



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo da dissociação das moléculas da série $CF_{3-n}H_nCl$ ($n=0-3$) nos estados fundamental e excitados $n-\sigma^*$.

VANESSA CRISTINA DE MEDEIROS



JOÃO PESSOA – PB - BRASIL
SETEMBRO 2011



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo da dissociação das moléculas da série $CF_{3-n}H_nCl$ ($n=0-3$) nos estados fundamental e excitados $n-\sigma^*$.

VANESSA CRISTINA DE MEDEIROS*

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

Orientador: Prof^a Dr^a. Elizete Ventura do Monte

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

* Bolsista CNPq (Edital CNPq 06/2008 Jovens Pesquisadores – Processo 570565/2008).

JOÃO PESSOA – PB - BRASIL

SETEMBRO/2011

**Estudo da Dissociação das Moléculas da
Série $CF_3-nHnCl$ ($n = 0-3$) nos Estados
Fundamental e Excitados $n \rightarrow \sigma$.**

Aprovada pela banca examinadora:

Elizete Ventura do Monte

Profa. Dra. Elizete Ventura do Monte
Orientadora/Presidente

Silmar Andrade do Monte

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

Glauco Favilla Bauerfeldt

Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt
Examinador

Gerd Bruno da Rocha

Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Examinador

Dedico esta vitória aos meus pais,
Genival e Maria (in memoriam),
irmãs, Valéria e Virgínia, esposo e
filho, Guilherme e Gustavo.

AGRADECIMENTOS

Ao longo da vida seguimos plantando sonhos e colhendo realidades. E por mais que reguemos nosso jardim com amor e dedicação, muitas vezes obtemos safras ruins.

Assim sendo, gostaria de agradecer à Deus pela força e sustentação a mim concedida nos momentos difíceis que vivi. Também Lhe sou grata pela maravilhosa família que me deu. Não só a família de sangue, mas aquela que vamos adquirindo ao longo dos anos: os amigos.

Agradeço também aos meus pais Genival e Maria (*in memoriam*), bem como às minhas irmãs, Valéria e Virgínia, pelo amor, carinho, ensinamento e incentivo aos estudos. As lembranças da família perfeita sempre estarão guardadas no coração.

Minha eterna gratidão ao meu marido Guilherme pelo amor, compreensão, paciência e apoio ao longo desta jornada. Agradecimentos também ao meu filho Gustavo, pelos dias mais felizes da minha vida.

À Prof^a. Dr^a Elizete Ventura do Monte, pela oportunidade, orientação, paciência e sobretudo pela amizade durante esses anos: muitíssimo obrigada.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte, pela orientação, sugestões e colaboração neste trabalho.

Agradeço também aos professores Regiane, Sidney, Gerd, Karen e demais professores do Laboratório de Química Quântica Computacional pelas experiências e sabedorias transmitidas;

Sou imensamente grata aos meus grandes amigos Lucy, Aline, Ananilde, Armstrong, Edson e Kelson pelo companheirismo, apoio e incentivo.

Não posso deixar de agradecer à Juliana, Railton, Gessenildo, Ítalo, Lucas, Alain, Weruska, Isabelle, Arquimedes, Jefferson, Higo, Gabriel e demais amigos do LOCC pelos maravilhosos momentos que passamos juntos.

Ao CNPq pela bolsa (Processo 570565/2008) e pelo financiamento para aquisição dos computadores que viabilizaram a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço de coração aos meus tios, primos, avós, sogro, Arineide e sobrinhas por trazerem mais alegria a minha vida.

SUMÁRIO

RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE SIGLAS E NOTAÇÕES	VIII
1. INTRODUÇÃO	2
2. OBJETIVOS	9
2.1. Objetivos Gerais	9
2.2. Objetivos Específicos	9
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
3.1. Equação de Schrödinger	11
3.2. Sistemas Moleculares	13
3.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	14
3.2.2 Produto de Hartree	16
3.2.3 O Hamiltoniano de Hartree	18
3.2.4 Spins-Orbitais e Anti-Simetria	20
3.2.5 Determinante de Slater	21
3.2.6 Método de Hartree-Fock-Roothaan-Hall	24
3.2.7 Conjunto de Base	26
3.3. Métodos Pós-Hartree-Fock	29
3.3.1 Método de Interação de Configurações (CI)	30
3.3.2 Método Multiconfiguracional SCF (MCSCF)	33
3.3.3 Método Multi-Referência CI (MR-CI)	35
3.3.4 Método Coupled Cluster (CC)	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Geometrias	42
4.1.1. Efeitos do tamanho da base nos parâmetros geométricos	46
4.1.2. Análise da distância de ligação C-Cl ao longo da série $CF_{3-n}H_nCl$	50
4.1.3. Erros relativos das distâncias de ligação	51
4.2. Energias de Excitação Vertical e Força do Oscilador	58
4.2.1. Efeitos do tamanho da base na energia de excitação vertical	62
4.2.2. Análise da energia de excitação vertical ao longo da série $CF_{3-n}H_nCl$	65
4.2.3. Erros relativos das energias de excitação vertical	67
4.2.4. Força do oscilador	70
4.3. Energias de Dissociação	71

4.3.1. Efeitos do tamanho da base na energia de dissociação	72
4.3.2. Análise da energia de dissociação ao longo da série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$	73
4.3.3. Curvas de energia potencial	75
5. CONCLUSÕES	77
6. PERSPECTIVAS	80
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo dos estados eletrônicos de valência de mais baixa energia de moléculas da série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$) envolvendo a transições eletrônicas do tipo $n-\sigma^*$. Visando obter uma melhor compreensão acerca da natureza dos processos fotoquímicos que ocorrem na atmosfera, o presente trabalho apresenta cálculos químico-quânticos mediante o emprego de metodologias adequadas de estrutura eletrônica. Para tal propósito, foram realizados cálculos de otimização completa de geometria utilizando os métodos CCSD, MCSCF, MR-CISD e MR-AQCC, com bases de Dunning (cc-pVxZ, aug-cc-pVxZ e aug-cc-pV(x+d)Z, X=D,T). O espaço ativo utilizado foi o CAS(6,4) para calcular as energias de excitação vertical e as energias de dissociação referente a liberação do cloro atômico radicalar. Todos os resultados foram comparados com os experimentais disponíveis. Os resultados mostraram que os estados excitados de menor energia S_1 e S_2 são dissociativos em todas as moléculas analisadas e que as energias de dissociação e de excitação vertical diminuem ao longo da série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$). Outro resultado importante é que os dados experimentais disponíveis para as energias de excitação vertical destas moléculas são bem diferentes e carecem de revisão.

Palavras Chaves: CFC, estados excitados, métodos multiconfiguracionais.

ABSTRACT

In this work the low-lying valence electronic state ($n-\sigma^*$) of the $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$) molecules have been studied. In order to get a better insight concerning the role played by these molecules in atmospheric photochemistry adequate electronic structure methodologies must be employed. Full geometry optimization calculations at the CCSD, MCSCF, MR-CISD and MR-AQCC levels with the Dunning (cc-pVxZ, aug-cc-pVxZ e aug-cc-pV(x+d)Z, X=D,T) basis sets have been performed. The vertical excitation as well as the dissociation energies concerning atomic chlorine release have been computed. The chosen active space consists of six electrons distributed among four orbitals. All results have been compared with available experimental results. The results show that the S_1 and S_2 excited states are dissociative for all studied molecules and the vertical as well as the dissociation energies decreases as the fluorine atoms are replaced by hydrogen atoms. Another important result is that the available experimental results show considerable disagreement and thus should be revised.

Lista de Figuras

Figura 3.1: Curva de energia potencial para espécies diatômicas.	16
Figura 3.2: Comportamento de e^{-x} para $x=r$ (linha sólida) e $x=r_2$ (linha tracejada).	28
Figura 3.3: Classificação dos orbitais no método CASSCF.	34
Figura 4.1: Estruturas e simetrias das moléculas investigadas.	39
Figura 4.2: Espaço ativo utilizado para a molécula do CF_3Cl em função da distância C-Cl.	41
Figura 4.3: Efeito do tamanho da base no cálculo das distâncias de ligação (a)C-Cl, (b)C-F e (c)C-H das moléculas CF_3Cl , CF_2HCl , CFH_2Cl e CH_3Cl , com os diversos métodos e bases.	49
Figura 4.4. Comprimento da ligação C-Cl nas moléculas CF_3Cl , CF_2HCl , CFH_2Cl e CH_3Cl calculadas com os métodos CCSD, MCSCF, MR-CISD e MR-AQCC com os diversos conjuntos de bases.	50
Figura 4.5: Erros relativos das distâncias de ligação C-Cl das moléculas (a) CF_3Cl [a partir da ref. 37], (a') CF_3Cl [a partir da ref. 38], (b) CF_2HCl , (c) CFH_2Cl e (d) CH_3Cl obtidas com os diversos níveis de cálculos.	52
Figura 4.6: Erros relativos das distâncias de ligação C-F das moléculas (a) CF_3Cl [a partir da ref. 37], (a') CF_3Cl [a partir da ref. 38], (b) CF_2HCl e (c) CFH_2Cl obtidas com os diversos níveis de cálculos.	53
Figura 4.7. Erros relativos das distâncias de ligação C-H das moléculas (a) CF_2HCl , (b) CFH_2Cl e (c) CH_3Cl obtidas com os diversos níveis de cálculos.	54
Figura 4.8. Erros relativos das distâncias de ligação (a) C-Cl, (b) C-F e (c) C-H para as moléculas da série $CF_{3-n}H_nCl$ obtidas com os diversos níveis de cálculos.	56
Figura 4.9: Efeitos do tamanho da base no cálculo das energias de excitação vertical das moléculas CF_3Cl , CF_2HCl , CFH_2Cl e CH_3Cl , com os diversos métodos.	64
Figura 4.10: Energia de excitação vertical para as moléculas (a) CF_3Cl , (b) CF_2HCl , (c) CFH_2Cl e (d) CH_3Cl obtido com os diversos níveis de cálculo.	65
Figura 4.11: Comparação entre as energias de excitação vertical para as moléculas da série $CF_{3-n}H_nCl$	67
Figura 4.12: Erros relativos das energias de excitação vertical das moléculas (a) CF_3Cl [a partir da ref. 34], (a') CF_3Cl [ref. 42], (b) CF_2HCl [ref. 43], (b') CF_2HCl [ref. 42], (c) CFH_2Cl , (d) CH_3Cl [ref. 45], e (d') CH_3Cl [ref. 44], obtidas com os diversos níveis de cálculos.	69
Figura 4.13: Valores obtidos para a força do oscilador (adimensional) das moléculas CF_3Cl , CF_2HCl , CFH_2Cl e CH_3Cl , calculados com os métodos (a)MCSCF e (b)MR-CISD.	70
Figura 4.14: Efeito do tamanho da base no cálculo das energias de dissociação das moléculas CF_3Cl , CF_2HCl , CFH_2Cl e CH_3Cl , com os diversos métodos.	73

Figura 4.15: $\Delta E_{\text{dissociação}}$ para as moléculas (a) CF_3Cl , (b) CF_2HCl , (c) CFH_2Cl e (d) CH_3Cl obtido com os diversos níveis de cálculo. 74

Figura 4.16: Curvas de dissociação dos estados fundamental (S_0) e excitados (S_1 e S_2) para a molécula CF_3Cl ao nível MCSCF/aug-TZ+d. 75

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Propriedades atmosféricas de gases refrigerantes, considerando uma escala de tempo de 100 anos. Valores obtidos da referência 17.	06
Tabela 4.1: Parâmetros geométricos da molécula CF_3Cl (distâncias em angstroms e ângulos em graus). Abreviações DZP: cc-pVDZ, aug-DZP: aug-cc-pVDZ, aug-DZP+d: aug-cc-pV(D+d)Z, TZP: cc-pVTZ, aug-TZP: aug-cc-pVTZ, aug-TZP+d: aug-cc-pV(T+d)Z.	43
Tabela 4.2: Parâmetros geométricos da molécula CF_2HCl (distâncias em angstroms e ângulos em graus).	44
Tabela 4.3: Parâmetros geométricos da molécula CFH_2Cl (distâncias em angstroms e ângulos em graus).	45
Tabela 4.4: Parâmetros geométricos da molécula CH_3Cl (distâncias em angstroms e ângulos em graus).	46
Tabela 4.5: Valores calculados para a energia de excitação vertical ($\Delta E_{\text{vertical}}$), incluindo energia do ponto zero, e força do oscilador (f) da molécula CF_3Cl (valores em eV).	59
Tabela 4.6: Valores calculados para a energia de excitação vertical ($\Delta E_{\text{vertical}}$), incluindo energia do ponto zero, e força do oscilador (f) da molécula CF_2HCl (valores em eV).	60
Tabela 4.7: Valores calculados para a energia de excitação vertical ($\Delta E_{\text{vertical}}$), incluindo energia do ponto zero, e força do oscilador (f) da molécula CFH_2Cl (valores em eV).	61
Tabela 4.8: Valores calculados para a energia de excitação vertical ($\Delta E_{\text{vertical}}$), incluindo energia do ponto zero, e força do oscilador (f) da molécula CH_3Cl (valores em eV).	62
Tabela 4.9: Valores calculados para a energia de dissociação ($\Delta E_{\text{dissociação}}$), incluindo energia do ponto zero (valores em eV) para as moléculas da série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$).	72

Lista de Siglas e Notações

CFC's: Clorofluorcarbonos.

HCFC's: Hidroclorofluorcarbonos.

HFC's: Hidrofluorcarbonetos.

UVB: Ultravioleta B.

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

GWP: Potencial para o aquecimento global (do inglês *Global Warming Potentials*).

SEP's: Superfícies de energia potencial.

HF: Hartree-Fock.

HP: Produto de Hartree.

DS: Determinante de Slater.

LCAO: Combinação linear de orbitais atômicos.

STO: Orbitais atômicos do tipo Slater.

GTO: Orbitais atômicos do tipo gaussianos.

CGF: Funções gaussianas contraídas.

DZ: Duplo-zeta.

TZ: Triplo-zeta.

CSF: Função de configuração do estado.

SCF: Campo auto-consistente.

CISD: Interação de configuração com excitações simples e duplas.

MR-CISD: Multi-referência CI com excitações simples e duplas.

CASSCF: Espaço ativo completo do SCF.

MCSCF: SCF Multi-configuracional.

MR-AQCC: Multi-referência-média quadrática *coupled cluster*.

CCSD: *coupled cluster* com excitações simples e duplas.

CFC-13: Clorotrifluormetano.

HCFC-22: Clorodifluormetano.

HCFC-31: Clorofluormetano.

R-40: Clorometano.

OM's: Orbitais Moleculares.

HOMO: Orbital molecular ocupado de mais alta energia.

LUMO: Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia.

DZP: cc-pVDZ.

aug-DZP: aug-cc-pVDZ.

aug-DZP+d: aug-cc-pV(D+d)Z.

TZP: cc-pVTZ.

aug-TZP: aug-cc-pVTZ.

aug-TZP+d: aug-cc-pV(T+d)Z.

Capítulo 1: Introdução

1. Introdução

Após a Revolução Industrial, ocorrida em meados do século XVIII, o mundo passou e vem passando por uma notável evolução tecnológica. Novos produtos são criados e lançados diariamente no mercado tentando atender a uma sociedade exigente que visa, principalmente, comodidade e praticidade. Associado ao inegável sucesso das novas tecnologias, novos compostos e materiais, surgiram também problemas que podem mudar as condições da vida no planeta: os problemas ambientais.

Atualmente um dos maiores desafios científicos diz respeito à elucidação de questões relacionadas ao depauperamento do ozônio atmosférico e as mudanças climáticas associadas às alterações na composição dos gases do efeito estufa. Há diversas evidências de que tais problemáticas foram intensificadas pela atividade humana, através de ações que modificaram seriamente a composição química atmosférica em escala global.

Esta evidência foi confirmada em 1972 quando o inglês James Lovelock detectou níveis consideráveis de Clorofluorcarbonos (CFC) na atmosfera sobre a Irlanda Ocidental¹, substância para a qual não havia fontes naturais. Isso caracterizava um fato atípico, visto que a maioria dos poluentes desaparece rapidamente da atmosfera por processos de remoção.

Os CFC's ou Freons foram desenvolvidos por Thomas Midgley, em 1930, para substituírem fluidos tóxicos que eram usados em geladeiras, e em seguida passaram a ter utilidade em freezers, aparelhos de ar condicionado, aerossóis, sprays de perfumes, desodorantes, tintas e etc.²⁻³. Os CFC's logo se tornaram insumos fundamentais para a indústria daquela época, já que não eram tóxicos ao homem, nem inflamáveis, apresentavam alta estabilidade e baixo custo de produção⁴.

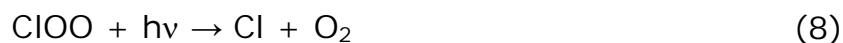
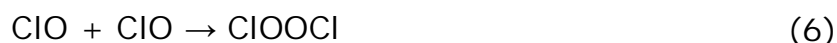
Após a descoberta de Lovelock, surgiram os primeiros alertas para uma possível ameaça à camada de ozônio por processos catalíticos envolvendo átomos de cloro⁵⁻⁶, teoria que foi confirmada em 1985 com a detecção de perdas maciças de ozônio sobre a Antártida⁷.

A camada de ozônio é uma fina película de gás que envolve a terra, protegendo todos os organismos vivos do excesso de radiação eletromagnética, em especial, da radiação ultravioleta. Nos seres humanos a exposição à radiação UVB a longo prazo está associada a câncer de pele, queimaduras e lesões oculares. Nos organismos aquáticos, o excesso causa redução do ritmo de crescimento e de produtividade, podendo levar à mortalidade de determinados ecossistemas marinhos⁸⁻¹⁰.

Esta capa protetora está localizada, em sua maior parte, na estratosfera. Cerca de 90% das moléculas de ozônio se encontram presentes em altitudes entre 10 e 50 km, sendo estas continuamente produzidas pela ação da radiação solar em moléculas de oxigênio (O₂) e destruídas por diversos processos catalíticos envolvendo radicais livres. Seu mecanismo básico de formação pode ser representado pelas equações abaixo:



Rowland e Molina foram os primeiros a propor que os CFC's ao atingirem a estratosfera, absorviam radiação solar e liberavam cloro radicalar que participava do ciclo de destruição do ozônio, como mostrado nas equações abaixo.



Após algumas etapas, o cloro é regenerado, podendo vir a atacar milhares de outras moléculas de ozônio.

A perda de ozônio por atividades antrópicas impulsionou o primeiro acordo internacional limitando a produção destes CFC's, bem como outras substâncias

que reagem quimicamente com o ozônio na estratosfera superior. Este tratado, conhecido como O Protocolo de Montreal, foi aprovado em Setembro de 1987 e está em vigência desde 1995¹¹. As substâncias citadas no protocolo agredem o ozônio com diferentes intensidades e a elas são associadas um potencial de esgotamento do ozônio (ODP - ozone depletion potential) que varia de 0 a 1. Este índice nos diz quanto do ozônio é consumido em uma reação envolvendo um determinado composto.

Embora a produção dos CFC's tenha cessado, devido ao seu lento transporte à estratosfera, a permanência destas moléculas no meio ambiente é da ordem de séculos. Consequentemente, elas continuarão agindo na camada de ozônio por um longo período de tempo.

Os hidroclorofluorcarbonos (HCFC's) foram os primeiros substitutos temporários dos CFC's, e apresentam propriedades físicas similares aos freons, porém são menos estáveis na atmosfera devido aos átomos de hidrogênio contidos em sua fórmula. Esta ligação de hidrogênio facilita a reação com o radical hidroxila antes dos HCFC's atingirem a estratosfera, com formação de água e de um radical livre orgânico que rapidamente se foto-oxida em um produto facilmente dissolúvel em água, podendo ser removido da atmosfera pela chuva³. Com isso, apenas uma pequena parcela destas moléculas conseguem chegar à troposfera e atacar o ozônio.

Apesar de serem menos danosos à camada de ozônio, os HCFC's também são controlados pelo Protocolo de Montreal, que prevê seu uso até 2040 em países em desenvolvimento e 2030 em países desenvolvidos¹¹. Além de proteger o ozônio, este protocolo também está ajudando na redução do aquecimento global, visto que estas duas classes de gases contribuem para mudanças climáticas.

Alguns Hidrofluorcarbonetos (HFC's) também estão sendo usados como substitutos dos CFC's. Por não conter cloro em sua fórmula não geram impacto negativo na camada de ozônio.

Além dos CFC's e HCFC's, os HFC's também são considerados gases que contribuem para a intensificação de um fenômeno natural denominado *efeito-*

estufa, pois absorvem energia oriunda da superfície terrestre em uma região espectral referente à radiação infravermelha que deveria escapar para o espaço, conhecida como janela atmosférica (região entre 800 e 1200 cm^{-1}). Após absorver energia, esses gases também passam a irradiar no infravermelho, sendo essa radiação espalhada em várias direções, inclusive retornando à superfície, que se mantém mais quente do que seria na ausência destas moléculas. Para essas espécies, a absorção nesta região é devido principalmente a modos vibracionais de estiramento de ligações do tipo C-F e C-Cl¹²⁻¹⁴.

Um índice que quantifica a potência individual de uma molécula em relação ao aquecimento global é o GWP (*Global Warming Potential*) que nos dá a força radioativa de um gás em relação a um gás de referência em um determinado intervalo de tempo. Geralmente o CO_2 é escolhido como gás referência com o GWP definido como sendo 1. Este índice está diretamente relacionado com a faixa de absorção de radiação infravermelha de cada composto, bem como sua intensidade, e aumenta com o tempo de vida atmosférico da espécie¹⁵.

Mudanças nas concentrações atmosféricas de gases do efeito-estufa e aerossóis, bem como alterações na quantidade de radiação solar, afetam a absorção, o espalhamento e a emissão de radiação na atmosfera e na superfície terrestre, promovendo mudanças climáticas¹⁵. Por esta razão, em 1997, foi assinado o Protocolo de Quioto, um tratado internacional que fixou metas para limitar emissões de seis gases que contribuem para o aquecimento do planeta, dentre eles, os hidrofluorcarbonetos¹⁶.

Embora tenhamos o apoio de dois importantíssimos tratados internacionais para minimizar a degradação ao meio ambiente causada pelas atividades humanas, o desgaste da camada de ozônio e a exacerbação do efeito-estufa já ocorreram. As principais consequências destes dois efeitos são, sem dúvida, o aquecimento global e as modificações que poderão ocorrer em ecossistemas terrestres ou oceânicos em decorrência deste aumento de temperatura: elevação do nível dos mares, crescimento no número de tempestades, ondas de calor e alterações nos índices pluviométricos, aumento da biomassa terrestre e oceânica pela aceleração da função clorofiliana, além do aumento na incidência de

doenças¹⁷.

Apesar de serem considerados gases-traços, os compostos refrigerantes aqui já citados, tem um peso significativo nos problemas ambientais relatados, em decorrência do tempo de vida dessas espécies (τ_{atm}), bem como os seus altos potenciais de aquecimento global (GWP) e de esgotamento do ozônio (ODP). Esses dados podem ser visualizados tabela 1.1.

Tabela 1.1. Propriedades atmosféricas de gases refrigerantes, considerando uma escala de tempo de 100 anos. Valores obtidos da referência 17.

