

Artigo

Modelagem Cinética e Termodinâmica de Reações com Radical Hidroxila em Condições Atmosféricas

Oliveira, R. R.;* Pfeifer, R.

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (5), 853-868. Data de publicação na Web: 15 de junho de 2013<http://www.uff.br/rvq>**Kinetics and Thermodynamics Modeling of Hydroxyl Radical Reactions under Atmospheric Conditions**

Abstract: The aim of present work is to show a brief review of kinetics and thermodynamics modeling of hydroxyl radical reactions under atmospheric conditions. First of all, the main reactions with hydroxyl radical in troposphere are presented. After, some results of kinetics and thermodynamics modeling, based on the transition state theory, from *ab initio* and DFT calculations are described.

Keywords: Hydroxyl Radical; Modeling; Atmosphere.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo apresentar uma breve revisão da modelagem cinética e termodinâmica de algumas reações com radical hidroxila em condições atmosféricas. Primeiramente as principais reações envolvendo radical hidroxila na troposfera são apresentadas. Em seguida alguns resultados de modelagem cinética e termodinâmica, baseada na teoria do estado de transição, a partir de cálculos *ab initio* e DFT são descritos.

Palavras-chave: Radical Hidroxila; Modelagem; Cinética, Atmosfera.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Bloco A, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ.

✉ rrjunior@iq.uff.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130062](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130062)

Modelagem Cinética e Termodinâmica de Reações com Radical Hidroxila em Condições Atmosféricas

Ricardo R. Oliveira,* Rene Pfeifer

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Bloco A, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ.

* rrjunior@iq.ufrj.br

Recebido em 8 de outubro de 2012. Aceito para publicação em 16 de maio de 2013

1. Introdução

2. Principais reações envolvendo radical hidroxila

- 2.1. Formação do radical OH
- 2.2. Cadeia de reações com metano
- 2.3. Formação de radicais alcoxila e peroxila
- 2.4. Reações com hidrocarbonetos insaturados
- 2.5. Reações com aldeídos e alcoóis

3. Modelos

- 3.1. Teoria do estado de transição
- 3.2. Modelos aproximados para o cálculo de estrutura eletrônica

4. Resultados teóricos

- 4.1. Reação com NO
- 4.2. Reação com NO₂
- 4.3. Reação com O₂
- 4.4. Reação OH + OH
- 4.5. Reação HONO → OH + NO
- 4.6. Reação de abstração de hidrogênio de alcanos
- 4.7. Reação com hidrocarbonetos insaturados

5. Conclusões

1. Introdução

As reações químicas na atmosfera, em especial na troposfera, compõem uma complexa cadeia envolvendo compostos

orgânicos voláteis (COV), óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos sulfurados e uma série de radicais.¹ Os COV podem ser de origem biogênica como os terpenos ou de origem antropogênica como compostos aromáticos (benzeno, tolueno e xileno). A

abundância relativa desses compostos depende do ambiente de estudo, em regiões florestais existe alta concentração de terpenos e em regiões urbanas, alta concentração de aromáticos.

Na atmosfera limpa não existe formação apreciável de NO_x , porém em atmosfera urbana a presença desses óxidos influencia fortemente na composição da mesma. A formação do ozônio troposférico e do Aerossol Orgânico Secundário (AOS) é consequência da concentração desses compostos e suas respectivas reatividades.^{1,2,3,4} O AOS é responsável por parte da poluição atmosférica e influencia diversos fenômenos naturais.⁵

O metano não é considerado um composto orgânico volátil, porém é de suma importância para reações atmosféricas. O mesmo pode ser emitido por origem biogênica (regiões naturais úmidas) ou antropogênica (principalmente pela queima de biomassa e emissão de combustíveis fósseis). Os COV são formados principalmente por terpenos que são de origem biogênica (emitidos por plantas), alcoóis e aldeídos que podem ser tanto de origem biogênica quanto antropogênica, hidrocarbonetos e hidrocarbonetos halogenados, ambos são emitidos por fontes antropogênicas em sua maioria (exceto os terpenos). Óxidos de nitrogênio, NO e NO_2 , são formados por queimadas, combustão de combustíveis fósseis por veículos e por emissões oriundas de processos industriais.^{1,2,6}

Os principais radicais presentes na troposfera são responsáveis por iniciarem as longas e complexas cadeias reacionais. São eles o oxigênio, tanto molecular quanto atômico, radical nitrato, radicais alcoxila e peroxila (sendo o principal deles o radical hidroperoxila, HO_2), cloro atômico, ozônio e radical hidroxila (OH). Ozônio, NO_x , HO_2 e radical hidroxila são os principais reagentes/catalisadores devido a abundância relativa e a alta reatividade.

