



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Dissertação de Mestrado

**Estudo Teórico de Alguns Canais Fotodissociativos do HCFC-
133a ($C_2H_2F_3Cl$)**

GESSENILDO PEREIRA RODRIGUES



*João Pessoa – PB - Brasil
Fevereiro/2012*



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**Estudo Teórico de Alguns Canais Fotodissociativos do HCFC-
133a (C₂H₂F₃Cl)**

GESSENILDO PEREIRA RODRIGUES*

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba

Orientadora: Dr^a. Elizete Ventura do Monte
2º orientador: Dr. Silmar Andrade do Monte

*Bolsista (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq))

*João Pessoa – PB - Brasil
Fevereiro/2012*

R696e *Rodrigues, Gessenildo Pereira.*

Estudo teórico de alguns canais fotodissociativos do HCFC-133a (C₂H₂F₃Cl) / Gessenildo Pereira Rodrigues.-- João Pessoa, 2012.

120f. : il.

Orientadores: Elizete Ventura do Monte, Silmar Andrade do Monte

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

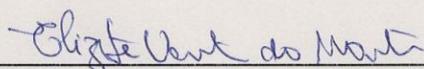
1. Química. 2. Clorofluorcarbonos (CFC's). 3. Gases. 4. Hidroclorofluorcarbonos (HCFC's). 5. Canais para fotodissociação.

UFPB/BC

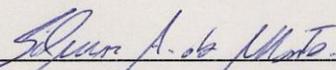
CDU: 54(043)

Estudo Teórico de Alguns Canais Fotodissociativos do HCFC-133^a (C₂H₂F₃Cl).

Dissertação de Mestrado de Gessenildo Pereira Rodrigues aprovada pela banca examinadora em 12 de março de 2012:



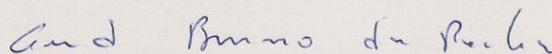
Prof. Dra. Elizete Ventura do Monte
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte
2º. Orientador



Prof. Dr. Alfredo Mayal Simas
Examinador



Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Examinador

Dedico este trabalho ao meu avô Antonio Felinto (*in memoriam*) que foi um exemplo de pai, avô e homem. Infelizmente não pôde ver este trabalho concluído, mas sempre foi atencioso e um grande estimulador em relação aos estudos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Geraldo e Maria do Bom sucesso que sempre foram minha fortaleza, meu tudo. Sempre presentes e preocupados mesmo à distância, me apoiando em todas as decisões da minha vida, mesmo em momentos difíceis e de solidão sempre falam “você pode, você consegue”.

As minhas irmãs Jocilene e Josenilda e irmão Geraldo Nildo por todas as conversas, palavras de estímulo e sempre fazendo o possível e impossível por mim. Minhas tias Lindalva e Francisca que sempre foram encorajadoras, estando sempre presentes na minha vida.

As minhas amigas/irmãs Jaqueline Michele e Denilda Esperidião que sempre estiveram comigo demonstrando carinho, apoiando nos momentos difíceis, brigando nos momentos de raiva, compartilhando momentos de alegria.

À amiga de longa data Izabel Roberta (Bel) por todas as longas conversas científicas ou não, sempre dando forças e estimulando um ao outro para superar todos os obstáculos profissionais e da vida.

Ao Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Jr por toda a amizade, orientações, conselhos e ajuda desde a iniciação científica, até as indicações para a pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte pelas disciplinas sempre ricas em conteúdo e principalmente sua orientação, sempre à disposição para sentar, ajudar, ensinar e debater sobre o trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Elizete Ventura do Monte que mesmo com seu pouco tempo disponível sempre fez de tudo para ministrar as disciplinas e orientar este trabalho, contribuindo sempre de forma significativa.

Ao Dr. Sidney Santana por toda ajuda, paciência, ensinamentos, conversas científicas e apoio técnico durante o processo de realização dos cálculos.

Ao Técnico Ivan Quirino por todo o suporte de informática dado no decorrer da pesquisa.

A todos os colegas do LQQC: Aline, Arquimedes, Henrique, Jeferson, Werusca, Walkíria, Higo, Ítalo, Gabriel, Jessé, Felipe, Carlos, Maria José,

Polena, Vanessa, Charles e Cladjane por toda amizade, conversas e convivência.

Aos colegas de grupo de pesquisa Vanessa, Lucy, Railton, Ezequiel, Magaio, Renata e em especial Juliana e Isabelle, por todo conhecimento compartilhado, conversas (que são muitas) e estímulo, só se faz um bom trabalho ao lado de bons colegas.

Ao PPGQ e CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE SIGLAS E NOTAÇÕES	VI
1. INTRODUÇÃO	2
1.1 Características e aplicações do HCFC-133a	7
1.2. Reações de fotodissociação do HCFC-133a	8
1.3. O Estudo de sistemas de interesse atmosférico	10
2. OBJETIVOS	12
2.1. Objetivos Gerais	12
2.2. Objetivos Específicos	12
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1. A Equação de Schrödinger	15
3.2. A Aproximação de Born-Oppenheimer	17
3.3. Método Hartree-Fock-Roothaan-Hall	18
3.3.1. Produto de Hartree	18
3.3.2. A contribuição de Fock e o Determinante de Slater	20
3.3.3. As equações de Hartree-Fock	22
3.3.4. A Aproximação LCAO	25
3.3.5. Funções de Base	26
3.3.5.1. Bases de Pople	29
3.3.5.2. Bases de Dunning	29
3.3.6. A energia de correlação eletrônica	29
3.4. O Método de Interação de Configurações (CI)	30
3.4.1. Regras de Slater-Condon e o Teorema de Brillouin	33
3.4.2. Truncagem da matriz CI	35
3.5. O método SCF Multiconfiguracional (MCSCF)	36
3.6. O método Multireferência CI (MR-CI)	37
4. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	40
4.1. Métodos e bases utilizados	40
4.2. Programas	41

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. Escolha dos espaços ativos	43
5.2. Parâmetros Geométricos	45
5.3. Energias de excitação Vertical	47
5.3.1 Comprimentos de onda	49
5.4 Superfícies de Energia Potencial (SEP's)	50
5.4.1 Curva de energia potencial ao longo da coordenada C-Cl	50
5.4.2 SEP nas coordenadas R_{C-Cl} e \angle_{CF_3-CCl}	52
5.5 SEP da fotodissociação pela liberação do FCl	55
6. CONCLUSÕES	62
7. PERSPECTIVAS	65
8. BIBLIOGRAFIA	67

RESUMO

A problemática das emissões de gases nocivos à atmosfera e o fenômeno do buraco na camada de ozônio são temas amplamente discutidos na atualidade. Os principais compostos relatados como contribuintes para este fato são os clorofluorcarbonos (CFC's). Estes gases foram, de acordo com o Protocolo de Montreal, substituídos pelos hidroclorofluorcarbonos (HCFC's). O entendimento da fotodissociação destes compostos é de grande relevância para a elucidação do seu comportamento na atmosfera superior. Assim, este trabalho consiste de um estudo teórico dos primeiros estados excitados oriundos de transições do tipo $n\sigma^*$ do $C_2H_2F_3Cl$ (HCFC-133a) utilizando cálculos de estrutura eletrônica multiconfiguracionais conforme implementados no programa COLUMBUS. Foram estudados dois diferentes espaços ativos CAS(6,4) (orbitais n_{Cl} , σ_{C-Cl} e σ^*_{C-Cl}) e CAS(12,8) (inclusão dos orbitais n_F , σ_{C-F} e σ^*_{C-F}) referentes aos caminhos de dissociação que geram a saída de Cl radicalar ou FCl. Os resultados mostram que a curva de energia potencial ao longo da coordenada C-Cl é dissociativa com energias de excitação vertical $\Delta E(S_0 \rightarrow S_1) = 7,01$ eV e $\Delta E(S_0 \rightarrow S_2) = 7,14$ eV (CASSCF/cc-pvDZ). Os comprimentos de onda associados a estas transições são $\lambda_{teórico} = 136$ nm e 133 nm, respectivamente, sendo o valor experimental igual a $\lambda_{exp} = 123,6$ nm. Este resultado indica que a fotodissociação ocorre via estado S_1 , onde também foi observada a existência de uma intersecção cônica entre S_0 e S_1 . Já para o mecanismo envolvendo a saída do FCl, foi observado um mínimo local na superfície de energia potencial para os parâmetros $R_{C-F} = 1,85 \text{ \AA}$, $R_{C-Cl} = 2,60 \text{ \AA}$ e $\angle_{CF_3-CCI} = 0^\circ$. A partir deste mínimo observam-se dois canais para fotodissociação: Um deles gera os radicais F e Cl e o outro leva à formação do fragmento FCl.

ABSTRACT

The issue of greenhouse gas emissions to the atmosphere and the ozone hole phenomenon are topics widely discussed in the actuality. The main compounds reported as contributors to this fact are the chlorofluorocarbons (CFC's). These gases were, according to the Montreal Protocol, substituted for hydrochlorofluorocarbons (HCFC's). The understanding of the photodissociation of these compounds is of great importance for the elucidation of their behavior in the upper atmosphere. This work consists of a theoretical study of the first excited states arising from transitions of the type $n\sigma^*$ $C_2H_2F_3Cl$ (HCFC-133a) using multiconfigurational electronic structure calculations as implemented in the COLUMBUS program. We studied two different active spaces CAS(6,4) (orbitals n_{Cl} , σ_{C-Cl} e σ^*_{C-Cl}) and CAS(12,8) (inclusion of the orbitals n_F , σ_{C-F} e σ^*_{C-F}) related to the dissociation pathways that generate the output of Cl radical or FCl. The results show that the potential energy curve along the C-Cl coordinate is dissociative with vertical excitation energy $\Delta E(S_0 \rightarrow S_1) = 7,01$ eV and $\Delta E(S_0 \rightarrow S_2) = 7,14$ eV (CASSCF/cc-pvDZ). The wavelengths associated with these transitions are $\lambda_{teórico} = 136$ nm and 133 nm, respectively, while the experimental value is $\lambda_{exp} = 123,6$ nm. This result indicates that the photodissociation occurs via the S_1 state, where also was noted the existence of a conical intersection between S_0 and S_1 . As for the mechanism involving the FCl output, there was a local minimum in the potential energy surface to the parameters $R_{C-F} = 1,85 \text{ \AA}$, $R_{C-Cl} = 2,60 \text{ \AA}$ and $\angle_{CF_3-CCl} = 0^\circ$. From this minimum, two photodissociation channel are observed: One generates radicals F and Cl and the other leads to the formation of the fragment FCl.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: (a) Extensão do buraco na camada de ozônio (em azul) registrado pela NASA no ano de 2011. (b) Média da variação da extensão do buraco de ozônio no decorrer dos anos de 1979 a 2010.	4
Figura 1.2: Estrutura Química do 3-cloro-1,1,1-trifluoretano (HCFC-133a) em duas dimensões.	7
Figura 1.3: Possíveis caminhos de dissociação para o HCFC-133a.	9
Figura 3.1: Esquema para expansão da função de onda CI.	31
Figura 3.2: Esquema dos orbitais para o método CASSCF.	37
Figura 5.1: Configuração eletrônica para o estado fundamental.	43
Figura 5.2: Orbitais do CAS(6,4) ao longo da ligação C-Cl no estado fundamental.	44
Figura 5.3: Orbitais para o CAS(12,8).	45
Figura 5.4: Estrutura otimizada com HF/cc-pVTZ e simetria Cs.	45
Figura 5.5: Variação dos comprimentos de ligação com os diferentes métodos para o conjunto de base cc-pVTZ.	47
Figura 5.6: Esquema de transições $n \rightarrow \sigma^*$ envolvidas.	48
Figura 5.7: Variação na energia de excitação vertical (valores em eV) para os diferentes métodos com o conjunto de base aug-cc-pVDZ.	49
Figura 5.8: Curvas de Energia Potencial para o HCFC-133a considerando os estados singletes e tripletes: (a) simetria Cs, e (b) simetria C ₁ .	51
Figura 5.9: Comparação entre as curvas com simetria Cs e C ₁ .	52
Figura 5.10: Superfícies de Energia Potencial para os estados S ₀ , S ₁ , S ₂ , T ₁ e T ₂	53
Figura 5.11: Geometria do mínimo dissociativo.	54
Figura 5.12: Superfície de Energia Potencial para o mínimo dissociativo (S ₀ , S ₁ e S ₂).	55

- Figura 5.13: Superfícies de Energia Potencial para S_0 , S_1 e S_2 em diferentes distâncias C-F (de 1,45Å a 1,75Å). 56
- Figura 5.14: Superfícies de Energia Potencial para S_0 , S_1 e S_2 em diferentes distâncias C-F (de 1,85Å a 2,05Å). 57
- Figura 5.15: Mínimo dissociativo (S_0 , S_1 e S_2) para a distância $R_{C-F}=1,85\text{Å}$. 58
- Figura 5.16: Diferenças de energia entre os estados S_0 e S_1/S_2 (valores em eV). 58
- Figura 5.17: Comportamento do espaço ativo para $R_{C-Cl}= 2,60\text{Å}$, $R_{C-F}= 2,05\text{Å}$ e $R_{F-Cl}= 3,20\text{Å}$. 59
- Figura 5.18: Comportamento do espaço ativo para $R_{C-Cl}= 2,60\text{Å}$, $R_{C-F}= 2,05\text{Å}$ e $R_{F-Cl}= 2,29\text{Å}$. 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Valores de tempo de vida, ODP's e GWP's para CFC's, HCFC's e HFC's.	6
Tabela 5.1: Parâmetros Geométricos para o HCFC-133a (distâncias em angstroms e ângulos em graus).	46
Tabela 5.2: Valores obtidos para energia de excitação vertical para diferentes métodos e bases (em eV).	48
Tabela 5.3: Comprimentos de onda obtidos a partir das energias de excitação vertical (valores em nm).	49

LISTA DE SIGLAS E NOTAÇÕES

CASSCF: Complete active space SCF.

CFC's: Clorofluorcarbonos.

CGTO: Funções gaussianas contraídas.

CISD: Interação de configurações com excitações simples e duplas.

CSF: Função de configuração do estado.

DZ: Duplo-zeta.

GTO: Orbitais atômicos do tipo gaussianos.

GWP: Potencialidade de um composto em contribuir para o aquecimento (do inglês *Global Warming Potentials*).

HCFC's: Hidroclorofluorcarbonos.

HCFC-133a: 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano.

HF: Hartree-Fock.

HOMO: Orbital molecular ocupado de mais alta energia.

HP: Produto de Hartree

LCAO: Combinação linear de orbitais atômicos.

LUMO: Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia.

MCSCF: SCF Multiconfiguracional.

MR-CISD: Multireferência CI com excitações simples e duplas.

ODP: Potencial de depreciação da camada de ozônio (do inglês *ozone depletion potential*).

PGTO: Funções gaussianas primitivas.

PNUMA: Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente.

SEP's: Superfícies de energia potencial.

SCF: Campo autoconsistente.

STO: Orbitais atômicos do tipo Slater.

TZ: Triplo-zeta.

UV: Radiação na região ultravioleta.

VDZ: Duplo-zeta de valência desdobrada.

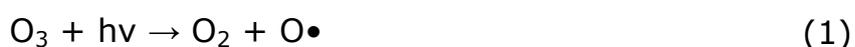
VTZ: Triplo-zeta de valência desdobrada.

Capítulo 1: Introdução

1. Introdução

Em meados do século XVIII com a indústria em ascendente desenvolvimento propiciado pela revolução industrial o planeta começa a passar por grandes mudanças econômicas e sociais, as indústrias produzem em larga escala sem preocupação com o impacto ambiental negativo de grande proporção que acarretariam para o futuro. Hoje a população sofre com graves problemas ambientais fruto deste imenso crescimento desordenado. Neste contexto, a Química da atmosfera é o ramo da Química preocupado com o estudo dos problemas ambientais derivados em maior parte da emissão de gases nocivos para a atmosfera superior oriundos das atividades antropogênicas. Os principais problemas abordados são: O buraco na camada de ozônio e o aquecimento global.

O ozônio presente nas partes superiores da estratosfera e, em menor quantidade, nas baixas camadas da mesosfera, em alturas compreendidas entre 15 e 35 km forma uma camada de vital importância para a manutenção da vida na terra. Esta camada tem a função de filtrar a radiação ultravioleta nociva emitida pelos raios solares, bloqueando parte da radiação UV-B (280-320 nm) e toda a radiação UV-C (100-280 nm) e impedindo que estas cheguem à superfície terrestre, além de ter importante contribuição para o equilíbrio térmico do planeta. O ciclo reacional do ozônio atmosférico é formado pela sua quebra em O_2 e O atômico mediante a presença de radiação ($\lambda < 336$ nm). As moléculas de O_2 presentes no meio também absorvem radiação formando duas espécies atômicas de oxigênio ($\lambda < 242$ nm). Na seqüência, ocorre a reação entre as moléculas de O_2 com radical O para formação novamente de O_3 . Este ciclo, proposto em 1930 por S. Chapman (VELASCO; URIBE; PÉREZ-CHAVELA, 2008), é responsável pela manutenção do ozônio atmosférico. O ciclo é esquematizado pelas reações abaixo:



Devido aos ventos estratosféricos, o ozônio é transportado desde as regiões tropicais, onde a maioria dele é produzida devido o nível de radiação que chega à esta região, até as regiões polares, logo os pólos são locais propícios para o monitoramento do ozônio. Em 1985, J. C. Farman e colaboradores observaram que a quantidade de ozônio total localizada nos pólos teria sofrido uma redução de cerca de 20% (FARMAN; GARDINER; SHANKLIN,1985), com isto uma grande quantidade da radiação UV emitida pelo sol deixaria de ser filtrada e incidiria diretamente na superfície terrestre, ocorrendo um aumento significativo nos níveis de radiação nociva. Estimativas mostram que a perda de 1% do ozônio acarreta um aumento de 1 a 2% nos casos de câncer de pele, além de vários outros efeitos, tais como mudanças na eficiência da fotossíntese de plantas (BAIRD,2002), mutações genéticas em organismo (EPSTEIN, 2005), além do aumento da temperatura do planeta. Atualmente, a área média coberta pelo buraco de ozônio tem aumentado substancialmente desde seu início; seu tamanho atual é comparável ao do continente norte-americano, como registrado pela NASA (Figura 1.1(a)) e varia com a estação, sendo mais acentuado no período de setembro até o início de novembro (época do início da primavera) (Figura 1.1(b)) (NASA, 2011; GROOSS et al., 2011). Com a chegada do verão o ozônio acumulado nesta região começa a ser transferido para a troposfera, fato advindo das fortes correntes de ar que fluem para regiões mais baixas da atmosfera nesta época.

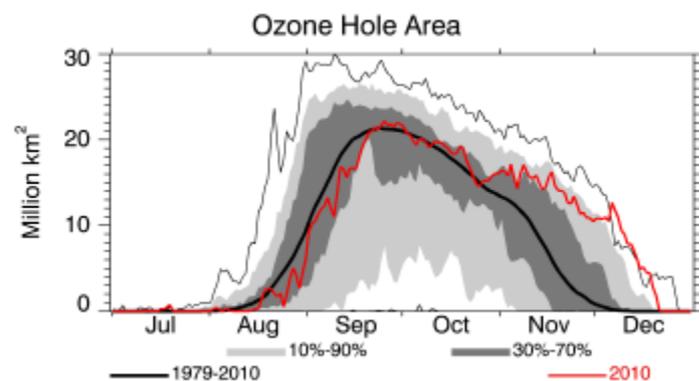
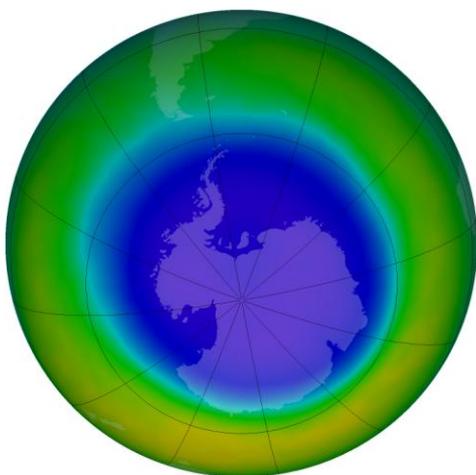


Figura 1.1: (a) Extensão do buraco na camada de ozônio (em azul) registrado pela NASA no ano de 2011. (b) Média da variação da extensão do buraco de ozônio no decorrer dos anos de 1979 a 2010.

