



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Matheus Rauen Custódio da Luz

**Implementação dos efeitos da difusão em reações químicas no software
Overreact**

Florianópolis - SC
2026

Matheus Rauen Custódio da Luz

**Implementação dos efeitos da difusão em reações químicas no software
Overreact**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Coorientador: Dr. Felipe S. S. Schneider

Florianópolis - SC

2026

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Custódio da Luz, Matheus Rauen

Implementação dos efeitos da difusão em reações químicas
no software Overreact / Matheus Rauen Custódio da Luz ;
orientador, Giovanni Finoto Caramori, coorientador, Felipe
Silveira de Souza Schneider, 2026.

122 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Química. 2. Difusão. 3. Einstein-Smoluchowski. 4.
Collins-Kimball. 5. DFT. I. Caramori, Giovanni Finoto. II.
Schneider, Felipe Silveira de Souza. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Química. IV. Título.

Matheus Rauen Custódio da Luz

**Implementação dos efeitos da difusão em reações químicas no software
Overreact**

O presente trabalho em nível de Mestrado em Química foi avaliado e aprovado, no dia 25 do mês de fevereiro do ano 2026, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Adriana Passarella Gerola
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Renan Borsoi Campos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Físico-Química.



Documento assinado digitalmente

Adriana Passarella Gerola

Data: 20/03/2026 16:46:17-0300

CPF: ***.536.269-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Coordenação do Programa de
Pós-Graduação em Química



Documento assinado digitalmente

Giovanni Finoto Caramori

Data: 20/03/2026 17:21:14-0300

CPF: ***.927.338-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Orientador

Florianópolis - SC, 2026.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Marcelo e Clehany, pelo amor e compreensão, mas também por sempre terem me apoiado, motivado e acreditado nas minhas loucuras. Eles foram a base e o modelo para formar a pessoa que eu sou hoje. Agradeço ao meu avô, Antônio Rauhen, por sempre ter instigado minha curiosidade e por ter me introduzido aos computadores quando eu era criança.

Agradeço ao meu orientador, Giovanni F. Caramori, por sempre estar disposto para ajudar, sanar dúvidas e, propor discussões valiosas. Ao meu coorientador e amigo, Felipe S. S. Schneider, sempre prestativo, paciente e interessado. Compartilhei com ambos discussões e momentos valiosos para a construção do conhecimento e da pessoa que sou hoje.

Aos colegas e amigos do Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular e Materiais $\langle GE|E|MM \rangle$, por todos os churrascos, risadas, brincadeiras e discussões. Vocês tornaram a rotina mais leve e divertida e, ao mesmo tempo, acrescentaram conhecimento e sanaram dúvidas.

Ao Matheus Rick, Paulo Gall, Victor Cordova e Nathalia Nardi (Conexão Nipo-Brasileira), por, diariamente, terem tornado essa jornada muito mais leve, divertida e compreensível. Vocês foram parte integral de cada momento dessa trajetória, sou grato por poder me considerar amigo de cada um de vocês. Como disse João Cabral de Melo Neto em *Morte e Vida Severina* (1955): "Um galo sozinho não tece uma manhã".

A todos os meus amigos da Boca dos Crias (BDC), mas, em especial a Matheus Wagner, Gabriel Lehmen, Raul Damasio, Victor Rodrigues, Marcello Lopes e Matheus Rodrigues. Todos vocês sempre me ajudaram de inúmeras formas, em múltiplos aspectos, enquanto tornavam a vida mais engraçada e valiosa. Sou e serei eternamente grato a contribuição que cada um de vocês deixou na pessoa que eu sou hoje.

Finalmente, agradeço aos órgãos de fomento que possibilitaram esse trabalho, CAPES e CNPq. Agradeço também a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), por me fornecerem um ensino gratuito e de qualidade.

*Se soubesse que amanhã morria
E a primavera era depois de amanhã,
Morreria contente, porque ela era depois de amanhã.
Se esse é o seu tempo, quando havia ela de vir senão no seu tempo?
Gosto que tudo seja real e que tudo esteja certo;
E gosto porque assim seria, mesmo que eu não gostasse.
Por isso, se morrer agora, morro contente,
Porque tudo é real e tudo está certo.
(Alberto Caeiro, 1914)*

RESUMO

Nesta dissertação, os modelos de Einstein-Smoluchowski e de Collins-Kimball para reações controladas por difusão são implementados no *software* Overreact. O trabalho tem como foco reações de *quenching* de *exciplex*, onde a formação do complexo do estado excitado é controlado cineticamente pelo fenômeno da difusão. Para o modelo de Collins-Kimball, propõe-se o uso do tempo de vida de *quenching* estático (τ) como aproximação para o parâmetro referente a reatividade da superfície (κ), obtendo constantes cinéticas que compreendem a razão $k_{calc} \approx 0,45k_{exp}$ e podem descrever a observação experimental com certa precisão. Na ausência do parâmetro κ , o código segue execução normalmente e calcula as constantes cinéticas a partir do modelo de Smoluchowski, fornecendo ao usuário a liberdade de escolha quanto aos modelos, e, a garantia de execução e funcionamento.

Palavras-chave: Difusão. Einstein-Smoluchowski. Collins-Kimball. *Exciplex*. DFT. Python.

ABSTRACT

In this work, the Einstein-Smoluchowski and Collins-Kimball models for diffusion-controlled reactions were implemented in the Overreact software. The work focuses on *exciplex* quenching reactions, in which the formation of the excited-state complex is kinetically controlled by the diffusion process. For the Collins–Kimball model, the use of the static quenching lifetime (τ) is proposed as an approximation for the surface reactivity parameter (κ), yielding kinetic constants that follow the relation $k_{calc} \approx 0.45k_{exp}$ and are able to describe the experimental observations with reasonable accuracy. In the absence of the parameter κ , the code executes normally and computes the kinetic constants using the Smoluchowski model, thus providing the user flexibility in model selection while ensuring robustness and reliability of execution.

Keywords: Diffusion. Einstein-Smoluchowski. Collins-Kimball. *Exciplex*. DFT. Python.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo ilustrando o processo de difusão das moléculas de gás aprisionadas em um paralelepípedo.	26
Figura 2 – Ilustração mostrando o movimento das moléculas sob o eixo x . Indicando que o parâmetro α e a distância x podem se relacionar tal qual $\alpha = x$	28
Figura 3 – Esquema de forças atuando sob a partícula a medida que ela é puxada através do fluido. Sendo F_{ext} a força externa que a puxa, e, F_d a força que o fluido exerce na partícula.	36
Figura 4 – Esquema representativo mostrando as partículas do fluido, em vermelho, com seus respectivos vetores de força, e em verde, a partícula presente no fluido.	37
Figura 5 – Esquema ilustrando o gradiente de densidade numérica de moléculas de gás, $\tilde{N}$, gerado a partir do deslocamento das moléculas pela região $\pm\lambda$	40
Figura 6 – Aparato moderno, similar ao usado nos experimentos que confirmaram a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, onde é empregada a efusão das partículas de gás pelo buraco, "hole", na fina parede do forno ("effusion oven").	42
Figura 7 – Esquema ilustrativo mostrando como acontece o processo de efusão das partículas de gás pelo buraco presente na parede do forno, onde é separado as regiões de pressão finita e vácuo, respectivamente. .	42
Figura 8 – Trajetória das moléculas (esfera vermelha) alinhadas ao eixo x (linha pontilhada) resulta no movimento de um plano até outro, sem qualquer tipo de colisão. Trajetória das moléculas não alinhadas ao eixo x (linha sólida) faz a molécula não atingir o outro plano, e, ficar suscetível a colisões com outras moléculas (esfera verde).	44
Figura 9 – Ilustração de fluxo em dois diferentes planos, um localizado em x e outro em $x + dx$. Se $J_x = J_{x+dx}$, então a concentração de moléculas entre os planos não irá se alterar.	46
Figura 10 – Fases da associação proteína-ligante. Onde, "Phase I" mostra um processo de movimentação espacial das espécies, controlado totalmente por difusão, até formação de um complexo de encontro; "Phase II" ilustra, de fato, a associação proteína-ligante.	48
Figura 11 – Reação de aminação da ligação C–H em arenos presentes na célula eletrolítica contendo cobre como catalisador.	49
Figura 12 – Mecanismo proposto para o efeito do iodeto advindo de $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ no controle do ciclo catalítico de cobre e diminuição da barreira de difusão.	49

Figura 13 – Representação 2D dos pares fluróforos/ <i>quencher</i> s estudados por Christoph Nançoz e grupo.	50
Figura 14 – Esquema geral para a supressão da fluorescência, a partir da transferência de elétron, para os <i>exciplexes</i> formados. As setas pontilhadas indicam a contínua distribuição dos pares com distintas orientações e distâncias.	51
Figura 15 – Espectro de fluorescência de uma solução de indol ($5 \times 10^{-6} M$) solvatada em uma mistura de <i>n</i> -pentano com álcool <i>n</i> -butílico a 20 °C. Concentração total do álcool: (a) 0 M, (b) $6,5 \times 10^{-2} M$, (c) $1,1 \times 10^{-1} M$, (d) $1,6 \times 10^{-1} M$, (e) 10,9 M (100%).	52
Figura 16 – Espectro de fluorescência de uma solução de OPP-3 e TEA, em cicloexano, demonstrando o aparecimento de um novo pico em uma região de maior comprimento de onda, ou seja, a formação do <i>exciplex</i>	53
Figura 17 – Ilustração mostrando as diferenças existentes entre o complexo de encontro e o <i>exciplex</i> do sistema DCNA+DMA. C: bege, N: azul, H: branco.	53
Figura 18 – Representação 2D dos sistemas estudados por Gould e colaboradores.	55
Figura 19 – Esquema figurativo mostrando a interação do solvente com o par iônico radicalar em contato (CRIP) formando o par iônico radicalar separado pelo solvente (SSRIP).	56
Figura 20 – Diagrama de energia referenciando os quatro estados da reação de <i>quenching</i> entre OPP-3 e TEA em diferentes solventes. Da esquerda para direita: doador e receptor separados, <i>exciplex</i> , par iônico radicalar em contato (CRIP) e par iônico radicalar separado pelo solvente (SSRIP).	57
Figura 21 – Concentração re-escalada $[B](x,t)/[B]_0 = 1 - \frac{R}{ x } \cdot \text{erf}$ do reagente <i>B</i> (coloração amarela) perto da superfície esférica reativa <i>S</i> (esfera cinza), em diferentes intervalos de tempo <i>t</i> . Onde, a) Concentração homogênea em $t = 0$; b) Formação de pequena zona de esgotamento, c), d) Crescimento progressivo da zona de esgotamento, e) Aproximação de uma concentração estacionária em $t \rightarrow \infty$	59
Figura 22 – Representação esquemática do fluxo de difusão do reagente <i>B</i> (esfera azul), vindo do <i>bulk</i> , até a superfície esférica reativa <i>S</i> (esfera vermelha).	59
Figura 23 – Concentração re-escalada $[B](x,t)/[B]_0 = 1 - \frac{R-R_x}{ x } \cdot \text{erf}$ do reagente <i>B</i> (coloração amarela) perto da superfície esférica reativa <i>S</i> (esfera cinza). Onde, f) Concentração homogênea em $t = 0$; g), h), i), j) Formação gradativa de zona de esgotamento.	60
Figura 24 – Ilustrações do Overreact e sua estrutura.	63

Figura 25 – Diagrama simples mostrando a funcionalidade do Overreact . Desde a geração dos arquivos de <i>input</i> pelo usuário, passando pelo programa em si, e então, finalmente, resultando em <i>output</i> , o qual é capaz fazer previsões cinéticos do sistema.	66
Figura 26 – Representação 2D dos fluoróforos e <i>quencher</i> s aqui estudados. Sendo eles, respectivamente: antraceno (ANT), dicianoantraceno (DCNA), tricianoantraceno (TrCNA), tetracianoantraceno (TCNA), cumarina-1 (C1), oligo- <i>p</i> -fenileno-3 (OPP-3); e, trietilamina (TEA), anilina (ANL), dimetilanilina (DMA) e dimetil- <i>p</i> -toluidina.	70
Figura 27 – Ilustração 3D mostrando os vetores de deslocamento resultante, para cada respectivo autovalor, obtido a partir das geometrias convergidas de cada sistema. C: cinza, N: azul, H: branco.	73
Figura 28 – Ilustração 3D mostrando os vetores de deslocamento resultante, no autovalor $-16,22\text{ cm}^{-1}$, para a geometria convergida do sistema TCNA+DMPT. C: cinza, N: azul, H: branco.	74
Figura 29 – Ilustração 3D mostrando os vetores de deslocamento resultante, para cada respectivo autovalor, obtido a partir da geometria convergida do OPP-3+TEA. C: cinza, N: azul, H: branco.	75
Figura 30 – Representação 3D dos NTOs gerados, par buraco-partícula, na formação do <i>exciplex</i> . Na esquerda, o NTO do buraco, orbital ocupado pelo elétron a ser transferido, centralizado na espécie doadora; na direita, o NTO da partícula, orbital desocupado centralizado na espécie receptora.	77
Figura 31 – Código implementado no módulo "rates.py" do Overreact referente ao cálculo das constantes cinéticas de Collins-Kimball e Smoluchowski.	80
Figura 32 – Orbitais naturais de transição (NTOs), confirmando a obtenção dos respectivos <i>exciplex</i> s. Orbital vermelho/azul refere-se as espécies doadoras, orbital rosa/ciano referentes as espécies receptoras. Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul.	81
Figura 33 – Gráfico comparando os valores de raio molecular calculados pelo Overreact , a partir das três abordagens já existentes no <i>software</i> (van der Waals VdW, Garza e Izato) e, os valores reportados por Edward, Wu, Maroncelli e colaboradores em seus trabalhos ^{23,142} . Erro relativo percentual entre parênteses.	85

Figura 34 – Orbitais naturais de transição (NTOs) confirmando a obtenção dos respectivos <i>exciplexes</i> . Orbital vermelho/azul refere-se as espécies doadoras, orbital rosa/ciano referentes as espécies receptoras. Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul.	111
Figura 35 – Orbitais naturais de transição (NTOs) para os sistemas com C1, mostrando a inexistência de interação entre as espécies doadores, ANL e DMA, e o receptor. Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul, O: vermelho.	112
Figura 36 – Orbitais naturais de transição (NTOs) para os sistemas com C1, obtidos no nível de teoria B3LYP-D4/def2-SVP+RIJCOSX ^{121–125,132,133} , demonstrando NTOs semelhantes aos encontrados para os outros sistemas. Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul, O: vermelho.	113
Figura 37 – Ilustração demonstrando a limitação espacial, em forma de elipse, feita ao redor do sistema C1+ANL durante a segunda busca conformacional.	114
Figura 38 – Orbitais naturais de transição (NTOs) para o confômero resultante do sistema C1+ANL após busca conformacional e otimização geométrica. Todos os hidrogênios foram omitidos para melhorar a visualização.	115
Figura 39 – Orbitais naturais de transição (NTOs) para o sistema C1+ANL no segundo estado excitado singleto (S_2). Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul, O: vermelho.	116
Figura 40 – Orbitais naturais de transição (NTOs) para o sistema C1+ANL no segundo estado excitado singleto (S_3). Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul, O: vermelho.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 3 – Valores de raio molecular obtidos pelo Overreact , a partir do volume molecular das espécies, de acordo com cada modelo empregado e testado. Todas as estruturas solvatadas em CCl_4 . Módulo do erro relativo entre parênteses.	82
Tabela 4 – Comparação entre os valores de raio molecular calculados pelo Overreact , a partir do volume de van der Waals, com os valores reportados por Wu, Maroncelli e colaboradores em seu trabalho. Estruturas solvatadas em CH_3CN . Módulo do erro relativo expresso entre parênteses.	84
Tabela 5 – Comparação das constantes cinéticas calculadas pelo Overreact e os valores reportados na literatura para cada um dos sistemas escolhidos. Todos os valores são expressos em $\times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	86
Tabela 6 – Comparação das constantes cinéticas calculadas pelo Overreact , a partir dos raios moleculares de Garza e Izato, e os valores reportados na literatura para cada um dos sistemas escolhidos. Todos os valores são expressos em $\times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	89
Tabela 7 – Comparação das constantes cinéticas, calculadas pelo Overreact através de (64) e utilizando o raio molecular de van der Waals, e os valores reportados na literatura para O sistema dos CNAs com DMA e DMPT. Módulo do erro relativo entre parênteses.	118
Tabela 8 – Constantes cinéticas calculadas no Overreact a partir da Eq. (64), usando os raios moleculares de Garza e Izato, e, os valores reportados na literatura para cada sistema. Todos os valores expressos em $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Módulo do erro relativo entre parênteses.	119
Tabela 9 – Comparação entre os valores de raio molecular calculados pelo Overreact , a partir do volume da cavidade solvatada de Garza e Izato, com os valores reportados por Wu, Maroncelli e colaboradores em seu trabalho. Estruturas solvatadas em CH_3CN . Todos os valores são expressos em Angstrom ($\text{\AA}$).	121
Tabela 10 – Comparação das constantes cinéticas, calculadas pelo Overreact através da Eq. (64) e utilizando o raio molecular de van der Waals, e os valores reportados na literatura para cada um dos sistemas escolhidos. Módulo do erro relativo entre parênteses.	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ω B97X	Funcional de densidade híbrido de longo alcance desenvolvido por Chai e Head-Gordon, baseado na separação de alcance do operador de troca, com inclusão de troca exata de Hartree–Fock (HF) dependente da distância intereletrônica.
ALPB	<i>Analytical linearized Poisson–Boltzmann</i> , modelo de solvatação implícita baseado no modelo analítico de Poisson-Boltzmann.
ANL	Anilina.
ANT	Antraceno.
B3LYP	Funcional de densidade híbrido de Becke, contendo três parâmetros empíricos para mistura de troca exata de Hartree-Fock (HF) com a troca de DFT e a inclusão do termo de correlação de Lee, Yang e Par.
C1	Cumarina-1.
CH ₃ CN	Acetonitrila.
CH ₃ OH	Metanol.
CPCM	<i>Conductor-like polarizable continuum model</i> , modelo de solvatação implícita baseado na polarização contínua tipo condutor.
CRIP	<i>Contact radical-ion pair</i> , par de contato radical-íon.
D4	Correção dos efeitos de dispersão a longa distância desenvolvido por Grimme.
DCNA	Dicianoantraceno.
def2-SVP	Conjunto de bases gaussianas de valência dividida com polarização, desenvolvido pelo grupo de Karlsruhe (Ahlrichs e colaboradores).
def2-TZVP	Segunda geração de conjuntos de bases gaussianas de Karlsruhe (Ahlrichs e colaboradores), com Valência triplo-zeta e funções de polarização (d, p).
DEFGRID3	Opção do software ORCA para modificar o gradiente de integração numérica da convergência geométrica.
DFT	<i>Density functional theory</i> , teoria do funcional da densidade.
DMA	Dimetilanilina.
DMPT	Dimetil- <i>p</i> -toluidina.
EDOs	Equações diferenciais ordinárias.
EDs	Equações diferenciais.
Eq.	Equação.
Eqs.	Equações.
eV	elétron-volts, unidade de medida de energia que equivale a $1,602176634 \times 10^{-19}$ joules

GOAT	<i>Global optimizer algorithm</i> , algoritmo de busca conformacional implementado no software ORCA v.6.
HAP	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.
IUPAC	<i>International union of pure and applied chemistry</i> , união internacional de química pura e aplicada.
NTO	<i>Natural transition orbitals</i> , orbitais naturais de transição, usados para visualizar e interpretar de forma simplificada as transições eletrônicas entre os estados fundamental e excitado.
OPP-3	Oligo- <i>p</i> -fenilieno-3.
RIJCOSX	Resolução de identidade que utiliza uma cadeia de esferas desenvolvido por Neese, usada para acelerar cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e métodos pós-Hartree-Fock.
RRHO	<i>Rigid rotor harmonic oscillator</i> , aproximação do rotor rígido com oscilador harmônico, modelo utilizado para calcular as propriedades termodinâmicas.
SSRIP	<i>Solvent separated radical-ion pair</i> , par radical-íon separado pelo solvente.
TCNA	Tetracianoantraceno.
TD-DFT	<i>Time dependent density functional theory</i> , teoria do funcional da densidade dependente do tempo.
TEA	Trietilamina.
TightOpt	Opção do software ORCA para modificar os parâmetros durante a convergência geométrica, define critérios de convergência mais rigorosos do que o padrão.
TrCNA	Tricianoantraceno.
TS	Estado de transição.
TST	Teoria do estado de transição.

LISTA DE SÍMBOLOS

$[B]$	Concentração do reagente B .
$[B]_0$	Concentração inicial do reagente B .
erf	Função de erro Gaussiana.
D	Coeficiente de difusão.
β	Mobilidade.
k_B	Constante de Boltzmann, relaciona temperatura e energia das moléculas, equivale a $1,380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$.
T	Temperatura em Kelvin.
u	Velocidade da partícula/molécula.
ψ	Lei de distribuição de velocidades, denota a fração de moléculas com velocidade u .
$\bar{u}$	Velocidade média da partícula/molécula.
x	Posição sob o eixo x .
ν	Concentração linear de moléculas por área, expressa em $\text{moléculas} \cdot \text{m}^{-3}$.
J	Fluxo de partículas/moléculas.
α	Parâmetro observável de um sistema termodinâmico em equilíbrio térmico e mecânico com suas vizinhanças.
dP	Densidade de probabilidade.
N_A	Constante de Avogadro, relaciona número de moléculas por mol de uma substância, equivale a $6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
φ	Potencial termodinâmico, exprime o custo termodinâmico em tirar uma molécula do estado de equilíbrio.
n	Número de moléculas.
μ	Potencial químico.
μ_0	Potencial químico padrão.
R	Constante universal dos gases perfeitos, relaciona quantidade de moléculas com pressão e temperatura, equivale a $8,314462 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
C_m	Concentração molar por área, expressa em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.
ξ	Potencial químico por partícula, expresso em $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
t	Intervalo de tempo.
F_d	Força que o fluido exerce na partícula/molécula.
n_1	Número de moléculas resultante, definido por Einstein.
N	Quantidade de passos de uma partícula, definido por Smoluchowski.
λ	Distância percorrida pela partícula, associada ao livre caminho médio.
p	Quantidade de passos da partícula se afastando da origem, definido por Smoluchowski.

q	Quantidade de passos da partícula se aproximando da origem, definido por Smoluchowski.
s	Trajetória da partícula, definido por Smoluchowski.
P	Probabilidade.
π	Número pi, equivale a 3,14159...
$\langle x^2 \rangle$	Deslocamento médio quadrado da partícula/molécula, definido por Smoluchowski.
R	Raio reativo.
ζ	Coeficiente de fricção.
m	Massa da partícula/molécula.
F_{ext}	Força externa que puxa a partícula/molécula pelo fluido.
F_R	Força resultante exercida na partícula/molécula.
J_x	Fluxo de partículas/moléculas sob o eixo x .
θ	Constante de proporcionalidade, definido por Fick.
$\tilde{N}$	Gradiente de densidade numérica de moléculas.
A	Área dos planos imaginários, definido por Fick.
z_{12}	Termo que representa as colisões entre moléculas distintas.
z_{11}	Termo que representa as colisões entre moléculas idênticas.
M	Massa molar da molécula.
J_{tot}	Fluxo total de partícula/moléculas.
K	Constante de dissociação.
$\text{\AA}$	Unidade de medida Angstrom, equivale a $1 \times 10^{-10} m$
k_q	Constante de velocidade de uma reação de <i>quenching</i> de um fluoróforo.
k_{diff}	Constante de velocidade de uma reação cineticamente controlada por difusão.
ε	Constante dielétrica de um solvente.
$[A \cdots D]^*$	<i>Exciplex</i> , complexo bimolecular do estado excitado.
$A^{\cdot-}$	Ânion radicalar formado após a transferência do elétron.
$D^{\cdot+}$	Cátion radicalar formado após a transferência do elétron.
B	Reagente B de Collins-Kimball.
S	Superfície S de Collins-Kimball.
κ	Parâmetro reatividade da superfície de Collins-Kimball.
r	Raio molecular.
m/s	Unidade característica de velocidade.
s^{-1}	Unidade característica de reação de primeira ordem.
E_a	Energia de ativação.
D_A	Coeficiente de difusão específico da molécula A.
D_B	Coeficiente de difusão específico da molécula B.
$q(V, T)$	Função de partição canônica da molécula.

ε_J	Energia do j-ésimo estado quântico.
q_{trans}	Função de partição da energia translacional da molécula.
q_{rot}	Função de partição da energia rotacional da molécula.
q_{vib}	Função de partição da energia vibracional da molécula.
q_{elet}	Função de partição da energia eletrônica da molécula.
h	Constante de Plack, equivale a $6,62607015 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$
Θ_i^{rot}	Temperatura rotacional característica da molécula.
$\hbar$	Constante de Planck dividida por 2π , equivale a $1,05457168 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Θ_i^{vib}	Temperatura vibracional característica da molécula.
ν_i	Frequência do modo vibracional i da molécula.
ua	Unidades atômicas.
η	Viscosidade de um solvente.
τ	Tempo de vida de <i>quenching</i> estático.
τ_0	Relação entre o tempo de vida de <i>quenching</i> estático e o parâmetro κ de Collins-Kimball.
k_{obs}	Constante de velocidade observada do processo.
k_{TST}	Constante de velocidade calculada a partir da teoria do estado de transição.
σ_{vdW}	Desvio padrão aritmético do erro relativo da abordagem de van der Waals para o raio molecular.
MAE_{vdW}	Erro médio absoluto da abordagem van der Waals para o raio molecular.
MAE_G	Erro médio absoluto da abordagem de Garza para o raio molecular.
σ_G	Desvio padrão aritmético do erro relativo da abordagem de Garza para o raio molecular.
α_G	Fator de crescimento de Garza, referente ao volume que o soluto ocupa no solvente.
MAE_I	Erro médio absoluto da abordagem de Izato para o raio molecular.
σ_I	Desvio padrão aritmético do erro relativo da abordagem de Izato para o raio molecular.
$\Delta \log k_{vdW}$	Erro logarítmico das constantes cinéticas calculadas a partir da abordagem de van der Waals.
k_{calc}/k_{exp}	Razão entre a constante cinética calculada pelo Overreact e a reportada na literatura.
$\overline{X}_{vdW}$	Média geométrica das constantes cinéticas calculadas a partir da abordagem de van der Waals para raio molecular.
$\langle k_{calc}/k_{exp} \rangle_{vdW}$	Razão da média geométrica entre as constantes cinéticas calculadas pela abordagem da van der Waals e os valores reportados na literatura.
$\sigma_{k_{vdW}}$	Desvio padrão geométrico das constantes cinéticas calculadas pela abordagem de van der Waals.

$\overline{X}_{ref}$	Média geométrica das constantes cinéticas reportadas na literatura.
$\Delta \log k_G$	Erro logarítmico das constantes cinéticas calculadas a partir da abordagem de Garza.
$\langle k_{calc}/k_{exp} \rangle_G$	Razão da média geométrica entre as constantes cinéticas calculadas pela abordagem de Garza e os valores reportados na literatura.
$\langle k_{calc}/k_{exp} \rangle_I$	Razão da média geométrica entre as constantes cinéticas calculadas pela abordagem de Izato e os valores reportados na literatura.
$\overline{X}_G$	Média geométrica das constantes cinéticas calculadas a partir da abordagem de Garza.
σ_{k_G}	Desvio padrão geométrico das constantes cinéticas calculadas a partir da abordagem de Garza.
$\overline{X}_I$	Média geométrica das constantes cinéticas calculadas a partir da abordagem de Izato.
σ_{k_I}	Desvio padrão geométrico das constantes cinéticas calculadas a partir da abordagem de Izato.
$\Delta \log k_I$	Erro logarítmico das constantes cinéticas calculadas a partir da abordagem de Izato.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	MOVIMENTO BROWNIANO	23
2.1.1	O Início de Tudo	23
2.1.2	Um Período de Progressos	23
2.1.3	Contribuição de Einstein	24
2.1.4	Contribuição de Smoluchowski	31
2.1.5	Contribuição de Langevin	35
2.2	PROCESSOS DE DIFUSÃO	37
2.2.1	As Leis de Fick	38
2.2.2	Reações Controladas por Difusão	47
2.2.3	Reações de Supressão da Fluorescência de Excíplexos	51
2.2.4	Modelo de Collins-Kimball	58
2.2.5	Overreact e Reações Controladas por Difusão	62
3	OBJETIVOS	68
3.1	OBJETIVO GERAL	68
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	68
4	METODOLOGIA	69
4.1	ESCOLHA DOS SISTEMAS REPORTADOS NA LITERATURA	69
4.2	MODELAGEM ESTRUTURAL E ELETRÔNICA	70
4.2.1	Otimização Geométrica das Espécies Doadoras e Receptoras	70
4.2.2	Obtenção e Caracterização dos <i>Exciplexes</i>	71
4.3	CONSTANTES CINÉTICAS	78
4.3.1	Implementação do Cálculo do Raio Molecular e do Modelo de Collins-Kimball	78
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1	CONFIRMAÇÃO DOS <i>EXCIPLEXES</i>	81
5.2	RAIO MOLECULAR	82
5.3	CONSTANTES DE VELOCIDADE	85
6	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
	REFERÊNCIAS	94
	APÊNDICE A – NTOS DOS SISTEMAS ESTUDADOS	111
	APÊNDICE B – <i>EXCIPLEXES</i> DA CUMARIA-1 (C1)	112
	APÊNDICE C – CONSTANTES DE VELOCIDADE DOS CNAS COM DMA E DMPT	118
	APÊNDICE D – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE GARZA E IZATO COM ERROS RELATIVOS	119

ANEXO A – RAIO MOLECULAR DE GARZA E IZATO PARA O SISTEMA DOS CNAS	121
ANEXO B – CONSTANTES DE VELOCIDADE COM ERROS RELATIVOS	122

1 INTRODUÇÃO

Robert Brown começou seus estudos com grãos de pólen em 1827¹⁻⁴, os quais, futuramente, seriam o pontapé para o que hoje é conhecido como "*movimento Browniano*". Analogamente, processos envolvendo difusão (um fenômeno físico-químico de transporte de massa, caracterizado pelo movimento espontâneo e aleatório de partículas) começaram a ser estudados, por Adolf Fick, que em 1850 propôs uma descrição matemática de como as substâncias se movem de áreas de alta para baixa concentração^{5,6}.

Além das contribuições seminais de Brown e Fick, os fenômenos de difusão continuaram a ser estudados até os dias atuais, vale citar: (i) A interpretação cinética do movimento Browniano, proposta por Albert Einstein e Marian von Smoluchowski em 1905^{7,8}, que forneceu uma interpretação estatística para a difusão. (ii) As equações estocásticas de Paul Langevin⁹, em 1908, introduzindo uma descrição dinâmica sem abandonar a natureza probabilística do movimento Browniano. (iii) Os estudos de autodifusão de Georg von Hevesy nos anos 1920^{10,11}, utilizando isótopos radiativos para demonstrar a autodifusão, tornando-se um marco para a metalurgia e difusão em cristais. (iv) A relação estabelecida por Mikhail Dzugutov em 1996¹², conectando difusão atômica, estrutura microscópica e excesso de entropia. (v) A ideia introduzida por Dennis Grebenkov, em 2023¹³, da existência do limite aleatório de colisões, que caracteriza a quantidade de colisões necessárias para uma partícula ser associada a uma superfície. Atualmente, outras áreas adotaram o conceito de difusão, como os modelos de difusão em inovação, difusão em IA e ressonância magnética por difusão, dMRI.

Uma característica pertinente do surgimento de novos modelos é que, isso acontece devido à busca por uma melhor adequação de modelos já conhecidos com resultados obtidos experimentalmente, podendo afirmar isso conhecendo alguns dos processos controlados por difusão, tais como: (i) reações em micelas¹⁴, (ii) associação proteína-ligante¹⁵⁻¹⁷, (iii) catálise¹⁸⁻²¹ e, (iv) *quenching* (extinção ou supressão da fluorescência) de espécies fluoróforas²²⁻²⁷.

Objeto de estudo desse trabalho são as reações de *quenching* de fluoróforos. Nessas reações, o *quenching* ocorre logo após a formação de um complexo no estado excitado, formado por um par molecular. A formação do complexo do estado excitado é uma etapa cineticamente controlada pelo fenômeno físico da difusão, conforme muitos autores já mostraram previamente^{26,28-30}. Portanto, o cálculo dessas constantes cinéticas, a partir dos modelos de difusão mencionados, faz-se necessário.

Desse modo, é visto a necessidade de uma ferramenta, de fácil acesso, que possa elencar esses modelos e usá-los, corretamente, para análises de reações químicas de interesse. Essa ferramenta tem sido desenvolvida em nosso grupo e chama-se

Overreact^{31,32}, desenvolvida na linguagem de programação Python, sendo disponível para download, como pacote ou aplicação, no GitHub^{32,33}. Porém, por mais robusto que seja, o *software* não apresenta modelos para aplicações em reações químicas onde a etapa determinante seja controlada pelo processo de difusão.

Sendo assim, a presente dissertação relata a implementação do modelo de Collins-Kimball^{34,35} e Einstein-Smoluchowski⁸ no software **Overreact**. É demonstrado a possibilidade de usar o tempo de vida de *quenching* estático (τ) como parâmetro de reatividade de Collins-Kimball (κ), também é testado o uso de valores de raio molecular calculados a partir de diferentes abordagens (volume de van der Waals e volume da cavidade solvatada). As constantes cinéticas calculadas em todos esses testes foram analisadas a partir do erro relativo associado a esses valores, razão calculado/experimental (k_{calc}/k_{exp}), razão da média geométrica ($\langle k_{calc}/k_{exp} \rangle$) e desvio padrão geométrico (σ_k). Com isso, podendo afirmar que, as constantes cinéticas calculadas pelo **Overreact**, com modelo de Collins-Kimball, representam, em média, 45% ($k_{calc} \approx 0,45 k_{exp}$) dos valores medidos experimentalmente e reportados na literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Movimento Browniano

2.1.1 O Início de Tudo

Robert Brown, nascido em 1773 na Escócia³⁶, foi um físico e botânico conhecido de seu tempo. Por mais que, atualmente, seja muito conhecido pela sua contribuição na física pelo movimento browniano, o mesmo foi um exímio botânico. Por exemplo, em torno de 1835, após sua expedição à Austrália, estudando as plantas de *Clarkia pulchella*, o mesmo conclui que células de plantas são seres eucariontes^{2,3}. Darwin, em 1896, referiu-se a ele como *facile princeps botanicorum*².

Em 1827, Brown estudava a forma com que o pólen agia durante o processo de fecundação, tentando usar grãos não-esféricos de modo que fosse possível enxergar sua orientação. Foram nesses grânulos não-esféricos que o mesmo observou o fenômeno de movimento^{2,3}. Em setembro de 1827, após a descoberta feita observando os grãos não-esféricos de pólen, o mesmo publica "*A brief account of microscopical observations [...]*"^{1,2}, no qual ele discorre sobre a influência do fluido nesse movimento, sendo testado hipóteses como: evaporação de líquido, elevação de temperatura via luz, uso de mistura água/óleo, etc. Em todos os casos anteriormente citados, Brown afirma que o movimento intrínseco da partícula não deixa de existir^{1,2}.

A partir dessa observação, em 1828, o próprio Brown escreve: "[...] enquanto examinava a forma dessas partículas imersas em água, pude observar muitas delas, claramente, em movimento. Esses movimentos conseguiram me satisfazer, pois, após repetidas observações, constatou-se que o mesmo não advinha das correntes de movimento do fluido, muito menos da gradual evaporação, mas sim das próprias partículas."^{1,3}.