Dentre todos os radicais presentes na atmosfera, o radical hidroxila é um

importante iniciador de cadeias reacionais. Apesar de estar em baixa concentração (da ordem de ppt) possui alta reatividade, isto é, exibem altos coeficientes de velocidade e praticamente reage com todos os COV.⁶ Parte da reatividade é devido ao fato de possuir um elétron desemparelhado dando origem ao estado eletrônico dublete pi ($^2\Pi$).⁷

Devido não somente à imensa quantidade de reações com radical hidroxila na atmosfera, mas também à importância dessas reações, as mesmas são alvo de estudos não só experimentais como teóricos.⁸⁻¹² A modelagem cinética e termodinâmica dessas reações em nível teórico, através de métodos de estrutura eletrônica, seja *ab initio* ou Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*) com o formalismo de funcionais híbridos, é uma poderosa ferramenta para a construção global de um mecanismo que nos permite prever caminhos de reação favoráveis. Dessa forma, é possível prever a reatividade de classes moleculares presentes na atmosfera, principalmente na troposfera.¹³⁻²⁰

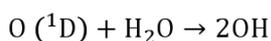
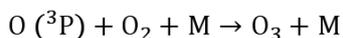
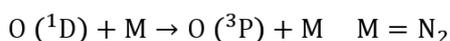
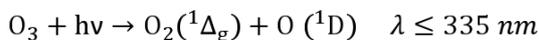
Abordaremos nesse trabalho uma pequena revisão sobre as reações mais importantes envolvendo o radical OH e alguns exemplos de modelagem cinética a partir de cálculos teóricos.

Nesse tipo de trabalho os autores costumam usar o termo “modelagem termodinâmica” quando o trabalho se resume apenas ao cálculo de energia livre de Gibbs de reação e ativação. Quanto os autores calculam os coeficientes de velocidade normalmente usam o termo “modelagem cinética” ou “modelagem cinética e termodinâmica”.

2. Principais reações envolvendo radical hidroxila

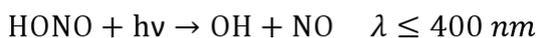
2.1. Formação do radical OH

Na troposfera limpa o radical OH é formado a partir da fotólise do ozônio:



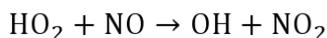
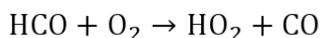
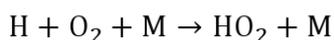
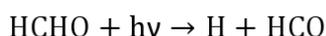
Esse mecanismo de fotólise do ozônio na presença de vapor de água é a maior fonte de OH na troposfera durante o dia.

Uma segunda fonte importante desse radical é a fotólise de HONO, gerando OH e NO:

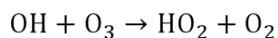
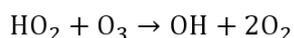


É possível também que o NO reaja com OH para regenerar o HONO.

A partir da fotólise do formaldeído e do radical HO₂ é possível formar OH na presença de NO:



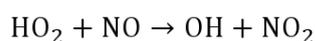
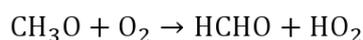
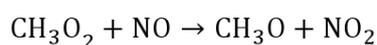
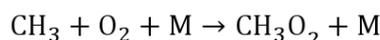
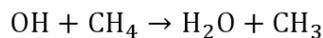
Em baixas concentrações de NO, a reação com ozônio é importante:



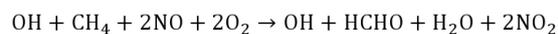
2.2. Cadeia de reações com metano

O hidrocarboneto mais simples

encontrado na atmosfera é o metano, que sofre uma abstração de hidrogênio pelo OH iniciando uma cadeia de reações:



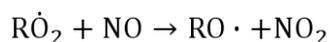
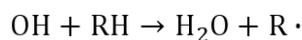
Nessa cadeia o radical OH funciona como um catalisador. A reação global é:



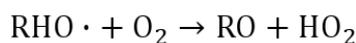
Metano e NO são consumidos enquanto há formação de formaldeído e NO₂. Essa cadeia pode ser facilmente generalizada para hidrocarbonetos saturados.

2.3. Formação de radicais alcoxila e peroxila

Radicais alcoxila (RO) e peroxila (RO₂) são formados a partir da abstração de hidrogênio de hidrocarbonetos:



o radical alcoxila pode seguir reagindo com O₂:



Em geral esses radicais seguem longas cadeias de reação até os produtos finais que

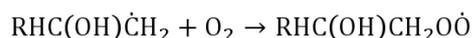
contribuem para o AOS.

2.4. Reações com hidrocarbonetos insaturados

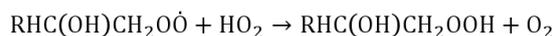
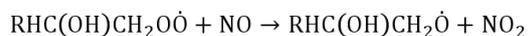
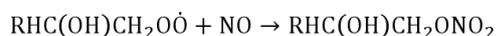
A reação com terpenos e alquenos em geral ocorre por pelo menos duas vias: a abstração de hidrogênio e a adição do radical hidroxila a ligação dupla. A abstração de hidrogênio ocorre de forma semelhante às reações do mecanismo de formação dos radicais alcóxila e peróxila. A adição de OH normalmente possui mais de um canal e depende da estereoquímica e da simetria da molécula:



Uma série de compostos podem ser formados a partir de apenas um tipo de alqueno/terpeno. Quando o radical é formado a partir de um carbono terminal, esse radical pode reagir com oxigênio molecular:



em seguida o radical peróxila pode reagir com NO ou HO₂:

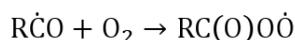
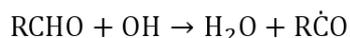


Os compostos aromáticos reagem de forma semelhante.

