



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



**Tese de Doutorado**

**Estudo Teórico e Experimental de CFC's e HCFC's  
Isolados em Matrizes Criogênicas**

**JURACY REGIS DE LUCENA JUNIOR**

*João Pessoa – PB - Brasil  
Outubro/2008*



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

**Tese de Doutorado**

**Estudo Teórico e Experimental de CFC's e HCFC's  
Isolados em Matrizes Criogênicas**

**JURACY REGIS DE LUCENA JUNIOR\***

Tese de Doutorado apresentada como requisito  
para obtenção do título de Doutor em Química  
pela Universidade Federal da Paraíba

**Brasil**

1ª Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Regiane C. M. U. de Araújo

2ª Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Elizete Ventura do Monte

**Portugal**

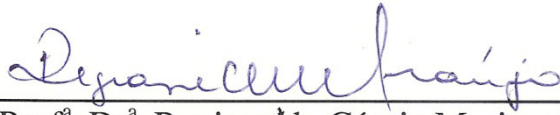
1º Orientador: Dr. Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço

2º Orientador: Dr. Igor D. Reva

\*Bolsista (Universidade Estadual da Paraíba e Capes(Projeto Capes/Grices))

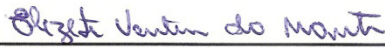
*João Pessoa – PB - Brasil  
Outubro/2008*

Aprovada pela banca examinadora:



---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Regiane de Cássia Maritan Ugulino de Araújo  
Orientadora/Presidente



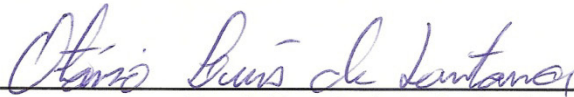
---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elizete Ventura do Monte  
2.<sup>a</sup> Orientadora



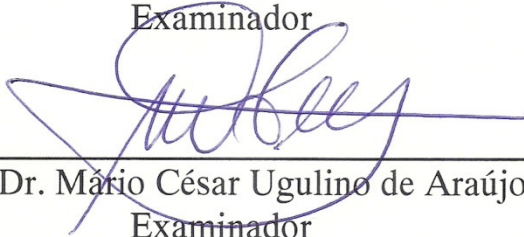
---

Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas  
Examinador



---

Prof. Dr. Otávio Luiz Santana  
Examinador



---

Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo  
Examinador



---

Prof. Dr. Gerd Bruno Rocha  
Examinador



Dedico este trabalho de doutorado aos meus pais Juracy e Marly, minha esposa Núbia e meus filhos Guilherme e Lucas.

## **AGRADECIMENTOS**

Às Professoras Regiane e Elizete pela orientação segura, incentivo e amizade;

Ao Professor Rui Fausto e ao Dr. Igor Reva pela excelente orientação e amizade e permissão do uso do vosso laboratório para obtenção dos resultados experimentais;

Ao Departamento de Química da UEPB pela liberação das atividades docentes durante a realização deste trabalho;

À UEPB pela bolsa concedida e ajuda para a realização do estágio de doutoramento no exterior;

À CAPES pela bolsa concedida para realização do estágio de doutoramento na Universidade de Coimbra, Portugal;

Aos Professores e amigos do LQQC Silmar e Cláudia pelas valiosas discussões sobre o trabalho e ao ótimo convívio;

Ao amigo Otávio pela minuciosa revisão desta Tese e valiosas sugestões e discussões;

Ao amigo Sidney pelo apoio técnico-computacional-científico e a amizade durante a realização deste trabalho;

Aos amigos Kelson, Arquimedes, Miguel, Liana e Jefferson pela convivência harmoniosa no laboratório e ajuda durante a realização deste trabalho;

Aos amigos do Laboratório Crioescopia e Bioescopia da Universidade de Coimbra, Susana Jarmelo, Susy Lopes, Susana Breda, Ana Borba, Luís Duarte, Alcides Simão, Archana Sharma, pela ajuda na obtenção dos resultados experimentais, ótimo convívio e amizade;

À Vanessa, Janaína, Isabelle e todos os alunos de I.C. do LQQC pelo convívio agradável;

Aos Professores da Pós-graduação em Química da UFPB pelo valioso conhecimento adquirido;

Aos meus pais, Juracy e Marly pela vida e pelo incentivo desde o início dos meus estudos;

Aos meus irmãos, Joacil, Gilberto, Lúcia, Pedro e Luciana pelo apoio desde o início dos meus estudos.



## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>IV</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E NOTAÇÕES</b>	<b>XI</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS</b>	<b>8</b>
<b>2.1. Objetivos Gerais</b>	<b>9</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos</b>	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>10</b>
<b>3.1. Uma Introdução a Técnica de Isolamento em Matriz</b>	<b>11</b>
<b>3.2. Uma Breve História da Técnica de Isolamento em Matriz</b>	<b>11</b>
3.2.1. Estudos Iniciais	11
3.2.2. Matrizes de Gases Solidificados	15
<b>3.3 O Isolamento em Matriz na Atualidade</b>	<b>21</b>
<b>3.4. Algumas Considerações Gerais</b>	<b>22</b>
3.4.1. Razões para a Realização de Experimentos em Matrizes	22
3.4.2. Limitações Experimentais	22
<b>3.5. Efeitos da Matriz</b>	<b>24</b>
3.5.1. Efeitos Físicos	24
3.5.2. Efeitos Químicos	27
<b>3.6. Equipamentos de Refrigeração</b>	<b>28</b>
3.6.1. Banho Criogênico e Criostatos de Fluxo	29
3.6.2. Refrigeradores de Hélio em Ciclo Fechado	30
<b>3.7. Gases Usados na Matriz</b>	<b>32</b>
3.7.1. Escolha do Gás da Matriz	32
3.7.2. Pureza do Gás da Matriz	33
3.7.3. Armazenamento de Gases	34
3.7.4. Determinação da Concentração da Matriz	35
3.7.5. Linhas de Vácuo para o Manuseio de Gás	36
3.7.6. Balão de Gás e Ampolas de Amostras	36
<b>3.8. Experimentos Clássicos de Isolamento em Matrizes</b>	<b>37</b>
3.8.1. Moléculas e Complexos Estáveis em Matrizes	37
3.8.2. Cloreto de Hidrogênio em Matriz de Argônio	38



3.8.3. Metanol e Etanol em Matrizes de Argônio	41
3.8.4. Complexo Água-Amônia em Matriz de Nitrogênio	43
<b>CAPÍTULO 4: METODOLOGIA COMPUTACIONAL</b>	<b>46</b>
<b>4.1. Química Quântica</b>	<b>47</b>
<b>4.2. Equação de Schrödinger</b>	<b>47</b>
<b>4.3. Método de Hartree-Fock-Roothaan</b>	<b>51</b>
4.3.1. Produtos de Hartree	51
4.3.2. Determinantes de Slater	54
4.3.2. Combinação Linear de Orbitais Atômicos	56
<b>4.4. Teoria da Perturbação de Møller-Plesset</b>	<b>60</b>
4.4.1 Energia de Correção Eletrônica	60
4.4.2 Notação de Dirac	61
4.4.3 Método Perturbativo de Muitos Corpos	61
4.4.4 Método Perturbativo de Møller-Plesset	65
<b>4.5. Teoria do Funcional da Densidade</b>	<b>67</b>
4.5.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	71
4.5.2. Equações de Kohn-Sham e o Método Auto-Consistente	72
4.5.3. Aproximação da Densidade Local	74
4.5.4. Aproximação do Gradiente Generalizado	75
4.5.5. Funcionais Híbridos	76
4.5.6. Considerações Finais sobre os Métodos DFT	77
<b>4.6 Métodos Computacionais e Funções de Base</b>	<b>77</b>
4.6.1. Bases de Pople	82
4.6.2. Bases de Dunning	82
<b>4.7. Modos Normais de Vibração</b>	<b>84</b>
4.7.1. Transformação de Coordenadas	85
<b>CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>89</b>
<b>5.1. A Molécula do 3,3-Dicloro-1,1,1-Trifluor-Propano</b>	<b>90</b>
5.1.1. Introdução	90
5.1.2. Materiais e Métodos	91
5.1.3. Resultados e Discussão	98
<b>5.2. A Molécula do 2,2,2-Tricloro-1,1,1-Trifluor-Etano</b>	<b>115</b>
5.2.1. Introdução	115
5.2.2. Materiais e Métodos	116
5.2.3. Resultados e Discussão	116
<b>5.3. A Molécula do Cloro-Trifluor-Metano</b>	<b>126</b>
5.3.1. Introdução	126
5.3.2. Materiais e Métodos	127
5.3.3. Resultados e Discussão	128
<b>5.4. A Molécula do 2-Cloro-1,1,1-Trifluor-Etano</b>	<b>135</b>
5.4.1. Introdução	135
5.4.2. Materiais e Métodos	136
5.4.3. Resultados e Discussão	136