Durante 1828-1829, houve muita discussão acerca do reconhecimento de Robert Brown sobre o fenômeno de movimento das partículas, pois, Jan Ingen-Housz também havia observado e, reportado, o fenômeno³⁷. Porém, conforme argumentou Van der Pas, em 1971: "Por mais que Ingen-Housz tenha, sem dúvida alguma, observado o fenômeno de movimento, o mesmo não complementou sua observação com nenhum tipo de investigação, diferentemente de Brown [...]"³⁸. Após o período de 1828-1829, o assunto perdeu o foco e acabou não tendo contribuições notórias até 1900. Na verdade, Mazo argumenta em seu livro que, nos primeiros 30 anos após as observações de Brown, o interesse geral no assunto praticamente desapareceu².

2.1.2 Um Período de Progressos

Na década de 1850, desenvolvimentos na Teoria Cinética dos Gases³⁹⁻⁴⁵, bem como, na Teoria Calorífica⁴⁶⁻⁴⁸ estimularam novos experimentos e conjecturas cien-

tíficas. Conforme cita Mazo em seu livro, é chocante, e triste, que os fundadores e principais contribuintes da Teoria Cinética, Maxwell, Boltzmann e Clausius, nunca publicaram nada sobre o movimento Browniano².

Em 1858, Jules Regnault, pensando sobre o fenômeno descoberto por Robert Brown, sugere então que o movimento seria advindo da absorção de luz, aquecendo localmente o fluido e trazendo à tona correntes de movimento no fluido⁴⁹. Em 1863, Christian Wiener argumenta que o movimento dessas partículas deve ser atribuído a movimentos moleculares internos do próprio fluido⁵⁰. Por mais que Wiener seja homenageado por ser a primeira pessoa que propõe a real natureza do movimento Browniano, o mesmo baseou sua fundamentação de movimento molecular no antigo conceito de átomos, onde se têm átomos materiais, e, átomos constituídos a partir de éter, os "átomos etéreos" ².

Entre 1874-1880, Delsaux, Thirion e Carbonelle trouxeram a ideia de que as distribuições de movimento estão na raiz do fenômeno. Ou seja, existe uma distribuição de velocidades moleculares, a qual traz existência a variações na densidade do fluido (e, conseqüentemente, da pressão), em uma esfera local, microscópica⁵¹. Conforme argumenta Mazo, Doi e Edwards em seus livros, esses três cientistas belgas, citados anteriormente, tinham a ideia correta, porém, não trabalharam quantitativamente a ponto de conseguir comparar seus resultados com os obtidos experimentalmente^{2,4}.

Após este período, outros fizeram suas considerações e contribuíram para o assunto^{2,52}, porém, todos sem sucesso algum. Nesse momento, foi constatado que a abordagem utilizada para medir a velocidade ($\Delta x/\Delta t$) trazia resultados intrigantes. Pois, a razão do deslocamento da partícula num intervalo de tempo depende do próprio intervalo de tempo (o que é normal), mesmo quando esse intervalo de tempo torna-se muito pequeno (o que não é normal). Assim, surge um problema: o quociente, expresso pela velocidade, não parecia ter um limite quando o intervalo de tempo era muito pequeno. Essa ideia mantém-se até 1905, quando Einstein tenta entender esse comportamento em seu trabalho⁷.

2.1.3 Contribuição de Einstein

Albert Einstein (1879-1955) publicou, em 1905, 4 artigos científicos que despertaram atenção na época^{7,53-55}. Desses artigos, um deles é sobre movimento Browniano⁷. Conforme Islam traz em seu artigo comparativo entre os modelos de Einstein e Smoluchowski⁵⁶, Einstein desenvolve a teoria elementar do movimento Browniano, fazendo com que a mesma torne-se mais atrativa para os químicos. A parte mais atrativa do desenvolvimento de Einstein é a relação criada entre os parâmetros de movimento Browniano (microscópico), e, o coeficiente de difusão oriundo da Lei de Fick (macroscópico), conforme Eq. (1). Fazendo essa junção via conceitos estabelecidos da termodinâmica, tais como: entropia e potencial químico⁵⁶.

$$D = \beta k_B T \quad (1)$$

Na Eq. (1), D é o coeficiente de difusão, β a mobilidade, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. A Eq. (1) corresponde à forma simplificada da relação de Einstein, podendo ser aplicada para sistemas de partículas carregadas⁷, semicondutores^{57,58} e células eletrolíticas⁷. Num processo de difusão, as partículas estão se movendo sob ação de um potencial externo variável. A ampla aplicabilidade dessa relação reside no fato de Einstein ter negligenciado o termo de aceleração, associado movimento das partículas, assumindo que, a cada ponto do sistema, há um balanço proporcional entre a força de resistência descrita pela Lei de Stokes e a agitação térmica da partícula que causa movimento intrínseco^{56,59}.

A relação de Einstein foi o primeiro exemplo do teorema da flutuação-dissipação (TFD), sendo posteriormente confirmado por Ryogo Kubo⁶⁰. O TFD afirma que, em um processo que dissipa energia na forma de calor, existe um processo oposto que é relacionado as flutuações térmicas do sistema (desvios aleatórios de um sistema atômico em equilíbrio causados pela ação da temperatura)⁶⁰. Por exemplo, se uma partícula está se movendo por um fluido, a mesma está sujeita a força de arrasto devido à resistência do próprio fluido. O arrasto dissipa a energia cinética contida, transformando-a em calor. As flutuações (movimentos) resultantes disso é, justamente, o movimento Browniano^{7,60}.

De fato, uma abordagem microscópica do fenômeno de Robert Brown não é útil para calcular algumas quantidades dinâmicas de interesse (viscosidade, por exemplo). Portanto, uma equação fenomenológica que descreve o movimento Browniano baseado em leis macroscópicas, é uma abordagem mais conveniente^{4,56}. Para obter as resultantes desse tratamento fenomenológico, é necessário esclarecer e entender considerações intrínsecas do movimento Browniano, sendo essas: (i) diferentemente do processo de difusão, o movimento Browniano independe da existência de alguma força resultante externa. (ii) Matematicamente falando, os sistemas estudados geralmente não apresentam um limite real definido, definidos de $(-\infty, +\infty)$, ou seja, a ideia do "béquer infinito"; enquanto que experimentalmente existe um limite real definido; (iii) movimento Browniano com força resultante igual a zero tem velocidade média, em qualquer ponto do sistema, igual a zero (difusão sempre terá um valor diferente de zero)⁵⁶.

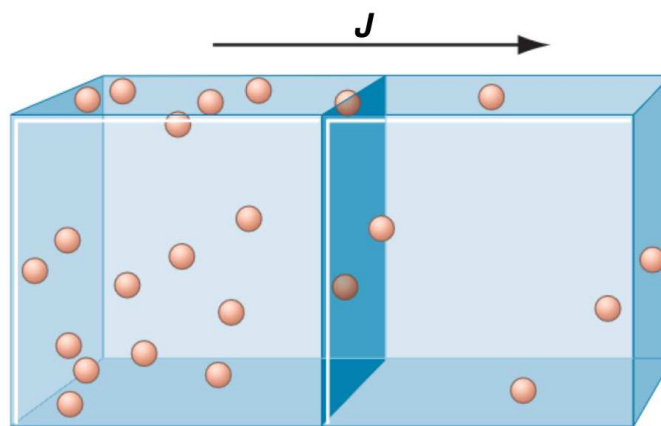
No estado estacionário do sistema (longo regime de tempo), considerando o movimento Browniano sem a presença de uma força/potencial externo, pode-se assumir que a velocidade u de diferentes moléculas, em qualquer ponto, será diferente e seguirá a lei de distribuição $\psi(u)$ (com $t \rightarrow \infty$). A lei de distribuição $\psi(u)$ denota a fração de moléculas que têm velocidade entre $u + du$, ou seja, descreve como a velo-

cidade u das moléculas estão distribuídas. Pode-se afirmar que a lei de distribuição $\psi(u)$ é simétrica, ou seja, para cada molécula com velocidade $+u$ terá outra igualmente com velocidade $-u$, portanto, todas as velocidades u naquele espaço podem ser regidas por $\int_u^{u+du} \psi(u) du$. Desse modo, pode-se assumir que as moléculas tenham uma velocidade média $\bar{u}$ conforme Eq. (2)⁵⁶.

$$\bar{u} = \int_{-\infty}^{+\infty} u\psi(u)du = 0 \quad \text{com} \quad \psi(u) = \psi(-u) \quad (2)$$

Eq. (2) indica que, a distribuição de velocidade das moléculas envolvidas no movimento Browniano independe da posição x de cada espécie, e, por apresentar uma lei de distribuição de velocidades $\psi(u)$ simétrica, a velocidade média $\bar{u}$ será igual a zero⁵⁶. Agora, para o processo de difusão, também em estado estacionário, existe a presença de um potencial externo, sendo ele, o gradiente de concentração que as moléculas estão sujeitas. Para entender esse conceito, considere um conjunto de moléculas de gás, com concentração $v(x)$, aprisionadas dentro de um paralelepípedo e separadas por uma parede (Figura 1), onde, o equilíbrio desse sistema é caracterizado por uma distribuição espacial igualitária das moléculas (mesma quantidade para ambos os lados do recipiente). Conforme pode ser visto na Figura 1; esse sistema não está em equilíbrio, se a parede for removida, acontecerá um movimento das moléculas, com velocidade média $\overline{u(x)}$, de modo a atingir o estado de equilíbrio. Esse movimento das moléculas para atingir o equilíbrio gera o fluxo J ⁶¹.

Figura 1 – Esquema representativo ilustrando o processo de difusão das moléculas de gás aprisionadas em um paralelepípedo.



Fonte: Thomas Engel e Philip Reid, 2013⁶¹

Eq. (3) denota o fluxo das moléculas envolvidas no processo de difusão previamente explicado. Veja que, agora, a velocidade média $\overline{u(x)}$ das moléculas envolvidas no processo depende da posição x de cada espécie, portanto, a lei de distribuição também dependerá de $\psi(u,x)$. Macroscopicamente falando, pode-se assumir que, em algum ponto de posição x todas as moléculas podem ser descritas por uma velocidade

em uma direção preferencial. Tomando a Figura 1 como exemplo, existe um ponto x onde todas as velocidades das moléculas, de ambos os lados, movendo-se em distintas direções, podem ser representadas por uma velocidade resultante e distância preferencial. Nesse caso, não está sendo avaliado cada $\psi(u, x)$, e sim, a resultante observada do processo inteiro de difusão.

$$\overline{u(x)} \cdot v(x) = J = \text{cte.} \quad (3)$$

O sistema é aproximado como linear, de tal modo que a concentração linear $v(x)$, expressa em $\text{moléculas} \cdot \text{m}^{-3}$, é uma função contínua e decrescente de x , ou seja, em $t \rightarrow \infty$, a concentração das moléculas por volume do recipiente cúbico tende a diminuir, pois, elas irão se movimentar devido ao gradiente de concentração (no caso da Figura 1, devido à distribuição espacial igualitária). Analogamente, pela Eq. (3), a velocidade média $\overline{u(x)}$ é uma função contínua e crescente de x , isto é, o movimento das moléculas difundindo é acelerado⁵⁶. Sendo assim, pode-se escrever uma equação para a velocidade média $\overline{u(x)}$ do processo de difusão tal qual Eq. (2) para o movimento Browniano, portanto, Eq. (4).

$$\overline{u(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} u\psi(u, x)du > 0 \quad \text{com} \quad \psi(x, u) - \psi(x, -u) > 0 \quad (4)$$

Note pela Eq. (4) que, a velocidade média positiva $\overline{u(x)}$ do processo de difusão não é igual a zero como no movimento Browniano, e sim, sempre maior que zero (positiva devido a direção do movimento). Isso acontece devido à existência do gradiente de concentração, no caso exemplo da Figura 1, à distribuição espacial das moléculas de gás não ser igualitária. Termodinamicamente, o gradiente criado devido à distribuição espacial representa o gradiente do potencial químico, isto é, a diferença existente no potencial químico em distintos pontos x do recipiente cúbico onde as moléculas de gás estão aprisionadas⁶¹. Ademais, a lei de distribuição $\psi(u, x)$ deixa de ser simétrica por depender da posição x , demonstrando que o sistema não está em equilíbrio.

Resumidamente, a lei de distribuição $\psi(u)$ do movimento Browniano denota que as moléculas do sistema estão em equilíbrio (condição esperada devido à ausência de força/potencial externo), isto é, a probabilidade delas se moverem para direita ou esquerda, com velocidade $+u$ ou $-u$, é a mesma. Em contraste, a lei de distribuição $\psi(u, x)$ do processo de difusão mostra que o equilíbrio não é mais existente (devido à presença de um potencial externo resultante do gradiente de concentração), portanto, indicando que a probabilidade das moléculas se moverem para direções diferentes, com velocidades distintas, não é a mais a mesma. Em outras palavras, para o processo de difusão, existe uma maior probabilidade de terem moléculas com velocidades na direção do fluxo J , do que o contrário.

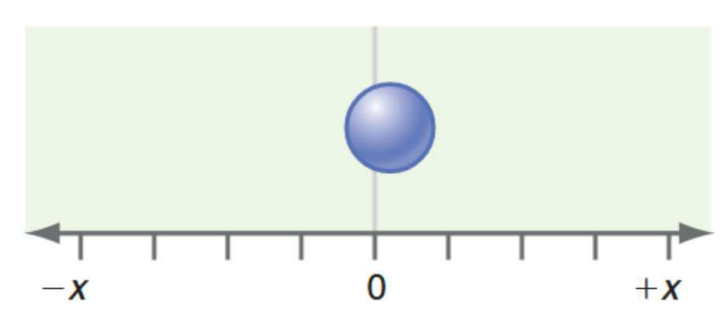
Einstein conhecia a teoria de flutuações advinda da Lei de Distribuição de Maxwell-Boltzmann, segundo a qual, se α é um parâmetro observável de um

sistema em equilíbrio mecânico e térmico com sua vizinhança, então, a densidade de probabilidade dP que o valor de α possa desviar, a qualquer instante, do estado de equilíbrio é expresso pela Eq. (5), onde, φ é o potencial termodinâmico, N_A a constante de Avogadro, Z uma constante arbitrária, R a constante universal dos gases e T temperatura⁵⁶. O potencial termodinâmico é uma função que depende somente do fator α , $\varphi(\alpha)$, $\varphi(\alpha)$ expressa o custo termodinâmico envolvido em tirar uma molécula do seu estado de equilíbrio no sistema^{56,61}.

$$dP = Z \exp^{-N_A \varphi / (RT)} d\alpha \quad (5)$$

Eq. (5) mostra que a probabilidade de encontrar um sistema no estado α , fora do estado de equilíbrio, é expressa por um decaimento exponencial com o custo do potencial termodinâmico $\varphi(\alpha)$. Considerando o movimento linear das moléculas ao longo do eixo x , de acordo com a Figura 2, o parâmetro α pode ser a distância x ao longo do eixo, portanto: $\alpha = x \quad \therefore \quad \varphi(\alpha) = \varphi(x)$. Então, Einstein substituiu a probabilidade dP na Eq. (5) pelo número de moléculas n , obtendo Eq. (6), onde, $v(x)$ é a concentração linear ao longo do eixo x ^{56,62}.

Figura 2 – Ilustração mostrando o movimento das moléculas sob o eixo x . Indicando que o parâmetro α e a distância x podem se relacionar tal qual $\alpha = x$.



Fonte: Thomas Engel e Philip Reid, 2013⁶¹

$$dn = v(x)dx = Z \exp^{-\varphi N_A / (RT)} dx \quad (6)$$

De acordo com a termodinâmica de não-equilíbrio^{63–65}, o gradiente de potencial químico existente dentro de um sistema é a força termodinâmica associada ao fluxo de difusão, em outras palavras, a diferença de potencial químico entre cada ponto do sistema é a razão por trás do fluxo macroscópico de moléculas⁵⁶. Desse modo, a relação entre concentração molar C_m , expressa em $\text{mol} \cdot \text{m}^3$ e potencial químico μ é descrita pela Eq. (7), onde μ_0 é o potencial químico do estado de referência (puro, padrão, etc.), R é a constante universal dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta. Além disso, veja nas Eqs. (8) e (9), que a concentração linear $v(x)$ e o potencial químico μ podem ser reescritos em unidades moleculares^{56,62}.

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(C_m) \quad (7)$$

$$\xi = \frac{\mu}{N_A} \quad (8)$$

$$v = N_A C_m \quad (9)$$

Na Eq. (8), ξ é o potencial químico, por partícula, em unidades moleculares. Já na Eq. (9), agora a concentração linear $v(x)$ tornou-se diretamente ligada à quantidade de moléculas (concentração molar C_m). Combinando Eq. (6), Eq. (7), Eq. (8) e Eq. (9), é possível chegar na Eq. (10), logo abaixo^{56,62}.

$$v = \rho \exp^{N_A \xi / (RT)} \quad \text{com} \quad \rho = N \exp^{-N_A \xi_0 / (RT)} \quad (10)$$

Conforme discutido por Islam⁵⁶, o conceito do potencial termodinâmico ϕ usado é divergente, uma vez que Einstein define que o potencial ϕ relaciona-se com o desvio que uma molécula apresenta do seu estado de equilíbrio termodinâmico (conforme denotado nos parágrafos anteriores). Porém, para processos de difusão, não é possível considerar tal estado de equilíbrio termodinâmico, visto que uma característica intrínseca desses processos é a existência de um gradiente de concentração ($\nabla v \neq 0$). Isto é, uma variação da concentração linear ($\partial v / \partial x \neq 0$), gerando potenciais químicos distintos ao longo do sistema ($\partial \mu / \partial x \neq 0$) e, conseqüentemente, criando um fluxo de moléculas ($J \neq 0$)⁵⁶.

Supondo que numa solução líquida haja n moléculas suspensas; em um intervalo de tempo t , a coordenada no eixo x de cada uma dessas moléculas alterou por um fator Δ (sendo que Δ tem um valor diferente para cada molécula). Assim, Einstein assume então que existe uma lei de probabilidade tal que o número de partículas dn que se deslocam entre os pontos no espaço Δ e $\Delta + d\Delta$, em um tempo t , possa ser expresso na forma da Eq. (11), na qual $\psi(\Delta)$ é a função de distribuição do deslocamento de cada molécula.

$$dn = n\psi(\Delta)d\Delta \quad \text{para} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\Delta) = 1 \quad (11)$$

$$\text{com} \quad \psi(\Delta) = \psi(-\Delta) \quad (12)$$

O conceito de "velocidade" ou "função de distribuição de energia" oferece fácil compreensão física e correlação química. Porém, a partir desse momento, foge-se de uma interpretação física, pois, para explicar o modelo de Einstein, é introduzido

um conceito que não é uma propriedade física, a "função de distribuição de deslocamento" ^{56,62}. Observe que, velocidade é uma propriedade intrínseca de uma partícula em um dado momento e num dado espaço, porém, deslocamento não ⁵⁶.

Com essa interpretação, note que as moléculas ainda não cobriram a distância Δ , mas, elas têm a capacidade de cobrir essa distância Δ nos próximos intervalos de tempo t , independente do caminho que seja tomado nesses intervalos de tempo ⁵⁶. O uso da função de distribuição de deslocamento $\psi(\Delta)$ cria uma independência com a posição $x = \alpha$ e, não necessita saber da velocidade $u(x)$ ou direção do fluxo $\vec{J}$.

Einstein assumiu que a Lei de Stokes descrevia a resistência que as moléculas em movimento sofriam na solução. Portanto, cada uma dessas moléculas era sujeita a uma força descrita pela Eq. (13); onde, η é a viscosidade do solvente dessa solução, R o raio esférico da molécula que sofre ação dessa força de resistência e, $\vec{v}$ a velocidade do fluxo relativo à molécula ⁵⁶. Também, comparou o movimento Browniano com a primeira da Lei de Fick para processos de difusão (Seção 2.2.1) e, concluiu que a velocidade média $\bar{u}$, sendo essa um limite da média de todas as moléculas naquele ponto $x = \alpha$, pode ser descrita como Eq. (14) (B é uma constante arbitrária).

$$\overline{F_d} = -6\pi\eta R\vec{v} \quad (13)$$

$$\bar{u} = B \left(-\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_{x=\alpha} \quad (14)$$

A partir da Eq. (14), é definido que o número resultante de moléculas n_1 passando pelo ponto x no espaço de tempo t , tendo direção positiva do eixo x (da esquerda para direita na Figura 2), pode ser descrito na Eq. (15). Novamente, Einstein relaciona e expressa a Eq. (15) em termos da primeira Lei de Fick (Seção 2.2.1), gerando a Eq. (16). Onde, a constante arbitrária B é definida como o coeficiente de difusão de Fick D .

$$\Delta n_1 \approx B \left(-\frac{d\xi}{dx} \right)_{x=\alpha} v(\alpha) \Delta t \quad (15)$$

$$n_1 = -D \frac{dv(x)}{dx} t \quad (16)$$

Após equacionar Eq. (15) com Eq. (16), tentando relacionar o movimento Browniano com o processo de difusão, chega-se à Eq. (17). Deve-se esclarecer que o desenvolvimento matemático para chegar na Eq. (17) não é direto; é necessário mudar o espaço de integração de $(-\infty, +\infty)$ para $(0, +\infty)$, re-equacionar parâmetros tais como ξ e, redefinir quantidades (n_1 , por exemplo) ⁵⁶. Basicamente, criar a união matemática entre o micro e macroscópico. Por sua vez, tendo Eq. (17), na condição de $x = 0$, ao invés de $x = \alpha$, podemos escrever o coeficiente de difusão obtido por Einstein, Eq. (18) ^{4,56,62}.

$$D = \frac{BRT}{N_A} = \frac{\overline{\Delta^2}}{2t} \quad (17)$$

$$D = \frac{BRT}{N_A} = \frac{\overline{x^2}}{2t} \quad (18)$$

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad (19)$$

Considerando seu problema inicial, o caso das partículas em suspensão, Einstein deduziu a partir dos seus resultados, Eqs. (15) e (18), que, o deslocamento quadrático médio cresce linearmente com o tempo, isto é, $\overline{x^2} \propto t$; enquanto a raiz do deslocamento quadrático médio cresce proporcionalmente a $t^{1/2}$ ^{4,56}. Assim, explicando porque as medições de velocidade nos experimentos passados, das partículas em suspensões submetidas a movimento Browniano, foram falhas. Pois, em intervalos de tempo muito pequenos, o deslocamento dessas partículas seria negligenciável, logo, a velocidade não existiria^{2,4}.

2.1.4 Contribuição de Smoluchowski

Por mais que tenha resolvido o problema na época, é preciso considerar as limitações do trabalho de Einstein. Por exemplo, a consideração de potencial externo zero (sem forças atuantes), a natureza do coeficiente de difusão, ou então, a dependência de intervalos de tempo, e espaço, muito grandes^{4,56}. Sabendo disso, a abordagem fenomenológica para explicar o movimento Browniano, na época, mudou seu foco para o trabalho de Smoluchowski^{2,4}.

Smoluchowski, em meados 1915-1917, usou uma abordagem matemática idêntica a de Einstein, baseando-se numa ideia probabilística e pensando em fatores termodinâmicos (potencial químico). Posteriormente, substituiu para uso de uma expressão em função do logaritmo natural da concentração de partículas (apoiando-se, novamente, na estatística). Porém, diferentemente do físico alemão que conectou a ideia probabilística do movimento Browniano (microscópico) com o potencial químico de processos termodinâmicos irreversíveis, tais como a difusão (macroscópico)^{2,65}; Smoluchowski usou uma abordagem probabilística pensando no caminho aleatório das partículas, e, criou a ponte entre o micro e macroscópico através da estatística².

Uma partícula está sujeita ao movimento Browniano porque sofre alteração em seu momento linear devido colisões moleculares⁵⁶. Por sua vez, uma segunda colisão tem tanto a capacidade de devolver a partícula para sua posição inicial, quanto empurrá-la mais longe. Desse modo, o problema se reduz a determinar a distância média na qual a partícula irá percorrer em uma dada direção, isso se, a colisão que causou seu movimento é aleatória⁵⁶. Se uma partícula livre, num intervalo de tempo, der N passos com distância λ , sendo p o número de passos que se afasta da origem,

e q o número de passos que se aproxima da origem, de tal modo que N é expresso como Eq. (20). Então, a distância que separa a partícula da origem é $s\lambda$, valendo então a Eq. (21)^{4,56}.

$$N = p + q \quad (20)$$

$$s\lambda = p - q \quad (21)$$

Eqs. (20) e (21) denotam que, a cada passo, a partícula pode se mover para frente (p) ou para trás (q) da origem, com, em ambos os casos, uma probabilidade de $1/2$ disso acontecer^{4,56}. Portanto, pode ser assumido que o caminho descrito por N passos é apenas uma ordem particular e específica de movimentos p e q (em relação a origem). Dessa maneira, o número de caminhos distintos que pode ser gerado a partir de N passos pode ser descrito como Eq. (22). Considerando que a probabilidade de cada passo p e q é $1/2$, então, para qualquer caminho gerado a partir dos N passos tem-se $(1/2)^N$. Assim, a probabilidade P da partícula ter, exatamente, p passos se afastando da origem é descrita pela Eq. (23) (onde o análogo para q também é verdadeiro)⁴.

$$\binom{N}{p} = \frac{N!}{p!q!} \quad (22)$$

$$P(p) = \binom{N}{p} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (23)$$

Eq. (23) denota a distribuição de partículas no sistema após os N passos tomados, sendo que cada passo p está se afastando da origem. Considerando Eq. (20), temos que $q = N - p$, podendo substituir essa igualdade na Eq. (21) e obter Eq. (24). Usando agora a Eq. (24) para substituir na Eq. (23), chega-se na Eq. (25). Onde, é denotado a distribuição das partículas no sistema após os N passos tomados em ambas as direções em relação à origem (com uma combinação de passos p e q)^{66,67}.

$$s = 2p - N \Rightarrow p = \frac{N+s}{2} \quad \text{e} \quad q = \frac{N-s}{2} \quad (24)$$

$$P(s) = \binom{N}{(N+s)/2} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

$$P(s) = \frac{N!}{\left(\frac{N+s}{2}\right)! \left(\frac{N-s}{2}\right)!} 2^{-N} \quad (25)$$

Smoluchowski considera que, para um processo de difusão, o valor de N passos tomados é uma quantidade muito grande, fazendo então com que o fatorial $N!$,

presente na Eq. (25), se torne um valor maior ainda. Em contrapartida, o caminho da partícula a origem s é, geralmente, um valor bem menor do que $N^{66,67}$. Aqui, Smoluchowski aplica a aproximação de Stirling (Eq. (26)) na Eq. (25), desenvolve os termos da equação (juntando termos similares em evidência), considera que $N \gg |s|$, simplifica gradualmente através de propriedades logarítmicas e, finalmente, deriva Eq. (27)^{56,66,67}.

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad (26)$$

$$P(s) \approx \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} e^{-s^2/2N} \quad (27)$$

A Eq. (27) descreve a distribuição de probabilidade P das partículas do sistema, indicando que, após um total de N passos em alguma direção, uma partícula tenha se afastado da origem percorrendo s caminhos (trajetórias). Considerando que, x traz informações sobre a magnitude do movimento em relação à origem, ou seja, desvio positivo ou negativo; t é o tempo para o deslocamento total da partícula e, u a velocidade da partícula, então, surge a relação da Eq. (28)^{4,56}. Onde, x traz informações sobre o deslocamento total realizado pela partícula, e, a velocidade no tempo pode ser acessada através do produto do número de passos N pela distância λ .

$$x = s\lambda \quad \text{e} \quad N\lambda = ut \quad (28)$$

Consequentemente, juntando Eq. (27) com Eq. (28) podemos chegar na Eq. (29). Repare na Eq. (29) que, agora, a distribuição de probabilidade para as partículas do sistema depende da posição x e do tempo t . Smoluchowski compara seu resultado, Eq. (29), com a solução matemática para o problema de difusão em uma dimensão (Eq. (30)), resultado já conhecido na época devido aos desenvolvimentos de Fick (Seção 2.2.1) e Einstein (Seção 2.1.3). Assim, acessa o coeficiente de difusão D , Eq. (31). Em Eq. (31), $\bar{u}$ denota a velocidade média das partículas na direção x (sendo $\bar{u} = u/4$), e λ , agora, o caminho livre médio⁵⁶.

$$P(x,t) = \left(\frac{2\lambda}{\pi ut} \right)^{1/2} \exp^{-x^2/(2\lambda ut)} \quad (29)$$

$$P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (30)$$

$$\begin{aligned}
4Dt &= 2\lambda \bar{u} t \\
D &= \frac{2}{4t} \lambda \bar{u} t \\
D &= \frac{1}{2} \lambda \bar{u}
\end{aligned} \tag{31}$$

Substituindo Eq. (31) em Eq. (29), tem-se Eq. (32). Assim como Einstein, Smoluchowski cria, a partir da Eq. (32), a relação entre movimento Browniano e difusão⁵⁶. Na Eq. (29), a distribuição de probabilidade de deslocamento das partículas $P(x,t)$ é governado pelos movimentos microscópicos (velocidade u e deslocamento λ). Já na Eq. (32), a distribuição de probabilidade de deslocamento de partículas torna-se algo governado pelos movimentos macroscópicos, justamente por incorporar o coeficiente de difusão D , o qual, exprime a capacidade de transporte das partículas naquele sistema.

$$P(x,t) = \frac{\lambda}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp^{-x^2/(4Dt)} \tag{32}$$

Conforme Islam ressalta em seu trabalho⁵⁶, Smoluchowski considerou λ constante, o que faz sentido quando pensado que a concentração da partícula é uniforme por todo o sistema. Porém, em um processo real de difusão, a concentração varia em larga escala, ou seja, a partícula é sujeita ao gradiente de concentração. Desse modo, para representar a realidade do processo, λ deveria ser considerado inversamente proporcional à concentração. Sendo assim, o coeficiente de difusão D também deveria ser considerado inversamente proporcional a concentração. Derivando Eq. (32) podemos obter a densidade de probabilidade infinitesimal dP desse sistema, logicamente que sob as mesmas condições, portanto, Eq. (33).

$$dP = \left(\frac{1}{2(\pi Dt)} \right)^{1/2} \exp^{-x^2/(4Dt)} dx \tag{33}$$

Finalmente, pegando Eqs. (32) e (33), considerando que essas funções são do tipo par (para cada x no domínio delas, vale que $f(x) = f(-x)$), mudando o espaço de integração, e, introduzindo a ideia do deslocamento médio quadrado $\langle x^2 \rangle$, é possível chegar na Eq. (34). Repare que, Eq. (34) é matematicamente idêntica ao resultado obtido por Einstein na Eq. (18).

$$\overline{x^2} = \frac{\int_0^\infty x^2 dP}{\int_0^\infty dP} = 2Dt \tag{34}$$

Diante do exposto, considerando uma abordagem de esfera simétrica para cada partícula/molécula presente no sistema, conhecendo a relação para o coeficiente de difusão D , delimitando as condições de contorno para seu sistema e, considerando a

difusão como um processo bimolecular no estado estacionário, Smoluchowski define a constante de velocidade de uma reação química, cineticamente controlada por difusão, tal qual Eq. (35). Definindo que, a constante de velocidade do processo químico, que ocorre a distância R , é baseado na difusão das espécies simetricamente esféricas, a qual, é controlada pelo coeficiente de difusão mútua D (somatório do coeficiente de difusão específica de cada partícula, valendo: $D = \sum_{i=1}^n D_1 + D_2 + \dots + D_n$).

$$k_{ES} = 4\pi DR \quad (35)$$

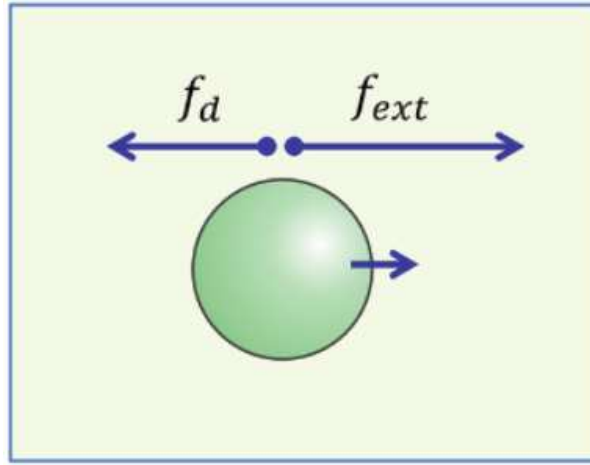
Portanto, nesse ponto, surge uma comparação importante dentre ambas as abordagens aqui discutidas. Enquanto ambos, Einstein e Smoluchowski, usaram desenvolvimentos matemáticos similares, os resultados do primeiro tornam o coeficiente de difusão algo constante, já os resultados do último, tornam o coeficiente de difusão algo dependente da concentração das espécies, mais precisamente, inversamente proporcional a concentração das mesmas⁵⁶.

2.1.5 Contribuição de Langevin

Einstein e Smoluchowski partem de ideias distintas, porém, obtém modelos muito similares. Smoluchowski vem de uma ideia completamente estatística, enquanto Einstein já aborda o problema utilizando a dinâmica de movimento de partículas. O primeiro apoia-se constantemente na função da distribuição de probabilidade, enquanto o último evolui seu desenvolvimento para conceitos termodinâmicos². Porém, ambos os modelos falham quando é necessário correlacionar os valores calculados com resultados obtidos experimentalmente. Isso acontece, pois, essas reações são sujeitas as forças das moléculas de solvente que estão ao seu redor. Por exemplo, a força de arraste que a molécula sofre ao tentar se mover pelo solvente, ou, a força resultante advinda das incessantes colisões com as moléculas do solvente, e também, de soluto^{2,4}.

Desse modo, surge a necessidade por um modelo capaz de explicar matematicamente o que é observado experimentalmente. Em 1908, Paul Langevin responde a essa necessidade^{2,4}. A ideia de Langevin era tratar os valores médios da força de forma dinâmica, e, a parte residual da força de forma probabilística^{2,9,68}. Considere as forças agindo sob uma partícula em num fluido (solvente) à medida que puxamos ela pelo fluido (Figura 3).

Figura 3 – Esquema de forças atuando sob a partícula a medida que ela é puxada através do fluido. Sendo F_{ext} a força externa que a puxa, e, F_d a força que o fluido exerce na partícula.



Fonte: Andrei Tokmakoff, 2022⁶⁸

Essas forças podem ser expressas como uma soma dos seus valores médios e, os valores que variam da média. A partícula é puxada com uma força externa F_{ext} , a qual, é inversamente proporcional à força com que o fluido exerce na partícula para mantê-la no lugar F_d (Figura 3). Assim, essas forças agem para tentar movimentar a partícula, o que por consequência, tenta movimentar o fluido, podemos então escrever F_d como Eq. (36)^{9,68,69}, na qual u é a velocidade da partícula relativa ao fluido, ζ é o coeficiente de fricção, que age como uma constante de proporcionalidade^{9,68}. Consoante a segunda Lei de Newton, na qual é equacionado força resultante com massa e aceleração de partículas, podemos então escrever a seguinte equação para o sistema proposto, Eq. (37)⁶⁸.

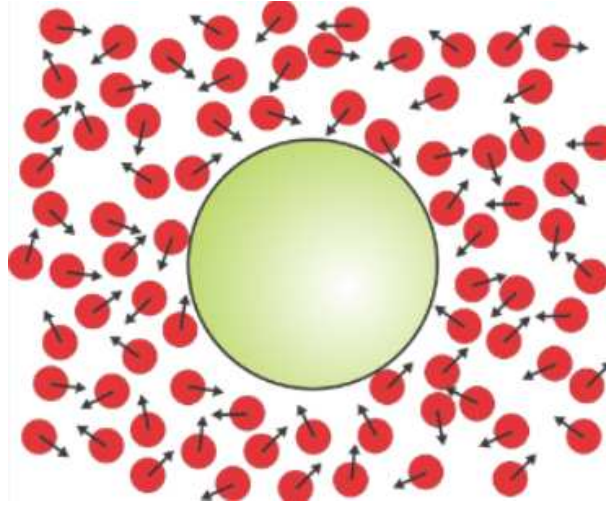
$$F_d = -\zeta u \quad (36)$$

$$m \frac{du}{dt} = F_d + F_{ext} \quad (37)$$

A equação diferencial Eq. (37), de início, não tem solução, devido saber-se pouco sobre F_{ext} ². Porém, microscopicamente, existem forças dependentes do tempo, as quais são oriundas das moléculas do fluido, e, essas exercem uma força F_R na molécula presente no fluido (Figura 4), assim, fazendo com que as interações moleculares, advindas das colisões entre partícula-fluido (soluto-solvente), possam ser transformadas em uma média. Desse modo, podendo equacionar F_R como Eq. (38), e, a partir da segunda Lei de Newton, Eq. (39)^{9,68}.

$$\overline{F_R}(t) = -\sum_i \overline{F_i}(t) \quad (38)$$

Figura 4 – Esquema representativo mostrando as partículas do fluido, em vermelho, com seus respectivos vetores de força, e em verde, a partícula presente no fluido.