Estudos mostraram que o fenômeno da redução do ozônio atmosférico seria principalmente devido à clorofluorcarbonos (CFC's) (MOLINA; ROWLAND, 1974). Os CFC's são compostos orgânicos sintéticos, atóxicos, não-inflamáveis, não-reativos e possuem propriedades de condensação, o que os tornaram de grande utilidade na indústria de refrigeração (VELASCO; MAYOR; MARTÍN, 2003). Em 1970, James Lovelock detectou-os na atmosfera sobre a Irlanda Ocidental. Aparentemente, os CFC's não tinham sumidouros ativos na troposfera e lentamente subiam para a atmosfera superior (LOVELOCK, J. E., 1972). Em 1995, Paul Crutzen, Mario Molina e F. Sherwood Rowland compartilharam o Prêmio Nobel em Química pela descoberta de que a radiação ultravioleta seria o sumidouro dos CFC's (ROWLAND, 1991). O mecanismo de ativação destes sistemas se deve a sua interação com a radiação UV que produz cloro atômico que, em um processo catalítico, interfere no ciclo natural O_3 (MOLINA; MOLINA, 1987), como mostram as seguintes reações:



Na década de 80, cerca de um milhão de toneladas de CFC's foram emitidas por ano na atmosfera (STURROCK; et al, 2002). A gravidade dos problemas ambientais relacionados ao acúmulo de cloro na atmosfera gerou a mobilização de governantes do mundo inteiro no sentido de, gradualmente, interromper a fabricação de produtos químicos danosos à atmosfera, em particular à camada de ozônio. O início desse processo levou em 1987 a uma conferência em Montreal, Canadá, que gerou o Protocolo de Montreal. Este estabeleceu que a produção dos CFC's deveria cessar até janeiro de 1996, sendo substituídos pelos hidroclorofluorcarbonetos (HCFC's) (Montreal Protocol, 1991). Os HCFC's possuem propriedades semelhantes aos CFC's,

porém possuem no mínimo uma ligação C-H em sua estrutura, o que os torna suscetíveis a reações com radicais hidroxílicos existentes na troposfera (TSAI, 2002) evitando que uma quantidade menor destes chegue à atmosfera superior e interfira no ciclo do ozônio. No entanto, os HCFC's são citados como compostos que contribuem para o aquecimento global (RAMANATHAN; FENG, 2009), estando estes presentes na lista dos compostos controlados pelo protocolo de Quioto e sua produção deverá cessar até 2020 (Kyoto protocol, 1997).

O índice que mede o grau de destruição do ozônio atmosférico provocado por uma substância é o ODP (do inglês *Ozone Deflection Potential*) (UNEP, 1987; DALMASSO et al., 2012), este é medido em relação à quantidade de ozônio consumida por um composto ao reagir. Para o triclorofluormetano (CFC-11) é atribuído o valor 1,0. Os HFC's apresentam ODP nulo. Para os HCFC's este índice é pequeno em comparação com os CFC's.

A janela atmosférica é a faixa do espectro visível em que não ocorrem processos de absorção de radiações significativos (entre 8 e 13 μm). No entanto, compostos gasosos que possuem em sua estrutura molecular ligações C-F e C-Cl podem atingir a atmosfera superior e contribuir para o aquecimento global, devido a banda referente ao estiramento destas ligações provocar absorção térmica de radiação nesta região (MANAHAN, 2002).

O GWP (*Global Warming Potential*) é usado para comparar as habilidades de diferentes gases de efeito estufa de prenderem o calor na atmosfera em relação ao dióxido de carbono (CO_2) que possui GWP 1,0, bem como as variações na concentração deste gás ao longo do tempo em meio atmosférico. O GWP também pode ser usado para estimar o efeito destes compostos sobre o aquecimento global ao longo do tempo. Para a maioria dos gases de efeito estufa o índice GWP diminui com o tempo, no entanto para alguns CFC's, este índice aumenta com o tempo, como mostram os dados apresentados na Tabela 1.1 (FORSTER et al., 2007).

Tabela 1.1: Valores de tempo de vida, ODP's e GWP's para CFC's, HCFC's e HFC's.

Compostos		ζ_{atm}^1	ODP	GWP (20 anos)	GWP (100 anos)
CO ₂		-	-	1,0	1,0
CFC's	CCl ₃ F (CFC-11)	45	1,0	6,73	4,75
	CCl ₂ F ₂ (CFC-12)	100	0,82	11	10,9
	CClF ₃ (CFC-13)	640	~1	10,8	14,4
	CCl ₂ FCClF ₂ (CFC-113)	85	0,90	6,54	6,13
	CClF ₂ CClF ₂ (CFC-114)	300	0,85	8,04	10
	CClF ₂ CF ₃ (CFC-115)	1700	0,40	5,31	7,37
HCFC's	CHClF ₂ (HCFC-22)	12	0,04	5,16	1,81
	CHCl ₂ CF ₃ (HCFC-123)	1,3	0,014	273	77
	CHClFCF ₃ (HCFC-124)	5,8	0,03	2,07	609
	CF ₃ CH ₂ Cl (HCFC-133a)	4,8	0,02 - 0,06	-	-
	CH ₃ CCl ₂ F (HCFC-141b)	9,3	-	2,25	725
	CH ₃ CClF ₂ (HCFC-142b)	17,9	0,05	5,49	2,31
	CHCl ₂ CF ₂ CF ₃ (HCFC-225ca)	1,9	-	429	122
	CHClFCF ₂ CClF ₂ (HCFC-225cb)	5,8	-	2,03	595
	C ₃ H ₄ F ₃ Cl (HCFC-253)	-	0,003-0,03	-	-
C ₃ H ₃ F ₃ Cl ₂ (HCFC-243)	-	0,007-0,23	-	-	
HFC's	CHF ₃ (HFC-23)	270	<0,0004	12	14,8
	CH ₂ F ₂ (HFC-32)	4,9		2,33	675
	CHF ₂ CF ₃ (HFC-125)	29	<0,00003	6,35	3,5
	CH ₂ FCF ₃ (HFC-134a)	14	<0,000015	3,83	1,43
	CH ₃ CF ₃ (HFC-143a)	52		5,89	4,47
	CH ₃ CHF ₂ (HFC-152a)	1,4		437	124
	CF ₃ CHF ₂ CF ₃ (HFC-227ea)	34,2		5,31	3,22
	CF ₃ CH ₂ CF ₃ (HFC-236fa)	240	~0	8,1	9,81
	CHF ₂ CH ₂ CF ₃ (HFC-245fa)	7,6	~0	3,38	1030
	CH ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₃ (HFC-365mfc)	8,6		2,52	794
	CF ₃ CHFCH ₂ CF ₂ CF ₃ (HFC-43-10mee)	15,9		4,14	1,64

¹Tempo de vida atmosférico em anos.

A maioria dos gases utilizados como fluidos refrigerantes em geladeiras e aparelhos de ar-condicionado atualmente são misturas de HCFC's e/ou HFC's. (SENTHIL-KUMAR; RAJAGOPAL, 2007). Ambientalistas mostram que a substituição definitiva destes compostos traria grandes benefícios para a camada de ozônio e para o clima no planeta, mas o mercado mundial ainda é muito dependente dessas substâncias e o desenvolvimento de compostos alternativos é um dos grandes desafios para os químicos na atualidade.

1.1 Características e aplicações do HCFC-133a

O 3-cloro-1,1,1-trifluoretano, conhecido como HCFC-133a e comercialmente chamado Freon 133a ou R133a é um composto de fórmula molecular $C_2H_2F_3Cl$, cuja estrutura química é apresentada na Figura 1.2. Possui peso molecular 118,485 g/mol e número de registro no banco de dados da Chemical Abstracts Service (CAS) 75-88-7 (NIST,2012).

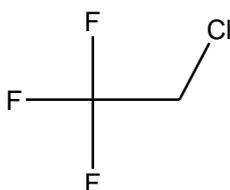


Figura 1.2: Estrutura Química do 3-cloro-1,1,1-trifluoretano (HCFC-133a) em duas dimensões.

O composto 3-cloro-1,1,1-trifluoretano (HCFC-133a) desempenha um papel importante na indústria química por ser rotineiramente utilizado na síntese de outros HCFC's, HFC's e halocarbonos (CHO et al., 1997), sendo empregado majoritariamente na produção do CF_3CH_2F (HFC-134a). Estes possuem estruturas químicas parecidas, o que o torna apropriado para o uso nesta síntese (MOGELBERG et al., 1995). Muitos autores tem estudado rotas catalíticas de otimização desta reação (YOON et al., 1993; CHO et al., 1997). Além disso, o HCFC-133a também possui uma importância econômica mensurável, pois participa da composição de misturas refrigerantes. Em relação à poluição atmosférica o HCFC-133a ainda é detectado em pequena escala, mas a literatura recente mostra que a concentração deste composto vem gradualmente aumentando ao longo dos anos, em particular nos países industrializados como China e Estados Unidos (ZHANG, 2010). A investigação dos produtos gerados pelas reações fotoquímicas deste composto é, portanto, importante para entender o impacto dessa classe de moléculas na atmosfera.

1.2. Reações de fotodissociação do HCFC-133a

As reações de fotodissociação acontecem quando uma molécula interage com a radiação ultravioleta proveniente da luz do sol e provoca a liberação de radicais que reagem livremente em meio atmosférico. No caso dos CFC's e HCFC's ocorre a liberação do cloro radical seguindo o mecanismo mostrado anteriormente. Porém, a literatura relata que dependendo do comprimento de onda (λ) o caminho de dissociação pode ser bastante diversificado. No caso do HCFC-133a pode haver a liberação de diferentes fragmentos, tanto pela quebra de ligações C-Cl, C-H ou C-F gerando como produtos Cl radicalar, HF, HCl ou FCl, como também a quebra da ligação C-C. A Figura 1.3 esquematiza as reações de forma simplificada para cada produto que pode ser gerado.

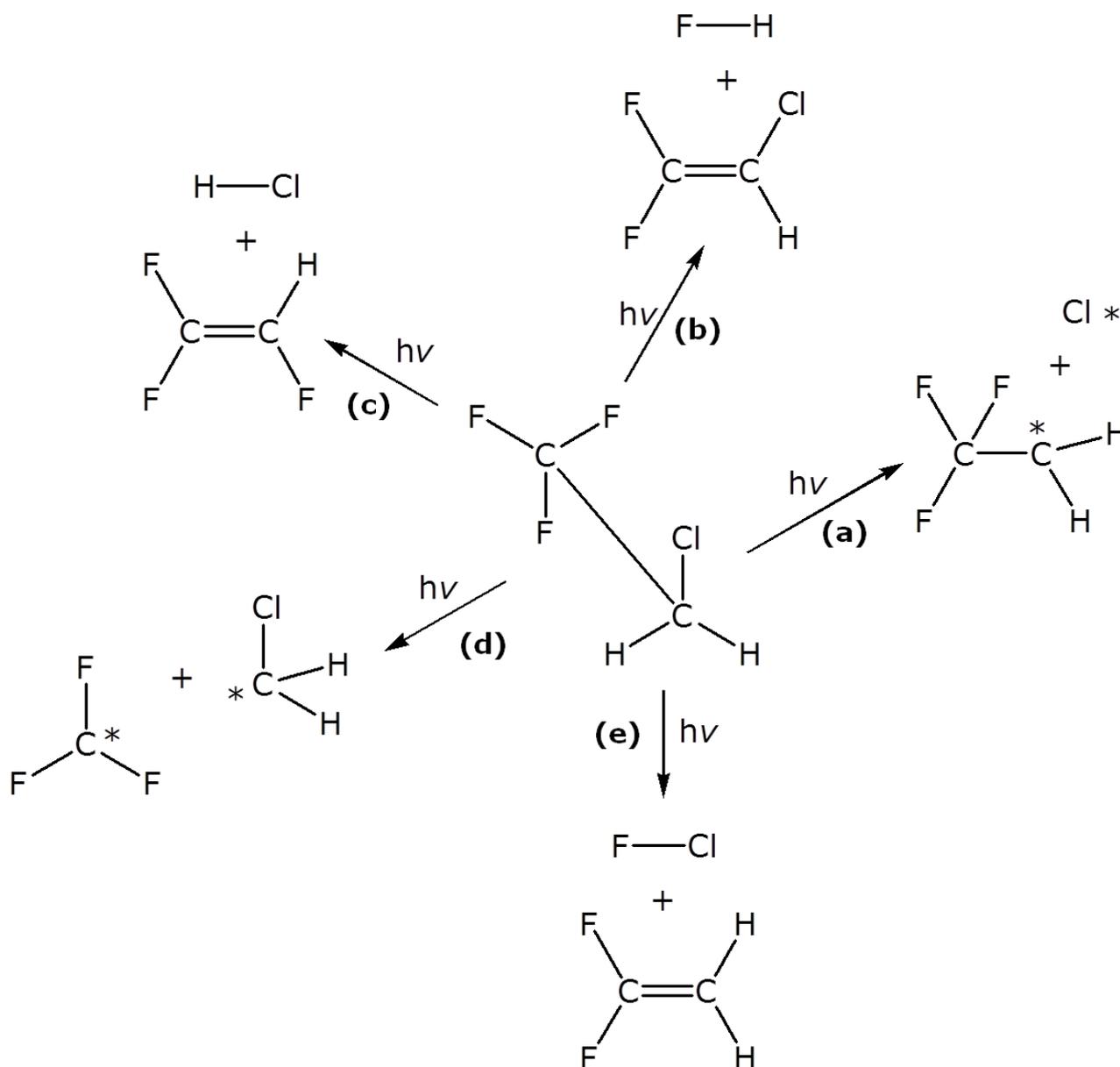


Figura 1.3: Possíveis caminhos de dissociação para o HCFC-133a.

A literatura mostra que para a dissociação do HCFC-133a cinco rotas de reação são possíveis, no entanto os caminhos (a), (b) e (c) mostrados na Figura 1.3 apresenta-se como reações competitivas (SETSER; LEE; DANEN, 1985; RAKESTRAW; HOLMES, 1991). O mecanismo de fotodissociação deste composto tem uma etapa inicial, onde as moléculas são excitadas e, posteriormente, dependendo das condições aplicadas ao sistema, uma das seguintes rotas será prioritária:

- I. Saída do cloro radicalar (reação (a)) que, apesar de apresentar pequenos rendimentos, representa uma importante rota de dissociação envolvendo o cloro;
- II. Liberação de HF (reação (b)), ocorre para um comprimento de onda para $\lambda = 123,6$ nm com um rendimento de 9%;
- III. Formação de HCl (reação (c)), ocorre para os comprimentos de onda de 147 nm e 123,6 nm, com um rendimento entre 15% e 19%;
- IV. Clivagem da ligação C-C formando os radicais CF_3 e CH_2Cl (reação (d)). Esta reação só ocorre na presença de H_2S , com rendimento de aproximadamente 8% variando um pouco de acordo com o comprimento de onda;
- V. Formação do produto FCl (reação (e)), apontada como sendo a rota principal para a dissociação. Ocorre em comprimento de onda de 123,6 nm e na presença ou não de NO, com um rendimento quântico de 38% (ICHIMURA; KIRK; TSCHUIKOW-ROUX, 1977; MA; WU; CARR, 1999).

O HCFC-133a possui uma fotoquímica muito diversificada, no entanto a literatura mostra que a reação de fotodegradação do FCl é preferencial devido os rendimentos significativos apresentados experimentalmente. Assim, foram escolhidos para este trabalho o estudo das reações de fotodissociação do Cl atômico (reação (a)) e, por seguinte, a liberação de FCl (reação (e)).

1.3. O Estudo de sistemas de interesse atmosférico

As reações de consumo do ozônio envolvem estados eletronicamente excitados de CFC's e HCFC's, sendo o entendimento da estrutura eletrônica destes compostos, bem como as superfícies de energia potencial referentes à dissociação do cloro e flúor, fundamentais para entender a ação destes compostos na atmosfera. O Grupo de Pesquisa "Modelagem Computacional de

Reações Atmosféricas, Orgânicas e de Interesse Biológico” vem atuando nos últimos anos no estudo de reações fotoquímicas destas classes de compostos. Alguns trabalhos de pós-graduação envolvendo esta temática já foram desenvolvidos pelo grupo: (i) tese de doutorado intitulada “Estudo Teórico e Experimental de CFC’s e HCFC’s Isolados em Matrizes Criogênicas” (Lucena Jr., 2008) e, (ii) a dissertação de mestrado “Estudo da dissociação das moléculas da série $CF_{3-n}H_nCl$ ($n=0-3$) nos estados fundamental e excitados $n \rightarrow \sigma^*$ ” (Medeiros, 2011). Além disso, já foram publicados os seguintes trabalhos nesta área: (LUCENA et al., 2007; LUCENA et al., 2008), além de diversas participações em eventos científicos. O presente trabalho se insere nesta linha de pesquisa, objetivando a investigação de alguns canais de fotodegradação do 1-cloro-2-trifluor-etano, $C_2H_2F_3Cl$ (HCFC-133a) através das rotas pelas quais este composto libera F e Cl atômicos em meio atmosférico.

Capítulo 2: Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo principal investigar os primeiros estados excitados singlete e tripleto ($n\sigma^*$) do HCFC-133a ($C_2H_2F_3Cl$), usando métodos de estrutura eletrônica multiconfiguracionais. Pretende-se investigar alguns dos possíveis caminhos de fotodissociação, bem como a existência de mínimos locais dissociativos que possam explicar os resultados observados experimentalmente.

2.2. Objetivos Específicos

- (i) Analisar as características estruturais do composto em estudo através de cálculos multiconfiguracionais;
- (ii) Investigar os primeiros estados eletronicamente excitados singlete e tripleto;
- (iii) Buscar mínimos dissociativos que expliquem a dissociação deste sistema com o uso de superfícies de energia potencial;
- (iv) Traçar o caminho pelo qual este composto pode se fotodissociar através dos mínimos dissociativos encontrados e suas superfícies de energia potencial.

Capítulo 3: Fundamentação Teórica

3. Fundamentação Teórica

A Química computacional tem sido amplamente utilizada para obter propriedades de sistemas moleculares, desde aqueles com poucos átomos até sistemas grandes, como proteínas. O avanço da computação tem possibilitado a obtenção de resultados cada vez mais exatos e, portanto, representa uma importante ferramenta para elucidação de diversos problemas em Química. A demanda computacional é o fator limitante da aplicabilidade dos métodos de Química computacional. Para a descrição de uma determinada propriedade, deve-se levar em conta o tamanho do sistema e o nível de aproximação utilizado. Considerando os diversos níveis de aproximação, os métodos de Química Quântica podem ser divididos em: semi-empíricos, *ab initio* e teoria do funcional de densidade – DFT (do inglês *Density Function Theory*).

Os métodos semi-empíricos são construídos a partir de ajustes a parâmetros experimentais. Diversas etapas do procedimento computacional não são efetivamente calculadas, sendo estas substituídas por parâmetros obtidos de resultados experimentais. Esta abordagem torna os métodos semi-empíricos extremamente rápidos e aplicáveis a sistemas com muitos átomos. A aplicabilidade do método depende do procedimento adotado na parametrização e do banco de dados utilizado (FORESMAN; FRISCH, 1993). A associação destes dois fatores originam os diferentes métodos semi-empíricos disponíveis: AM1, RM1, PM3, PM6, etc (DEWAR et al., 1985; ROCHA et al., 2006; STEWART, 1989; STEWART, 2007).

Os métodos *ab initio* (do latim “do início”) diferentemente dos semi-empíricos, utilizam apenas as constantes fundamentais como a velocidade da luz, a constante de Planck, a massa e a carga do elétron. Assim através de uma série de rigorosos procedimentos matemáticos torna-se possível a obtenção das propriedades desejadas para o sistema em estudo. Contudo, a demanda computacional pode ser muito grande, o que limita a aplicabilidade destes métodos a sistemas com muitos átomos.