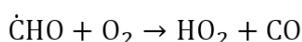
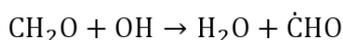
2.5. Reações com aldeídos e alcoóis

O radical abstrai um hidrogênio do grupo

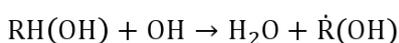
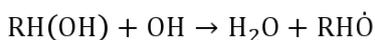
CHO do aldeído:



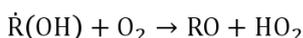
O radical acilperóxila RC(O)OO continua a cadeia de reações. Em seguida, ele pode reagir com NO, NO₂, NO₃ e HO₂. Para o formaldeído a segunda etapa é diferente:



A reação com álcool também é uma reação de abstração de hidrogênio. O mesmo pode ser removido de um carbono ou da hidroxila do álcool:



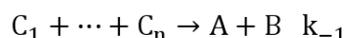
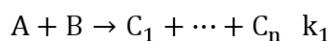
Quando o hidrogênio removido não é o ligado ao oxigênio do grupo álcool, o radical formado pode reagir com oxigênio molecular:



3. Modelos

3.1. Teoria do estado de transição^{21,22}

Para reações bimoleculares:



A velocidade de reação pode ser escrita como:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] + k_{-1}[C_1] \cdots [C_n]$$

A constante de equilíbrio da reação é definida como:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C_1] \cdots [C_n]}{[A][B]}$$

Pela teoria do estado de transição o coeficiente de velocidade é expresso como:

$$k(T) = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp\left(\frac{-\Delta E^\ddagger}{RT}\right)$$

Essa é a equação de Eyring. Essa equação é deduzida supondo o equilíbrio entre reagentes e estado de transição e é válida no limite de alta pressão. A relação da constante de equilíbrio com a energia livre de Gibbs é:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

Portanto, a interpretação termodinâmica da teoria do estado de transição nos permite obter uma expressão para o coeficiente de velocidade em função da variação da energia livre de Gibbs de ativação:

$$k(T) = \frac{k_b T}{h} V \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

O volume que aparece na expressão é comumente considerado igual a unidade 1 mol.dm⁻³, logo:

$$k(T) = \frac{k_b T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Normalmente um fator de simetria (σ) pode ser inserido para canais de reações simetricamente equivalentes. Dessa forma, não é necessário calcular o coeficiente para todos os canais equivalentes, apenas para um deles e esse fator será numericamente igual ao número de canais equivalentes:

$$k(T) = \sigma \frac{k_b T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Para calcular o coeficiente de velocidade é preciso calcular o valor da energia livre de Gibbs de ativação. Para tal é preciso obter as funções de partição vibracional e rotacional além das energias das estruturas dos reagentes e do estado de transição. As funções de partição vibracional geralmente são calculadas dentro da aproximação dos osciladores harmônicos desacoplados. Para as funções de partição rotacional, o modelo de rotor rígido é quase sempre empregado.

Para reações unimoleculares a teoria RRKM pode ser usada. A mesma é complexa e gera resultados bastante precisos. É possível também obter a dependência do coeficiente de velocidade com a pressão.

3.2. Modelos aproximados para o cálculo de estrutura eletrônica²³

As energias de cada estrutura para o cálculo da energia livre de Gibbs de ativação podem ser obtidas por métodos quântico-mecânicos aproximados. Para tal é conveniente usar modelos para o cálculo de estrutura eletrônica de moléculas.

O equacionamento adequado dos modelos aproximados de estrutura eletrônica

foge do objetivo do artigo e não será realizado aqui. Apenas será mencionado as ideias por traz de cada modelo. Todos os métodos aqui apresentados são baseados na aproximação de Born-Oppenheimer.

O método dos orbitais moleculares (MO, *Molecular Orbitals*) ou método de Hartree-Fock (HF) dificilmente é empregado para o estudo de reações atualmente, porém os métodos chamados pós-Hartree-Fock são amplamente utilizados. A função de onda HF é um determinante de Slater composto por orbitais moleculares que por sua vez são combinações lineares de orbitais atômicos. Dentre esses, destacam-se os métodos *Configuration interaction* (CI), *Multi-configurational Self-consistent Field* (MCSCF), Moller-Plesset de segunda ordem (MP2) e o *Coupled Cluster* (CC).

Além dos métodos que surgiram direto do pós tratamento do método HF, o método DFT também é utilizado para o cálculo de estrutura eletrônica de moléculas. Esse talvez seja o método mais utilizado para o cálculo de sistemas de médio a longo porte atualmente.

O método interação de configuração constrói uma função de onda a partir de um determinante de Slater tomando as excitações dos elétrons dos orbitais ocupados para os orbitais virtuais. Se todas as excitações possíveis forem realizadas, o método recebe o nome de *full configuration interaction* (*full-CI*), interação de configuração completa):

$$\Psi_{IC} = a_0\Phi_0 + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots$$

onde Φ é um determinante de Slater. Cada somatório equivale a um nível de excitação. Normalmente o CI é truncado nas excitações simples com duplas (CISD, *configuration interaction single and double*). Os coeficientes da combinação linear são otimizados nesse método. Esses coeficientes são chamados de coeficiente CI.