Fonte: Andrei Tokmakoff, 2022⁶⁸

$$m \frac{du}{dt} = F_d + F_{ext} + F_R(t) \quad (39)$$

Perceba agora que a força que o fluido exerce na partícula, F_d , estará presente mesmo se a partícula não estiver sendo puxada, $F_{ext} = 0$. Assim, sendo, Eq. (39) pode ser resolvida da forma abaixo, obtendo então a equação de Langevin, Eq. (40)^{9,68}.

$$m \frac{du}{dt} = F_d + F_R(t)$$

$$m \frac{du}{dt} = -\zeta u + F_R(t)$$

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} + \zeta \frac{du}{dt} - F_R(t) = 0 \quad (40)$$

Sendo assim, Langevin, em posse da Eq. (40), foi capaz de cumprir com sua ideia inicial, pois, a equação que governa as variações espontâneas dessa partícula (soluto) é determinada via somatório das forças que o fluido (solvente) exerce na partícula (dinâmica de partícula, Einstein), com as variações causadas a partir dos efeitos dessa última força (probabilística, Smoluchowski). Mais que isso, devido suas considerações sobre força das partículas do meio, colisões soluto-solvente, forneceu um modelo que pudesse ser usado em mais experimentos.

2.2 Processos de Difusão

Conforme mostrado anteriormente, existe uma conexão intrínseca entre movimento Browniano e processos de difusão. Segundo o Prof. Andrei Tokmakoff:

*difusão é o acontecimento, macroscópico, resultante do movimento Browniano de moléculas, microscópicas, que estão submetidas a um gradiente de concentração*⁶⁹.

Desse modo, para compreender melhor como o movimento Browniano (microscópico) resulta em difusão (macroscópica), é essencial introduzir as Leis de Fick, que formalizam esse fenômeno. Estas estabelecem que o fluxo de partículas, ou fluxo de massa, é proporcional ao gradiente de concentração, ou seja, a mudança na concentração ao longo do espaço^{5,6,61}. Essa lei é fundamental para a compreensão de processos físicos, químicos e biológicos^{14–16,70–72}, como será demonstrado a seguir.

2.2.1 As Leis de Fick

Em 1855, o fisiologista Adolf Fick publicou seu artigo referente as leis que governam processos de transporte de massa, via processos de difusão, em sólidos. As leis de Fick, bem como as equações que governam a mesma, ficaram muito conhecidas com o passar dos anos por 2 motivos: (i) Fick conseguiu terminar o trabalho de Thomas Graham e, (ii) propôs leis que são análogas aos modelos que estavam sendo estudados e difundidos na época, tais como: lei de Darcy (fluxo hidráulico), lei de Ohm (transporte de carga) e a lei de Fourier (transporte de calor)^{5,6}.

Segundo Thomas Engel⁶¹, difusão é o processo no qual uma densidade de partículas evolui em resposta a um gradiente espacial de concentração. Conforme mencionado anteriormente, Seção 2.1.3, o gradiente espacial de concentração representa uma variação no potencial químico e, portanto, o sistema tende ao equilíbrio via eliminação desse gradiente⁶¹. Na verdade, Engel estabelece que difusão é um fenômeno de transporte, onde, ocorre a evolução (transporte) de uma propriedade do sistema como resposta a uma distribuição (estado) de não equilíbrio. Para difusão, está ocorrendo o transporte de matéria; para condutividade térmica, ocorre o transporte de energia; para viscosidade, transporte de momento linear⁶¹.

Uma ideia central que surge quando pensado sobre fenômenos de transporte é o conceito de fluxo, definido como a quantidade transportada por uma área estabelecida dentro de um período de tempo⁶¹. O surgimento do fluxo ocorre naturalmente como resposta a existência de um desequilíbrio espacial, ou gradiente, na propriedade (matéria, energia, etc.) de algum sistema, agindo sempre no sentido contrário ao gradiente, isto é, tentando retornar ao estado de equilíbrio do sistema⁶¹. A ideia matemática geral para qualquer fenômeno de transporte envolve a relação entre o fluxo J_x o gradiente espacial, e, pode ser representado conforme Eq. (41).

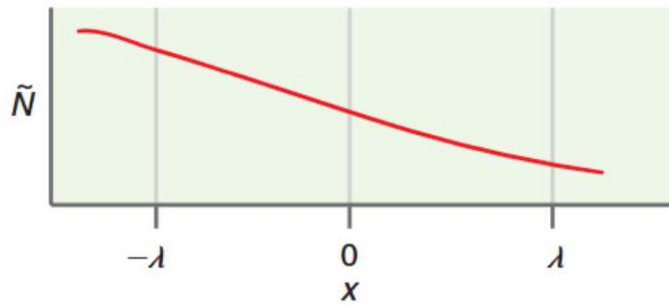
$$J_x = -\theta \frac{d \text{prop.}}{dx} \quad (41)$$

A derivada da Eq. (41) representa o gradiente espacial de alguma propriedade (*prop*) de interesse do sistema (matéria, energia, etc) e, tem relação linear com o fluxo J_x . O sinal negativo denota que o fluxo sempre age no sentido contrário do gradiente. O fator θ é, matematicamente, uma quantidade que serve como constante de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente, é chamado genericamente de "coeficiente de transporte" ⁶¹. O coeficiente de transporte é uma propriedade particular de cada tipo de sistema, visto que existem distintos fenômenos de transporte, conforme previamente mencionado.

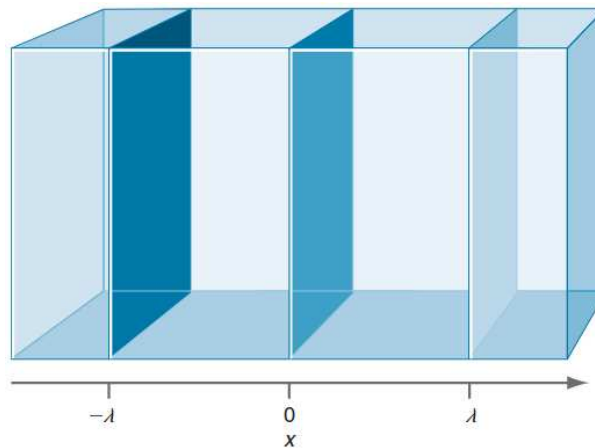
Considerando o caso de difusão das moléculas de um gás dentro de um recipiente cúbico (Figura 5), existe um gradiente da densidade numérica de moléculas de gás $\tilde{N}$ que gera o fluxo das mesmas, ou seja, existe uma diferença na densidade numérica de moléculas que causa o seu movimento por unidade de tempo através de um plano imaginário localizado em $x = 0$ com área A , Figura 5a e Figura 5b ilustram o processo de difusão descrito. O plano localizado em $x = 0$ (Figura 5b) é o plano de fluxo, referência, enquanto os planos localizados em $\pm\lambda$ representam o livre caminho médio que as moléculas podem fazer dentro do recipiente. Portanto, o fluxo resultante advém do movimento que as moléculas fazem, de uma região $-\lambda$ para região $+\lambda$ (e vice-versa), passando pelo plano de referência $x = 0$. O livre caminho médio (λ) é a distância que as moléculas percorrem, em média, considerando as colisões que estão sujeitas (Eq. (42)) ⁶¹. Num intervalo de tempo dt , a distância que uma molécula pode percorrer, numa mistura binária, é igual a $\bar{u} dt$, sendo $\bar{u}$ a velocidade média dessa molécula; para considerar a frequência de colisões que ela está sujeita, adiciona-se o fator $(z_{11} + z_{12})$, representando tanto colisões com moléculas diferentes (z_{12}) quanto entre as mesmas espécies (z_{11}) ⁶¹.

Figura 5 – Esquema ilustrando o gradiente de densidade numérica de moléculas de gás, $\tilde{N}$, gerado a partir do deslocamento das moléculas pela região $\pm\lambda$.

- (a) O gradiente da densidade numérica de moléculas de gás $\tilde{N}$ resulta da difusão de partículas da região $-\lambda$ para $+\lambda$.



- (b) O plano em $x = 0$ é o plano de fluxo, por onde as partículas terão que passar e, nossa referência. Os planos em $\pm\lambda$ são os planos localizados no valor igual livre caminho médio das moléculas.



Fonte: Thomas Engel e Philip Reid, 2013⁶¹.

$$\lambda = \frac{\bar{u} dt}{(z_{11} + z_{12}) dt} = \frac{\bar{u}}{(z_{11} + z_{12})} \quad (42)$$

Através da Figura 5 e, da explicação previamente comentada, pode-se afirmar que um gradiente da densidade numérica de moléculas existe na direção x tal que Eq. (43) exista. Se o gradiente da densidade numérica de moléculas de gás $\tilde{N}$ da Eq. (43) for igual a zero, o fluxo também será igual a zero. Porém, note que isso não significa que as moléculas estão completamente estacionárias, sem qualquer tipo de movimento. Na verdade, isso apenas denota que, o fluxo de moléculas no sentido $-\lambda$ para $+\lambda$ é idêntico ao fluxo de moléculas no sentido $+\lambda$ para $-\lambda$ ⁶¹. Sendo assim, o fluxo presente na Eq. (43) é diretamente o fluxo resultante do sistema (a soma dos fluxos em cada direção do recipiente).

$$\frac{d\tilde{N}}{dx} \neq 0 \quad (43)$$

Eq. (43) estabelece a relação entre fluxo e o gradiente espacial. Portanto, para resolver o problema da difusão, transporte de matéria, é necessário determinar a constante de proporcionalidade θ da Eq. (41). Em processos de transporte de matéria, especificamente, essa constante é chamada de coeficiente de difusão; para determiná-la, considere a densidade numérica de moléculas ($\tilde{N}$) nos extremos do livre caminho médio ($\pm\lambda$) do recipiente cúbico da Figura 5b, podendo representar matematicamente essas quantidades através da Eq. (44) e Eq. (45).

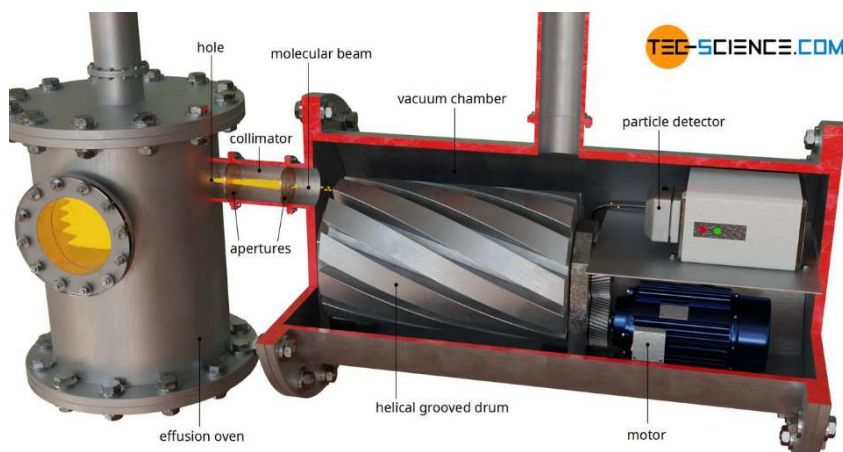
$$\tilde{N}(-\lambda) \approx \tilde{N}(0) - \lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \quad (44)$$

$$\tilde{N}(\lambda) \approx \tilde{N}(0) + \lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \quad (45)$$

Eqs. (44) e (45) denotam que o valor de $\tilde{N}$, quando x é um valor distante de do ponto $x = 0$, é igual ao valor de $\tilde{N}$ no ponto $x = 0$, somado a um termo de primeira ordem que mostra a mudança na concentração segundo o movimento da molécula em um plano $\pm\lambda$. Vale ressaltar que, Eqs. (44) e (45) só são obtidas a partir de uma série de Taylor, expandindo a densidade numérica de moléculas $\tilde{N}$ com respeito à distância x , truncando no terceiro termo. Nesse momento, Fick considerou que o processo de difusão pode ser visto como um processo de efusão de partículas.

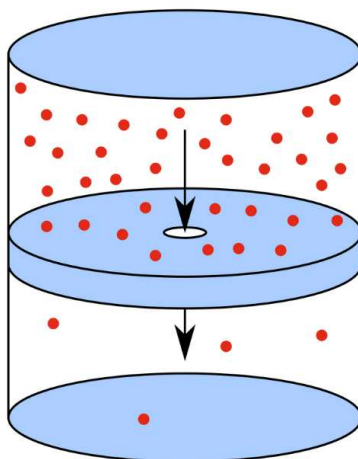
Nos experimentos clássicos que verificaram a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, o transporte de partículas ocorre sob o regime de efusão⁶¹. Nesses experimentos, um gás é confinado num forno sob aquecimento, a pressão finita, e, é separado de uma região de vácuo por uma fina parede do forno, conforme ilustrado na Figura 6. Nessa fina parede do forno, há um buraco minúsculo, por onde as partículas do gás irão passar durante o processo de efusão, Figura 7 ilustra essa ideia^{61,73}.

Figura 6 – Aparato moderno, similar ao usado nos experimentos que confirmaram a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, onde é empregada a efusão das partículas de gás pelo buraco, "hole", na fina parede do forno ("effusion oven").



Fonte: TecScience - Andreas Höfler, 2022⁷³

Figura 7 – Esquema ilustrativo mostrando como acontece o processo de efusão das partículas de gás pelo buraco presente na parede do forno, onde é separado as regiões de pressão finita e vácuo, respectivamente.



Fonte: Wikipedia Contribuidores, 2025⁷⁴

Desse modo, Fick afirmou que o número de moléculas n que colidem com uma área A , em um período de tempo t , pode ser descrito tal qual Eq. (46). Considerando o fluxo de partículas movendo-se da região $-\lambda$ até o plano do fluxo em $x = 0$ (Figura 5), é de interesse poder calcular o número de partículas que se chocam contra o plano do fluxo⁶¹.

$$\frac{dn}{dt} = J_x \times A \quad (46)$$

Fick partiu da Eq. (46), considerou que o movimento da partícula acontece na direção $+x$, e fez as mesmas considerações para um processo de efusão, sendo elas: o fluxo de colisões por área J_x da difusão deve depender da velocidade da partícula $u(x)$, com velocidades maiores gerando mais colisões; e, também deve ser diretamente proporcional à densidade numérica de partículas de gás $\tilde{N}^{61}$. Assim, equacionou e resolveu Eq. (47). A integral é apenas a velocidade média da partícula (veja Eq. (48)), na direção que resultará a colisão com a área de interesse; seus limites de integração são definidos em $(0, +\infty)$, representando a direção $+x$ do movimento.

$$\begin{aligned}
 J_x &= \tilde{N} \int_0^{\infty} u(x) f(u(x)) du \\
 &= \tilde{N} \int_0^{\infty} u(x) \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\mu(x)^2/2k_B T} du \\
 &= \tilde{N} \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} \\
 &= \frac{\tilde{N}}{4} \bar{u}
 \end{aligned} \tag{47}$$

$$\bar{u} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \tag{48}$$

Ao se combinar os resultados obtidos por Fick, mais especificamente, substituindo-se o termo $\tilde{N}$ da Eq. (47) pelos termos obtidos anteriormente, $\tilde{N}(\pm\lambda)$, Eqs. (44) e (45), gerando então as Eqs. (49) e (50). Em termos microscópicos, Fick está interessado em calcular o fluxo de colisões por área J_x , nos extremos do livre caminho médio $\pm\lambda$ que essa densidade numérica de partículas $\tilde{N}$ pode percorrer⁶¹.

$$\begin{aligned}
 J_{-\lambda,0} &\approx \frac{1}{4} \bar{u} \tilde{N}(-\lambda) \\
 &\approx \frac{1}{4} \bar{u} \left[\tilde{N}(0) - \lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \right]
 \end{aligned} \tag{49}$$

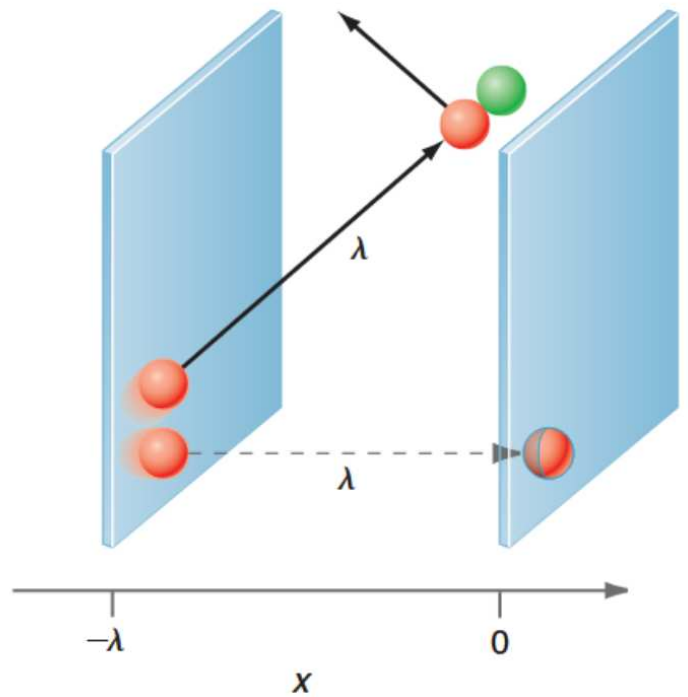
$$\begin{aligned}
 J_{\lambda,0} &\approx \frac{1}{4} \bar{u} \tilde{N}(\lambda) \\
 &\approx \frac{1}{4} \bar{u} \left[\tilde{N}(0) + \lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \right]
 \end{aligned} \tag{50}$$

Consequentemente, o fluxo total J_{tot} pode ser representado como $J_{tot} = J_{-\lambda,0} - J_{\lambda,0}$. Após usar as Eqs. (49) e (50) para substituição, obtem-se a Eq. (51).

$$\begin{aligned}
 J_{tot} &= \frac{1}{4} \bar{u} \left[-2\lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \right] \\
 &= -\frac{1}{2} \bar{u} \lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0}
 \end{aligned} \tag{51}$$

Aqui, faz-se necessário uma correção, de modo a seguir o desenvolvimento matemático. É assumido, no início, que as moléculas se movem dos planos localizados em $\pm\lambda$ até o plano do fluxo, diretamente sob o eixo x em $x = 0$. Porém, essa ideia exclui totalmente a possibilidade do movimento da molécula, tendo um passo equivalente ao livre caminho médio, não ser alinhado ao eixo x , portanto, não atingindo o plano do fluxo ($x = 0$) e, conseqüentemente, ficando sujeita as colisões com outras moléculas. Por sua vez, após colidir com outras moléculas, a trajetória de movimento é afetada, podendo ser desviada do plano do fluxo. A Figura 8 ilustra essa ideia⁶¹.

Figura 8 – Trajetória das moléculas (esfera vermelha) alinhadas ao eixo x (linha pontilhada) resulta no movimento de um plano até outro, sem qualquer tipo de colisão. Trajetória das moléculas não alinhadas ao eixo x (linha sólida) faz a molécula não atingir o outro plano, e, ficar suscetível a colisões com outras moléculas (esfera verde).



Fonte: Thomas Engel e Philip Reid, 2013⁶¹

A inclusão dessas novas trajetórias, advindas das colisões com outras moléculas, na Eq. (51) é feita através da média da orientação do livre caminho médio das moléculas. Por sua vez, essa correção tende a diminuir o fluxo total J_{tot} em um fator

de $2/3$, conforme expresso na Eq. (52)⁶¹. A diminuição no fluxo total não é algo inesperado, pois, agora está sendo contabilizado mais duas trajetórias de movimento, criando a possibilidade de desvio de trajetória e, não garantindo a chegada ao plano do fluxo de forma direta.

$$J_{tot} = -\frac{1}{3} \bar{u} \lambda \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \quad (52)$$

A Eq. (52) é idêntica à Eq. (43). Na verdade, o fator na frente da derivada (que ilustra a presença do gradiente), é a constante de proporcionalidade θ (Eq. (41)), previamente estabelecida como coeficiente de difusão D , visto que difusão é um fenômeno de transporte de matéria. Sendo assim, é possível agora escrever o coeficiente de difusão D tal qual Eq. (53), e, finalmente, chegar à primeira Lei de Fick, Eq. (54)^{6,61}.

$$D = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda \quad (53)$$

$$J_{tot} = -D \left(\frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \quad (54)$$

É importante notar aqui, conforme afirma Thomas Engel, que o resultado da primeira Lei é definido usando parâmetros da Teoria Cinética dos Gases³⁹⁻⁴⁵, ou seja, a velocidade média das moléculas e, o livre caminho médio percorrido por elas. Dessa forma, concluindo que o coeficiente de difusão também depende desses parâmetros⁶¹.

Questionou-se qual seria o intervalo de tempo para processos de difusão, e ainda, o quão longe uma partícula consegue viajar num intervalo de tempo pré-determinado^{5,6,61}. Para endereçar essa questão, Fick reescreveu a primeira Lei tal qual Eq. (55), onde há o fluxo de moléculas J_x através de um plano localizado em x . Analogamente, o fluxo de moléculas no ponto localizado $x + \Delta x$ pode ser escrito então como Eq. (56)⁶¹.

$$J_x = -D \left(\frac{d\tilde{N}(x)}{dx} \right) \quad (55)$$

$$J_{x+dx} = -D \left(\frac{d\tilde{N}(x+\Delta x)}{dx} \right) \quad (56)$$

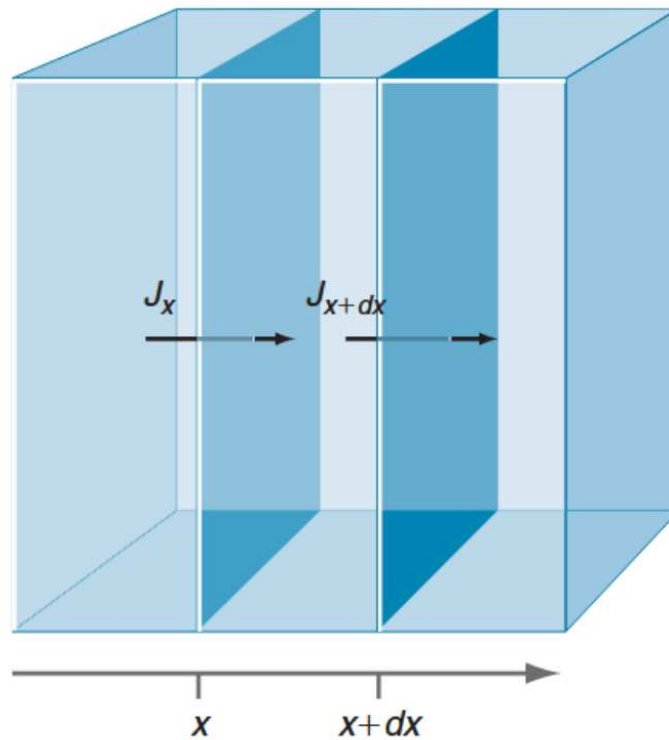
Portanto, a densidade de moléculas na região $x + dx$ pode ser descrita, de forma análoga às equações para o plano localizado em x (Eqs. (44) e (45)), tal qual Eq. (57). Aqui, precisa-se esclarecer que o processo para obtenção da Eq. (57) não é direto. De maneira similar à obtenção das Eqs. (44) e (45), aqui é necessário utilizar uma série de Taylor para expandir a densidade numérica de moléculas $\tilde{N}$ com respeito a região $x + dx$, truncar essa série no terceiro termo e, trabalhar somente com os dois primeiros termos (os que aparecem na Eq. (57))⁶¹.

$$\tilde{N}(x+dx) \approx \tilde{N}(x) + dx \left(\frac{d\tilde{N}(x)}{dx} \right) \quad (57)$$

Substituindo Eq. (57) na Eq. (56), é obtido o fluxo de moléculas J_{x+dx} através do plano que está na região $x+dx$, Eq. (58). Agora, observe a Figura 9 e, veja o espaço existente entre os dois planos de fluxo existentes (um em x e outro em $x+dx$). O movimento de moléculas nessa região entre planos só existe se houver diferença entre os dois planos de fluxo, ou seja, só ocorre uma mudança na densidade numérica das partículas, por aquela região, se houver diferença no fluxo de cada um dos planos^{5,6,61}.

$$J_{x+dx} = -D \left(\frac{d\tilde{N}(x)}{dx} + \frac{d^2\tilde{N}}{dx^2} dx \right) \quad (58)$$

Figura 9 – Ilustração de fluxo em dois diferentes planos, um localizado em x e outro em $x+dx$. Se $J_x = J_{x+dx}$, então a concentração de moléculas entre os planos não irá se alterar.



Fonte: Thomas Engel e Philip Reid, 2013⁶¹

Se os fluxos dos planos são idênticos ($J_x = J_{x+dx}$), então não há alterações e a densidade numérica de moléculas se mantêm a mesma. Do contrário ($J_x \neq J_{x+dx}$), irá ocorrer uma evolução na densidade numérica de partículas como função do tempo. Sabendo que o fluxo é igual ao número de moléculas que passam por uma área específica em um dado momento de tempo, e, considerando que a área dos dois planos de fluxo sejam equivalentes, então, a diferença no fluxo é, proporcionalmente, a diferença na densidade numérica das moléculas. Eq. (59) é a segunda Lei de Fick⁶¹.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \tilde{N}(x,t)}{\partial t} &= \frac{\partial (J_x - J_{x+dx})}{\partial x} \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \left[-D \left(\frac{\partial \tilde{N}(x,t)}{\partial x} \right) - \left(-D \left(\left(\frac{\partial \tilde{N}(x,t)}{\partial x} \right) + \left(\frac{\partial^2 \tilde{N}(x,t)}{\partial x^2} \right) \partial x \right) \right) \right] \\
&= D \frac{\partial^2 \tilde{N}(x,t)}{\partial x^2}
\end{aligned} \tag{59}$$

Na Eq. (59), note que o gradiente da densidade numérica de moléculas $\tilde{N}$ depende, agora, da posição x e do tempo t . Portanto, demonstrando que, com o decorrer do tempo, a variação do gradiente de concentração é proporcional a segunda derivada do próprio gradiente de concentração, multiplicado por uma constante de proporcionalidade, o coeficiente de difusão D ⁶¹. Sendo assim, as Leis de Fick são uma importante contribuição e, conforme já mencionado, foram usadas para desenvolver outros modelos com o passar dos anos^{7,8}. O motivo por trás do desenvolvimento de novos modelos é a variada gama de reações químicas que têm o processo de difusão como etapa determinante^{14–16,70–72}, portanto, necessitando uma adequação de parâmetros para melhor correlação com os dados obtidos experimentalmente.

2.2.2 Reações Controladas por Difusão

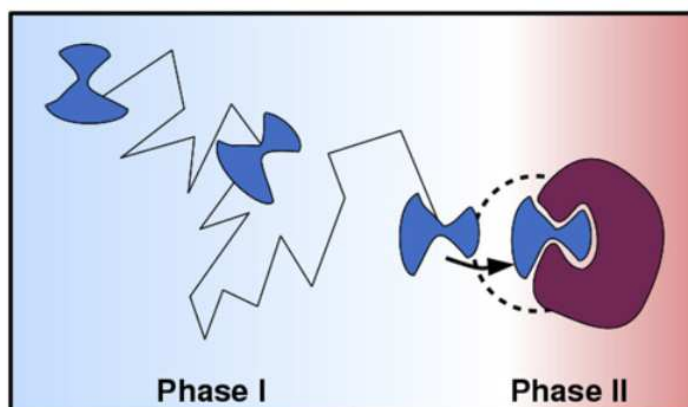
Atualmente, é extensa a literatura reportando reações químicas onde a difusão é a etapa determinante na velocidade do processo. Essas reações representam processos químicos distintos, tais como: associação proteína-ligante e inibição de protease^{15–17,75}, catálise^{18–21}, relaxamento de spin em impurezas magnéticas^{76,77} e supressão da fluorescência de espécies fluoróforas^{22–27}.

Em 2011, Martin Held, Frank Noé e colaboradores desenvolveram uma abordagem computacional, baseada no uso de dinâmica molecular, para analisar sistematicamente o conjunto completo de vias de associação proteína-ligante entre o íon fosfato e a forma proteica da bactéria *Escheria coli*¹⁵. Dentre as características que governam os processos de formação e dissociação do complexo proteína-ligante, destacam-se: (i) a capacidade de o ligante se associar rapidamente e dissociar-se lentamente, em função de sua constante de dissociação K ⁷⁸; (ii) a contribuição entrópica associada à formação dessa interação, que inclui o termo $\Delta S_{r/t}$, responsável pela perda dos graus de liberdade translacional e rotacional durante a formação e a dissociação do complexo proteína-ligante^{78–80}.

Nesse contexto, a possibilidade de ocorrência de mutações na estrutura da proteína, seguida de uma futura re-associação, constitui um dos resultados centrais obtidos por Held, Noé e colaboradores. Gerando computacionalmente estruturas com diferentes mutações na proteína, e, testando os efeitos que essas mutações causam no perfil energético da associação proteína-ligante, os autores mostram que o passo

primordial para o controle da re-associação, após mutação, está associado ao controle da Fase I (Figura 10), isto é, o controle do processo de difusão¹⁵.

Figura 10 – Fases da associação proteína-ligante. Onde, "Phase I" mostra um processo de movimentação espacial das espécies, controlado totalmente por difusão, até formação de um complexo de encontro; "Phase II" ilustra, de fato, a associação proteína-ligante.



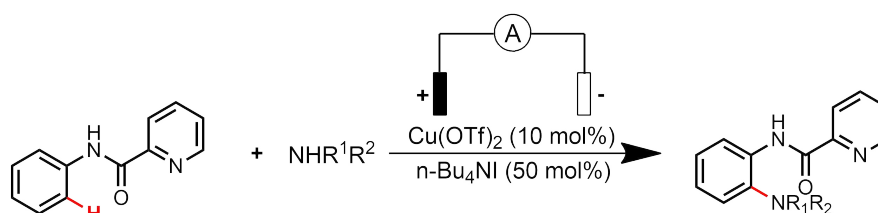
Fonte: Martin Held, Frank Noé e colaboradores, 2011¹⁵

Yang, Wang e colaboradores, em 2018, estudaram e mostraram a possibilidade de usar cobre para catalisar reações de aminação de ligações C–H em arenos a temperatura ambiente e, usando células eletroquímicas inteiras, conforme ilustrado na Figura 11¹⁸. Atualmente, as técnicas para formar ligações C–N a partir de ligações C–H, que usam metais de transição, e, combinam isso a células eletroquímicas são, até o momento, extremamente restritas ao uso de metais preciosos (Au, Ag, Pd, etc.) e células eletroquímicas divididas¹⁸. O uso de células eletroquímicas divididas acontece devido à tendência que o cobre tem de ser reduzido no cátodo, portanto, não conseguindo catalisar o processo. Já o uso de metais preciosos é feito como uma alternativa de usar células eletroquímicas completas, ou seja, o aparato comum^{18,20}. Yang e seu grupo mostraram que o iodeto presente no $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ é capaz de controlar o ciclo catalítico $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e diminuir a barreira advinda da difusão da espécie do eletrodo para solução, dessa forma, permitindo que o Cu^{3+} facilite aaminação da ligação C–H a temperatura ambiente^{18,20}.

Conforme demonstrado na Figura 12, o cobre(I) presente na solução precisa difundir até o ânodo e sofrer oxidação até se tornar cobre(III), para então, difundir de volta à solução, se juntar aos reagentes **1a** e **2a** (compostos na esquerda da seta da Figura 11), e, catalisar a aaminação da ligação C–H formando C–N. Após aaminação, o cobre(III) é gradualmente reduzido a cobre(I) na presença dos iodetos em solução e, conseqüentemente, é liberado o produto **3a** com a nova ligação C–N (composto na direita da seta da Figura 11). Assim, reestabelecendo o ciclo catalítico após formação do produto.

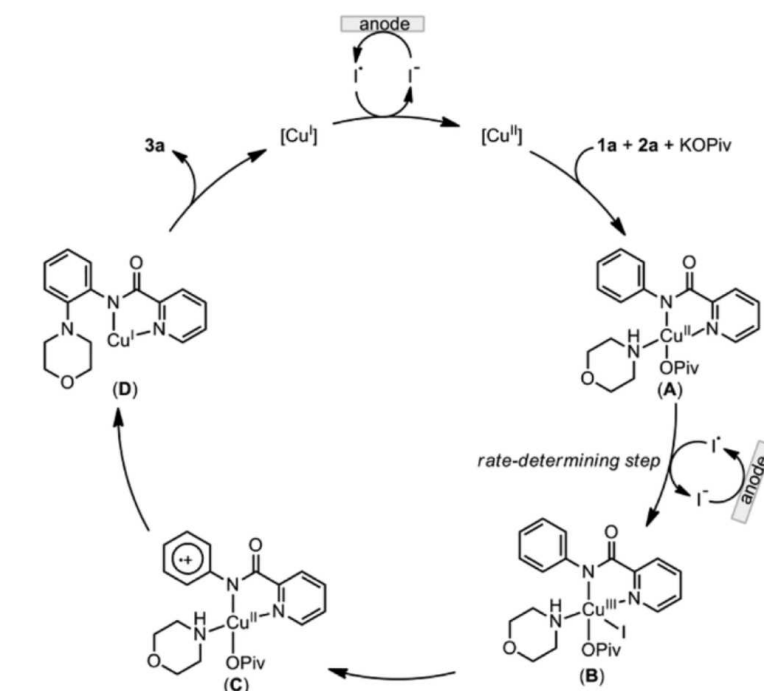
O mecanismo apresenta essas etapas pois, na presença de iodeto, o mesmo oxida no ânodo muito mais facilmente que o cobre e, as espécies produzidas, $I^{\cdot-}$, I_2 , I_3^- , podem então oxidar o cobre(I) a cobre(II) e, conseqüentemente, cobre(III). Sendo assim, diminuindo drasticamente a barreira referente a difusão dos íons de cobre após oxidação, e, facilitando a oxidação do mesmo para cobre(III), o que é a etapa determinante.

Figura 11 – Reação de aminação da ligação C–H em arenos presentes na célula eletrolítica contendo cobre como catalisador.



Fonte: O autor, 2025.

Figura 12 – Mecanismo proposto para o efeito do iodeto advindo de $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ no controle do ciclo catalítico de cobre e diminuição da barreira de difusão.

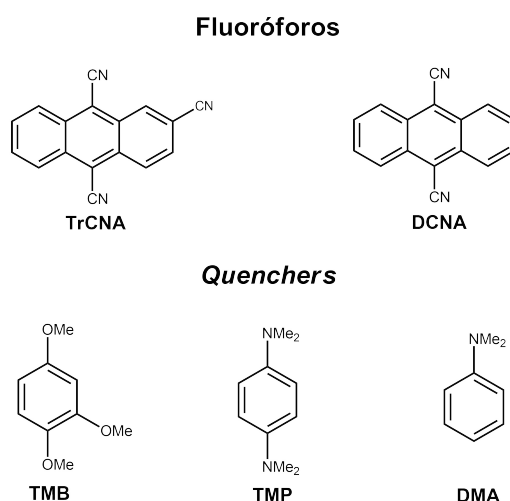


Fonte: Qi-Liang Yang e colaboradores, 2018¹⁸

Christoph Nançoz e colaboradores, em 2020, estudaram experimentalmente a supressão da fluorescência entre seis pares fluoróforos/*quencher*s (Figura 13) em solventes não polares. Constatou-se que a polaridade do solvente apresenta pequena influência em pequenos intervalos de tempo, enquanto pode influenciar significativamente em grandes períodos, onde é cineticamente controlado pela difusão. Esse efeito

advém do fato de existirem moléculas na solução com distâncias e conformações favoráveis para formação do complexo bimolecular do estado excitado, o excíplexo; assim, formando o complexo e sofrendo a supressão logo em sequência, não dando tempo hábil para que o solvente interaja²².