Os métodos DFT correspondem a proposta teórica diferente dos *ab initio* e semi-empírico por serem baseados na densidade eletrônica e não na função de onda. A densidade eletrônica corresponde a um observável mecânico-

quântico que descreve a distribuição de carga em uma molécula, e, portanto, representa uma formulação mais acessível do que é a função de onda. O formalismo DFT é *ab initio*, no entanto, sua implementação utiliza diversos ajustes e parâmetros. Os diferentes métodos baseados em DFT são oriundos dos diferentes formalismos e parametrizações, a exemplo do B3LYP, PBE0 e seus derivados.

Neste capítulo detemo-nos na descrição dos métodos utilizados no trabalho, com maior ênfase aos métodos *ab initio* (Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock).

3.1. A Equação de Schrödinger

No final do século XIX foi observado que alguns fenômenos experimentais, como a radiação do corpo negro, as linhas espectrais dos átomos e o efeito fotoelétrico, não podiam ser explicados pela física clássica de Newton. Em 1926, Erwin Schrödinger propôs, em quatro trabalhos publicados nos *Annales de Physique Leipzig*, uma nova mecânica baseada em funções de onda. Esta nova formulação já incluía naturalmente as ideias de quantização da energia e o caráter ondulatório dos elétrons. Na forma independente do tempo, a equação de Schrödinger é escrita como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

onde \hat{H} é operador Hamiltoniano que atua sobre a função de onda (Ψ) e E é o valor esperado.

O operador Hamiltoniano \hat{H} corresponde a um operador diferencial que permite obter informações sobre a energia do sistema. Para um sistema molecular constituído por N núcleos (representados por letras maiúsculas) e n elétrons (representados por letras minúsculas), a descrição completa de um sistema não-relativístico é dada por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2)$$

onde \hat{T}_N corresponde a energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{NN} energia potencial entre os núcleos, \hat{V}_{ee} energia potencial entre os elétrons e \hat{V}_{Ne} energia potencial entre núcleo e elétron. Estes termos são dados pelas seguintes equações:

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^N \frac{\hat{P}_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hat{\nabla}_A^2}{M_A} \quad (3)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{P}_i^2}{2m_e} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\nabla}_i^2}{m_e} \quad (4)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

onde \hat{P}_A e \hat{P}_i correspondem aos operadores diferenciais de momento linear de núcleos e elétrons, respectivamente, Z_A a carga do núcleo A, R_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A, R_{AB} a distância entre o núcleo A e o núcleo B, r_{ij} a distância entre os elétrons i e j, M_A a massa do núcleo A e m_e a massa do elétron.

A equação de Schrödinger, Equação 1, só apresenta solução analítica para alguns sistemas simples, tais como: partícula na caixa, oscilador harmônico, rotor rígido e átomo de hidrogênio, para mais detalhes ver em LEVINE, 2000. No caso do átomo de hidrogênio, a obtenção das soluções analíticas só é possível devido a técnica que envolve a separação de variáveis. No caso de sistemas com muitos elétrons, a presença do termo de repulsão intereletrônica $\frac{1}{r_{ij}}$ da Equação 7 torna a equação de Schrödinger sem solução analítica. Assim, para sistemas multieletrônicos são necessárias algumas aproximações. Estas aproximações serão discutidas nas próximas seções.

3.2. A Aproximação de Born-Oppenheimer

A partir do princípio de que a massa do núcleo é muito maior que a do elétron, assim os elétrons se adequam as posições dos núcleos de forma instantânea, deste modo existe uma fraca correlação entre o movimento destes. Esta é a essência da aproximação de Born-Oppenheimer que consiste no desacoplamento dos movimentos eletrônicos dos nucleares, sendo a função descrita da seguinte forma:

$$\Psi(r; R) = \Phi_e(r; R)\Theta_N(R) \quad (8)$$

onde $\Phi_e(R, r)$ corresponde a função de onda eletrônica e $\Theta_N(R)$ a função de onda associada aos movimentos nucleares.

Considerando o Hamiltoniano representado pela Equação 2, podemos separar a equação de Schrödinger em duas partes: uma parte eletrônica, Equação 9, e outra nuclear, Equação 10:

$$\hat{H}_e \Phi_e = E_e \Phi_e \quad (9)$$

$$\hat{H}_N \Phi_N = E \Phi_N \quad (10)$$

sendo $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$ o Hamiltoniano eletrônico e $\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{E}_{total}(R)$ correspondem ao Hamiltoniano nuclear.

De acordo com a Equação 10 todo o movimento nuclear ocorre numa única superfície dando origem a um importante conceito: a superfície de energia potencial (PES). A equação de onda nuclear descreve a vibração, a rotação e a translação molecular, de modo que a energia E , solução da Equação 1, inclui a energia eletrônica, vibracional, rotacional e translacional.

$$E_{total}(R) = E_e(R) + V_{NN}(R) \quad (11)$$

Outro conceito importante que surge a partir da aproximação de Born-Oppenheimer é o de geometria que se deriva da consideração de núcleos fixos na descrição da função de onda eletrônica.

A aproximação de Born-Oppenheimer geralmente conduz a bons resultados, mas falha quando duas ou mais soluções da Equação de

Schrödinger eletrônica possuem energias totais próximas. Neste caso, os estados eletrônicos não são mais puros.

3.3. Método Hartree-Fock-Roothaan-Hall

3.3.1. Produto de Hartree

Na aproximação de Hartree a função de onda multieletrônica é representada pelo produto de funções monoelétrônicas (ϕ 's). Esta forma de representação é conhecida como produto de Hartree.

$$\Psi_{HP} = \Psi(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \phi(r_1)\phi(r_2)\phi(r_3) \dots \phi(r_n) \quad (12)$$

Assim, temos uma equação independente para cada elétron e a Equação de Schrödinger assume a seguinte forma:

$$h_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad i = 1, \dots, n \quad (13)$$

$$h_i = \hat{t}_i + \sum_{A=1}^N \hat{V}_{Ai} + \hat{V}_i \quad (14)$$

$$\hat{H}_{approx.} = \sum_{i=1}^N h_i \quad (15)$$

onde h_i corresponde ao Hamiltoniano monoelétrônico, ϕ_i são denominadas *orbitais* e correspondem a funções monoelétrônicas que descrevem o estado do i -ésimo elétron com energia ε_i , \hat{t}_i é o operador de energia cinética do i -ésimo elétron, \hat{V}_{Ai} o termo de atração de todos os N núcleos pelo i -ésimo elétron e \hat{V}_i o operador de repulsão eletrônica efetiva do i -ésimo elétron. Assim, a solução da Equação de Schrödinger para um sistema contendo n elétrons passa a ser dada por uma série de n equações semelhantes à equação 13.

No produto de Hartree a função de onda de multieletrônica é dada pelo produto de funções monoelétrônicas. Neste modelo, a repulsão eletrônica é considerada através de um potencial efetivo. Para um sistema de dois elétrons, o elétron 1 sofre a ação de um campo médio produzido pelo elétron 2 dado

pela seguinte expressão:

$$\hat{v}_i = \frac{\phi_2^* \phi_2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (16)$$

Para um sistema com N elétrons, a energia de repulsão do i -ésimo elétron em relação a todos os outros será:

$$\hat{V}_i = \sum_{j \neq 1}^n \hat{v}_i = \sum_{j \neq 1}^n \frac{\phi_2^* \phi_2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (17)$$

No procedimento de Hartree, resolve-se um conjunto de n equações integro-diferenciais, Equação 13, que dependem dos orbitais ϕ_i . Com isso, tem-se o seguinte problema: para resolver a Equação 13 é necessário o conhecimento das funções ϕ_i e uma forma de obter estas funções é a partir da própria equação. Para resolver este impasse é usado um procedimento conhecido como campo autoconsistente (SCF, do inglês *self consistent field*).

Neste procedimento escolhe-se um conjunto inicial de funções radiais (uma para cada elétron) (MONTE; VENTURA, 2011) e, em seguida, forma-se o potencial de campo central, \hat{V}_i , para cada elétron i . Para um "chute" inicial razoável pode-se utilizar as funções radiais dos orbitais hidrogenoides, com um número atômico efetivo adequadamente escolhido para cada elétron. Estes números atômicos efetivos podem ser escolhidos, por exemplo, segundo as regras de Slater (EYRING; WALTER; KIMBALL, 1944). De posse de \hat{V}_i resolve-se o conjunto das Equações 13 e obtém-se um novo conjunto de funções radiais, juntamente com os seus autovalores (energias dos orbitais). O procedimento é repetido até que as autofunções e os autovalores obtidos na etapa (ou passo) anterior coincidam (dentro de uma tolerância pré-definida) com os obtidos no passo atual. Quando isso ocorre dizemos que foi atingida uma auto-consistência. Este tipo de procedimento iterativo foi sugerido por Hartree, e é chamado de método do campo autoconsistente (*self-consistent field*), simplesmente denominado de método SCF. Vale ressaltar que o procedimento SCF é inerente tanto ao método de Hartree quanto ao método de Hartree-Fock.

Com a função de onda obtida no produto de Hartree calcula-se a energia total do átomo através do seu valor esperado. Esta não corresponde somente a soma das energias dos orbitais. O modelo de partículas independentes faz surgir o termo da integral de repulsão Coulômbica (J_{ij}), dado pela equação 20:

$$E = \int \Psi_{HP}^* \hat{H}_{ef} \Psi_{HP} d\tau \quad (18)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i, l_i, m_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N J_{ij} \quad (19)$$

$$J_{ij} = \iint \frac{\phi_i^2 \phi_j^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \quad (20)$$

A aproximação de Hartree não obedece alguns princípios fundamentais de partículas quânticas, tais como o da indistinguibilidade e o princípio da exclusão de Pauli. Além disso, o método de Hartree não prever propriedades periódicas dos elementos.

3.3.2. A contribuição de Fock e o Determinante de Slater

O método de Hartree não considera uma característica importante das partículas sub-atômicas que é a indistinguibilidade. Adicionalmente, a função de onda de Hartree não considera outra propriedade importante dos elétrons: o momento magnético de spin. Descoberto em 1925 por Uhlenbeck e Goudsmit (UHLENBECK; GOUDSMIT, 1926) e resolvido em 1928 pela mecânica quântica relativística de Dirac (DIRAC, 1929), o spin do elétron apresenta dois estados possíveis associados aos números quânticos $+1/2$ e $-1/2$. Como o spin do elétron é semi-inteiro, a função de onda eletrônica deve ser anti-simétrica (PAULI, 1940). Estes dois aspectos (indistinguibilidade e anti-simetria) não são considerados na função de onda de Hartree.

A inclusão do spin na função de onda é realizado incluindo uma coordenada adicional à função de onda: a coordenada de spin (ξ). Assim, a função de onda passa a ser escrita na forma de spin-orbitais. Os spin-

orbitais são descritos considerando-se que as coordenadas espaciais são independentes das coordenadas de spin, de acordo com a Equação 21.

$$\Phi_e(x_i) = \phi_i(\vec{r}_i)\omega(\xi_i) \quad (21)$$

onde $\omega(\xi_i)$ corresponde a função de spin e x_i contém as coordenadas espaciais e de spin.

A função de onda eletrônica deve trocar de sinal toda vez que forem efetuadas trocas nas coordenadas de dois elétrons quaisquer (condição de anti-simetria), de modo que:

$$\Phi_e(1,2, \dots, i, j, \dots n) = -\Phi_e(1,2, \dots, j, i, \dots n) \quad (22)$$

Uma maneira simples de se construir funções de onda anti-simétricas e ainda incluir a indistinguibilidade dos elétrons é através de determinantes, com segue (SLATER, 1931):

$$\Phi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_n(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_n(x_2) \\ \chi_1(x_3) & \chi_2(x_3) & \dots & \chi_n(x_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \dots & \chi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (23)$$

onde cada elemento do determinante corresponde a um spin-orbital. Em geral, uma configuração eletrônica dá origem a pelo menos um determinante de Slater, onde cada determinante de Slater corresponde a um microestado.

Ao escrever o produto de Hartree como um determinante, Fock introduz neste a antissimetria. O termo de repulsão eletrônica passa a ser formado por uma componente coulômbica e outra de natureza puramente quântica, sendo necessário que $|\Psi|^2$ seja invariante com relação à troca das coordenadas espaciais e de spin de quaisquer dois elétrons no determinante, este é conhecido como "efeito de troca". Da mesma forma que, considerando uma combinação linear apropriada de dois produtos de Hartree pode-se formar uma função de onda tentativa que satisfaz simultaneamente à antissimetria e a indistinguibilidade. Para um sistema de N elétrons o produto de Hartree fica da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& |\Psi^{HP}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N \\
& = |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 d\vec{x}_1 |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_2 \dots |\chi_k(\vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_N
\end{aligned} \tag{24}$$

3.3.3. As equações de Hartree-Fock

O princípio variacional apresenta-se como uma importante ferramenta para a obtenção de soluções aproximadas para a equação de Schrödinger. A partir deste princípio se tem a garantia de que a energia calculada usando uma função tentativa (aproximada), $\tilde{\Psi} = \tilde{\Psi}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$, é sempre maior ou igual que a energia exata para o estado fundamental, E_0 .

$$E_0 \leq \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \tag{25}$$

Assim nos métodos baseados neste princípio os coeficientes da função de onda são variados de modo a se obter a energia mínima do sistema.

O valor esperado para a energia é dado pela seguinte equação:

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_e | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \tag{26}$$

onde, para uma função ortonormalizada $\langle \Psi | \Psi \rangle = \delta_{ij}$, onde $\delta_{ij} = 1$ ($i = j$) e $\delta_{ij} = 0$ ($i \neq j$), temos que o valor esperado é reduzido à expressão:

$$\langle E \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_e | \tilde{\Psi} \rangle \tag{27}$$

Considerando que a dependência da função de onda tentativa com os parâmetros ocorre de forma linear, a função de onda tentativa pode assumir a forma de uma combinação linear, onde C_n são os coeficientes da expansão e ϕ_n corresponde a um conjunto fixo de n funções de base, conforme equação 28.

$$\tilde{\Psi} = \sum_n C_n \phi_n \tag{28}$$

Substituindo-se a equação 23 na 24, temos:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_e | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_{k,l} C_k^* C_l \langle \phi_k | \hat{H} | \phi_l \rangle = \sum_k |C_k|^2 E_k \quad (29)$$

e ainda temos que:

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_{k,l} C_k^* C_l \langle \phi_k | \phi_l \rangle = \sum_k |C_k|^2 \quad (30)$$

assim tem-se que:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_k |C_k|^2 E_k}{\sum_k |C_k|^2} \quad (31)$$

Portanto,

$$\langle E - E_0 \rangle = \frac{\sum_k |C_k|^2 (E_k - E_0)}{\sum_k |C_k|^2} \quad (32)$$

Assim, considerando o valor da energia exata para o estado fundamental, E_0 , a função de onda aproximada pode sempre ser melhorada de modo a se aproximar do valor exato, de modo que: $\langle E - E_0 \rangle \geq 0$.

Considerando que os parâmetros da função de onda são independentes, podemos minimizar a energia em relação aos coeficientes:

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = \frac{\partial E}{\partial C_2} = \dots = \frac{\partial E}{\partial C_n} = 0 \quad (33)$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_k} = \frac{\partial}{\partial C_k} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = 0 \quad (34)$$

Como as funções de base, ϕ_n , devem ser ortonormais esta restrição deve ser considerada na resolução do sistema de Equações 33 e 34. Para isso, utiliza-se o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange com o intuito de minimizar esta função. Assim define-se a função de Lagrange (L), conforme Equação 35, e a energia de um determinante de Slater (E_{DS}) pela Equação 36 e aplica-se o princípio da mínima ação, para maiores detalhes ver JENSEN, 2007 (este impõe que a variação em L devido a uma pequena variação em ϕ_i deve ser zero), Equação 37, conforme segue:

$$L = E - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (35)$$

$$E_{DS} = \sum_i^n h_i + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n (J_{ii} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (36)$$

$$\delta L = \delta E - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle) = 0$$

$$\begin{aligned} \delta E = \sum_{i=1}^N (\langle \delta \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{h}_i | \delta \phi_i \rangle) \\ + \sum_{ij}^N (\langle \delta \phi_i | \hat{J}_{ii} - \hat{K}_{ij} | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{J}_{ii} - \hat{K}_{ij} | \delta \phi_i \rangle) \end{aligned} \quad (37)$$

Define-se, portanto, o operador de Fock associado à variação de energia de um elétron da seguinte forma:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (38)$$

Assim tem-se a variação de energia e a Lagrangiana em função do operador de Fock:

$$\delta E = \sum_{i=1}^N (\langle \delta \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{F}_i | \delta \phi_i \rangle) \quad (39)$$

$$\delta L = \sum_{i=1}^N (\langle \delta \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{F}_i | \delta \phi_i \rangle) + \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle) = 0 \quad (40)$$

Para o princípio variacional o melhor conjunto de ϕ_i é aquele que faz $\delta L = 0$. Assim, tem-se a equação de Hartree-Fock:

$$\hat{F}_i \phi_i = \sum_j^N \lambda_{ij} \phi_j \quad (41)$$

Considerando a Equação 41 em termos dos orbitais canônicos ϕ'_i , os multiplicadores de Lagrange são interpretados como sendo a energia dos orbitais.

$$\hat{F}_i \phi_i' = \varepsilon_i \phi_i' \quad (42)$$

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i' | \hat{F}_i | \phi_i' \rangle \quad (43)$$

3.3.4. A Aproximação LCAO

O método de Hartree-Fock representou um avanço importante para a descrição de sistemas físicos utilizando mecânica quântica. Contudo, as equações de Hartree-Fock só podem ser resolvidas (algebricamente) para o caso atômico. Esta restrição inicial torna o método de Hartree-Fock de pouca utilidade para casos moleculares. Roothaan propôs uma forma de resolver o procedimento de Hartree-Fock para moléculas.

Em 1951, Roothaan & Hall estabeleceram uma associação formal do método de Hartree-Fock com o modelo LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) (ROOTHAAN, 1951). Matematicamente o método LCAO consiste em substituir os orbitais de Hartree-Fock, ϕ_i , por uma combinação linear de funções de base matemáticas χ_j (Equação 44), onde esta função deve seguir aos critérios de uma função de onda aceitável. Os valores dos coeficientes da combinação linear, C_{ij} , podem ser determinados variacionalmente.

$$\Psi = \sum_{j=1}^k C_{ij} \chi_j \quad (44)$$

Após o tratamento variacional semelhante ao mostrado para o método de Hartree-Fock chega-se a seguinte equação:

$$\sum_{i=1}^k C_i F_{ji} = \varepsilon \sum_{i=1}^k C_i S_{ji} \quad (45)$$

onde:

$$F_{ji} = \int \chi_i \hat{F} \chi_j d\tau \quad (46)$$

e

$$S_{ji} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (47)$$

sendo que F_{ji} corresponde ao elemento de matriz de Fock relacionado a integral de energia e o elemento de matriz S_{ji} corresponde à chamada "integral de recobrimento", que corresponde a uma medida da sobreposição das funções χ_i e χ_j .

A Equação 45 pode ainda ser rearranjada da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^k (F_{ji} - S_{ji}\varepsilon_i)C_{ji} = 0 \quad (48)$$

ou ainda na forma de matrizes:

$$\begin{aligned} c_1F_{11} + C_2F_{12} + \dots + C_kF_{1k} &= \varepsilon(c_1S_{11} + c_2S_{12} + \dots + c_kS_{1k}) \\ c_1F_{21} + C_2F_{22} + \dots + C_kF_{2k} &= \varepsilon(c_1S_{21} + c_2S_{22} + \dots + c_kS_{2k}) \\ &\vdots \\ c_1F_{k1} + C_2F_{k2} + \dots + C_kF_{kk} &= \varepsilon(c_1S_{k1} + c_2S_{k2} + \dots + c_kS_{kk}) \end{aligned} \quad (49)$$

que corresponde a um sistema de n equações para a determinação dos coeficientes C_{ji} . Para a obtenção da solução não-trivial, impõe-se a condição:

$$|(F_{ji} - S_{ji}\varepsilon_i)| = 0 \quad (50)$$

A Equação 50 é denominada "Equação Secular" ou "Determinante Secular". Em notação compacta apresenta-se a equação secular do método de Hartree-Fock-Roothaan-Hall:

$$FC = \varepsilon SC \quad (51)$$

A partir da resolução numérica da equação 51 é possível obter os coeficientes da combinação linear e as energias dos orbitais moleculares, através de procedimentos que envolvem diversas transformações matriciais (ROOTHAAN, 1951). Todos estes procedimentos são muito bem estabelecidos e empregados rotineiramente em cálculos mecânico-quânticos.