Nome industrial	Fórmula química	τ_{atm} (anos)	ODP	GWP
Clorofluorcarbonetos (CFCs)				
11	CFCl_3	50	1,0	3.800
12	CF_2Cl_2	102	0,82	8.100
13	CF_3Cl	640	~1	11.700
113	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$	85	0,90	4.800
114	$\text{CClF}_2\text{CClF}_2$	300	0,85	9.200
115	CClF_2CF_3	1700	0,40	9.300
Hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs)				
22	CHF_2Cl	13,3	0,04	1500
123	CHCl_2CF_3	1,4	0,014	90
124	CHClFCF_3	5,9	0,03	470
142b	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$	19,5	0,05	1800
Hidrofluorcarbonetos (HFCs)				
23	CHF_3	250	<0,0004	11.700
125	CHF_2CF_3	36	<0,00003	2.800
134 ^a	CH_2FCF_3	14	<0,000015	1.300
236fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	250	~0	6.300
245fa	$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	8,8	~0	820

Como já citado anteriormente, há vários indícios de que as moléculas de CFC's e HCFC's ao atingirem a atmosfera, são degradadas pela ação da radiação ultravioleta, decompondo-se e liberando cloro radicalar. Assim, para prever o impacto ambiental destas moléculas é fundamental entender o mecanismo das reações que ocorrem na atmosfera. Sendo assim, é importante investigar

estruturas moleculares e superfícies de energia potencial (SEPs) envolvidas nestes mecanismos, o que permite estimar as barreiras de ativação associadas às diferentes etapas do processo. Este tratamento fornece parâmetros que são indispensáveis para a realização de estudos comparativos envolvendo os vários HCFCs, visando determinar quais os mais nocivos e qual a razão para isso. Além disso, várias etapas do mecanismo envolvem reações fotoquímicas, o que inclui estados moleculares excitados, requerendo o uso de métodos multiconfiguracionais e multireferência para uma descrição razoável da função de onda.

Capítulo 2: Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas da série de moléculas $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$), bem como a superfície de energia potencial para a dissociação do átomo de cloro no estado fundamental (S_0) e estados excitados de valência $n \rightarrow \sigma^*$ de mais baixa energia (S_1 e S_2), utilizando métodos de química quântica altamente correlacionados.

2.2. Objetivos Específicos

- (i) Comparar o efeito da substituição do átomo de flúor por hidrogênio nos parâmetros geométricos, energia de excitação vertical e energia de dissociação para liberação de cloro;
- (ii) Comparar o desempenho dos métodos multiconfiguracionais e multi-referência;
- (iii) Verificar a reprodutibilidade dos diferentes métodos de química quântica na descrição das energias de excitação vertical.

Capítulo 3: Fundamentação Teórica

3. Fundamentação Teórica

Na Química Quântica as soluções da equação de Schrödinger são utilizadas para fazer previsões acerca de propriedades, reatividades e conformações moleculares dentre outros problemas químicos.

Apesar do pessimismo e ceticismo inicialmente estabelecido pela comunidade experimental, esta área da química prosperou e hoje, numa era de aceitação, é capaz não apenas de atuar como ferramenta de apoio na análise e interpretação de dados experimentais, mas também de fazer previsões teóricas que muitas vezes precedem os experimentos¹⁸.

A aliança entre o formalismo quântico e os recursos computacionais originou a Química Quântica Computacional, e graças ao desenvolvimento de novos métodos teóricos e softwares, além do avanço tecnológico de equipamentos (computadores e periféricos), esta área vem se popularizando nos últimos anos¹⁹.

3.1. Equação de Schrödinger

Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger, baseando-se na hipótese do comportamento dual (onda-partícula) do elétron (Teoria de de Broglie) e na teoria de Hamilton-Jacobi, desenvolveu a Mecânica Quântica Ondulatória, cujo resultado principal é a equação para cálculos das energias de átomos e moléculas, mais conhecida como equação de Schrodinger²⁰.

Na mecânica quântica, descreve-se o estado de um sistema postulando a existência de uma função das coordenadas das partículas, denominada função de onda (Ψ), que contém toda informação que é possível conhecer a cerca do sistema. Porém, para ser considerada fisicamente aceitável Ψ deverá ser unívoca, contínua e quadraticamente integrável ($\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$). Para os estados do contínuo, se omite o requerimento de integrabilidade quadrática.

Como o estado geralmente varia com o tempo, Ψ também é função do tempo. Assim, a equação de Schrödinger descrita abaixo (equação 1) nos diz

como a função de onda varia com o tempo.

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(r, t)}{\partial r^2} + V(r, t) \Psi(r, t) \quad (1)$$

onde r representa o conjunto das três coordenadas do espaço - $r=(x,y,z)$, $i = \sqrt{-1}$, \hbar é uma constante definida como $\hbar \equiv h/2\pi$, sendo h a constante de Planck, m é a massa da partícula e $V(r, t)$ é a função da energia potencial do sistema.

Para os casos em que a função da energia potencial V não varia com o tempo, a equação de Schrödinger pode ser reescrita como:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(r, t)}{\partial r^2} + V(r) \Psi(r, t) \quad (2)$$

As funções de onda que são soluções da equação 2 podem ser escritas como o produto de uma função do tempo por uma função das coordenadas r .

$$\Psi(r, t) = f(t)\psi(r) \quad (3)$$

Substituindo essa nova função de onda (eq. 3) na equação de Schrödinger (eq. 2) e manipulando adequadamente, obteremos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(r)}{\partial r^2} + V(r)\psi(r) = E\psi(r) \quad (4)$$

onde

$$\Psi(r, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(r) \quad (5)$$

A equação 4 é denominada equação de Schrödinger independente do tempo e também pode ser encontrada em sua forma mais reduzida:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (6)$$

onde \hat{H} é um operador matemático denominado Hamiltoniano que aplicado a uma função de onda, nos dá a energia total do sistema E . Esta equação possui duas

incógnitas: a energia E e as funções de onda $\psi(r)$. Para obtê-las é necessário impor condições adicionais (condições de contorno) à $\psi(r)$. Essas condições impostas determinam as energias permitidas do sistema.

Logo após o desenvolvimento da equação de Schrödinger, Max Born propôs uma interpretação estatística para a mecânica quântica. Baseando-se no fato de que as funções de onda não têm significado físico, postulou que a quantidade $|\Psi(r, t)|^2 dr$ é a probabilidade de encontrar a partícula em um tempo t no elemento de volume dr , centrado no ponto r .

Para os casos em que a energia potencial é função apenas das coordenadas espaciais, os estados são descritos pela equação 5, resultando em uma densidade de probabilidade do tipo:

$$|\Psi(r, t)|^2 dr = |\psi(r)|^2 \quad (7)$$

Neste caso a densidade de probabilidade não varia com o tempo, caracterizando os chamados estados estacionários ou estados de energia constante.

Na maioria das vezes, a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo é suficiente para explicar diversos fenômenos, contudo, os únicos casos tratáveis analiticamente são: partícula na caixa, oscilador harmônico, rotor rígido e átomos hidrogenóides. A solução para este último caso resultou na obtenção dos níveis de energia e , portanto, as propriedades espectroscópicas desses sistemas.

Uma vez que só existem soluções analíticas para equação de Schrödinger para sistemas moleculares simples (H_2^+ , por exemplo), o maior desafio dos químicos quânticos é obter soluções aproximadas para sistemas químicos mais complexos.

3.2. Sistemas Moleculares

Para um sistema molecular, o operador Hamiltoniano \hat{H} geralmente leva em conta cinco tipos de contribuições diferentes para a energia total, como mostrado

na equação 8. Em situações mais complicadas, como na presença de campos externos (elétrico ou magnético) ou eventos envolvendo elementos pesados com acoplamento spin-orbita, levam-se em consideração outras interações, inclusive os efeitos relativísticos. Portanto, outros termos são necessários no Hamiltoniano²¹.

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (8)$$

onde i e j correspondem a elétrons, k e l referem-se aos núcleos, m_e é a massa do elétron, m_k é a massa do núcleo k , ∇^2 é o operador Laplaciano ($\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$), e é a carga do elétron, Z é o número atômico e r_{ab} é a distância das partículas a e b . Os dois primeiros termos da equação 8 referem-se às energias cinéticas dos elétrons e núcleos, respectivamente. O terceiro termo representa a atração Coulômbica entre elétrons e núcleos. Os últimos termos dizem respeito à energia potencial de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

As funções de onda e as energias de uma molécula se obtêm a partir da equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(r_i, r_k) = E\psi(r_i, r_k) \quad (9)$$

sendo r_i e r_k representações das coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente. Porém, o problema crucial em todos os cálculos de estrutura eletrônica é a presença da energia potencial elétron-elétron, que depende da distância entre elétrons r_{ij}^{-1} , de acordo com o quarto termo da equação 8²². Por esta razão, a equação acima não tem solução analítica e para resolvê-la, algumas aproximações serão necessárias.

3.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é tida como uma das aproximações mais fundamentais da química quântica. Nela reside o fato de que, em condições

físicas normais, os núcleos de sistemas moleculares estão se movendo muito mais lentamente que os elétrons, visto que prótons e nêutrons são cerca de 1800 vezes mais massivos que os elétrons. Em termos práticos, a “relaxação” eletrônica com respeito ao movimento nuclear é instantânea²¹. Desta forma, é possível desacoplar estes dois movimentos e calcular as energias eletrônicas para posições nucleares fixas.

Assim, de acordo com esta aproximação, o segundo termo da equação 8, referente à energia cinética dos núcleos, pode ser eliminado, e o último termo desta mesma equação, referente às repulsões entre núcleos, pode ser considerado constante. Origina-se assim, um Hamiltoniano puramente eletrônico \hat{H}_{el} .

$$\hat{H}_{el} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (10)$$

O termo referente às repulsões entre núcleos pode ser descrito de acordo com a equação 11.

$$V_{NN} = \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (11)$$

Como dito anteriormente, V_{NN} é constante para uma dada configuração nuclear e independe das coordenadas eletrônicas. Assim, a função de onda total passa a ser descrita como o produto da função de onda eletrônica e nuclear. A função de onda eletrônica, descrita pela eq. 12, depende parametricamente das coordenadas nucleares. Ou seja, para cada posição nuclear, correspondente às diferentes geometrias, é obtida uma solução para a função de onda eletrônica.

$$\Psi_{el} = \Psi_{el,n}(r_i; r_k) \quad (12)$$

Assim, a energia eletrônica, dada pela equação 13, está relacionada com a energia total da molécula com a inclusão da repulsão internuclear mediante a equação 14.

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (13)$$

$$E_{TOTAL}(r_k) = E_{el} + V_{NN} \quad (14)$$

Adicionalmente, o Hamiltoniano nuclear referente ao movimento dos núcleos em um campo médio de elétrons, é descrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_{nucl} = \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 + E_{TOTAL} \quad (15)$$

A energia total gera um potencial para o movimento nuclear que é descrito na forma de uma superfície como esquematizado na figura 3.1.

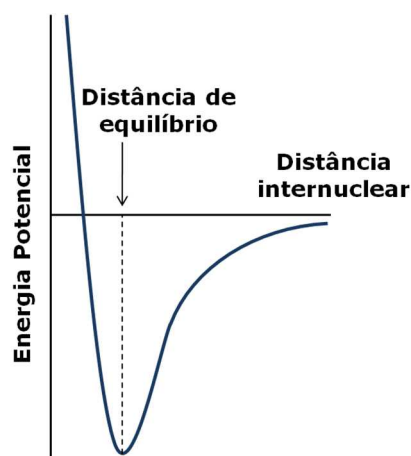


Figura 3.1. Curva de energia potencial para espécies diatômicas²¹.

Soluções da equação de Schrödinger nuclear (eq. 16) descrevem a vibração, rotação e translação molecular²³.

$$\hat{H}_{nucl}\psi_{nucl} = E\psi_{nucl} \quad (16)$$

onde E inclui as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional de uma molécula.

3.2.2 Produto de Hartree

Mesmo tendo desacoplado os movimentos nucleares e eletrônicos em um sistema molecular, ainda é impossível resolver a equação de Schrödinger

envolvendo o Hamiltoniano¹ abaixo (eq. 17).

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (17)$$

Porém, se considerarmos um sistema mais simples contendo apenas elétrons não interagentes, o terceiro termo da equação 17 é eliminado, sendo o Hamiltoniano expresso na forma:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h_i \quad (18)$$

sendo N o número total de elétrons e h_i é o Hamiltoniano de um elétron definido, em unidades atômicas, como:

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (19)$$

onde M é o número total de núcleos.

Com isso, as autofunções do Hamiltoniano definido pela equação 19, devem satisfazer a equação de Schrödinger monoelétrica (eq. 20).

$$h_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (20)$$

Como o Hamiltoniano \hat{H} é a soma dos Hamiltonianos monoelétrônicos, as autofunções de muitos elétrons são construídas a partir do produto das autofunções de um elétron (eq. 21).

$$\Psi_{HP} = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \quad (21)$$

Isso resulta em uma equação de autovalores do tipo:

$$\hat{H} \Psi_{HP} = E \Psi_{HP} \quad (22)$$

¹ O Hamiltoniano descrito na equação 17 é o Hamiltoniano puramente eletrônico (\hat{H}_{el})

com autovalor E , que nada mais é do que a soma das energias dos orbitais (eq. 23).

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N \quad (23)$$

A função de onda para muitos elétrons descrita na equação 21 é denominada “Produto de Hartree”, também conhecida como “modelo de partículas independentes” visto que a probabilidade de encontrar o elétron 1 em um dado ponto do espaço é independente da posição do elétron 2 quando esta função é usada.

3.2.3 O Hamiltoniano de Hartree

Como dito anteriormente, o Hamiltoniano definido pelas equações 18 e 19 não inclui as repulsões inter-eletrônicas, e as funções de onda ψ_i que formam o Produto de Hartree são autofunções do operador h_i definido como:

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i\{j\} \quad (24)$$

sendo $V_i\{j\}$ um potencial de interação experimentado pelo i -ésimo elétron devido a presença dos outros elétrons ocupando o orbital $\{j\}$. Este potencial pode ser calculado através da equação abaixo (eq. 25):

$$V_i\{j\} = \sum_{i \neq j} \int \frac{\rho_j}{r_{ij}} dr \quad (25)$$

onde $\rho_j = |\psi_j|^2$ é a densidade de carga associada ao elétron j .

A partir deste ponto tem-se um impasse, visto que a tarefa dos cálculos (eq. 20) é determinar as funções de onda individuais ψ , mas é necessário conhecê-las para usá-las no hamiltoniano monoelétrônico (eq. 24). Pensando nisso, Hartree, em 1928, propôs um método iterativo denominado SCF (*self-consistent field*).

No procedimento do SCF, a primeira etapa consiste em empregar funções

aproximadas ou “funções tentativas” para todos os orbitais moleculares ocupados² e usá-las para construir os operadores de um elétron h . Soluções de cada equação integro-diferencial, eq. 20, darão um novo conjunto de ψ , diferentes das funções iniciais usadas como chute.

Com esse novo conjunto de ψ , provavelmente mais correto, determinam-se os vários ρ necessários e a partir destes, encontram-se novos Hamiltonianos monoelétrônicos e assim sucessivamente. Este processo é repetido até a obtenção do melhor conjunto de ψ denominados “orbitais SCF convergidos”²¹.

De acordo com o princípio variacional²² o melhor conjunto de ψ é aquele que minimiza a energia total dada pela equação abaixo:

$$E = \frac{\int \Psi_{\text{HP}}^* \hat{H} \Psi_{\text{HP}} d\tau}{\int \Psi_{\text{HP}}^* \Psi_{\text{HP}} d\tau} \quad (26)$$

Neste caso, a energia do sistema não será a soma dos autovalores ε dos operadores monoelétrônico h , uma vez que a energia ε_i leva em conta a repulsão inter-eletrônica entre o elétron i e o elétron j (eq. 25) e a energia ε_j também considera esta mesma interação, de modo que a soma dos autovalores ε contabiliza a interação entre um par i e j duas vezes.

Deste modo, temos que a energia do sistema é descrita na forma:

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\psi_i|^2 |\psi_j|^2}{r_{ij}} dr_i dr_j \quad (27)$$

sendo a integral dupla denominada “integral de Coulomb”, frequentemente abreviada como J_{ij} .

As primeiras tentativas para resolução da equação de Schrödinger envolvendo estrutura eletrônica foram baseadas no modelo de partículas independentes descrito acima. Neste caso, um sistema de N -elétrons é transformado em N sistemas de um único elétron, com cada partícula

² No caso de Hartree, orbitais atômicos, uma vez que ele trabalhava exclusivamente com átomos.
Dissertação de Mestrado

movimentando-se num campo médio gerado pela presença dos N-1 corpos restantes.

3.2.4 Spins-Orbitais e Anti-Simetria

As funções de onda descritas como Produto de Hartree (eq. 21) dependem somente das coordenadas espaciais dos elétrons. Porém, para descrever um elétron corretamente é necessário especificar o seu número quântico de spin. Este número é uma consequência natural da aplicação da mecânica quântica relativística ao elétron, como primeiramente demonstrado por Dirac. Com isso, o elétron pode existir em dois diferentes estados, com $m_s = +1/2$, denotado α ou \uparrow e $m_s = -1/2$, denotado β ou \downarrow .

Assim, é necessário introduzir uma nova coordenada na função de onda, passando o elétron a ser descrito não somente por três coordenadas espaciais r , mas também por uma coordenada de spin ω . Geralmente este conjunto de coordenadas é denotado por:

$$x = \{r, \omega\} \quad (28)$$

Com isso, a equação 21 pode ser reescrita como:

$$\Psi_{\text{HP}} = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) \quad (29)$$

onde as funções χ são denominadas spins-orbitais.

Outra implicação do spin diz respeito à simetria da função de onda e ao tipo de estatística que as partículas seguem, uma vez que existem partículas com spins semi-inteiros e outras, com spins inteiros. No caso de elétrons ($m_s=1/2$), as funções de onda devem ser anti-simétricas, ou seja, devem mudar de sinal quando 2 partículas quaisquer mudam de posição:

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (30)$$

No segundo membro da equação 30, duas partículas foram trocadas. A partícula inicialmente designada por i ocupa as coordenadas da partícula

inicialmente designada por j .

Portanto, a função de onda descrita como Produto de Hartree (eq. 29) não é fisicamente aceitável, uma vez que não satisfaz a condição de anti-simetria e não leva em conta a indistinguibilidade dos elétrons no momento em que distingue o elétron 1 ocupando o orbital χ_1 , o elétron 2 ocupando o orbital χ_2 , e assim por diante.

3.2.5 Determinante de Slater

Considerado um sistema com dois elétrons, a função descrita como Produto de Hartree tem a forma:

$$\Psi_{\text{HP}}(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad (31)$$

com o elétron 1 ocupando χ_i e elétron 2, χ_j .

Por outro lado, se o elétron 1 ocupar χ_j e o elétron 2 ocupar χ_i a função é dada:

$$\Psi_{\text{HP}}(x_1, x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \quad (32)$$

Em ambos os casos (eqs. 31 e 32), o produto de Hartree faz distinção entre os elétrons, contrariando o princípio da anti-simetria, porém, uma combinação linear apropriada destes dois produtos gera uma função de onda anti-simétrica (eq. 33)

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-\frac{1}{2}}(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)) \quad (33)$$

onde o valor $2^{-1/2}$ é um fator de normalização.

Esta função de onda pode ser reescrita na forma de determinante:

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (34)$$

que é chamado de Determinante de Slater (DS).

Generalizando para um sistema de N-elétrons, obtêm-se:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (35)$$

sendo $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ o fator de normalização.

A função acima (eq. 35) pode ser descrita de uma forma mais compacta, considerando apenas os elementos diagonais do determinante:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \det|\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \dots \chi_k(x_N)| \quad (36)$$

O determinante de Slater tem N elétrons ocupando N spins-orbitais $(\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k)$ sem especificar qual elétron está em determinado orbital. As linhas do determinante são classificadas pelos elétrons: primeira linha x_1 , segunda linha x_2 , e etc., enquanto que as colunas são classificadas pelos spins-orbitais: primeira coluna χ_i , segunda coluna χ_j e assim sucessivamente. Mudar dois elétrons de posição é equivalente a mudar duas linhas (ou duas colunas) no determinante de Slater, ocasionando uma mudança de sinal do determinante. Ter quaisquer dois elétrons ocupando o mesmo spin-orbital equivale a duas linhas idênticas no DS, gerando um determinante nulo. Essas propriedades do determinante garantem que a função de onda por ele descrita obedece ao Princípio da Anti-simetria. Essa aplicação foi primeiramente explorada por Slater em 1929.

Considerando o determinante dado na equação 34 em sua forma mais compacta, temos:

$$\Psi(x_1, x_2) = (N!)^{-1/2} \det|\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)| \quad (37)$$

Se os dois elétrons possuem spins opostos e ocupam diferentes orbitais, tem-se:

$$\chi_i(x_1) = \psi_i(1)\alpha(1) \quad (38)$$

$$\chi_j(x_2) = \psi_j(2)\beta(2) \quad (39)$$

resultando na função anti-simetrizada abaixo:

$$\Psi(x_1, x_2) = \psi_i(1)\alpha(1)\psi_j(2)\beta(2) - \psi_i(2)\alpha(2)\psi_j(1)\beta(1) \quad (40)$$

A energia de repulsão inter-eletrônica proveniente do sistema acima (eq. 40) será:

$$\begin{aligned} & \int \Psi \frac{1}{r_{12}} \Psi dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 \\ &= \frac{1}{2} \left[\int |\psi_i(1)|^2 |\alpha(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(2)|^2 |\alpha(2)|^2 dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 \right. \\ & \quad - 2 \int \psi_i(1) \psi_j(1) |\alpha(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) \psi_i(2) |\alpha(2)|^2 dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 \\ & \quad \left. + \int |\psi_i(2)|^2 |\alpha(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(1)|^2 |\alpha(1)|^2 dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\int |\psi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(2)|^2 dr_1 dr_2 \right. \\ & \quad - 2 \int \psi_i(1) \psi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) \psi_i(2) dr_1 dr_2 \\ & \quad \left. + \int |\psi_i(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(1)|^2 dr_1 dr_2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \left(J_{ij} - 2 \int \psi_i(1) \psi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) \psi_i(2) dr_1 dr_2 + J_{ij} \right) \\ &= J_{ij} - K_{ij} \end{aligned} \quad (41)$$

onde J_{ij} é o operador de Coulomb (o mesmo que aparece quando o Produto de Hartree é usado como função de onda) e K_{ij} , o operador de troca.

Portanto, anti-simetrizar o Produto de Hartree para obter um determinante de Slater introduz os chamados “efeitos de troca”, assim denominados porque derivam do requerimento de $|\Psi|^2$ ser invariante às mudanças de coordenadas de quaisquer dois elétrons²³. Ou seja, o determinante de Slater incorpora a

correlação de troca, significando que o movimento de dois elétrons com spins paralelos é correlacionado, reduzindo a probabilidade de encontrar dois elétrons de mesmo spin em uma mesma região do espaço. Essa característica que envolve cada elétron é conhecida como 'Fermi hole'.

3.2.6 Método de Hartree-Fock-Roothaan-Hall

Fock foi o primeiro a propor a utilização do procedimento SCF de Hartree em funções de onda determinantis de Slater²¹. A única diferença no processo é que a interação de cada elétron com o campo médio gerado pelos outros elétrons inclui os efeitos de troca na repulsão de Coulomb.

Assim, o operador monoelétrônico de Fock é definido para cada elétron i como:

$$f_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i^{\text{HF}}\{j\} \quad (42)$$

onde o termo referente ao potencial de HF é $2J_i - K_i$.

Assim, a Equação de Schrödinger, equação 20, pode ser reescrita utilizando-se o operador de Fock (equação 42), de modo que o cálculo de orbitais moleculares se resume à resolução de um conjunto de equações integro-diferenciais do tipo:

$$f_i\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (43)$$

onde as funções ψ_i correspondem a parte espacial. A função de onda completa é dada pelo produto entre a parte espacial e de spin.