Figura 13 – Representação 2D dos pares fluoróforos/*quenchers* estudados por Christoph Nançoz e grupo.

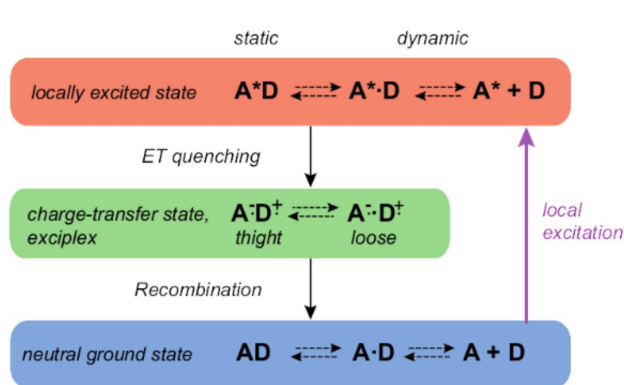


Fonte: Christoph Nançoz e colaboradores, 2020²²

Nançoz e colaboradores afirmam que, o efeito da polaridade do solvente é associado ao fato de ter-se a formação de dois tipos de *exciplexes*, estático e dinâmico (Figura 14). Ao primeiro momento, logo após excitação, tem-se a formação dos *exciplexes* (complexos excitados) que já tinham distâncias e orientações favoráveis (estático A^*D), formando-se rapidamente e logo sofrendo a supressão a partir da transferência de elétron do doador para o fluoróforo excitado receptor (*tight* $A^{\cdot-}D^{\cdot+}$)²².

As espécies que não tinham orientações e distâncias favoráveis, dinâmico A^*D , ficam sujeitas ao efeito do solvente e a sua capacidade de difundir pela solução para formação dos *exciplexes*. Nesse momento, o efeito do solvente se torna crucial, pois, ele influencia na capacidade dos pares se difundirem e redistribuírem pela solução, desse modo, criando duas possibilidades: (i) vencer a barreira do solvente, difundir, formar o excíplexo (frouxo $A^{\cdot-}D^{\cdot+}$) e sofrer a supressão; (ii) não vencer a barreira, redistribuir com as outras espécies (e pares) da solução e não sofrer supressão, formando o excíplexo dinâmico A^*+D ²².

Figura 14 – Esquema geral para a supressão da fluorescência, a partir da transferência de elétron, para os *exciplexes* formados. As setas pontilhadas indicam a contínua distribuição dos pares com distintas orientações e distâncias.



Fonte: Christoph Nançoz e colaboradores, 2020²²

Figura 14 ilustra a ideia completa da formação dos *exciplexes* do sistema de Nançoz e colaboradores. Logo após excitação da espécie fluorófora, há a formação das possíveis espécies de excíplexo, estático e dinâmico (curto e longo período de tempo, respectivamente). Para as espécies estáticas, logo após a formação ocorre a supressão via transferência do elétron; já para as espécies dinâmicas, é necessário haver a difusão e não redistribuição das espécies pela solução, para que então ocorra a supressão.

Por sua vez, logo após excitação ocorre a formação do excíplexo e, rapidamente, o processo de supressão. Nos momentos seguintes, tem-se um processo totalmente controlado por difusão, pois, depende da capacidade das espécies que não tinham os requisitos (distâncias, ângulos, conformações) em não se redistribuírem, difundirem pela solução e conseguir formar um excíplexo²².

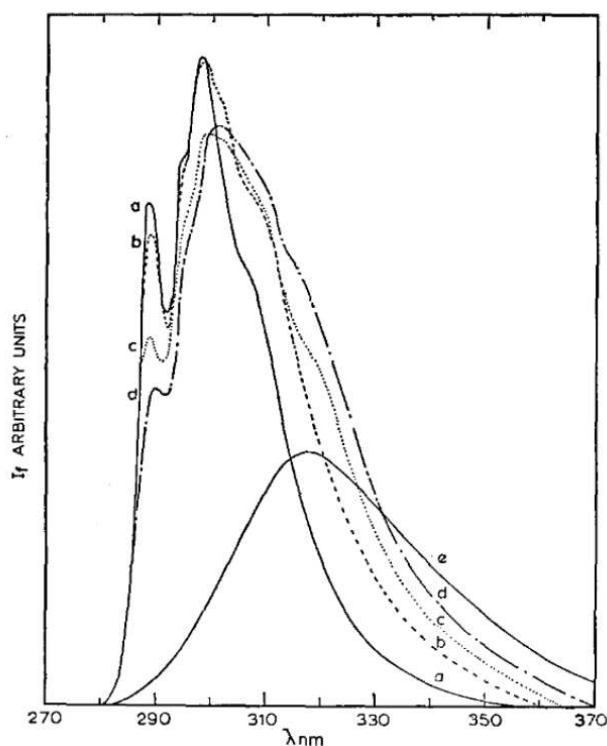
Sendo assim, foi demonstrado que o fenômeno físico da difusão é presente, muitas vezes, como etapa determinante de distintos processos químicos^{15,22,23,26,28}. Desse modo, tornando-se imprescindível a compreensão dessa etapa do processo para o entendimento da reação química global. Os exemplos acima atestam a diversidade de reações químicas em que a difusão é presente, portanto, é necessário obter um sistema de estudo comum para ser possível modelar, calcular e entender esses processos. A necessidade de um sistema comum surge não só pela diferença intrínseca nesses processos químicos (reações em meio biológico, estado excitado, etc.), mas também pela diferença exigida no custo computacional e tempo.

2.2.3 Reações de Supressão da Fluorescência de Excíplexos

As reações envolvendo excíplexos já são conhecidas e estudadas na literatura desde 1966. Michael Walker, Rufus Lumry e colaboradores cunharam o termo "*exciplex*" quando estudavam o espectro de fluorescência do indol e 1-metilindol, em

diferentes solventes, e observaram a formação de exímeros, conforme Figura 15 logo abaixo⁸¹.

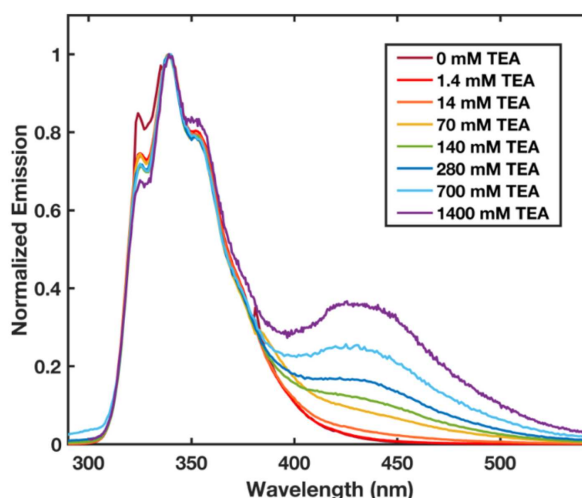
Figura 15 – Espectro de fluorescência de uma solução de indol ($5 \times 10^{-6} M$) solvatada em uma mistura de *n*-pentano com álcool *n*-butílico a 20°C. Concentração total do álcool: (a) 0 M, (b) $6,5 \times 10^{-2} M$, (c) $1,1 \times 10^{-1} M$, (d) $1,6 \times 10^{-1} M$, (e) 10,9 M (100%).



Fonte: Michael Walker e colaboradores, 1966⁸¹

Quando solvatado por água ou aminas, a fluorescência do indol era alterada, aparecendo um novo pico em regiões de maior comprimento de onda, *red shift* e, suprimindo levemente o pico característico dos indóis⁸¹. Quatro anos antes, os autores reportaram o mesmo comportamento, porém, solvatados em uma mistura de cicloexano-etanol⁸². Na Figura 16 é exposto um exemplo de *red shift* característico da formação do *exciplex* e consequente transferência de elétron entre oligo-*p*-fenileno (OPP-3) e a trietilamina (TEA). Segundo os autores, esse resultado confirma a formação, em solução, de um complexo do estado excitado (*exciplex*) formado por um par molecular soluto-solvente, onde, tem-se transferência de um elétron entre as espécies⁸¹. Assim, a formação dos *exciplexes* causa dois efeitos: (i) a diminuição na disponibilidade de indol em solução, justificando a diminuição no pico característico e (ii) a transferência eletrônica entre a espécie doadora e a aceitadora, causando o *quenching* e sendo responsável pelo *red shift*, até então desconhecido^{81,82}.

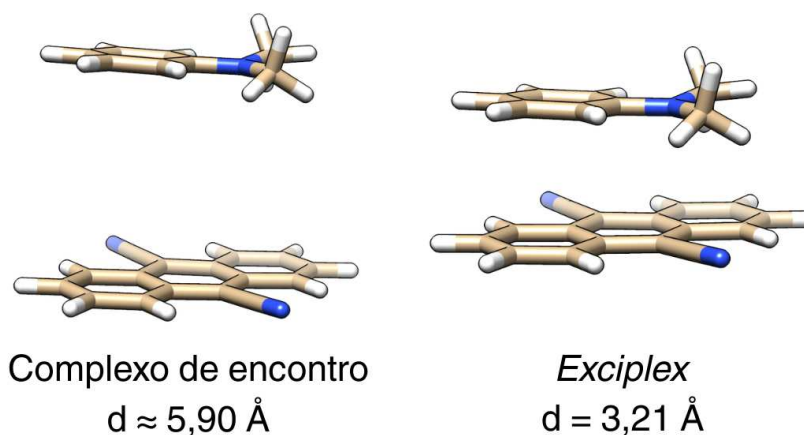
Figura 16 – Espectro de fluorescência de uma solução de OPP-3 e TEA, em cicloexano, demonstrando o aparecimento de um novo pico em uma região de maior comprimento de onda, ou seja, a formação do *exciplex*.



Fonte: Kareesa Kron e colaboradores, 2022⁸³

Sequencialmente, os trabalhos de Albert Weller foram essenciais para o entendimento das características dos *exciplexes*^{29,84,85} e a cinética envolvida na formação e no *quenching* do mesmo²⁸. Weller afirmou que, no par de espécies que forma um *exciplex*, quem age como doador é a espécie com menor potencial de ionização, enquanto o aceitador é a espécie com maior afinidade eletrônica⁸⁴. Também declarou que antes da formação do *exciplex* têm-se os complexos de encontro, sendo que, o primeiro tem uma distância entre as espécies que o compõem de, aproximadamente, 3 Å; enquanto o último apresenta uma distância em torno de 7 Å^{29,84}. Figura 17 ilustra isso.

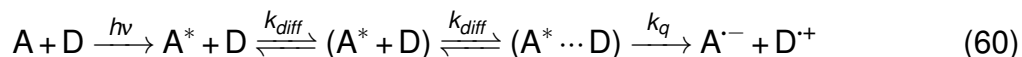
Figura 17 – Ilustração mostrando as diferenças existentes entre o complexo de encontro e o *exciplex* do sistema DCNA+DMA. C: bege, N: azul, H: branco.



Fonte: O autor, 2025.

Os trabalho de Weller também definiram a cinética do processo conforme Eq. (60)²⁸. Inicialmente, a molécula é excitada a partir de irradiação de luz, tendo em

solução as espécies excitadas e no estado fundamental completamente separadas, $A^* + D$. A partir da difusão pode-se formar os complexos de encontro, pares aceitadores/doadores que ainda não tem a distância relativa, $(A^* + D)$, então, alguns desses pares conseguem difundir novamente e formar os *exciplexes*, $(A^* \cdots D)$. Por fim, ocorre rapidamente a transferência do elétron e formam-se os produtos, $A^{\cdot-} + D^{\cdot+}$ ^{28,29}.



Na verdade, conforme Weller argumenta, o processo completo é um esquema reacional bem mais complexo, no qual se considera a possibilidade da espécie excitada singlete sofrer conversão para duplete ou tripleto, a possibilidade dos íons gerados após *quenching* se recombinarem, e, a possibilidade da transferência de um par de elétron, se assim possível for^{28,29}. É importante reconhecer que Weller já havia notado que o fenômeno da difusão estava presente e governava a formação do *exciplex*, inclusive, tendo usado a equação de Smoluchowski (Seção 2.1.4) para estimar essas taxas de reações (k_{diff}) para mais de 60 sistemas orgânicos doador/aceitador²⁸.

Atualmente, a IUPAC define *exciplex* como:

*Um complexo molecular não ligante, excitado eletronicamente, com estequiometria definida, formado pela interação de uma entidade molecular excitada com uma contraparte no estado fundamental de estrutura diferente. É uma espécie heterodimérica transitória que se dissocia em seus componentes no estado fundamental.*⁸⁶.

Por mais que a definição da IUPAC seja clara⁸⁶, a descrição exata da estrutura de um *exciplex* em solução não é algo totalmente simples. Sabe-se atualmente que, por mais que a distância relativa doador/aceitador seja suficiente, isso não garante que as orientações sejam favoráveis para formação do *exciplex*^{22,83,87,88}. É importante ainda destacar que um *exciplex* não é caracterizado por uma única distância ou por uma orientação molecular específica^{22,83,87}. Na verdade, deve-se considerar que existem diferentes distâncias, em um intervalo específico, e distintas orientações relativas entre as espécies que o compõem, não se restringindo a uma única geometria e/ou estrutura eletrônica^{22,83,87}.

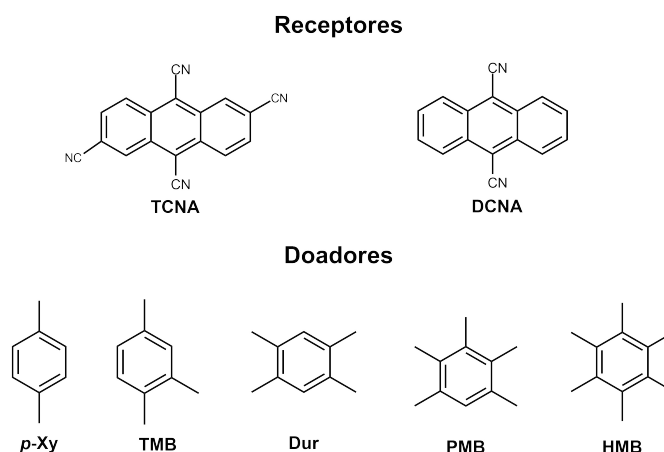
Essa interpretação é corroborada por Kareesa Kron, que comenta:

*Diferentemente do estado fundamental, a intuição física não pode ser o guia para gerar estruturas de partida para encontrar o exciplex. Um exciplex pode não ser completamente representado por uma única geometria ou estrutura eletrônica, como indicado pelo largo pico de fluorescência observado nos experimentos*⁸³.

De maneira análoga, o efeito do solvente na formação do *exciplex* e, na transferência do elétron que ocorre em sequência, é outro aspecto de análise cuidadosa. Visto que, embora o solvente não determine, diretamente, a formação do *exciplex*, sua influência torna-se particularmente relevante nas etapas posteriores^{22,83,89–91}. Gould e colaboradores estudaram os efeitos do solvente em sistemas formados por benzenos substituídos com metilas como doadores e, cianoantracenos no estado excitado como receptores (Figura 18), usando rendimentos quânticos de emissão para calcular a eficiência da formação dos *exciplexes* em solventes com constante dielétrica (ϵ) variando de 2,02 a 37,5 (cicloexano a acetonitrila, respectivamente)⁸⁹.

Os resultados mostraram que os *exciplexes* são formados, para praticamente todos os solventes, com eficiência unitária. Desse modo, os autores afirmam: "um mecanismo completo para esse tipo de reações deve, portanto, considerar essas espécies [...]"⁸⁹. Nesse contexto, embora o solvente não impeça a formação do *exciplex*, ele exerce um papel fundamental na estabilização do par iônico radicalar ($D^+ \cdots A^{\cdot-}$) gerado após transferência do elétron⁸⁹. Logo após a transferência do elétron que causa o *quenching*, há a formação do par iônico radicalar em contato (*contact radical ion pair* - CRIP), conforme Weller propôs na Eq. (60). Nesse momento, o solvente pode acessar e permear esse par iônico de modo a estabilizar essas cargas, gerando então o par iônico radicalar separado por solvente (*solvent separated radical ion pair* - SSRIP)⁸⁹. Um esquema representativo desse processo é exposto na Figura 19.

Figura 18 – Representação 2D dos sistemas estudados por Gould e colaboradores.



Fonte: O autor, 2025.

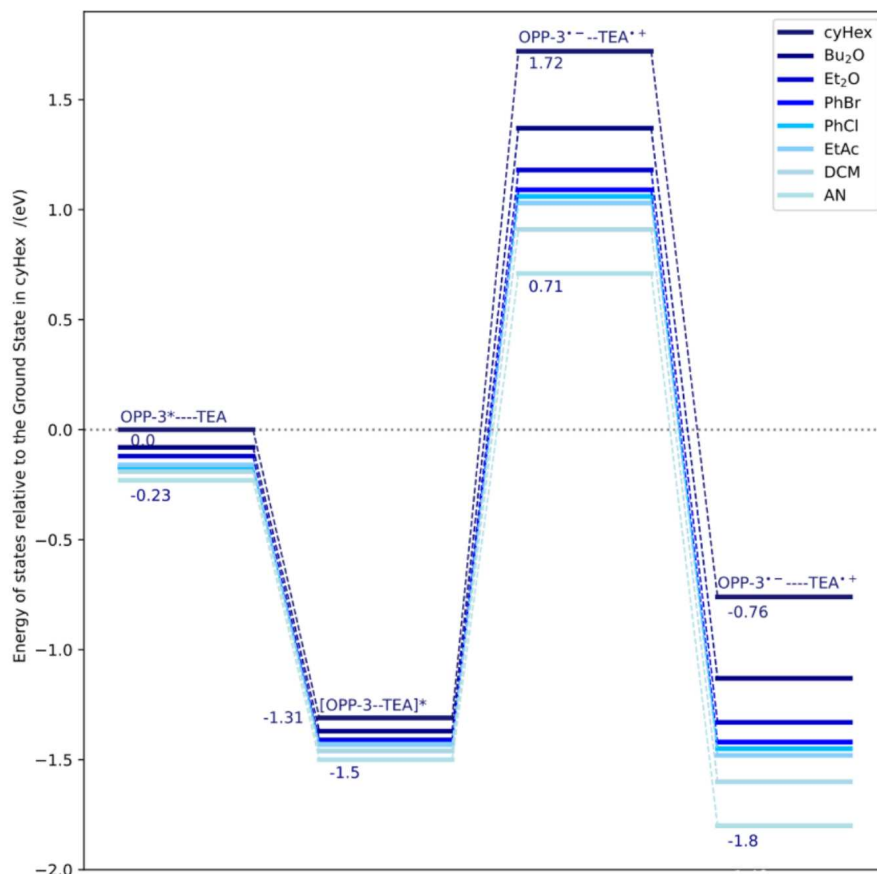
Figura 19 – Esquema figurativo mostrando a interação do solvente com o par iônico radicalar em contato (CRIP) formando o par iônico radicalar separado pelo solvente (SSRIP).



Fonte: O autor, 2025.

Kareesa Kron e colaboradores também investigaram a formação do *exciplex* entre oligo-*p*-fenileno (OPP-3) e trietilamina (TEA) em solventes com constantes dielétricas (ϵ) variando de 2,02 a 37,5, correspondentes a cicloexano e acetonitrila, respectivamente⁸³ e, constataram que a formação do *exciplex*, $[OPP-3 \cdots TEA]^*$, é energeticamente favorável em todos os solventes considerados, apresentando uma estabilização de até 1,3 eV ($\approx 30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) em relação às espécies isoladas, $OPP-3^* \cdots TEA$ (Figura 20)⁸³.

Figura 20 – Diagrama de energia referenciando os quatro estados da reação de *quenching* entre OPP-3 e TEA em diferentes solventes. Da esquerda para direita: doador e receptor separados, *exciplex*, par iônico radicalar em contato (CRIP) e par iônico radicalar separado pelo solvente (SSRIP).



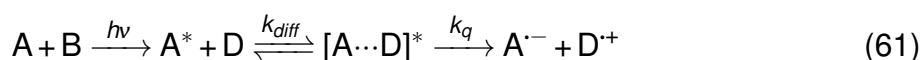
Fonte: Kareesa Kron e colaboradores, 2022⁸³

Os autores também analisaram a estabilidade do par iônico radicalar separado pelo solvente (SSRIP), $\text{OPP-3}^{\bullet-} \cdots \text{TEA}^{\bullet+}$, frente ao *exciplex*⁸³. Esse aspecto é particularmente relevante, pois, sistemas desse tipo apresentam, experimentalmente, uma diminuição na intensidade da emissão associada ao *red shift* em solventes mais polares ($\uparrow \epsilon$)^{22,83,89}.

Conforme ilustrado na Figura 20, em solventes de baixa polaridade ($\downarrow \epsilon$) a formação do par iônico radicalar em contato (CRIP), precursor do SSRIP, é energeticamente desfavorável, sendo necessários até 1,72 eV (39,66 kcal·mol⁻¹). Em contraste, em solventes de alta polaridade ($\uparrow \epsilon$), o custo energético para a formação do CRIP é significativamente reduzido, alcançando valores da ordem de 0,71 eV (16,37 kcal·mol⁻¹). Como consequência, ocorre uma maior estabilização dos íons radiculares, diminuindo a energia relativa do CRIP e favorecendo, subsequentemente, a formação do SSRIP⁸³. Assim, os autores afirmam, o SSRIP em solventes de baixa polaridade ($\downarrow \epsilon$) tem energia maior que o *exciplex*, indicando a formação do *exciplex* em detrimento do SSRIP. Com aumento da constante dielétrica, a formação do SSRIP torna-se mais favorecida,

indicando que essa etapa passa a competir com a formação do *exciplex*. Portanto, a diminuição na intensidade do *red shift* pode ser explicada pelo fato do *quenching* para formação do SSRIP se tornar mais favorável em relação ao *exciplex*⁸³.

A partir do que foi exposto até aqui, é possível agora reescrever a cinética definida por Weller em Eq. (60), na forma da Eq. (61)^{22,30,83,87}, na qual o complexo de encontro deixa de ser considerado, uma vez que a formação do *exciplex* é energeticamente mais favorável do que a soma das energias das espécies isoladas^{22,87}; e, a recombinação do par iônico radicalar gerado pode ser controlada pelos efeitos do solvente⁸³.



Dessa forma, a discussão apresentada evidencia que os processos de *quenching* de *exciplexes*, através da transferência de elétron, são governados por uma combinação de efeitos difusionais, energéticos e eletrônicos^{22,83,87,91}. A formação do *exciplex* é favorecida energeticamente em uma ampla gama de solventes, porém, é controlada pelo processo de difusão^{22,83,87}. Portanto, a descrição quantitativa desse processo requer um tratamento cinético capaz de incorporar, de forma consistente, tanto a difusão quanto a reatividade intrínseca das espécies envolvidas.

Nesse cenário, se faz necessário apresentarmos o modelo cinético de Collins-Kimball^{34,35}, o qual torna-se relevante por dois motivos: (i) é robusto, apresenta e corrige erros do modelo de Smoluchowski (Seção 2.1.4), oferecendo uma visão mais realista do processo reacional; (ii) é amplamente utilizado experimentalmente, de tal modo que, existe uma extensa literatura de apoio para comparação de dados e resultados^{22,23,26,27,92,93}.

2.2.4 Modelo de Collins-Kimball

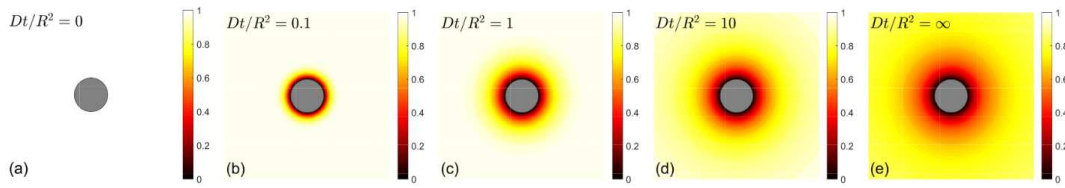
Assim como Langevin (Seção 2.1.5), Collins e Kimball, em 1949, observaram algumas das limitações do modelo de Smoluchowski para reações em superfícies^{34,35,94}. Neste, é deixado de lado o formalismo matemático de Smoluchowski, o qual considera uma superfície como perfeita, e, ignora passos intrínsecos de cinética química durante o passo reacional, assim, levando a erros e falsas conclusões^{34,94,95}.

Collins e Kimball, em seu primeiro artigo³⁴, citam 3 motivos que limitam o modelo de Smoluchowski para reações em superfícies, sendo estes: (i) a natureza do gradiente de concentração; (ii) o fluxo de reação quando $t \rightarrow 0$; (iii) o fato de nem toda colisão ser efetiva.

Pelo modelo de Smoluchowski, o fluxo de reação de uma esfera perfeita com raio R , num tempo $t \rightarrow 0$, será infinitamente maior do que a taxa de reação em qualquer outro espaço de tempo. Esse efeito acontece devido à existência de moléculas imediatamente ao lado da superfície reacional/catalítica^{34,94}. Como resultado, é criado

imediatamente uma região de limite ao redor da superfície reacional, a zona de esgotamento, e a mesma cresce progressivamente com o decorrer do intervalo de tempo, assim aproximando-se de uma concentração estacionária em $t \rightarrow \infty$, e, indicando a conclusão de uma reação química^{34,35}. Todos esses efeitos podem ser evidenciados na Figura 21

Figura 21 – Concentração re-escalada $[B](x,t)/[B]_0 = 1 - \frac{R}{|x|} \cdot \text{erf}$ do reagente B (coloração amarela) perto da superfície esférica reativa S (esfera cinza), em diferentes intervalos de tempo t . Onde, **a)** Concentração homogênea em $t = 0$; **b)** Formação de pequena zona de esgotamento, **c), d)** Crescimento progressivo da zona de esgotamento, **e)** Aproximação de uma concentração estacionária em $t \rightarrow \infty$.

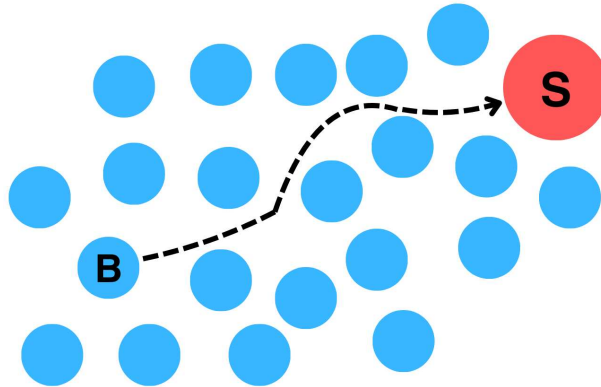


Fonte: Denis Grebenkov, 2023⁹⁴

Por sua vez, ao reconhecerem essa, e outras limitações³⁴, os autores propõem seu modelo, Eq. (62)^{34,35}. No qual, é denotado que o fluxo de difusão da partícula (reagente) B em direção à superfície S , vindo do *bulk*, isto é, rodeado por outras partículas de B (Figura 22), é proporcional a concentração dela mesma, $[B]$, naquela superfície, em cada ponto da superfície, multiplicado por um coeficiente de proporcionalidade κ ^{34,35}.

$$-D \frac{\partial [B](x,t)}{\partial n} = -\kappa [B](x,t) \quad (62)$$

Figura 22 – Representação esquemática do fluxo de difusão do reagente B (esfera azul), vindo do *bulk*, até a superfície esférica reativa S (esfera vermelha).



Fonte: O autor, 2025.

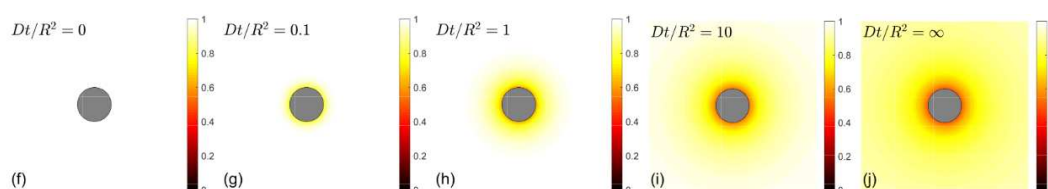
Esse coeficiente de proporcionalidade é chamado pelos autores de "reatividade da superfície catalítica", κ , e pode variar conforme o intervalo $[0, \infty)$; sendo 0 para

situações de superfícies completamente inertes e, ∞ para situações de superfícies com perfeita reatividade^{34,35}. A reatividade da superfície denota a eficiência de uma reação química quando uma molécula encontra outra e a reação ocorre. Efetivamente, o conceito de "superfície" empregado pelos autores denota um limite matemático, em um espaço de coordenadas relativas, no qual a reação passa a ser possível quando existe uma separação R entre as duas esferas de raio r , as moléculas. Em outras palavras, Collins e Kimball resumem a complexidade de uma reação cineticamente controlada por difusão falando: "onde essa reação se torna possível?", parâmetro R ; e, "uma vez lá, o quão possível é essa reação?", parâmetro κ .

O parâmetro κ pode ser visto como a ponte que conecta dois momentos cinéticos, sendo esses: (i) a cinética puramente limitada pela difusão; (ii) a cinética puramente limitada pela reação^{94,96}. κ é apresentado na literatura com unidades características de velocidade (m/s)^{23,26}, e, com unidades características de constante cinética de primeira ordem (s^{-1})^{93,97}. Independentemente, é possível reparar que ambas as abordagens tentam expressar a ideia da velocidade de uma reação química quando uma molécula encontra outra ("a superfície") com distâncias e orientações favoráveis.

Em contraponto ao modelo de Smoluchowski, Collins e Kimball corrigem a zona de esgotamento, fazendo isso via adição do termo κ , a reatividade da superfície. O resultado disso pode ser observado na Figura 23. Fisicamente, a zona de esgotamento ao redor da superfície reacional é menor, apresenta seu crescimento de maneira homogênea e controlada (não mais progressivo), e, por consequência, não tende a uma concentração estacionária quando $t \rightarrow \infty$ ^{34,94}. Na verdade, observando **g**) à **j**) na Figura 21, torna-se claro que não ocorre a conclusão da reação, pois, a zona de esgotamento está, ainda, sendo formada.

Figura 23 – Concentração re-escalada $[B](x,t)/[B]_0 = 1 - \frac{R-R_x}{|x|} \cdot \text{erf}$ do reagente B (coloração amarela) perto da superfície esférica reativa S (esfera cinza). Onde, **f**) Concentração homogênea em $t = 0$; **g**), **h**), **i**), **j**) Formação gradativa de zona de esgotamento.



Fonte: Denis Grebenkov, 2023⁹⁴

Outro resultado importante trazido pelo modelo de Collins-Kimball é, a efetividade das colisões que acontecem entre as partículas e a superfície. Smoluchowski considerava que o primeiro encontro direto de cada partícula com superfície reacional seria algo produtivo, termodinamicamente falando, toda primeira colisão que ocorresse

entre partícula e superfície resultaria em reação química, pois toda colisão teria a energia mínima, a energia de ativação (E_a)^{34,35,94}. Logicamente, conforme argumentam Collins e Kimball: tal suposição pode fazer sentido de um ponto de vista matemático, prezando resoluções, mas, não faz sentido algum num ponto de vista prático³⁴. Os autores corrigem isso tratando os reagentes e suas respectivas colisões através da probabilidade, e, alterando as condições de contorno^{34,94}. É considerado que apenas uma fração das colisões de fato terá a energia necessária para, ao primeiro encontro, já se converter em produto; as frações restantes, por sua vez, compreendem o caso das partículas, após colisão, distanciarem-se da superfície reacional (precisando então difundir e colidir novamente), ou, aproximarem-se da superfície de tal modo que a próxima colisão será a efetiva^{34,35}.

Diante disso, a consequência direta da alteração das condições de contorno, bem como, da introdução da reatividade da superfície κ , é a nova formulação para calcular constantes cinéticas de reações controladas por difusão, Eq. (63). Onde, R é o raio reativo e descreve a distância mínima necessária para ocorrer a reação química entre as espécies; D é o coeficiente de difusão mútua (tomado a partir do coeficiente de difusão específico de cada espécie) e exprime a mobilidade que aqueles compostos tem naquele sistema; κ é a reatividade da superfície e denota, de certo modo, a eficiência de uma reação quando em distâncias e conformações favoráveis; $\text{erf}(x)$ é uma função de erro Gaussiana do tipo $\text{erf}(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^x e^{-u^2} dx$ e surge para contabilizar e corrigir a fração de moléculas que ainda não atingiu a superfície no tempo t para reagir³⁴.

$$k_{ck}(t) = 4\pi DR \left(\frac{\kappa}{\kappa + D/R} \right) \left[1 + \frac{\kappa + D/R}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(\frac{(\kappa R + D)^2 t}{R^2 D} \right) \text{erf} \left(\frac{\kappa R + D}{R\sqrt{D}} \sqrt{t} \right) \right] \quad (63)$$

Assim, descrevendo consistentemente a constante de velocidade de uma reação que ocorreu após a difusão de duas espécies esféricas, cada qual com seu coeficiente de difusão específico (D_A , D_B , etc), e estão separadas por uma distância R . Note que, diferentemente do resultado de Smoluchowski (Eq. (35) - Seção 2.1.4), a constante de velocidade do processo não depende mais, somente, do processo de difusão das espécies, mas também, do parâmetro κ .

O surgimento do parâmetro κ é importante, pois, é ele que introduz a condição de contorno de Robin na equação diferencial do modelo de Collins-Kimball (Eq. (62)), assim, excluindo a ideia de Smoluchowski de que, toda colisão é efetiva e gerará uma reação química. Também, é pertinente notar que, o surgimento da função de erro Gaussiana $\text{erf}(x)$ é uma consequência direta e natural da solução da Eq. (62), pois, Collins e Kimball assumem que uma molécula precisa difundir até a superfície, em um tempo t , para então reagir com eficiência κ ; ou seja, existe uma parcela (distribuição) de moléculas que ainda não atingiu a superfície no tempo t , portanto, não irão reagir e

ainda precisam passar pelo fenômeno da difusão^{34,35,94}. Na verdade, é o parâmetro κ que, elegantemente, corrige duas das três limitações que Collins e Kimball reportam do modelo de Smoluchowski, fazendo isso por meio de uma abordagem baseada no encontro efetivo das espécies (*encounter based approach*) e, introduzindo a nova condição de contorno do sistema.

No estado estacionário, longo limite de tempo ($t \rightarrow \infty$), o termo associado a função erro complementar, $\text{erf}(x) \left(\frac{\kappa R + D}{R\sqrt{D}} \sqrt{t} \right)$, se anula. Isso acontece pois, logo nos períodos iniciais de tempo, existe uma grande parcela de moléculas que ainda não difundiu até a superfície, porém, na condição de $t \rightarrow \infty$, praticamente (se não todas) as moléculas já passaram por esse processo e reagiram. Sendo assim, Eq. (63) pode ser escrita como Eq. (64), na qual a constante cinética converge para uma expressão estacionária simples, representando o balanço entre o processo de difusão das espécies e a reatividade da superfície^{34,94}.

$$k_{CK} = 4\pi DR \left(\frac{\kappa}{\kappa + D/R} \right) \quad (64)$$

Vale ressaltar que, o estudo e evolução de modelos é algo contínuo. Com o tempo, diferentes modelos foram formulados, visando melhorar a compreensão dos distintos processos químicos controlados pela difusão, conforme ilustrado na Seção 2.2.2. Como exemplo, destacam-se as equações de Fokker-Planck, nas quais é introduzido a ideia de densidade de probabilidade da velocidade de uma partícula, sujeita a forças externas^{98,99}; o modelo de Szabo, que incorpora um termo dependente da posição na solução de Collins-Kimball para *quenching* de fluorescência^{100,101}; o modelo de Grebenkov, que traz a ideia do limite aleatório de colisões que caracteriza a quantidade de colisões necessárias para uma partícula ser associada a superfície¹³.