3.3.5. Funções de Base

As funções de base empregadas em Química Teórica são funções matemática utilizadas para descrever os orbitais moleculares. Estas funções devem ser escolhidas de modo a satisfazer as seguintes condições: Apresentar

características assintóticas desejáveis para representar a densidade eletrônica e terem integrais fáceis de serem calculadas. A escolha da função de base tem a mesma importância que o nível de cálculo, pois esta deve descrever corretamente o sistema e a propriedade de interesse (ALCACER, 2007).

Existem dois tipos de funções de base comumente utilizados em cálculos de estruturas eletrônicas: funções de Slater (ou STO, do inglês "*Slater Type Orbitals*") e funções gaussianas (ou GTO, do inglês "*Gaussian Type Orbitals*").

As STO's têm a forma geral $r^{n-1}e^{-r\alpha}$ que resultam nas características assintóticas desejáveis, porém possuem limitação devido a dificuldade de resolução de algumas integrais (integrais de três e quatro centros). Já as GTO's variam exponencialmente na forma $r^{n-1}e^{-r\alpha^2}$, e, portanto, não possuem o comportamento assintótico correto, mas são computacionalmente viáveis.

Uma maneira de combinar as melhores características das funções STO (forma radial adequada) e GTO (eficiência computacional) é combinar GTO's para reproduzir as STO's. Em coordenadas cartesianas as funções gaussianas apresentam a forma da Equação 52.

$$\chi_{\alpha, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad (52)$$

Cada função GTO isolada representa uma dita função primitiva e pode ser utilizada para representar os orbitais atômicos, mas o uso de uma única função é pouco adequado, assim são necessárias várias destas funções para uma boa representação. Como o tamanho do conjunto de base e o número de integrais de um e dois elétrons resultante será grande, não é viável a utilização direta de gaussianas primitivas em cálculos de orbitais moleculares. Uma solução consistente em combinar funções gaussianas primitivas (PGTO, do inglês "*Primitive Gaussian Type Orbitals*") resultando em conjuntos de funções contraídos (CGTO, do inglês "*Contracted Gaussian Type Orbitals*"), conforme Equação 53.

$$\chi^{(CGTO)} = \sum_i^k a_i \chi_i^{(PGTO)} \quad (53)$$

O número de conjuntos de funções contraídas utilizado para representar cada orbital atômico determina o tamanho da função de base, onde o uso de um único conjunto de funções contraída para representar cada orbital é conhecido como base mínima. Uma base formada por duas CGTO's para cada orbital é classificada como duplo-zeta (do inglês *double zeta*) e três CGTO's para cada orbital é dita triplo-zeta (do inglês *triple zeta*), assim por diante com o uso de mais CGTO's.

Normalmente em ambiente molecular as camadas mais internas dos átomos não sofrem grandes alterações em ambientes químicos, assim é rotineira a descrição das camadas mais internas com apenas um CGTO e as camadas de valência com duas, três, ou mais CGTO's, pois estas devem ter maior flexibilidade. Estas são as chamadas funções de valência desdobrada: VDZ (duplo-zeta de valência desdobrada do inglês *double-zeta-valence*), VTZ (triplo-zeta de valência desdobrada do inglês *triple-zeta-valence*), assim por diante.

Um aspecto importante para se levar em conta ao descrever ligações químicas são as alterações na densidade eletrônica entre os átomos, assim inclui-se funções com um momento angular mais alto do que as já existentes, ou seja, para átomos com apenas orbitais *s* e *p* ocupados no estado fundamental, basta introduzir funções *d* nestes, estas são as chamadas funções de polarização.

Outro fato a ser considerado é que quando os átomos estão carregados negativamente (densidade eletrônica mais extensa) eles aumentam o volume. Outro ponto é quando o interesse é descrever a quebra de ligação química. Para maiores detalhes ver CRAMER, 2004 e SZABO, 1996. Para estes casos é necessária a adição de funções primitivas *s* para o hidrogênio e funções primitivas *s* e *p* para os demais átomos com expoentes menores do que os já existentes nas funções de mesma simetria para uma descrição correta destes sistemas. Estas são as funções do tipo difusas.

3.3.5.1. Bases de Pople

Considerando a base 3-21G, os orbitais mais internos são descritos pela contração de três PGTO's, os de valência mais internos pela contração de duas PGTO's e os de valência mais externos representados pela contração de uma PGTO. Esse mesmo pensamento é levado em conta para a descrição de funções de base maiores (JENSEN, 2002).

A adição de funções difusas e de polarização à estes conjuntos de base são representados pela adição de símbolos "+" e/ou "*" as funções de base. As funções difusas são normalmente funções *s* e *p* (representadas por símbolos de "+" ou "++" antes do símbolo "G"), o símbolo "+" indica um conjunto de funções *s* e *p* para átomos diferentes do hidrogênio e o "++" indicando que a função difusa *s* é adicionada também aos hidrogênios. A inclusão de funções de polarização é indicada depois do símbolo "G" com uma designação separada para átomos pesados e hidrogênio, para o conjunto de base 3-21G(d) ou 3-21G* este inclui uma funções de polarização do tipo *d*.

3.3.5.2. Bases de Dunning

Quando o interesse é tratar sistemas onde a correlação eletrônica tem influência significativa são necessários conjuntos de base que favoreçam o máximo de inclusão desta, estes são os chamados conjuntos de base "cc" (consistente com a correlação, do inglês *correlation consistent*) e foram propostas por Dunning e co-autores (DUNNING; HAY, 1987). De acordo com o número final de funções contraídas utilizadas na descrição dos orbitais moleculares obtem-se vários tamanhos de conjuntos de base do tipo cc e são representados pelas siglas cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ (consistente com correlação e valência polarizada com duplo, triplo e quádruplo zeta, respectivamente). A inclusão de "aug" (do inglês *augmented*) antes da sigla significa que estas incluem funções do tipo difusas para todos os átomos.

3.3.6. A energia de correlação eletrônica

O procedimento adotado pelo método de Hartree-Fock para descrever as interações intereletrônicas através do modelo do campo médio efetivo,

resultam em erros no cálculo das energias da ordem de 1-2% para átomos leves. Embora a magnitude do erro seja pequena, para sistemas químicos, este erro é bastante relevante, podendo ser da ordem da propriedade de interesse, por exemplo, no caso do cálculo da energia de formação de ligação química.

Portanto, devido ao fato de a função de onda Hartree-Fock levar em consideração as interações entre elétrons apenas de forma média, os resultados para as energias são pouco confiáveis. As interações instantâneas entre os elétrons devem ser consideradas. Os movimentos de elétrons são correlacionados, ou seja, há uma correlação eletrônica que precisa ser considerada. Esta energia é definida como sendo a diferença entre a energia exata (não-relativística) para o sistema analisado e a chamada energia limite para o método de Hartree-Fock, que corresponde à energia Hartree-Fock na expansão completa do conjunto de funções de base:

$$E_{\text{correlação}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}^{\text{limite}} \quad (54)$$

Embora a energia de correlação eletrônica seja frequentemente pequena em comparação com a energia total do sistema, ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e sua exclusão pode levar a resultados inexatos ou não concordantes com os resultados experimentais.

3.4. O Método de Interação de Configurações (CI)

O método CI (do inglês *configuration interaction*) é um dos métodos pós-Hartree-Fock que inclui o efeito da correlação eletrônica de forma a obter resultados mais precisos para sistema químico de interesse.

O formalismo do método CI é bastante abrangente, podendo ser aplicado tanto para descrever curvas de energia potencial para o estado fundamental quanto para estados excitados.

A função de onda CI é escrita por uma combinação linear de determinantes de Slater, tendo como referência a função de onda de Hartree-Fock.

$$\Psi = C_0\phi_{HF} + \sum_{j=1}^k C_j\phi_j \quad (55)$$

onde cada ϕ_i uma função de configuração de estado (CSF do inglês *Configuration State Function*) que se classifica como mono excitada (S), duplamente excitada (D), triplamente excitada (T) e etc, segundo se excitem 1, 2, 3,... elétrons de orbitais ocupados para orbitais desocupados (virtuais). Assim, a expansão CI é feita considerando-se todas as excitações possíveis (simples, duplas, triplas, etc.) a partir do determinante de referência, conforme mostrado na equação 56 e Figura 3.1.

$$\begin{aligned} \Psi = C_0\phi_{HF} + \sum_i^{OCC} \sum_a^{Virt} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{i,j}^{OCC} \sum_{a,b}^{Virt} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{i,j,k}^{OCC} \sum_{a,b,c}^{Virt} C_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots \\ + \sum_{i,j,k,\dots}^{OCC} \sum_{a,b,c,\dots}^{Virt} C_{ijk\dots}^{abc\dots} \Psi_{ijk\dots}^{abc\dots} \end{aligned} \quad (56)$$

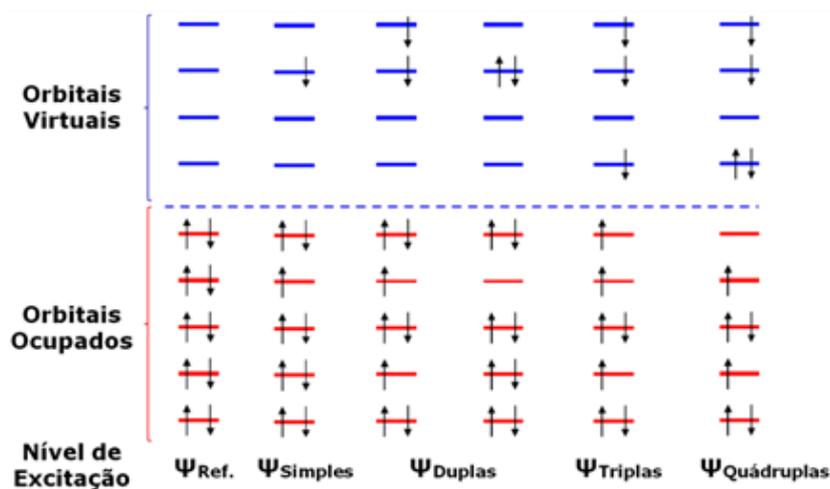


Figura 3.1: Esquema para expansão da função de onda CI.

A partir da função de onda do método HF, tomada como referência, são realizadas excitações dos orbitais moleculares de referência (Ψ_{HF}) duplamente ocupados para os orbitais virtuais, formando os determinantes de Slater excitados (com excitações simples, duplas, triplas, quádruplas e assim por

diante). A quantidade de orbitais virtuais determina a quantidade de determinantes excitados, onde o número mínimo de orbitais virtuais é dado pela diferença entre o número de orbitais moleculares (MO) e o número de orbitais duplamente ocupados (número de elétrons dividido por 2), o número de orbitais virtuais aumenta a medida que se aumenta a função de base utilizada.

Quando são consideradas todas as CSF's originadas à partir de todos os possíveis níveis de excitação tem-se a função de onda CI completa e consequentemente a energia exata para o sistema. Obviamente, para todos os fins práticos não é computacionalmente possível realizar cálculos com uma função CI completa. Assim, uma aproximação que pode ser utilizada é a chamada aproximação *Frozen Core*. Esta estabelece que os orbitais mais internos (conhecidos orbitais de caroço) podem ser mantidos duplamente ocupados em todas as configurações e gera-se excitações apenas à partir dos orbitais de valência. O uso dessa aproximação é justificado pelo fato que os elétrons de caroço são menos sensíveis ao ambiente químico do que os elétrons de valência. Assim, ao congelar estes orbitais o erro é praticamente constante para as moléculas que contêm os mesmos tipos de átomos.

O procedimento adotado para obter as energias CI é semelhante ao mostrado para o método de Hartree-Fock-Roothaan, ou seja através do procedimento variacional. Neste procedimento, a energia é minimizada variando-se os coeficientes C_i de cada determinante de Slater:

$$E_{CI} = \frac{\langle \psi_{CI} | \hat{H} | \psi_{CI} \rangle}{\langle \psi_{CI} | \psi_{CI} \rangle} = \sum_{ij} \frac{C_i^* C_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle}{C_i^* C_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle} \quad (57)$$

sendo os coeficientes obtidos a partir da resolução de um sistema de equações do tipo:

$$\frac{\partial E_{CI}}{\partial C_{ijk\dots}^{abc\dots}} = 0 \quad (58)$$

que resulta em uma equação matricial dada pela equação 57:

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{ESc} \quad (59)$$

onde a matriz Hamiltoniana representa o valor esperado para duas configurações distintas, sendo H_{mn} um elemento da matriz CI:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - E & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & H_{NN} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (60)$$

$$H_{mn} = \langle \Psi_m | H | \Psi_n \rangle \quad (61)$$

Assim, como as funções de Hartree-Fock são autofunções do operador de spin \hat{S}^2 os determinantes excitados gerados devem ser combinados de forma a garantir a multiplicidade do estado eletrônico de interesse. Logo, as CSF's devem ser construídas obedecendo algumas regras que garantam esta propriedade.

3.4.1. Regras de Slater-Condon e o Teorema de Brillouin

Considerando o operador Hamiltoniano eletrônico formado pela soma dos operadores de um e dois elétrons, as integrais que representam um e dois elétrons possuem solução numérica estabelecida, mas ao escrever a função de onda CI surgem termos que representam excitações triplas e quádruplas. As integrais que representam excitações triplas e quádruplas não possuem soluções conhecidas, sendo aplicadas as regras de Slater-Condon ou regras da máxima coincidência. Estas garantem que ao gerar as configurações de estado estas não se repitam, simplificando e calculando só as configurações necessárias, além de substituir as integrais de três e quatro elétrons por integrais de um e dois elétrons.

Considerando o elemento de matriz dado pela função $\langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle$, onde ϕ_1 e ϕ_2 são orbitais dados por $|\phi_1\rangle = |abcd\rangle$ e $|\phi_2\rangle = |crds\rangle$, assim para que ϕ_2 será alterado de forma a obter a máxima coincidência com ϕ_1 da seguinte forma: $|\phi_2\rangle = |crds\rangle = -|crsd\rangle = |srcd\rangle$, com isso as regras de Slater-Condon estabelecem as seguintes restrições:

- i. Se dois determinantes são idênticos, então:

$$\langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = \sum_m^N \langle m | \hat{h} | m \rangle + \sum_{m>n}^N \langle mn || mn \rangle \quad (62)$$

ii. Se dois determinantes diferem por um spin-orbital:

$$\langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = \langle m | \hat{h} | p \rangle + \sum_n^N \langle mn || pn \rangle \quad (63)$$

iii. Se dois determinantes diferem por dois spin-orbitais:

$$\langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = \langle mn | \hat{h} | pq \rangle \quad (64)$$

iv. Se dois determinantes diferem por mais de dois spin-orbitais:

$$\langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = 0 \quad (65)$$

Deste modo, a matriz de overlap será simplificada, pois quando houver dois determinantes com mais de dois spin-orbitais diferentes o elemento de matriz será nulo. Para os termos não nulos (aqueles que possuem 0,1 ou 2 spin-orbitais que se diferem) estes podem ser representados por integrais de um e dois elétrons. Para determinantes que não diferem em nenhum spin-orbital (estado fundamental, referência Hartree-Fock) o elemento da matriz CI é representado pela energia de um determinante e Slater, no caso dos que diferem em um ou dois spin-orbitais (excitações simples e duplas) o elemento da matriz CI é da seguinte forma:

$$\langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_i^a \rangle = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_a \rangle + \sum_j \left(\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_a \rangle \right) \quad (66)$$

e

$$\langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_{ij}^{ab} \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle \quad (67)$$

A matriz CI é dividida por classes de determinantes, quanto maior a matriz CI, maior a energia de correlação que será recuperada, onde o tamanho desta matriz vai ser determinado pelo tamanho do conjunto de base utilizado. O teorema de Brillouin estabelece que o acoplamento entre o determinante de Hartree-Fock e os determinantes referente às excitações simples é nulo, ou seja, para $r \neq i$ o acoplamento é igual a zero. Assim as regras de Slater-Condon e o Teorema de Brillouin têm um papel importante no desenvolvimento

do cálculo CI, pois estes possibilitam com que a matriz CI seja razoavelmente esparsa facilitando o cálculo e reduzindo a demanda computacional necessária ao método.

Outro fator importante que interfere para a simplificação do tamanho da matriz CI é a simetria do sistema. Ao considerá-la a matriz CI passa a ser blocada por simetria, sendo cada bloco diagonalizado individualmente.

3.4.2. Truncagem da matriz CI

Apesar de todos os recursos mostrados para simplificar a estrutura da matriz CI a realização de cálculos com uma matriz CI completa (*full CI*) são impraticáveis, exceto para moléculas com poucos elétrons com funções de base pequenas. Portanto, é necessário escolher que tipos de funções de configuração contribuem mais na construção da função de onda CI e incluir somente estas CSF's, garantindo assim, que esta expansão CI truncada seja capaz de recuperar grande parte da energia de correlação eletrônica. Um dos critérios utilizados é o peso das configurações de estado que corresponde ao quadrado da soma dos coeficientes da expansão, equação 68:

$$peso = \sum_{i,j,k,\dots}^{a,b,c,\dots} (C_{ijk\dots}^{abc\dots})^2 \quad (68)$$

A inclusão de excitações simples e duplas corresponde a cerca de 90% do peso das configurações. Assim, ao truncar a função de onda até estas excitações, ou seja, considerar apenas simples e duplas (cálculo CISD) se obtém uma boa relação custo/benefício no que diz respeito a demanda computacional requerida e energia de correlação que é recuperada.

Contudo, a truncagem da função de onda CI conduz a erros no cálculo da energia relacionados a problemas de consistência e extensividade. Estes dois conceitos apesar de serem de mesma natureza, são diferentes.

O problema de consistência no tamanho diz respeito às diferenças observadas entre a energia de uma supermolécula, que correspondem a fragmentos não-interagentes (separados por 100 Å de distância, por exemplo) e a soma das energias dos fragmentos individuais. Um método é dito

consistente no tamanho quando esta diferença é nula. Já o problema da extensividade diz respeito ao escalonamento linear com o número de partículas.

Qualquer representação para a função CI truncada apresenta problemas de consistência e extensividade no cálculo da energia. No caso da função CISD o problema se deve a ausência das excitações triplas e quádruplas. Como a extensividade é mais prejudicada pela ausência das excitações quádruplas, uma forma simples de estimar o efeito destas é conhecida como correção de Davidson, dada pela Equação 69.

$$\Delta E_Q = (1 - C_0^2)(E_{CI} - E_R) \quad (69)$$

onde E_{CI} é a energia do estado fundamental e C_0 é o coeficiente de ϕ_0 , E_R é a energia de referência do estado fundamental associado à ϕ_0 . Esta energia ΔE_Q corresponde a uma correção a *posteriori* na energia de modo a estimar o efeito das excitações quádruplas.

3.5. O método SCF Multiconfiguracional (MCSCF)

Quando se pretende obter propriedades de sistemas moleculares que são representados por mais de uma estrutura de Lewis, como é o caso da molécula do ozônio, ou quando o interesse é descrever superfícies de energia potencial referente a dissociação de sistemas, é necessário ter uma função de onda que seja suficientemente flexível para descrever a natureza multiconfiguracional do problema. Diversos problemas em Química são desta natureza. Neste sentido, temos o método SCF multiconfiguracional (MCSCF).

O fundamento central do método MCSCF é utilizar uma função de onda, semelhante a função CI da equação 55, escrita na forma de uma combinação linear de funções de configuração de estado (CSF's). Matematicamente este método apresenta a mesma forma que a função de onda CI, porém enquanto que na função CI apenas os coeficientes $C_{\mu i}$ são otimizados variacionalmente, no MCSCF os orbitais também são otimizados. Assim, os cálculos MCSCF apresentam resultados mais apurados do que o CI com um número menor de

configurações, mas requerem uma demanda computacional maior para uma mesma janela de orbitais (YOUNG, 2001).