Embora bastante útil, o processo HF-SCF resulta em equações muito complexas para moléculas, sendo, portanto, aplicável apenas a átomos²².

Diante deste desafio, Roothaan²⁴ e Hall independentemente sugeriram o uso de uma combinação linear de funções de base conhecidas para descrever a função de onda molecular. Geralmente essas funções são os orbitais atômicos e o procedimento é então conhecido como "Combinação Linear de Orbitais Atômicos"

(Linear Combination of Atomic Orbitals). Neste processo, cada função de onda espacial ψ_i é expressa como uma combinação linear de K funções de base ϕ_μ

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (44)$$

onde $C_{\mu i}$ são os coeficientes da expansão.

A partir de um conjunto de K funções de base, pode-se obter K funções de onda espaciais linearmente independentes. Assim, ao invés de se calcular os orbitais moleculares de HF, se calcula apenas o conjunto dos coeficientes de expansão $C_{\mu i}$.

Substituindo a expansão linear (eq. 44) na equação de Hartree-Fock (eq. 43), obtêm-se:

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}(1) \quad (45)$$

multiplicando ambos os lados da equação por $\phi_{\mu}^*(1)$ e integrando:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) dr_1 \quad (46)$$

Deste modo, surgem duas matrizes. A primeira é a matriz de sobreposição S , com os elementos:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) dr_1 \quad (47)$$

e a segunda é a matriz de Fock F com os elementos:

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) dr_1 \quad (48)$$

Então, a equação 46 torna-se

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (49)$$

que é uma das K equações simultâneas (uma para cada valor de i) denominadas equações de Roothaan.

O conjunto total das K equações, pode ser escrito como uma simples equação de matriz.

$$FC = SC\varepsilon \quad (50)$$

onde C é uma matriz KxK dos coeficientes de expansão $C_{\nu i}$ e ε é uma matriz diagonal KxK das energias dos orbitais ε_i . Vale salientar que serão obtidas as energias de k orbitais moleculares, sendo alguns destes ocupados e outros não (denominados orbitais virtuais).

As equações de Roothaan têm uma solução não-trivial somente se a equação secular abaixo for satisfeita:

$$\det|F - \varepsilon_i S| = 0 \quad (51)$$

Esta equação não pode ser resolvida diretamente porque os elementos da matriz $F_{\mu\nu}$ envolvem as integrais de Coulomb e de Troca, que também dependem das funções de onda espaciais. Assim, é adotado o método iterativo SCF, obtendo com cada iteração um novo conjunto de coeficientes $C_{\nu i}$ e continuamente até a escolha do conjunto de coeficientes da combinação linear das funções de base que minimizem a energia eletrônica total do sistema.

3.2.7 Conjunto de Base

Como visto anteriormente, as funções de onda são construídas a partir de um conjunto de funções matemáticas denominadas conjunto de base. Se a base forma um conjunto completo, então a sua expansão é tida como exata. Contudo, para obter um conjunto completo é necessário utilizar um número infinito de funções, o que ainda é impraticável. Assim, utiliza-se uma base “truncada” (finita) para descrever o sistema.

A escolha da base e simultaneamente do nível de teoria que se pretende usar é essencial para determinar a qualidade do cálculo.

Geralmente, escolhe-se a base que melhor descreve o sistema e que gere resultados quimicamente aceitáveis (compatíveis com os resultados experimentais). Quanto maior o número de funções utilizadas em sua base, mais “exato” é o cálculo e maior é a demanda computacional requerida. Assim, deve-se também levar em consideração a relação custo-benefício em termos computacionais.

Essencialmente existem dois tipos de funções: Slater (STO-Slater Type Orbital) e Gaussianas (GTO- Gaussian Type Orbital).

Uma das principais características das STO's está diretamente relacionada à semelhança destas funções com os orbitais atômicos hidrogenóides. Contudo, estas funções apresentam limitações significativas na teoria HF, visto que não há soluções analíticas disponíveis para os cálculos das integrais de três e quatro centros, reduzindo severamente sua utilidade em sistemas moleculares.

Para corrigir essa deficiência, a parte radial da função STO é alterada de e^{-r} para e^{-r^2} , adquirindo a forma de uma função Gaussiana e gerando a função GTO representada pela equação abaixo.

$$\phi^{GTO} = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (52)$$

onde N é uma constante de normalização, α um expoente que controla a largura da GTO e i, j e k são números inteiros não-negativos que ditam a natureza do orbital no eixo cartesiano.

Embora sejam convenientes do ponto de vista computacional, as GTO's têm características específicas que diminuem a sua utilidade como funções de base. Uma delas é a forma da porção radial do orbital. Para as funções do tipo s, as GTOs são planas e diferenciáveis no núcleo ($r = 0$), mas os verdadeiros orbitais atômicos hidrogenóides têm um cúspide nesta região. Além disso, o fator exponencial das funções GTO's ocasiona uma rápida redução na amplitude da

função com a distância, quando comparada com as STO's (figura 3.2).

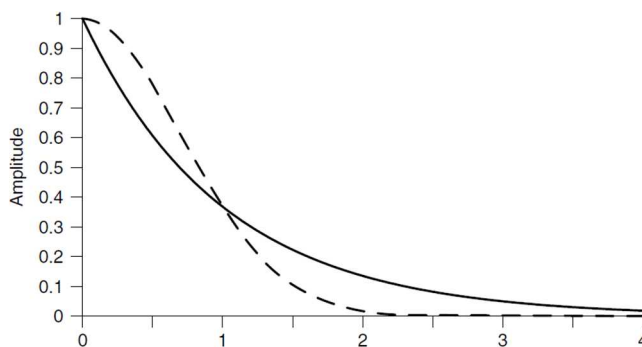


Figura 3.2: Comportamento de e^{-x} para $x=r$ (linha sólida) e $x=r^2$ (linha tracejada).

A fim de combinar as melhores características das funções STO (forma radial adequada) e GTO (eficiência computacional), os cálculos SCFs utilizam uma combinação linear de GTO's para reproduzir o mais fielmente possível uma STO.

$$\phi^{CGF} = \sum_{a=1}^M c_a \phi^{GTO} \quad (53)$$

onde M corresponde ao número de gaussianas usadas na combinação linear, os coeficientes c 's são escolhidos de modo a ajustar a curva do somatório das funções de base para garantir a melhor semelhança destas com as STO's.

As funções GTO's utilizadas na combinação linear são denominadas "primitivas" e darão origem a conjuntos contraídos ϕ^{CGF} (CGF – contracted gaussian function).

Descobriu-se que a melhor combinação de velocidade e precisão (quando comparados com os cálculos usando STO) foi alcançada quando utilizadas 3 funções GTO's para representar uma STO, surgindo assim a base STO-3G.

Quando o orbital atômico é descrito apenas por uma única função, a base é denominada como mínima. Uma base com duas funções ou dois conjuntos contraídos para cada orbital é classificada como duplo-zeta (DZ - double zeta), uma base com três funções ou três conjuntos contraídos é denominada triplo-zeta

(TZ -triple-zeta), e assim sucessivamente.

Geralmente, as camadas mais internas dos átomos não sofrem alterações significativas com a mudança do ambiente molecular, de modo que não há um ganho real, quimicamente falando, em descrever os orbitais de caroço com mais de um conjunto contraído. Porém, os orbitais de valência necessitam de uma maior flexibilidade e devem ser descritos com dois, três, ou mais conjuntos. Neste caso, as funções são denominadas duplo-zeta de valência desdobrada, triplo-zeta de valência, etc. Exemplos modernos destes tipos de base são as cc-pCVDZ e cc-pCVTZ, conhecidas como base de Dunning, onde a sigla significa "correlation-consistent polarized Core and Valence Double/Triple Zeta".

Quando há formação de ligação nas moléculas, os orbitais atômicos são distorcidos (ou polarizados) por átomos adjacentes. Este fenômeno pode ser levado em consideração incluindo-se funções com um momento angular mais alto do que as já existentes. Ou seja, adicionam-se orbitais do tipo p para o hidrogênio e do tipo d para os átomos pesados da primeira fileira da tabela periódica, por exemplo. Estas funções são denominadas "funções de polarização".

Em ânions, complexos fracamente ligados, estados excitados, ou em qualquer sistema molecular com elétrons fracamente ligados, os orbitais moleculares são extremamente difusos. Portanto, é necessário introduzir "funções difusas" na base. Neste procedimento são incluídas funções primitivas s adicionais para o átomo de hidrogênio e funções s e p para os demais átomos da primeira fileira, com expoentes menores do que os já existentes nas funções de mesma simetria. No conjunto de base cc-pVnZ (bases de Dunning), funções difusas em todos os átomos são indicadas pelo prefixo "aug" (augmented). Nelas, um conjunto de funções difusas é adicionado para cada momento angular já presente. Assim, aug-cc-pVTZ tem funções difusas f , d , p e s em átomos pesados e funções difusas d , p e s em átomos de H e He.

3.3. Métodos Pós-Hartree-Fock

Embora seja notavelmente bem-sucedida em alguns casos, a aproximação

de Hartree-Fock possui diversas limitações, e envolve, pelo menos, quatro fontes de erro: i) a não inclusão ou tratamento incompleto da correlação eletrônica, ii) o fato da base ser incompleta, iii) efeitos relativísticos e iv) desvios à aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)²⁰.

Destes, a fonte de erro mais problemática é a energia de correlação, uma vez que os erros devido aos efeitos relativísticos e à ABO são de menor importância, sobretudo, para átomos leves e o problema da base pode ser amenizado através de uma escolha adequada, atendendo às dimensões do sistema.

O erro referente à energia de correlação surge pelo fato do método HF tratar as interações entre os elétrons de forma média, enquanto as interações reais são instantâneas, ou seja, ele ignora o movimento correlacionado de cada elétron com todos os outros (correlação dinâmica).

Outro tipo de correlação eletrônica é ignorado quando não é possível descrever o sistema com um único determinante de Slater: no caso em que os orbitais de fronteira possuem energias próximas ou iguais (são degenerados), por exemplo. Esta é denominada correlação não-dinâmica.

De um modo geral, a energia de correlação é definida como a diferença entre a energia exata numa aproximação não relativística (ε_0) e a energia calculada na aproximação de Hartree-Fock não relativística (E_0).

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_0 \quad (54)$$

A energia de correlação será sempre negativa, visto que a energia de HF é sempre maior do que a energia exata.

A seguir serão descritas formas de incluir correlação dinâmica e não-dinâmica nas funções de onda usando alguns métodos pós-Hartree-Fock.

3.3.1 Método de Interação de Configurações (CI)

Uma maneira de recuperar a energia de correlação eletrônica dinâmica negligenciada no método Hartree-Fock é através da aplicação do método CI

(*configuration interaction*).

De um modo geral, o método CI baseia-se no teorema da expansão, no qual a função de onda para um sistema de N elétrons pode ser uma combinação linear de todos os possíveis determinantes de Slater, que podem ser construídos com um dado conjunto de spins-orbitais, incluindo configurações excitadas.

Se considerarmos todas as configurações excitadas que podem ser geradas a partir do determinante de HF (Φ_0), produzimos uma função CI:

$$\psi_{CI} = a_0\Phi_0 + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots = \sum_i a_i\Phi_i \quad (55)$$

onde cada Φ_i é uma função de configuração de estado (CSF – *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).

O cálculo CI para a energia é realizado variando os coeficientes a_i de cada DS de modo a minimizar a energia:

$$E_{CI} = \frac{\langle \psi_{CI} | \hat{H} | \psi_{CI} \rangle}{\langle \psi_{CI} | \psi_{CI} \rangle} = \sum_{ij} \frac{a_i^* a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle}{a_i^* a_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle} \quad (56)$$

Em ψ_{CI} somente serão incluídas funções de configuração Φ_i que possuam as mesmas propriedades de simetria que o estado em questão. Por exemplo, o estado fundamental do H_2 é um estado $^1\Sigma_g^+$, e um cálculo CI do estado fundamental do H_2 só incluiria CSF's que correspondem a termos $^1\Sigma_g^+$.

O número de possíveis CSF's com simetria apropriada aumenta rapidamente conforme cresce o número de elétrons e o número de funções de base. Se todas as possíveis CSF's forem incluídas no cálculo, este é denominado cálculo 'full CI', e é o melhor cálculo CI que se pode realizar. Porém, devido ao grande número de CSF's, os cálculos full CI são impraticáveis, exceto para

moléculas pequenas com funções de base pequenas.

Portanto, é necessário decidir que tipos de funções de configuração contribuem mais na construção de ψ_{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. A expansão que considera apenas excitações simples e duplas (CISD) é tida como eficiente em relação à energia recuperada e a demanda computacional requerida.

Cálculos CI que incluem excitações simples, duplas, triplas e quádruplas são designados CISDTQ. No entanto, dependendo da base utilizada, CISDTQ envolverá um grande número de determinantes e não será computacionalmente viável. Como os determinantes referentes às excitações quádruplas podem ser importantes no cálculo da energia de correlação, uma fórmula simples, conhecida como a correção de Davidson foi proposta para estimar a contribuição ΔE_Q dos determinantes de excitação quádrupla para a energia de correlação:

$$\Delta E_Q = (1 - C_0^2)(E_{CI} - E_R) \quad (57)$$

onde E_{CI} é a energia do estado fundamental e C_0 é o coeficiente de Φ_0 (para a função de onda normalizada na equação 55), ambos obtidos a partir de um cálculo CI. E_R é a energia de referência do estado fundamental associado à Φ_0 obtido, geralmente, a partir de um cálculo HF-SCF.

Resumidamente, a energia de Davidson corresponde a uma correção a *posteriori* na energia de modo a estimar o efeito das excitações quádruplas.

O CI truncado traz consigo outra séria deficiência: falta de consistência no tamanho (size-consistency). Um método é considerado consistente no tamanho quando a energia de duas moléculas (ou fragmentos) calculada a uma separação muito grande (não-interagentes) é igual a duas vezes a energia de uma molécula individual (ou fragmento).

Como seria de esperar de uma teoria formalmente exata, o full CI é consistente no tamanho, mas o CISD, bem como todas as outras formas do CI

truncado, não possui essa propriedade. A magnitude do erro envolvendo a consistência no tamanho aumenta conforme aumenta o tamanho da molécula. No entanto, usando a correção de Davidson pode-se reduzir este erro de forma significativa.

3.3.2 Método Multiconfiguracional SCF (MCSCF)

Diversos problemas em química computacional são de natureza multireferência. Quimicamente falando, um problema é multireferência se para a molécula ou reação em questão a aproximação de um elétron é quantitativamente e qualitativamente errada¹⁹. Praticamente todas as reações que envolvem quebras de ligações são deste tipo, bem como alguns estados eletronicamente excitados de várias moléculas. Uma função de onda quem possui flexibilidade suficiente para descrever tais sistemas é a multiconfiguracional SCF (MCSCF-multiconfiguration self-consistent Field).

No método CI descrito anteriormente, os coeficientes de expansão $C_{\mu i}$ da equação 44 são determinados em um cálculo Hartree-Fock SCF inicial e mantidos fixos no cálculo CI subsequente.

Todavia, em um cálculo MCSCF, esses coeficientes $C_{\mu i}$, bem como os coeficientes a_i da equação 55, são otimizados utilizando metodologia variacional. Essa otimização simultânea de ambos os conjuntos de coeficientes de expansão faz com que o MCSCF necessite de uma demanda computacional maior, porém, devido à otimização dos $C_{\mu i}$, resultados mais precisos podem ser obtidos com uma quantidade menor de CSF's.

Um tipo de método MCSCF muito utilizado em estudos de estados excitados é o método SCF de espaço ativo completo (CASSCF-complete active space SCF). Nele, os spins-orbitais (que são otimizados durante o cálculo da determinação dos valores ideais de $C_{\mu i}$) são divididos em três classes: i) Um conjunto de orbitais inativos formados por spins-orbitais de menor de energia que estão duplamente ocupados em todos os determinantes incluídos na Equação 55; ii) um conjunto de orbitais virtuais compostos de spins-orbitais de energia muito alta que estão

desocupados em todos os determinantes e iii) um conjunto de orbitais ativos que estão posicionados energeticamente entre os orbitais inativos e virtuais. Esta classificação está exemplificada na Figura 3.3.

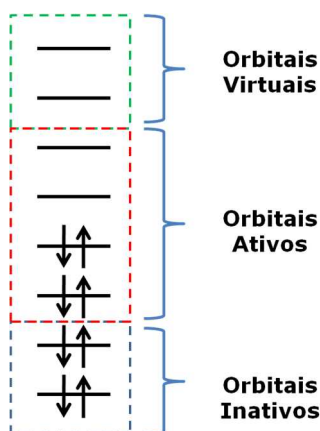


Figura 3.3. Classificação dos orbitais no método CASSCF.

Os elétrons que não estão em orbitais inativos são denominados elétrons ativos. A função de onda é descrita como uma combinação linear de todas as CFC's Φ_i que se pode formar distribuindo os elétrons ativos nos orbitais ativos em todas as formas possíveis, respeitando a simetria do estado tratado. Ou seja, realiza-se um full CI no espaço ativo (CAS). Em seguida, realiza-se um cálculo MCSCF otimizando os conjuntos de coeficientes $c_{\mu i}$ e a_i . Neste caso, a energia de correlação dinâmica é recuperada apenas para os elétrons ativos.

O espaço ativo MCSCF escolhido geralmente é abreviado como $[m,n]$, onde m é o número de elétrons e n é o número de orbitais.

A escolha adequada dos orbitais que serão incluídos no espaço ativo é fundamental para um cálculo CASSCF. O ideal é selecionar orbitais que sofrem alterações substanciais nas características de estrutura eletrônica durante o processo químico de interesse²⁵. Para o estudo de estados excitados, a escolha do CAS é ainda mais complicada, uma vez que os estados excitados normalmente envolvem orbitais acima dos orbitais de valência e por essa razão são necessárias

algumas tentativas e erros pra selecionar orbitais apropriados.

3.3.3 Método Multi-Referência CI (MR-CI)

Embora a função de onda MCSCF tenha flexibilidade suficiente para modelar grandes mudanças na estrutura eletrônica que podem ocorrer durante a reação química, sua energia, infelizmente, não possui precisão suficiente, uma vez que muitos dos elétrons de valência têm sido tratados como camada fechada, sem recuperação da energia de correlação, enquanto que os elétrons ativos têm somente uma recuperação parcial desta correlação²⁵.

Um método amplamente utilizado, que combina os métodos MCSCF e CI convencional é o método Multireferência CI (MRCI-Multireference Configuration Interaction).

De um modo geral, o formalismo do método MRCI é semelhante ao do método CI descrito anteriormente, só que em vez de utilizar uma função de onda HF, usa-se como referência uma função de onda MCSCF.

Assim, no método MRCI primeiramente é realizado um cálculo MCSCF para produzir uma função de onda que é uma combinação linear de várias CSF's $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m$ com orbitais otimizados e que tem um comportamento adequado para todas as configurações nucleares. A partir desta função MCSCF, movem-se os elétrons dos orbitais ocupados das CSF's $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_m$ (chamadas CSF de referência), para os orbitais virtuais, produzindo outras CSF's $\Phi_{m+1}, \dots, \Phi_n$. Assim, escreve-se $\psi = \sum_i a_i \Phi_i$ e realiza-se um cálculo CI para encontrar os melhores coeficientes a_i . Geralmente as CSF de referência contêm determinantes com excitações simples e duplas em relação à Φ_0 e excitações simples e duplas a partir dos determinantes de referência frequentemente são produzidas. Com isso, a função de onda MRCI final incluirá determinantes que são tripla e quadruplamente excitados a partir de Φ_0 .

Por motivos de limitação computacional, tal como acontece no CI de única referência, a maioria dos cálculos MRCI truncam a expansão para incluir somente excitações simples e duplas (MR-CISD), mas devido à inclusão de determinantes

com excitações quádruplas, o erro devido à consistência no tamanho encontrado nos cálculos CISD é diminuído drasticamente.

Apesar de diminuído, o erro de consistência no tamanho continua a existir no cálculo MR-CISD e também pode ser tratado realizando a correção de Davidson (eq 57). A única diferença é que a energia de referência será obtida a partir de um cálculo MCSCF.

Além da correção *a posteriori* de Davidson, alguns métodos tentam modificar as equações CI *a priori* para obter resultados mais precisos²⁶. Um deles é o método MR-AQCC (*multi-reference averaged quadratic coupled cluster*) que, de um modo geral, visa reparticionar o conjunto das CSF's utilizadas na expansão MR-CISD, com o intuito de se aproximar do funcional exato para a energia de correlação, que neste caso é tida como a diferença entre a energia do full CI e a energia do MR-CISD correspondente²⁷.

3.3.4 Método Coupled Cluster (CC)

Outro método *ab initio* bastante popular capaz de recuperar a energia de correlação eletrônica de maneira sistemática e eficiente é o coupled cluster (CC). Sua teoria baseia-se na idéia de tratar um sistema de muitos elétrons como vários grupos (clusters) de poucos elétrons, e de calcular as interações de elétrons de um mesmo grupo e posteriormente, as interações entre grupos diferentes²⁸.

O método CC relaciona a função de onda eletrônica exata Φ com a função de onda HF Φ_0 através da equação abaixo:

$$\Phi = e^T \Phi_0 \quad (58)$$

onde T é denominado operador de cluster e definido como

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_n \quad (59)$$

sendo n o número de elétrons da molécula, T_1 o operador de excitação de um elétron, T_2 o operador de excitação de dois elétrons e assim sucessivamente.

Os operadores de excitação de um e dois elétrons são definidos como:

$$T_1 \Phi_i^a = \sum_{i,a} t_i^a \Phi_i^a \quad (60)$$

$$T_2 \Phi_{ij}^{ab} = \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (61)$$

onde i e j representam orbitais ocupados no determinante de HF, enquanto a e b representam orbitais virtuais. Os coeficientes t são denominados amplitudes de cluster. Definições similares são aplicadas a T_3, T_4, \dots, T_n .

O objetivo do cálculo CC é determinar os coeficientes $t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc}, \dots$ para todos os i, j, k, \dots , e todos os a, b, c, \dots . Conhecendo-se essas amplitudes, obtêm-se a função de onda Φ (eq. 58).

Para utilização do método coupled cluster, duas aproximações são necessárias. A primeira diz respeito à utilização de uma base finita, ou truncada, para representar os spins-orbitais na função de onda SCF. Com isso, os determinantes excitados são formados a partir de um número finito de orbitais virtuais. Na segunda, ao invés de incluir todos os operadores T_1, T_2, \dots, T_n , se aproxima o operador de cluster incluindo somente alguns destes operadores de excitação.

Os estudos mostram que a contribuição mais importante dada ao operador de cluster é devido ao operador de excitação dupla T_2 ²⁹. Assim, numa aproximação razoável tem-se $T \approx T_2$:

$$\psi_{CCD} = e^{T_2} \Phi_0 \quad (62)$$

Para melhorar o método CCD inclui-se operadores de excitações simples (CCSD), triplas (CCSDT) e etc. Estes métodos são consistentes no tamanho, porém não são variacionais.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

Há muitas evidências de que na atmosfera a fotodissociação de moléculas como CFC's e HCFC's gera cloro radicalar e que este desempenha uma função importante na interrupção do ciclo do ozônio atmosférico^{30,31}.

Com o intuito de obter um conhecimento mais aprofundado do mecanismo de ação destas moléculas, alguns estudos sobre fotoquímica e estrutura eletrônica têm sido realizados³²⁻³⁴.

