

Orlando Roberto-Neto

Instituto de Estudos Avançados - Centro Técnico-Aeroespacial - Rodovia dos Tamoios km 5,5 - 12231-970 - São José dos Campos - SP

Recebido em 13/4/98; aceito em 7/10/98

**ELEMENTS OF CHEMICAL DYNAMICS ON THE LEVEL OF THE VARIATIONAL TRANSITION STATE THEORY WITH INTERPOLATED CORRECTIONS.** In this article are presented some fundamental elements of the conventional and of the variational transition state theories which are needed to carried out calculations of semi-classical chemical dynamics. Some important bottlenecks in building reliable potential energy surfaces using electronic structure calculations are also discussed. It is put emphasis on the methodology of the variational transition state theory with interpolated corrections (VTST-IC), and its application in the calculations of the rate constants and of the kinetic isotope effect (KIE) of  $\text{CH}_4 + \text{Cl} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{HCl}$  reaction.

**Keywords:** variational transition state theory; potential energy surface; rate constants.

## INTRODUÇÃO

O grande desafio da dinâmica química teórica é o desenvolvimento de métodos práticos, e ao mesmo tempo precisos para a realização dos cálculos das propriedades das reações envolvendo sistemas poliatômicos com mais de quatro átomos<sup>1</sup>. A metodologia envolvida no tratamento da dinâmica química teórica pode ser dividida em duas etapas. A primeira delas consiste na obtenção de uma superfície de energia potencial (SEP) eletrônica, e a seguir, o emprego desta superfície como substrato para os cálculos da dinâmica química.

A descrição da SEP pode ser efetuada rigorosamente objetivando uma descrição completa de todos os meandros da superfície e, onde a seguir, são empregados métodos rigorosos da dinâmica quântica<sup>2</sup>. Os cálculos ab initio da dinâmica química, por exemplo, permitem obter valores precisos das seções de choque<sup>3a</sup>, probabilidades de transição<sup>3b</sup> de reações em fase gasosa, envolvendo sistemas pequenos do tipo  $A + BC$  ou  $AB + CD$ . Por outro lado, a descrição rigorosa da topologia completa da hipersuperfície de reações envolvendo moléculas poliatômicas é muito dispendiosa computacionalmente porque, por exemplo, para um sistema de  $N$ -átomos que depende de  $3N_{(\text{átomos})}-6$  coordenadas, precisamos de ao menos 10 pontos calculados da superfície para cada coordenada, o que exige o cálculo de aproximadamente  $10^{3N-6}$  pontos da SEP.<sup>4</sup>

A fim de capturar a parte essencial das propriedades reacionais, e ao mesmo tempo manter o tratamento computacionalmente exequível, é preciso ignorar uma grande parcela da informação contida numa SEP completa. Dentro desta filosofia, tem sido empregado, com grande sucesso, os métodos da dinâmica da Hamiltoniana do caminho de reação (reaction-path Hamiltonian)<sup>5</sup>, e dos métodos semi-clássicos da teoria variacional do estado de transição<sup>6</sup> para os cálculos das velocidades de reação envolvendo moléculas poliatômicas. Neste sentido, o método mais eficiente para a determinação das propriedades topológicas essenciais de uma SEP é utilizar o método da coordenada de reação intrínseca (intrinsic reaction coordinate - IRC)<sup>5b</sup> onde a coordenada reacional neste sistema descreve as regiões da superfície conectando os pontos estacionários (regiões da superfície em que o gradiente de energia é nulo), ou seja, a estrutura dos reagentes, produtos e do estado de transição. Este caminho

reacional é definido também como o caminho de energia mínima (CEM) (minimum energy path - MEP)<sup>7,5a</sup>, e é definido formalmente em coordenadas isoinerciais. (O uso deste sistema de coordenadas massa-ponderadas reduz o problema de  $N$ -corpos em três dimensões a um problema de um corpo em  $3N$  dimensões)<sup>1a</sup>.

A informação sobre a seqüência de geometrias ao longo do CEM permite calcular a curvatura do caminho reacional, a energia cinética do sistema, e a obtenção das constantes de força transversais, o que constitui uma fração crítica da informação sobre a superfície eletrônica (dentro da aproximação Born-Oppenheimer) necessária para os cálculos da dinâmica química de baixa energia, no estado fundamental. A teoria cinética aproximada mais empregada nos cálculos das constantes de velocidade, utilizando a informação contida no CEM, é a teoria variacional do estado de transição (TVET)<sup>6</sup>. A TVET está fundamentada na teoria do estado de transição (TET)<sup>8</sup> e na idéia de que a posição do estado de transição ao longo da CEM pode ser otimizada empregando algum critério variacional, a fim de obter valores mais precisos das constantes de velocidade, segundo uma distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Dentro da aproximação da TVET, existem várias metodologias que podem ser usadas para a construção do CEM e para os cálculos subseqüentes das grandezas dinâmicas; dentre os métodos considerados mais promissores, figura a denominada dinâmica direta-dual ou a teoria variacional do estado de transição com correções interpoladas (TVET-CI)<sup>6b,6c</sup>. Na seções seguintes são apresentados os elementos básicos da TET e da TVET, assim como da metodologia envolvida nos cálculos da dinâmica química teórica à nível da TVET-CI e, numa última seção, são apresentados exemplos de sua aplicação.