Uma alternativa para diminuir a demanda computacional do MCSCF de modo a viabilizar a aplicação deste método a sistemas de tamanho razoável pode ser feita através do método CASSCF (*Complete Active Space SCF*). Neste método, os orbitais são divididos em três grupos: (i) orbitais duplamente ocupados, (ii) orbitais virtuais e (iii) orbitais ativos. Os orbitais duplamente ocupados e os virtuais permanecem com suas ocupações iguais a 2 e 0 em todas as configurações geradas. Já no espaço dos orbitais ativos são geradas todas as excitações possíveis (CI completo). Na Figura 3.2 é esquematizada a divisão dos orbitais.

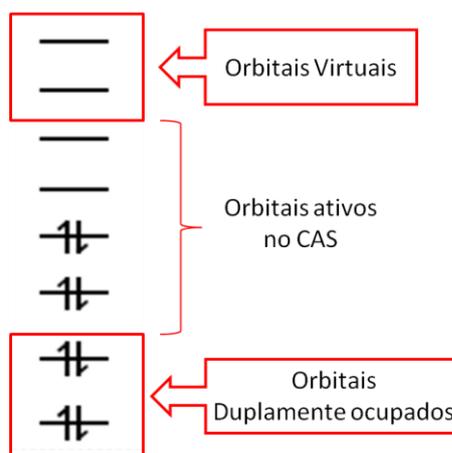


Figura 3.2: Esquema dos orbitais para o método CASSCF.

A notação utilizada para caracterizar o espaço ativo MCSCF escolhido geralmente é: $CAS[n,m]$, onde n corresponde ao número de elétrons e m ao número de orbitais. Este procedimento apresenta a desvantagem que a escolha do espaço ativo nem sempre é uma tarefa trivial, vários autores comentam como realizar esta escolha adequadamente (SCHIMIDT; GORDON, 1998; MERCHÁN; *et al*, 1999).

3.6. O método Multireferência CI (MR-CI)

Um dos principais problemas do método CASSCF diz respeito à escolha do espaço ativo. Esta escolha restringe a recuperação da energia de correlação apenas para os elétrons deste espaço. Muitos elétrons de valência são tratados

como orbitais de camada fechada. Uma forma de resolver este problema é utilizar o método multireferência CI (MR-CI). O formalismo deste procedimento é semelhante ao CI, porém utiliza como referência uma função MCSCF em vez do Hartee-Fock. Assim, o número de configuração será bem maior, na proporção do número de configurações utilizados pelo MCSCF. Por questões de demanda computacional este é geralmente truncado em excitações simples e duplas, como ocorrido para a função de onda CI, ou seja, calcula-se um MR-CISD. A função de onda é descrita da seguinte forma:

$$\Psi = a_0 \phi_{MCSCF} + \sum_i \sum_a^{OCC Virt} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{i,j} \sum_{a,b}^{OCC Virt} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (70)$$

Na prática o método MR-CISD inicialmente faz um cálculo MCSCF e a partir desta função gera novas CSF's promovendo excitações dos elétrons nos orbitais de referência para os orbitais virtuais, ou seja, são formados determinantes com excitações simples e duplas. Estas novas CSF's são utilizadas no cálculo CI para encontrar os melhores coeficientes. Apesar de apresentar o mesmo problema de extensividade do método CI (SZALAY; BARTLETT, 1995), o método MR-CISD recupera boa parte da energia de correlação eletrônica, resultando em cálculos mais precisos.

Capítulo 4: Procedimento Computacional

4. Procedimento Computacional

Inicialmente foi otimizada a geometria do estado fundamental da molécula do 3-cloro-1,1,1-trifluoretano (HCFC-133a). A próxima etapa do trabalho consistiu da escolha do espaço ativo e descrição das superfícies de energia potencial. As energias de excitação vertical para os estados singleto e tripleto de menor energia foram obtidas e as superfícies de energia potencial para alguns canais de fotodissociação foram calculadas. O procedimento detalhado, os programas adotados e a infraestrutura computacional utilizada são detalhados nas próximas secções.

4.1. Métodos e bases utilizados

Inicialmente realizou-se um cálculo de otimização de geometria da molécula do HCFC-133a com o método Hartree-Fock com o conjunto de base cc-pVDZ e considerando a simetria do sistema como sendo C_s . O objetivo desta etapa do trabalho foi determinar o espaço ativo para saída do cloro. Foram escolhidos os orbitais σ_{C-Cl} , n_{Cl} ($3p_x$ e $3p_y$) e σ^*_{C-Cl} originando o espaço ativo de seis elétrons e quatro orbitais CAS(6,4) e três estados eletrônicos.

Com o espaço ativo CAS(6,4) foi realizado cálculo MCSCF e MR-CISD para otimização completa de geometria e curva de energia potencial ao longo da coordenada C-Cl. Foi considerada uma variação na distância C-Cl no intervalo de 1,8 a 3,8 Å, com passos de 0,1Å, totalizando 21 pontos. O efeito do tamanho da base nos resultados também foi considerado através da comparação dos resultados obtidos com as bases aug-cc-pVDZ e cc-pVTZ. Nesta etapa do trabalho, todos os cálculos foram realizados com a simetria C_s e C_1 .

Para a segunda etapa do trabalho foram consideradas duas coordenadas: distância C-Cl e o ângulo torcional do grupo F_3C-CCl . Os cálculos foram realizados na simetria C_1 . A variação simultânea dessas duas coordenadas resultou em 84 superfícies calculadas para as duas bases consideradas (cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ). Com esses resultados foi possível descrever o canal de saída do cloro atômico.

Para investigar o canal de dissociação dos átomos de F e Cl, que envolve as coordenadas C-Cl e C-F foi necessário aumentar o espaço ativo, adicionando ao espaço anterior os orbitais n_F ($2p_x$ e $2p_y$), σ_{C-F} e σ^*_{C-F} , resultando no CAS(12,8). Para este novo espaço ativo foram calculadas superfícies de energia potencial considerando três coordenadas de reação: As distâncias C-Cl, C-F e o ângulo \angle_{CF_3-CCl} , ou seja, para cada distância da ligação C-F em um intervalo de 1,45 a 2,05 Å, foram feitas superfícies variando os outros dois parâmetros. Esta etapa foi realizada apenas para os estados fundamental e singletos com o conjunto de base aug-cc-pVDZ, o que contabilizou 49 novas superfícies de energia potencial.

4.2. Programas

Os cálculos Hartree-Fock foram realizados no programa Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009) e para os cálculos MCSCF e MR-CISD utilizou-se o programa COLUMBUS (LISCHKA et al., 2002). Para visualização dos outputs do COLUMBUS, utilizou-se o programa MOLDEN (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000) e para visualização dos outputs do Gaussian, utilizou-se o Gausview 5.0 (DENNINGTON et al., 2009). As superfícies de energia potencial foram geradas a partir dos programas Origin (ORIGINLAB, 2007) e SigmaPlot (SYSTAT, 2006).

4.3. Infra-estrutura Computacional

Foram utilizados dois Clusters de computadores com diferentes configurações de Hardware:

- I. Cluster formado por 6 (seis) computadores com processadores Intel Quad-Core e Intel Dual-Core 2.0GHz, memória de quatro Gigabytes (4GB) e HD de um Terabyte (1TB) por computador.
- II. Cluster de 16 (dezesesseis) computadores com 8 (oito) processadores Intel 2.5GHz, , memória de 8GB (oito Gigabytes) e HD de 1TB (um Terabyte) por computador.

Capítulo 5: Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

5.1. Escolha dos espaços ativos

Na Figura 5.1 é mostrada a configuração eletrônica para o estado fundamental, obtido a partir do cálculo HF/aug-cc-pVDZ para a molécula do $C_2H_2F_3Cl$ (simetria C_s):

Camada Interna:
$(1a')^2 (2a')^2 (1a'')^2 (3a')^2 (4a')^2 (5a')^2 (6a')^2 (7a')^2 (8a')^2 (2a'')^2$
Camada de Valência:
$(9a')^2 (10a')^2 (3a'')^2 (11a')^2 (12a')^2 (13a')^2 (4a'')^2 (14a')^2 (15a')^2 (5a'')^2$ $(16a')^2 (6a'')^2 (17a')^2 (7a'')^2 (8a'')^2 (18a')^2 (19a')^2 (20a')^2 (9a'')^2 (21a')^0$

Figura 5.1: Configuração eletrônica para o estado fundamental.

Para o estudo da dissociação da ligação C-Cl, o espaço ativo escolhido envolve os seguintes orbitais: σ_{C-Cl} , n_{Cl} ($3p_x$ e $3p_y$) e σ^*_{C-Cl} . Em termos de configuração estes são $(19a')^2 (20a')^2 (9a'')^2 (21a')^0$ respectivamente. Assim, o espaço ativo é representado por 6 elétrons e 4 orbitais (CAS(6,4)). Neste caso o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) é o orbital ligante C-Cl e o orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO) caracteriza-se como o orbital antiligante da ligação C-Cl.

A primeira parte do estudo foi realizada considerando apenas o CAS (6,4) para um entendimento do processo de dissociação do cloro atômico. As modificações na forma destes orbitais com a distância da ligação C-Cl são mostradas na Figura 5.2.

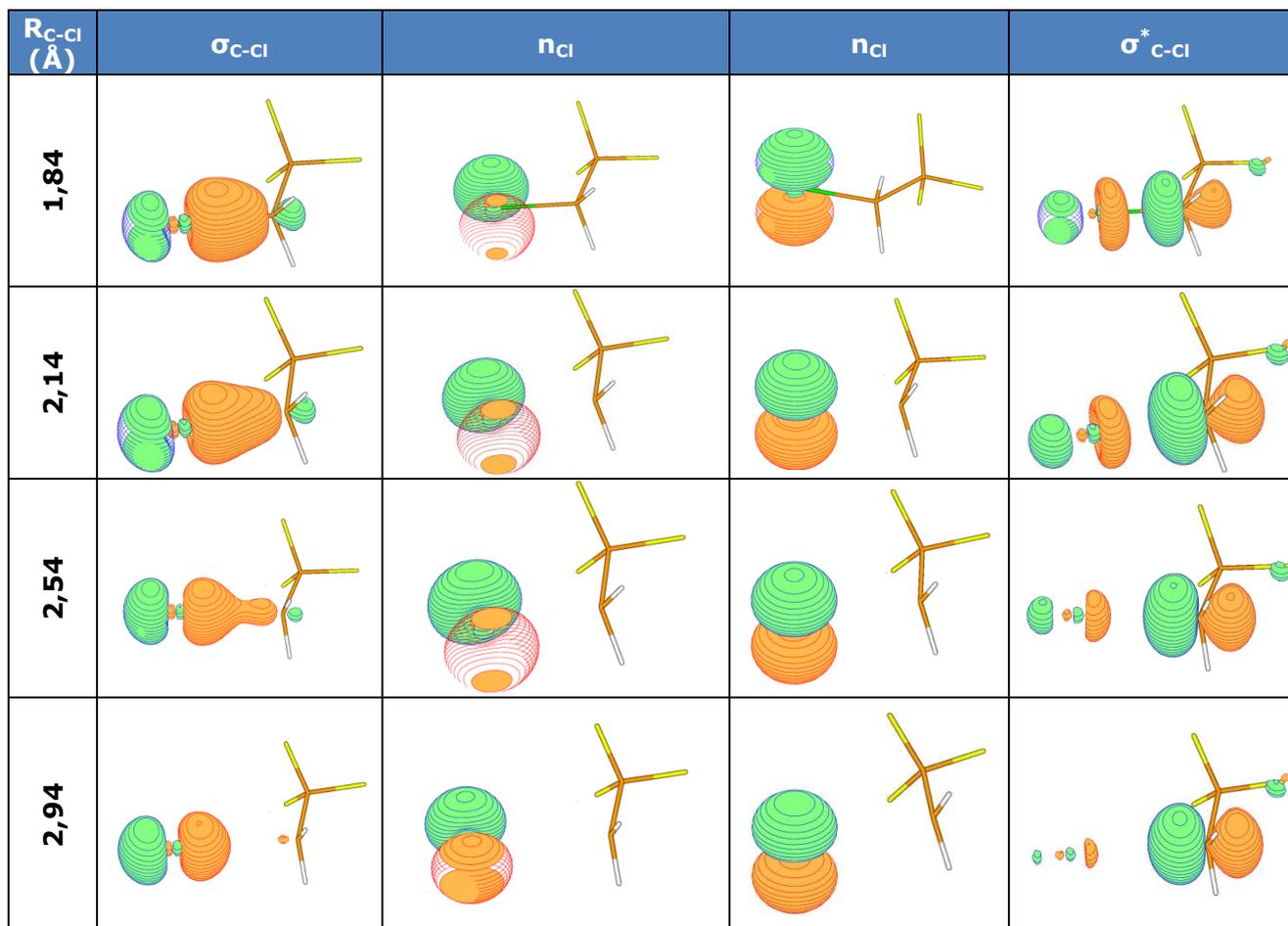


Figura 5.2: Orbitais do CAS(6,4) ao longo da ligação C-Cl no estado fundamental.

Para o CAS (6,4) foram caracterizados o estado fundamental S_0 e os dois primeiros estados excitados singletos (S_1 e S_2) e tripletos (T_1 e T_2). Para o estado fundamental foram realizados cálculos de otimização completa de geometria para ambas as simetrias C_s e C_1 . A partir das geometrias otimizadas, realizou-se cálculos de energia de excitação vertical. Na etapa seguinte do trabalho, foram obtidas as superfícies de energia potencial (SEP's) referente à dissociação do cloro radicalar para os estados citados.

Para o estudo envolvendo a saída dos radicais F e Cl, o espaço ativo foi ampliado. Este novo espaço ativo deveria incluir não só os orbitais da ligação C-Cl, mas também os da ligação C-F. Assim, além dos orbitais mostrados anteriormente (σ_{C-Cl} , n_{Cl} ($3p_x$ e $3p_y$) e σ^*_{C-Cl}), foram adicionados os orbitais σ_{C-F} , n_F ($2p_x$ e $2p_y$) e σ^*_{C-F} , totalizando um espaço ativo formado por 8 orbitais e 12 elétrons CAS (12,8). Para uma distância $R_{C-Cl} = 2,20\text{Å}$ e $R_{C-F} = 1,85\text{Å}$ estes orbitais são mostrados na Figura 5.3.

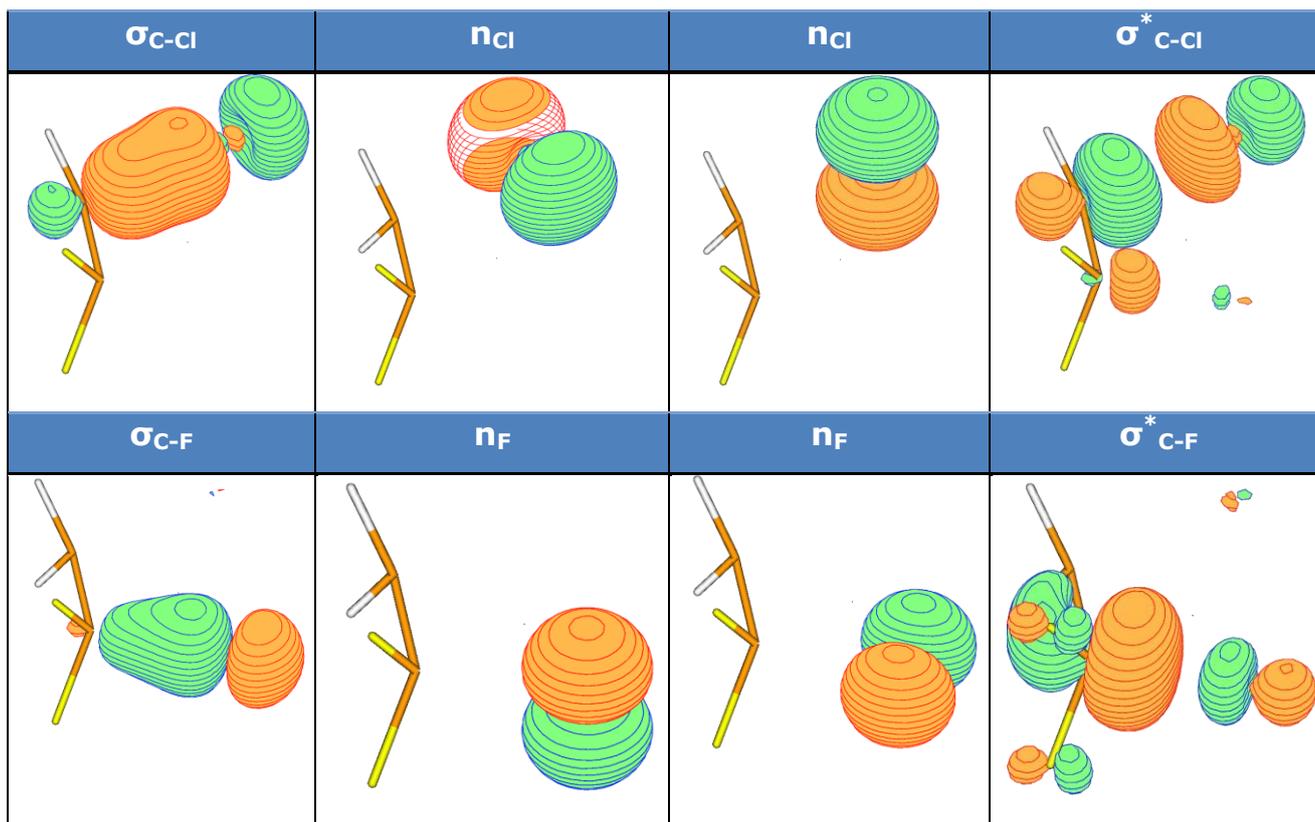


Figura 5.3: Orbitais para o CAS(12,8).

5.2. Parâmetros Geométricos

A estrutura do HCFC-133a é mostrada na Figura 5.4. Os parâmetros geométricos obtidos a partir de cálculos multiconfiguracionais são mostrados na

Tabela **5.1**.

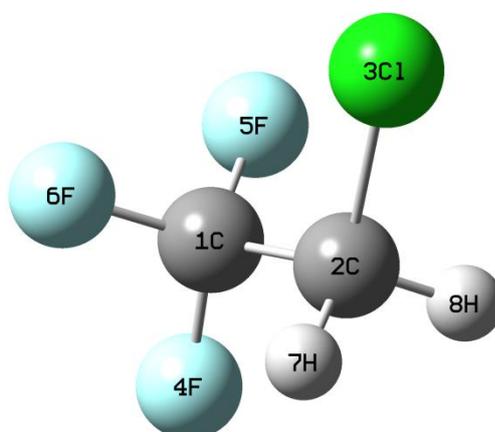


Figura 5.4: Estrutura otimizada com HF/cc-pVTZ e simetria Cs.

Tabela 5.1: Parâmetros Geométricos para o HCFC-133a (distâncias em angstroms e ângulos em graus).

	MCSCF			MR-CISD		
	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVTZ
R_{C-C}	1,509	1,512	1,512	1,508	1,509	1,510
R_{C-H}	1,085	1,083	1,076	1,085	1,083	1,076
R_{C-Cl}	1,776	1,778	1,770	1,776	1,839	1,818
$R_{C-F(4)}$	1,324	1,328	1,318	1,324	1,329	1,319
$R_{C-F(5)}$	1,316	1,320	1,310	1,316	1,320	1,310
\angle_{C-C-H}	108,75	108,68	108,69	108,44	109,16	109,05
\angle_{C-C-Cl}	111,96	111,79	112,00	112,44	111,59	111,94
$\angle_{C-C-F(6)}$	108,51	108,64	108,52	108,43	108,49	108,31
$\angle_{C-C-F(7)}$	112,37	112,53	112,33	112,44	112,67	112,44
$\angle_{H-C-C-H}$	120,00	120,46	119,96	119,31	121,77	120,95
$\angle_{H-C-C-Cl}$	120,00	119,77	120,02	120,35	119,12	119,53
$\angle_{H-C-C-F(4)}$	60,00	60,23	59,98	59,65	60,89	60,47
$\angle_{H-C-C-F(5)}$	58,93	58,67	58,95	59,31	57,94	58,40
$\angle_{H-C-C-F(6)}$	178,93	179,13	178,91	178,61	179,71	179,34

Em relação aos parâmetros geométricos, foram quantificadas e analisadas a influência do aumento da função de base e a mudança de método.