Sendo assim, com o que foi exposto, nota-se que o modelo de Collins-Kimball apresenta uma evolução significativa frente ao modelo de Smoluchowski. Corrigem as inconsistências de Smoluchowski abordando o problema de forma diferente, o *encounter based approach*; introduzindo uma nova condição de contorno para resolução da equação diferencial resultante (Eq. (62)), a condição de contorno de Robin; e, explicando a natureza e a formação do gradiente de concentração. Como resultado disso, Collins e Kimball corrigem o problema do fluxo de reação^{34,35}, e, constroem um modelo robusto e parametrizado, o qual, é extensamente empregado até os dias atuais para análise de processos controlados por difusão^{102–104}.

2.2.5 Overreact e Reações Controladas por Difusão

Overreact³¹ é um *software* de iniciativa livre, desenvolvido na linguagem de programação Python v3, por Schneider e colaboradores e, que apresenta uma estrutura modular, onde, cada arquivo é um módulo dedicado a um tipo de tarefa específica (Figura 24b). O software emprega a Teoria do Estado de Transição (TST), e, realiza

simulações microcinéticas a partir das concentrações iniciais das espécies, bem como, geração das leis de velocidade, cálculos das constantes de velocidade e barreiras energéticas.

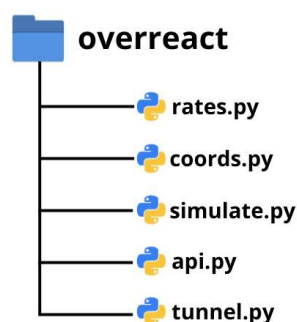
O **Overreact** emprega como *input* arquivos de saída *outputs* de cálculos de estrutura eletrônica, para os quais se emprega a *cclib*¹⁰⁵, que é uma biblioteca de código aberto escrita em Python projetada para analisar (fazer o *parse*), interpretar e armazenar dados de arquivos de saída de programas de estrutura eletrônica. Ela extrai informações de softwares populares como Gaussian, GAMESS, ORCA, NWChem, ADF, dentre outros) e fornece uma interface consistente para visualizar e reutilizar resultados de cálculos, facilitando a interoperabilidade. Esse processo extrai as energias eletrônicas, geometrias convergidas e frequências vibracionais para calcular as energias livres de Gibbs e estimar contribuições entálpicas e entrópicas, bem como, determinar a simetria molecular, gerar as respectivas equações cinéticas, dentre outras funcionalidades³¹.

Figura 24 – Ilustrações do **Overreact** e sua estrutura.

(a) Logo do **Overreact**³¹.



(b) Ilustração da estrutura do Overreact, cada arquivo ".py" é um módulo destinado a uma tarefa específica³¹.



Fonte: O autor, 2025.

Para cada um dos compostos, as energias livres de Gibbs são calculadas através das funções de partição canônica em fase gasosa $q(V, T)$, dessa forma, utilizando da mecânica estatística para obter propriedades termodinâmicas. É usado a aproximação do oscilador harmônico e rotor rígido (RRHO) onde, os níveis de energia podem ser decompostos em termos referentes as contribuições translacional, rotacional, vibracional e eletrônica ((65))³¹.

$$q(V, T) = \sum_j^{\text{estados}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right) = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elet}} \quad (65)$$

Na Eq. (65), ε_j representa o estado de energia, k_B a constante de Boltzmann, V o volume, T a temperatura, e, os termos q_{trans} , q_{rot} , q_{vib} e q_{elet} são as funções

de partição previamente mencionadas³¹. Para os termos referentes as funções de partição, cada um deles pode ser obtido conforme as Equações (66), (67), (68) e (69) (ω_0 é a multiplicidade de spin).

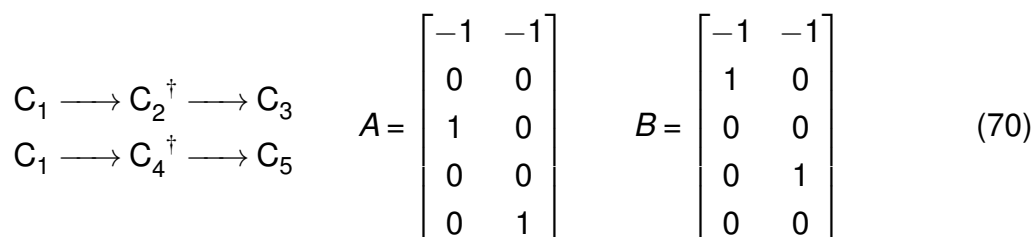
$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p} \quad (66)$$

$$q_{rot} = \begin{cases} \frac{T}{\Theta_i^{rot}} & \text{se for linear} \\ \sqrt{\pi \frac{T^3}{\prod_{i=1}^3 \Theta_i^{rot}}} & \text{do contrário} \end{cases} ; \quad \Theta_i^{rot} = \frac{h^2}{2I_i k_B} \quad (67)$$

$$q_{vib} = \sum_{i=1}^{n_v} \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_i^{vib}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_i^{vib}}{T}\right)}, \quad \Theta_i^{vib} = \frac{h\nu_i}{k_B}, \quad n_v = \begin{cases} 3N - 5 & \text{se for linear} \\ 3N - 6 & \text{do contrário} \end{cases} \quad (68)$$

$$q_{elet} = \omega_0 \quad (69)$$

Para cada um dos m compostos envolvidos na reação química é atribuído um número natural como identificador, então, é guardado internamente um vetor G de comprimento m , onde, cada uma das entradas desse vetor é a energia livre de Gibbs para cada composto específico³¹. A geração do esquema de reação, a partir do modelo reacional presente no *input* do usuário, é feito por meio de duas matrizes³¹. No **Overreact**, um esquema de reação é considerado um par de matrizes A e B , de dimensões $m \times n$, completa por valores inteiros. Onde, m é o número de espécies, incluindo o estado de transição (TS), e n o número de reações. As entradas dessas matrizes representam os coeficientes estequiométricos com respeito a seu processo (valores negativos representam reagentes)³¹. Ambas as matrizes geradas, A e B , guardam os coeficientes estequiométricos dos reagentes, porém, apenas a matriz A guarda informação dos produtos, enquanto, apenas a matriz B guarda informação dos estados de transição (TS)³¹. Por exemplo, veja o esquema reacional abaixo e, as matrizes geradas, (70).

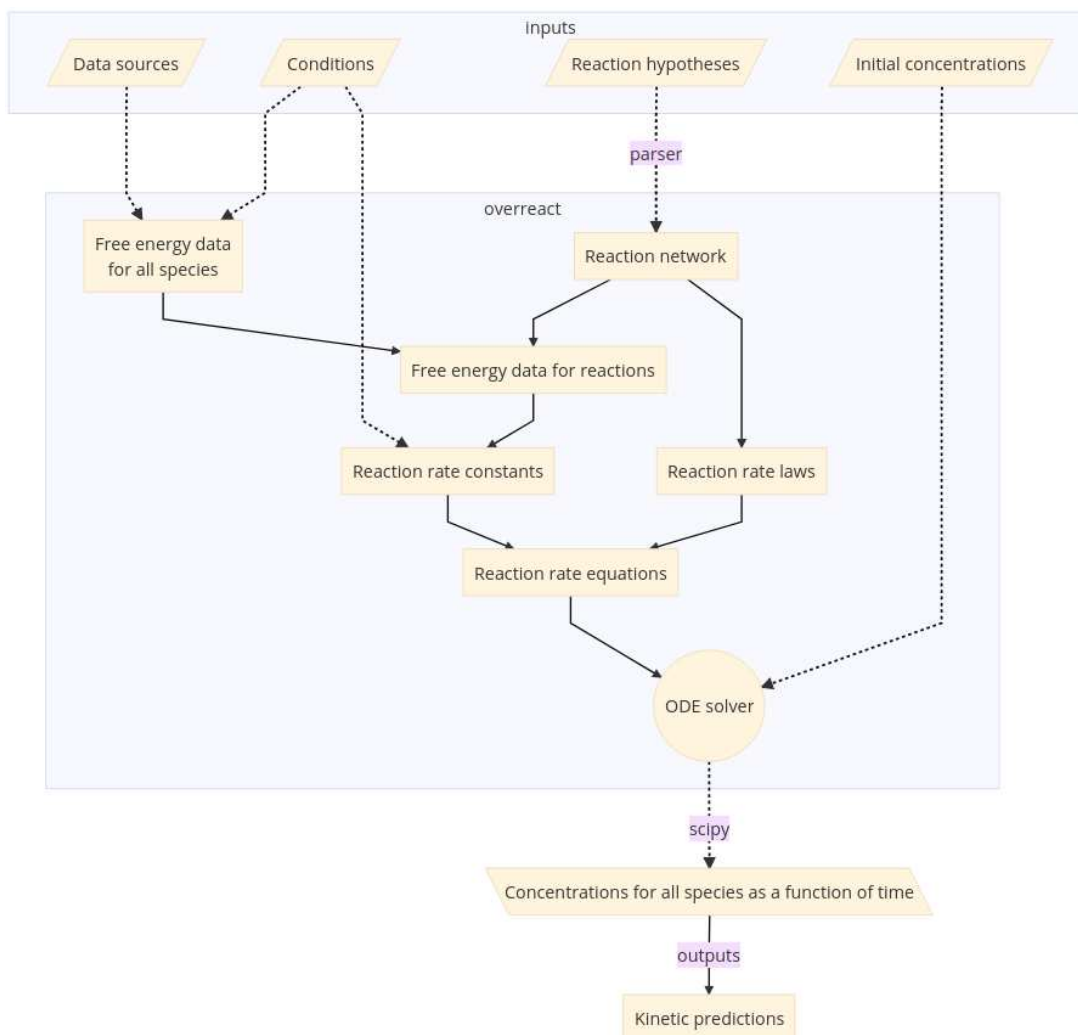


Em (70), cada coluna das matrizes A e B representa uma reação química, enquanto o índice de cada linha refere-se a cada composto envolvido. Para a primeira reação apresentada, $C_1 \longrightarrow C_2^\ddagger \longrightarrow C_3$, as linhas da primeira coluna da matriz A têm

os valores: -1, 0, 1, 0 e 0; ou seja, -1 referente ao consumo do reagente C_1 , 0 pois $C_2^\ddagger$ é um TS (portanto armazenado na matriz B) e 1 referente a formação do C_3 . Os últimos dois valores 0 é devido C_4 e C_5 fazerem parte da segunda reação química, assim, sendo a segunda coluna das matrizes. Analogamente, pode-se observar as linhas da primeira coluna da matriz B , tendo os valores: -1, 1, 0, 0 e 0. Ou seja, -1 do consumo do reagente C_1 , 1 demonstrando a formação do TS $C_2^\ddagger$, e, três zeros seguidos, pois, C_3 é um produto (portanto armazenado na matriz A) e, C_4 e C_5 fazem parte da segunda reação, conforme já comentado. Sendo assim, as matrizes A e B guardam todas as informações necessárias para as análises subsequentes realizadas no Overreact. Essas matrizes são produzidas, internamente, através da ideia do grafo direto^{32,106–108}. Os grafos são gerados logo no início da execução do overreact, durante a leitura do arquivo de *input* escrito pelo usuário, justamente onde consta o modelo e os esquemas de reações³².

Um fluxograma representativo do funcionamento do **Overreact** é apresentado abaixo, na Figura 25. Há a geração dos arquivos de *input* pelo usuário, então, os arquivos relacionados aos, anteriormente realizados, cálculos de estrutura eletrônica são tomados como fontes de dados para as posteriores reações. Nesse ponto, com as respectivas temperaturas absolutas, é montado o esquema de reações elementares e concentrações iniciais, então, o **Overreact** calcula a energia livre de Gibbs para as espécies envolvidas. A partir disso, constantes de reações, bem como, um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) que represente as reações elementares, são concebidos. Finalmente, o algoritmo resolve esse sistema de EDOs formado, tendo então concentrações para as espécies ao decorrer do tempo^{31,33}.

Figura 25 – Diagrama simples mostrando a funcionalidade do **Overreact**. Desde a geração dos arquivos de *input* pelo usuário, passando pelo programa em si, e então, finalmente, resultando em *output*, o qual é capaz fazer previsões cinéticas do sistema.



Fonte: Felipe S. S. Schneider, 2022³¹

Feliu Maseras define a análise microcinética como¹⁰⁹:

É um sistema de equações químicas elementares, as quais cada uma delas tem uma constante de reação associada. Geralmente, esse sistema de equações é formado por equações diferenciais (EDs), as quais, tendo os valores de concentração inicial das espécies, podem ser resolvidas numericamente e propagadas com o tempo de reação (o que é, precisamente, o que experimentos químicos medem).

Uma estratégia geral para o desenvolvimento de modelos microcinéticos seria implementar um esquema de reações químicas elementares que, seja viável a ponto de englobar todas as reações químicas que ocorrem durante a transformação de reagentes e produtos, ou seja, todos os reagentes e produtos, bem como, plausíveis

equações para os possíveis intermediários encontrados¹¹⁰. Desse modo, tendo esse sistema de equações capaz de descrever as transformações químicas envolvidas no sistema de estudo, deve-se calcular as propriedades termodinâmicas das reações elementares e propagá-las durante o tempo^{109,110}.

Atualmente, o **Overreact** realiza as análises microcinéticas acima mencionadas, mas não conta com modelos descritores para processos de difusão. Portanto, surge aqui a tarefa de implementar um modelo que seja robusto e bem parametrizado, sendo este o modelo de Collins-Kimball^{34,35}, o qual é capaz de fornecer ao usuário final uma ferramenta com maior diversidade de descritores dos efeitos de difusão, portanto, deixando ao usuário a opção extra para escolher o modelo que melhor se adéque aos seus sistemas de interesse.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Implementar o modelo de Einstein-Smoluchowski e Collins-Kimball no software **Overreact** para determinação de constantes de velocidade de reações de *quenching* de *exciplexes* escolhidas e reportadas na literatura^{23–27}. Para isso, foi testado a influência do raio molecular nos valores calculados das constantes cinéticas, bem como, investigado o impacto do uso do tempo de vida de *quenching* estático τ como parâmetro de reatividade κ no modelo de Collins–Kimball. Sendo assim, foi analisado a origem dos desvios entre os valores obtidos pelo Overreact e aqueles descritos na literatura, e, a eficácia do uso de τ como parâmetro κ de Collins-Kimball.

3.2 Objetivos Específicos

- Implementar o cálculo do raio molecular das espécies envolvidas no processo químico a partir das formulações presentes no **Overreact**.
- Implementar o modelo de Einstein-Smoluchowski para cálculo das constantes cinéticas de reações por difusão.
- Implementar o modelo de Collins-Kimball para cálculo das constantes cinéticas de reações por difusão.
- Avaliar o efeito do raio molecular nos valores calculados das constantes de velocidade.
- Avaliar o efeito do uso do tempo de vida de *quenching* estático τ como parâmetro de reatividade de Collins-Kimball κ nos valores calculados das constantes de velocidade.
- Entender a natureza dos desvios entre os valores calculados pelo **Overreact** e os da literatura.

4 METODOLOGIA

4.1 Escolha dos Sistemas Reportados na Literatura

Definido a classe de reações foco do trabalho, supressão de *exciplexes*, tornar-se necessário escolher sistemas reportados na literatura. Para isso, foram escolhidos sistemas que tenham sido reportados com frequência, fornecendo então uma maior quantidade de dados e informações, e, logicamente, sistemas que tenham sido medidos cineticamente^{23–26}. Conforme mostrado anteriormente, Seção 2.2.3, reações de supressão de *exciplexes* formados por um hidrocarboneto aromático policíclico (HAP) e uma espécie doadora são comumente reportados na literatura^{22,23,27,90,111,112}. Exemplos típicos desses sistemas incluem naftaleno, antraceno e pireno, substituídos ou não, em combinação com diferentes aminas.

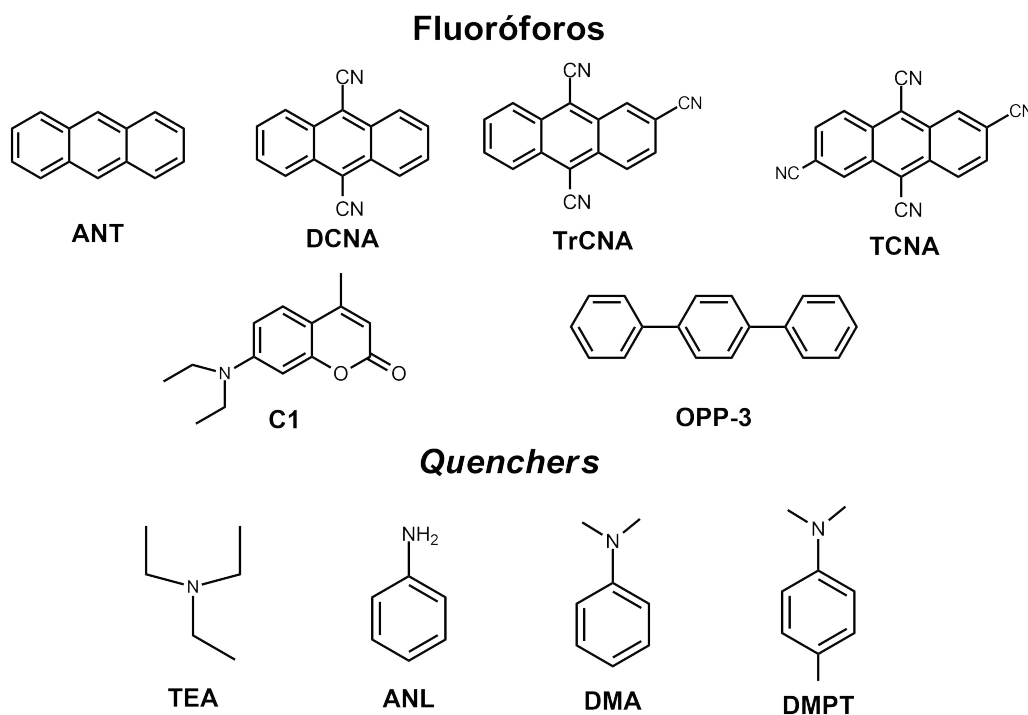
Desse modo, foram definidos seis sistemas de Wu, Maroncelli e colaboradores²³, variando os HAP e a espécie doadora, todos solvatados em acetonitrila (CH₃CN), sendo esses: dicianoantraceno (DCNA) com dimetilanilina (DMA) e dimetil-*p*-toluidina (DMPT), tricianoantraceno (TrCNA) com DMA e DMPT, e tetracianoantraceno (TCNA) com DMA e DMPT²³. Além desses, o *exciplex* de Park e colaboradores²⁷, envolvendo um antraceno (ANT) e uma dimetilanilina (DMA) também foi selecionado. A Figura 26 traz uma representação 2D das estruturas citadas.

Outro sistema comumente reportado e, também já citado na Seção 2.2.3, são os *exciplexes* formados pelo oligo-*p*-fenileno e alguma amina^{24,25,83,113,114}. Foi escolhido o sistema comum entre Matsuoka e Kron, composto por: oligo-*p*-fenileno-3 (OPP-3) e trietilamina (TEA) (Figura 26)^{24,25,83}. Esses, solvatados em acetonitrila (CH₃CN)^{24,25}.

Por último, o *exciplex* formado entre diferentes tipos de cumarinas com algum tipo de amina foi bem estudado e citado na literatura^{26,115–117}. Dentre as diferentes espécies de cumarina existentes, foi optado pelos *exciplexes* do trabalho de Shannon e colaboradores, todos solvatados em metanol (CH₃OH): cumarina-1 (C1) com anilina (ANL) e, C1 com DMA²⁶.

Dessa forma, o conjunto de sistemas selecionados neste trabalho compreende *exciplexes* formados por receptores aromáticos policíclicos e doadores do tipo amina. A escolha permite investigar detalhadamente a presença do fenômeno da difusão na formação do *exciplex* através do uso do modelo de Collins-Kimball, e, comparar diretamente com dados cinéticos previamente reportados na literatura.

Figura 26 – Representação 2D dos fluoróforos e *quenchers* aqui estudados. Sendo eles, respectivamente: antraceno (ANT), dicianoantraceno (DCNA), tricianoantraceno (TrCNA), tetracianoantraceno (TCNA), cumarina-1 (C1), oligo-*p*-fenileno-3 (OPP-3); e, trietilamina (TEA), anilina (ANL), dimetil-anilina (DMA) e dimetil-*p*-toluidina.



Fonte: O autor, 2025.

4.2 Modelagem Estrutural e Eletrônica

4.2.1 Otimização Geométrica das Espécies Doadoras e Receptoras

As espécies receptoras em seu respectivo estado excitado (ANT, DCNA, TrCNA, TCNA, OPP-3 e C1), foram otimizadas utilizando a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT)¹¹⁸. Essas otimizações foram feitas isoladamente utilizando o funcional ω B97X^{119,120} com conjuntos de bases polarizadas triplo-zeta de Ahlrichs, def2-TZVP¹²¹, correções de efeitos de dispersão a longa distância do tipo D4^{122,123} e resolução de identidade do tipo RIJCOSX^{124,125}.

As espécies doadores no estado fundamental (DMA, DMPT e TEA) foram otimizadas, isoladas, através da teoria do funcional da densidade (DFT)^{126,127}. Tais otimizações usaram o mesmo modelo mencionado anteriormente: ω B97X-D4/def2-TZVP+RIJCOSX^{119–125}.

Confirmada a ausência de autovalores negativos na matriz Hessiana, foi verificado que todas as estruturas previamente isoladas, após otimização em suas respectivas superfícies de energia potencial, estado fundamental (DFT) e estado excitado (TD-DFT), correspondiam a mínimos locais. Para contabilizar o efeito do solvente nas otimizações geométricas foi utilizado o modelo de solvatação implícita da polarização

contínua tipo condutor (CPCM)^{128,129}. Todos os cálculos previamente mencionados foram realizados no *software* ORCA versão 5.0.4^{130,131}.

4.2.2 Obtenção e Caracterização dos *Exciplexes*

Para obtenção dos *exciplexes*, foi seguida a metodologia de Kron e colaboradores⁸³. Segundo o qual, as otimizações de geometria para encontrar o *exciplex* precisam ter parâmetros mais restritos, visto que, essas restrições permitem seguir o estado correto do *exciplex* a cada passo e, reiniciar manualmente a otimização caso o algoritmo siga para um estado incorreto⁸³.

Diante disso, é necessário reduzir a dimensão máxima do passo, a cada etapa da otimização geométrica, de 0,3 ua para 0,02 ua. Também, deve-se diminuir a tolerância do gradiente da otimização geométrica para, aproximadamente, 2×10^{-5} ⁸³. Essas alterações foram feitas diretamente no arquivo de *input* fornecido ao ORCA 5.0.4^{130,131}, visto que os cálculos mencionados nesse seção foram todos realizados nesse *software*.

Inicialmente, os respectivos pares moleculares são otimizados geometricamente juntos, no estado excitado, utilizando TD-DFT¹¹⁸. Nessa etapa, foi empregado o funcional B3LYP^{132,133}, conjunto de bases polarizadas duplo-zeta de Ahlrichs (def2-SVP)¹²¹, correções dos efeitos de dispersão do tipo D4^{122,123} e resolução de identidade RIJCOSX^{124,125}.

Sequencialmente, utilizando a geometria convergida no nível de teoria B3LYP-D4/def2-SVP+RIJCOSX como ponto de partida^{121–125,132,133}, foi feita outra otimização geométrica em estado excitado, com as mesmas restrições mencionadas anteriormente, utilizando o modelo ω B97X-D4/def2-TZVP+RIJCOSX^{119–125}. Todas essas otimizações geométricas em estado excitado utilizaram o modelo de solvatação implícita CPCM^{128,129}.

As geometrias obtidas utilizando o nível de teoria B3LYP-D4/def2-SVP+RIJCOSX^{121–125,132,133} não são totalmente confiáveis para caracterizar um *exciplex*, visto que o funcional B3LYP pode gerar super deslocalização da densidade eletrônica, afetando as distâncias e orientações resultantes. Desse modo, foi realizada uma reotimização geométrica no nível de teoria ω B97X-D4/def2-TZVP+RIJCOSX^{119–125}.

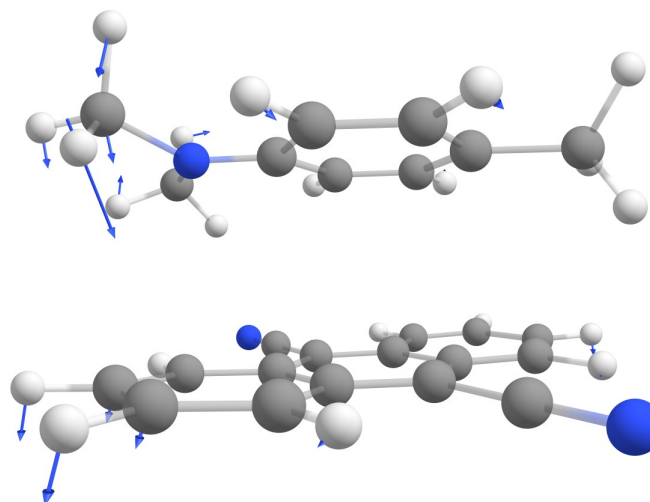
Para todas as geometrias convergidas com ω B97X-D4/def2-TZVP+RIJCOSX^{119–125} foram feitos os cálculos de frequências vibracionais. Para os *exciplexes* obtidos dos sistemas DCNA+DMA, TrCNA+DMA, TCNA+DMA e TrCNA+DMPT, observaram-se negativos de alta magnitude ($> -170 \text{ cm}^{-1}$) na matriz Hessiana; para os outros *exciplexes*, DCNA+DMPT, TCNA+DMPT, OPP-3+TEA e ANT+DMA, os autovalores negativos não tiveram uma magnitude tão alta ($< -62 \text{ cm}^{-1}$). A presença desses autovalores negativos indica, em todos os casos, que a geometria convergida de nenhum dos *exciplexes* obtidos representa um mínimo na superfície de

energia potencial.

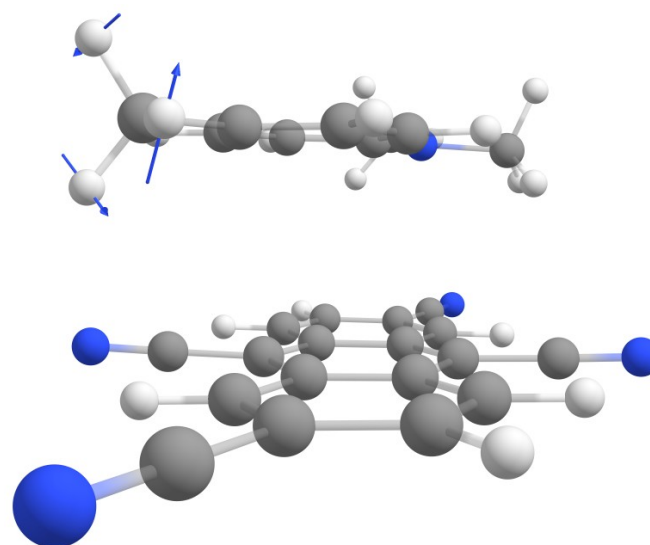
DCNA+DMPT apresentou apenas um autovalor negativo, com magnitude $-22,43\text{ cm}^{-1}$, tendo um vetor de deslocamento resultante que demonstra a aproximação do nitrogênio do DMPT ao carbono ligado em um dos cianos (CN) do DCNA (Figura 27a). Considerando a baixa magnitude desse autovalor, e, o perfil do vetor de deslocamento (aproximação das espécies que interagem no *exciplex*), esse autovalor pode ser desconsiderado. Sistema TCNA+DMPT apresentou três autovalores negativos na matriz Hessiana; os autovalores $-61,12\text{ cm}^{-1}$ e $-32,62\text{ cm}^{-1}$ tem vetores de deslocamento resultantes localizados no DMPT, e, são associados a livre rotação das metilas (Figura 27b), as quais foram aqui negligenciadas, sem prejuízos para as análises de interesse.

Figura 27 – Ilustração 3D mostrando os vetores de deslocamento resultante, para cada respectivo autovalor, obtido a partir das geometrias convergidas de cada sistema. C: cinza, N: azul, H: branco.

- (a) Vetores de deslocamento resultante, autovalor de $-22,43\text{ cm}^{-1}$, para o sistema DCNA+DMPT.



- (b) Vetores de deslocamento resultante, autovalor de $-61,12\text{ cm}^{-1}$, para o sistema TCNA+DMPT.

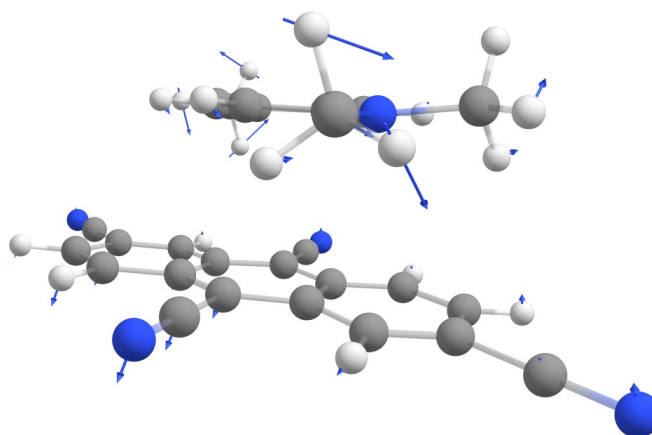


Fonte: O autor, 2025.

O último autovalor de TCNA+DMPT, $-16,22\text{ cm}^{-1}$, mostra vetores de deslocamento em ambas as espécies. Os vetores resultantes centrados no DMPT não apresentam unanimidade de movimento em nenhum sentido, na verdade, os maiores vetores resultantes ficam centrados nas metilas do DMPT, indicando a natureza dos deslocamentos. Além disso, os vetores resultantes centrados no TCNA indicam que o composto está respondendo aos deslocamentos das metilas; isto é, quando elas rodam e deslocam suficientemente, o TCNA aproveita esse espaço e aproxima-se

levemente do DMPT, do contrário, o TCNA se afasta ligeiramente. Novamente, devido a natureza dos vetores de deslocamento resultantes, e, a magnitude desse autovalor, o mesmo pode ser desconsiderado.

Figura 28 – Ilustração 3D mostrando os vetores de deslocamento resultante, no autovalor $-16,22\text{ cm}^{-1}$, para a geometria convergida do sistema TCNA+DMPT. C: cinza, N: azul, H: branco.



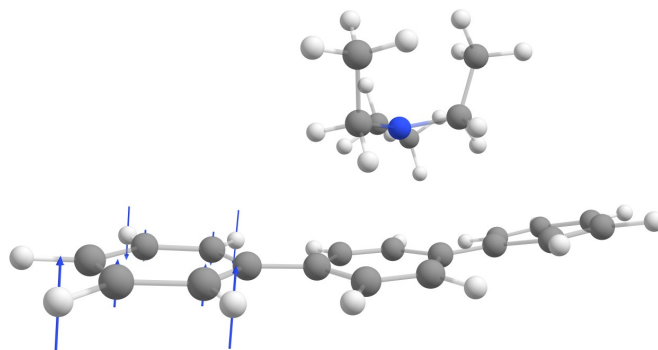
Fonte: O autor, 2025.

Sistema OPP-3+TEA apresentou um autovalor negativo na matriz Hessiana de $-53,75\text{ cm}^{-1}$, porém, todos os vetores de deslocamento resultantes estão centrados no anel aromático da esquerda do OPP-3, demonstrando uma liberdade no mesmo para sofrer torção. Além disso, a geometria convergida de OPP-3+TEA mostra a TEA levemente deslocada para o lado direito do OPP-3, desse modo, indicando certa liberdade no anel aromático da esquerda e, podendo ser ignorado.

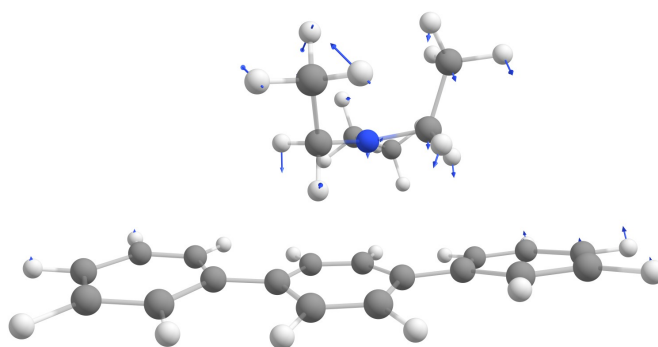
Os outros autovalores negativos, $-34,69\text{ cm}^{-1}$ e $-8,70\text{ cm}^{-1}$, apresentam alguns vetores de deslocamento resultante nos anéis adjacentes ao central do OPP-3. Porém, majoritariamente, seus vetores estão centrados na TEA, especificamente, nos hidrogênios dos grupos etila (CH_2CH_3) ligados ao nitrogênio. O deslocamento descrito por esses vetores indica uma aproximação da TEA ao OPP-3, causando um leve efeito no OPP-3 de curvar seus anéis aromáticos, adjacentes ao central, na direção da TEA. Kron argumenta que, a curvatura dos anéis aromáticos adjacentes ao central, em direção a TEA, é um efeito comum na busca do *exciplex*, tendo a própria autora observado um comportamento parecido para OPP-3 e OPP-4^{30,83}. Por esse motivo e pela baixa magnitude desses autovalores, eles foram desconsiderados.

Figura 29 – Ilustração 3D mostrando os vetores de deslocamento resultante, para cada respectivo autovalor, obtido a partir da geometria convergida do OPP-3+TEA. C: cinza, N: azul, H: branco.

(a) Vetores de deslocamento resultante, autovalor de $-53,75\text{ cm}^{-1}$.



(b) Vetores de deslocamento resultante, autovalor de $-34,69\text{ cm}^{-1}$.



Fonte: O autor, 2025.

Por fim, ANT+DMA apresentou dois autovalores negativos na matriz Hessiana, $-57,89\text{ cm}^{-1}$ e $-25,89\text{ cm}^{-1}$. Ambos os autovalores negativos estão relacionados com o movimento realizado pelos hidrogênios de uma das metilas ligada ao nitrogênio do DMA (no caso, a metila mais próxima do ANT) e, a resposta espacial que o ANT tem frente a essa movimentação. Desse modo, esses autovalores também foram negligenciados.

Os sistemas TrCNA+DMA e TCNA+DMA apresentaram somente um autovalor negativo na matriz Hessiana, respectivamente: $-251,59\text{ cm}^{-1}$ e $-243,07\text{ cm}^{-1}$. Já os sistemas DCNA+DMA e TrCNA+DMPT, tiveram dois autovalores negativos, sendo esses, respectivamente: $-218,28\text{ cm}^{-1}$; $-18,86\text{ cm}^{-1}$ e $-243,07\text{ cm}^{-1}$; $-55,18\text{ cm}^{-1}$. O autovalor de $-18,86\text{ cm}^{-1}$ do DCNA+DMA, apresenta seus vetores de deslocamento resultantes centrados no hidrogênio de uma das metilas ligadas ao nitrogênio do DMA, além disso, os vetores resultantes no DCNA são menores e agem no sentido oposto, justamente para evitar o movimento da metila. O autovalor $-55,18\text{ cm}^{-1}$ do TrCNA+DMPT tem todos os vetores resultantes na metila ligada diretamente ao anel do DMPT, demonstrando a livre rotação da mesma. Foi assumido que, devido à alta

magnitude desses autovalores e, o perfil dos vetores de deslocamento resultante, a geometria convergida desses sistemas não seria, ainda, adequada e/ou representativa.