## TEORIAS DO ESTADO DE TRANSIÇÃO CONVENCIONAL E VARIACIONAL

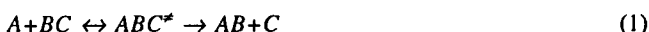
A teoria do estado de transição (TET) convencional (ou não variacional) foi originalmente introduzida por Eyring<sup>8a</sup>, Evans e Polanyi em 1935<sup>8b</sup>, e é considerado um dos modelos teóricos aplicados com maior sucesso nos cálculos das velocidades de reação absoluta<sup>8c,8e</sup>. Podemos dividir os princípios em que baseia-se a TET em cinco suposições<sup>8</sup> que são resumidas abaixo:

- 1) A reação ocorre em estados eletronicamente adiabáticos, no estado fundamental, e com o acoplamento vibrônico sendo desprezível;

e-mail: orlando@ieav.cta.br

- 2) A reação ocorre dentro de um universo clássico. Os efeitos de tunelamento ou de reflexão não-clássico não são considerados nos cálculos da barreira de potencial. Estes efeitos são introduzidos *a posteriori*;
- 3) Supõe-se que as moléculas dos reagentes estão distribuídas nos seus respectivos estados de acordo com as leis de distribuição estatística de Maxwell-Boltzmann;
- 4) As moléculas dos reagentes que cruzam a hipersuperfície que divide os reagentes dos produtos (estado de transição) na direção dos produtos, não retornam no sentido dos reagentes;
- 5) Assume-se que mesmo na ausência de equilíbrio entre os reagentes e os produtos, a estrutura do estado de transição evolui e se transforma na estrutura dos produtos. Esta suposição, rigorosamente, é um corolário da quarta suposição.

A derivação da TET é realizada assumindo a existência de um quase-equilíbrio entre a estrutura do estado de transição e dos reagentes. Por isto, a transferência de um átomo A (ou grupo de átomos) procede em duas etapas:



Na expressão acima, A, B, e C são átomos ou grupos de átomos, e  $ABC^*$  é o estado de transição. A constante de velocidade absoluta calculada pela TET, à temperatura T, é definida por

$$k(T) = k(T) \frac{kT}{h} K^*(T) \quad (2)$$

onde  $K^*(T)$  é a constante de equilíbrio para a primeira etapa bimolecular em (1), e  $kT/h$  ( $k$  é a constante de Boltzmann e  $h$  é a constante de Planck) é uma coleção de constantes cinemáticas associadas com a segunda etapa unimolecular. O estado de transição (ou *complexo ativado*) não é uma espécie real, mas uma estrutura, matematicamente, definida em termos das propriedades do ponto sela (ou estado de transição), que é a região mais alta no CEM dos reagentes aos produtos. Outra peculiaridade da teoria é que um grau de liberdade vibracional é removido do ponto sela nos cálculos da constante de equilíbrio. O fator  $\kappa(T)$  na equação (1) é o coeficiente de transmissão que é geralmente igualado à unidade, mas em princípio ele pode conter nossa melhor tentativa para corrigir as deficiências da TET.

A constante de equilíbrio na eq. (2), embora envolva a espécie definida com um grau de liberdade a menos, pode ser relacionada à variação da energia-livre padrão  $\Delta G^{*0}$  através de relações termodinâmicas bem conhecidas<sup>9a</sup>, produzindo:

$$k(T) = k(T) \frac{kT}{h} K^0 \exp[-\Delta G^{*0}(T)/RT] \quad (3)$$

onde  $K^0$  é o inverso da concentração do estado padrão, e  $R$  é a constante dos gases. Em razão do caráter matemático da espécie  $ABC^*$ , a dedução acima não é de um equilíbrio real e por isso denomina-se constante de quase-equilíbrio, definindo uma formulação quase-termodinâmica da TET. A constante de equilíbrio pode ser relacionada à variação da energia-livre através da mecânica estatística<sup>9b</sup>, e reescrita na forma abaixo,

$$k^*(T) = \sigma k(T) \frac{kTQ^*(T)}{h \sigma^R(T)} \exp(-\Delta V^*/RT) \quad (4)$$

onde  $Q^*(T)$  é a função de partição do estado de transição;  $\phi^R(T)$  é a função de partição dos reagentes por unidade de volume;  $\Delta V^*$  é a altura da barreira clássica de potencial, ou seja, a diferença da energia clássica entre o ponto sela e os reagentes no equilíbrio. (É denominada de barreira de potencial clássico porque os efeitos do ponto-zero não estão incluídos). O

fator de simetria,  $\sigma$ , é incluído nesta equação para o caso mais geral em que considera-se a coexistência na SEP de vários caminhos equivalentes de reação<sup>9d</sup>. (No caso da reação  $OH + H_2$ , por exemplo, o valor de  $\sigma$  é igual a 2 porque ambos os átomos de hidrogênio da molécula  $H_2$  podem ser abstraídos.) Quando o fator de simetria é definido, como na equação 4, não são incluídos os respectivos fatores de simetria nas funções de partição rotacional<sup>1a</sup>.

As equações acima dão uma interpretação simples para o cálculo da velocidade de reação na TET. No limite da mecânica-clássica, a constante de velocidade obtida pelas equações (2-4) é igual ao equilíbrio do fluxo de uma direção através do espaço de fase da hipersuperfície que passa através do ponto sela, e que é perpendicular ao grau de liberdade omitido no estado de transição, ou seja, a coordenada de reação. O espaço de fase da hipersuperfície é denominado de superfície divisora do estado de transição, ou simplesmente de estado de transição (ET). No equilíbrio, os fluxos direto e reverso, através de qualquer superfície que divida os reagentes dos produtos, são os mesmos de modo que associamos as eqs. (2-4) com o fluxo de equilíbrio através da superfície difusora na direção dos reagentes aos produtos.

Por outro lado, os dois fluxos serão iguais somente se as trajetórias não-recruzam (suposição 4), mas se ocorrer qualquer recruzamento (situação real), o fluxo reativo será menor do que aquele calculado através do estado de transição. Desta forma, o valor da constante de velocidade da TET convencional pode ser considerada como um limite superior à constante de velocidade clássica correta.