O método MCSCF também constrói uma função de onda com vários determinantes de Slater. Dentre outras diferenças com o método CI, o método MCSCF otimiza os coeficientes IC e os orbitais moleculares em cada etapa do campo auto-consistente. Um tipo de cálculo MCSCF é o *complete active space self-consistent field* (CASSCF) e o mesmo depende da escolha de um número de orbitais e elétrons para compor o espaço ativo.

O método MP2 é um método que utiliza teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (de segunda ordem) baseado na função de onda não perturbada tipo HF, ou seja, um único determinante de Slater. Como é um método perturbativo o custo computacional é pequeno, porém não é variacional.

O método CC é baseado na teoria de pares acoplados. A função de onda é construída a partir da função HF utilizando o operador exponencial em função do operador CC:

$$\Psi_{CC} = e^T\Phi_0$$

onde o operador T é o operador CC.

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots$$

O operador T_x realiza todas as excitações no determinante de ordem x. Expandindo a exponencial em uma série de potencias:

$$e^T = 1 + T + \frac{T^2}{2!} + \dots$$

$$e^T = T_1 + T_2 + \frac{T_1^2}{2} + T_1T_2 + \frac{T_2^2}{2} + \dots$$

Normalmente o CC é truncado na segunda excitação (CCSD, *coupled cluster single and*

double) ou na terceira excitação (CCSDT, *coupled cluster single, double and triple*).

O método DFT é utilizado na formulação de Kohn e Sham, a função de onda possui a forma de um único determinante, chamado de determinante Kohn-Sham. O Hamiltoniano possui termos explícitos de troca e correlação. Esses termos têm a forma variável e dependem do funcional escolhido para o cálculo. Cada funcional é parametrizado para tentar reproduzir um conjunto específico de resultados experimentais (no caso de funcionais híbridos).

É comum o uso de métodos combinados e existe uma notação para indicar a combinação:

Método 2/Base 2//Método 1/Base 1.

Nessa notação o método 1 realiza o cálculo de otimização de geometria e frequências na base 1. O método 2 realiza o cálculo de energia na base 2 na geometria obtida pelo método 1.

4. Resultados teóricos

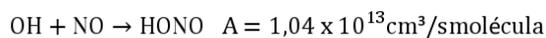
4.1. Reação com NO

Parte da superfície de energia potencial (PES, *Potencial Energy Surface*) foi explorada por Nguyen et al. em nível CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//CCSD(T)/6-31G(d,p).²⁴ A energia obtida foi corrigida com a energia de ponto zero (ZPE, *zero point energy*) e os

parâmetros de Arrhenius foram obtidos pela equação:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

São eles:



Todos os canais da reação OH + NO juntos apresentaram o coeficiente de velocidade total de $5,08 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}$ a 1 atm de pressão e 297 K. O valor experimental é $4,45 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}$.²⁵ O coeficiente de velocidade a pressão infinita foi obtido a 300 K e é de $1,04 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}$. O valor experimental é $1,9 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}$.²⁶

4.2. Reação com NO₂

4.2.1. Formação de HNO₃ e HONO₂

Alguns resultados experimentais para a reação de formação de HNO₃ no limite de alta pressão estão listados na tabela 1.

Para a formação de HONO₂, alguns resultados experimentais no limite de alta pressão estão listados na tabela 2.

Tabela 1. Coeficientes de velocidade experimentais para a reação bimolecular $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ e trimolecular $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$

T(K)	$k(\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{molécula}^{-2})$ Bimolecular	$k(\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{molécula}^{-2})$ Trimolecular	Referência
250	$2,59 \times 10^{-11}$	$1,04 \times 10^{-30}$	27
298	$2,40 \times 10^{-11}$	$3,77 \times 10^{-30}$	28
300	$1,73 \times 10^{-11}$	$1,80 \times 10^{-30}$	27
350	$1,23 \times 10^{-11}$	$2,86 \times 10^{-30}$	27
400	$9,10 \times 10^{-12}$	$4,27 \times 10^{-30}$	27

Tabela 2. Coeficientes de velocidade experimentais para a reação bimolecular $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}_2$ e trimolecular $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HONO}_2 + \text{M}$

T(K)	$k(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1})$ Bimolecular	$k(\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{molécula}^{-2})$ Trimolecular	Referência
250	$7,98 \times 10^{-11}$	$6,25 \times 10^{-32}$	27
298	$4,10 \times 10^{-11}$	-	29
300	$6,90 \times 10^{-11}$	$1,10 \times 10^{-30}$	27
350	$6,10 \times 10^{-11}$	$1,77 \times 10^{-31}$	27
400	$5,48 \times 10^{-11}$	$2,68 \times 10^{-31}$	27

A PES foi parcialmente explorada por Sumathi et al. nos níveis MP2/6-311++G**, DFT com o funcional B3LYP na mesma base e em nível CASSCF(8,8)/6-31G**. ³⁰

Williams et al. obtiveram uma parte da superfície de energia potencial em nível CASSCF(18,16)/cc-pVTZ. O coeficiente de velocidade no limite de alta pressão foi estimado no intervalo entre 200-400 K em $4,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ que esta de bom acordo com os resultados experimentais. ³¹ Parte do estudo cinético foi realizado a partir de métodos dinâmicos.

