HF} | \Psi_s \rangle = \sum_i^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} \right| \chi_i \right\rangle + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \left[ \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \right| \chi_i \chi_j \right\rangle - \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \right| \chi_j \chi_i \right\rangle \right]. \quad (I.15)$$

$$\hat{H}_{HF} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (I.16)$$

### A.1.3 Equações de Hartree-Fock-Roothaan

A aproximação de HF para a análise de átomos isolados ou moléculas com poucos elétrons é viável, entretanto, sua resolução se torna inviável para moléculas com muitos elétrons ou sólidos. Roothaan tentando contornar este problema propôs a utilização de  $N$  funções de base,  $\theta_i$ , para expandir a parte espacial da função spin orbital,  $\chi_i$ .

$$\chi_i = \sum_i^N c_{iv} \theta(\vec{r}), \quad (I.17)$$

sendo os  $c_{iv}$  os coeficientes da expansão a serem determinados.

Esta proposição veio a facilitar a praticidade dos cálculos computacionalmente, entretanto, havia outro problema: qual seria o melhor conjunto de bases? Houve tentativas desde funções hidrogenóides até funções de Slater, entretanto, aquelas que forneciam melhor custo-benefício foram as famosas gaussianas, viabilizando os cálculos das integrais envolvidas no Hamiltoniano do sistema e conseguindo descrever bem os sistemas químicos.

As implementações de Roothaan contornariam o problema de resolver complicadas equações diferenciais, para a resolução das bem conhecidas e estabelecidas equações algébricas. Ao se substituir a Equação I.17 na Equação I.16, gera-se uma equação algébrica de pseudo-autovalor que depende dos coeficientes,  $c_{iv}$ , como mostra a Equação I.18.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}. \quad (I.18)$$

Onde,  $\mathbf{F}$  é a matrix de Fock, sendo os elementos dados por  $F_{\mu\nu} = \langle \theta_{\mu} | \hat{H}_{HF} | \theta_{\nu} \rangle$ ,  $\mathbf{S}$  é a matrix de sobreposição  $S_{\mu\nu} = \langle \theta_{\mu} | \theta_{\nu} \rangle$ ,  $\mathbf{C}$  é a matriz de coeficientes,  $c_{iv}$  e  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é a matrix diagonal formada pelas energias dos orbitais,  $\chi_i$ .

Entretanto, nesta equação reside um problema para determinar os orbitais de HF e a energias dos orbitais. Esta equação é não-linear, pois a matrix de Fock depende dos coeficientes e as funções de bases são não-ortogonais, levando a matrix de Superposição  $\mathbf{S}$  a não ser identidade. Entretanto, estes problemas são resolvidos através da ortogonalização das funções de bases, reduzindo a Equação I.18 a um problema de autovalor usual resolvido pelo método do Campo Auto - Consistente.

#### A.1.4 Teoria do Funcional da Densidade

A metodologia de HF produziu resultados tão consistentes que não se imaginava outros tipos de aproximações que não estivessem relacionadas a ela. Entretanto, em 1964, Hohenberg e Kohn, demonstraram teoremas

importantes, que vieram a mudar este quadro. Estas idéias estavam baseadas na teoria proposta por Thomas e Enrico Fermi em 1927, na qual era possível obter propriedades eletrônicas, principalmente a energia do estado fundamental (Equação I.19), a partir da função densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , sem a necessidade da função de onda do sistema, vindo a facilitar substancialmente os cálculos, pois, a equação para um sistema de  $n$  partículas, e portanto com  $3n$  coordenadas independentes foi reduzida a um problema de apenas três dimensões.

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dr_1 dr_2 \quad (I.19)$$

Na Equação I.19, o primeiro termo representa a energia cinética do sistema, o segundo a atração clássica elétron-núcleo e o último termo representa atração clássica elétron-elétron.