Neste trabalho são investigados alguns freons correspondentes à série $CF_{3-n}H_nCl$ ($n=0-3$), utilizando para os cálculos, os métodos altamente correlacionados CCSD, através do programa Gaussian 09³⁵, MCSCF, MR-CISD e MR-AQCC, calculados com o programa COLUMBUS³⁶. Os conjuntos de base empregados foram cc-pVxZ, aug-cc-pVxZ e aug-cc-pV(x+d)Z ($x=D,T$). Os cálculos foram realizados em um cluster formado por seis (6) 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. As estruturas e simetrias destas espécies podem ser visualizadas na Figura 4.1.

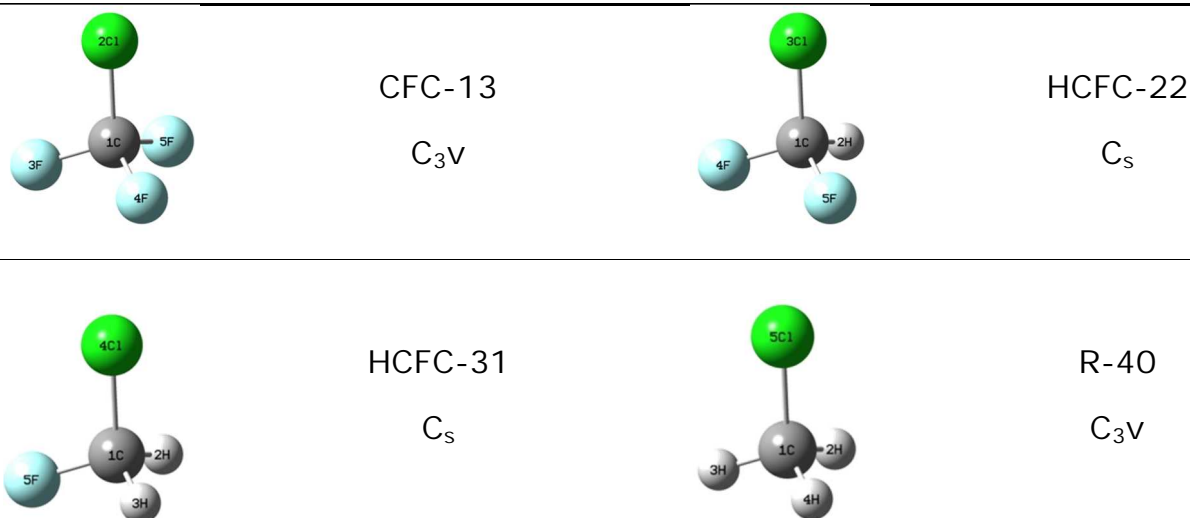
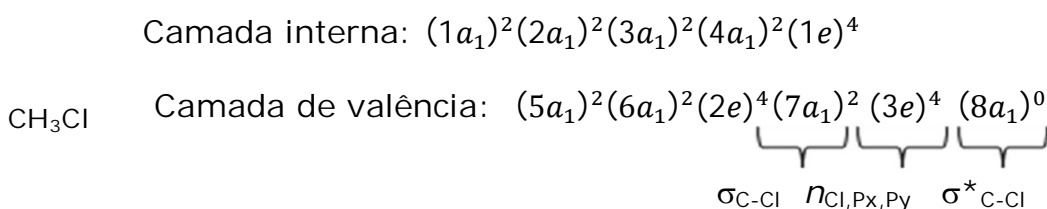
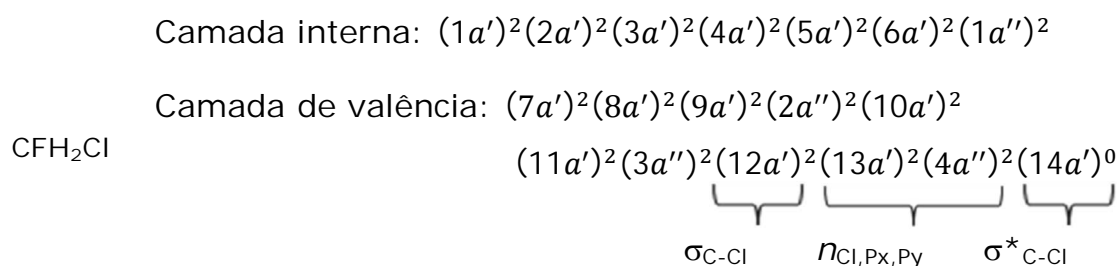
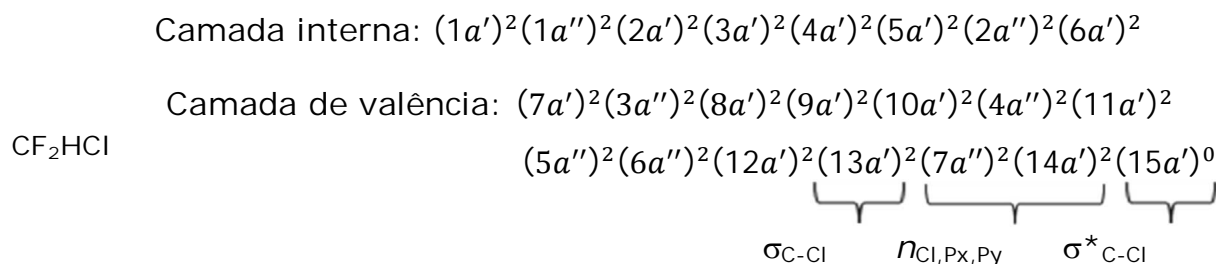
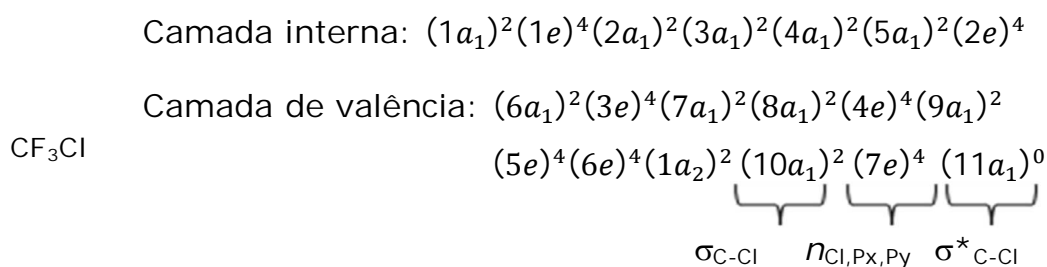


Figura 4.1. Estruturas e simetrias das moléculas investigadas.

De acordo com o cálculo HF/DZ, realizado através do programa Gaussian 09, as configurações eletrônicas do estado fundamental das moléculas CF_3Cl , CF_2HCl , CFH_2Cl e CH_3Cl podem ser escritas como:



Em todos os casos, o orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*) tem fortes características dos orbitais não ligantes n do átomo de cloro, enquanto o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) é composto principalmente pelo orbital atiligante σ^* da ligação carbono-cloro.

Antes de iniciar os cálculos é de suma importância escolher adequadamente o espaço ativo que será utilizado. Em todas as moléculas os OM's relevantes para a representação da dissociação do cloro radicalar são os orbitais ligante σ (C-Cl), não ligantes n (Cl, $3p_x$, $3p_y$) e o antiligante σ^* (C-Cl). A forma destes orbitais à

medida que a ligação C-Cl aumenta é mostrada na Figura 4.2 para a espécie CF_3Cl . Portanto, o espaço ativo utilizado para todas as moléculas foi CAS (6,4), onde os seis elétrons são distribuídos de todas as formas possíveis nos quatro orbitais moleculares. Este CAS foi empregado tanto no cálculo MCSCF quanto na construção das funções de configuração de estado (CSF) de referência para os métodos MR-CISD e MR-AQCC.

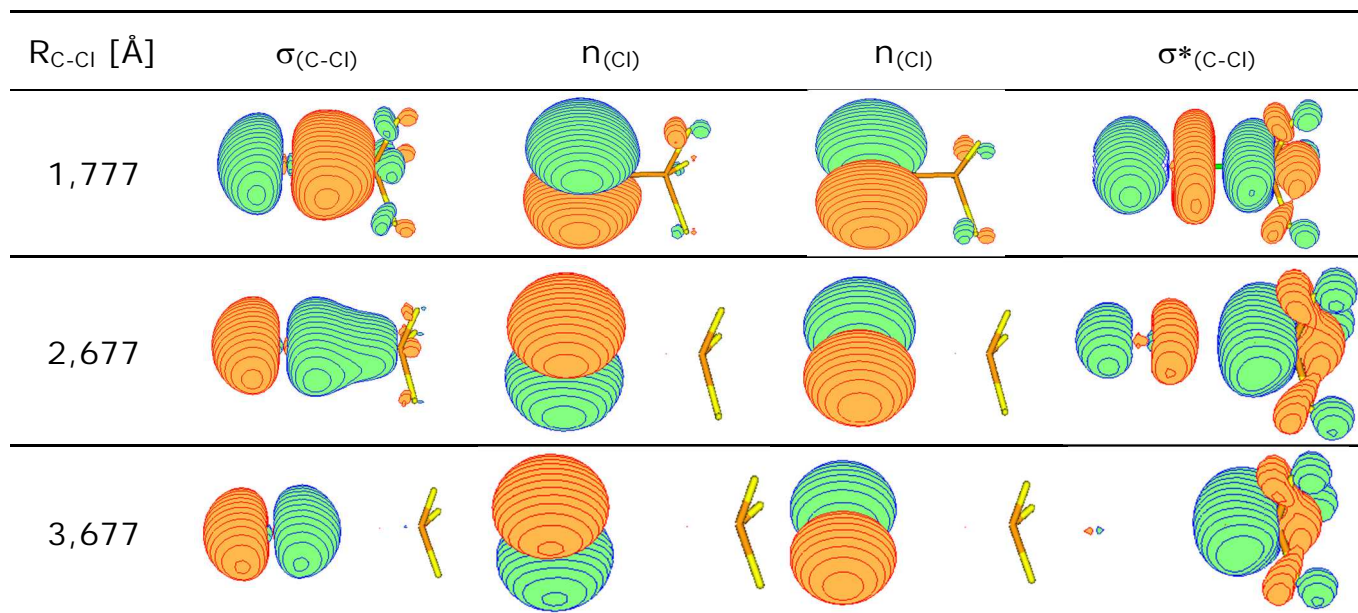


Figura 4.2: Espaço ativo utilizado para a molécula do CF_3Cl em função da distância C-Cl.

Após a escolha do CAS, foram realizados cálculos de otimização de geometria das espécies CF_3Cl , CF_2HCl , CFH_2Cl e CH_3Cl com os diversos métodos/bases. A simetria C_s foi utilizada em todos os cálculos, e os estados eletrônicos correspondente foram $1^1A'$, $2^1A'$ e $1^1A''$.

A partir das geometrias otimizadas, realizaram-se cálculos de energia de excitação vertical e força do oscilador com os métodos MCSCF, MR-CISD, MR-AQCC e MR-CISD+Q. Em seguida, foram feitos cálculos para obter as superfícies de energia potencial dos estados S_0 , S_1 e S_2 , referentes à dissociação da molécula com liberação do cloro. Por fim, otimizaram-se as geometrias das moléculas dissociadas. Para as energias de excitação vertical e dissociação foram incluídas as correções para as energias do ponto zero. Estas foram obtidas a partir de

cálculo MP2, com as diversas bases utilizadas. Para cada base foi utilizado o fator de correção para a aproximação harmônica, conforme recomendado pela literatura.

Quanto aos cálculos referentes às energias de excitação vertical e dissociação, verificou-se que o método MR-AQCC apresentou erros devido aos chamados estados intrusos e, portanto não serão discutidos neste trabalho. As correções destes estados ainda estão em fase de conclusão.

4.1. Geometrias

Os parâmetros geométricos obtidos para as moléculas da série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$) são apresentados nas Tabelas 1-4. Embora a simetria utilizada nos cálculos tenha sido a C_s , as espécies CF_3Cl e CH_3Cl conservaram a simetria C_{3v} .

Tabela 4.1. Parâmetros geométricos da molécula CF_3Cl (distâncias em angstroms e ângulos em graus). Abreviações DZP: cc-pVDZ, aug-DZP: aug-cc-pVDZ, aug-DZP+d: aug-cc-pV(D+d)Z, TZP: cc-pVTZ, aug-TZP: aug-cc-pVTZ, aug-TZP+d: aug-cc-pV(T+d)Z.

		R_{CCl}	R_{CF}	\angle_{ClCF}	\angle_{FCF}
CCSD	DZP	1,767	1,329	110,2	108,7
	aug-DZP	1,761	1,340	110,5	108,6
	aug-DZP+d	1,753	1,340	110,5	108,4
	TZP	1,758	1,320	110,2	108,7
	aug-TZP	1,754	1,322	110,4	108,5
	aug-TZP+d	1,751	1,322	110,4	108,5
MCSCF	DZP	1,800	1,303	109,9	109,0
	aug-DZP	1,812	1,307	109,9	109,0
	aug-DZP+d	1,807	1,308	110,0	109,0
	TZP	1,803	1,297	109,8	109,1
	aug-TZP	1,815	1,298	109,8	109,1
	aug-TZP+d	1,812	1,298	109,8	109,1
MR-CISD	DZP	1,776	1,316	110,1	108,9
	aug-DZP	1,778	1,324	110,2	108,7
	aug-DZP+d	1,770	1,324	110,3	108,6
	TZP	1,769	1,306	110,1	108,8
	aug-TZP	1,774	1,307	110,1	108,8
	aug-TZP+d	1,771	1,307	110,1	108,8
MR-AQCC	DZP	1,774	1,331	110,2	108,8
	aug-DZP	1,771	1,341	110,4	108,5
	aug-DZP+d	1,762	1,342	110,5	108,4
	TZP	1,766	1,321	110,2	108,7
	aug-TZP	1,766	1,321	110,3	108,7
	aug-TZP+d	1,762	1,323	110,3	108,6
Exp.	Ref. [37]	$1,751 \pm 0,005$	$1,328 \pm 0,002$	$110,3 \pm 0,4$	$108,6 \pm 0,4$
	Ref. [38]	$1,7723 \pm 0,0019$	$1,3223 \pm 0,0013$	--	--

Tabela 4.2. Parâmetros geométricos da molécula CF_2HCl (distâncias em angstroms e ângulos em graus).

		R_{CH}	R_{CCl}	R_{CF}	\angle_{FCCl}	\angle_{HCF}	\angle_{FCF}	\angle_{HCCI}
CCSD	DZP	1,099	1,776	1,342	109,6	110,0	108,5	108,9
	aug-DZP	1,097	1,772	1,356	109,6	109,9	107,8	109,9
	aug-DZP+d	1,097	1,764	1,357	109,7	109,8	107,7	110,0
	TZP	1,084	1,766	1,333	109,7	110,0	108,2	109,1
	aug-TZP	1,085	1,764	1,336	109,6	110,0	108,1	109,4
	aug-TZP+d	1,085	1,761	1,337	109,7	110,0	108,0	109,4
MCSCF	DZP	1,080	1,813	1,319	109,7	110,4	108,6	108,1
	aug-DZP	1,080	1,826	1,324	109,6	110,5	108,4	108,3
	aug-DZP+d	1,080	1,820	1,324	109,6	110,4	108,3	108,4
	TZP	1,073	1,813	1,312	109,7	110,4	108,6	108,0
	aug-TZP	1,073	1,826	1,312	109,6	110,5	108,6	107,9
	aug-TZP+d	1,073	1,824	1,313	109,6	110,5	108,6	108,0
MR-CISD	DZP	1,090	1,786	1,332	109,7	110,2	108,6	108,5
	aug-DZP	1,088	1,790	1,342	109,6	110,2	108,1	109,2
	aug-DZP+d	1,088	1,782	1,343	109,7	110,1	108,0	109,4
	TZP	1,075	1,778	1,321	109,7	110,1	108,5	108,6
	aug-TZP	1,076	1,784	1,323	109,7	110,2	108,4	108,7
	aug-TZP+d	1,076	1,781	1,323	109,7	110,2	108,3	108,8
MR-AQCC	DZP	1,099	1,785	1,344	109,6	110,1	108,4	108,9
	aug-DZP	1,096	1,785	1,358	109,6	110,1	107,8	109,8
	aug-DZP+d	1,097	1,776	1,359	109,6	109,9	107,7	110,0
	TZP	1,083	1,777	1,335	109,7	110,1	108,3	108,9
	aug-TZP	1,084	1,778	1,338	109,6	110,2	108,1	109,2
	aug-TZP+d	1,084	1,774	1,338	109,6	110,1	108,1	109,3
Exp.	Ref. [39]	1,098	1,742	1,346	110,5	108,7	107,5	110,8

Tabela 4.3. Parâmetros geométricos da molécula CFH₂Cl (distâncias em angstroms e ângulos em graus).

		R _{CH}	R _{CCl}	R _{CF}	∠ _{FCCl}	∠ _{HCF}	∠ _{HCH}	∠ _{ClCH}
CCSD	DZP	1,100	1,785	1,362	110,4	109,5	111,9	107,7
	aug-DZP	1,098	1,786	1,380	109,8	108,4	113,0	108,1
	aug-DZP+d	1,098	1,777	1,382	109,9	108,7	112,9	108,3
	TZP	1,084	1,774	1,355	110,3	109,4	112,2	107,8
	aug-TZP	1,085	1,773	1,359	110,0	109,2	112,6	107,9
	aug-TZP+d	1,085	1,769	1,360	110,0	109,1	112,5	108,0
MCSCF	DZP	1,083	1,827	1,341	110,5	109,8	112,80	107,0
	aug-DZP	1,082	1,845	1,347	110,1	109,6	113,39	107,1
	aug-DZP+d	1,082	1,838	1,348	110,1	109,5	113,29	107,2
	TZP	1,075	1,824	1,334	110,6	109,7	112,71	107,0
	aug-TZP	1,074	1,842	1,335	110,4	109,8	112,94	106,9
	aug-TZP+d	1,074	1,839	1,335	110,4	109,8	112,89	107,0
MR-CISD	DZP	1,093	1,796	1,354	110,5	109,7	112,18	107,4
	aug-DZP	1,090	1,806	1,368	110,0	110,0	113,20	107,7
	aug-DZP+d	1,090	1,798	1,369	109,0	109,0	113,04	107,9
	TZP	1,077	1,787	1,345	110,5	109,5	112,38	107,4
	aug-TZP	1,078	1,798	1,348	110,2	109,4	112,76	107,5
	aug-TZP+d	1,078	1,794	1,348	110,2	109,4	112,69	107,5
MR-AQCC	DZP	1,100	1,794	1,365	110,4	109,5	112,16	107,6
	aug-DZP	1,097	1,800	1,383	109,8	108,9	113,41	107,9
	aug-DZP+d	1,097	1,791	1,384	109,9	108,7	113,22	108,1
	TZP	1,084	1,786	1,356	110,4	109,4	112,55	107,5
	aug-TZP	1,084	1,792	1,361	110,0	109,3	113,00	107,6
	aug-TZP+d	1,084	1,787	1,361	110,1	109,2	112,91	107,7
Exp.*	Ref. [40]	1,09(1)	1,7621(2)	1,370(1)	110,1(0,5)	-	110,4(5,0)	109,4(3,0)

(*) Valores entre parênteses correspondem aos erros estimados.

Tabela 4.4. Parâmetros geométricos da molécula CH_3Cl (distâncias em angstroms e ângulos em graus).

		R_{CCl}	R_{CH}	\angle_{ClCH}	\angle_{HCH}
CCSD	DZP	1,793	1,100	108,7	110,2
	aug-DZP	1,804	1,098	108,2	110,7
	aug-DZP+d	1,795	1,098	108,4	110,5
	TZP	1,785	1,084	108,5	110,4
	aug-TZP	1,786	1,084	108,3	110,6
	aug-TZP+d	1,784	1,085	108,3	110,6
MCSCF	DZP	1,842	1,085	107,6	111,2
	aug-DZP	1,875	1,083	107,2	111,7
	aug-DZP+d	1,868	1,083	107,3	111,6
	TZP	1,842	1,076	107,7	111,2
	aug-TZP	1,867	1,075	107,4	111,5
	aug-TZP+d	1,864	1,075	107,5	111,4
MR-CISD	DZP	1,805	1,095	108,4	110,5
	aug-DZP	1,829	1,093	107,8	111,1
	aug-DZP+d	1,821	1,093	107,9	111,0
	TZP	1,799	1,079	108,2	110,7
	aug-TZP	1,819	1,079	107,9	111,0
	aug-TZP+d	1,815	1,080	108,0	110,9
MR-AQCC	DZP	1,802	1,100	108,6	110,4
	aug-DZP	1,820	1,098	107,9	111,0
	aug-DZP+d	1,812	1,098	108,1	110,8
	TZP	1,797	1,084	108,3	110,6
	aug-TZP	1,810	1,084	108,0	110,9
	aug-TZP+d	1,806	1,084	108,0	110,9
Exp.	Ref. [41]	1,7760	1,0854	108,1	110,35

4.1.1. Efeitos do tamanho da base nos parâmetros geométricos

Com relação aos efeitos do tamanho da base nos parâmetros geométricos, observa-se que, para um dado conjunto de base, há uma diminuição no comprimento de ligação C-Cl com o acréscimo de correlação eletrônica em todas as moléculas, isto é, o comprimento da ligação C-Cl diminui na sequência

MCSCF>MR-CISD>MR-AQCC. Uma tendência oposta pode ser notada para as distâncias C-F e C-H.

Os efeitos nas distâncias das ligações C-Cl, C-F e C-H decorrentes do tamanho da base estão representados na Figura 4.3. Para cada parâmetro geométrico, os efeitos 1-3 correspondem à diferença entre os valores médios calculados para cada conjunto de base. Por exemplo, os valores calculados para distância C-Cl da molécula CF_3Cl com o método MCSCF e as bases derivadas da *double zeta* (DZP, aug-DZP e aug-DZP+d) são 1,800Å, 1,812Å e 1,807Å, respectivamente. Já os valores obtidos com as bases derivadas da *triple zeta* (TZP, aug-TZP e aug-TZP+d) foram, 1,803Å, 1,815Å e 1,812Å, respectivamente. O efeito 1 é definido como sendo a diferença entre o valor médio para o parâmetro calculado com as bases derivadas de *triple zeta* e o obtido com as bases *double zeta*. Neste caso, o valor médio para a distância C-Cl do método MCSCF com as bases derivadas da *double zeta* para a molécula CF_3Cl foi 1,806Å, enquanto que o valor médio para este parâmetro com as bases derivadas da *triple zeta* foi 1,810Å. Portanto, o efeito 1 corresponde a 0,004. O que significa dizer que quando a base aumenta de *double zeta* para *triple zeta*, a distância C-Cl calculada com o método MCSCF aumenta, em média, de 0,004Å.

Já o efeito 2 corresponde a diferença entre o valor médio do parâmetro calculado com as bases que possuem funções difusas - orbitais s, p e d para os átomos de C e F; e s e p para o átomo de Cl - (aug-DZP, aug-DZP+d, aug-TZP e aug-TZP+d) e bases que não possuem essas funções (DZP e TZP). Já o efeito 3 corresponde a diferença entre o valor médio da propriedade analisada obtido com bases que incluem orbitais d adicionais no átomo de cloro (aug-DZP+d e aug-TZP+d) e o obtido com as bases sem essas funções adicionais (DZP, aug-DZP, TZP e aug-TZP).