Butkovskaya et al. também construíram

uma PES em nível B3LYP/6-311++G(d,p). Para maiores detalhes consultar a referência 32. ³²

Zhu e Lin obtiveram parcialmente PES e os coeficientes de velocidade para formação (reação bimolecular) de HNO_3 e HONO_2 em nível DFT B3LYP/6-311+G(3df,2p) em função da pressão para as temperaturas de 300 K e 400 K. ³³ Os valores estão apresentados na tabela 3.1.

Chakraborty et al. obtiveram os coeficientes de velocidade para a reação trimolecular em nível G2M (método Gaussian 2 modificado) em função da temperatura. ¹⁵ Os valores estão apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.1. Coeficientes de velocidade para a reação $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ e $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}_2$

Nível de Cálculo	T(K)	k ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$) (HNO_3)	k ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$) (HONO_2)
B3LYP/6-311+G(3df,2p)	300	$5,93 \times 10^{-11}$	$4,73 \times 10^{-11}$
B3LYP/6-311+G(3df,2p)	400	$4,97 \times 10^{-11}$	$3,69 \times 10^{-11}$
CASSCF(18,16)/cc-pVTZ	300	$4,00 \times 10^{-11}$	-
CASSCF(18,16)/cc-pVTZ	400	$4,00 \times 10^{-11}$	-

Tabela 3.2. Coeficientes de velocidade para a reação $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$

Nível de Cálculo	T(K)	k ($\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{molécula}^{-2}$)
G2M	300	$1,14 \times 10^{18}$
G2M	400	$3,35 \times 10^{17}$
G2M	500	$1,57 \times 10^{17}$
G2M	600	$8,11 \times 10^{16}$
G2M	700	$4,71 \times 10^{16}$
G2M	900	$1,89 \times 10^{16}$

4.2.2. Formação de $\text{NO} + \text{HO}_2$

Os resultados experimentais foram obtidos por Tsang et al. e estão listados na tabela 4.³⁴

Chakraborty et al. obtiveram os coeficientes de velocidade em nível Método Gaussian 2 modificado (G2M, *Gaussian-2 Method*) em função da temperatura. Os valores estão apresentados na tabela 5.

Tabela 4. Coeficientes de velocidade experimentais para a reação $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}$

T(K)	k ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$)
300	$4,11 \times 10^{-16}$
400	$6,76 \times 10^{-15}$
500	$3,63 \times 10^{-14}$
600	$1,11 \times 10^{-13}$
700	$2,47 \times 10^{-13}$
900	$7,19 \times 10^{-13}$

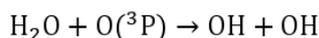
Tabela 5. Coeficientes de velocidade para a reação $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}$

Nível de Cálculo	T(K)	$k(\text{cm}^3.\text{s}^{-1}.\text{molécula}^{-1})$
G2M	300	$7,43 \times 10^{-16}$
G2M	400	$1,02 \times 10^{-14}$
G2M	500	$4,83 \times 10^{-14}$
G2M	600	$1,16 \times 10^{-13}$
G2M	700	$2,18 \times 10^{-13}$
G2M	900	$4,62 \times 10^{-13}$

4.3. Reação com O_2

A PES parcial para a reação de OH com O_2 e também para a reação com O_3 foram calculadas por Mansergas et al. em diversos níveis acurados (CASSCF, MRCI, CCSD(T), ...).³⁵ Yu et al. obteve parte da PES para o radical HO_3 em nível QCISD(T)/cc-pVDZ e MP2/cc-pVTZ considerando um dos possíveis canais de formação a reação $\text{OH} + \text{O}_2$.³⁶

A PES parcial para a molécula H_2O_2 foi obtida por Karkach et al. em nível MP2/6-31G(d,p)//QCISD/6-311G(d,p) e o coeficiente de velocidade em função da temperatura foi obtido para a reação:



4.4. Reação OH + OH

O mesmo está listado na tabela 6.³⁷ Os resultados experimentais de Lifshitz et al. também estão listados na tabela 6.³⁸

Tabela 6. Coeficientes de velocidade para a reação $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{OH}$

T(K)	$k(\text{cm}^3.\text{s}^{-1}.\text{molécula}^{-1})$	$k(\text{cm}^3.\text{s}^{-1}.\text{molécula}^{-1})$
	Teórico	Experimental
300	$8,48 \times 10^{-25}$	$7,28 \times 10^{-24}$
400	$2,11 \times 10^{-21}$	$1,21 \times 10^{-20}$
500	$2,45 \times 10^{-19}$	$1,08 \times 10^{-18}$
600	$6,06 \times 10^{-18}$	$2,24 \times 10^{-17}$

4.5. Reação HONO \rightarrow OH + NO

Os caminhos de reação para a dissociação e isomerização de HONO foram obtidos por Bauerfeldt et al. em nível DFT com o funcional B3LYP em um estudo sistemático de funções de base.³⁹ Jursic também obteve caminhos para essas reações no mesmo nível de cálculo.⁴⁰