Para os comprimentos de ligação o método MCSCF apresentou um acréscimo das distâncias C-C, C-Cl, C-F(4) e C-F(5) com o aumento da base. O oposto foi observado para a ligação C-H, ou seja, o aumento de base provocou uma diminuição nesta distância de ligação. Em relação ao método MR-CISD houve uma redução dos comprimentos de ligação C-H, C-F(4) e C-F(5) no sentido cc-pVDZ \rightarrow cc-pVTZ. No sentido cc-pVDZ \rightarrow -aug-cc-pVDZ as distâncias C-F mostraram um acréscimo. As distâncias C-C e C-Cl aumentaram, no entanto a distância C-Cl mostrou uma sensibilidade maior com a variação do conjunto de bases.

Em relação aos ângulos de ligação, valores obtidos com o método MCSCF para o ângulo \angle_{C-C-Cl} diminuíram com o aumento da base. Para os demais ângulos, observa-se um aumento nos valores calculados. No método MR-CISD todos os ângulos mostram uma maior sensibilidade com o aumento da base, principalmente para a sequência cc-pVDZ \rightarrow aug-cc-pVDZ. Apenas o \angle_{C-C-Cl} apresenta uma diminuição considerável com o aumento da base. Já para os

demais, a mudança dos valores obtidos com o tamanho da base é pouco significativa.

No tocante à dependência dos resultados com os métodos utilizados, observa-se que a inclusão de correlação eletrônica resultou em um aumento considerável no comprimento de ligação C-Cl. Já para a distância C-C notou-se uma leve diminuição. Os resultados para as distâncias C-F(4), C-F(5) e C-H se mostraram pouco sensíveis à mudança de método, Figura 5.5.

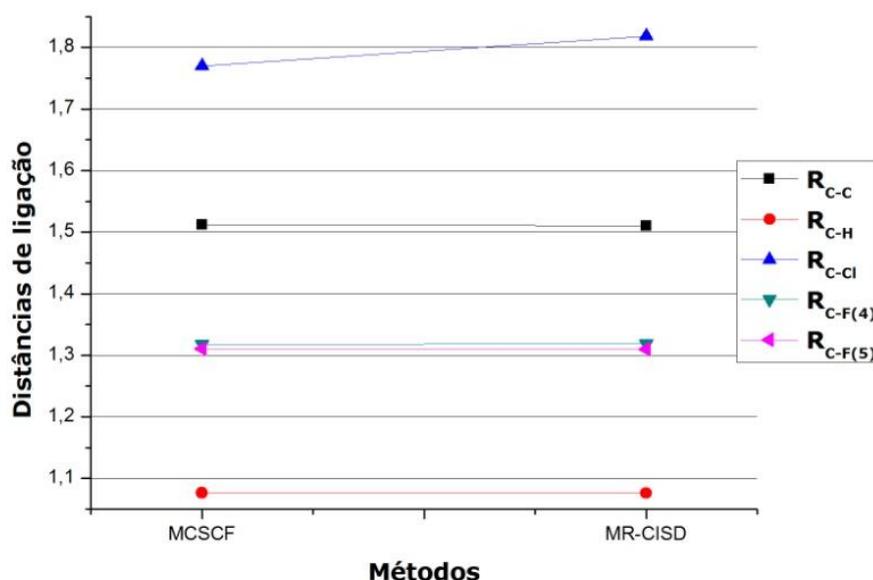


Figura 5.5: Variação dos comprimentos de ligação com os diferentes métodos para o conjunto de base cc-pVTZ.

5.3. Energias de excitação Vertical

A energia de excitação vertical corresponde à energia necessária para excitar um elétron de um nível eletrônico de menor energia para um de maior energia em uma mesma geometria. Nos sistemas investigados neste trabalho, os estados eletrônicos envolvidos correspondem a estados de valência e as excitações envolvem transições do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ (excitações dos orbitais ocupados n_{Cl} para o orbital desocupado σ^*_{C-Cl}). Foram calculadas as energias de excitação vertical entre o estado fundamental (S_0) e os excitados (S_1 , S_2 , T_1 e T_2). Na Figura 5.6 são mostradas esquematicamente as transições dos estados em estudo com suas respectivas simetrias.

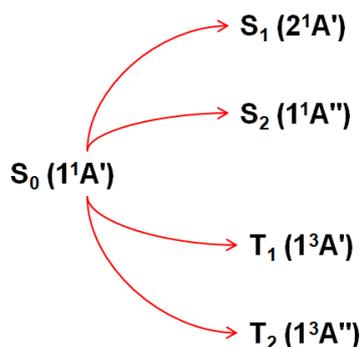


Figura 5.6: Esquema de transições $n \rightarrow \sigma^*$ envolvidas.

Os resultados obtidos para as energias de excitação vertical são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Valores obtidos para energia de excitação vertical para diferentes métodos e bases (em eV).

		$\Delta E(S_0 \rightarrow S_1)$	$\Delta E(S_0 \rightarrow S_2)$	$\Delta E(S_0 \rightarrow T_1)$	$\Delta E(S_0 \rightarrow T_2)$
MCSCF	cc-pVDZ	7,01	7,14	6,06	6,18
	aug-cc-pVDZ	6,80	6,92	5,20	5,31
MR-CISD	cc-pVDZ	7,01	7,14	5,95	6,11
	aug-cc-pVDZ	6,16	6,27	5,23	5,36

Observa-se que os dois estados singletes e tripletes excitados têm energia bem próximas, sendo quase-degenerados. Os estados tripletes têm energia mais baixa que os singletes. Conforme pode ser visto na Tabela 5.2, o aumento no tamanho da base para ambos os métodos MCSCF e MR-CISD diminui a energia de excitação vertical em até 0,87 eV.

A dependência da energia de excitação vertical com os métodos é mostrada na Figura 5.7, onde se observa que a caracterização dos estados singletos é mais sensível aos efeitos de correlação eletrônica do MR-CISD.

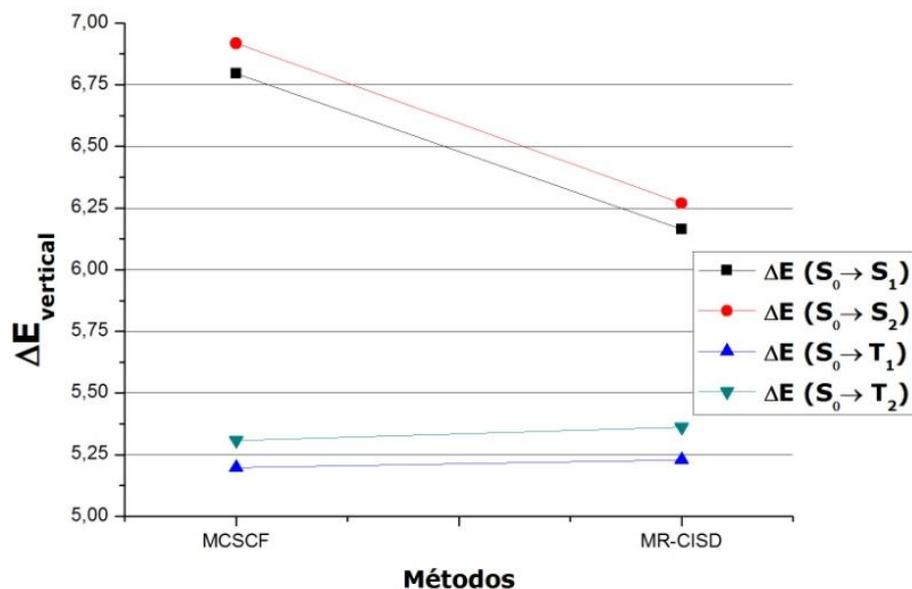


Figura 5.7: Variação na energia de excitação vertical (valores em eV) para os diferentes métodos com o conjunto de base aug-cc-pVDZ.

5.3.1 Comprimentos de onda

Como foi abordado no tópico 1.2, para comprimentos de onda diferentes há a liberação de diferentes produtos no processo de fotodissociação. Experimentalmente para o estudo fotoquímico dos HCFC's são utilizados lasers de pequenos comprimentos de onda. No caso do HCFC-133a observa-se que com a aplicação de um λ de 123,6 nm ocorre a saída do produto FCl. Com os valores de energia de excitação vertical pode-se calcular os correspondentes comprimentos de onda para cada transição através da relação de Planck ($\Delta E = hc/\lambda$), assim a tabela Tabela 5.3 mostra os comprimentos de onda obtidos teoricamente.

Tabela 5.3: Comprimentos de onda obtidos a partir das energias de excitação vertical (valores em nm).

		$\lambda (S_0 \rightarrow S_1)$	$\lambda (S_0 \rightarrow S_2)$	$\lambda (S_0 \rightarrow T_1)$	$\lambda (S_0 \rightarrow T_2)$
MCSCF	cc-pVDZ	135,53	133,13	156,80	153,73
	aug-cc-pVDZ	139,86	137,37	182,85	179,03
MR-CISD	cc-pVDZ	135,53	133,09	159,83	155,52
	aug-cc-pVDZ	154,19	151,58	181,76	177,27

Analisando a Tabela 5.3 nota-se uma maior proximidade entre os valores teóricos e experimental referentes aos comprimentos de onda das transições $S_0 \rightarrow S_1/S_2$ em comparação com os valores para as transições $S_0 \rightarrow T_1/T_2$. A partir destas diferenças pode-se levantar a hipótese de que a saída do produto da fotodissociação deve ocorrer preferencialmente nos estados excitados singleto do que nos demais estados.

5.4 Superfícies de Energia Potencial (SEP's)

No tocante ao estudo de sistemas dissociativos a caracterização das curvas de energia potencial é uma importante ferramenta para o entendimento deste processo ao longo de determinadas coordenadas de reação. Neste trabalho foram caracterizadas as curvas de energia potencial com o intuito de entender dois diferentes canais de dissociação do HCFC-133a: A dissociação via cloro atômico, e posteriormente, a fotodegradação com liberação do produto FCl.

5.4.1 Curva de energia potencial ao longo da coordenada C-Cl

As curvas de energia potencial para a fotodissociação ao longo da ligação C-Cl foram obtidas em nível CASSCF/aug-cc-pVDZ com o espaço ativo CAS(6,4), considerando as simetrias C_s e C_1 . Foram considerados o estado fundamental (S_0) e os dos dois primeiros estados excitados singletos (S_1 e S_2) e tripletos (T_1 e T_2). As Figura 5.8(a) e (b) mostram as curvas de energia potencial para o sistema na simetria C_s e C_1 , respectivamente. O perfil das curvas obtidas, bem como os valores absolutos são equivalentes para as duas simetrias, sendo a maior diferença entre os valores na magnitude de 0,0049 eV e a diferença média das variações de 0,000089 eV. Assim, as curvas das Figura 5.8(a) e (b) se sobrepõem, Figura 5.9, confirmando que as energias são muito próximas. Este resultado é fundamental para garantir que não há mudanças na função de onda ao longo da coordenada de interesse devido às restrições de simetria. Assim, pode-se garantir que a SEP para a coordenada torsional (simetria C_1) estará conectada à coordenada envolvendo a ligação C-Cl.

Conforme mostrado nas Figura 5.8(a) e (b), tem-se que dois estados excitados S_1 e S_2 , bem como T_1 e T_2 , são quase degenerados, ou seja, possuem energias muito próximas. Também se observa que ao longo da ligação C-Cl, o sistema é dissociativo para a liberação do cloro atômico.

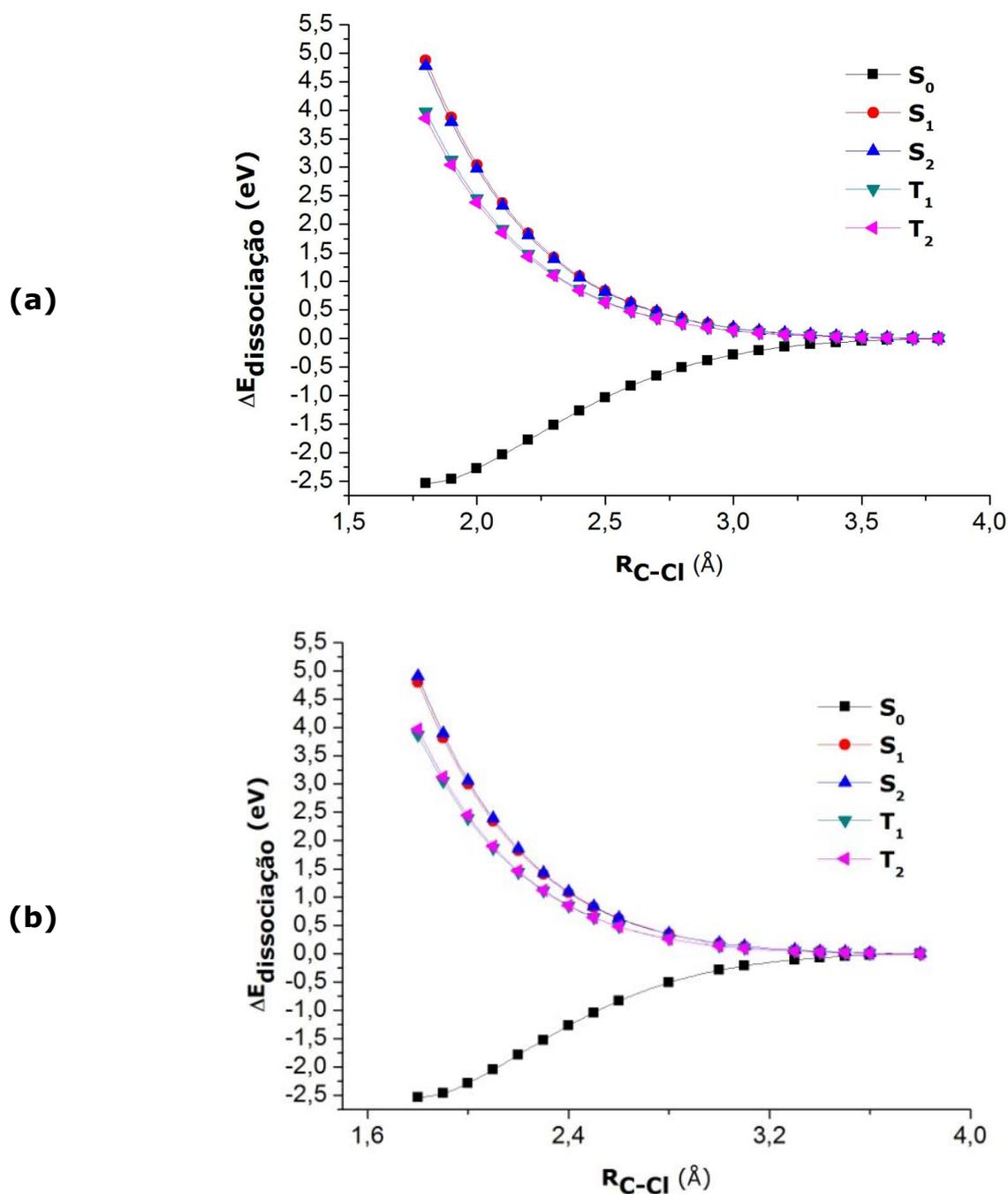


Figura 5.8: Curvas de Energia Potencial para o HCFC-133a considerando os os estados singletes e tripletes: (a) simetria C_s , e (b) simetria C_1 .

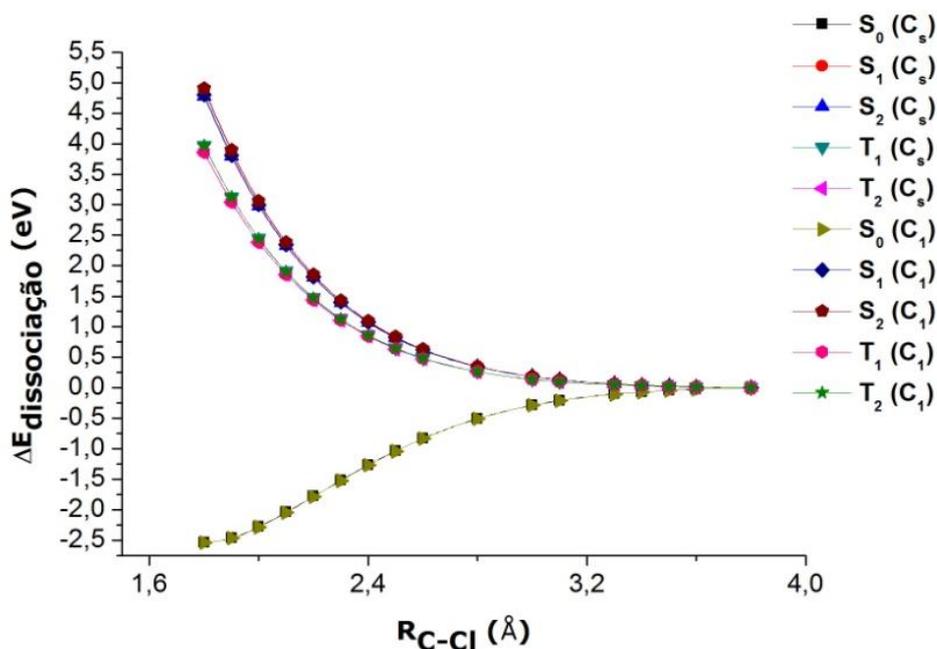
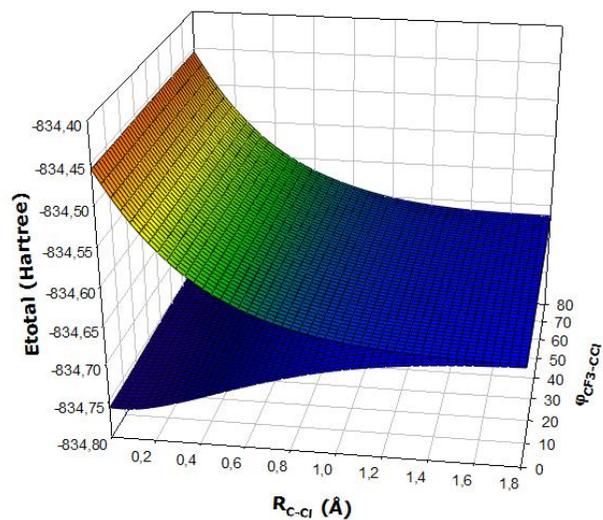


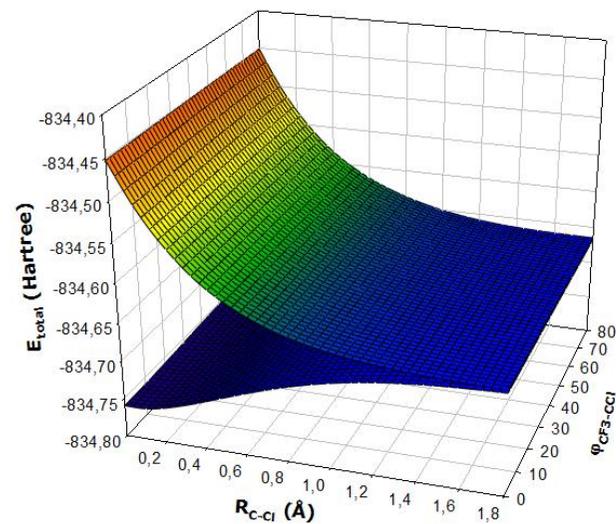
Figura 5.9: Comparação entre as curvas com simetria C_s e C_1 .