Mas a teoria de Thomas e Enrico Fermi apresentava alguns problemas, tal como a consideração de que os elétrons no sistema se comportavam como um gás de elétrons não interagentes. Sua formulação não produzia bons resultados quando se tratava de moléculas, devido à negligência das interações elétron-elétron, além do fato de que eles não dispunham de uma justificativa plausível para considerar a densidade eletrônica como variável fundamental.

### A.1.5 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

Hohenberg e Kohn (1964) provaram que a densidade eletrônica podia ser considerada como uma variável fundamental, mostrando que o potencial externo,  $v$ , e o número de elétrons,  $n$ , de um sistema podem ser determinados univocamente pela densidade eletrônica, o que levaria a obter a energia do

estado fundamental de qualquer sistema molecular, além de todas as suas propriedades eletrônicas. Numa linguagem mais formal, a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, podendo ser escrito como  $E_0 = E_0[\rho]$ , onde os colchetes indicam a relação de funcionalidade. Assim como uma função é uma regra que associa um número a cada valor da variável independente, o funcional é uma regra que associa um número a uma função, ou seja, para cada função densidade eletrônica de um sistema eletrônico qualquer existe um valor numérico para a energia no estado fundamental.

A densidade eletrônica determina o número de elétrons através da normalização da densidade eletrônica, integrando-a sobre todo espaço como mostra a Equação 1.20,

$$\int \rho_0 dr = n. \quad (1.20)$$

A densidade eletrônica também determina o potencial externo, teorema provado através de uma suposição por absurdo, tendo como premissa o fato de que dois potenciais externos que diferem por apenas uma constante aditiva, podem levar a mesma densidade eletrônica. Conhecendo-se o número de elétrons e o potencial externo, via densidade eletrônica, pode-se construir o Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , que leva a função de onda,  $\Psi$ , viabilizando o cálculo dos observáveis do sistema (Figura A.1).

$$\rho \longrightarrow \begin{pmatrix} n \\ \nu \end{pmatrix} \longrightarrow \hat{H} \longrightarrow \Psi \longrightarrow \text{Observáveis}$$

*Figura A.1. A densidade eletrônica determina de forma unívoca o potencial externo, que leva a obtenção das propriedades do sistema.*

A partir desta ideia não se podia saber com certeza se certa função densidade seria realmente a função densidade do estado fundamental que se procura. Somente provando que esta possibilidade existia, o que levou ao segundo teorema de Hohenberg e Konhonde provaram que para qualquer função tentativa de densidade,  $\rho_{tent}$ , que satisfaça as condições de contorno,  $\int \rho_{tent} dr = n$  e  $\rho_{tent}(r) \geq 0$ , leva a desigualdade,  $E_V[\rho_{tent}] \geq E_0$ , onde,  $E_V[\rho_{tent}]$  é a energia fornecida por  $\rho_{tent}$  e  $E_0$  é a energia do estado fundamental com a densidade verdadeira do sistema,  $\rho$ .

Hohenberg e Konh desenvolveram todo um arcaboloço teórico para a DFT, dando os alicerces para a construção de uma teoria inovadora, independente da função de onda. Entretanto, os teoremas de Hohenberg e Konh não mostravam qual a sistematização para se obter a densidade eletrônica e conseqüentemente a energia do estado fundamental.

#### A.1.6 Aproximação de Kohn e Sham

Kohn e Sham resolveram o problema prático para se obter  $E_0$  a partir de  $\rho_0$  sem ter de recorrer à função de onda eletrônica. Eles reescreveram as equações de Hohenberg e Konh chegando a equação da energia do estado fundamental dada pela Equação 1.24, considerando um sistema de referência não-interagente, que fornecia um potencial externo fictício,  $v_{NI}$ . Neste sistema de referência não-interagente pode-se definir uma energia cinética,  $T_{NI}[\rho]$  (Equação 1.21), e uma função densidade eletrônica,  $\rho_{NI}$  (Equação 1.22). Estes dois entes podem ser escritos em função, das autofunções,  $\psi_i$ , associado aos autovalores do Hamiltoniano monoelétrônico não-interagente, como mostrado a seguir.