4.6. Reação de abstração de hidrogênio de alcanos

Para a reação de abstração de hidrogênio do metano, os valores do coeficiente de velocidade para a temperatura de 298 K foram obtidos por Bravo-Pérez et al. e estão listados na tabela 7.1.⁴¹

Para a reação com pequenos alcanos, os

resultados estão listados na tabela 7.2.⁴¹

Tabela 7.1. Coeficientes de velocidade para a reação $\text{CH}_4 + \text{HO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Nível de Cálculo	$k(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1})$ Teórico	$k(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1})$ Experimental
BHandHLYP/6-311G(d,p)	$8,0 \times 10^{-16}$	$6,2 \times 10^{-15}$
MP2/6-311G(d,p)	$3,3 \times 10^{-15}$	

Tabela 7.2. Coeficientes de velocidade para a reação de abstração de hidrogênio para alguns alcanos

Alcano	Nível de Cálculo	$k(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1})$ Teórico	$k(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1})$ Experimental
C_2H_6	BHandHLYP/6-311G(d,p)	$2,86 \times 10^{-13}$	$2,49 \times 10^{-13}$
C_2H_6	MP2/6-311G(d,p)	$1,56 \times 10^{-13}$	
C_3H_8 -sec	BHandHLYP/6-311G(d,p)	$3,50 \times 10^{-13}$	-
C_3H_8 -sec	MP2/6-311G(d,p)	$2,84 \times 10^{-13}$	
C_3H_8 -pri	BHandHLYP/6-311G(d,p)	$2,19 \times 10^{-13}$	-
C_3H_8 -pri	MP2/6-311G(d,p)	$7,57 \times 10^{-14}$	
C_3H_8 -total	BHandHLYP/6-311G(d,p)	$5,69 \times 10^{-13}$	$1,10 \times 10^{-12}$
C_3H_8 -total	MP2/6-311G(d,p)	$3,59 \times 10^{-13}$	
iso- C_4H_{10} -ter	BHandHLYP/6-311G(d,p)	$1,47 \times 10^{-12}$	-
iso- C_4H_{10} -ter	MP2/6-311G(d,p)	$6,93 \times 10^{-13}$	
iso- C_4H_{10} -pri	BHandHLYP/6-311G(d,p)	$3,88 \times 10^{-13}$	-
iso- C_4H_{10} -pri	MP2/6-311G(d,p)	$1,94 \times 10^{-13}$	
iso- C_4H_{10} -total	BHandHLYP/6-311G(d,p)	$1,86 \times 10^{-12}$	$2,13 \times 10^{-12}$
iso- C_4H_{10} -total	MP2/6-311G(d,p)	$8,87 \times 10^{-13}$	
C_4H_{10} -sec	BHandHLYP/6-311G(d,p)	$1,32 \times 10^{-12}$	-
C_4H_{10} -pri	BHandHLYP/6-311G(d,p)	$2,43 \times 10^{-13}$	
C_4H_{10} -total	BHandHLYP/6-311G(d,p)	$1,56 \times 10^{-12}$	$2,43 \times 10^{-12}$

4.7. Reação com hidrocarbonetos insaturados

4.7.1. Reação com eteno

A PES parcial para o sistema eteno e radical hidroxila foi obtida por Cleary et al.

em nível DFT com o funcional BH&LYP na base 6-311+G(3df,2p).⁴² Zhu et al. obtiveram a PES parcial para o mesmo sistema em nível MP2/aug-cc-pVQZ//MP2/ccpVTZ e os coeficientes de velocidade no limite de alta e baixa pressão que estão listados nas tabelas 8.1 e 8.2.⁴³ Os valores experimentais obtidos por Cleary et al. também estão listados nas tabelas 8.1 e 8.2.

Para a reação de abstração do hidrogênio, Huynh et. al calcularam o coeficiente de velocidade em nível BH&HLYP/cc-pVTZ em função da temperatura.⁴⁴ O valor obtido para

300 K foi $2,34 \times 10^{-14}$. Não há valores experimentais para o coeficiente de velocidade exclusivamente para essa etapa.

Tabela 8.1. Coeficientes de velocidade para a reação $C_2H_4 + HO \rightarrow C_2H_4OH$

T(K)	$k(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1})$ Teórico	$k(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1})$ Experimental
200	$1,14 \times 10^{-11}$	$1,05 \times 10^{-11}$
300	$7,51 \times 10^{-12}$	$8,21 \times 10^{-12}$
400	$6,49 \times 10^{-12}$	$7,25 \times 10^{-12}$
500	$6,16 \times 10^{-12}$	-

Tabela 8.2. Coeficientes de velocidade para a reação $C_2H_4 + HO + M \rightarrow C_2H_4OH + M$

T(K)	$k(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1})$ Teórico	$k(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1})$ Experimental
200	$6,48 \times 10^{-28}$	$1,42 \times 10^{-28}$
300	$1,41 \times 10^{-28}$	$2,47 \times 10^{-29}$
400	$3,1 \times 10^{-29}$	$7,13 \times 10^{-30}$
500	$7,97 \times 10^{-30}$	-