O efeito de recruzamento na velocidade de reação é ilustrado na Figura 1 que contém seis trajetórias esquematizadas. Os lados esquerdo e direito representam os reagentes e produtos, respectivamente. A linha sólida mostra a superfície divisora do estado de transição no ponto sela. Há seis cruzamentos do ponto sela na direção dos reagentes aos produtos, e a TET as considera todas como contribuindo ao fluxo reativo. Por outro lado, somente duas trajetórias de fato contribuem para o fluxo reativo.

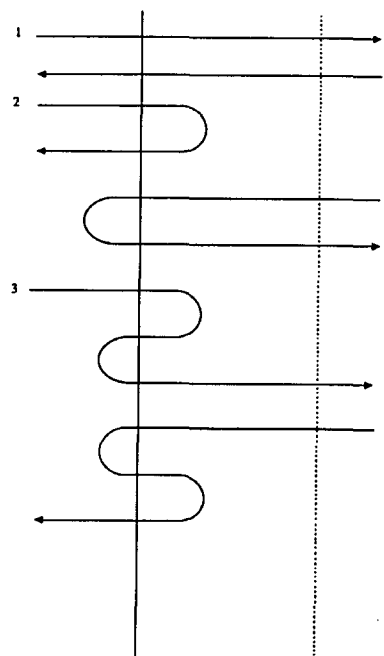


Figura 1. Esquema ilustrativo do efeito de recruzamento na região do ponto sela. As possíveis trajetórias estão enumeradas de 1 a 6. A linha divisora sólida representa o estado de transição convencional; a linha tracejada representa a posição de um estado de transição generalizado.

Neste exemplo, a constante de velocidade da TET convencional está sobreestimada por uma fator de 3 porque das seis trajetórias na Figura 1, aquelas de número 1 e 4 cruzam somente uma vez o ponto sela. Se assumirmos que o estado de transição não está localizado necessariamente no ponto sela, teremos uma alternativa para a sua determinação, o que pode ser mostrado pictoricamente através da linha tracejada da Figura 1. Neste caso, haverá somente três recruzamentos para o ET generalizado na direção dos reagentes para os produtos. Este ET generalizado fornece uma constante de velocidade que estará minimizada. Podemos considerar diferentes posições para o estado de transição ao longo do caminho da reação, e portanto, para os cálculos das constantes de velocidade. A velocidade mínima assim obtida é a mais próxima da realidade, assumindo que os efeitos quânticos e de diabaticidade são desprezíveis<sup>7c,8c</sup>. Este método de variar a posição da hipersuperfície do ET, de modo a minimizar o valor da constante de velocidade, é denominado de teoria variacional do estado de transição (TVET).

A forma moderna da TVET foi elaborada com contribuições de vários pesquisadores. Entre eles, estão Keck<sup>6a</sup> e Anderson<sup>10a</sup> que formularam os elementos essenciais da teoria variacional inspirados nos cálculos de trajetórias. As idéias do emprego da aproximação vibracional adiabática vieram dos trabalhos de Marcus<sup>10b</sup>, e a introdução de métodos mais robustos para as correções dos efeitos quânticos iniciou-se com Miller<sup>10c</sup> e Pechukas<sup>10d</sup>. Marcus, Coltrin<sup>10e</sup> e Babamov<sup>10f</sup> elaboraram, também, correções semi-clássicas de tunelamento multidimensional. Nos últimos anos, Truhlar e colaboradores aprimoraram os cálculos de tunelamento multidimensional<sup>1a,11a,11b</sup>, e introduziram novos procedimentos<sup>11c</sup> para a descrição de SEP e de seu interfaceamento com métodos de cálculos semi-clássicos da TVET.

Na TVET define-se, primeiramente uma coordenada de reação  $s$  que mede a distância ao longo do CEM. A origem  $s = -\infty$  é centrada no ponto sela, e convencionou-se definir como a evolução positiva, o caminho que vai dos reagentes aos produtos, ou seja, os reagentes estarão em  $s = -\infty$  e os produtos em  $s = +\infty$ . Outra consequência da teoria é que calcula-se em cada ponto  $s$ , os estados de transição variacionais ( $s \neq 0$ ) em espaçamentos previamente definidos. A TVET pode ser formulada utilizando um ensemble canônico ou microcanônico, embora a forma canônica da teoria seja a mais comumente usada. Neste caso, a melhor estimativa para o cálculo das constantes de velocidade será obtida através da minimização da eq. (3),

$$k^{TVC}(T,s) = \sigma \frac{kT}{h} k^0 \min \exp[-\Delta G^{TVC,0}(T,s)/RT] \quad (5)$$

Na eq. (5), o símbolo  $TVC$  denota a teoria variacional canônica do estado de transição (TVCET). A constante de velocidade,  $K^{TVC}(T,s)$  passa a ter uma dependência adicional da coordenada reacional  $s$ . (Note, também, que preservamos o fator de simetria,  $\sigma$ , da reação). Outra consequência da generalização da TET, é que a minimização da constante de velocidade é equivalente à maximização do valor da energia-livre,  $\Delta G^{TVC,0}$  (por envolver a derivação de uma expressão exponencial), e por isto a TVCET poderia ser denominada da teoria das curvas de energia-livre<sup>7b</sup>. O formalismo baseado no ensemble microcanônico é pouco empregado porque os cálculos são muito dispendiosos computacionalmente, e também porque a aproximação canônica descreve adequadamente a fenomenologia da maioria das reações. Neste artigo será omitido o símbolo  $C$  (de canônico) e subentendido o uso da aproximação canônica nas discussões que se seguem.