Uma prática comum na eliminação de autovalores negativos da matriz Hessiana é o uso da geometria gerada, a partir do deslocamento no respectivo autovalor, como geometria inicial em outro cálculo de otimização geométrica. A razão disso é fornecer ao *software* uma geometria distante daquela inicialmente obtida, para que possa ser seguido outro caminho na superfície de energia potencial, de tal modo que se chegue a uma geometria que represente um mínimo local.

Diante disso, e, considerando o tempo computacional, foi utilizado o sistema DCNA+DMA de forma representativa, e, foram testadas três possibilidades a fim de melhorar a geometria final, sendo elas: (i) uso da geometria inicialmente convergida com parâmetros mais restritos para o gradiente da integração numérica ("DEFGRID3"); (ii) uso da geometria inicialmente convergida com parâmetros mais restritos do gradiente de integração numérica (DEFGRID3) somados a parâmetros mais rigorosos da convergência geométrica (TightOpt); (iii) uso da geometria gerada a partir do deslocamento no autovalor de maior magnitude ($-218,28 \text{ cm}^{-1}$) com parâmetros mais rigorosos para o gradiente de integração e as etapas de convergência geométrica (DEFGRID3+TightOpt). Todos esses testes foram realizados no ORCA 5.0.4^{130,131}, no nível de teoria ω B97X-D4/def2-TZVP+RIJCOSX¹¹⁹⁻¹²⁵ e, com os parâmetros previamente mencionados para busca do *exciplex*.

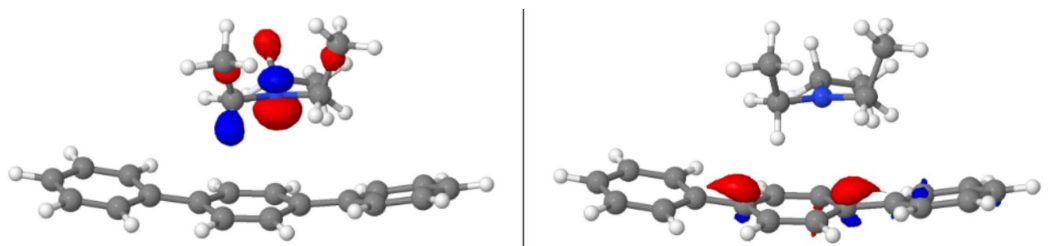
Teste (i) atingiu convergência geométrica com dois autovalores negativos na matriz Hessiana, sendo esses: $-50,45 \text{ cm}^{-1}$ e $-8,25 \text{ cm}^{-1}$. O primeiro autovalor tem seus vetores de deslocamento resultante tentando aproximar um dos ligantes ciano do DCNA dos hidrogênios de uma das metilas ligada ao nitrogênio do DMA; o último autovalor segue a mesma tendência, porém, tentando aproximar ambos os ligantes ciano. Teste (ii) tendo convergência geométrica com apenas um autovalor negativo, $-47,63 \text{ cm}^{-1}$, com seus vetores de deslocamento resultante, majoritariamente, centrados nas metilas ligadas ao nitrogênio do DMA, no sentido de distanciá-las do DCNA. Teste (iii), demonstrando-se o melhor, convergiu geometricamente o sistema com apenas um autovalor negativo na matriz Hessiana, $-17,98 \text{ cm}^{-1}$, sendo que todos os vetores de deslocamento resultantes são centrados nos hidrogênios de uma das metilas do DMA, precisamente, a metila que está mais próxima do DCNA.

Como prova de eficácia, a metodologia desenvolvida no teste (iii), DEFGRID3+TightOpt, foi aplicada nos sistemas TrCNA e TCNA, ambos com DMA. TCNA+DMA convergiu geometricamente sem qualquer autovalor negativo na matriz Hessiana. TrCNA+DMA apresentou dois autovalores negativos, $-50,04 \text{ cm}^{-1}$ e $-44,36 \text{ cm}^{-1}$, porém, ambos os autovalores apresentam seus vetores de deslocamento resultante nos hidrogênios das metilas do DMA. Especificamente, o autovalor $-50,04 \text{ cm}^{-1}$ está relacionado a metila mais próxima do TrCNA, enquanto o autova-

lor $-44,36\text{ cm}^{-1}$ é relacionado com a metila mais distante. Teste (iii) provou-se uma boa metodologia para atenuação dos autovalores negativos da matriz Hessiana da geometria convertida do *exciplex*. Porém, há de ser ressaltado o aumento no tempo computacional para realização dos cálculos de estrutura eletrônica em estado excitado sob essas condições, Kron argumenta que esse efeito é comum, inclusive não tendo realizado essa análise vibracional em suas estruturas e, assim, não confirmando que as mesmas representassem um mínimo. Entretanto, propõe o uso de diversos métodos computacionais para propriamente caracterizar o *exciplex*⁸³.

Dentre as técnicas citadas por Kron e colaboradores para caracterização, tais como: análise dos orbitais naturais de transição (NTO), análise de decomposição energética do estado excitado (exEDA) e teoria do funcional da densidade restrita (C-DFT), a escolhida nesse trabalho foi a análise dos orbitais naturais de transição (NTO)⁸³. Pois, é computacionalmente acessível, rápida e oferece a visualização dos orbitais envolvidos. Os orbitais naturais de transição (NTO) foram propostos por Richard Martin em 2003, fornecem uma imagem mais intuitiva dos orbitais envolvidos na geração do estado excitado. Em suma, NTOs simplificam excitações eletrônicas encontrando o melhor par buraco-partícula (orbital ocupado e desocupado, respectivamente) que descrevem a transição eletrônica¹³⁴. Via transformações unitárias, realizadas separadamente, nos orbitais virtuais e ocupados, é possível obter uma correspondência máxima entre a "partícula" excitada e o "buraco" gerado, desse modo, gerando uma imagem da matriz de densidade de transição¹³⁴. No *exciplex*, devido ao sequencial supressão pela transferência do elétron, os NTOs mostram um buraco nas espécies doadoras, centralizado no átomo doador, e uma partícula na espécie receptora (Figura 30)^{83,134}.

Figura 30 – Representação 3D dos NTOs gerados, par buraco-partícula, na formação do *exciplex*. Na esquerda, o NTO do buraco, orbital ocupado pelo elétron a ser transferido, centralizado na espécie doadora; na direita, o NTO da partícula, orbital desocupado centralizado na espécie receptora.



Fonte: Kareesa Kron e colaboradores, 2022⁸³

Portanto, com as estruturas isoladas geometricamente otimizadas, as estruturas dos respectivos *exciplexes* e, uma proposta para o esquema da reação, (61), faz-se necessário a implementação do modelo de Collins-Kimball no **Overreact**³². Conforme já citado, Seção 2.2.5, o *software* é desenvolvido na linguagem Python, portanto,

sendo essa a linguagem utilizada para implementação.

4.3 Constantes Cinéticas

4.3.1 Implementação do Cálculo do Raio Molecular e do Modelo de Collins-Kimball

Como exposto na Seção 2.2.4, através da Eq. (64), para poder calcular as constantes cinéticas, é necessário ter os valores de raio reativo (R), coeficiente de difusão mútua (D) e, a reatividade da superfície (κ). O coeficiente de difusão mútua D é estimado através da formulação de Stokes-Einstein, conforme Eq. (71)^{7,135}, na qual, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, η a viscosidade do solvente, r_A e r_B os respectivos raios moleculares das espécies que compõem o *exciplex*. A viscosidade η é calculada internamente no **Overreact** através da biblioteca "Thermo"¹³⁶. O raio reativo é comumente definido na literatura conforme Eq. (72).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta(r_A + r_B)} \quad (71)$$

$$R = r_A + r_B \quad (72)$$

A reatividade da superfície κ , conforme discutido na Seção 2.2.4, é um parâmetro microscópico que exprime a eficiência da reação que ocorre quando as espécies reagentes atingem a separação definida pelo raio reativo R . Parâmetro κ é comumente determinado através da fixação dos valores de R e D , e, ajuste (*fit*) gráfico pelo método não-linear dos mínimos quadrados^{23,137–139}.

Dos sistemas escolhidos, foi empregado o valor de κ reportado pelos autores sempre que disponível; quando não disponível, foi utilizado o tempo de vida de supressão estática (τ), uma grandeza comumente reportada nesse tipo de sistemas. O tempo de vida de supressão estática τ é o tempo associado a desativação do estado excitado devido à formação de um complexo reativo, o qual, logo em sequência, sofre o supressão a partir da transferência do elétron. Aqui, o complexo reativo formado é o *exciplex*. Frequentemente, τ é expresso em unidades características de tempo (*ns*, *ps*, *s*), podendo ser convertido por meio da Eq. (73). Considerando que a reação ocorre, predominantemente, quando os compostos estão separados por uma distância tal qual o raio reativo R , então, τ pode ser relacionado com κ através da Eq. (74), o 3 é apenas um fator de correção geométrica.

$$\tau_0 = \frac{1}{\tau} \quad (73)$$

$$\kappa = \frac{\tau_0 R}{3} \quad (74)$$

Vale ressaltar que o uso do tempo de vida de supressão estática como reatividade de Collins-Kimball não é inovador. Pois, Szabo e colaboradores já haviam partido da mesma hipótese para derivar seu modelo de fluorescência estacionária que, considera os efeitos de difusão e supressão¹⁰⁰.

Para calcular o raio reativo, Eq. (72), é necessário ter os valores de raio molecular para ambas as espécies envolvidas no *exciplex*. O **Overreact** já tem uma função que calcula o volume molecular de um composto a partir de uma abordagem de esfera, essa função apresenta três métodos para o cálculo de volume, sendo eles: (i) o volume de van der Waals (baseado nos raios atômicos do mesmo); (ii) o volume da cavidade solvatada pela formulação de Garza¹⁴⁰; (iii) o volume da cavidade solvatada pela formulação de Izato¹⁴¹. Diante disso, foi implementada uma função para calcular o raio molecular a partir dos valores de volume, Eq. (75). Embora a literatura desses sistemas reporte, recorrentemente, o uso do raio derivado do volume de van der Waals, obtido pelo método do incremento de Edward¹⁴². Aqui, foram avaliados os valores de raio molecular calculados a partir de cada método presente no **Overreact**.

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad (75)$$

Devido à estrutura modular do Overreact, a implementação dos modelos de Collins-Kimball e Einstein-Smoluchowski, Eqs. (64) e (35), foi feita no módulo "rates.py", referente ao cálculo das constantes cinéticas. O modelo foi implementado num laço condicional, onde, se houver a ausência do parâmetro de reatividade κ , a execução segue normalmente e retorna a constante cinética a partir do modelo de Einstein-Smoluchowski, Eq. (35). Também foi implementada uma função para calcular a constante cinética aparente do processo k_{obs} , conforme Eq. (76) abaixo. Se a reação estudada pelo usuário for controlada por difusão, deve-se corrigir a constante cinética calculada a partir da Teoria do Estado de Transição (TST), haja visto que isso foi proposto por Collins e Kimball em seus trabalhos^{34,35}. Toda a implementação de código aqui mencionada é apresentada na Figura 31.

$$k_{obs} = \frac{k_{TST} k_{diff}}{k_{TST} + k_{diff}} \quad (76)$$

Figura 31 – Código implementado no módulo "rates.py" do Overreact referente ao cálculo das constantes cinéticas de Collins-Kimball e Smoluchowski.

```

1 def collins_kimball(
2     radii=None,
3     viscosity=None,
4     reactive_radius=None,
5     reactivity=None,
6     temperature=298.15,
7     pressure=constants.atm,
8     mutual_diff_coef=None,
9 ):
10
11     radii = np.asarray(radii)
12     temperature = np.asarray(temperature)
13
14     if mutual_diff_coef is None:
15         if callable(viscosity):
16             viscosity = viscosity(temperature)
17         elif isinstance(viscosity, str):
18             viscosity = liquid_viscosity(viscosity, temperature,
19                                         pressure)
20
21     mutual_diff_coef = (
22         constants.k * temperature / (6.0 * np.pi * np.asarray(
23             viscosity))
24         ) * np.sum(1.0 / radii)
25
26     if reactive_radius is None:
27         reactive_radius = np.sum(radii)
28
29     if reactivity is None:
30         return (4.0 * np.pi * reactive_radius * mutual_diff_coef) *
31         constants.N_A
32     else:
33         surface_reactivity = (reactivity * reactive_radius) / 3.0
34         return (4.0 * np.pi * reactive_radius * mutual_diff_coef) * (
35             surface_reactivity / (surface_reactivity + (mutual_diff_coef /
36                 reactive_radius))) * constants.N_A
37
38 def ck_correction(k_tst, k_diff):
39     return k_tst * k_diff / (k_tst + k_diff)

```

Fonte: O autor, 2025.

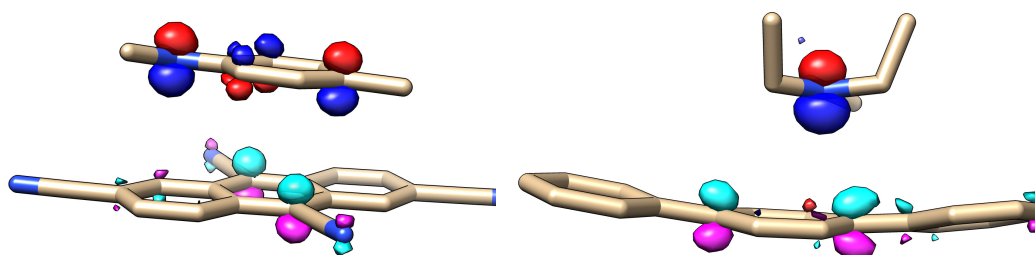
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Confirmação dos *Exciplexes*

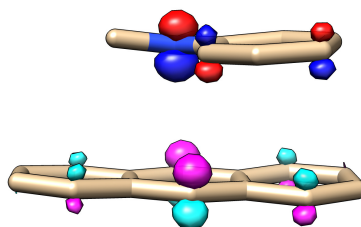
As análises dos NTOs, para as estruturas geometricamente convergidas dos *exciplexes*, mostraram os estados referentes a doação do elétron livre das espécies doadoras (buraco) para as receptoras (partícula), indicando a formação do par buraco-partícula. Dessa maneira, confirmando a obtenção do *exciplex*. A Figura 34 mostra os NTOs gerados de alguns dos sistemas aqui estudados. Para os outros sistemas estudados e não expostos aqui, as imagens referentes aos NTOs dos *exciplexes* estão presentes no Apêndice A.

Figura 32 – Orbitais naturais de transição (NTOs), confirmando a obtenção dos respectivos *exciplexes*. Orbital vermelho/azul refere-se às espécies doadoras, orbital rosa/ciano referentes às espécies receptoras. Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul.

- (a) NTOs formados entre TCNA e o DMPT para transferência $107a \rightarrow 108a$ (99,60%).
- (b) NTOs formados entre OPP-3 e TEA para transferência $97a \rightarrow 98a$ (97,53%).



- (c) NTOs formados entre ANT e DMA para transferência $79a \rightarrow 80a$ (96,85%).



Fonte: O autor, 2025.

De todos os sistemas escolhidos, o único que não foi possível obter o *exciplex* foi o da cumarina-1 (C1) com anilina e dimetanilina (ANL e DMA, respectivamente). No Apêndice B são descritos alguns procedimentos testados na tentativa de superar esse problema, bem como, possíveis alternativas para o mesmo. Embora seja conhecida a capacidade de diferentes espécies de cumarina em formar *exciplexes*¹¹⁷, a literatura

também relata que, para alguns sistemas, a observação dessas espécies pode ser dificultada^{143–145}. Nad e Pal afirmam que a formação do *exciplex* de algumas espécies de cumarina é facilitado em condições não difusivas, ou seja, quando o solvente é igual à espécie doadora¹⁴³. Koppal e colaboradores argumentam que a supressão das cumarinas pode ser um processo dinâmico por natureza. Portanto, não apresentando a formação do *exciplex* para sequencial supressão pela transferência do elétron¹⁴⁵. Contudo, esse sistema não foi descartado. Por ser comumente reportado na literatura, a similaridade dos valores obtidos entre as constantes cinéticas controladas pela supressão e, as constantes cinéticas controladas pela difusão^{26,143,145,146}, fica claro que a difusão é uma etapa intrínseca e essencial do processo, tendo ele a formação do *exciplex* ou não.

5.2 Raio Molecular

Entre todos os sistemas de estudo considerados neste trabalho, apenas o sistema envolvendo CNAs com DMA e DMPT reporta, explicitamente, os valores de raio molecular utilizados para cálculo das constantes cinéticas, sendo esses valores calculados pelo método do incremento²³. Nos demais sistemas, os valores de raio molecular são adotados a partir da literatura, sendo, majoritariamente, obtidos pelo método do incremento de Edward¹⁴². Nesse contexto, os valores calculados pelo **Overreact**, a partir das formulações de van der Waals, Garza e Izato, são comparados diretamente com os valores reportados por Edward em seu trabalho¹⁴². Para isso, foram escolhidas algumas das estruturas que o autor reportou, desse modo, contemplando as distintas excentricidades moleculares¹⁴². Os resultados são expressos na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de raio molecular obtidos pelo **Overreact**, a partir do volume molecular das espécies, de acordo com cada modelo empregado e testado. Todas as estruturas solvatadas em CCl₄. Módulo do erro relativo entre parênteses.

Composto	Raio VdW (Å)	Raio Garza (Å)	Raio Izato (Å)	Referência (Å)
Metano	1,82 (3,70%)	3,00 (58,73%)	2,12 (12,17%)	1,89
Tetrafluoreto de carbono	2,24 (1,36%)	3,41 (54,30%)	2,57 (16,29%)	2,21
Tetracloroeto de carbono	2,72 (0,37%)	3,90 (42,86%)	3,13 (14,65%)	2,73
Tetrabrometo de carbono	2,89 (0,69%)	4,07 (39,86%)	3,34 (14,78%)	2,91
Naftaleno	3,07 (0,32%)	4,25 (37,99%)	3,44 (11,69%)	3,08
Bifenil	3,28 (0,61%)	4,45 (34,85%)	3,66 (10,91%)	3,30
Antraceno	3,39 (0,59%)	4,57 (34,02%)	3,78 (10,95%)	3,41
Octano	3,16 (3,66%)	4,34 (32,32%)	3,54 (7,93%)	3,28
Decano	3,39 (3,42%)	4,57 (30,20%)	3,78 (7,69%)	3,51
Dodecano	3,59 (3,49%)	4,77 (28,23%)	4,00 (7,53%)	3,72

Fonte: O autor, 2025.

Os valores obtidos a partir do volume de van der Waals apresentaram, no geral,

erro relativo menor que 4% quando comparados a referência. Para o método de van der Waals, o desvio padrão calculado a partir do erro relativo (σ_{vdW}), bem como, o erro médio absoluto (MAE) são, respectivamente: $\sigma_{vdW} = 1,83\%$ e, $MAE_{vdW} \approx 0,055\text{\AA}$. O erro médio absoluto sendo menor que $0,1\text{\AA}$ mostra que os raios calculados a partir do método de van der Waals têm uma excelente concordância quantitativa com os valores de Edward (a referência). Além disso, o desvio padrão do erro relativo tendo um valor menor que 2% ($\sigma_{vdW} < 2\%$) indica que o método é consistente e robusto. Dessa forma, demonstrando aplicabilidade tanto nos sistemas foco desse trabalho, quanto em outros sistemas de interesse do usuário.

Os valores obtidos a partir do volume da cavidade solvatada de Garza¹⁴⁰ demonstram visualmente, em todos os casos, considerável superestimação do raio molecular das estruturas, sendo 28,23% o menor valor de erro relativo obtido para esse método. Apresenta um erro médio absoluto de $MAE_G = 1,13\text{\AA}$, mostrando a introdução de um erro sistemático considerável, o que concorda com a superestimação observada nos valores da Tabela 3. Dentre todos os métodos, o de Garza apresenta o maior desvio padrão do erro relativo, $\sigma_G \approx 10,11\%$, indicando uma grande dispersão nos valores calculados. A causa da superestimação do raio molecular a partir da cavidade solvatada de Garza, bem como, a grande dispersão relacionada a esses valores, é o modo com que Garza propõem o volume da cavidade solvatada.

Nesse formalismo, o tamanho de uma molécula, em solução, é calculado a partir da cavidade que ela ocupa no solvente, considerando um parâmetro α_G que atua como fator de escala/crescimento¹⁴⁰. Por outro lado, os valores calculados a partir da formulação de Izato e colaboradores¹⁴¹ também superestimam o raio molecular. Porém, devido à abordagem distinta quando comparado a Garza¹⁴⁰, é perceptível que esses valores estão mais próximos daqueles reportados por Edward em seu trabalho. Izato e colaboradores consideram o volume da cavidade solvatada como uma grandeza geométrica associada à superfície da molécula (soluto), sem a necessidade de ajustes adicionais.

O parâmetro α_G de Garza, fator de escala, relaciona o raio molecular do composto com o raio efetivo da cavidade solvatada pelo mesmo. Assim, considerando que a cavidade que essa molécula ocupa no solvente é, em média, 20% maior do que seu tamanho puramente estrutural¹⁴⁰. Portanto, embora o raio da cavidade solvatada seja diretamente relacionado com o raio molecular, o mesmo, na formulação de Garza, não é adequado para reproduzir os valores reportados na literatura.

A construção da cavidade solvatada de Izato acontece a partir da superposição de esferas centradas nos átomos da molécula soluto, por sua vez, essas esferas têm raios relacionados aos parâmetros atômicos de van der Waals. Dessa maneira, o volume resultante mantém uma correspondência com o volume molecular real, assim, não tendo uma superestimação tão acentuada. Esse efeito pode ser observado no erro

absoluto médio para formulação de Izato, $MAE_I = 0,33 \text{ \AA}$. Além disso, vale mencionar que, o maior erro reportado na Tabela 3, para formulação de Izato, é de 14,78%; esse valor é 13,45% menor do que o menor valor de erro para a formulação de Garza. Novamente, atestando a maior correspondência com o volume molecular real. O desvio padrão dos erros de Izato é $\sigma_I = 3,13\%$, um valor bem próximo ao obtido para o método de van der Waals, atestando então que não existe uma dispersão tão grande dos valores, mesmo que haja sim uma superestimação deles frente ao reportado por Edward.

Diante desse resultado, foram calculados os valores de raio molecular, através do volume de van der Waals, para o sistema envolvendo CNAs com DMA e DMPT, a fim de comparar esses valores com os reportados pelos autores²³. Os resultados estão na Tabela 9. Novamente, a concordância entre os valores é mais que satisfatória, validando a implementação realizada.

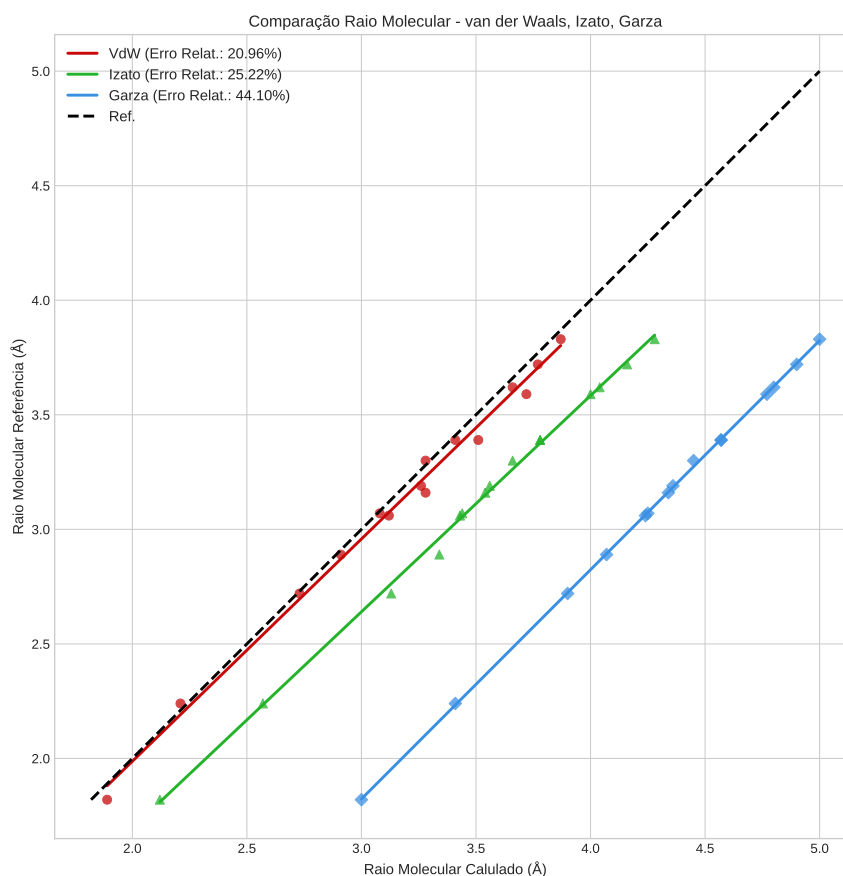
Tabela 4 – Comparação entre os valores de raio molecular calculados pelo **Overreact**, a partir do volume de van der Waals, com os valores reportados por Wu, Maroncelli e colaboradores em seu trabalho. Estruturas solvatadas em CH_3CN . Módulo do erro relativo expresso entre parênteses.

Molécula	Raio VdW (Å)	Referência (Å)
Dimetilaniлина (DMA)	3,06 (1,92%)	3,12
Dimetil- <i>p</i> -toluidina (DMPT)	3,19 (2,15%)	3,26
Dicianoantraceno (DCNA)	3,62 (1,09%)	3,66
Tricianoantraceno (TrCNA)	3,72 (1,33%)	3,77
Tetracianoantraceno (TCNA)	3,82 (1,29%)	3,87

Fonte: O autor, 2025.

O raio molecular para o sistema dos CNAs com DMA e DMPT, a partir da formulação de Garza e Izato, foram calculados e os resultados são expostos na tabela presente no Apêndice A. Todos os valores obtidos, para todas as abordagens testadas e previamente discutidas, foram compilados graficamente, conforme Figura 33, utilizando como referência tanto os valores reportados por Edward¹⁴² quanto os reportados por Wu, Maroncelli e colaboradores²³.

Figura 33 – Gráfico comparando os valores de raio molecular calculados pelo **Overreact**, a partir das três abordagens já existentes no *software* (van der Waals VdW, Garza e Izato) e, os valores reportados por Edward, Wu, Maroncelli e colaboradores em seus trabalhos^{23,142}. Erro relativo percentual entre parênteses.



Fonte: O autor, 2025.

Embora o uso do raio molecular, gerado a partir do volume da cavidade solvatada pelo composto, forneça uma ideia mais realista do tamanho de uma molécula em solução, os valores falham quando comparados aos valores calculados pelo método do incremento, o qual, é o método mais utilizado e reportado na literatura. Conforme o erro relativo de van der Waals, bem como, seu desvio padrão (σ_{vdW}) e erro absoluto médio (MEA_{vdW}), essa é a melhor abordagem, frente ao reportado na literatura, para estimar os valores de raio molecular dos compostos. Sendo assim, demonstrando aplicabilidade e, garantindo coerência quando comparado ao reportado na literatura.

5.3 Constantes de Velocidade

As constantes cinéticas, para os sistemas escolhidos, foram calculadas a partir dos valores de raio molecular gerados para todas as formulações; van der Waals, Garza¹⁴⁰ e Izato¹⁴¹. Embora os valores de raio de Garza e Izato sejam superestimados

quando comparados com a literatura, é possível analisar o efeito que esses valores causam na constante de velocidade do processo, assim, fornecendo entendimento sobre o erro associado. Em relação ao raio molecular de van der Waals, a Tabela 5 traz as constantes cinéticas calculadas pelo **Overreact** comparadas as reportados na literatura para cada respectivo sistema. Para os sistemas que envolvem os CNAs, foi necessário utilizar os valores de raio reativo R reportado pelos autores para obter as constantes expressas na Tabela 5²³.

Foi avaliado a variação nos valores de constante cinética calculados, frente aos reportados, através do erro relativo associado a esses valores, conforme demonstrado na Tabela 10 presente no Apêndice B. Como pode ser observado, essa abordagem não é completamente descritiva e representativa, pois, os valores das constantes cinéticas são muito elevados (majoritariamente na ordem de $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e, conseqüentemente, as diferenças calculadas se tornam valores também elevados, o que impacta grosseiramente nos valores de erro relativo.

Tabela 5 – Comparação das constantes cinéticas calculadas pelo **Overreact** e os valores reportados na literatura para cada um dos sistemas escolhidos. Todos os valores são expressos em $\times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Sistema	Overreact vdW	Referência	$\Delta \log k_{vdW}$
DCNA+DMA	3,52	2,65	+0,12
TrCNA+DMA	2,93	2,47	+0,07
TCNA+DMA	2,78	2,74	+0,01
DCNA+DMPT	2,88	2,47	+0,07
TrCNA+DMPT	3,60	2,47	+0,16
TCNA+DMPT	3,83	1,98	+0,29
C1+ANL	1,17	0,80	+0,17
C1+DMA	0,694	5,60	-0,91
ANT+DMA	0,013	0,98	-1,88
OPP-3+TEA	0,0957	2,90	-1,48

Fonte: O autor, 2025.

Inicialmente, as constantes cinéticas para os sistemas contendo CNAs apresentaram um erro relativo baixo, variando de $\approx 1,5\%$ até $\approx 28,5\%$, conforme exposto na Tabela 7 presente no Apêndice C. Se for comparado a média aritmética dos erros relativos das constantes cinéticas da Tabela 5 frente a média dos erros relativos expostos na Tabela 5 (logicamente que somente para o sistema dos CNAs), esses valores são, respectivamente: 20,06% e 34,78%. Porém, a invariabilidade dos valores calculados para as constantes cinéticas da Tabela 7 mostrou-se intrigante. Diante disso, foi considerado que o menor erro relativo da Tabela 7, associado ao sistema TCNA+DMPT, não seria representativo e é, pontualmente, um acerto pelo acaso.

Então, foi considerado que a invariabilidade dos valores da Tabela 7 estaria associada diretamente aos valores de raio reativo R , pois, todos esses valores re-

portados pelos autores eram consideravelmente maiores (3 – 5 Å) do que os valores calculados pelo **Overreact** através da Eq. (72). Além disso, foi utilizado a reatividade κ informada pelos autores e, checado que os valores do coeficiente de difusão mútua D eram próximos (razão da média geométrica de $\langle D_{calc}/D_{exp} \rangle = 1,34$).

Na verdade, foi constatado que a invariabilidade pode estar relacionada tanto com o raio reativo R quanto a reatividade κ , sendo a causa disso um superajuste (*superfitting*). Wu, Maroncelli e colaboradores explicam que, inicialmente, R é ajustado graficamente para seus sistemas a partir de medições feitas com o modelo de Smoluchowski (Eq. (35)), então, os melhores valores para cada um dos sistemas são colocados na equação de Collins-Kimball (Eq. (63)). Sequencialmente, os autores otimizam R novamente, agora na equação de Collins-Kimball, e, começam a ajustar os valores de reatividade κ , isso para cada um dos respectivos sistemas. Desse modo, causam uma superestimação no raio reativo R e na reatividade κ , ressaltando aqui que os valores reportados foram os mais discrepantes dentre todos os sistemas estudados. Ao fim, tem-se a utilização de dois parâmetros completamente ajustados para cálculo das constantes cinéticas. Como resultado, o fator em parênteses do modelo de Collins-Kimball, Eq. (64), torna-se muito elevado ($\kappa \gg D/R$) e causa os erros nas constantes cinéticas reportadas na Tabela 7 do Apêndice B.

Conforme demonstrado pelos valores de erro logarítmico para os sistemas envolvendo CNAs, todos expostos na Tabela 5, é possível observar boa concordância entre os valores calculados e reportados, sendo que, em todos os casos, há uma leve superestimação dos valores obtidos experimentalmente. Isso não anula o superajuste realizado pelos autores e, nem tão pouco, os efeitos que esse superajuste causaram (fazendo com que fosse necessário usar o raio reativo R dos autores); porém, independentemente disso, é notório como os valores calculados conseguem descrever os respectivos processos.

Para os outros sistemas, foi utilizado apenas o tempo de vida de supressão estática (τ) informado pelos respectivos autores, sendo todos os outros parâmetros calculados pelo Overreact, conforme descrito na Seção 4.3.1. Para o sistema C1+ANL, foi observado um erro logarítmico baixo ($\Delta \log k_{vdW} < 0,2$), mostrando boa representatividade do processo e baixíssima discrepância com o obtido experimentalmente. Esse resultado é confirmado pela razão $k_{calc}/k_{exp} = 1,46$, mostrando leve superestimação da constante cinética. Sistema C1+DMA está abaixo do valor reportado pelos autores, tendo apresentando erro logarítmico de $\Delta \log k_{vdW} \approx -1$ e razão $k_{calc}/k_{exp} = 0,12$.

Porém, é reportado pelos autores que, enquanto o modelo de Collins-Kimball descreveu muito bem o sistema C1+ANL ($\chi^2 = 5,2$), o sistema com DMA não foi bem descrito, apresentando $\chi^2 = 45^{26}$. Segundo os autores, esse erro é associado com a reação que acontece entre as espécies, mais especificamente, os primeiros 300ps de decaimento após supressão²⁶. Estes sugerem que o processo nesse sistema, C1+DMA,

não seja exclusivamente controlado pelo fenômeno da difusão, e, afirmam que o processo de supressão estática entre as espécies representa, cineticamente, uma etapa importante²⁶. Isso é testado pelos autores através de um ajuste dos dados para um modelo tipo-Collins-Kimball, o qual incorpora os parâmetros de difusão e supressão de fluorescência, e, reportam nova constante cinética de $1,39 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ com $\chi^2 = 2,1$ ²⁶. Comparando esse resultado ao do **Overreact**, agora, a razão torna-se $k_{\text{calc}}/k_{\text{exp}} = 0,53$ e o erro logarítmico cai para $\Delta \log k_{\text{vdW}} \approx -0,30$.

Sistema ANT+DMA apresentou a menor razão calculado/experimental e o maior erro logarítmico de todos os valores apresentados na Tabela 5, sendo esses, respectivamente: $k_{\text{calc}}/k_{\text{exp}} = 0,013$ e $\Delta \log k_{\text{vdW}} = -1,88$. Esse valor de constante cinética é obtido pelos autores através dos plots de Stern-Volmer, e, os mesmos reportam apenas que esse valor está no limite das constantes cinéticas de difusão; assim, sem citar modelo específico e nem valores²⁷. Foi testado, portanto, o valor de raio reativo R ajustado pelos autores, obtendo a constante cinética $1,64 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ com $k_{\text{calc}}/k_{\text{exp}} = 0,016$ e erro logarítmico de $\Delta \log k_{\text{vdW}} = -1,87$. Nesse momento, foi calculado a constante cinética a partir do modelo de Einstein-Smoluchowski, Eq. (35), obtendo um valor de $8,06 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, com razão $k_{\text{calc}}/k_{\text{exp}} \approx 0,82$ e erro logarítmico de $\Delta \log k_{\text{vdW}} = -0,08$.

Os discrepantes valores de erro logarítmico ($\Delta \log k_{\text{vdW}} \approx -2$) pareciam estarem associados ao parâmetro de reatividade κ , calculado a partir do tempo de vida de supressão estática τ . Porém, foi encontrado um trabalho de Koch e colaboradores com sistemas bem parecidos, usando distintos solventes (CH_3CN , DMSO, mistura DMSO/GLY), e, reportando valores de τ bem superiores ao utilizado (de ns para ps)¹⁴⁷. Utilizando o valor de τ dos autores chegou-se a constante cinética $\approx 8,00 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (erro logarítmico de $\Delta \log k_{\text{vdW}} = -0,08$ e razão $k_{\text{calc}}/k_{\text{exp}} = 0,016$). Vale ressaltar que, no trabalho de Koch e colaboradores, os mesmos reportam a constante cinética de difusão (calculada pela formulação de Einstein-Smoluchowski) próxima do valor calculado pelo **Overreact** e exposto na Tabela 5, $\approx 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ¹⁴⁷. Não é descartado a hipótese do erro estar associado ao parâmetro κ , ainda mais depois do que foi discutido. Contudo, é interessante notar que o modelo de Einstein-Smoluchowski, na falha de κ , descreveria bem o sistema em questão.