4.7.2. Reação com aromáticos

Chen et al. obtiveram parte da PES para o sistema benzeno/radical hidroxila em nível B3LYP/6-311++G(2df,p)//B3LYP/6-31G(d,p).⁴⁵

Huang et al. calcularam o coeficiente de velocidade total para a reação com m-xileno para a temperatura de 298 K em nível CCSD(T)/6-311+G(d,p)//BHandHLYP/6-311+G(d,p). O valor encontrado foi de $2,60 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$. O canal de reação mais favorável é adição na posição *orto* e a abstração de hidrogênio é desprezível para o cálculo do coeficiente de velocidade.⁴⁶ Esse resultado esta de bom acordo com o valor experimental de $2,24 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$.

O coeficiente de velocidade para a reação de adição ao tolueno foi obtido por Suh et al. em nível B3LYP/6-31G(d,p), $1,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$. O valor experimental é de $7,0 \times$

$10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$.⁴⁷ Uc et al. obtiveram o coeficiente de $2,40 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ para a abstração de hidrogênio em nível CCSD(T)/6-311+G(d,p)//BHandHLYP/6-311+G(d,p).⁴⁸

4.7.3. Reação com terpenos

Sendo o isopreno o terpeno mais abundante na atmosfera, muitos pesquisadores modelaram reações do mesmo com uma série de compostos encontrados na atmosfera como ozônio e radical hidroxila.⁵⁹

Para a reação de adição do radical hidroxila ao isopreno, Allodil et al., Dibble e Lei et al. estudaram a termodinâmica de todos os possíveis canais de adição em nível DFT e CCSD(T).^{20,49,50} O coeficiente de velocidade total no limite de alta pressão para 298 K foram calculados em diferentes níveis de cálculo e estão listados na tabela 9.

Os valores experimentais para essa reação nessa temperatura foram determinados por Park et al., $1,18 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ e Campuzano-Jost et al., $8,55 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$.^{53,54}

A termodinâmica da reação de adição do radical hidroxila ao limoneno foi estudada por Ramírez-Ramírez et al. em nível QCISD(T)/6-31G(d)//UMP2/6-31G(d).¹⁸ Para a reação com sabineno, Carrasco et al.

obtiveram resultados em nível B3LYP/6-31G(d,p).⁵⁵

Leonardo et al. calcularam o coeficiente de velocidade para o *trans*-geraniol em nível DFT. Para o funcional BH&HLYP na base cc-pVDZ obtiveram o valor de $9,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s molécula}$ e com o funcional MPW1K, $3,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ na mesma base. Os resultados estão de bom acordo com o valor experimental de $2,31 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$.¹³

Tabela 9. Coeficientes de velocidade para a reação de adição do OH ao isopreno

Nível de Cálculo	$k(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1})$	Referência
BHandHLYP/6-311G**	$6,86 \times 10^{-11}$	51
MP2/6-311G**	$5,29 \times 10^{-11}$	51
CCSD(T)/6-311G**//B3LYP/6-31G**	$1,0 \times 10^{-11}$	52

Ramírez-ramírez et al. estudaram a termodinâmica da reação de adição do OH ao β -pineno em nível QCISD(T)/6-31G(d)//UMP2/6-31G(d).¹⁷ Parte da PES para o sistema α -pineno foi obtida por Vernecken et al. em nível B3LYP/6-31G(d,p) e Peeters et al. em nível B3LYP/6-31G(d,p).^{56,57}

Os coeficientes de velocidade globais no limite de alta pressão para as reações de adição do OH nos terpenos α -pineno e β -pineno foram calculados por Fan et al. em nível B3LYP/6-31G(d,p). Os valores obtidos foram de $5,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ para o α -pineno e $6,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ para o β -pineno. Os valores estão de bom acordo com os resultados experimentais de $5,63 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ e $6,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$ respectivamente.⁵⁸

5. Conclusões

Devido à importância fundamental do radical hidroxila para a compreensão dos sistemas químicos na atmosfera, em particular a troposfera, pesquisadores

estudam exaustivamente reações desse radical nas condições atmosféricas.

O recente avanço computacional permitiu que diversas reações com esse radical pudessem ser modeladas em nível teórico, seja ab initio ou DFT. Os trabalhos teóricos nessa linha evoluíram e ganharam muita importância para a compreensão dos mecanismos de reações em fase gasosa e para a previsão da reatividade dessas moléculas. Muitos mecanismos puderam ser elaborados e consagrados graças à interpretação microscópica das barreiras de energia de ativação e do fator pré-exponencial de Arrhenius, uma consequência da análise dos resultados teóricos obtidos na literatura recente.