<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES</b>	<b>142</b>
<b>CAPÍTULO 7: PERSPECTIVAS</b>	<b>148</b>
<b>CAPÍTULO 8: BIBLIOGRAFIA</b>	<b>150</b>

## RESUMO

Este trabalho consiste de um estudo experimental e teórico de propriedades espectroscópicas na região do infravermelho de quatro compostos relacionados a questões ambientais associadas à camada de ozônio e ao aquecimento global. A absorção da radiação eletromagnética por estes compostos induz a formação de cloro radicalar, um dos principais responsáveis pela interferência no ciclo do ozônio. Dois destes compostos pertencem a família dos CFC's (CFC-13 e CFC-113a) e dois são da família dos HCFC's (HCFC-243 e HCFC-133a). É importante ressaltar que, para os dois últimos compostos, não existem dados experimentais ou teóricos disponíveis. Para realizar o estudo em foco foram empregados métodos experimentais, como a espectroscopia de infravermelho acoplada à técnica de isolamento em matrizes criogênicas de gases nobres, juntamente com métodos teóricos de Química Quântica. As espécies monoméricas dos quatro compostos sob investigação foram isoladas em matrizes de argônio, a 11 K, e xenônio, a 20 K, e seus respectivos espectros de infravermelho foram obtidos com resoluções de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  e  $0,25\text{ cm}^{-1}$ . A atribuição das bandas foi feita através da comparação entre os resultados experimentais e teóricos e pela análise das coordenadas normais. Para todos os compostos não foi observado o efeito da matriz. Os cálculos teóricos empregados consistiram de métodos de estrutura eletrônica RHF, MP2 e B3LYP com os conjuntos de funções de base 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ. O método de estrutura eletrônica que apresentou melhor desempenho foi o B3LYP/aug-cc-pVTZ. A principal contribuição dos resultados foi a atribuição inequívoca das principais bandas de absorção dos compostos sob estudo, o que poderá contribuir para um maior entendimento acerca do mecanismo de ação destes compostos na atmosfera.