Os estados de transição variacionais ao longo da CEM seguem um potencial de energia que é denominado de potencial vibracional adiabático do estado fundamental e é representado por,

$$V_a^F(s) = V_{cem}(s) + \epsilon_i^F(s) \quad (6)$$

Na equação (6),  $V_{cem}(s)$  é o caminho de energia mínima (dentro da aproximação Born-Oppenheimer), e  $\epsilon_i^F$  é a soma das energias vibracionais ortogonais do ponto-zero calculadas ao longo do caminho de reação<sup>1a</sup>.

A discussão até este ponto baseou-se num formalismo clássico (com exceção da inclusão das energias vibracionais do ponto-zero na eq. (6)), mas para os sistemas reais é preciso incluir, também, os efeitos de penetração de barreira (efeito de tunelamento), e de reflexão não-clássico na coordenada de reação. A forma geral da constante de velocidade incluindo correções semi-clássicas de tunelamento é dada por,

$$k^{TVC/F}(T,s) = k^{TVC/F}(T,s) k^{TVC}(T,s) \quad (7)$$

onde  $k^{TVC/F}(T,s)$  corresponde ao fator de correção, ou coeficiente de transmissão, usado para incorporar os efeitos quânticos na coordenada de reação. O sobrescrito  $F$  indica que a correção está baseada em probabilidades de reação no estado fundamental.

Como foi mencionado na introdução, a forma de obter a superfície de energia utilizando o caminho de energia mínima (que é definido em coordenadas massa-ponderadas) faz com que o movimento dos reagentes até os produtos limite-se a regiões exclusivas no limite do CEM. Nas reações cuja curvatura do CEM é pequena, as probabilidades de tunelamento podem ser calculadas empregando somente a informação do caminho da reação, das curvaturas e do vale reacional do potencial. Entretanto, quando o CEM é altamente curvado, o tunelamento pode proceder através de atalhos (*short cuts*) e em cortes profundos além das regiões do raio de curvatura (*swaths regions*<sup>1a,7b</sup>) da superfície de energia potencial.

A Figura 2 mostra, esquematicamente, dois casos ideais de curvatura do CEM: a) grande curvatura; e b) pequena curvatura. As figuras representam reações colineares do tipo  $A + BC \rightarrow AB + C$  em coordenadas isoinerciais, onde  $R_{A,BC}$  é a distância do átomo A até o centro da ligação BC, e  $R_{BC}$  é a distância massa-escalada entre os átomos (ou grupos de átomos) B e C. O fator de escalamento de massa é  $(m_B/m_C)^{1/2}$ , onde  $m_i$  são as massas atômicas dos átomos e  $\mu$  é a massa reduzida entre os grupos A e BC. Nas curvas de contorno de energia potencial expressas em coordenadas isoinerciais, o ângulo entre os vales do reagente e dos produtos é chamado ângulo de inclinação (*skew angle*)<sup>1a</sup>, definido pela equação,

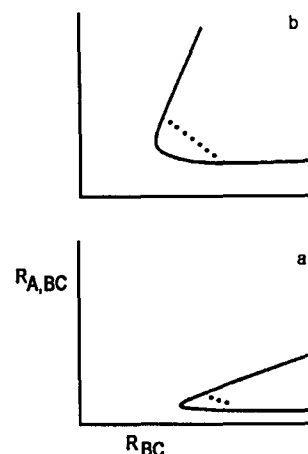


Figura 2. Caminho de energia mínima (linha sólida) e passo de tunelamento (linha pontilhada) para os casos de (a) ângulo pequeno de inclinação e (b) ângulo grande de inclinação.  $R_{A,BC}$  é a distância do átomo A até o centro da ligação BC,  $R_{BC}$  é a distância massa-escalada entre os átomos B e C, onde o fator de escalamento de massa é  $(m_B/m_C)^{1/2}$ .

$$\beta = \arctan\left(\frac{m_{ABC}m_B}{m_A m_C}\right)^{1/2} \quad (8)$$

onde  $m_{ABC}$  é a soma das massas atômicas do sistema reacional; e  $m_B$ ,  $m_A$  e  $m_C$  são, respectivamente, as massas atômicas do átomo B transferido entre os átomos A e C.

Fisicamente, o ângulo de inclinação,  $\beta$  significa que o escalamento das coordenadas reacionais converte os efeitos de massa em distâncias relativas. Desta forma, num processo de transferência de um átomo leve entre dois outros mais pesados (processo do tipo pesado-leve-pesado), o movimento a partir do vale dos reagentes ao vale dos produtos corresponde a uma massa reduzida pequena, e a um movimento rápido. Como consequência os dois vales estarão próximos, com um pequeno ângulo de inclinação (Veja Fig. 2a), e corresponderá a um processo com tunelamento de grande curvatura (TGC) da SEP e a um valor grande para a barreira de potencial. Por outro lado, o ótimo caminho de tunelamento da SEP resulta de um balanço entre um caminho curto e uma barreira baixa de potencial<sup>1a,7b</sup>. Neste tipo de reação, o sistema procurará compensar o aumento da barreira e a reação procederá preferencialmente através dos denominados de atalhos (*short cuts*) e através de cortes na CEM (*swaths*)<sup>7b</sup>.

No caso da transferência de uma espécie mais pesada entre dois átomos (ou grupos) mais leves, ou seja, no processo do tipo leve-pesado-leve, o caminho reacional será do tipo de tunelamento de pequena curvatura (TPC) (Figura 2b). Neste caso, a barreira de potencial clássico será menor e o caminho de tunelamento estará próximo do CEM, e os atalhos e os cortes de grande profundidade na CEM não serão comuns para a reação.