Por último, sistema OPP-3+TEA com erro logarítmico de $\Delta \log k_{\text{vdW}} = -1,48$ e razão $k_{\text{calc}}/k_{\text{exp}} = 0,033$. Matsuoka e colabores, em seus trabalhos, avaliam o sistema em diferentes solventes (CH_3CN , THF e DMF) e, reportam distintos valores para as constantes cinéticas^{24,25}. Por mais que os autores estudem o sistema em diferentes solventes, os valores reportados e utilizados de τ são calculados apenas em THF e DMF, não tendo os valores para CH_3CN .

Kron e colabores demonstraram que o efeito do solvente não influencia drasticamente a formação do *exciplex*, Figura 20. Porém, influencia a supressão de fluores-

cência e, as espécies geradas sequencialmente⁸³. Conforme descrito previamente, o sistema OPP-3+TEA é solvatado por CH₃CN, portanto utilizando o valor de viscosidade η da mesma. Porém, o valor de τ utilizado nos cálculos é em THF, dessa maneira, acredita-se que o erro no valor da constante cinética seja oriundo dessa diferença.

A média geométrica, razão da média geométrica e, o desvio padrão geométrico entre os valores da Tabela 5, calculados e reportados, são respectivamente: $\bar{X}_{vdW} = 1,06 \times 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$, $\langle k_{calc}/k_{exp} \rangle_{vdW} \approx 0,46$ e $\sigma_{k_{vdW}} \approx 5,56$. Se calculado a média geométrica para os valores de referência expostos na Tabela 5, esse valor é: $\bar{X}_{ref} = 1,83 \times 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$, indicando que os valores calculados são representativos (mesma ordem de magnitude), porém, tendem a subestimar os valores reportados, fazendo isso com considerada dispersão (σ_{vdW}).

Dessa forma, remetendo a uma sistemática subestimação dos valores calculados pelo **Overreact**, a partir do raio molecular de van der Waals, na ordem de $k_{calc} \approx 0,46k_{exp}$. Ademais, pode-se afirmar que 68% das constantes calculadas, frente as reportadas, ficam no intervalo $0,074 \leq k_{calc} \leq 2,18$. Embora a razão $k_{calc} \approx 0,46k_{exp}$ pareça baixa, essas análises não contemplam totalmente os diferentes regimes cinéticos que foram citados e discutidos anteriormente; supressão sendo uma etapa cineticamente importante, erros sistemáticos devido a ajustes excessivos, etc. Todavia, considerando a dificuldade existente na obtenção dos valores de reatividade κ , e, a tentativa de aproximação por meio do tempo de vida de supressão estática τ , a razão reportada se mostra aceitável.

Diante desses resultados, foram avaliadas as constantes cinéticas calculadas a partir do raio molecular de Garza¹⁴⁰, e de Izato¹⁴¹, os resultados são expostos na Tabela 6. Novamente, foi utilizado o raio reativo R informado pelos autores para todos os sistemas envolvendo os CNAs.

Tabela 6 – Comparação das constantes cinéticas calculadas pelo **Overreact**, a partir dos raios moleculares de Garza e Izato, e os valores reportados na literatura para cada um dos sistemas escolhidos. Todos os valores são expressos em $\times 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$.

Sistema	Overreact Garza	Overreact Izato	Referência	$\Delta \log k_G$	$\Delta \log k_I$
DCNA+DMA	2,60	3,15	2,65	-0,008	0,075
TrCNA+DMA	2,17	2,62	2,47	-0,056	0,025
TCNA+DMA	2,06	2,49	2,74	-0,124	-0,041
DCNA+DMPT	2,09	2,53	2,47	-0,072	0,010
TrCNA+DMPT	2,68	3,22	2,47	0,035	0,115
TCNA+DMPT	2,86	3,43	1,98	0,159	0,239
C1+ANL	1,20	1,18	0,80	0,176	0,169
C1+DMA	0,94	0,79	5,60	-0,775	-0,851
ANT+DMA	0,032	0,018	0,98	-1,487	-1,737
OPP-3+TEA	0,22	0,13	2,90	-1,120	-1,348

Fonte: O autor, 2025.

Conforme esperado, a superestimação dos valores de raio molecular, causada por ambas as abordagens (Garza¹⁴⁰ e Izato¹⁴¹), é refletida nos valores das constantes cinéticas. Podendo observar esse comportamento claramente nos sistemas C1+ANL, C1+DMA, ANT+DMA e OPP-3+TEA, onde, todas as constantes cinéticas calculadas, para ambas as abordagens de raio molecular, dão valores maiores quando comparados aos da Tabela 5. Esse resultado reflete o erro absoluto médio ($MAE_G = 1,13\text{\AA}$ e $MAE_I = 0,33\text{\AA}$) obtido para cada uma dessas abordagens e, reportado na Seção 5.2. Acredita-se que não foi possível observar o mesmo comportamento no sistema envolvendo os CNAs, pelo fato de ter sido usado o valor de raio reativo R informado pelos autores.

Contrariando o esperado, a superestimação das constantes cinéticas calculadas faz o valor se aproximar das constantes cinéticas reportadas, indicando que, o uso de um raio molecular diferente do que é reportado na literatura, não impacta significativamente os valores finais de constante cinética, muito provavelmente por cancelamento de erros internamente. Porém, é necessário reparar no erro relativo associado a esses valores, os quais, ainda detêm magnitudes consideráveis (acima de 80% para os sistemas C1+DMA, ANT+DMA e OPP-3+TEA) e, não apresenta uma redução significativa frente aos valores da Tabela 5 (novamente, para C1+DMA, ANT+DMA e OPP-3+TEA).

Para os valores reportados na Tabela 6, a razão da média geométrica obtida para Garza e Izato foi, respectivamente: $\langle k_{calc}/k_{exp} \rangle_G = 0,47$ e $\langle k_{calc}/k_{exp} \rangle_I = 0,46$. A média geométrica e o desvio padrão obtido para Garza e Izato são, respectivamente: $\bar{X}_G = 1,04 \times 10^{10}$ com $\sigma_{k_G} = 3,58$, e, $\bar{X}_I = 1,02 \times 10^{10}$ com $\sigma_{k_I} = 4,72$. A média geométrica obtida para ambas as abordagens é extremamente similar ao valor obtido quando usado o raio molecular a partir do volume de van der Waals, porém, apresentando um menor desvio em relação a média ($\sigma_G < \sigma_I < \sigma_{vdW}$).

Além disso, é necessário ressaltar que os valores das constantes cinéticas de Garza e Izato, agora, aproximam-se muito mais dos valores reportados na literatura. Podendo observar isso pela diminuição nos valores de erro logarítmico ($\Delta \log k_G$ e $\Delta \log k_I$), para ambas as formulações, quando comparados aos valores de erro expostos na Tabela 5 anteriormente. Especificamente, nota-se que os erros logarítmicos mais discrepantes, sistemas ANT+DMA e OPP-3+TEA, são reduzidos, respectivamente, de $-1,88$ e $-1,48$ para $-1,48$ e $-1,12$ (Garza); e, $-1,73$ e $-1,34$ (Izato). Além disso, os valores de erro logaritmo para os outros sistemas mostraram uma redução considerável.

Portanto, pode-se afirmar que, o uso dos raios moleculares calculados a partir das diferentes formulações de cavidade solvatada, representam, aproximadamente, metade dos valores reportados na literatura, tendo a razão $k_{calc} \approx 0,50 k_{exp}$. Embora esses valores de constante cinética estejam mais próximos do reportado, estatisticamente falando, ainda existe um erro relativo considerável associado a esses valores. Além disso, ainda há uma subestimação das constantes cinéticas calculadas pelo

Overreact ($\langle k_{calc}/k_{exp} \rangle_{vdW} = 0,46$ vs. $\langle k_{calc}/k_{exp} \rangle_G = 0,47$ vs. $\langle k_{calc}/k_{exp} \rangle_I = 0,46$).

Sendo assim, foi implementado os modelos de Einstein-Smoluchowski e Collins-Kimball no **Overreact**. Para o último, foi testado o uso de diferentes valores de raio molecular para cálculo das constantes cinéticas, sendo que esses valores são obtidos através do volume molecular de van der Waals, e, o volume da cavidade solvatada pelas formulações de Garza¹⁴⁰ e Izato¹⁴¹. Foi demonstrado que, por mais que os raios moleculares, calculados a partir da cavidade solvatada, sempre superestimam os valores reportados na literatura, esse efeito não é tão discrepante nos valores finais das constantes cinéticas.

Também foi testado o uso do tempo de vida de supressão estática τ como parâmetro de reatividade κ de Collins-Kimball. Embora essa abordagem seja prática e reproduza as constantes cinéticas reportadas experimentalmente para alguns dos sistemas testados, ela revelou que o parâmetro κ é a maior fonte de problemas para determinação das constantes cinéticas, atribuindo os consideráveis valores de erro relativo da Tabela 5, bem como, a invariabilidade discutida e reportada na Tabela 7 do Apêndice B, a esse parâmetro.

Pode-se afirmar que as constantes cinéticas calculadas pelo **Overreact**, usando τ como parâmetro de reatividade κ , independentemente da abordagem usada (van der Waals, Garza ou Izato), geram valores que, sistematicamente, subestimam os valores reportados na literatura para os sistemas aqui estudados e testados. Apresentando, em média, uma razão calculado/experimental do tipo $k_{calc} \approx 0,45k_{exp}$, indicando que os valores calculados representam, praticamente, 50% dos valores medidos e reportados na literatura. Embora esse valor seja baixo, se for considerado que κ é obtido apenas experimentalmente, e, comumente ajustado graficamente, pode-se afirmar que a abordagem aqui testada e discutida não é extremamente falha, podendo servir como referência/ideia de uma reação química.

Maneiras possíveis de mitigar os erros expostos e melhorar a razão calculado/experimental para essa abordagem seriam: (i) Introdução de um fator de orientação γ que, modifica τ para melhor descrever o parâmetro κ de Collins-Kimball; dessa forma, tornando a descrição de reatividade daquele sistema mais realista (justamente o proposto pelos autores ao corrigirem Smoluchowski). (ii) Uso de um raio reativo que consiga descrever mais precisamente o espaço, bem como, a área de reação (representando melhor o momento da "superfície" e, conseqüentemente, melhorando os valores da constante cinética). (iii) Uso de um coeficiente de difusão mútua D diferente da formulação de Stokes-Einstein (Eq. (71)), assim, introduzindo fatores adicionais para tentar descrever melhor como acontece o processo de difusão dessas espécies em solução.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O fenômeno físico da difusão, presente como etapa cinética determinante de muitas reações químicas, agora é contabilizado no *software* **Overreact** através do modelo de Collins-Kimball e do modelo de Einstein-Smoluchowski, Eqs. (64) e (35) respectivamente. Junto da implementação dos modelos foi feita a implementação do cálculo do raio molecular das espécies, haja visto que é necessário ter esses valores para cálculo das constantes cinéticas por esses modelos.

Para o modelo de Collins-Kimball, onde é necessário informar o valor do parâmetro da reatividade de superfície κ , foi proposto o uso do tempo de vida de supressão estática τ como uma aproximação para o valor de κ (Eqs. (73) e (74)). Há duas justificativas para essa escolha: (i) os sistemas escolhidos para modelar computacionalmente e, calcular as constantes cinéticas; (ii) o fato de κ ser frequentemente ajustado experimentalmente, enquanto τ é uma grandeza mais acessível.

Nesse contexto, baseando-se em reações de supressão de *exciplex*, onde, a etapa cineticamente determinante para a formação dessa espécie é controlada pela difusão, foi avaliado a aplicabilidade e a robustez da proposta feita. Também foi avaliado o raio molecular gerado a partir do volume molecular de esfera de van der Waals, e, do volume da cavidade solvatada pelas formulações de Garza e Izato; a fim de estipular os erros que esses valores causam nas constantes cinéticas.

O raio molecular de van der Waals apresentou a melhor concordância frente aos valores reportados na literatura, os raios gerados a partir da cavidade solvatada, tanto de Garza quanto Izato, superestimam todos os valores (Figura 33). As constantes cinéticas calculadas com o raio molecular de van der Waals apresentaram razão $k_{calc} \approx 0,46k_{exp}$, enquanto as calculadas com os raios moleculares de Garza e Izato apresentaram, respectivamente, razões $k_{calc} = 0,47k_{exp}$ e $k_{calc} = 0,46k_{exp}$.

A superestimação do raio molecular de Garza e Izato causa, por cancelamento de erro, uma elevação nas constantes cinéticas calculadas, o que as aproxima dos valores reportados na literatura. Porém, estatisticamente falando, pode-se afirmar que as três distintas abordagens representam, em média, $k_{calc} \approx 0,45k_{exp}$.

A proposta do uso de τ como parâmetro κ de Collins-Kimball não se mostrou estatisticamente eficaz, de maneira geral para os sistemas estudados, na obtenção das constantes cinéticas. Contudo, diante da dificuldade e incerteza inerente de κ , essa aproximação ainda pode ser eficaz para o estudo e avaliação de sistemas específicos, conforme demonstrado e discutido na Tabela 5 e Tabela 6. Por fim, ressalta-se que, o uso de valores corretos para o raio molecular dos compostos envolvidos não garante, necessariamente, a obtenção das constantes cinéticas reportadas experimentalmente. O erro associado as constantes cinéticas calculadas pelo **Overreact**, quando comparadas as reportadas na literatura, é advindo dos valores de reatividade κ e, é reportado

na tela do usuário durante a execução do código, a fim de que o usuário possa escolher a qual método recorrer para melhor descrever seu sistema.

REFERÊNCIAS

- 1 BROWN, Robert. XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. **The philosophical magazine**, Taylor & Francis, v. 4, n. 21, p. 161–173, 1828.
- 2 MAZO, Robert M. **Brownian motion: fluctuations, dynamics, and applications**. [S. l.]: OUP Oxford, 2008. v. 112.
- 3 MABBERLEY, David J. **Jupiter Botanicus: Robert Brown of the British Museum**. [S. l.]: Cramer Braunschweig, 1985.
- 4 DOI, Masao; EDWARDS, Sam F; EDWARDS, Samuel Frederick. **The theory of polymer dynamics**. [S. l.]: Oxford University press, 1988. v. 73.
- 5 FICK, Adolf. Ueber Diffusion. **Annalen der Physik**, Wiley, v. 170, n. 1, p. 59–86, jan. 1855. ISSN 1521-3889.
- 6 FICK, Adolph. V. On liquid diffusion. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Informa UK Limited, v. 10, n. 63, p. 30–39, jul. 1855. ISSN 1941-5990.
- 7 EINSTEIN, Albert. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. **Annalen der physik**, v. 4, 1905.
- 8 SMOLUCHOWSKI, M v. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, De Gruyter Oldenbourg, v. 92, n. 1, p. 129–168, 1918.
- 9 LANGEVIN, Paul *et al.* Sur la théorie du mouvement brownien. **CR Acad. Sci. Paris**, v. 146, n. 530-533, p. 530, 1908.
- 10 HEVESY, George. The Absorption and Translocation of Lead by Plants: A Contribution to the Application of the Method of Radioactive Indicators in the Investigation of the Change of Substance in Plants. **Biochemical Journal**, v. 17, n. 4-5, p. 439, 1923.
- 11 HEVESY, G.; OBRUTSHEVA, A. Self-diffusion in Solid Metals. **Nature**, Springer Science e Business Media LLC, v. 115, n. 2897, p. 674–675, maio 1925. ISSN 1476-4687.

- 12 DZUGUTOV, Mikhail. A universal scaling law for atomic diffusion in condensed matter. **Nature**, Springer Science e Business Media LLC, v. 381, n. 6578, p. 137–139, maio 1996. ISSN 1476-4687.
- 13 GREBENKOV, Denis S. Diffusion-controlled reactions with non-Markovian binding/unbinding kinetics. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 158, n. 21, 2023.
- 14 SANO, Hisatake; TACHIYA, M. Theory of diffusion-controlled reactions on spherical surfaces and its application to reactions on micellar surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 75, n. 6, p. 2870–2878, 1981.
- 15 HELD, Martin; METZNER, Philipp; PRINZ, Jan-Hendrik; NOÉ, Frank. Mechanisms of protein-ligand association and its modulation by protein mutations. **Biophysical journal**, Elsevier, v. 100, n. 3, p. 701–710, 2011.
- 16 FU, Jinglin; LIU, Minghui; LIU, Yan; WOODBURY, Neal W; YAN, Hao. Interenzyme substrate diffusion for an enzyme cascade organized on spatially addressable DNA nanostructures. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 134, n. 12, p. 5516–5519, 2012.
- 17 MARKGREN, Per-Olof; LINDGREN, Maria T.; GERTOW, Karl; KARLSSON, Robert; HÄMÄLÄINEN, Markku; DANIELSON, U. Helena. Determination of Interaction Kinetic Constants for HIV-1 Protease Inhibitors Using Optical Biosensor Technology. **Analytical Biochemistry**, v. 291, n. 2, p. 207–218, abr. 2001. ISSN 0003-2697.
- 18 YANG, Qi-Liang; WANG, Xiang-Yang; LU, Jia-Yan; ZHANG, Li-Pu; FANG, Ping; MEI, Tian-Sheng. Copper-catalyzed electrochemical C–H amination of arenes with secondary amines. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 140, n. 36, p. 11487–11494, 2018.
- 19 HAN, Xu; ZHANG, Tianyu; WANG, Xinhe; ZHANG, Zedong; LI, Yaping; QIN, Yongji; WANG, Bingqing; HAN, Aijuan; LIU, Junfeng. Hollow mesoporous atomically dispersed metal-nitrogen-carbon catalysts with enhanced diffusion for catalysis involving larger molecules. **Nature Communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 13, n. 1, p. 2900, 2022.
- 20 CHENG, Xu; LEI, Aiwen; MEI, Tian-Sheng; XU, Hai-Chao; XU, Kun; ZENG, Chengchu. Recent applications of homogeneous catalysis in electrochemical organic synthesis. **CCS Chemistry**, Chinese Chemical Society Zhongguancun, Haidian, Beijing 100190, China, v. 4, n. 4, p. 1120–1152, 2022.
- 21 KÜCHLER, Andreas; YOSHIMOTO, Makoto; LUGINBÜHL, Sandra; MAVELLI, Fabio; WALDE, Peter. Enzymatic reactions in confined environments.

- Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 5, p. 409–420, 2016.
- 22 NANÇOZ, Christoph; RUMBLE, Christopher; ROSSPEINTNER, Arnulf; VAUTHEY, Eric. Bimolecular photoinduced electron transfer in non-polar solvents beyond the diffusion limit. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 152, n. 24, 2020.
- 23 WU, Boning; MARONCELLI, Mark; CASTNER, Edward W. Jr. Photoinduced Bimolecular Electron Transfer in Ionic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 41, p. 14568–14585, out. 2017. Publisher: American Chemical Society. ISSN 0002-7863.
- 24 MATSUOKA, Shinjiro; FUJII, Hiroyuki; YAMADA, Taisuke; PAC, Chyongjin; ISHIDA, Akito; TAKAMUKU, Setsuo; KUSABA, Mitsuhiro; NAKASHIMA, Nobuaki; YANAGIDA, Shozo. Photocatalysis of oligo(p-phenylenes): photoreductive production of hydrogen and ethanol in aqueous triethylamine. en. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 15, p. 5802–5808, jul. 1991. ISSN 0022-3654, 1541-5740.
- 25 MATSUOKA, Shinjiro; KOHZUKI, Takao; PAC, Chyongjin; ISHIDA, Akito; TAKAMUKU, Setsuo; KUSABA, Mitsuhiro; NAKASHIMA, Nobuaki; YANAGIDA, Shozo. Photocatalysis of oligo(p-phenylenes): photochemical reduction of carbon dioxide with triethylamine. en. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 11, p. 4437–4442, maio 1992. ISSN 0022-3654, 1541-5740.
- 26 SHANNON, Colman F.; EADS, Daniel D. Diffusion-controlled electron transfer reactions: Subpicosecond fluorescence measurements of coumarin 1 quenched by aniline and *N*, *N*-dimethylaniline. en. **The Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 13, p. 5208–5223, out. 1995. ISSN 0021-9606, 1089-7690.
- 27 PARK, Suhyun; YUN, Ena; SONG, Jong-Won; LEE, Hohjai. Comprehensive Insights into Exciplex Behavior in Nonpolar Media: Revisiting Weller's Framework with Molecular Conformation. en. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 129, n. 14, p. 3250–3263, abr. 2025. ISSN 1089-5639, 1520-5215.
- 28 REHM, Dieter; WELLER, Albert. Kinetics of fluorescence quenching by electron and H-atom transfer. **Israel Journal of Chemistry**, Wiley Online Library, v. 8, n. 2, p. 259–271, 1970.
- 29 WELLER, Armin. Exciplex and radical pairs in photochemical electron transfer. **Pure and Applied Chemistry**, De Gruyter, v. 54, n. 10, p. 1885–1888, 1982.
- 30 KRON, Kareesa J.; GOMEZ, Samantha J.; MAO, Yuezhi; CAVE, Robert J.; MALLIKARJUN SHARADA, Shaama. Computational Analysis of Electron Transfer Kinetics for CO₂ Reduction with Organic Photoredox Catalysts. **The**

- Journal of Physical Chemistry A**, v. 124, n. 26, p. 5359–5368, jul. 2020. Publisher: American Chemical Society. ISSN 1089-5639.
- 31 SCHNEIDER, Felipe S. S.; CARAMORI, Giovanni F. Overreact, an in silico lab: Automative quantum chemical microkinetic simulations for complex chemical reactions. en. **Journal of Computational Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 209–217, 2023. _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.26861>. ISSN 1096-987X.
- 32 SCHNEIDER, Felipe S. S.; MADUREIRA, Letícia M. P.; CARAMORI, Giovanni F. **geem-lab/overreact: v1.2.0 | Zenodo**. [S. l.]: Zenodo, jan. 2023. <https://github.com/geem-lab/overreact>. Disponível em: <https://doi.org/10.5281/zenodo.7865357>.
- 33 SCHNEIDER, Felipe S. S. **Introduction - overreact documentation — geem-lab.github.io**. [S. l.: s. n.], 2023. <https://geem-lab.github.io/overreact-guide/intro.html>.
- 34 COLLINS, Frank C.; KIMBALL, George E. Diffusion-Controlled Reactions in Liquid Solutions. en. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 2551–2553, nov. 1949. ISSN 0019-7866, 1541-5724.
- 35 COLLINS, Frank C; KIMBALL, George E. Diffusion-controlled reaction rates. en. **Journal of Colloid Science**, v. 4, n. 4, p. 425–437, ago. 1949. ISSN 00958522.
- 36 CONTRIBUTORS, Wikipedia. **Robert Brown – Wikipédia, a enciclopédia livre**. [S. l.: s. n.], 2022. https://pt.wikipedia.org/wiki/Robert_Brown. [Online; acessado 29-Setembro-2024].
- 37 INGEN-HOUSZ, Jan. Remarks on the use of the microscope. na, 1784.
- 38 VAN DER PAS, Peter W. The discovery of the Brownian motion. **Scientiarum historia**, v. 13, p. 27–35, 1971.
- 39 BERNOULLI, Daniel. Hydrodynamica. **Dulsecker. Consultable en ligne [http://imgbase-scd-ulp. u-strasbg. fr/displayimage. php](http://imgbase-scd-ulp.u-strasbg.fr/displayimage.php)**, v. 1738, 1738.
- 40 CLAUSIUS, R. Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen. **Annalen der Physik**, Wiley, v. 176, n. 3, p. 353–380, jan. 1857. ISSN 1521-3889.
- 41 MAXWELL, James Clerk. Illustrations of the dynamical theory of gases. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, The Royal Society London, v. 20, n. 130, p. 21–37, 1860.

- 42 MAXWELL, James Clerk. IV. On the dynamical theory of gases. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, The Royal Society London, n. 157, p. 49–88, 1867.
- 43 BOLTZMANN, Ludwig. Studien über das gleichgewicht der lebenden kraft. **Wissenschaftliche Abhandlungen**, Barth, v. 1, p. 49–96, 1868.
- 44 BOLTZMANN, Ludwig. Weitere studien über das wärmegleichgewicht unter gasmolekülen. *In*: KINETISCHE Theorie II: Irreversible Prozesse Einführung und Originaltexte. [S. l.]: Springer, 1877. p. 115–225.
- 45 BOLTZMANN, Ludwig. Über die Beziehung eines allgemeinen mechanischen Satzes zum zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie. *In*: KINETISCHE Theorie II: Irreversible Prozesse Einführung und Originaltexte. [S. l.]: Springer, 1977. p. 240–247.
- 46 CLAUSIUS, Rudolf. X. On a modified form of the second fundamental theorem in the mechanical theory of heat. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Taylor & Francis, v. 12, n. 77, p. 81–98, 1856.
- 47 CLAUSIUS, Rudolf. XVI. On a mechanical theorem applicable to heat. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Taylor & Francis, v. 40, n. 265, p. 122–127, 1870.
- 48 CLAUSIUS, Rudolf. **The mechanical theory of heat**. [S. l.]: Macmillan, 1879.
- 49 REGNAULT, Jules. Ricerche elettro-fisiologiche. **Il Nuovo Cimento (1855-1868)**, Springer, v. 8, n. 1, p. 106–115, 1858.
- 50 WIENER, Chr. Erklärung des atomistischen Wesens des tropfbar-flüssigen Körperzustandes, und Bestätigung desselben durch die sogenannten Molekularbewegungen. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 194, n. 1, p. 79–94, 1863.
- 51 KERKER, Milton. Brownian movement and molecular reality prior to 1900. **Journal of Chemical Education**, ACS Publications, v. 51, n. 12, p. 764, 1974.
- 52 GOUY. Note sur le mouvement brownien. **Journal de Physique Théorique et Appliquée**, Société Française de Physique, v. 7, n. 1, p. 561–564, 1888.
- 53 EINSTEIN, Albert. Über einem die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. **Annalen der physik**, v. 4, 1905.
- 54 EINSTEIN, Albert *et al.* Zur elektrodynamik bewegter körper. **Annalen der physik**, Springer, v. 17, n. 10, p. 891–921, 1905.

- 55 EINSTEIN, Albert. Does the inertia of a body depend upon its energy-content. **Annalen der physik**, v. 18, n. 13, p. 639–641, 1905.
- 56 ISLAM, MA. Einstein–Smoluchowski diffusion equation: a discussion. **Physica Scripta**, IOP Publishing, v. 70, n. 2-3, p. 120, 2004.
- 57 BLAKEMORE, John Sydney. **Solid state physics**. [S. l.]: Cambridge university press, 1985.
- 58 BONNAUD, Olivier. **Composants à semiconducteur: de la physique du solide aux transistors**. [S. l.]: Ellipses, 2006.
- 59 ISLAM, M A. Fickian Diffusion Equation—an Unsolved Problem. **Physica Scripta**, IOP Publishing, v. 70, 2–3, p. 114–119, jan. 2004. ISSN 1402-4896.
- 60 KUBO, R. The fluctuation-dissipation theorem. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 29, n. 1, p. 255–284, jan. 1966. ISSN 0034-4885.
- 61 ENGEL, Thomas; REID, Philips. **Thermodynamics, statistical thermodynamics, & kinetics**. 3rd ed. Boston: Pearson, 2013. ISBN 978-0-321-76618-2.
- 62 RENN, Jürgen. **Einstein’s Annalen papers: the complete collection 1901-1922**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2005.
- 63 PÉREZ-MADRID, A; RUBI, JM; MAZUR, P. Brownian motion in the presence of a temperature gradient. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, Elsevier, v. 212, n. 3-4, p. 231–238, 1994.
- 64 DE GROOT, Sybren Ruurds; MAZUR, Peter. **Non-equilibrium thermodynamics**. [S. l.]: Courier Corporation, 2013.
- 65 FØRLAND, Katrine Seip; FØRLAND, Tormod; RATKJE, Signe Kjelstrup. Irreversible thermodynamics: theory and applications. **(No Title)**, 1988.
- 66 KAC, Mark. Random walk and the theory of Brownian motion. **The American Mathematical Monthly**, Taylor & Francis, v. 54, 7P1, p. 369–391, 1947.
- 67 CHANDRASEKHAR, S. The problem of random flights. **Rev. Mod. Phys**, v. 15, p. 3–20, 1943.
- 68 TOKMAKOFF, Andrei. **3.13:Diffusion: Langevin Equation — chem.libretexts.org**. [S. l.]: LibreText - Chemistry, 2022. Disponível em: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/

- Concepts_in_Biophysical_Chemistry_(Tokmakoff)/03%3ADiffusion/13%3A_Friction_and_the_Langevin_Equation/13.01%3ALangevin_Equation.
- 69 TOKMAKOFF, Andrei. **3.11:Diffusion: Brownian Motion — chem.libretexts.org**. [S. l.]: LibreText - Chemistry, 2022. Disponível em: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Concepts_in_Biophysical_Chemistry_\(Tokmakoff\)/03%3ADiffusion/11%3ABrownian_Motion](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Concepts_in_Biophysical_Chemistry_(Tokmakoff)/03%3ADiffusion/11%3ABrownian_Motion).
- 70 BERG, Otto G; HIPPEL, Peter H von. Diffusion-controlled macromolecular interactions. **Annual review of biophysics and biophysical chemistry**, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 14, n. 1, p. 131–158, 1985.
- 71 BERG, Howard C. **Random walks in biology**. [S. l.]: Princeton University Press, 1993.
- 72 SAPOVAL, Bernard; FILOCHE, M; WEIBEL, ER. Smaller is better—but not too small: a physical scale for the design of the mammalian pulmonary acinus. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 99, n. 16, p. 10411–10416, 2002.
- 73 HÖFLER, Andreas. **Determination of the speed distribution in a gas | tec-science — tec-science.com**. [S. l.: s. n.], 2022. <https://www.tec-science.com/thermodynamics/kinetic-theory-of-gases/determination-of-the-velocity-distribution-in-a-gas/>. [Accessed 02-02-2026].
- 74 WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. **Effusion — Wikipedia, The Free Encyclopedia**. [S. l.: s. n.], 2025. [Online; accessed 2-February-2026]. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Effusion&oldid=1290053940>.
- 75 SHUMAN, Cynthia F.; HÄMÄLÄINEN, Markku D.; DANIELSON, U. Helena. Kinetic and thermodynamic characterization of HIV-1 protease inhibitors. en. **Journal of Molecular Recognition**, v. 17, n. 2, p. 106–119, mar. 2004. ISSN 0952-3499, 1099-1352.
- 76 BROWNSTEIN, Kenneth R; TARR, CE. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. **Physical review A**, APS, v. 19, n. 6, p. 2446, 1979.
- 77 GREBENKOV, Denis S. NMR survey of reflected Brownian motion. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 79, n. 3, p. 1077–1137, 2007.
- 78 DU, Xing; LI, Yi; XIA, Yuan-Ling; AI, Shi-Meng; LIANG, Jing; SANG, Peng; JI, Xing-Lai; LIU, Shu-Qun. Insights into Protein–Ligand Interactions:

- Mechanisms, Models, and Methods. **International Journal of Molecular Sciences**, MDPI AG, v. 17, n. 2, p. 144, jan. 2016. ISSN 1422-0067.
- 79 AMZEL, L Mario. Loss of translational entropy in binding, folding, and catalysis. **Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics**, Wiley Online Library, v. 28, n. 2, p. 144–149, 1997.
- 80 AMZEL, L Mario. Calculation of entropy changes in biological processes: folding, binding, and oligomerization. *In*: METHODS in enzymology. [S. l.]: Elsevier, 2000. v. 323. p. 167–177.
- 81 WALKER, Michael S.; BEDNAR, Thomas W.; LUMRY, Rufus. Exciplex Formation in the Excited State of Indole. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 45, n. 9, p. 3455–3456, nov. 1966. ISSN 1089-7690.
- 82 R. LUMRY S. YANARI, F. A. Bovey. Fluorescence of Indoles and their Excited State. American Chemical Society Meeting. [S. l.], 1962.
- 83 KRON, Kareesa J.; HUNT, Jonathan Ryan; DAWLATY, Jahan M.; MALLIKARJUN SHARADA, Shaama. Modeling and Characterization of Exciplexes in Photoredox CO₂ Reduction: Insights from Quantum Chemistry and Fluorescence Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 126, n. 15, p. 2319–2329, abr. 2022. Publisher: American Chemical Society. ISSN 1089-5639.
- 84 WELLER, Albert. Electron-transfer and complex formation in the excited state. **Pure and Applied Chemistry**, De Gruyter, v. 16, n. 1, p. 115–124, 1968.
- 85 GORDON, Michael; WELLER, Albert. **The Exciplex**. [S. l.]: Elsevier, 1975. ISBN 978-0-323-15286-0.
- 86 IUPAC. **Exciplex**. Edição: A. D. McNaught e A. Wilkinson. [S. l.: s. n.], 1997. Disponível em: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/E02246>. Acesso em: 26 dez. 2025.
- 87 VAUTHEY, Eric. Elucidating the mechanism of bimolecular photoinduced electron transfer reactions. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 126, n. 4, p. 778–788, 2022.
- 88 PATRA, Abhilash; KRYLOV, Anna I.; MALLIKARJUN SHARADA, Shaama. Simulating excited-state complex ensembles: Fluorescence and solvatochromism in amine-arene exciplexes. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 159, n. 6, ago. 2023. ISSN 1089-7690.
- 89 GOULD, Ian R.; YOUNG, Ralph H.; MUELLER, Leonard J.; FARID, Samir. Mechanisms of Exciplex Formation. Roles of Superexchange, Solvent Polarity,

- and Driving Force for Electron Transfer. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 116, n. 18, p. 8176–8187, set. 1994. ISSN 1520-5126.
- 90 GHONEIM, Nagwa. Structure of exciplexes: solvent and temperature dependences of charge transfer character. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 57, n. 3, p. 483–489, 2001.
- 91 DINNOCENZO, Joseph P; TINGSON, Joshua; YOUNG, Ralph H; FARID, Samir. Solvent dependence of cationic-exciplex emission: Limitation of solvent polarity functions and the role of hydrogen bonding. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 124, n. 19, p. 3730–3737, 2020.
- 92 FUJII, Kaori; YAGI, Tomoaki; NAKANO, Hiroshi; SATO, Hirofumi; KIMURA, Yoshifumi. Experimental and theoretical study on *p*-aminophenylthiyl radical geminate recombination in ionic liquids; analysis using the Smoluchowski–Collins–Kimball equation. en. **The Journal of Chemical Physics**, v. 154, n. 15, p. 154504, abr. 2021. ISSN 0021-9606, 1089-7690.
- 93 MURATA, Shigeo; NISHIMURA, Motoi; MATSUZAKI, Sanae Y; TACHIYA, M. Transient effect in fluorescence quenching induced by electron transfer. I. Analysis by the Collins-Kimball model of diffusion-controlled reactions. **Chemical physics letters**, Elsevier, v. 219, n. 3-4, p. 200–206, 1994.
- 94 GREBENKOV, Denis S. Diffusion-Controlled Reactions: An Overview. en. **Molecules**, v. 28, n. 22, p. 7570, jan. 2023. Number: 22 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute. ISSN 1420-3049.
- 95 GREBENKOV, Denis S. Diffusion toward non-overlapping partially reactive spherical traps: Fresh insights onto classic problems. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 152, n. 24, 2020.
- 96 PIAZZA, Francesco. The physics of boundary conditions in reaction–diffusion problems. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 157, n. 23, 2022.
- 97 KIM, Jun Soo; YETHIRAJ, Arun. Effect of macromolecular crowding on reaction rates: a computational and theoretical study. **Biophysical journal**, Elsevier, v. 96, n. 4, p. 1333–1340, 2009.
- 98 RISKEN, Hannes. Fokker-planck equation. *In*: THE Fokker-Planck equation: methods of solution and applications. [S. l.]: Springer, 1989. p. 63–95.
- 99 SCHUSS, Zeev. **Brownian dynamics at boundaries and interfaces**. [S. l.]: Springer, 2015.