O aumento da base de *double zeta* para *triple zeta* (efeito 1) resultou em um efeito positivo na ligação C-Cl das moléculas CF_3Cl e CF_2HCl e negativo nas demais, considerando os resultados obtidos com o método MCSCF (Figura 4.3-a₁). Lembrando que, quando positivo, este efeito gera um aumento no

comprimento da ligação. Nos outros métodos, o efeito 1 ocasionou uma diminuição no comprimento C-Cl em todas as moléculas e, como pode ser observado, o método CCSD sofreu as maiores variações com o aumento da base.

Para todos os métodos, o efeito 1 gerou uma diminuição nos comprimentos das ligações C-F e C-H (Figura 4.3 (b₁) e (c₁)).

Ainda para o efeito 1, o método MCSCF, em geral, apresentou pouca dependência com o aumento da base para todos os parâmetros analisados. Este resultado pode ser constatado pela tendência dos valores MCSCF (Figuras 4.2 (a₁)-(c₁)) se aproximarem de zero. Para todos os métodos, a intensidade deste efeito cresce nas sequência CF₃Cl < CF₂HCl < CFH₂Cl < CH₃Cl.

A inclusão de funções difusas (efeito 2) com o nível MCSCF aumenta o comprimento das ligações C-Cl e C-F para todas as moléculas (figuras 4.2(a₂) e (b₂)), sendo este efeito mais pronunciado para o primeiro parâmetro. Já para as moléculas CF₃Cl e CF₂HCl, as distâncias de ligação C-Cl obtidas com os métodos CCSD e MR-AQCC diminuem com o efeito 2, enquanto que com o método MR-CISD este efeito é desprezível. O efeito 2 nos métodos CCSD, MR-CISD e MR-AQCC aumenta o comprimento de ligação C-F bem mais do que para o MCSCF. A magnitude do efeito 2 para a distância C-H é desprezível.

A adição de funções *d* ao átomo de cloro (efeito 3) resulta no aumento dos comprimentos de ligação C-Cl obtidas com o método MCSCF e diminuição neste parâmetro para o método CCSD, para todas as moléculas estudadas. Para os demais métodos, observa-se um efeito negativo para as moléculas CF₃Cl, CF₂HCl e CFH₂Cl. Como pode ser visto na Figura 4.3(b₃) a inclusão destas funções *d* aumenta o comprimento da ligação C-F, sendo este efeito menos pronunciado com o método MCSCF. Nas ligações C-H este pode ser considerado desprezível.

Com relação aos ângulos de ligação, observa-se pouca dependência deste parâmetro com o aumento da base. Em geral, há uma boa concordância com os resultados experimentais. Neste ponto, é importante mencionar que alguns valores experimentais para os ângulos de ligação são atribuídos por estimativa.

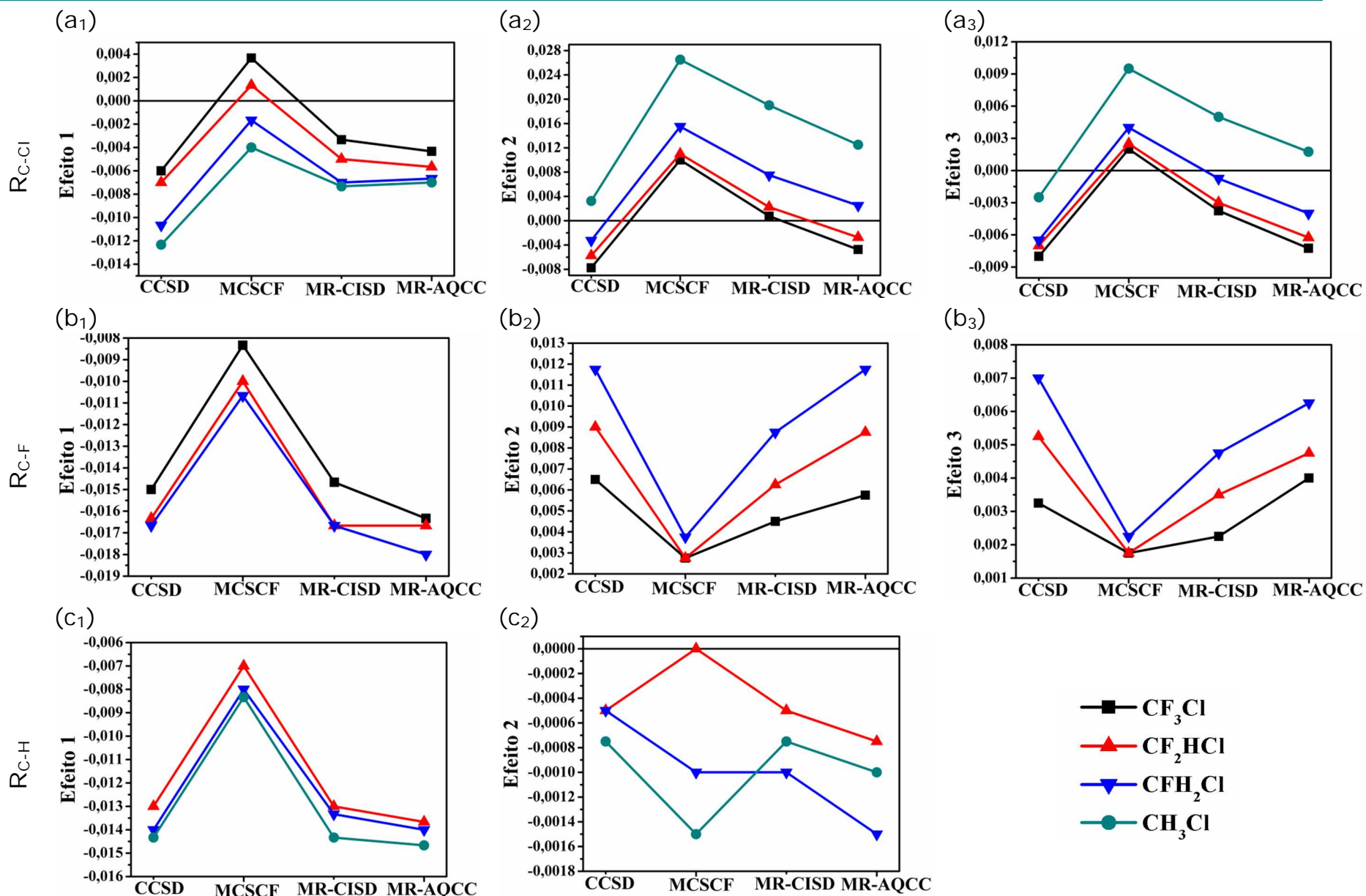


Figura 4.3. Efeito do tamanho da base no cálculo das distâncias de ligação (a)C-Cl, (b)C-F e (c)C-H das moléculas CF_3Cl , CF_2HCl , CFH_2Cl e CH_3Cl , com os diversos métodos e bases.

4.1.2. Análise da distância de ligação C-Cl ao longo da série $CF_{3-n}H_nCl$

A Figura 4.4 mostra como a ligação C-Cl varia ao longo da série $CF_{3-n}H_nCl$ ($n=0-3$) considerando os diversos níveis de cálculo. Observa-se um aumento neste parâmetro à medida que átomos de flúor são substituídos por átomos de hidrogênio, independentemente do método ou base empregado. Esse fato está diretamente relacionado à eletronegatividade do flúor, uma vez que, quanto maior o número de átomos desta espécie na molécula, maior a carga parcial positiva no átomo de carbono e maior a atração C-Cl. Quando os átomos de hidrogênio são acrescentados, essa carga positiva no carbono vai diminuindo, já que os hidrogênios são doadores de elétrons, e a atração C-Cl se tornando menos efetiva, alongando a ligação.

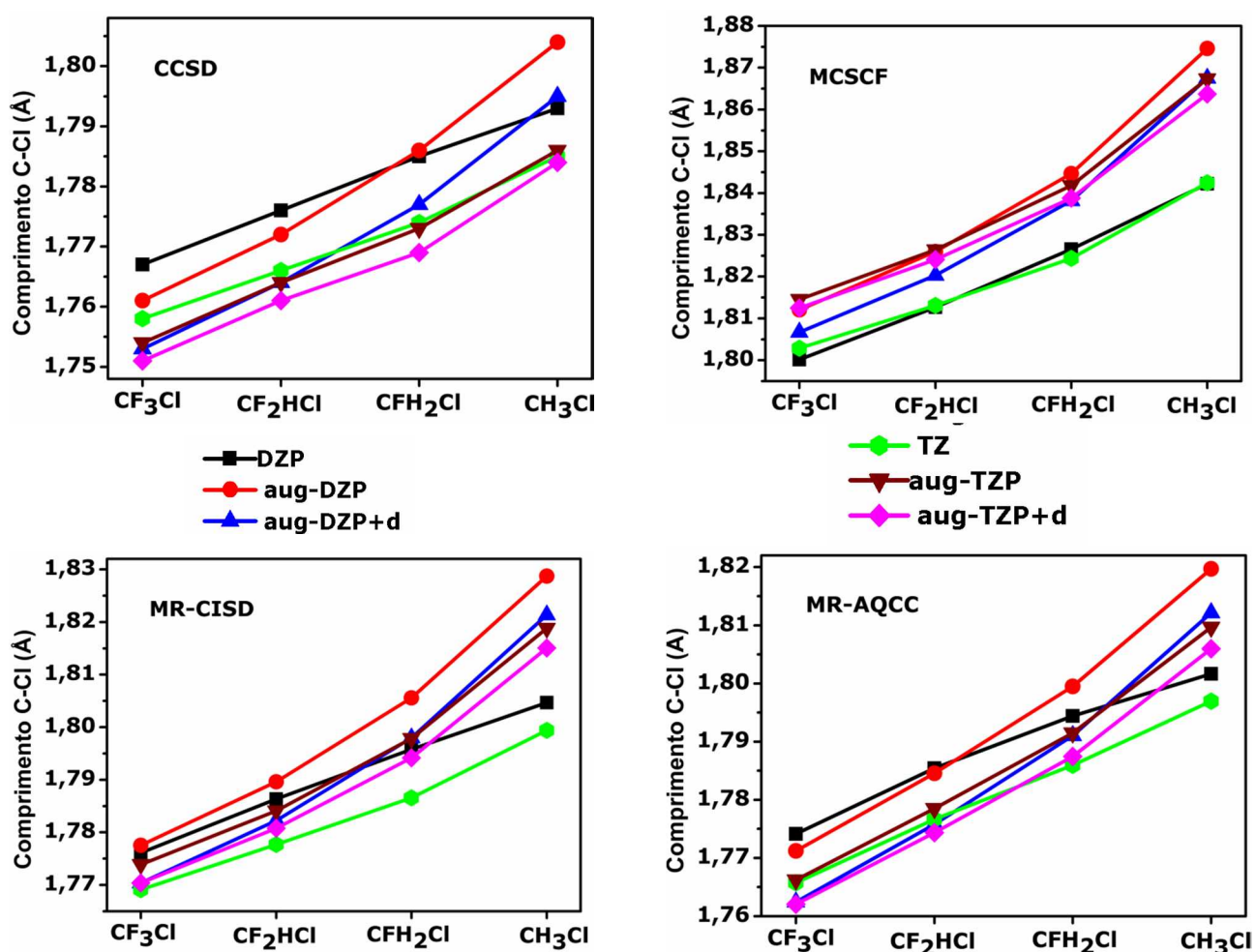


Figura 4.4. Comprimento da ligação C-Cl nas moléculas CF_3Cl , CF_2HCl , CFH_2Cl e CH_3Cl calculadas com os métodos CCSD, MCSCF, MR-CISD e MR-AQCC com os diversos conjuntos de bases.

Da molécula CF_3Cl para a CH_3Cl ocorre um aumento na ligação C-Cl de até 0,043Å, 0,063Å; 0,051Å e 0,050Å para os valores obtidos com os métodos CCSD, MCSCF, MR-CISD e MR-AQCC, respectivamente. Experimentalmente esse valor é de 0,0250Å [Ref. 35] e 0,0037Å [Ref. 36]. O resultado que melhor descreve esse alongamento foi obtido com o nível CCSD/DZ, com valor de 0,0260Å.

4.1.3. Erros relativos das distâncias de ligação

Os erros relativos referentes às distâncias de ligação C-Cl, C-F e C-H, para todos os métodos/bases considerados, são mostrados nas Figuras 4.5-4.7.

O método MCSCF apresenta os maiores erros relativos para as distâncias C-Cl e C-F, na maioria das moléculas, com valores de até 0,034Å e 0,025Å, respectivamente, menores que as distâncias experimentais. Os métodos CCSD e MR-AQCC apresentam, em geral, menores erros relativos, sendo o primeiro melhor na maioria dos casos. Contudo é interessante que o desempenho dos métodos MR-AQCC e MR-CISD é melhor quando comparado com os resultados da Ref. 38 para a molécula do CF_3Cl (Fig. 4.5(a')). Por exemplo, o resultado com o nível MR-AQCC/aug-cc-pVDZ, apresenta um erro relativo de apenas 0,0011Å, ou seja, menor que o respectivo erro experimental (0,0019Å).

Observa-se também que as distâncias C-Cl calculadas com as bases derivadas da TZP apresentam, em geral, resultados melhores do que as DZP, principalmente para os métodos CCSD, MR-CISD e MR-AQCC. Este efeito não é observado para as distâncias C-F e C-H (Figuras 4.6 e 4.7). Para essas distâncias os resultados para os erros relativos em função do tamanho da base na seqüência DZP→TZP seguem tendências diferentes, sendo ora positivos, ora negativos (apenas o método MCSCF apresenta a mesma tendência). Outra característica interessante é que a inclusão de funções difusas e orbitais *d* adicionais ao átomo de cloro, não resultam em uma melhora na obtenção dos parâmetros geométricos quando comparados com os valores experimentais.

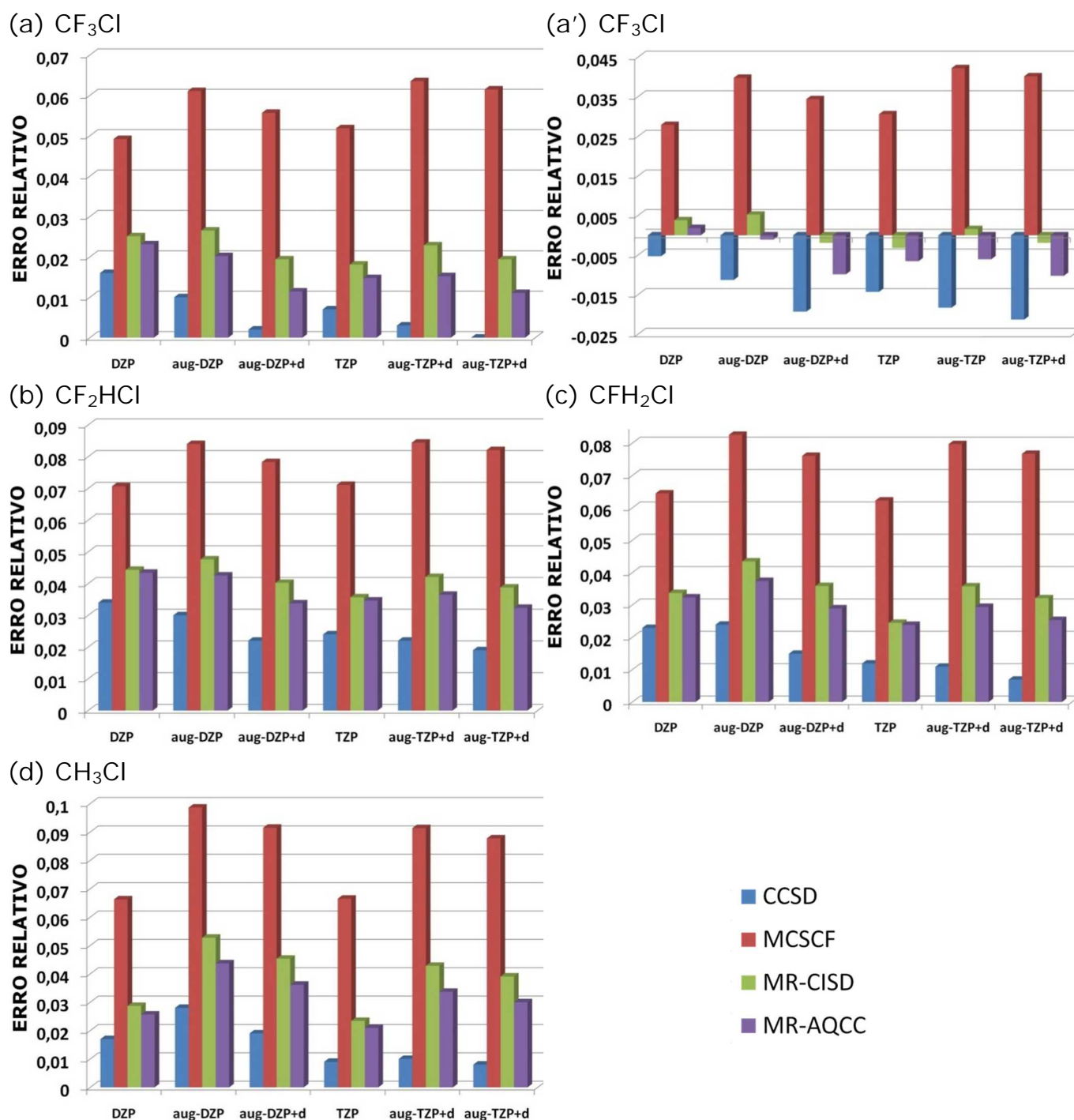


Figura 4.5. Erros relativos nas distâncias de ligação C-Cl das moléculas (a) CF_3Cl [a partir da ref. 37], (a') CF_3Cl [a partir da ref. 38], (b) CF_2HCl , (c) CFH_2Cl e (d) CH_3Cl obtidas com os diversos níveis de cálculos.

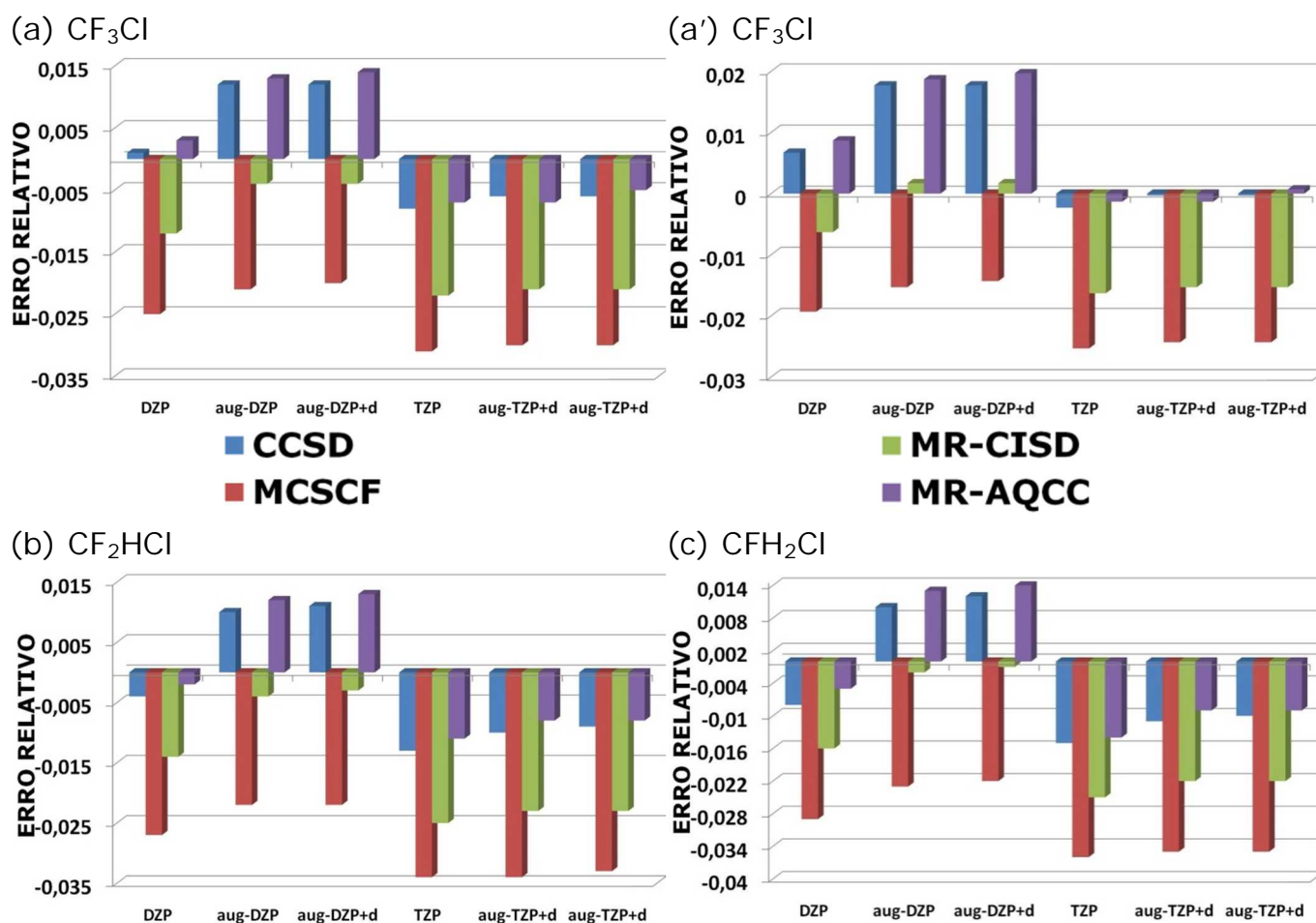


Figura 4.6. Erros relativos das distâncias de ligação C-F das moléculas (a) CF₃Cl [a partir da ref. 37], (a') CF₃Cl [a partir da ref. 38], (b) CF₂HCl e (c) CFH₂Cl obtidas com os diversos níveis de cálculos.

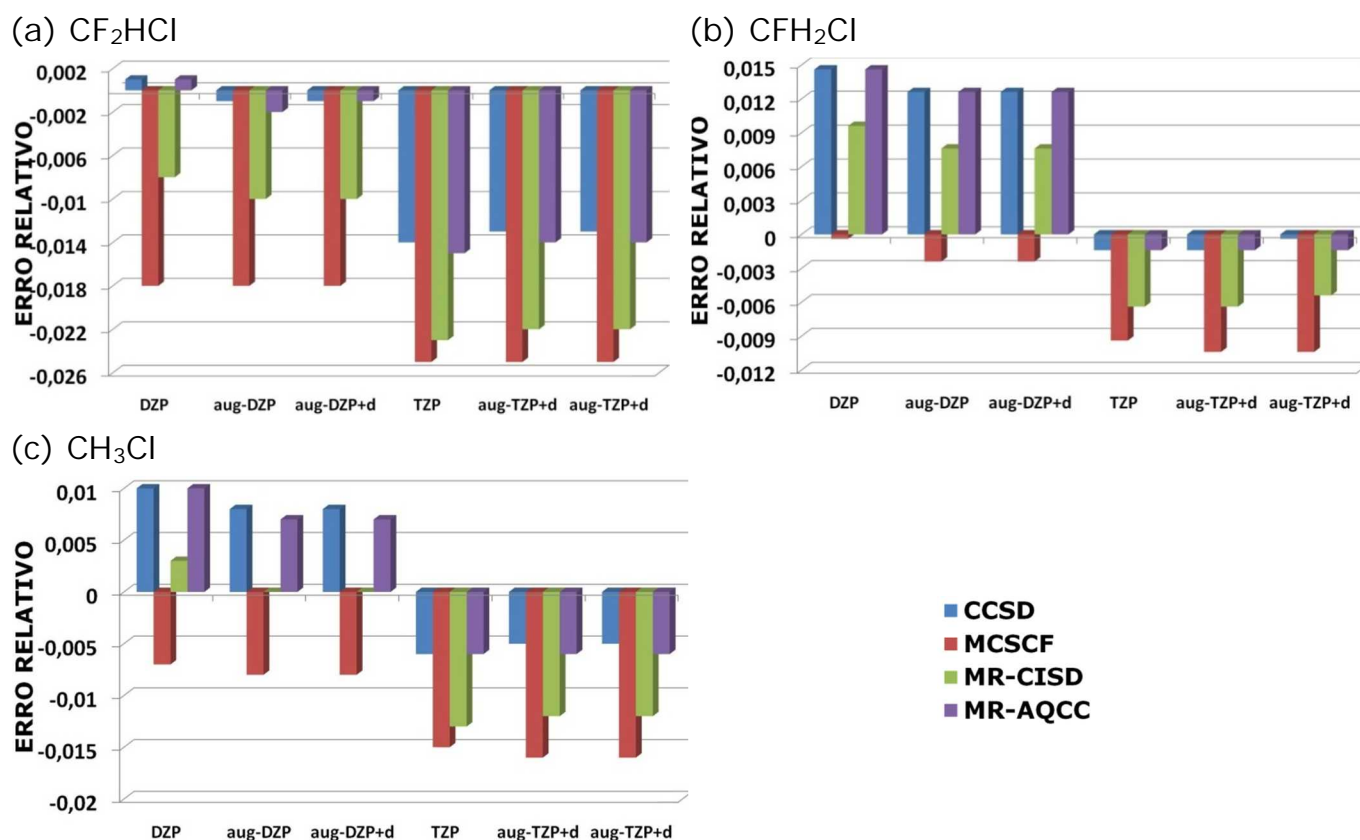


Figura 4.7. Erros relativos das distâncias de ligação C-H das moléculas (a) CF_2HCl , (b) CFH_2Cl e (c) CH_3Cl obtidas com os diversos níveis de cálculos.