Dependendo das relações de massa e de curvatura características de cada reação, poderão ser empregados diferentes níveis da teoria para os cálculos semi-clássicos de correção de tunelamento. Em anos recentes, foram desenvolvidos pelo grupo do Prof. Truhlar diversos métodos para os cálculos semi-clássicos de tunelamento multidimensional: tunelamento com curvatura zero (TCZ)<sup>1a</sup>, tunelamento multidimensional de pequena curvatura com domínio centrífugo (ou simplesmente TPC)<sup>1b</sup>, tunelamento multidimensional de grande curvatura (TGC)<sup>1a</sup>, e o tunelamento multidimensional otimizado microcanônico<sup>11a</sup>. Na aplicação em moléculas poli-atômicas ( $N_{\text{átomos}} > 3$ ), é empregada a versão<sup>1a</sup> TGC3 nos cálculos de tunelamento multidimensional de grande curvatura, o que permite o sistema reacional alcançar todos os níveis vibracionais energeticamente acessíveis em que o tunelamento pode ocorrer.

## TEORIA VARIACIONAL DO ESTADO DE TRANSIÇÃO COM CORREÇÕES INTERPOLADAS

A realização dos cálculos semi-empíricos da TVET (segundo um ensemble canônico, ou mais explicitamente falando, ao nível da TVCET) como foi mencionado na introdução, exige a construção de uma SEP suficientemente precisa para a descrição das propriedades topológicas essenciais de uma reação. Uma das metodologias desenvolvidas recentemente para tal tarefa é o da dinâmica-direta<sup>6b,6c</sup>, onde obtém-se a informação necessária do potencial diretamente dos cálculos de estrutura eletrônica. Neste caso, dentro da aproximação da Hamiltoniana do caminho de reação, e mais, especificamente, do método do caminho de energia mínima, a coordenada reacional é determinada caminhando-se em passos pequenos na direção negativa do gradiente nos cálculos de estrutura eletrônica.

Este procedimento pode ser efetuado através de duas diferentes metodologias. Um método consiste em realizar cálculos ab initio de alto nível (AN) ao longo de todo o CEM, e então usar esta informação como dado de entrada para os cálculos semi-clássicos da TVET. Outra variação da dinâmica direta é

tornar o código para os cálculos de estrutura eletrônica uma *subrotina* do código da TVET de modo que o primeiro é acionado para a caracterização (cálculos das energias, geometrias, frequências vibracionais e Hessianas) de cada ponto específico necessário para a descrição do CEM<sup>1b</sup>. Entre os códigos de cálculos de estrutura eletrônica mais comumente empregados estão o ACES II<sup>12</sup> e o GAUSSIAN 94<sup>13</sup> para os cálculos ao nível MP2 (Møller-Plesset second-order perturbation theory), CASSCF (complete active space self-consistent field) e da teoria funcional densidade, e o código MOPAC<sup>14</sup> empregado para os cálculos semi-empíricos ao nível NDDO (neglect of differential overlap molecular orbital theory)<sup>15a</sup>.

Outra característica que diferencia o nível de cálculos da dinâmica-direta, é a forma em que a informação sobre a superfície de energia potencial é interfaceada para a realização dos cálculos semi-clássicos da TVET. Neste sentido, até o presente, foram desenvolvidos pelo grupo do Prof. Truhlar três gerações de métodos da dinâmica direta: dinâmica direta pura, teoria variacional do estado de transição interpolada (TVETI), e a dinâmica direta-dual ou, ainda melhor conhecida, como teoria variacional do estado de transição com correções interpoladas (TVET-CI)<sup>6b,6c</sup>. Este último corresponde a uma terceira geração de metodologias da dinâmica química direta e é considerado como um dos métodos mais promissores (ao nível da teoria variacional semi-clássica) para a obtenção das constantes de velocidade e de outras propriedades dinâmicas, principalmente, em reações bimoleculares em fase gasosa. A seguir são apresentadas as etapas envolvidas na TVET-CI.

Primeiramente, são efetuados cálculos ab initio de AN ao nível MP2, CASSCF, ou QCISD(T) (quadratic configuration interaction including singles and doubles substitutions with triple corrections), e utilizando conjuntos bases grandes, de qualidade 6-311G, cc-pVTZ, e aug-cc-pVTZ<sup>16a</sup>, com o objetivo de caracterizar os pontos estacionários, ou seja, obter as energias eletrônicas, as geometrias, os momentos de inércia, e as frequências vibracionais harmônicas dos reagentes, produtos, estado de transição, e quando for o caso, dos complexos intermediários. No caso da caracterização do estado de transição, calcula-se adicionalmente a Hessiana correspondente.

Numa etapa seguinte são realizados cálculos de baixo nível, BN, onde podem ser empregados métodos ab initio a nível MP2, CASSCF<sup>16b</sup>, e teoria funcional densidade<sup>17</sup>. Alternativamente, podem ser usados métodos mais aproximados como funções analíticas de potencial<sup>1a,1b,7b</sup>, ou métodos semi-empíricos ao nível NDDO empregando as Hamiltonianas do tipo MNDO<sup>15a</sup>, AM1<sup>15b</sup>, PM3<sup>15c</sup>, ou NDDO-SRP (neglect of diatomic differential overlap molecular orbital theory with specific reaction parameters)<sup>15d</sup>. Nesta etapa, são obtidas as propriedades do ponto sela e a seguir o caminho de mínima energia é calculado na direção dos reagentes ( $s$  negativo), e a seguir na direção dos produtos ( $s$  positivo). Os cálculos são realizados, por exemplo, usando o método de Euler<sup>1a</sup> onde a direção negativa do gradiente é seguida. Ao longo da superfície é realizada uma análise dos modos vibracionais generalizados, em vários posições do caminho de reação, num passo  $\delta s$  previamente estabelecido. Esta análise inclui a obtenção das frequências vibracionais e das componentes de curvatura do potencial que serão usadas nos cálculos de tunelamento de pequena curvatura. Ou então, irão guiar a realização dos cálculos de estrutura eletrônica adicionais de pontos afastados do raio de curvatura do CEM, de modo que seja possível descrever os atalhos (*short cuts*) e os cortes (*swaths*) nas superfícies de reações que apresentam grande curvatura (ou seja, ângulo de inclinação pequeno).