Referências Bibliográficas

¹ Atkinson, R. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2063. [CrossRef]

² Atkinson, R.; Arey, J.; Aschmann, S. M. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 5859. [CrossRef]

- ³ Henry, F.; Couer-Tourneur, C.; Ledoux, F.; Tomas, A.; Menu, D. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 3035. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Wallington, T. J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4657. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵ Alves, C. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 859. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Atkinson, R. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 69. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Guberman, S. L.; Goddard, W. A. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1803. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 4347. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Davis, M. E.; Stevens, P. S. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 1765. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Herrmann, F.; Winterhalter, R.; Moortgat, G. K.; Williams, J. *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, 3458. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Pfeiffer, T.; Forberich, O.; Comes, F. J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 351. [[CrossRef](#)]
- ¹² Troy, T. P.; Nakajima, M.; Chalyavi, N.; Nauta, K.; Kable, S. H.; Schmidt, T. W. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7906. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹³ Leonardo, T.; Baptista, L.; Da Silva, E. C.; Arbilla, G. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5468. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁴ Baptista, L.; Da Silva, E. C.; Arbilla, G. *J. Mol. Struct.: Theochem* **2008**, *851*, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Chakraborty, D.; Park, J.; Lin, M. C. *Chem. Phys.* **1998**, *231*, 39. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Du, B.; Zhang, W.; Feng, C. *J. Mol. Struct.: Theochem* **2008**, *856*, 30. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Ramírez-Ramírez, V. M.; Peiró-García, J.; Nebot-Gil, I. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *391*, 152. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Ramírez-Ramírez, V. M.; Nebot-Gil, I. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 23. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Piqueras, M. C.; Crespo, R.; Nebot-Gil, I.; Tomás, F. *J. Mol. Struct.: Theochem* **2001**, *537*, 199. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Allodi, M. A.; Kirschener, K. N.; Shields, G. *C. J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 7064. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²¹ Ramos-Fernández, A.; Miller, J. A.; Klippenstein, S. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4518. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²² Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L.; *Chemical kinetics and dynamics*, Prentice Hall: New Jersey, 1998.
- ²³ Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1999.
- ²⁴ Nguyen, M. T.; Sumathi, R.; Sengupta, D.; Peeters, J. *Chem. Phys.* **1998**, *230*, 1. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Bohn, B.; Zetzsch, C. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1488. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Takane, S.; Fueno, T. *Theoret. Chim. Acta* **1994**, *87*, 431. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Golden, D. M.; Barker, J. R.; Lohr, L. L. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11057. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ D'Ottone, L.; Campuzano-Jost, P.; Bauer, D.; Hynes, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10538. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowçer, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1461. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Sumathi, R.; Peyerimhoff, S. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1872. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Williams, C. F.; Pogrebnya, S. K.; Clary, D. C. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154321. [[CrossRef](#)]
- ³² Butkovskaya, N.; Rayez, M.; Rayez, J.; Kuhui, A.; Le Bras, G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11327. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³³ Zhu, R. S.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10667. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Tsang, W.; Herron, J. T. *J. Phys. Chem. Rev.* **1991**, *20*, 609. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Mansergas, A.; Anglada, J. M.; Olivella, S.; Ruiz-López, M. F.; Martins-Costa, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5865. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- ³⁶ Yu, H. G.; Varandas, A. J. C. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *334*, 173. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Karach, S. P.; Osherov, V. I. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11918. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Lifshitz, A.; Michael, J. V. *Symp. Int. Combust. Proc.* **1991**, *23*, 59. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Bauerfeldt, G. F.; Arbilla, G.; Da Silva, E. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 190. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Jursic, B. S. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 334. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Bravo-Pérez, G.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Jiménez, A. G.; Cruz-Torres, A. *Chem. Phys.* **2005**, *310*, 213. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Cleary, P. A.; Romero, M. T. B.; Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Pilling, M. J.; Seakins, P. W.; Wang, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5633. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴³ Zhu, R. S.; Park, J.; Lin, M. C. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *408*, 25. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Huynh, L. K.; Barriger, K.; Violi, A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1436. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁵ Chen, C.; Bozzelli, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4632. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Huang, M.; Wang, Z.; Hao, L.; Zhang, W. *Comp. Theor. Chem.* **2011**, *965*, 285. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Suh, I.; Zhang, D.; Zhang, R.; Molina, L. T.; Molina, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 454. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Uc, V. H.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; García-Cruz, I.; Vivier-Bunge, A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10155. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁹ Dibble, T. S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6643. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Lei, W.; Derecskei-Kovacs, A.; Zhang, R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5354. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Francisco-Márquez, M.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Galano, A.; Vivier-Bunde, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1392. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Lei, W.; Zhang, R.; McGivern, W. S.; Derecskei-Kovacs, A.; North, S. W. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *326*, 109. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Park, J.; Jongsma, C. G.; Zhang, R. Y.; North, S. W. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10688. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ Campuzano-Jost, P.; Williams, M. B.; D'Ottone, L.; Hynes, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1537. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Carrasco, N.; Rayez, M. T.; Rayez, J. C.; Doussin, J. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3211. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁶ Vereecken, L.; Peeters, J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11140. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁷ Peeters, J.; Verrecken, L.; Fantechi, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5489 [[CrossRef](#)]
- ⁵⁸ Fan, J.; Zhao, J.; Zhang, R. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁹ Guenther, A.; Hewitt, C. N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; McKay, W. A.; Pierce, T.; Scholes, B.; Steinbrecher, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J.; Zimmerman, P. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1995**, *100*, 8873. [[CrossRef](#)]