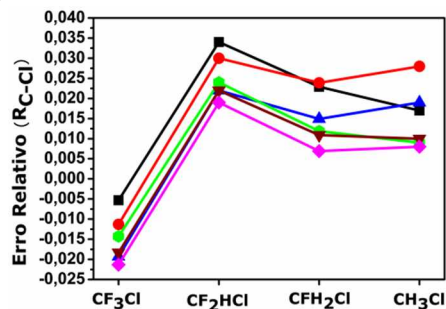
Considerando que os resultados apresentados anteriormente se referem à análise dos erros por molécula e distâncias de ligação, se faz necessário entender ao longo da série de moléculas estudadas como se distribuem os erros relativos, com base nos resultados experimentais disponíveis. Nas Figuras 4.8 (a₁₋₄)-(c₁₋₄) são apresentados os erros relativos para todas as moléculas, para cada parâmetro e em todos os níveis de cálculo. Para a distância C-Cl, os menores erros relativos, para todos os métodos, foram obtidos para a molécula do CF_3Cl , enquanto que as maiores diferenças entre valor calculado e experimental foram obtidas para as moléculas CF_2HCl e CH_3Cl . Já o erro relativo para o cálculo da distância de ligação C-F não segue uma tendência geral, sendo muito dependente da base e do método. Em geral, os resultados obtidos com as bases derivadas de TZP para a distância C-F da molécula do CF_3Cl apresentam os menores erros

relativos. Mas, para o método MR-AQCC (Fig. 4.8(b₄)) os conjuntos derivados das bases DZ e TZ divergem quanto ao erro relativo da ligação C-F. O erro aumenta na ordem $CF_2HCl < CFH_2Cl < CF_3Cl$ para o primeiro conjunto de base, e $CF_3Cl < CF_2HCl < CFH_2Cl$, para o segundo. Resultado semelhante foi observado para o caso da distância C-H (Fig.4.8(c₁-c₄)).

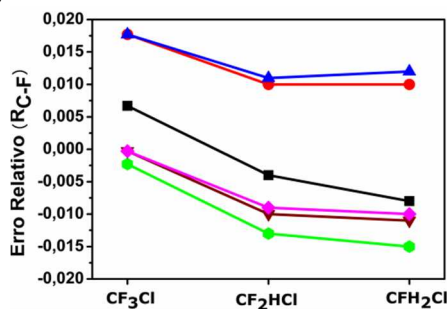


1. CCSD

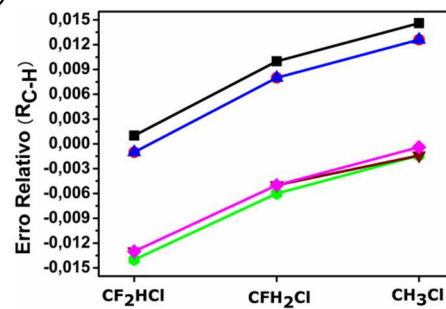
(a₁)



(b₁)

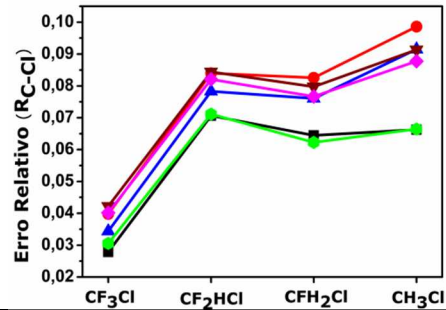


(c₁)

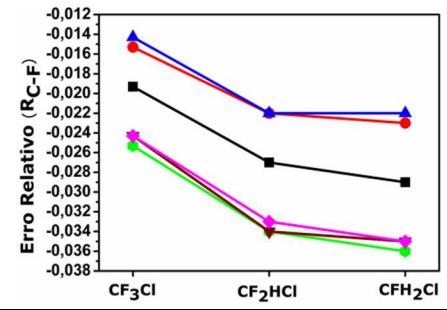


2. MCSCF

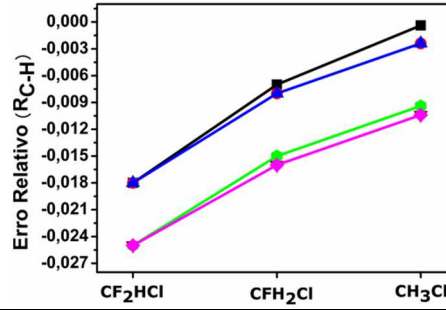
(a₂)



(b₂)

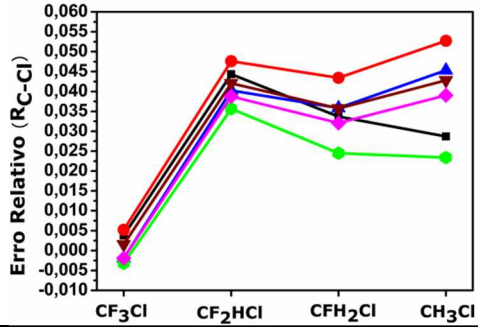


(c₂)

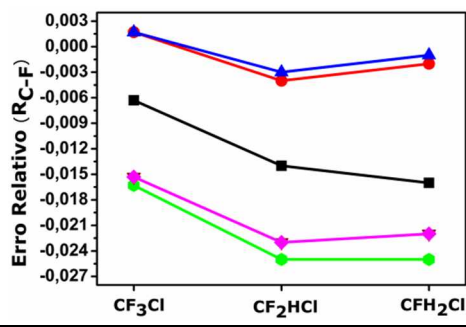


3. MR-CISD

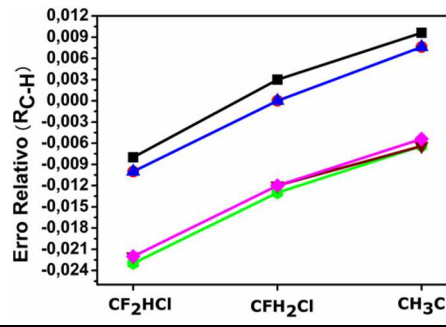
(a₃)



(b₃)



(c₃)



MR-AQCC

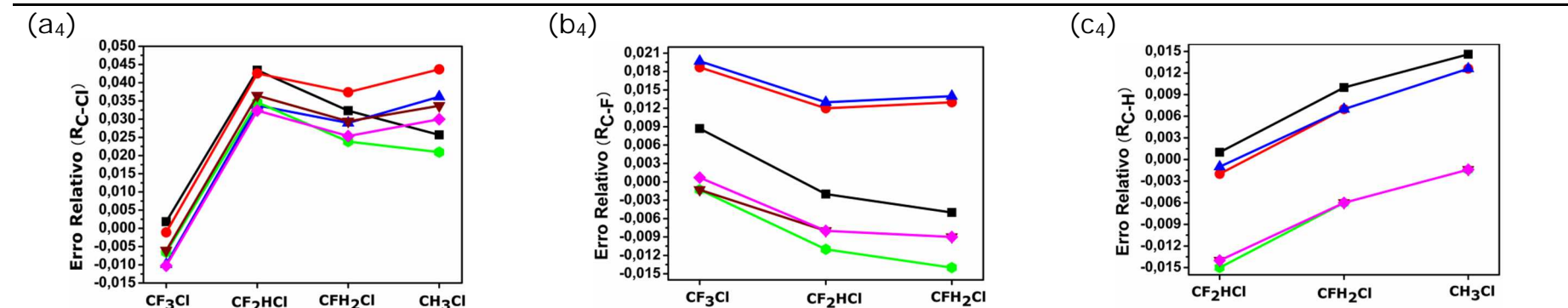


Figura 4.8. Erros relativos nas distâncias de ligação (a) C-Cl, (b) C-F e (c) C-H para as moléculas da série CF_{3-n}H_nCl obtidas com os diversos níveis de cálculos.

4.2. Energias de Excitação Vertical e Força do Oscilador

A energia de excitação vertical ($\Delta E_{\text{vertical}}$) corresponde à energia necessária para excitar o 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 a excitação envolve os orbitais de fronteira HOMO e LUMO, resultando em uma transição do tipo $n \rightarrow \sigma^*$. A intensidade de uma transição eletrônica pode ser quantificada pela chamada força do oscilador (f), que corresponde a uma propriedade adimensional. Os resultados obtidos para $\Delta E_{\text{vertical}}$ e f das moléculas da série $\text{CF}_3\text{-}_n\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$), obtidos com os métodos MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q, são mostrados nas Tabelas 4.5-4.8.

Tabela 4.5. Valores calculados para a energia de excitação vertical ($\Delta E_{\text{vertical}}$), incluindo energia do ponto zero, e força do oscilador (f) para a molécula do CF_3Cl (valores em eV).

		MCSCF	MR-CISD	MR-CISD+Q
$\Delta E_{\text{vertical}}$	DZP	7,92	8,25	8,25
	aug-DZP	7,48	7,82	7,79
	aug-DZP+d	7,48	7,79	7,75
	TZP	7,79	8,09	8,04
	aug-TZP	7,50	7,83	7,77
	aug-TZP+d	7,49	7,79	7,74
Exp.	Ref. [34]	7,7 ± 0,1		
	Ref. [42]	8,87		
f	DZP	$7,136 \times 10^{-3}$	$6,200 \times 10^{-4}$...
	aug-DZP	$1,558 \times 10^{-2}$	$4,900 \times 10^{-3}$...
	aug-DZP+d	$1,836 \times 10^{-2}$	$6,440 \times 10^{-3}$...
	TZP	$1,336 \times 10^{-2}$	$3,600 \times 10^{-3}$...
	aug-TZP	$1,862 \times 10^{-2}$	$8,340 \times 10^{-3}$...
	aug-TZP+d	$2,020 \times 10^{-2}$	$9,480 \times 10^{-3}$...
Exp.	Ref. [34]	$3,12 \times 10^{-3} \pm 2,5 \times 10^{-4}$		

Tabela 4.6. Valores calculados para a energia de excitação vertical ($\Delta E_{\text{vertical}}$), e força do oscilador (f) para a molécula CF_2HCl (valores em eV).

		MCSCF		MR-CISD		MR-CISD+Q	
		$1^1\text{A}' \rightarrow 2^1\text{A}'$	$1^1\text{A}' \rightarrow 1^1\text{A}''$	$1^1\text{A}' \rightarrow 2^1\text{A}'$	$1^1\text{A}' \rightarrow 1^1\text{A}''$	$1^1\text{A}' \rightarrow 2^1\text{A}'$	$1^1\text{A}' \rightarrow 1^1\text{A}''$
$\Delta E_{\text{vertical}}$	DZP	7,62	7,67	7,93	7,99	7,91	7,97
	aug-DZP	7,21	7,26	7,53	7,59	7,49	7,54
	aug-DZP+d	7,21	7,27	7,50	7,57	7,45	7,51
	TZP	7,53	7,58	7,81	7,87	7,75	7,81
	aug-TZP	7,24	7,29	7,54	7,61	7,47	7,53
	aug-TZP+d	7,22	7,28	7,51	7,57	7,43	7,49
Exp.	Ref. [43]	$8,0 \pm 0,1$					
	Ref. [42]	8,22					
f	DZP	$8,60 \times 10^{-3}$		$2,39 \times 10^{-3}$	
	aug-DZP	$1,63 \times 10^{-2}$		$5,45 \times 10^{-3}$	
	aug-DZP+d	$1,92 \times 10^{-2}$		$6,89 \times 10^{-3}$	
	TZP	$1,46 \times 10^{-2}$		$4,80 \times 10^{-3}$	
	aug-TZP	$1,97 \times 10^{-2}$		$9,06 \times 10^{-3}$	
	aug-TZP+d	$2,13 \times 10^{-2}$		$1,02 \times 10^{-2}$	
Exp.	Ref. [43]	$4,3 \times 10^{-3} \pm 2,6 \times 10^{-4}$					

Tabela 4.7. Valores calculados para a energia de excitação vertical ($\Delta E_{\text{vertical}}$), incluindo energia do ponto zero, e força do oscilador (f) da molécula CFH_2Cl (valores em eV).

		MCSCF		MR-CISD		MR-CISD+Q	
		$1^1\text{A}' \rightarrow 2^1\text{A}'$	$1^1\text{A}' \rightarrow 1^1\text{A}''$	$1^1\text{A}' \rightarrow 2^1\text{A}'$	$1^1\text{A}' \rightarrow 1^1\text{A}''$	$1^1\text{A}' \rightarrow 2^1\text{A}'$	$1^1\text{A}' \rightarrow 1^1\text{A}''$
$\Delta E_{\text{vertical}}$	DZP	7,30	7,06	7,62	7,30	7,57	7,22
	aug-DZP	6,88	6,64	7,20	6,88	7,14	6,79
	aug-DZP+d	6,91	6,66	7,19	6,86	7,12	6,75
	TZP	7,26	7,01	7,54	7,20	7,47	7,09
	aug-TZP	6,94	6,68	7,23	6,89	7,15	6,78
	aug-TZP+d	6,94	6,68	7,21	6,86	7,12	6,75
Exp.	Ref. [42]	7,76					
f	DZP	$6,39 \times 10^{-3}$		$8,29 \times 10^{-4}$	
	aug-DZP	$1,07 \times 10^{-2}$		$1,68 \times 10^{-3}$	
	aug-DZP+d	$1,29 \times 10^{-2}$		$2,33 \times 10^{-3}$	
	TZP	$1,01 \times 10^{-2}$		$1,64 \times 10^{-3}$	
	aug-TZP	$1,33 \times 10^{-2}$		$3,53 \times 10^{-3}$	
	aug-TZP+d	$1,46 \times 10^{-2}$		$4,16 \times 10^{-3}$	

Tabela 4.8. Valores calculados para a energia de excitação vertical ($\Delta E_{\text{vertical}}$), incluindo energia do ponto zero (valores em eV), e força do oscilador (f) da molécula CH_3Cl .

		MCSCF	MR-CISD	MR-CISD+Q
$\Delta E_{\text{vertical}}$	DZP	6,58	6,81	6,71
	aug-DZP	6,05	6,28	6,17
	aug-DZP+d	6,09	6,27	6,15
	TZP	6,50	6,68	6,55
	aug-TZP	6,13	6,31	6,18
	aug-TZP+d	6,14	6,30	6,17
	Exp.	Ref. [45]		7,14
Ref. [44]			7,27	
f	DZP	$4,00 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-4}$...
	aug-DZP	$3,44 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-3}$...
	aug-DZP+d	$4,40 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-3}$...
	TZP	$4,52 \times 10^{-3}$	$5,82 \times 10^{-4}$...
	aug-TZP	$4,48 \times 10^{-3}$	$5,98 \times 10^{-4}$...
	aug-TZP+d	$5,14 \times 10^{-3}$	$3,86 \times 10^{-4}$...

4.2.1. Efeitos do tamanho da base na energia de excitação vertical

Considerando o mesmo procedimento adotado para a análise dos parâmetros geométricos, será analisado o efeito do tamanho da base no cálculo da energia de excitação vertical e na força do oscilador. Os efeitos 1-3 foram obtidos conforme definidos na seção 4.1.

Em geral, o MCSCF apresenta a menor dependência com o tamanho da base para todos os efeitos considerados. Os valores MR-CISD e MR-CISD+Q para a energia de excitação vertical diminuem com o aumento da base para todos os efeitos, sendo, portanto, negativos. Esta diminuição é mais pronunciada para os resultados MR-CISD+Q referentes aos efeitos 2 e 3. Assim foi observado que a dependência com o tamanho da base segue a mesma tendência do aumento da recuperação da energia de correlação eletrônica dos métodos, no sentido MCSCF→MR-CISD→MR-CISD+Q.

O efeito 2 corresponde ao mais significativo para todos os métodos, resultando em energias até 0,56 eV menores em relação as energias calculadas com bases sem funções difusas (Figura 4.9(b)).

Outro aspecto interessante diz respeito ao efeito do tamanho da base para os diferentes sistemas investigados. Por exemplo, o efeito 1, embora muito pequeno para todos os métodos, é mais pronunciado para a seqüência $\text{CF}_3\text{Cl} > \text{CF}_2\text{HCl} > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CFH}_2\text{Cl}$, considerando os resultados MR-CISD e MR-CISD+Q. Já para os efeitos 2 e 3, a molécula do CH_3Cl apresenta a maior dependência com a base para todos os métodos, as demais moléculas apresentam tendências similares com o tamanho da base. Desse modo, pode-se concluir que a energia de excitação vertical mostra-se mais sensível ao tamanho da base para as moléculas que apresentam átomos de flúor em sua estrutura.

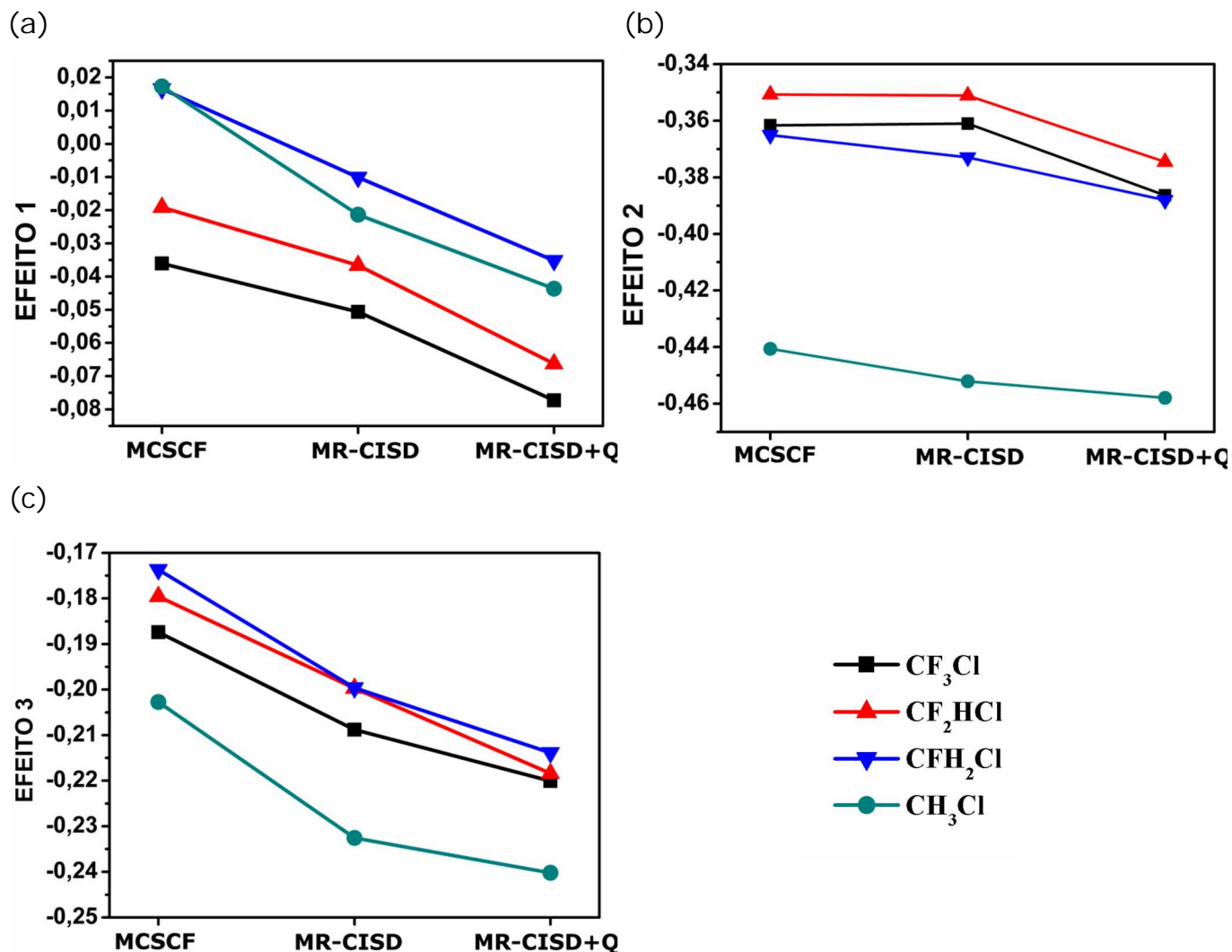


Figura 4.9. Efeitos do tamanho da base no cálculo das energias de excitação vertical das moléculas CF_3Cl , CF_2HCl , CFH_2Cl e CH_3Cl , com os diversos métodos.

A dependência da energia de excitação vertical com o aumento da base para cada molécula individualmente, e considerando todos os níveis de cálculo, é mostrada na Figura 4.10. Para todos os métodos, a inclusão de funções difusas e de orbitais d (na seqüência $x\text{ZP} \rightarrow \text{aug-}x\text{ZP} \rightarrow \text{aug-}x\text{ZP}+\text{d}$, com $x=\text{D}$ e T) resultam em uma diminuição na energia de excitação vertical para todas as moléculas estudadas.

Os resultados MCSCF para $\Delta E_{\text{vertical}}$ são sistematicamente menores do que os correspondentes valores obtidos com os métodos MR-CISD e MR-CISD+Q. Este resultado reforça a importância da correlação eletrônica dinâmica na

descrição dessa propriedade. A diferença entre os resultados MCSCF e MR-CISD pode chegar à 0,34 eV para o CF_3Cl , 0,33eV para o CF_2HCl , 0,32eV para o CFH_2Cl e 0,23eV para o CH_3Cl . Já a correção de Davidson do MR-CISD+Q tende a diminuir o $\Delta E_{\text{vertical}}$ em relação ao MR-CISD.