Numa terceira etapa, os cálculos de AN são empregados para interpolar correções aos dados de BN. Nos algoritmos empregados na TVET-CI, os valores das energias e das frequências vibracionais são corrigidas, assim como parte da informação correspondente das geometrias, ou seja, os momentos de inércia das funções de partição rotacionais, e os momentos de

inércia para as rotações internas, caso existam. Os parâmetros geométricos em si (ângulo de ligação, por exemplo) não são corrigidos completamente mas, por outro lado, são muito importantes porque contém informação sobre a curvatura do CEM, e da direção dos modos de vibração. Desta forma, é importante que os cálculos de baixo nível, quer sejam obtidos através de métodos semi-empíricos, ab initio ou através de uma superfície analítica de potencial, forneçam geometrias precisas (ou ao menos mais consistentes) ao longo de todo o caminho reacional, para os reagentes, produtos e o estado de transição.

## APLICAÇÃO DA TVET-CI EM REAÇÃO BIMOLECULAR

Nesta seção são apresentados alguns resultados obtidos para a reação  $^{18}\text{CH}_4 + \text{Cl} \leftrightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$  onde são calculados os valores absolutos das constantes de velocidade, e os efeitos cinéticos isotópicos (ECI). Esta reação é particularmente importante para a química atmosférica pois tem havido uma grande preocupação no estudo de reações que removem o metano, um importante gás estufa, na troposfera e na estratosfera.

Os cálculos de AN da energética da reação e da estrutura dos estados estacionários foram realizados ao nível do método MP2SAC/6-311G(2d,d,p)<sup>19</sup>, onde o acróstico SAC (scaling of all correlation energy) significa que tanto as energias (barreiras clássicas de potencial e endoergicidade), quanto os gradientes de energias obtidas com a teoria MP2, foram escaladas de modo a melhor reproduzir os dados estruturais e energéticos experimentais. Os cálculos de BN foram realizados ao nível AM1-SRP, onde os parâmetros semi-empíricos NDDO originais da Hamiltoniana AM1 foram otimizados de modo a melhor reproduzir a barreira de potencial clássico, e as estruturas dos estados estacionários ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{CH}_4\text{Cl}$ , o estado de transição em  $s = 0$ ).

Nos cálculos de dinâmica química empregou-se o método de Euler de uma única etapa<sup>a</sup> para o cálculo das estruturas ao longo do CEM com um passo reacional de comprimento de  $0,001 a_0$ . Os valores das Hessianas e das frequências vibracionais harmônicas ao longo do caminho da reação foram calculados no intervalo de  $0,005 a_0$ .

Os valores teóricos e experimentais das constantes de velocidade, na faixa de temperaturas de 200 a 1000 K, são apresentados

na Tabela 1. Nas colunas, onde está escrito, por exemplo, TPC, significa que os valores teóricos das constantes de velocidade foram obtidos ao nível da TVET com correções de tunelamento de pequena curvatura. Note que para a temperatura de 1000 K, onde o efeito de penetração da barreira é desprezível e o efeito de recruzamento predomina, o valor teórico da constante de velocidade é maior ao nível da TET do que aquele obtido ao nível da TVET. Por outro lado, à baixas temperaturas, (200 K, por exemplo), onde predomina o efeito de tunelamento, a TET convencional prediz uma constante de velocidade cerca de seis vezes menor do que a experimental, enquanto que ao nível da TVET e empregando correções de grande curvatura (TGC), a relação entre o valor experimental e o valor teórico é de 2,0. Esta reação é um exemplo típico onde predominam os efeitos de grande curvatura na SEP (Figura 2a) em razão das relações de massa do tipo leve-pesado-leve no sistema H-Cl-H.

Nas tabelas seguintes são mostrados os valores dos ECI para duas reações de abstração do hidrogênio, ou seja, entre os isótopos  $^{13}\text{CH}_4$  (Tabela 2) e  $\text{CD}_4$  (Tabela 3) com o átomo de cloro. Pode-se observar o grande acordo entre os valores teóricos e experimentais do ECI em ambas as reações de abstração, principalmente, nos valores da fração  $k(\text{CH}_4 + \text{Cl})/k(^{13}\text{CH}_4 + \text{Cl})$  (Tabela 2) onde o ECI é igual a 1,080 e  $1,075 \pm 0,005$ , respectivamente à temperatura de 223 K. Na Figura 3 são mostradas as curvas correspondentes da reação  $\text{CH}_4 + \text{Cl} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{HCl}$ . A curva inferior corresponde ao potencial eletrônico adiabático clássico,  $V_{\text{CEM}}$ , e a curva superior é o potencial vibracional adiabático,  $V_a^F$ , no estado fundamental (Equação 6).