$$T_{NI}[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle. \quad (1.21)$$

$$\rho_{NI} = \sum_i^N |\psi_i|^2. \quad (1.22)$$

$$\hat{H}_{NI}\psi_i = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{NI}(r) \right] = \epsilon_i\psi_i. \quad (1.23)$$

Kohn e Sham supuseram que este sistema não-interagente produziria um potencial externo, que em alguma conformação específica dos seus entes, produziria uma densidade eletrônica fictícia que seria exatamente igual à densidade eletrônica do sistema real, e se utilizando dos teoremas de Hohenberg e Konh pode-se calcular as propriedades do sistema, a Figura A.2 mostra este fato de forma pictórica.

$$v_{NI} \longrightarrow \hat{H}_{NI} \longrightarrow \Psi_{NI} \longrightarrow \rho_{NI} \xrightarrow{KS} \rho_{Real} \xrightarrow{HK} \begin{pmatrix} n \\ v_{Real} \end{pmatrix} \longrightarrow \hat{H}_{Real} \longrightarrow \Psi_{Real}$$

Figura A.2. Uma idéia pictórica da idéia de Kohn e Sham.

Esta idéia permitiu Konh e Sham reescreverem a energia do estado fundamental dependendo da energia cinética não-interagente e do potencial repulsivo clássico elétron-elétron,  $U_{NI}[\rho]$ . Estes termos são subtraídos da energia cinética e do potencial elétron-elétron real, respectivamente, levando aos desvios da energia cinética e do potencial elétron-elétron, estes desvios somados a energia cinética e o potencial elétron-elétron real, são tomados como a parte não-clássica e é denominado como o termo de troca e correlação, último termo da Equação 1.24.

Posteriormente, para a construção da função densidade eletrônica do sistema não - interagente eles introduziram a idéia de orbitais monoelétrônicos,

construindo os orbitais de Kohn-Sham, os quais não possuem a princípio, nenhuma interpretação física, pois, são construídos com o único propósito de obter a função densidade,  $\rho$ .

$$E_{KS}[\rho] = V_{NI}[\rho] + U_{NI}[\rho] + T_{NI}[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (1.24)$$

$$\text{Onde, } V_{NI}[\rho] = \int \rho_0(r) v_{NI}(r) dr, U_{NI}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2,$$

$$T_{NI}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle e E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{NI}[\rho] + U[\rho] - U_{NI}[\rho].$$

Seguindo estas idéias, a energia do estado fundamental é obtida de forma muito similar a metodologia de HF. A Figura A.3 mostra um paralelo entre a metodologia HF e DFT.