- 100 SZABO, Attila. Theory of diffusion-influenced fluorescence quenching. **The journal of physical chemistry**, ACS Publications, v. 93, n. 19, p. 6929–6939, 1989.
- 101 EADS, Daniel D; DISMER, Berit G; FLEMING, Graham R. A subpicosecond, subnanosecond and steady-state study of diffusion-influenced fluorescence quenching. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 93, n. 2, p. 1136–1148, 1990.
- 102 YANG, Jiaoxue; XU, Youxin; LV, Guochun; LI, Tingting; SUN, Xiaomin. Theoretical insight into the aqueous transformation mechanism of terbutaline using O₃ and •OH of advanced oxidation processes. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier BV, v. 434, p. 140078, jan. 2024. ISSN 0959-6526.
- 103 UPADHYAYA, Hari P. Theoretical studies on the kinetics and mechanism of hydroxyl radical reaction with quinclorac and quinmerac herbicides in aqueous media. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley, v. 124, n. 11, jun. 2024. ISSN 1097-461X.
- 104 ANGULO, Gonzalo; ROSSPEINTNER, Arnulf. Bimolecular photo-induced electron transfer enlightened by diffusion. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 153, n. 4, jul. 2020. ISSN 1089-7690.
- 105 BERQUIST, Eric *et al.* cclib 2.0: An updated architecture for interoperable computational chemistry. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 161, n. 4, 2024.
- 106 KOZUCH, Sebastian; SHAIK, Sason. A combined kinetic- quantum mechanical model for assessment of catalytic cycles: Application to cross-coupling and Heck reactions. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 128, n. 10, p. 3355–3365, 2006.
- 107 KOZUCH, Sebastian. Steady state kinetics of any catalytic network: graph theory, the energy span model, the analogy between catalysis and electrical circuits, and the meaning of “mechanism”. **ACS Catalysis**, ACS Publications, v. 5, n. 9, p. 5242–5255, 2015.
- 108 TARANNAM, Naziha; KOZUCH, Sebastian *et al.* Catalysis: energy is the measure of all things, 2019.
- 109 BESORA, Maria; MASERAS, Feliu. Microkinetic modeling in homogeneous catalysis. **WIREs Computational Molecular Science**, Wiley, v. 8, n. 6, jun. 2018. ISSN 1759-0884.

- 110 MOTAGAMWALA, Ali Hussain; DUMESIC, James A. Microkinetic Modeling: A Tool for Rational Catalyst Design. **Chemical Reviews**, American Chemical Society (ACS), v. 121, n. 2, p. 1049–1076, nov. 2020. ISSN 1520-6890.
- 111 VAN, Shui-Pong; HAMMOND, George S. Amine quenching of aromatic fluorescence and fluorescent exciplexes. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 100, n. 12, p. 3895–3902, 1978.
- 112 KUMAR, Manish; PANDEY, Siddharth. *n* -Perfluorooctane versus *n* -Octane: Pyrene Fluorescence to Compare and Contrast Solute Solvation. en. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 128, n. 33, p. 8040–8053, ago. 2024. ISSN 1520-6106, 1520-5207.
- 113 KRON, Kareesa J.; RODRIGUEZ-KATAKURA, Andres; ELHESSEN, Rachelle; MALLIKARJUN SHARADA, Shaama. Photoredox Chemistry with Organic Catalysts: Role of Computational Methods. **ACS Omega**, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 49, p. 33253–33264, dez. 2021. ISSN 2470-1343.
- 114 PATRA, Abhilash; PIPIM, George Baffour; KRYLOV, Anna I.; MALLIKARJUN SHARADA, Shaama. Performance of Density Functionals for Excited-State Properties of Isolated Chromophores and Exciplexes: Emission Spectra, Solvatochromic Shifts, and Charge-Transfer Character. **Journal of Chemical Theory and Computation**, American Chemical Society (ACS), v. 20, n. 6, p. 2520–2537, mar. 2024. ISSN 1549-9626.
- 115 RUSALOV, Michael V.; DRUZHININ, Sergey I.; UZHINOV, Boris M. Intramolecular Fluorescence Quenching of Crowned 7-Aminocoumarins as Potential Fluorescent Chemosensors. **Journal of Fluorescence**, Springer Science e Business Media LLC, v. 14, n. 2, p. 193–202, mar. 2004. ISSN 1573-4994.
- 116 JHUN, Byung Hak; OHKUBO, Kei; FUKUZUMI, Shunichi; YOU, Youngmin. Synthetic control over intra- and intermolecular charge transfer can turn on the fluorescence emission of non-emissive coumarin. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 4, n. 20, p. 4556–4567, 2016. ISSN 2050-7534.
- 117 MUKHTAR, Aqsa; MANSHA, Asim; ASIM, Sadia; SHAHZAD, Alina; BIBI, Shamsa. Excited State Complexes of Coumarin Derivatives. **Journal of Fluorescence**, Springer Science e Business Media LLC, v. 32, n. 1, p. 1–17, set. 2021. ISSN 1573-4994.
- 118 RUNGE, Erich; GROSS, Eberhard KU. Density-functional theory for time-dependent systems. **Physical review letters**, APS, v. 52, n. 12, p. 997, 1984.

- 119 CHAI, Jeng-Da; HEAD-GORDON, Martin. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 128, n. 8, fev. 2008. ISSN 1089-7690.
- 120 LIN, You-Sheng; LI, Guan-De; MAO, Shan-Ping; CHAI, Jeng-Da. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections. **Journal of Chemical Theory and Computation**, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 1, p. 263–272, nov. 2012. ISSN 1549-9626.
- 121 WEIGEND, Florian; AHLRICHS, Reinhart. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. en. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297, 2005. ISSN 1463-9076, 1463-9084.
- 122 CALDEWEYHER, Eike; BANNWARTH, Christoph; GRIMME, Stefan. Extension of the D3 dispersion coefficient model. en. **The Journal of Chemical Physics**, v. 147, n. 3, p. 034112, jul. 2017. ISSN 0021-9606, 1089-7690.
- 123 CALDEWEYHER, Eike; EHLERT, Sebastian; HANSEN, Andreas; NEUGEBAUER, Hagen; SPICHER, Sebastian; BANNWARTH, Christoph; GRIMME, Stefan. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. en. **The Journal of Chemical Physics**, v. 150, n. 15, p. 154122, abr. 2019. ISSN 0021-9606, 1089-7690.
- 124 NEESE, Frank; WENNMÖHS, Frank; HANSEN, Andreas; BECKER, Ute. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange. en. **Chemical Physics**, v. 356, n. 1-3, p. 98–109, fev. 2009. ISSN 03010104.
- 125 HELMICH-PARIS, Benjamin; SOUZA, Bernardo de; NEESE, Frank; IZSÁK, Róbert. An improved chain of spheres for exchange algorithm. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 155, n. 10, 2021.
- 126 HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, 3B, b864, 1964.
- 127 KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, 4A, a1133, 1965.
- 128 BARONE, Vincenzo; COSSI, Maurizio. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 102, n. 11, p. 1995–2001, 1998.
- 129 GARCIA-RATÉS, Miquel; NEESE, Frank. Effect of the Solute Cavity on the Solvation Energy and its Derivatives within the Framework of the Gaussian

- Charge Scheme. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley Online Library, v. 41, n. 9, p. 922–939, 2020.
- 130 NEESE, Frank. The ORCA program system. en. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73–78, jan. 2012. ISSN 1759-0876, 1759-0884.
- 131 NEESE, Frank. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. en. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 12, n. 5, e1606, set. 2022. ISSN 1759-0876, 1759-0884.
- 132 STEPHENS, Philip J; DEVLIN, Frank J; CHABALOWSKI, Cary F; FRISCH, Michael J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. **The Journal of physical chemistry**, ACS Publications, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.
- 133 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. en. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, set. 1988. ISSN 0556-2791.
- 134 MARTIN, Richard L. Natural transition orbitals. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 11, p. 4775–4777, 2003.
- 135 SUTHERLAND, William. LXXV. A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Taylor & Francis, v. 9, n. 54, p. 781–785, 1905.
- 136 BELL, Caleb. **Thermo: Chemical properties component of Chemical Engineering Design Library (ChEDL)**. [S. l.: s. n.], 2016-2024. Disponível em: <https://github.com/CalebBell/thermo>.
- 137 KRYSTKOWIAK, Ewa; MACIEJEWSKI, Andrzej. Kinetics of fluorescence quenching of S 2-thioketones studied by the Smoluchowski–Collins–Kimball model: Standard systems. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 117, n. 5, p. 2246–2254, 2002.
- 138 KRYSTKOWIAK, Ewa; MACIEJEWSKI, Andrzej. Examination of the viability of the Smoluchowski–Collins–Kimball model in fluorescence quenching of S 2-xanthione. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 117, n. 12, p. 5802–5809, 2002.
- 139 KUBICKI, Jacek; KRYSTKOWIAK, Ewa; KOMAR, Dariusz; MACIEJEWSKI, Andrzej. Numerical experiments of fluorescence quenching studied by the Smoluchowski–Collins–Kimball model. **Chemical Physics**, Elsevier, v. 344, n. 3, p. 251–263, 2008.

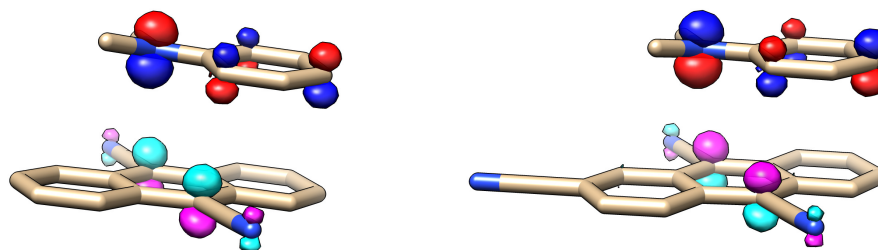
- 140 GARZA, Alejandro J. Solvation entropy made simple. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 15, n. 5, p. 3204–3214, 2019.
- 141 IZATO, Yu-ichiro; MATSUGI, Akira; KOSHI, Mitsuo; MIYAKE, Atsumi. A simple heuristic approach to estimate the thermochemistry of condensed-phase molecules based on the polarizable continuum model. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 35, p. 18920–18929, 2019.
- 142 EDWARD, John T. Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation. **Journal of chemical education**, ACS Publications, v. 47, n. 4, p. 261, 1970.
- 143 NAD, Sanjukta; PAL, Haridas. Electron transfer from aromatic amines to excited coumarin dyes: fluorescence quenching and picosecond transient absorption studies. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 104, n. 3, p. 673–680, 2000.
- 144 STROEA, Lenuta; MURARIU, Mioara; MELINTE, Violeta. Fluorescence quenching study of new coumarin-derived fluorescent imidazole-based chemosensor. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier, v. 318, p. 114316, 2020.
- 145 KOPPAL, V. V.; MELAVANKI, Raveendra; KUSANUR, Raviraj; PATIL, N. R. Analysis of Fluorescence Quenching of Coumarin Derivative under Steady State and Transient State Methods. en. **Journal of Fluorescence**, v. 31, n. 2, p. 393–400, mar. 2021. ISSN 1573-4994.
- 146 GIRI, Rajesh. Fluorescence quenching of coumarins by halide ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 60, n. 4, p. 757–763, 2004.
- 147 KOCH, Marius; ROSSPEINTNER, Arnulf; ANGULO, Gonzalo; VAUTHEY, Eric. Bimolecular Photoinduced Electron Transfer in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids Is Not Faster than in Conventional Solvents. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 134, n. 8, p. 3729–3736, fev. 2012. ISSN 1520-5126.
- 148 KUŞ, Nihal; BREDA, Susana; REVA, Igor; TASAL, Erol; OGRETIR, Cemil; FAUSTO, Rui. FTIR Spectroscopic and Theoretical Study of the Photochemistry of Matrix-isolated Coumarin. **Photochemistry and photobiology**, Wiley Online Library, v. 83, n. 5, p. 1237–1253, 2007.
- 149 SOUZA, Bernardo de. GOAT: A Global Optimization Algorithm for Molecules and Atomic Clusters. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 64, n. 18, e202500393, 2025.

- 150 NEESE, Frank. Software update: The ORCA program system—version 6.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, e70019, 2025.
- 151 BANNWARTH, Christoph; EHLERT, Sebastian; GRIMME, Stefan. GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. en. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, mar. 2019. ISSN 1549-9618, 1549-9626.
- 152 BANNWARTH, Christoph; EHLERT, Sebastian; GRIMME, Stefan. GFN2-xTB—An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. **Journal of chemical theory and computation**, ACS Publications, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 2019.
- 153 EHLERT, Sebastian; STAHN, Marcel; SPICHER, Sebastian; GRIMME, Stefan. Robust and efficient implicit solvation model for fast semiempirical methods. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 17, n. 7, p. 4250–4261, 2021.
- 154 BURSCH, Markus; MEWES, Jan-Michael; HANSEN, Andreas; GRIMME, Stefan. Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry**. **Angewandte Chemie**, Wiley, v. 134, n. 42, set. 2022. ISSN 1521-3757.
- 155 SAMANTA, Subhodip; ROY, Maitrayee Basu; GHOSH, Sanjib. Time resolved studies of dual emission and photoinduced energy transfer in a Tris methoxy coumarin derivative of a cryptand and its complex with Tb (NO₃)₃. **Chemical physics**, Elsevier, v. 328, n. 1-3, p. 392–402, 2006.
- 156 PU, Yong-Jin; KOYAMA, Yuki; OTSUKI, Daisuke; KIM, Minjun; CHUBACHI, Hiroya; SEINO, Yuki; ENOMOTO, Kazushi; AIZAWA, Naoya. Exciplex emissions derived from exceptionally long-distance donor and acceptor molecules. **Chemical science**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 40, p. 9203–9208, 2019.
- 157 CHUL, Shim Sang *et al.* Studies on the photoreactions of coumarins and furocoumarins. **Journal of the Korean Chemical Society**, Korean Chemical Society, v. 20, n. 3, p. 236–239, 1976.

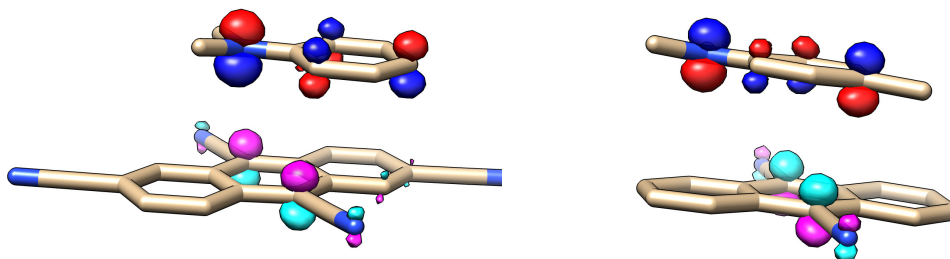
Apêndices

APÊNDICE A – NTOS DOS SISTEMAS ESTUDADOS

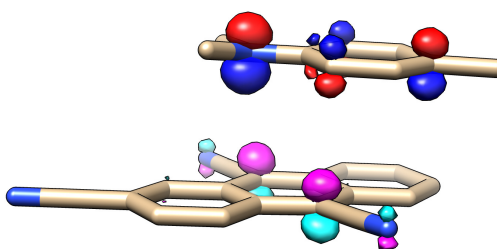
Figura 34 – Orbitais naturais de transição (NTOs) confirmando a obtenção dos respectivos *exciplexes*. Orbital vermelho/azul refere-se as espécies doadoras, orbital rosa/ciano referentes as espécies receptoras. Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul.



- (a) NTOs formados entre DCNA e DMA para transferência $91a \rightarrow 92a$ (99,22%).
- (b) NTOs formados entre TrCNA e DMA para transferência $97a \rightarrow 98a$ (99,32%).



- (c) NTOs formados entre TCNA e DMA para transferência $103a \rightarrow 104a$ (99,32%).
- (d) NTOs formados entre DCNA e DMPT para transferência $95a \rightarrow 96a$ (99,36%).



- (e) NTOs formados entre TrCNA e DMPT para transferência $101a \rightarrow 102a$ (99,38%).

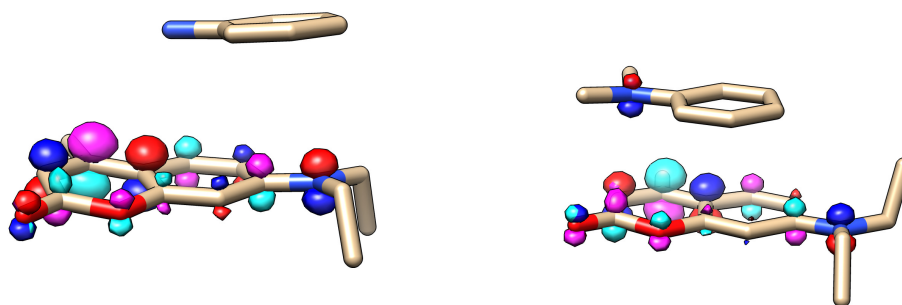
Fonte: O autor, 2025.

APÊNDICE B – EXCIPLEXES DA CUMARIA-1 (C1)

Utilizando a metodologia de Kron e colaboradores⁸³, discutida no Capítulo 4, não foi possível obter o *exciplex* para nenhum dos sistemas de cumarina-1 (C1) aqui estudados. Os NTOs gerados a partir das estruturas convergidas no nível de teoria ω B97X-D4/def2-TZVP+RIJCOSX^{119–125} demonstram nenhuma interação entre C1 e os respectivos doadores (ANL e DMA), sendo todas os pares buraco-partícula centrados na própria C1, conforme Figura 35.

Figura 35 – Orbitais naturais de transição (NTOs) para os sistemas com C1, mostrando a inexistência de interação entre as espécies doadores, ANL e DMA, e o receptor. Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul, O: vermelho.

- (a) NTOs formados entre C1 e ANL para transição $86a \rightarrow 87a$ (85,93%).
- (b) NTOs formados entre C1 e DMA para transição $94a \rightarrow 95a$ (96,17%).

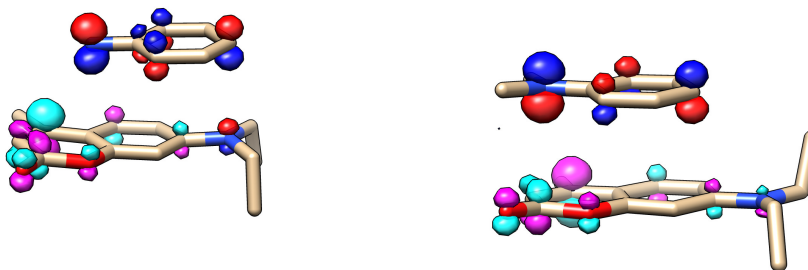


Fonte: O autor, 2025.

Foi notado que, nas etapas iniciais da busca pelo *exciplex*, utilizando o nível de teoria B3LYP-D4/def2-SVP+RIJCOSX^{121–125,132,133}, as geometrias convergidas geravam NTOs que eram ligeiramente semelhantes aos obtidos para os outros sistemas (Figura 36). Diante disso, foi testado a mudança na dimensão máxima do passo a cada etapa da otimização geométrica, de 0,02 ua para 0,01, a fim de caminhar por mais estruturas da superfície de energia potencial e chegar na geometria do *exciplex*.

Figura 36 – Orbitais naturais de transição (NTOs) para os sistemas com C1, obtidos no nível de teoria B3LYP-D4/def2-SVP+RIJCOSX^{121–125,132,133}, demonstrando NTOs semelhantes aos encontrados para os outros sistemas. Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul, O: vermelho.

- (a) NTOs formados entre C1 e ANL para transição $86a \rightarrow 87a$ (99,47%).
- (b) NTOs formados entre C1 e DMA para transição $94a \rightarrow 95a$ (99,77%).



Fonte: O autor, 2025.

A mudança na dimensão do passo da otimização geométrica não teve sucesso, os NTOs gerados a partir das geometrias convergidas tinham o mesmo perfil apresentado na Figura 35. Além disso, o RMSD das geometrias convergidas com ANL e DMA, quando comparado a mudança na dimensão máxima do passo da otimização geométrica, é, respectivamente, 0,43 Å e 0,16 Å. Portanto, demonstrando mínima mudança geométrica.

Uma metodologia comum na busca de estruturas são as otimizações geométricas graduais, aonde, parte-se de uma geometria molecular inicial e, são feitas otimizações geométricas sequenciais em diferentes níveis de teoria. Dessa forma, a geometria convergida é gradualmente melhorada através do uso de funcionais mais robustos (que reproduzem as interações a longa distância, bem como, os termos de troca e correlação entre os elétrons) e, conjuntos de funções de base que descrevem melhor os orbitais eletrônicos.

Assim, para ambos os sistemas com C1, foi utilizado a geometria convergida com o nível de teoria B3LYP-D4/def2-SVP+RIJCOSX^{121–125,132,133} como ponto de partida e, foi feito outro cálculo de otimização geométrica, agora no nível de teoria ω B97X-D4/def2-SVP+RIJCOSX^{119–125}. A geometria convergida no último nível de teoria apresenta um RMSD de 2,13 Å e 0,13 Å, para C1+ANL e C1+DMA, quando comparado a geometria do nível de teoria inicial (B3LYP-D4/def2-SVP+RIJCOSX^{121–125,132,133}).

Sequencialmente, as geometrias convergidas em ω B97X-D4/def2-SVP+RIJCOSX^{119–125} foram utilizadas como ponto de partida para nova otimização geométrica, agora, no nível de teoria ω B97X-D4/def2-TZVP+RIJCOSX^{119–125}. O

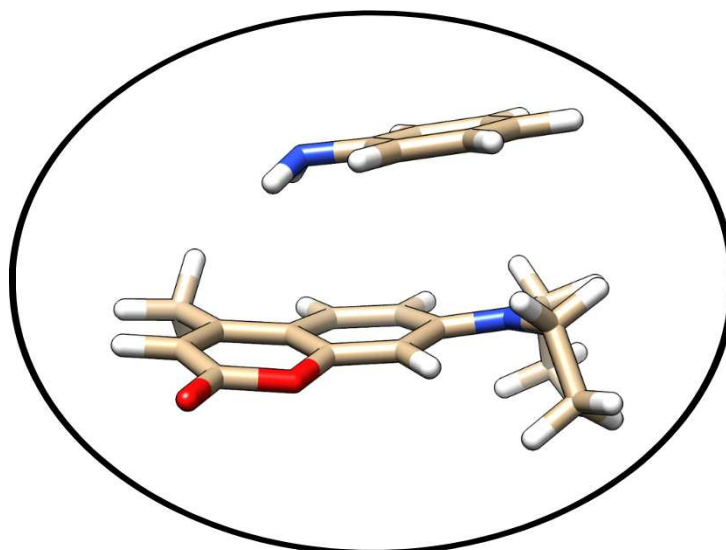
RMSD entre as geometrias obtidas com o último nível de teoria e as obtidas com o primeiro nível são, para C1+ANL e C1+DMA: 0,12 Å e 0,057 Å. Indicando pouquíssima alteração entre os últimos níveis de teoria.

Nenhuma das geometrias obtidas com o funcional ω B97X^{119,120} correspondia ao *exciplex*. Aqui, duas suposições surgiram, sendo elas: (i) A geometria obtida com o funcional ω B97X^{119,120} apresenta uma conformação que dificulta a obtenção do *exciplex* na superfície de energia potencial. (ii) O *exciplex* reportado por Shannon e colaboradores²⁶ não ser composto por uma cumarina-1 no primeiro estado excitado singlete (S_1), e sim, no segundo ou terceiro estado singlete (S_2 ou S_3)^{117,148}.

Para testar a suposição (i), utilizou-se o sistema C1+ANL e foi feita uma busca conformacional utilizando o algoritmo GOAT (Global Optimizer Algorithm)¹⁴⁹, implementado no ORCA versão 6.0.1¹⁵⁰, no nível de teoria XTB2^{151,152} com o método de solvatação implícita ALPB¹⁵³. Inicialmente, foi obtido uma gama de confôrmeros resultantes, porém, muitos deles eram estruturas extremamente afastadas (distância entre as estruturas ≥ 7 Å) e, com orientações que indicavam uma interação de hidrogênio entre partes das estruturas em favor da aproximação que cria o *exciplex*.

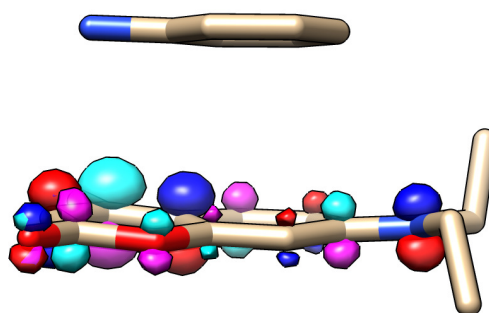
A partir disso, foi limitado o espaço de movimento entre C1 e ANL durante a busca conformacional, a fim de obter confôrmeros que se assemelham mais a estrutura do *exciplex*, fazendo isso via inserção de uma elipse ao redor do sistema C1+ANL, conforme Figura 37. Os confôrmeros resultantes foram então tratados segundo a metodologia proposta por Grimme e colaboradores¹⁵⁴. Onde, é feito uma triagem (*screening*) entre os confôrmeros de modo a avaliar quais são, de fato, representativos e contribuintes para a geometria, para então, esse(s) confôrmero(s) serem otimizadas geometricamente no nível de teoria desejado.

Figura 37 – Ilustração demonstrando a limitação espacial, em forma de elipse, feita ao redor do sistema C1+ANL durante a segunda busca conformacional.



Fonte: O autor, 2025

Figura 38 – Orbitais naturais de transição (NTOs) para o confôrmoro resultante do sistema C1+ANL após busca conformacional e otimização geométrica. Todos os hidrogênios foram omitidos para melhorar a visualização.



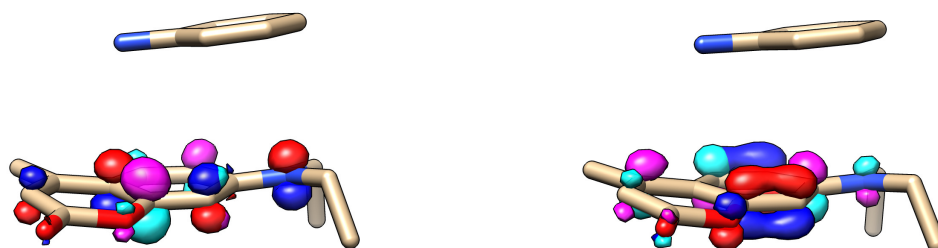
Fonte: O autor, 2025.

Inicialmente, seguindo a metodologia, partiu-se de seis confôrmeros. Após os processos de otimização geométrica gradual e cálculos de Hessiana, finalmente, chegou-se a um confôrmero resultante. Após otimização geométrica desse confôrmero no nível de teoria ω B97X-D4/def2-SVP+RIJCOSX^{119–125}, gerou-se os NTOs presente na Figura 38 abaixo. Por mais que as distâncias e orientações, após busca conformacional, sejam bem diferentes quando comparadas a estrutura inicialmente convergida no mesmo nível de teoria (RMSD $\approx$ 2,20), os NTOs ainda se assemelham muito àqueles presentes na Figura 35, majoritariamente presentes na C1 e sem indicação do par buraco-partícula.

Finalmente, testou-se a hipótese (ii) utilizando a geometria convergida inicialmente no nível ω B97X-D4/def2-SVP+RIJCOSX^{119–125} e, calculando os NTOs para o segundo e terceiro estado excitado singleto, S_2 e S_3 respectivamente. Figura 39 e Figura 40 mostram os NTOs gerados, indicando que também não foi possível obter o par buraco-partícula que caracteriza o *exciplex*.

Figura 39 – Orbitais naturais de transição (NTOs) para o sistema C1+ANL no segundo estado excitado singlete (S_2). Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul, O: vermelho.

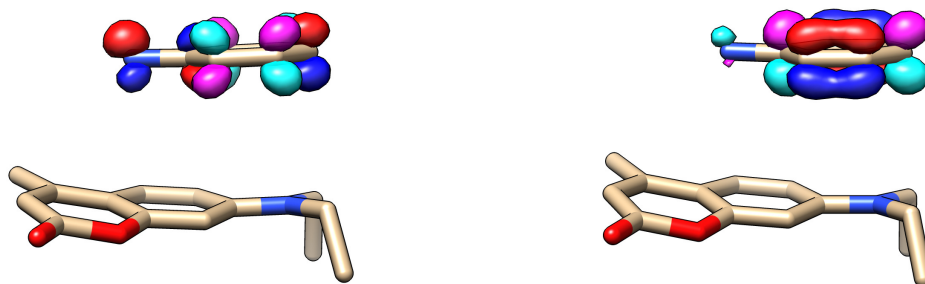
- (a) NTOs formados entre C1 e ANL para transição $86a \rightarrow 87a$ (62,51%) no segundo estado excitado S_2 . (b) NTOs formados entre C1 e ANL para transição $85a \rightarrow 88a$ (35,88%) no estado excitado S_2 .



Fonte: O autor, 2025.

Figura 40 – Orbitais naturais de transição (NTOs) para o sistema C1+ANL no segundo estado excitado singlete (S_3). Os hidrogênios das estruturas foram omitidos para melhor visualização. C: bege, N: azul, O: vermelho.

- (a) NTOs formados entre C1 e ANL para transição $86a \rightarrow 87a$ (85,93%) no segundo estado excitado S_3 . (b) NTOs formados entre C1 e ANL para transição $85a \rightarrow 88a$ (11,74%) no estado excitado S_3 .



Fonte: O autor, 2025.

Quanto a suposição (i) e os resultados discutidos da mesma, imaginou-se que a limitação espacial aplicada (Figura 37) pode ter sido muito restritiva. Surge aqui a ideia de usar uma limitação espacial menor e, novamente, realizar o *screening* nos confôrmeros gerados. Também, para a suposição (ii), surge a possibilidade do estado excitado da C1 ser um estado tripleto (T_1 , T_2 , etc.), visto que já foi reportado na literatura alguns *excíplexes* de cumarina no estado tripleto^{155–157}. Devido ao tempo estipulado,

tanto desse trabalho quanto computacionalmente, optou-se por não testar as hipóteses previamente mencionadas.

APÊNDICE C – CONSTANTES DE VELOCIDADE DOS CNAS COM DMA E DMPT

Tabela 7 – Comparação das constantes cinéticas, calculadas pelo Overreact através de (64) e utilizando o raio molecular de van der Waals, e os valores reportados na literatura para O sistema dos CNAs com DMA e DMPT. Módulo do erro relativo entre parênteses.

Sistema	Overreact VdW ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)	Referência ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)
DCNA+DMA	$1,95 \times 10^{10}$ (26,42%)	$2,65 \times 10^{10}$
TrCNA+DMA	$1,95 \times 10^{10}$ (21,05%)	$2,47 \times 10^{10}$
TCNA+DMA	$1,96 \times 10^{10}$ (28,47%)	$2,74 \times 10^{10}$
DCNA+DMPT	$1,94 \times 10^{10}$ (21,46%)	$2,47 \times 10^{10}$
TrCNA+DMPT	$1,94 \times 10^{10}$ (21,46%)	$2,47 \times 10^{10}$
TCNA+DMPT	$1,95 \times 10^{10}$ (1,52%)	$1,98 \times 10^{10}$

Fonte: O autor, 2025.

APÊNDICE D – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE GARZA E IZATO COM ERROS RELATIVOS

Tabela 8 – Constantes cinéticas calculadas no **Overreact** a partir da Eq. (64), usando os raios moleculares de Garza e Izato, e, os valores reportados na literatura para cada sistema. Todos os valores expressos em $M^{-1} \cdot s^{-1}$. Módulo do erro relativo entre parênteses.

Sistema	Overreact Garza	Overreact Izato	Referência
DCNA+DMA	$2,60 \times 10^{10}$ (1,89%)	$3,15 \times 10^{10}$ (18,87%)	$2,65 \times 10^{10}$
TrCNA+DMA	$2,17 \times 10^{10}$ (12,15%)	$2,62 \times 10^{10}$ (6,07%)	$2,47 \times 10^{10}$
TCNA+DMA	$2,06 \times 10^{10}$ (24,82%)	$2,49 \times 10^{10}$ (9,12%)	$2,74 \times 10^{10}$
DCNA+DMPT	$2,09 \times 10^{10}$ (15,38%)	$2,53 \times 10^{10}$ (2,43%)	$2,47 \times 10^{10}$
TrCNA+DMPT	$2,68 \times 10^{10}$ (8,50%)	$3,22 \times 10^{10}$ (30,36%)	$2,47 \times 10^{10}$
TCNA+DMPT	$2,86 \times 10^{10}$ (44,44%)	$3,43 \times 10^{10}$ (73,23%)	$1,98 \times 10^{10}$
C1+ANL	$1,20 \times 10^{10}$ (50%)	$1,18 \times 10^{10}$ (47,50%)	$0,80 \times 10^{10}$
C1+DMA	$9,40 \times 10^9$ (83,21%)	$7,92 \times 10^9$ (85,85%)	$5,60 \times 10^{10}$
ANT+DMA	$3,20 \times 10^8$ (96,73%)	$1,80 \times 10^8$ (98,16%)	$9,80 \times 10^9$
OPP-3+TEA	$2,20 \times 10^9$ (92,41%)	$1,30 \times 10^9$ (95,52%)	$2,90 \times 10^{10}$

Fonte: O autor, 2025.

Anexos

ANEXO A – RAO MOLECULAR DE GARZA E IZATO PARA O SISTEMA DOS CNAS

Tabela 9 – Comparação entre os valores de raio molecular calculados pelo Overreact, a partir do volume da cavidade solvatada de Garza e Izato, com os valores reportados por Wu, Maroncelli e colaboradores em seu trabalho. Estruturas solvatadas em CH₃CN. Todos os valores são expressos em Angstrom (Å).

Molécula	Raio Garza (Å)	Raio Izato (Å)	Referência (Å)
Dimetilanilina (DMA)	4,24 (35,90%)	3,43 (9,94%)	3,12
Dimetil- <i>p</i> -toluidina (DMPT)	4,36 (33,74%)	3,56 (9,20%)	3,26
Dicianoantraceno (DCNA)	4,78 (30,55%)	4,04 (10,38%)	3,66
Tricianoantraceno (TrCNA)	4,90 (29,92%)	4,16 (10,34%)	3,77
Tetracianoantraceno (TCNA)	5,00 (29,29%)	4,27 (10,34%)	3,87

Fonte: O autor, 2025.

ANEXO B – CONSTANTES DE VELOCIDADE COM ERROS RELATIVOS

Tabela 10 – Comparação das constantes cinéticas, calculadas pelo **Overreact** através da Eq. (64) e utilizando o raio molecular de van der Waals, e os valores reportados na literatura para cada um dos sistemas escolhidos. Módulo do erro relativo entre parênteses.

Sistema	Overreact VdW ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)	Referência ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)
DCNA+DMA	$3,52 \times 10^{10}$ (32,83%)	$2,65 \times 10^{10}$
TrCNA+DMA	$2,93 \times 10^{10}$ (18,62%)	$2,47 \times 10^{10}$
TCNA+DMA	$2,78 \times 10^{10}$ (1,46%)	$2,74 \times 10^{10}$
DCNA+DMPT	$2,88 \times 10^{10}$ (16,60%)	$2,47 \times 10^{10}$
TrCNA+DMPT	$3,60 \times 10^{10}$ (45,79%)	$2,47 \times 10^{10}$
TCNA+DMPT	$3,83 \times 10^{10}$ (93,43%)	$1,98 \times 10^{10}$
C1+ANL	$1,17 \times 10^{10}$ (46,25%)	$0,80 \times 10^{10}$
C1+DMA	$6,94 \times 10^9$ (87,61%)	$5,60 \times 10^{10}$
ANT+DMA	$1,30 \times 10^8$ (98,67%)	$9,80 \times 10^9$
OPP-3+TEA	$9,57 \times 10^8$ (96,70%)	$2,90 \times 10^{10}$

Fonte: O autor, 2025.