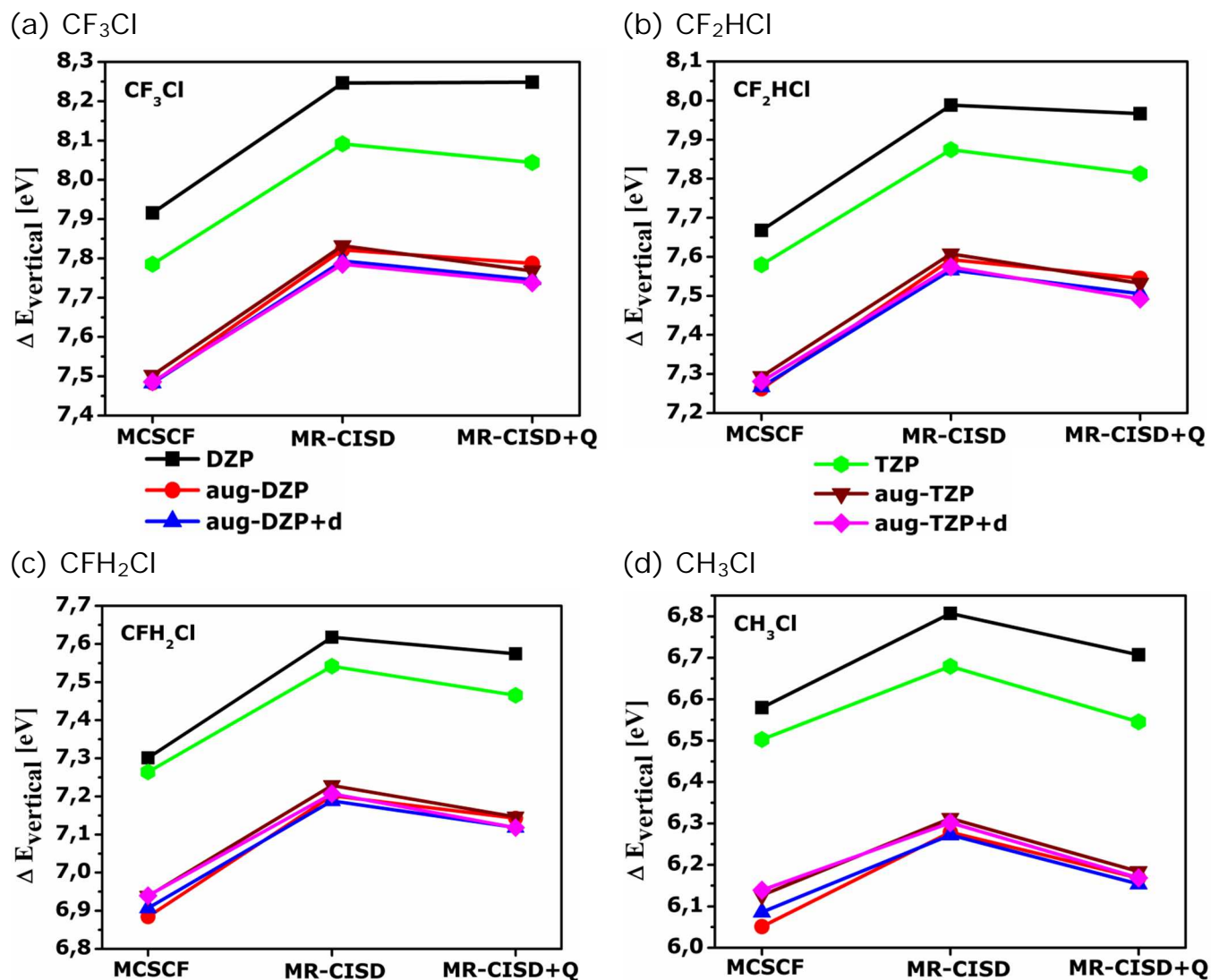


Figura 4.10. Energia de excitação vertical para as moléculas (a) CF_3Cl , (b) CF_2HCl , (c) CFH_2Cl e (d) CH_3Cl obtida com os diversos níveis de cálculo.

4.2.2. Análise da energia de excitação vertical ao longo da série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$

De acordo com os resultados mostrados nas Tabelas 4.5-4.8 e graficamente na Figura 4.11, a energia de excitação vertical diminui à medida que átomos de flúor são substituídos por hidrogênio. Esta tendência também foi observada por

Doucet *et al.*⁴² em estudos de fotoabsorção ultravioleta de vácuo. Para as transições do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ foram atribuídos os valores de 8,87eV, 8,22eV e 7,76eV para as moléculas do CF₃Cl, CF₂HCl e CFH₂Cl, respectivamente. Resultados diferentes foram obtidos por Ying *et al.*^{34,43} utilizando espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS – *electron energy loss spectroscopy*). Com esta técnica, as atribuições para as energias de excitação $n \rightarrow \sigma^*$ vertical, para as moléculas do CF₃Cl e CF₂HCl foram de 7,7eV e 8,0eV, respectivamente. Nota-se, portanto, uma diferença de até 1,16eV entre os resultados experimentais.

Embora os resultados teóricos sigam a mesma tendência dos encontrados por Doucet, os menores erros são obtidos quando comparados aos valores experimentais encontrados por Ying. Para molécula CF₃Cl, a diferença entre valor obtido com o melhor nível de calculado e o valor experimental deste último é de apenas 0,04eV. Para a espécie CF₂HCl, esse erro é 0,51eV, sendo, portanto maior do que o resultado para o CF₃Cl. Contudo, não podemos abandonar a hipótese de um erro na atribuição da banda referente à transição $n \rightarrow \sigma^*$ no CF₂HCl já que a atribuição feita por Ying e colaboradores baseou-se em um cálculo CIS.

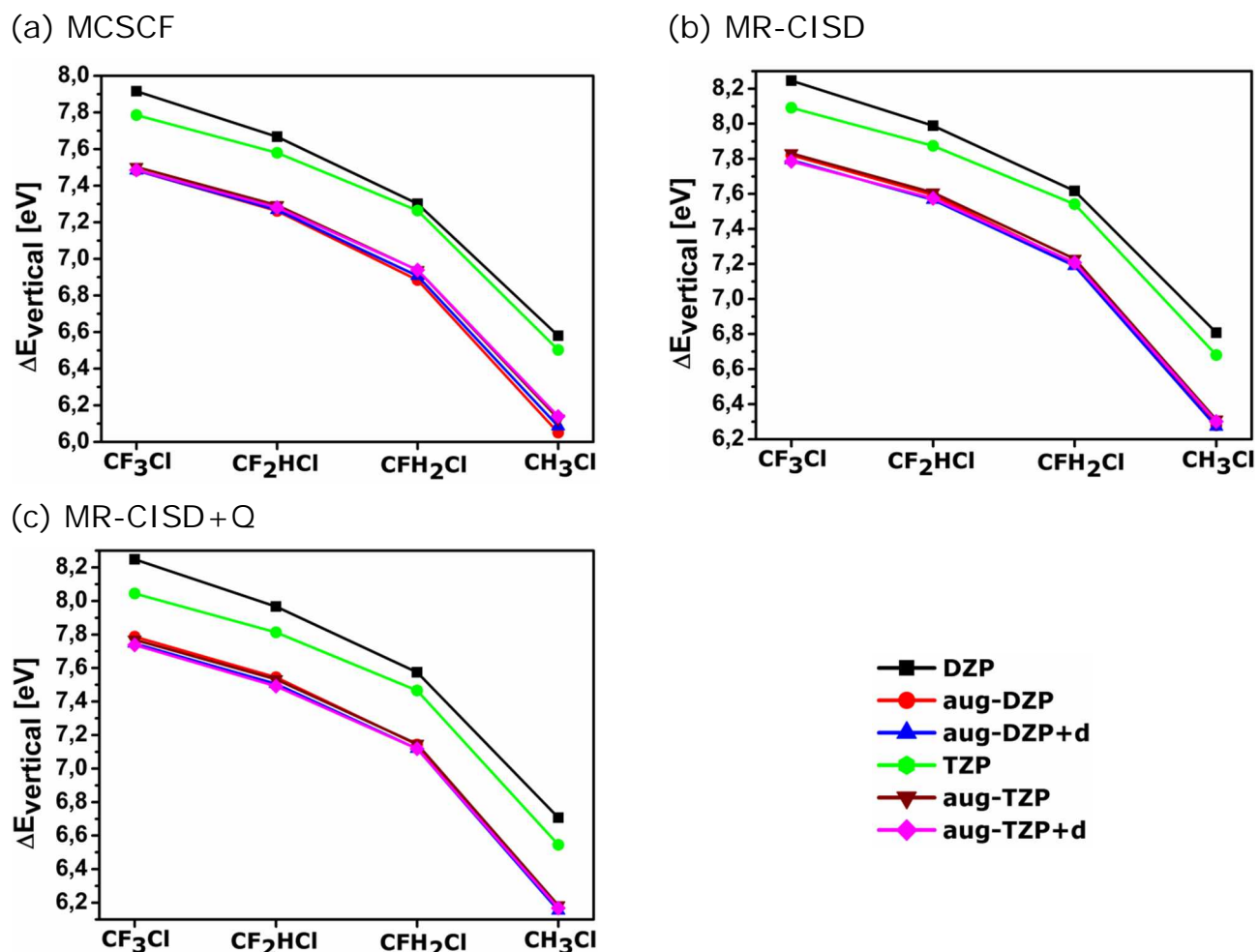


Figura 4.11. Comparação entre as energias de excitação vertical para as moléculas da série $CF_{3-n}H_nCl$ obtidas com os métodos (a) MCSCF, (b) MR-CISD e (c) MR-AQCC.

4.2.3. Erros relativos das energias de excitação vertical

Os erros relativos referentes às energias de excitação vertical das moléculas estudadas, com os diversos níveis de cálculo, são mostrados na Figura 4.12. É importante mencionar que para as moléculas com simetria C_s (CF_2HCl e CFH_2Cl), os dois estados $2^1A'$ e $1^1A''$ possuem energias distintas, sendo estes estados degenerados apenas para as moléculas com simetria real C_{3v} (CF_3Cl e CH_3Cl). Assim, no cálculo do erro relativo, para o primeiro caso, foi considerado o menor valor obtido para a energia de excitação vertical.

Os maiores erros relativos são, conforme esperado, obtidos com o método

MCSCF. Contudo é interessante notar que o aumento na base corresponde, para a maioria das moléculas, em um aumento no erro relativo. Adicionalmente, nota-se que todos os resultados teóricos são sistematicamente menores do que os correspondentes resultados experimentais.

Outra característica interessante é que há valores experimentais bem diferentes para as energias de excitação vertical. Por exemplo, atribuições de bandas em espectros experimentais para a excitação $n \rightarrow \sigma^*$ no CF_3Cl obtidos por diferentes técnicas diferem em mais de 1 eV (de 7,7 eV da referência 34 para 8,87 eV da referência 42). O melhor resultado obtido para a molécula do CF_3Cl , MR-CISD+Q/aug-TZP+d, quando comparado com o resultado experimental mais recente (ref. 34) resulta em um erro de apenas 0,04 eV (menor que o erro experimental que é de 0,1 eV). Já quando comparado com o resultado experimental da ref. 42, o erro é de 1,13 eV. Os resultados para energia de excitação vertical de outras moléculas também apresentam erros próximos de 1 eV, mesmo com o nível MR-CISD+Q com as maiores bases, a exemplo do CF_2HCl e CFH_2Cl (referência 42) e CH_3Cl (para ambos os valores experimentais das referências 44 e 45). O erro relativo para o CF_2HCl obtido a partir da referência 43 é em torno de 0,5 eV. Esta transição possui intensidade muito baixa, pois a mesma se assemelha bastante a uma transição do tipo quadrupolo localizada no átomo de Cl (referência 34).

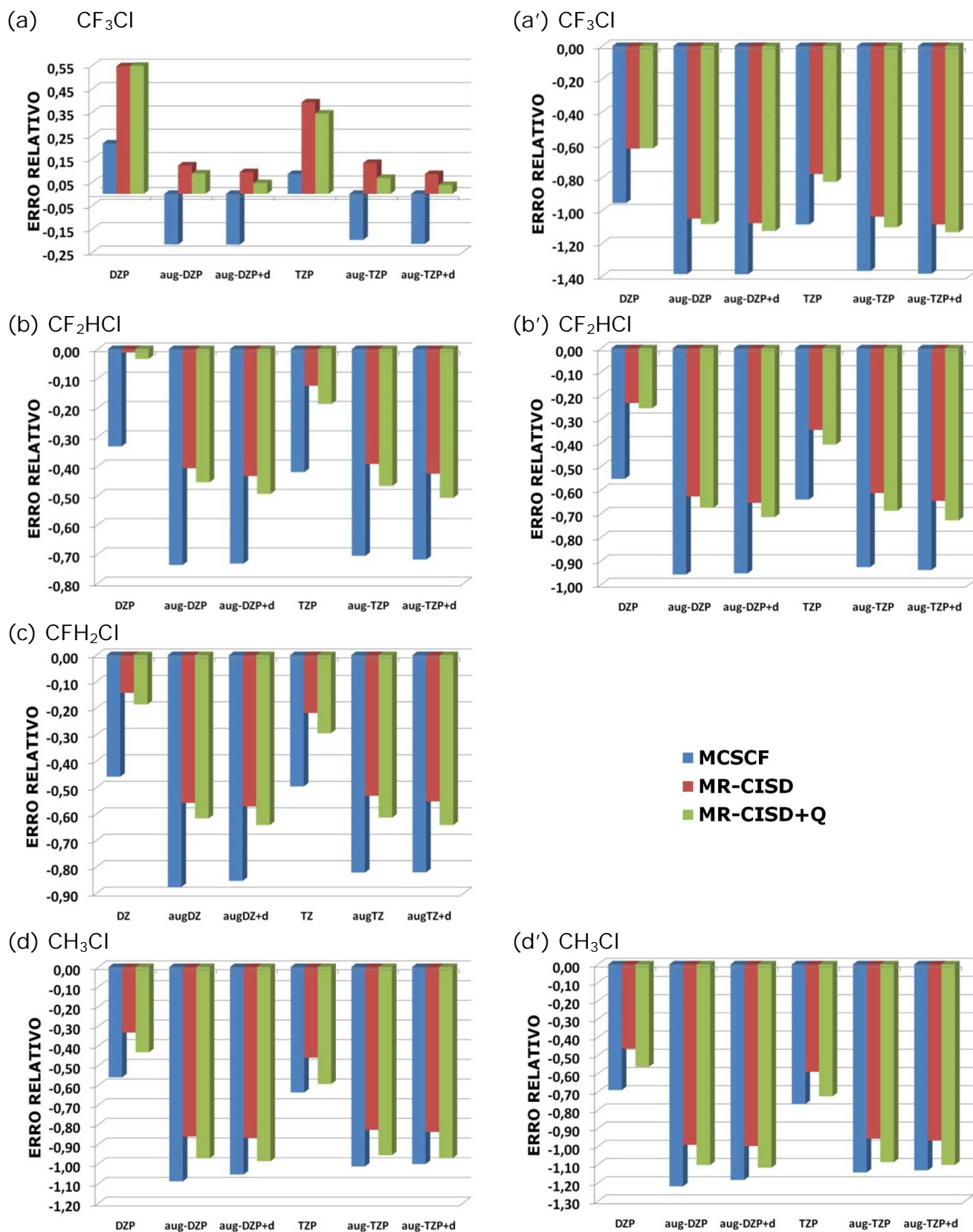


Figura 4.12. Erros relativos nas energias de excitação vertical das moléculas (a) CF₃Cl [ref. 34], (a') CF₃Cl [ref. 42], (b) CF₂HCl [ref. 43], (b') CF₂HCl [ref. 42], (c) CFH₂Cl, (d) CH₃Cl [ref. 45], e (d') CH₃Cl [ref. 44], obtidas com os diversos níveis de cálculos.

4.2.4. Força do oscilador

Os valores obtidos para a força do oscilador para a série de moléculas estudadas neste trabalho mostrados nas Tabelas 4.5.-4.8 estão *plotados* na Figura 4.13. Para cada molécula, observa-se que os valores da força do oscilador obtidos como método MR-CISD (Fig. 4.13(b)) são bem menores que aqueles calculados com o nível MCSCF (Figura 4.13(a)). Também se observa que os valores para a força o oscilador aumentam com aumento da base, exceto para o método MR-CISD para a molécula do CH_3Cl .

Todos os resultados concordam que a força do oscilador referente à transição $n \rightarrow \sigma^*$ cresce na ordem $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CFH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_2\text{HCl}$. Na figura 4.11 foi mostrado que a energia de excitação vertical aumenta à medida que átomos de flúor são substituídos por hidrogênio, na seqüência $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CFH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_2\text{HCl} \rightarrow \text{CF}_3\text{Cl}$. Comparando estes dois resultados, nota-se que há uma inversão na seqüência esperada para as moléculas do CF_3Cl e CF_2HCl . Esta diferença pode estar relacionada ao valor muito pequeno na força do oscilador para estas duas últimas moléculas.

Os valores de 0,00360 e 0,00480 foram obtidos com o nível MR-CISD/TZP para as moléculas CF_3Cl e CF_2HCl , respectivamente, e representam os valores que mais se aproximam de seus respectivos valores experimentais: 0,00312 para o CF_3Cl e 0,00430 para o CF_2HCl .

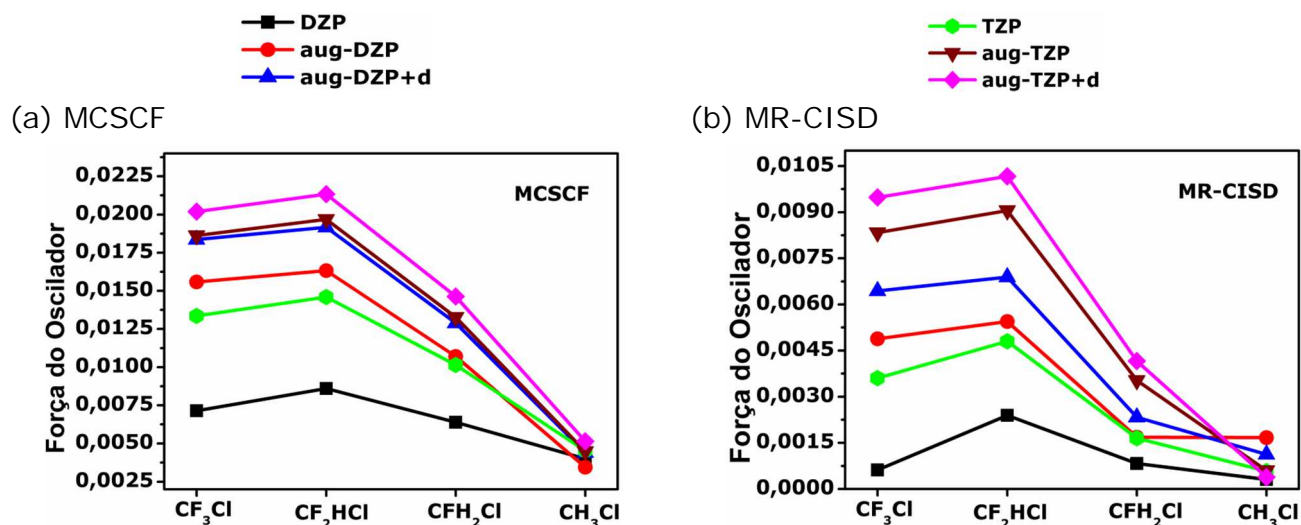
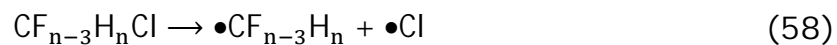


Figura 4.13. Valores obtidos para a força do oscilador (adimensional) das moléculas CF_3Cl , CF_2HCl , CFH_2Cl e CH_3Cl , calculados com os métodos (a)MCSCF e (b)MR-CISD.

4.3. Energias de Dissociação

A dissociação estudada no presente trabalho diz respeito a liberação do cloro radicalar de acordo com a equação 58.



Assim, a energia de dissociação ($\Delta E_{\text{dissociação}}$) corresponde a diferença entre a energia total da molécula ($\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$) no equilíbrio e a soma das energias totais dos radicais ($\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\bullet + \bullet\text{Cl}$) a uma distância de 100Å, como mostra a equação 59.

$$\Delta E_{\text{diss}} = E_{100\text{Å}} - E_{\text{eq}} \quad (59)$$

Os valores obtidos para o $\Delta E_{\text{dissociação}}$ calculados com os diversos métodos/bases podem ser observados na tabela 4.9.

Tabela 4.9. Valores calculados para a energia de dissociação ($\Delta E_{\text{dissociação}}$), incluindo energia do ponto zero (valores em eV) para as moléculas da série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$).

		MCSCF	MR-CISD	MR-CISD+Q
CF ₃ Cl	DZP	2,64	3,20	3,36
	aug-DZP	2,65	3,29	3,47
	aug-DZP+d	2,69	3,34	3,52
	TZP	2,76	3,38	3,55
	aug-TZP	2,72	3,42	3,60
	aug-TZP+d	2,75	3,44	3,63
CF ₂ HCl	DZP	2,61	3,18	3,32
	aug-DZP	2,62	3,28	3,44
	aug-DZP+d	2,66	3,32	3,48
	TZP	2,74	3,38	3,53
	aug-TZP	2,71	3,41	3,58
	aug-TZP+d	2,73	3,43	3,60
CFH ₂ Cl	DZP	2,56	3,14	3,25
	aug-DZP	2,57	3,23	3,37
	aug-DZP+d	2,61	3,27	3,40
	TZP	2,68	3,34	3,47
	aug-TZP	2,65	3,37	3,52
	aug-TZP+d	2,67	3,39	3,54
CH ₃ Cl	DZP	2,48	3,10	3,20
	aug-DZP	2,44	3,14	3,27
	aug-DZP+d	2,48	3,18	3,30
	TZP	2,57	3,27	3,39
	aug-TZP	2,53	3,30	3,44
	aug-TZP+d	2,55	3,32	3,46

4.3.1. Efeitos do tamanho da base na energia de dissociação

Adotando o mesmo procedimento utilizado na análise do efeito do tamanho da base no cálculo das geometrias e das energias de excitação vertical, na Figura 4.14 é mostrado os efeitos 1, 2 e 3, conforme definidos anteriormente. Para todos os sistemas estudados, a energia de dissociação aumenta a ordem

MCSCF→MR-CISD→MR-CISD+Q, sendo, portanto os resultados MCSCF pouco dependente do tamanho da base.

O efeito 1 tem a mesma magnitude para todos os sistemas investigados para praticamente todos os métodos. Os efeitos 2 e 3 diferem na descrição da energia de dissociação para o CH₃Cl em relação as demais moléculas. Para os métodos MR-CISD e MR-CISD+Q, a magnitude dos efeitos 2 e 3 diminuem a medida que átomos de flúor são substituídos por hidrogênio.