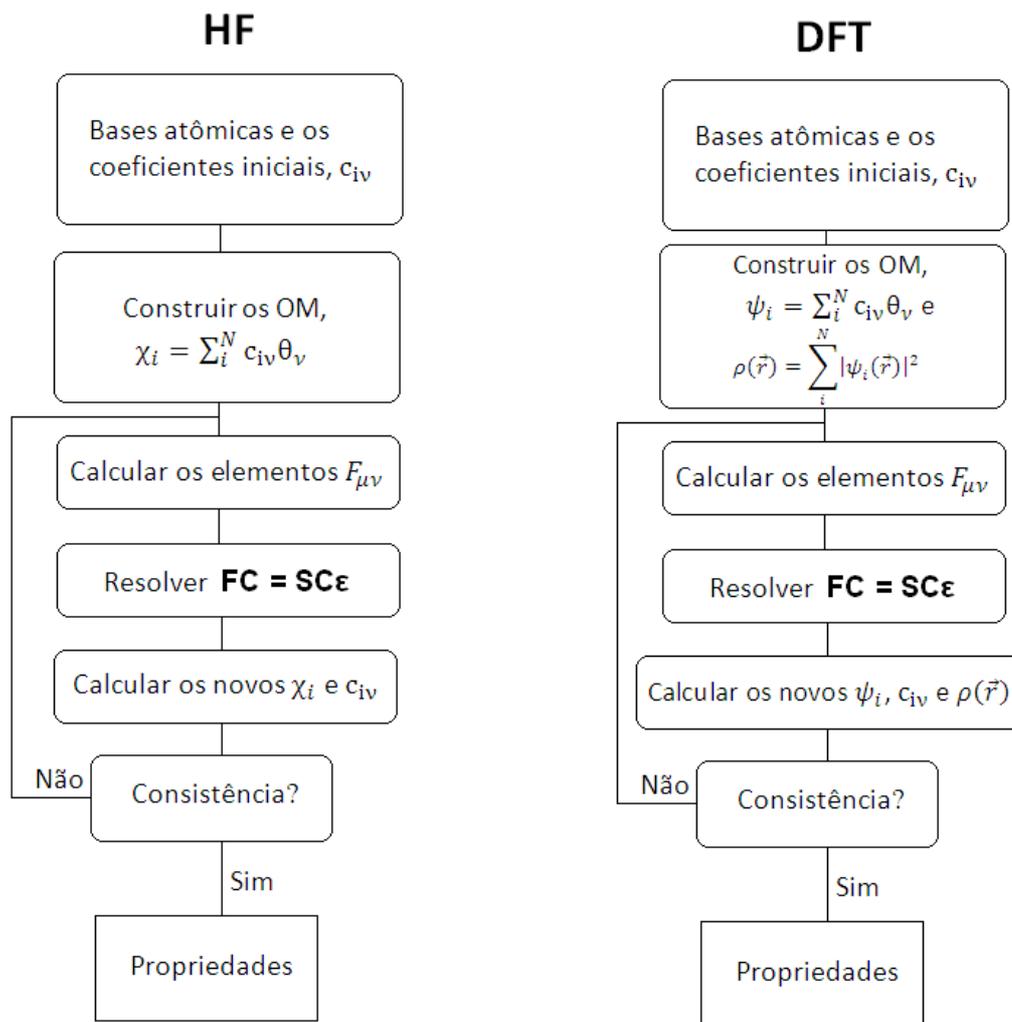


Figura A.3. Fluxograma comparando os algoritmos de cálculos entre os métodos Hartree-Fock e Teoria do Funcional da Densidade.

O último termo da Equação 1.24,  $E_{xc}[\rho]$ , não é conhecido. Nele está toda a informação da energia não-clássica, e torna necessária a sua aproximação por métodos empíricos que é a chave para cálculos bem acurados, pois leva em consideração os efeitos de muitos corpos. Uma das aproximações mais simples é chamada *Local Density Approximation* (LDA) que se baseia na representação do potencial de troca e correlação com caráter local, ou seja, toma a densidade eletrônica como um ente que possui pouca dependência com a posição. Porém outros métodos surgiram para tentar corrigir o problema com a dependência da posição no sistema, são os chamados *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Entretanto, estes métodos não foram suficientes para descrever sistemas moleculares com uma precisão química quantitativa.

Para contornar estes problemas foram desenvolvidos os funcionais híbridos que combinam as aproximações GGA para a parte de correlação e termos de HF e DFT para os termos de troca, entretanto, tal procedimento implica na adoção de parâmetros para cada termo, cuja determinação carrega certo grau de empirismo, como é o caso do B3LYP, um dos funcionais mais bem sucedidos da atualidade.