## CONCLUSÃO

Superfícies de energia potencial, computacionalmente econômicas e ao mesmo tempo precisas, podem ser obtidas para reações envolvendo moléculas poliatômicas utilizando os métodos da Hamiltoniana do caminho de reação, ou seja, o caminho de energia mínima ou da coordenada de reação intrínseca. A combinação dos métodos semi-clássicos da TVET e dos cálculos de estrutura eletrônica do caminho de mínima energia, com o emprego dos procedimentos de interpolação e de interfaceamento, formam a denominada metodologia da dinâmica química direta. A dinâmica direta, ao nível da TVET-CI, por sua vez, tem sido considerada uma das ferramentas teóricas mais promissoras para

**Tabela 1.** Valores experimentais e teóricos das constantes de velocidade (em  $\text{cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) para a reação  $\text{CH}_4 + \text{Cl} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{HCl}$ .

T(K)	TET	TVET	TCZ	TPC	TGC	<sup>a</sup> Exp.:
200	1,9(-15)	1,3(-15)	3,3(-15)	5,4(-15)	5,6(-15)	1,1(-14)
250	1,2(-14)	9,0(-15)	1,6(-14)	2,3(-14)	2,4(-14)	4,1(-14)
300	4,4(-14)	3,4(-14)	5,1(-14)	6,7(-14)	6,9(-14)	1,0(-13)
400	2,5(-13)	2,0(-13)	2,5(-13)	3,0(-13)	3,1(-13)	3,5(-13)
500	7,9(-13)	6,5(-13)	7,6(-13)	8,5(-13)	8,6(-13)	8,8(-13)
600	1,9(-12)	1,6(-12)	1,7(-12)	1,9(-12)	1,9(-12)	—
1000	1,5(-11)	1,3(-11)	1,4(-11)	1,4(-11)	1,4(-11)	—

<sup>a</sup>Ref.: [20a]

**Tabela 2.** Valores teóricos e experimentais do efeito cinético isotópico para a reação  $^{13}\text{CH}_4 + \text{Cl} \leftrightarrow ^{13}\text{CH}_3 + \text{HCl}$ .

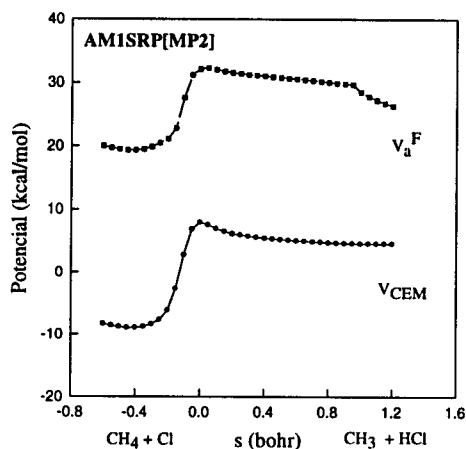
T (K)	TET	TVET	TCZ	TPC	TGC	<sup>a</sup> Exp.:
200	1,028	1,067	1,085	1,114	1,091	—
223	1,026	1,061	1,075	1,099	1,080	1,075±0,005
243	1,024	1,057	1,068	1,090	1,072	1,069±0,004
263	1,023	1,054	1,063	1,082	1,066	1,070±0,004
297	1,021	1,049	1,056	1,072	1,057	1,066±0,002
500	1,013	1,033	1,035	1,041	1,035	—
1000	1,006	1,023	1,023	1,025	1,023	—

<sup>a</sup>Ref.: [20b]

**Tabela 3.** Valores teóricos e experimentais dos efeitos cinéticos isotópicos para a reação  $CD_4 + Cl \leftrightarrow CD_3 + DCl$ .

T(K)	TET	TVET	TCZ	TPC	TGC	<sup>c,d</sup> Exp.:
200	45,3	31,2	25,7	18,1	35,8	æ
250	21,5	15,8	14,8	10,9	18,6	æ
300	12,8	9,96	9,17	7,54	11,1	12,2
304	12,4	9,55	8,90	7,35	10,8	10,9
350	8,76	6,94	6,60	5,66	7,70	æ
400	6,55	5,30	5,10	4,52	5,79	5,2
450	5,21	4,28	4,15	3,76	4,68	3,9
500	4,34	3,60	3,51	3,24	3,83	æ
1000	1,98	1,68	1,67	1,64	1,71	æ

<sup>c</sup>Ref.: [20c] <sup>d</sup>Ref.: [20d]



**Figura 3.** Curvas de energia potencial eletrônica clássica,  $V_{CEM}$ , (abaixo) e da energia potencial adiabática no estado fundamental,  $V_3^F$ , (acima) para a reação  $CH_4 + Cl \leftrightarrow CH_3 + HCl$ .

os cálculos das propriedades dinâmicas de reações envolvendo espécies poliátômicas. Em razão da possibilidade de obter-se valores quantitativos, por exemplo, das constantes de velocidade, dos efeitos cinético-isotópicos e de outras propriedades, como os coeficientes de acoplamento entre a coordenada de reação e os modos vibracionais ortogonais ao longo do CEM, é possível, na atualidade, um intercâmbio complementar entre o trabalho dos dinamicistas teóricos e dos experimentalistas.

#### AGRADECIMENTOS

Somos gratos a FAPESP pela bolsa de pós-doutorado durante o estágio no Departamento de Química e no Instituto de Supercomputação da Universidade de Minnesota. Agradecemos também a hospitalidade dos membros do grupo do Prof. Donald Gene Truhlar durante esse período de treinamento científico.

#### REFERÊNCIAS

- (a) Truhlar, D. G.; Isaacson, A. D.; Garrett, B. C. *Generalized Transition State Theory of Chemical Reaction Dynamics, Theory of Chemical Reaction Dynamics*; Baer, M. C. Ed.; CRC Press; Boca Raton, FL, 1985, vol. 4; p. 65-137; (b) Isaacson, A. D. em *The Reaction Path in Chemistry: Current Approaches and Perspectives*; Heidrich D. Ed.; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands; 1995; p. 191-228.
- Allison, T. C.; Truhlar, D. G. em *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computational in Chemistry*, Thompson, T. Ed.; World Scientific; Singapore. No prelo.
- (a) Mielke, S. L.; Lynch G. C.; Truhlar D. G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 10.; (b) Mielke, S. L.; Tawa, G. J.; Truhlar, D. G.; *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp.* **1993**, *27*, 621.