5.4.2 SEP nas coordenadas $R_{\text{C-Cl}}$ e $\angle_{\text{CF}_3\text{-CCl}}$

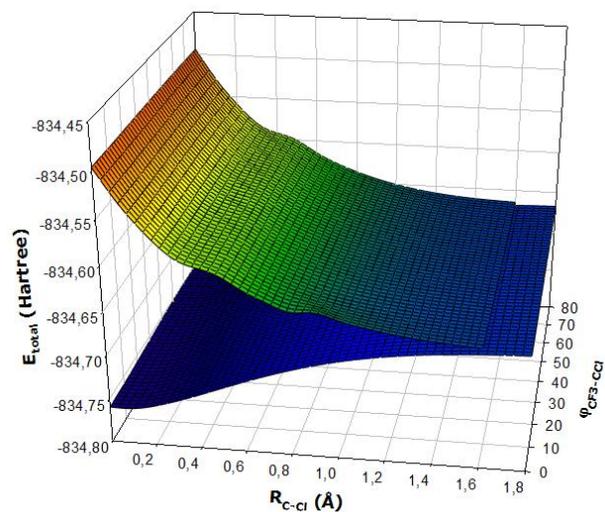
Com o intuito de localizar a geometria de mínimo para a dissociação do cloro radical e conseqüentemente entender o processo de fotodissociação deste, foram calculadas as superfícies de energia potencial considerando duas coordenadas: distância $R_{\text{C-Cl}}$ e ângulo de torção $\angle_{\text{CF}_3\text{-CCl}}$. Foi considerada a distância C-F fixa e igual a $1,33\text{Å}$. Os resultados em nível CASSCF/aug-cc-pVDZ são mostrados na Figura 5.10.



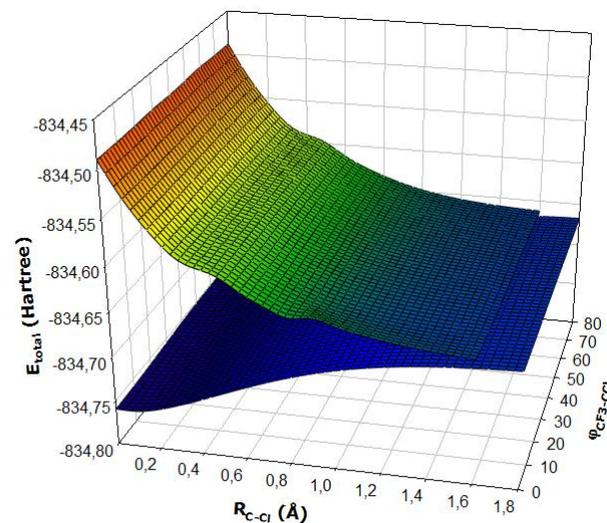
(a) S_0 e S_1



(b) S_0 e S_2



(c) S_0 e T_1



(d) S_0 e T_2

Figura 5.10: Superfícies de Energia Potencial para os estados S_0 , S_1 , S_2 , T_1 e T_2

Conforme Figura 5.10(a) e (b), detectou-se a existência de um mínimo dissociativo local para os estados singletos que corresponde à geometria com $R_{C-Cl} = 3,58\text{\AA}$ e $\angle_{CF_3-CCI} = 60^\circ$ e $R_{C-F} = 133\text{\AA}$. Nesta geometria, os átomos de flúor e cloro apresentam-se no mesmo plano formando uma estrutura eclipsada, conforme pode ser visto na Figura 5.11. Esta estrutura é diferente da geometria de mínimo, onde os átomos de cloro e flúor formam uma estrutura estrelada.

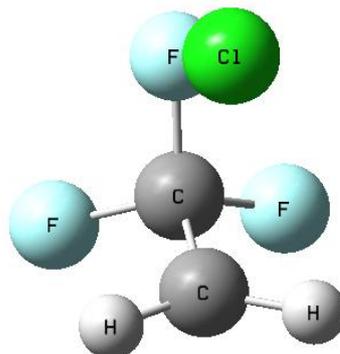


Figura 5.11: Geometria do mínimo dissociativo.

A estrutura de mínimo obtida anteriormente corresponde a um importante ponto para o mecanismo de fotodissociação do HCFC-133a, pois, provavelmente, corresponde ao canal de saída do cloro. Outra característica importante é a provável existência de uma intersecção cônica entre os estados S_0 e S_1/S_2 neste ponto, conforme mostrado na Figura 5.12.

Para as SEP referentes aos estados tripletos T_1 e T_2 , apresentados nas Figura 5.10(c) e (d), não foi detectada a existência de mínimos locais referentes à dissociação do cloro.

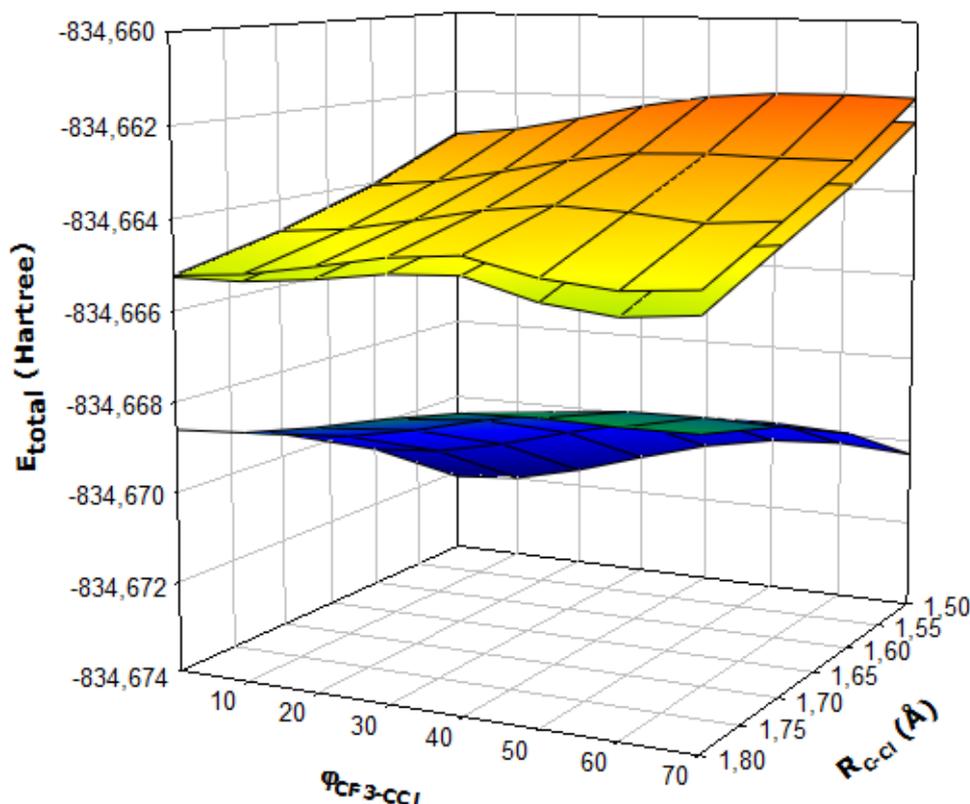


Figura 5.12: Superfície de Energia Potencial para o mínimo dissociativo (S_0 , S_1 e S_2).

5.5 SEP da fotodissociação pela liberação do FCI

Para investigar a fotodissociação referente à saída do grupo FCI foi considerado o espaço ativo CAS(12,8). As superfícies foram calculadas levando em conta três graus de liberdade: distâncias R_{C-Cl} e R_{C-F} e o ângulo torcional \angle_{CF_3-CCl} . Os cálculos foram realizados no nível CASSCF/aug-cc-pVDZ. Os resultados são mostrados nas Figura 5.13 e 5.14.

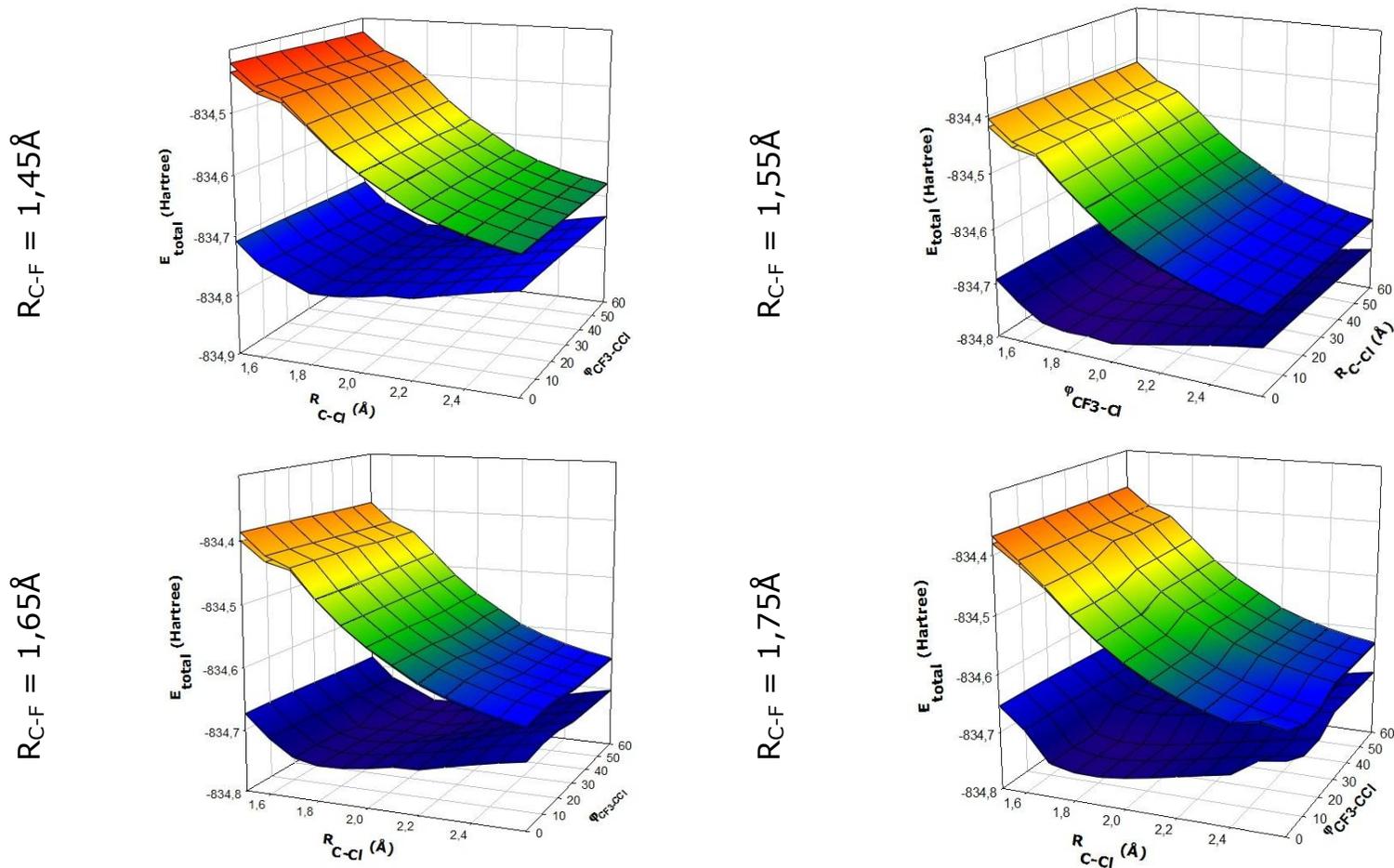


Figura 5.13: Superfícies de Energia Potencial para S_0 , S_1 e S_2 em diferentes distâncias C-F (de $1,45\text{\AA}$ a $1,75\text{\AA}$).

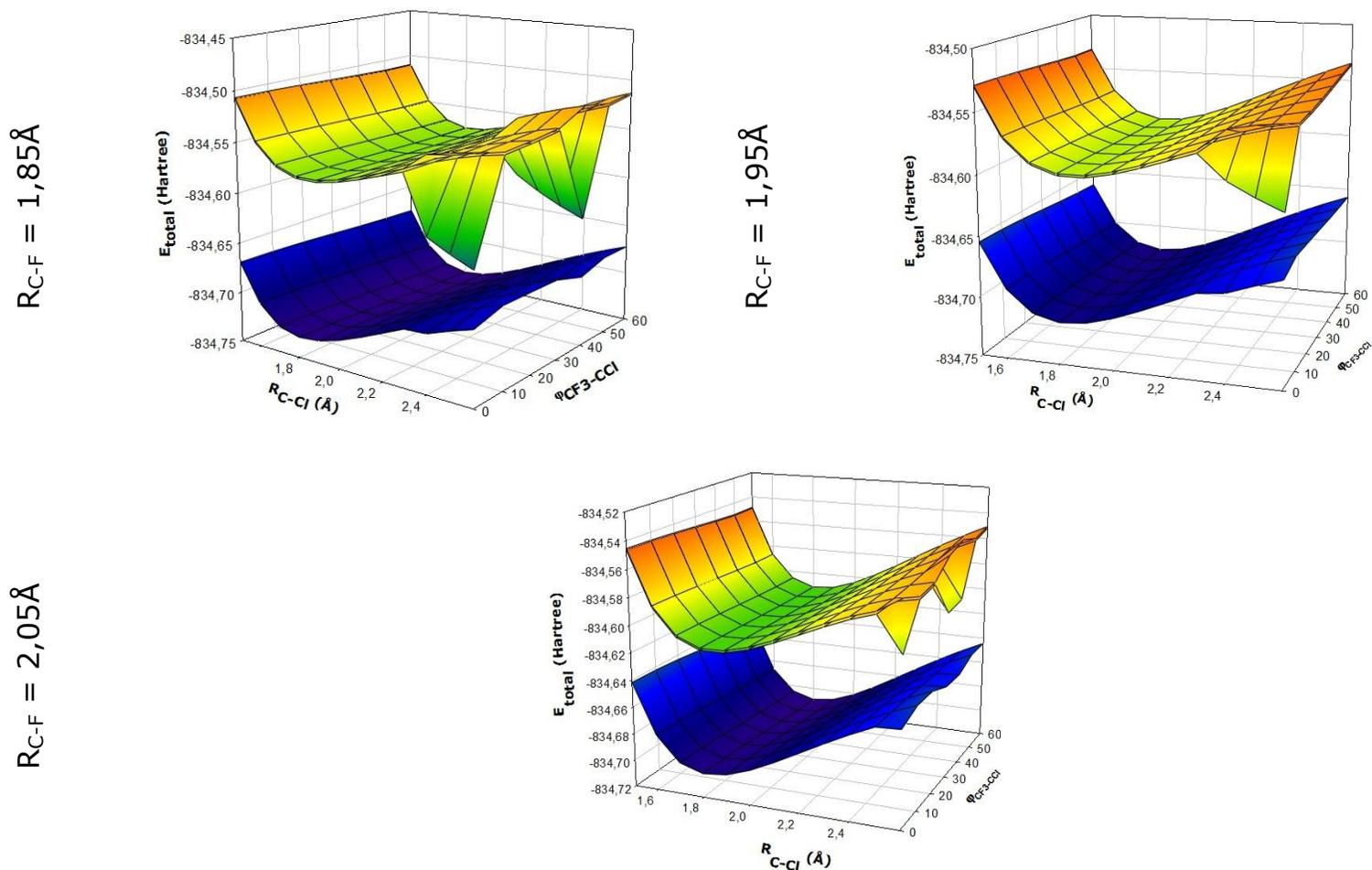


Figura 5.14: Superfícies de Energia Potencial para S_0 , S_1 e S_2 em diferentes distâncias C-F (de 1,85Å a 2,05Å).

Analisando as novas superfícies obtidas, indentificou-se um ponto estacionário parcial que pode representar um mínimo dissociativo local. Desta vez, este encontra-se a uma distância $R_{C-F}=1,85\text{\AA}$, $R_{C-Cl}=2,60\text{\AA}$ e $\angle_{CF3-CCI}= 0^\circ$. Este pode ser visto mais claramente na Figura 5.15.

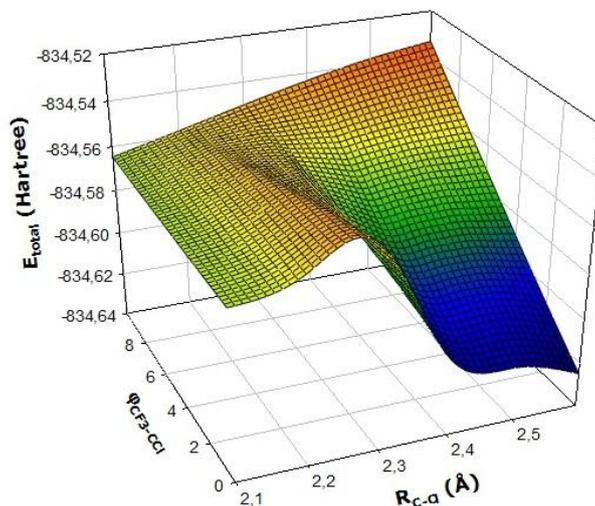


Figura 5.15: Ponto estacionário parcial para a distância $R_{C-F}=1,85\text{\AA}$.

À medida que a distância C-F aumenta para a mesma distância C-Cl ($R_{C-Cl}=2,60\text{\AA}$), esse mínimo fica mais acentuado ao caminhar na superfície de energia potencial referente à coordenada R_{C-F} , com uma diminuição da energia entre os estados.

R_{C-F}	$\Delta E(S_0 \rightarrow S_1)$	$\Delta E(S_0 \rightarrow S_2)$
1,85Å	1,44	4,18
1,95Å	1,41	3,21
2,05Å	1,37	2,39
2,15Å	1,30	1,68
2,25Å	0,31	0,58
2,35Å	0,14	0,53

Figura 5.16: Diferenças de energia entre os estados S_0 e S_1/S_2 (valores em eV).

Estes valores mostram que ao analisar as superfícies ao longo da coordenada R_{C-F} fica clara a dissociação com liberação de F radicalar, devido à diminuição na diferença de energia entre os estados. No entanto, a distância

média $R_{F-Cl} = 3,20\text{\AA}$ entre os radicais dissociados F e Cl não sofre variações significativas, sendo necessária uma maior aproximação destes para a formação da ligação F-Cl (distância em torno de $2,29\text{\AA}$). Assim, conclui-se que a estrutura referente ao mínimo local encontrado representa uma possível estrutura de saída do produto investigado.

Outro ponto que se deve levar em conta é o comportamento dos orbitais à medida que as distâncias C-F e C-Cl aumentam, para a distância $R_{C-Cl} = 2,60\text{\AA}$ e $R_{C-F} = 2,05\text{\AA}$ estes orbitais são esquematizados na Figura 5.17.

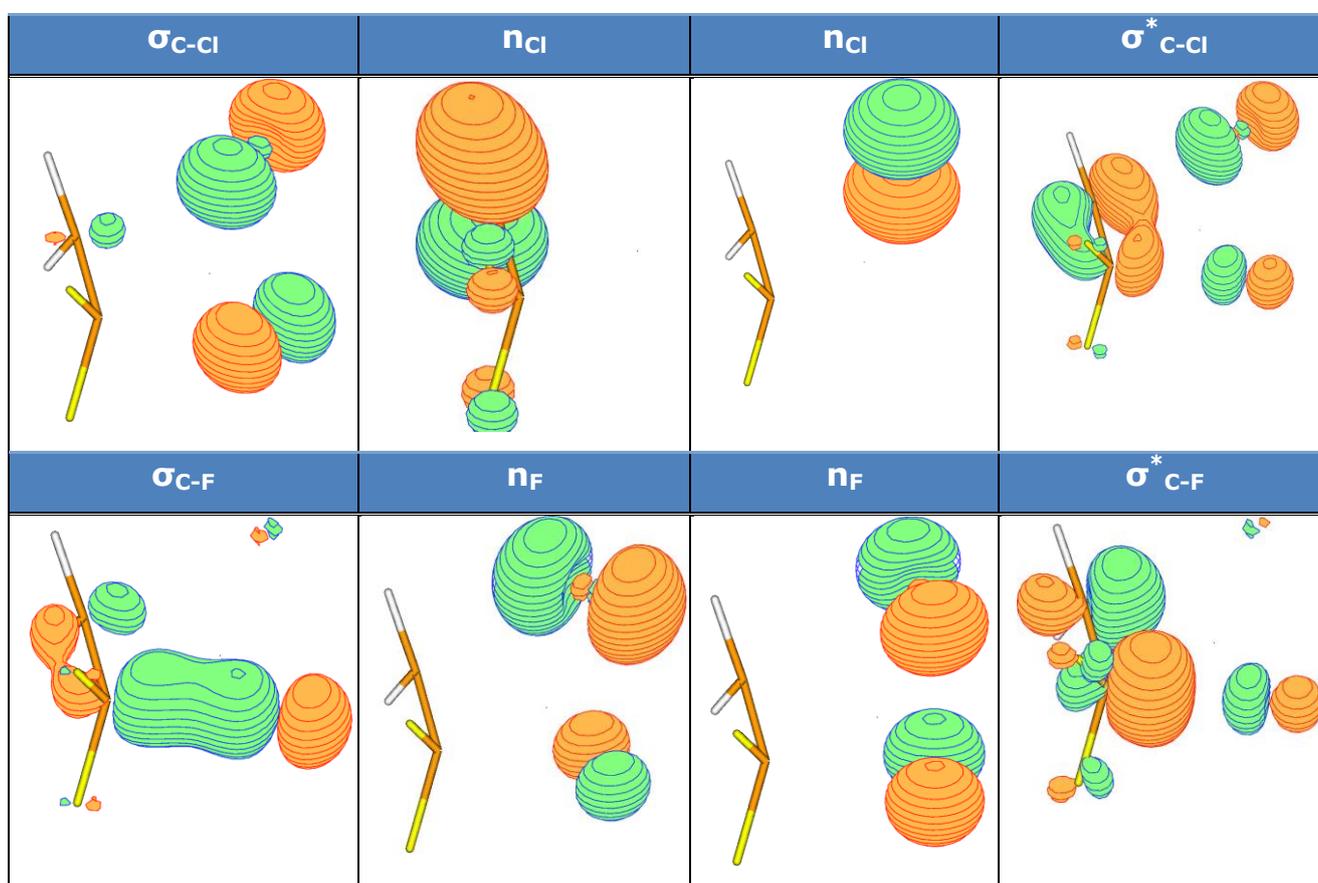


Figura 5.17: Comportamento do espaço ativo para $R_{C-Cl} = 2,60\text{\AA}$, $R_{C-F} = 2,05\text{\AA}$ e $R_{F-Cl} = 3,20\text{\AA}$.