## PUBICAÇÕES E EVENTOS

### ➤ FORA DO ESCOPO DA TESE

- **SILVA, V. H. C.** ; MARTINS, M.P. ; DE OLIVEIRA, H.C.B. ; CAMARGO, A.J. Theoretical Investigation of Nitric Oxide Interaction with Aluminum Phthalocyanine. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 29, 777-783, 2011.
- MACHADO, D. F. S.; **SILVA, V. H. C.** ; ESTEVES, C. S. ; GARGANO, R.; MACEDO, L. G. M. ; MUNDIM, K. C. ; OLIVEIRA, H. C. B. Fully Relativistic Rovibrational Energies and Spectroscopic Constants of the Lowest States of Molecular Chlorine. *Journal of Molecular Modeling*, 18, 1-10, 2012.
- OLIVEIRA, G. R. ; OLIVEIRA, H. C. B. ; SILVA, W. A. ; **SILVA, V. H. C.** ; SABINO, J. R. ; MARTINS, F. T. Structure and Theoretical Approaches to a Chalcone Derivative. *Structural Chemistry*, 23, 1667-1676, 2012.
- CARVALHO JR, P.S.; NAPOLITANO, H.B.; CAMARGO, A.J.; **SILVA, V. H. C.** ; JAVIER, A. E. ; WALDIRENY, C. R. ; VIEIRA, P. C. X-Ray Diffraction and Theoretical Investigation of the Gedunin Crystal Structure. *Journal of Molecular Structure*, 1008, 83-87, 2012.
- LIMA, J. M. M.; **SILVA, V. H. C.** ; CAMARGO, L.T.F.M. ; OLIVEIRA, H. C. B.; CAMARGO, A. J. Theoretical Investigation on Ruthenium Tetraazaporphyrin as Potential Nitric Oxide Carrier In Biological Systems. *Journal of Molecular Modeling*, 19, 1727-1737, 2013.
- NAPOLITANO, H. B. ; **SILVA, V. H. C.** ; CAMARGO, A.J. ; OLIVEIRA, S. S. Conhecimento da Estrutura Molecular. *Ciências Moleculares*. 1 Ed. Anápolis Goiás: Universidade Estadual de Goiás, 1, 13-44, 2012.

- XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT). Theoretical Investigation of Chlorine Interaction with Rhodium Phthalocyanine. 2011.
- III Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (SEEDMOL). A Revisited ab initio study of the mechanism of the reaction  $\text{NO} + \text{O}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ . 2010.

➤ **DENTRO DO ESCOPO DA TESE**

- **SILVA, V. H. C.**, AQUILANTI V., OLIVEIRA, H. C. B., MUNDIM, K. C. Uniform Description of Non-Arrhenius Temperature Dependence of Reaction Rates, and a Heuristic Criterion for Quantum Tunneling *vs* Classical Non-Extensive Distribution. Chemical Physics Letters, 590, 201-207, 2013.
- XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA (SBQT). Non-Arrhenius Behavior Study by Transition State Theory Using the Tsallis Distribution: A Possible Insight of the Nonextensivity Parameter. Apresentação Oral. 2013.
- IV Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (SEEDMOL). Reformulação do Modelo de Arrhenius Baseado em uma Termodinâmica de Não-Equilíbrio - Pirinópolis - Apresentação Oral. 2012.
- COUTINHO, D. N. ; OLIVEIRA, H. C. B. ; **SILVA, V. H. C.** ; MUNDIM, K. C. Description of the Effect of Temperature on Food Systems Using The Deformed Arrhenius Rate Law: Deviations from Linearity in Logarithmic Plots *vs* Inverse Temperature. Journal of Food Engineering, 2013. Submetido.
- Introduction to Gaussian: Theory and Practice. Columbus-OH-EUA. 2012.

- 16th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods. Trieste - Itália. 2013.
- **SILVA, V. H. C.** OLIVEIRA, H. C. B., MUNDIM, K. C. Descrição da Contante Cinética em Reações Químicas: Efeitos de Tunelamento e Não-Equilíbrio. Ciências Moleculares. 3 Ed. Anápolis Goiás: Universidade Estadual de Goiás, 2013, a ser publicado.
- **SILVA, V. H. C.;** COUTINHO, D. N.; OLIVEIRA, H. C. B.; MUNDIM, K. C. Probability Distribution of the Interaction Between Macroscopic System: Description of Super-Arrhenius behavior in Chemistry System based on Tsallis thermostatics for finite systems. 2014. Não publicado.