- (a) Mezey, P. G. *Potential Energy Hypersurfaces*; Elsevier; Amsterdam, 1987; (b) Heidrich, D.; Klesch; Quapp, W. *Properties of Chemically Interesting Potential Energy Hypersurfaces*, em *Lectures Notes in Chemistry*, vol. 56; Springer Verlag 1991.
- (a) Miller, W. H.; Handy, N. C.; Adams I. G.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 99; (b) Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 365.
- (a) Keck, J. C.; *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 210; (b) Hu, W.-P.; Liu, P. Truhlar, D. G.; *J. Chem. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1715; (c) Truhlar, D. G. *Direct Dynamics Methods For the Calculations of Reactions Rates*, em *The Reaction in Chemistry: Current Approaches and Perspectives*; Heidrich D. Ed.; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands 1995; p. 229-255.
- (a) Marcus R. A.; *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4493; (b) Truhlar, D. G. e Gordon, *Science* **1990**, *249*, 491; (c) Zonkoli, Z.; Cremer D.; *J. Chem. Phys. A* **1997**, *101*, 1742.
- (a) Eyring, H.; *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107; (b) Evans, M. G.; Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875; (c) Truhlar D. G.; Garrett, B. C.; Klippenstein, S.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12771; (d) Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L.; *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice Hall, Englewood Cliffs; New Jersey, 1989; p. 326; (e) Tucker, S. C.; Truhlar, D. G.; *Dynamical Formulation of Transition State Theory: Variational Transition States and Semi-Classical Tunneling*, em *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*; Bertrán J.; Csizmadia, I. G. Ed.; Kluwer Academic Publishers; Netherland 1989; p. 291-346.
- (a) Atkins, P. A.; *Physical Chemistry*; Freeman, W. H. and Company; New York, 4ª ed.; 1990; p. 609; (b) McQuarrie, D. A.; *Statistical Mechanics*; Harper & Row; New York 1976; p. 142.
- (a) Anderson, J. B.; *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4684; (b) Marcus, R. A.; *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2139; (c) Miller, W. H.; *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 2216; (d) Pechukas, em *Dynamics of Molecular Collisions*, Miller, W. Ed.; Plenum Press; New York 1976, Parte B; p. 269-322; (e) Marcus, R. A.; Coltrin, M. E.; *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 2609; (f) Babamov, V. K.; Marcus R. A.; *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 1790.
- (a) Lu, D. -h.; Truong T. N.; Melissas V. S.; Lynch, G. C.; Liu Y. -P.; Garrett, B. C.; Steckler R.; Isaacson, A. N.; Rai, S. N. Hancock, G.; Lauderdale, J. G.; Joseph, T.; Truhlar, D. G.; *Comp. Phys. Comm.* **1992**, *71*, 235; (b) Liu, Y. P.; Lynch, G. C.; Truong, T. N.; Lu, Da-hong; Truhlar, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2408; (c) Chuang, Y. -Y.; Truhlar, D. G.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3808.

12. Stanton, J. F.; Gauss, J. Watts, J. D.; Lauderdale, W. J.; Bartlett, R. J.; *ACESS II*; University of Florida, Gainesville 1994.
13. Frish, M.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. E.; Johnson, B. G.; Robb, M. A. Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Ciolowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C.; Y. Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L. Repogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; *GAUSSIAN 94*; Gaussian Inc.; Pittsburgh 1995.
14. Stewart, J. J. P.; Rossi, I.; Hu, W. -P.; Lynch, G. C.; Liu, Y. -P.; Truhlar, D. G.; *MOPAC*, versão 5.07mn, University of Minnesota.
15. (a) Dewar, M. J. S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *98*, 4899; (b) Dewar, M. J. S.; Zobisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902; (c) Stewart, J. J. P.; *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 221; (d) Rossi, I.; Truhlar, D. G.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 231.
16. (a) Head-Gordon, M.; *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 13213.; (b) Hehre, W. J.; Radom, L.; Scheyer, P. v. R.; Pople, J. A.; *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley; New York 1986.
17. Truong, T. N.; Duncan, W. T.; Bell, R. L. em *Chemical Applications of Density Functional Theory*, Laird, B. B.; Ross, R. B. e Ziegler, T. Ed.; American Chemical Society; Washington 1996; p. 85-104.
18. Roberto-Neto, O.; Coitiño, L. E.; Truhlar, D. G.; *J. Phys. Chem. A.* **1998**, *102*, 4899.
19. Truong, T. N.; Baldrige, K. K.; Gordon, M. S.; Steckler, R.; Truhlar, D. G.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 7137.
20. (a) Zahniser, M. S.; Berquist, B. M.; Kaufman, F.; *Int. J. Chem. Kinetics* **1978**, *10*, 15; (b) Sauressig, G.; Bergamashi, P.; Crowley, J. N. Fisher, H.; Harris, G. W.; *Geophys. Res. Lett.* **1995**, *22*, 1225; (c) Matsumi, Y.; Izumi, K.; Skorokov, V.; Kawasaki, M.; Tanaka, N.; *J. Phys. Chem. A.* **1997**, *101*, 1216; (d) Chiltz, G.; Ecking, R.; Goldfinger, G.; *J. Chem. Phys.* **1963**, *5*, 1053.