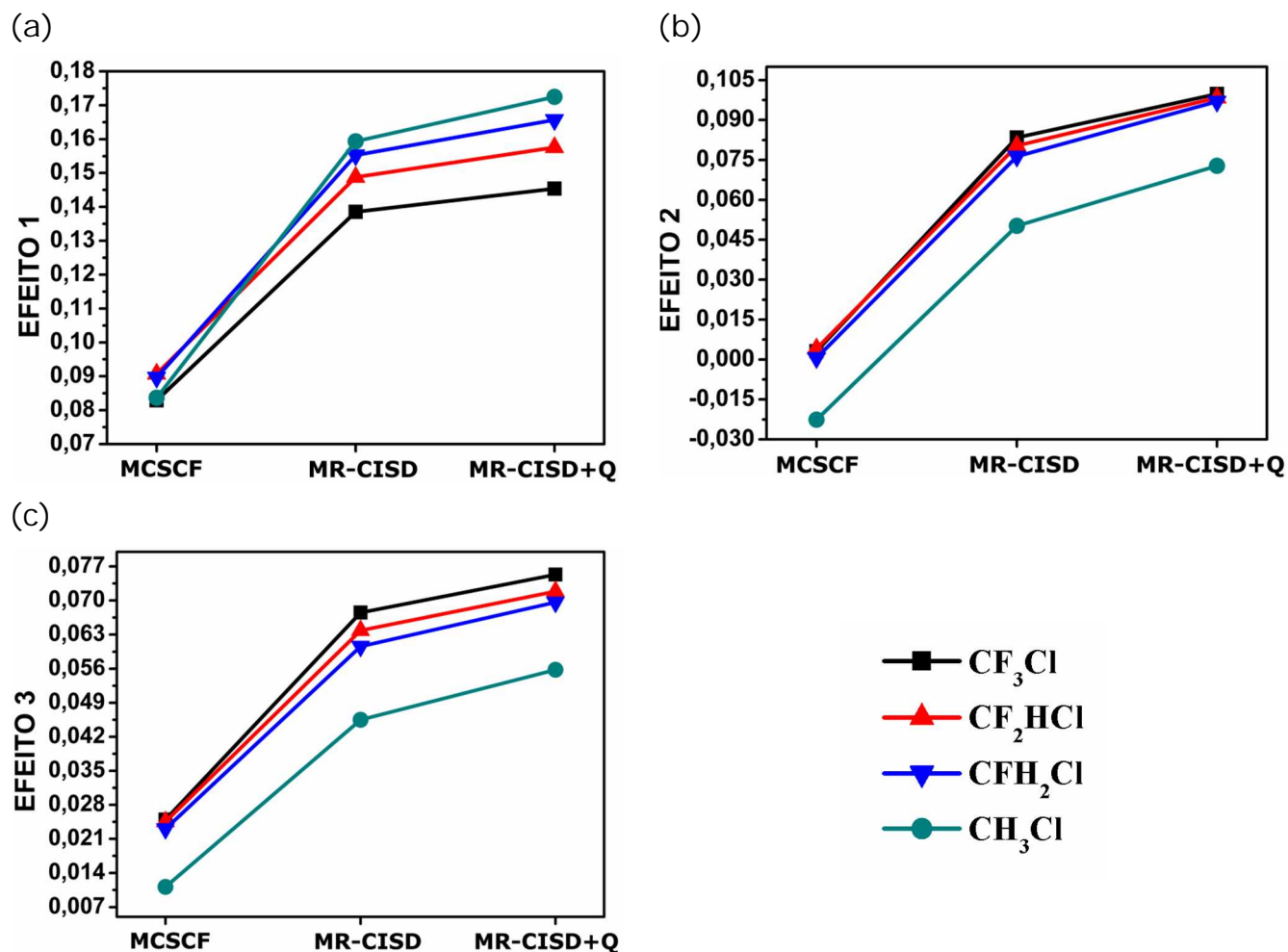


Figura 4.14. Efeito do tamanho da base no cálculo das energias de dissociação das moléculas CF₃Cl, CF₂HCl, CFH₂Cl e CH₃Cl, com os diversos métodos.

4.3.2. Análise da energia de dissociação ao longo da série CF_{3-n}H_nCl

As energias de dissociação para todas as moléculas estudadas neste trabalho, considerando todos os níveis de cálculo, são mostradas na Figura 4.15. Observa-se um aumento nessa energia na seqüência MCSCF→MR-CISD→MR-

CISD+Q. A diferença entre os valores obtidos com o método MCSCF e MR-CISD+Q pode chegar a 0,88 eV para o CF_3Cl , 0,87eV para as moléculas CF_2HCl e CFH_2Cl e 0,91eV para o CH_3Cl .

Para um dado conjunto de base, nota-se uma pequena diminuição na energia de dissociação ao longo da série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$. Essa diferença nos valores das energias de dissociação CF_3Cl e CH_3Cl , por exemplo, pode chegar a 0,21eV.

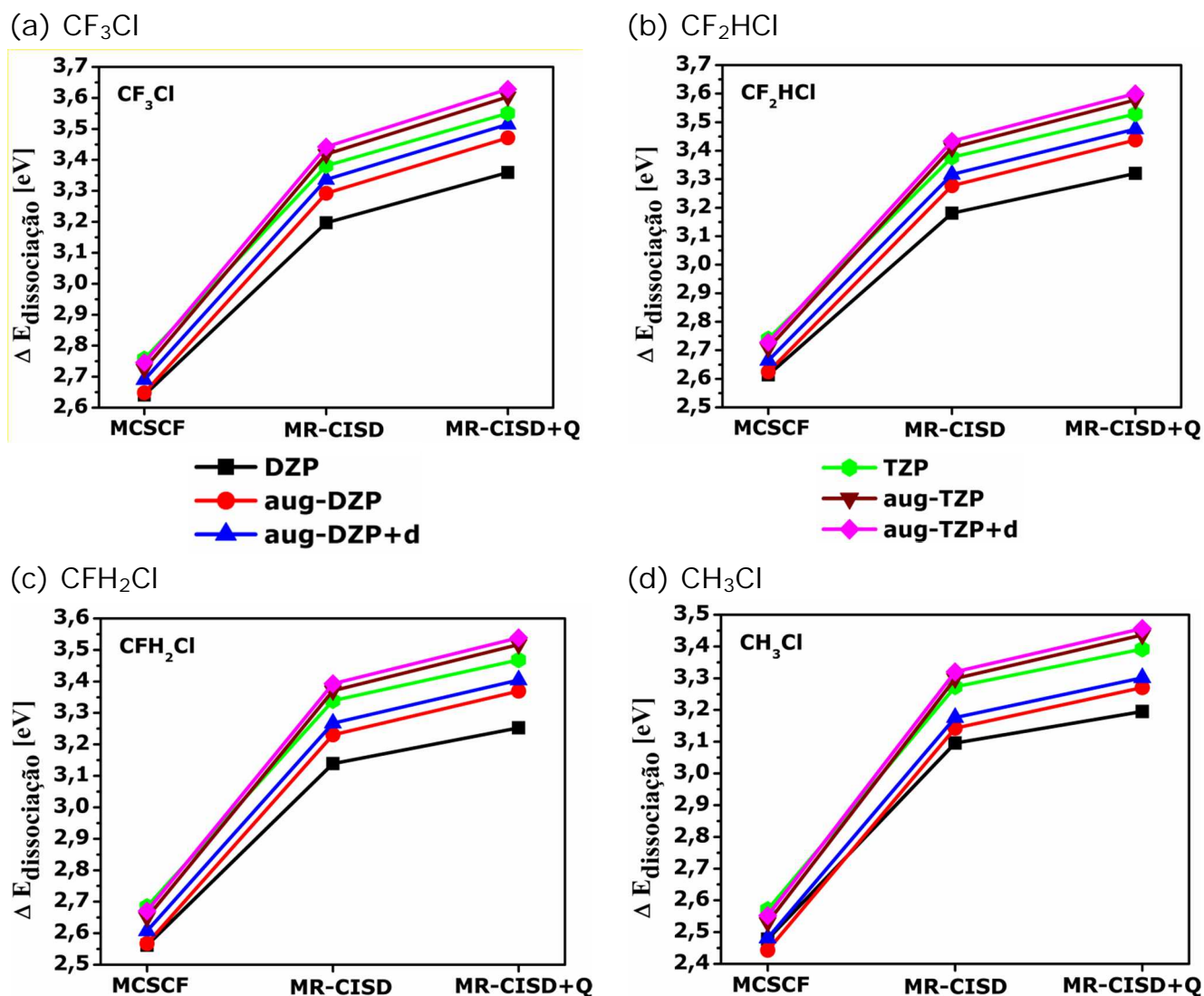


Figura 4.15. $\Delta E_{\text{dissociação}}$ para as moléculas (a) CF_3Cl , (b) CF_2HCl , (c) CFH_2Cl e (d) CH_3Cl obtido com os diversos níveis de cálculo.

4.3.3. Curvas de energia potencial

A Figura 4.16 mostra as curvas de energia potencial referentes à dissociação do estado fundamental (S_0) e dos dois primeiros estados excitados (S_1 e S_2) da molécula CF_3Cl , calculada com o nível MCSCF/aug-ccpVTZ+d. As geometrias de cada ponto na curva foram otimizadas, sendo apenas a distância de ligação C-Cl mantida fixa. Nesta figura, observa-se que os dois estados excitados, S_1 e S_2 que correspondem a excitações eletrônicas do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ são degenerados. O mesmo ocorre com a molécula do CH_3Cl (ambas têm simetria C_{3v} , embora os cálculos tenham sido realizados na simetria C_s). Nas moléculas CF_2HCl e CFH_2Cl há uma ligeira quebra dessa degenerescência devido a simetria C_s . Os estados excitados de mais baixa energia são dissociativos. As curvas para as demais moléculas com os diversos tipos de cálculo apresentam o mesmo perfil.

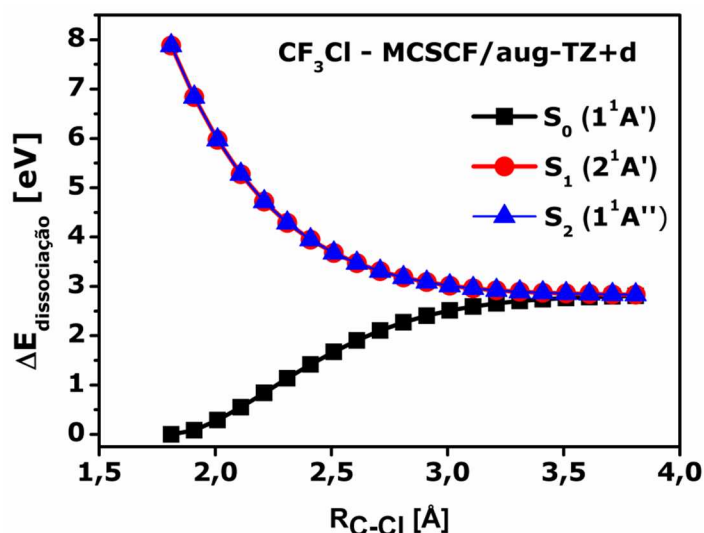


Figura 4.16. Curvas de dissociação dos estados fundamental (S_0) e excitados (S_1 e S_2) para a molécula CF_3Cl ao nível MCSCF/aug-TZ+d.

Capítulo 5: Conclusões

5. Conclusões

Neste trabalho foram realizados estudos teóricos do estado fundamental (S_0) e dos estados excitados de valência de mais baixa energia (S_1 e S_2) oriundos de transições do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ para as moléculas da série $CF_{3-n}H_nCl$ ($n=0-3$), utilizando métodos de estrutura eletrônica altamente correlacionados. Com os cálculos foi possível a comparação do efeito da substituição de átomos de flúor por hidrogênio nos parâmetros geométricos, energia de excitação vertical e energia de dissociação com a liberação de cloro.

Na análise dos parâmetros geométricos foi possível quantificar o efeito da substituição de flúor por hidrogênio no comprimento na ligação C-Cl. Para todas as moléculas, os métodos CCSD e MR-AQCC apresentaram os menores erros relativos para as distâncias de ligação C-Cl, C-F e C-H. O método MCSCF apresentou os maiores erros relativos.

Resultados experimentais para as energias de excitação vertical ($\Delta E_{\text{vertical}}$) para a série de moléculas estudadas apresentam diferenças significativas. A seqüência nos valores desta energia obtidos ao longo da série pelos métodos MR-CISD e MR-CISD+Q e bases extensas concordam com ordenamento mostrado por DOUCET e colaboradores (Ref. 42), qual seja $CF_3Cl > CF_2HCl > CFH_2Cl$. Contudo, os erros relativos variam de 0,6 eV à até 1,1 eV. Por outro lado, resultados mais recentes para as energias de excitação vertical (referências 34 e 43) apresentam um ordenamento energético diferente do calculado com o melhor nível de cálculo, mas erros relativos da ordem do erro experimental.

O ordenamento na energia de excitação vertical ao longo da série de moléculas é o seguinte $CF_3Cl \rightarrow CF_2HCl \rightarrow CFH_2Cl \rightarrow CH_3Cl$. Por outro lado, a força do oscilador (a qual fornece uma medida da probabilidade de transição) é maior para o CF_3Cl . Para todas as moléculas a força o oscilador é muito pequena, sendo os resultados experimentais disponíveis pouco conclusivos uma vez que a diferença entre os valores para o CF_3Cl e CF_2HCl está bem próxima do erro experimental.

A energia de dissociação diminui à medida que os átomos de flúor são

substituídos por hidrogênio. A diferença para os valores obtidos para as energias de dissociação para o CF_3Cl e CH_3Cl pode chegar à 0,21eV.

Capítulo 6: Perspectivas

6. Perspectivas

Algumas perspectivas de continuidade desde trabalho são:

- i. Avançar no estudo da fotodissociação da série de moléculas do $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$), incluindo mais estados eletrônicos do tipo Rydberg⁴⁶, principalmente os estados $n \rightarrow 4s$ e $n \rightarrow 4p$. Sabe-se que a fotodissociação nessas moléculas ocorre preferencialmente através dos chamados Estados de Rydberg⁴⁷⁻⁴⁹. Por exemplo, a fotólise do CF_3Cl em 125 e 118 nm ocorre via os estados de Rydberg $n \rightarrow 4s$. O estudo destes estados pode, por exemplo, ajudar a elucidar se os mesmos são dissociativos ou pré-dissociativos, hipóteses levantadas como resultado da ausência de uma estrutura vibracional bem definida nas bandas de absorção referentes aos mesmos.
- ii. Entender o mecanismo da fotodegradação de algumas moléculas mais complexas, tais como os $\text{C}_2\text{HF}_3\text{Cl}_2$ [2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-123)], $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{Cl}$ [1-cloro-3,3,3-trifluoropropano (HCFC-253)], $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{Cl}_2$ [1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropano (HCFC-243)]. Estas moléculas podem apresentar diversos caminhos para a fotodissociação. Por exemplo, no caso da molécula do $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ são detectados canais fotodissociativos correspondentes à liberação de FCl e HF ⁵⁰.
- iii. Realizar estudos de dinâmica quântica a nível CASSCF e MR-CISD na superfície de energia potencial envolvendo os estados de valência e de Rydberg. Os caminhos fotodissociativos através dos vários estados excitados são controlados pelo acoplamento não-adiabático entre os estados em questão. As simulações referentes à dinâmica quântica podem ser realizadas via um formalismo misto clássico-quântico, no qual a evolução temporal dos núcleos é tratada classicamente, via equações de Newton, enquanto que a evolução temporal das populações de cada um dos estados eletrônicos considerados é determinada via acoplamento não-adiabático entre os mesmos⁵¹.

Capítulo 7: Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas

- [1] LOVELOCK, J. E.; MAGGS, R. J.; WADE, R. J. Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic. *Nature*, v. 241, p. 194-196, 1973.
- [2] POWELL, R. L. CFC phase-out: have e met the challenge? *J. Fluorine Chem.*, v. 114, p. 237-250, 2002.
- [3] MOLINA, M. J. Role of chlorine in stratospheric chemistry. *Pure & Appl. Chem.*, v. 68, p. 1749-1756, 1996.
- [4] ROWLAND, F. S. Stratospheric ozone depletion. *Phil. Trans. R. Soc. B.*, v. 361, p. 769-790, 2006.
- [5] STOLARSKI, R.S.; CICERONE, R.J. Stratospheric Chlorine: a possible sink for ozone. *Can. J. Chem.*, v.52, p. 1610-1615, 1974.
- [6] MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atomic-catalysed destruction of ozone. *Nature*, v. 249, p. 810-812, 1974.
- [7] 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. 315, p. 207-210, 1985.
- [8] ARMSTRONG, B. K.; KRICKER, A. The epidemiology of UV induced skin cancer. *J. Photochem Photobiol B*, v. 63, p. 8-18, 2001.
- [9] HÄDER, D. P.; KUMAR, H. D.; SMITH, R. C.; WORREST, R. C. Effects of solar UV radiation on aquatic ecosystems and interactions with climate change. *Photochem. Photobiol. Sci.*, v. 6, p. 267-285, 2007.
- [10] ROBERTS, J. E. Ocular phototoxicity. *J. Photochem. Photobiol. B*, v.64 , p. 136-143, 2001.
- [11] THE MONTREAL PROTOCOL ON SUBSTANCES THAT DEplete THE OZONE LAYER, United Nations Environment Programme, 2000.
- [12] LUBRANO, A. M.; MASIELLO, G.; SERIO, C.; MATRICARDI, M; RIZZI, R. IMG evidence of chlorofluorocarbon absorption in the atmospheric indo region 800-900 cm⁻¹. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, v. 72, p. 623-635, 2002.
- [13] McCULLOCH, A. Fluorocarbons in the global environment: a review of the important interactions with atmospheric chemistry and physics. *J. Fluorine Chem.*, v. 123, p. 21-29, 2003.
- [14] BERA, P. P.; FRANCISCO, J. S.; LEE, T. J. Identifying the Molecular Origin of Global Warming. *J. Phys. Chem. A*, v. 113, p.12694-12699.
- [15] Climate Change: Synthesis Report, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007

- [16] Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, United Nations, 1998.
- [17] CALM, J. M.; WUEBBLES, D. J.; JAIN, A. K. Impacts on Global Ozone and Climate from use and emission of 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane (HCFC-123). *Climate change*, v. 42, p. 439-474, 1999.
- [18] BARDEN, C. J.; SCHAEFER, H. F. Quantum Chemistry in the 21st century. *Pure and Applied Chem.*, v. 72, p. 1405-1423, 2000.
- [19] MORGON, N. H.; Computação em química teórica: informações técnicas. *Química Nova*, v. 24, p. 676-682, 2001.
- [20] ALCACER, L. *Introdução à química quântica computacional*. Portugal, 2007.
- [21] CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Chichester: WILEY, 2004.
- [22] ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*; Oxford.
- [23] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, 1996.
- [24] ROOTHAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.* v.23, p. 69-89, 1951.
- [25] SCHIMIDT, M. W; GORDON, M. S. The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions. *Ann. Rev. Phys. Chem.* v. 49, p. 233-266, 1998.
- [26] 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, p. 3600-3612, 1995.
- [27] MONTE, S. A., *Aplicação de Métodos Correlacionados de Estrutura Eletrônica ao Estudo de Estados Excitados de Moléculas em Fase Gasosa e em Solução*. Recife, Programa de Pós-Graduação, UFPE, 2004. Tese de doutorado.
- [28] MORGON, N. H.; COUTINHO, K., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Ed. Livraria da Física, SP, 2007.
- [29] LEVINE, I. N., *Química Cuántica*. Pearson Educacion, Madrid, 2001.
- [30] ROWLAND, F. S. Stratospheric ozone depletion. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42, 731-768, 1991.
- [31] MOLINA, L. T.; MOLINA, M. J. Production of chlorine oxide (Cl₂O₂) from the self-reaction of the chlorine oxide (ClO) radical. *J. Phys. Chem.* v. 91, p. 433-436, 1987.
- [32] LUCENA, J. R.; VENTURA, E.; MONTE, S.; ARAÚJO, R. C. M.; RAMOS, M. N.; FAUSTO, R. Dissociation of ground and $n\sigma^*$ states of CF₃Cl 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.

[33] YING, J. F; LEUNG, K. T. Electron-impact excitation of low-lying preionization-edge $n \rightarrow \sigma^*$ and Rydberg transitions of CHF_2Cl and CHFCl_2 : Absolute generalized oscillator strength measurement. *J. Chem. Phys.* v. 105, p. 2188-2198, 1996.

[34] YING, J. F; LEUNG, K. T. Nonoptical excited state spectroscopy of CF_3Cl , CF_2Cl_2 and CFCl_3 : Beth surfaces, and absolute transition probability measurement of preionization-edge valence and Rydberg transitions by angle-resolved electron energy loss spectroscopy. *J. Chem. Phys.* v. 101, p. 8333-8350, 1994.

[35] Gaussian 09 Revision E01; Gaussian, Inc, Wallingford CT, M. J. Frisch, G. W. Trucks, et al.

[36] COLUMBUS, release 5.9 (2002): by H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt et al.

[37] BARTELL, L. S.; BROCKAY, L. O. Structures of CF_3Cl and CH_3Cl . *J. Chem. Phys.* v. 23, p. 1860-1862, 1955.

[38] SEO, S.S.; EWBANK, J. D. Equilibrium structure for CClF_3 using real-time ad time-resolved gas electron diffraction. *J. Korean Chem. Soc.* v. 48, p. 339-350, 2004.

[39] CRAMB, D.T.; BOS, Y.; JEMSON, H. M.; GERRY, M.C.L.; MARSDEN, C. J. The microwave-spectrum, harmonic force-field and structure of chlorodifluoromethane, CHF_2Cl . *J. Mol. Struct.* v. 190, p. 387-400, 1988.

[40] BLANCO, S.; LESARRI, A.; LÓPEZ, J.C.; ALONSO, J. L.; GUARNIERI, A. The rotational spectrum of chlorofluoromethane. *J. Mol. Spectrosc.* v. 174, p. 397-416, 1995.

[41] MAYS, J. M.; DAILEY, B.P. Microwave spectra and structures of XYH_3 molecules. *J. Chem. Phys.* v. 20, p. 1695-1703, 1952.

[42] DOUCET, J.; SAUVAGEAU, P.; SADORFY, C. Vacuum ultraviolet and photoelectron spectra of fluoro-Chloro derivatives of methane. *J. Chem. Phys.*, v. 58, p. 3708-3716, 1973.

[43] YING, J. F; LEUNG, K. T. Nonoptical excited state spectroscopy of CHF_2Cl : Characterization of nondipole $n \rightarrow \sigma^*$ valence transitions by angle-resolved electron energy loss spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 1011-1020, 1993.

[44] EDEN, S.; LIMÃO-VIEIRA, P.; HOFFMANN, S. V.; MASON, N. J. VUV spectroscopy of CH_3Cl and CH_3I . *Chem. Phys.*, v. 331, p. 232-244, 2007.

[45] NACHTIGALLOVA, D.; LOVE, D. E.; JORDAN, K. D. Low-Lying Electronically Excited States of CH_3Cl : Comparison of Theory and Experiment. *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 5642-5648, 1996.

[46] SÁNDORFY, C; The Role of Rydberg States in Spectroscopy and Photochemistry, Kluwer Academic Publish, vol. 20, 2002.

[47] YEN, M. W.; JONHSON, P. M.; WHITE, M. G. The Vacuum-Ultraviolet Photodissociation of the chlorofluorocarbons - Photolysis Of CF_3Cl , CF_2Cl_2 , And CFCl_3 at 187, 125, and 118 Nm. *J. Chem. Phys.* v. 99, p. 126-139, 1993.

[48] MAYOR, E.; VELASCO, A. M.; MARTÍN, I. Photodissociation rate constants for VUV processes of CF_3Cl and CF_2Cl_2 in the upper atmosphere. A MQDO study. *J. Phys. Chem. A.* v. 108, p. 5699-5703, 2004.

[49] BROWNSWORD, R. A. et al., Photodissociation dynamics of CHF_2Cl after photoexcitation at the Lyman-alpha wavelength (121.6 nm). *J. Phys. Chem. A.* v. 101, p. 995-999, 1997.

[50] ICHIMURA, T.; KIRK, A. W.; TSCHUIKOW-ROUX. E. Primary processes in 147-nm and 123.6-nm photolyses of 1,1,1-trifluoro-2-chloroethane. *J. Phys. Chem.* v. 81, p. 1153-1156, 1977.

[51] NEWTON-X. Disponível em: <<http://www.newtonx.org/>>. Acesso em: 10 de julho de 2011.