Os orbitais antes bem caracterizados agora mostram características da formação da ligação entre os radicais F e Cl, principalmente no tocante à aproximação dos orbitais n_{Cl} e n_F . Porém como discutido anteriormente, esta ligação só será formada após uma diminuição da distância entre os radicais F e Cl, comportamento observado na Figura 5.18.

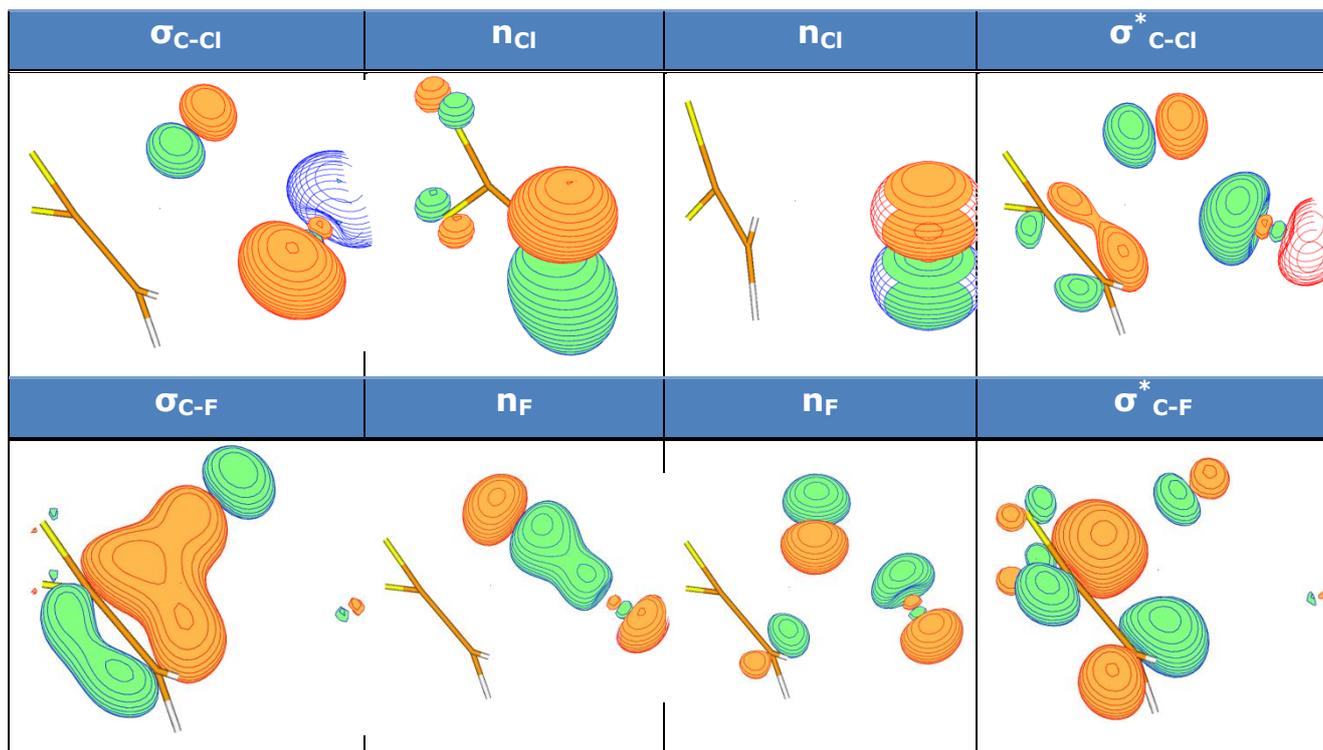


Figura 5.18: Comportamento do espaço ativo para $R_{C-Cl} = 2,60\text{\AA}$, $R_{C-F} = 2,05\text{\AA}$ e $R_{F-Cl} = 2,29\text{\AA}$.

Capítulo 6: Conclusões

6. Conclusões

Neste trabalho foi feita uma investigação teórica de alguns canais para fotodissociação do HCFC-133a ($C_2H_2F_3Cl$), através da análise de seus primeiros estados excitados singleto e tripleto advindos de transições do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ com o uso de cálculos de estrutura eletrônica multiconfiguracionais. Foram obtidos os parâmetros geométricos, energia de excitação vertical e superfícies de energia potencial para alguns canais.

Confirmaram-se as hipóteses de fotodissociação apresentadas pela literatura, onde ocorre a saída de radicais Cl e F durante o processo de fotodegradação para o comprimento de onda em questão.

No tocante aos parâmetros geométricos foi observado um aumento da R_{C-Cl} com a inclusão da correlação eletrônica e aumento do conjunto de base, R_{C-F} e R_{C-H} não sofreram variações significativas e R_{C-C} diminuiu com a inclusão da correlação eletrônica e aumentou com o aumento da função de base.

Em relação à energia de excitação vertical, a inclusão de funções difusas no conjunto de base representou uma diminuição, já a mudança de método teve uma maior influência, havendo uma redução ao ser incluída correlação eletrônica.

Houve uma boa concordância entre resultados teóricos e experimentais no tocante aos comprimentos de onda referentes ao processo de dissociação, sendo mostrado que a saída dos produtos analisados ocorre no primeiro estado excitado singleto.

As curvas de energia potencial mostraram que realmente o sistema em estudo é dissociativo ao longo das ligações C-Cl e C-F e que na geometria de saída do produto os átomos de flúor e cloro apresentam-se no mesmo plano (estrutura eclipsada), diferentemente da geometria de mínimo obtida na otimização (onde os átomos de cloro e flúor formam uma estrutura estrelada).

Para os estados excitados tripletos (T_1 e T_2) não foi detectado nenhum mínimo local referente à dissociação dos produtos estudados nestes estados excitados.

À medida que são variadas as distâncias de ligação C-Cl, C-F e o ângulo torcional \angle_{CF_3-CCl} , fica evidente a saída dos radicais F e Cl, com uma diminuição

da diferença de energia entre os estados excitados singletos e o fundamental, devido S_1 aproximar-se de S_0 , dando ênfase a dissociação neste e a provável existência de uma intersecção cônica entre S_0 e S_1 .

A partir das SEP das Figuras 5.13 e 5.14 e análise do comportamento dos orbitais na Figura 5.17, não foi observada a formação do produto FCI devido a distância apresentada entre os radicais oriundos da dissociação. Contudo, quando a distância entre os radicais é reduzida para no mínimo $2,29\text{\AA}$ é observada a formação do FCI, Figura 5.18.

Capítulo 7: Perspectivas

7. Perspectivas

Algumas perspectivas de continuidade desde trabalho são:

- I. Investigar, a partir de cálculos de estrutura eletrônica altamente correlacionados (MCSCF, MR-CISD, MR-AQCC), mais estados excitados do HCFC-133a, como estados de Rydberg para analisar a saída de demais produtos da fotodegradação;
- II. Aplicar a metodologia utilizada para HCFC-133a na investigação dos mecanismos de fotodissociação de outros HCFC's que possuam caminhos de dissociação diversificados como o $C_2H_2F_3Cl$. Alguns propostos são: $CFCl_2CHCl_2$ (HCFC-121), $CHCl_2CF_2Cl$ (HCFC-122), $CHCl_2CF_3$ (HCFC-123), $CHFClCF_3$ (HCFC-124), $CHCl_2CHCl$ (HCFC-131), CF_2ClCH_2Cl (HCFC-132b), CH_3CFCl_2 (HCFC-141b), CH_3CF_2Cl (HCFC-142b) e $CHFClCH_3$ (HCFC-151);
- III. Investigar os estados excitados de HCFC's de estrutura química maior como $CF_3CF_2CHCl_2$ (HCFC-225ca) e CF_2ClCF_2CHClF (HCFC-225cb);
- IV. Analisar a influência do número de átomos de cloro e flúor na energia de dissociação e energia de excitação vertical da série de compostos propostos no ponto II;
- V. Realizar estudos de Dinâmica Quântica não-adiabática a nível CASSCF e MR-CISD nas superfícies de energia potencial como implementado no programa Newton-X (RUCKENBAUER; BARBATTI, 2009) tanto para o HCFC-133a como para outros compostos sugeridos em parceria com o grupo do do Prof. Mário Barbatti do Max-Planck-Institut für Kohlenforschung da Alemanha.

Capítulo 8: Bibliografia

8. Bibliografia

ALCACER, L. *Introdução à Química Quântica Computacional*. IST Press: Portugal, 2007.

BAIRD, Colin. *Química Ambiental*. 2ª ed. Bookman: Porto Alegre, 2002.

CHO, D. H.; KIM, Y. G.; CHUNG, M. J.; CHUNG, J. S. Catalytic fluorination of HCFC-133a (1,1,1-trifluoro-2-chloroethane). *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 14, p. 502-506, 1997.

CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Chichester: WILEY, 2004.

DALMASSO, PABLO R.; TACCONE, RAUL A.; NIETO, JORGE D.; COMETTO, PABLO M.; LANE, SILVIA I. Hydrochloroethers in the troposphere: Kinetics with Cl atoms, lifetimes and atmospheric acceptability indices. *Atmospheric Environment*, v. 47, p. 104-110, 2012.

DENNINGTON, R., KEITH, T. e MILLAM, J. 2009. GaussView, Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.

DEWAR, M. J. S., ZOEBSCH, E. G. E., HEALY, F., STEWART, J. J. P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 107 p. 3902-3909, 1985.

DIRAC, P. A. M. Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. *Proc. Roy. Soc. London A*, v. 123, p. 714-733, 1929.

DUNNING, T. H.; HAY, P. J. *Theoretical Chemistry*, editor: H. F. Schaefer III, New York, cap.1, p.1-28, 1976.

EPSTEIN, P. R. Climate change and human health. *New England Journal of Medicine*, v. 353, p. 1433-1436, 2005.

EYRING, H.; WALTER, J.; KIMBALL, G. E. *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1944.

FARMAN, J. C.; GARDINER, B. G.; SHANKLIN, J. D. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, v. 353, p. 1433-1436, 1985.

FORESMAN, JAMES B.; FRISCH, M. J. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1993.

FORSTER, P.; RAMASWAMY V.; ARTAXO P.; et al. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

FRISCH, M. J., et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

GROOSS, J.-U.; BRAUTZSCH, K.; POMMICH, R.; SOLOMON, S.; MUELLER, R. Stratospheric ozone chemistry in the antarctic: what determines the lowest ozone values reached and their recovery? *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 11, p. 12217-12226, 2011.

ICHIMURA, T.; KIRK, A. W.; TSCHUIKOW-ROUX, E. Primary Processes in the 147 and 123,6 nm photolysis of 1,1,1-Trifluoro-2-chloroethane. *The Journal of Phys. Chem.*, v. 81, p. 1153-1156, 1977.

JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, 2007.

LEVINE, IRA. N., *Quantum Chemistry*. 5th ed, Prentice Hall, 2000.

LISCHKA, H.; SHEPARD, R.; SHAVITT I.; et al. COLUMBUS, release 5.9, 2002.

LOVELOCK, J. E. Atmospheric turbidity and CCl_3F concentrations in rural Southern England and Southern Ireland. *Atmospheric Environment*, v. 9, p. 917-925, 1972.

LUCENA, J. R. Jr. *Estudo Teórico e Experimental de CFC's e HCFC's Isolados em Matrizes Criogênicas*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Tese de doutorado.

LUCENA, J. R.; VENTURA, E.; MONTE, S.; ARAÚJO, R. C. M.; RAMOS, M. N.; FAUSTO, R. Dissociation of ground and $n\sigma^*$ states of CF_3Cl using multireference configuration interaction with singles and doubles and with multireference average quadratic coupled cluster extensivity corrections. *J. Chem. Phys.*, v. 127, p. 164320-164331, 2007.

LUCENA, J. R. JR.; SHARMA, A.; REVA, I. D.; ARAÚJO, R. M. C. U.; VENTURA, E.; MONTE, S. A.; BRAGA, C. F.; RAMOS, M. N.; FAUSTO, R. Matrix Isolation FTIR Spectroscopic and Theoretical Study of 3,3-Dichloro-1,1,1-Trifluoropropane (HCFC-243). *J. Phys. Chem. A*, v. 112, p. 11641-11648, 2008.

MA, P. H.; WU, B.; CARR, R. W. Isotopically selective infrared multiphoton dissociation of 2-chloro-1,1,1-trifluoroethane: ^{13}C selectivity and mechanism. *Appl. Phys. B*, v. 68, p. 107-110, 1999.

MANAHAN, S. E. *Fundamentals of Environmental Chemistry*, 2a ed. Florida: Lewis Publishers, 2001.

MEDEIROS, V. C. *Estudo da dissociação das moléculas da série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$) nos estados fundamental e excitados $n \rightarrow \sigma^*$* . João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2011. Dissertação de mestrado.

MERCHÁN, M. et al. Theoretical spectroscopy of organic systems. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, v. 463, p. 201, 1999.

MOGELBERG, T. E.; et al. Atmospheric Chemistry of HCFC-133a: The UV Absorption Spectra of CF_3CClH and CF_3CClH_2 Radicals, Reactions of $\text{CF}_3\text{CClHO}_2$ with NO and NO_2 , and Fate of CF_3CClHO Radicals. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 13437-13444, 1995.

MOK, D. K. W.; NEUMANN, R.; HANDY, N. C. Dynamical and nondynamical correlation. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 15, p. 6225, 1996.

MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atomic-catalysed destruction of ozone. *Nature*, v. 249, p. 810-812, 1974.

MOLINA, L. T.; MOLINA, M. J. Production of Cl_2O_2 from the self-reaction of the ClO radical. *J. Phys. Chem.*, v. 91, p. 433-436, 1987.

MONTE, S. A.; VENTURA, E. A Importância do Método de Hartree no Ensino de Química Quântica. *Quím. Nova*, v. 34, p. 527-534, 2011.

Montreal Protocol, 1991 Assessment, Report of the Technology and Economic Assessment Panel, United Nations Environment Panel, Nairobi, Kenya (December, 1991).

Montreal Protocol, 1983 Report of the Technology and Economic Assessment Panel, New York (July, 1993).

NIST (National Institute of Standards and Technology): Chemistry Webbook. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75887&Units=SI>. Acessado em: 09 de janeiro de 2012.

Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change, United Nations (UN), NewYork, USA; 1997.

OriginLab Corporation, Inc. 2007. ORIGIN (data analysis and graphing software), version 8.0. 2007. www.originlab.com.

Ozone Hole Watch. National Aeronautics and Space Administration (NASA). Disponível em: <http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/>. Acessado em 22 de junho de 2011.

PAULI, W. The connection between spin and statistics. *The physical Review*, v. 58, p. 716-722, 1940.

PILAR, FRANK L. Elementary Quantum Chemistry. Dover ed. 2 ed. New York, 1990.

RAKESTRAW, D. J.; HOLMES, B. E. J. Unimolecular rate constants for chemically activated 1,1,1-trifluoro-2-chloroethane: A competitive three-channel system. *Phys. Chem.*, v. 95, p. 3698, 1991.

RAMANATHAN, V.; FENG, Y. Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 37–50, 2009.

Report of the Fourth Meeting of the Parties to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, United Nations Environment Panel, New York (1992).

ROCHA, G. B., FREIRE, R. O., SIMAS, A. M., STEWART, J. J. P. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *J. Comput. Chem.*, v. 27, p. 1101-1111, 2006.

ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.*, v. 23, p. 69-89, 1951.

ROWLAND, F. S. Stratospheric ozone depletion. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 42, p. 731-768, 1991.

RUCKENBAUER, M.; BARBATTI, M. An Tutorial for Newton-X, 2009.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J.H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J. Comput.-Aided Mol. Design*, v. 14, p. 123-134, 2000.

- SENTHIL-KUMAR, K.; RAJAGOPAL, K. Computational and experimental investigation of low ODP and low GWP HCFC-123 and HC-290 refrigerant mixture alternate to CFC-12. *Energy Conversion and Management*, v. 48, p. 3053–3062, 2007.
- SCHIMIDT, M. W.; GORDON, M. S. The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions. *Ann. Rev. Phys. Chem.* v. 49, p. 233-266, 1998.
- SETSER, D. W.; LEE, T. S.; DANEN, W. C. J. Infrared multiphoton absorption and reaction of 2-chloro-1,1,1-trifluoroethane. *Phys. Chem.*, v. 89, p. 5799-5805, 1985.
- SLATER, J. C. Molecular Energy Levels and Valence Bonds. *Phys. Rev.*, v. 38, p. 1109-1144, 1931.
- STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I e II. *Method. J. Comput. Chem.* v. 10, p. 209 e 211, 1989.
- STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J Mol Model*, v. 13, p. 1173–1213, 2007.
- STURROCK, G. A.; ETHERIDGE, D. M.; TRUDINGER, C. M.; FRASER, P. J.; SMITH, A. M. Atmospheric histories of halocarbons from analysis of Antarctic firn air: major Montreal Protocol species. *J. Geophys. Res.*, v. 107, p. 4765-4780, 2002.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, 1996.
- SZALAY, P. G.; BARTLETT, R. J. Approximately extensive modifications of the multireference configuration interaction method: A theoretical and practical analysis. *J. Chem. Phys.*, v. 103, n. 9, p. 3600, 1995.
- Systat Software, Inc. 2006. SIGMAPLOT (Scientific Data Analysis and Graphing Software), version 10.0. 2006. www.sigmaplot.com.
- TSAI, W. T. A review of environmental hazards and adsorption recovery of cleaning solvent hydrochlorofluorocarbons (HCFCs). *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 15, p. 147- 157, 2002.

VELASCO, A. M.; MAYOR, E.; MARTÍN, I. Intensity calculations of the VUV and UV photoabsorption and photoionisation of CF₃Cl. *J. Chem. Phys. Lett.*, v. 377, p. 189-196, 2003.

UHLENBECK, G. E.; GOUDSMIT S. Spinning Electrons and the Structure of Spectra. *Nature*, v. 117, p. 264-265, 1926.

UNEP, Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer, United Nations Environment Programme (UNEP); 1987.

YOUNG, D. C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons, Inc, 2001.

ZHANG, Y. L.; et al. Emission patterns and spatiotemporal variations of halocarbons in the Pearl River Delta region, southern China. *J. Geophys. Res.*, v. 115, p. 15309-15324, 2010.