Palavras Chaves: Isolamento em matriz, DFT e Infravermelho

## ABSTRACT

This work consists of a theoretical and experimental study of infrared (IR) spectroscopic properties of four compounds of environmental interest. Two of them belong to the CFC's family (CFC-13 e CFC-113a) while the remaining two belong to the HCFC's family (HCFC-243 e HCFC-133a). For the last two compounds there are no experimental or theoretical data in the literature. For the experimental study infrared spectroscopy of the isolated compounds in rare gas matrices was employed, and the obtained results were supported by appropriate quantum chemical calculations. The monomers of the compounds under investigation were isolated in Ar matrices at 11 K and Xe matrices at 20 K, and their respective infrared spectra were obtained with  $0,5\text{ cm}^{-1}$  and  $0,25\text{ cm}^{-1}$  resolution. A negligible effect of the matrix on the spectra was observed for all compounds investigated. The bands assignments were done through comparison between experimental IR results and quantum chemical normal mode calculations performed at the RHF, MP2 and B3LYP levels using the 6-311++G(d,p) aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, and aug-cc-pVQZ basis sets. The most reliable method/basis is the B3LYP method with the aug-cc-pVTZ basis set. One of the main contributions of the present work includes an unequivocal assignment of essentially all vibrational bands of the studied molecules, a result that can be helpful in order to get a better insight of the environmental action mechanism of these molecules.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Potencial de depreciação da camada de ozônio (ODP) e do aquecimento global (GWP) medido considerando-se uma escala de tempo de 100 anos (Figura 1 da Referência 14). No eixo y estão representadas as diferentes denominações dos HCF's, HCFC's e CFC's. 05
- Figura 3.1:** Isolamento em matriz. O retículo rígido da matriz (círculos abertos) isola as moléculas de uma espécie reativa umas das outras e impede reações bimoleculares. 09
- Figura 3.2:** Ilustração de um experimento simplificado dando uma breve visão da fosforescência a 77 K. 10
- Figura 3.3:** Espectro de absorção visível do azul de Wurster gerado por: (a) por oxidação química em solução de metanol aquoso<sup>30</sup> e (b) por foto-ionização em EPA a 90 K. 11
- Figura 3.4:** Um criostato simples para a espectroscopia de absorção em vidro EPA a baixas temperaturas (90 K). O aquecimento do ar líquido aumenta sua velocidade de ebulição, reduzindo a temperatura da amostra. 12
- Figura 3.5:** Aparato para a geração do radical triarilmetil. 13
- Figura 3.6:** Espectros do radical trifenilmetil ( $\text{Ph}_3\text{C}$ ) em EPA a 90 K: (a) absorção no visível e (b) fluorescência. 13
- Figura 3.7:** Um criostato utilizado na técnica de isolamento em matriz esfriado com hidrogênio líquido. 16
- Figura 3.8:** Visão superior de uma janela fria do criostato e a câmara de vácuo. 17
- Figura 3.9:** Espectro de infravermelho mostrando as absorções devidas ao modo vibracional de estiramento simétrico do  $\text{SO}_2$  próximo de  $1150 \text{ cm}^{-1}$ : (a) em fase gasosa a temperatura ambiente e (b) isolada em matriz de  $\text{N}_2$  a 12 K (razão  $\text{N}_2:\text{SO}_2 = 100:1$ ). Os espectros foram realizados no mesmo espectrômetro com uma resolução de  $1,5 \text{ cm}^{-1}$ . 23
- Figura 3.10:** Seção simplificada do módulo de expansão de um refrigerador típico de hélio de ciclo fechado em dois estágios. 29
- Figura 3.11:** Fluxo de hélio através do módulo de expansão nas etapas de admissão e escape. 29
- Figura 3.12:** Linha de vácuo usada na preparação de uma matriz de gás. 35
- Figura 3.13:** Espectros de infravermelho da região do  $\nu(\text{H-Cl})$  do HCl em matrizes de Ar a 20 K. A razão da matriz (Ar:HCl) foi de (a) 2000:1, (b) 1000:1, (c) 300:1. A linha tracejada em (b) mostra o espectro da mesma amostra depois do anealing a 35 K. 38
- Figura 3.14:** Espectros de infravermelho na região do  $\nu(\text{O-H})$  do MeOH em matrizes de argônio a 20 K. Razão da matriz (Ar:MeOH) foi : (a) 2000:1, (b) 100:1, (c) 50:1, (d) 20:1. 40

- Figura 3.15:** Espectros de infravermelho nas regiões de  $\nu(\text{O-H})$  e  $\nu(\text{N-H})$  da água e amônia co-depositada em  $\text{N}_2$  a 17 K ( $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3 = 200:1:1$ ): (a) antes e (b) depois do *annealing* a 30 K. O crescimento das bandas geradas devido a formação do complexo  $\text{HOH-NH}_3$  e dos dímeros,  $(\text{H}_2\text{O})_2$  e  $(\text{NH}_3)_2$ , podem ser observadas no *annealing*. 43
- Figura 3.16:** Espectros de infravermelho na região de  $1150\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  da água e da amônia co-depositada em  $\text{N}_2$  a 17 K ( $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3=200:1:1$ ): (a) antes e (b) depois do *annealing* a 30 K. Bandas devido ao complexo  $\text{HOH-NH}_3$  e ao crescimento do dímero da amônia no *annealing*. 44
- Figura 4.1:** Curva de energia potencial em função da distância internuclear para uma molécula diatômica<sup>43</sup>. 50
- Figura 4.2:** Representação das funções GTO e STO. 80
- Figura 5.1:** Estrutura molecular do 3,3-dicloro-1,1,1-trifluor-propano (HCFC-243), com a numeração dos átomos. A numeração utilizada não segue a recomendação da IUPAC. 90
- Figura 5.2:** Sistema utilizado neste trabalho, composto de (1) linha de vácuo, (2) compressor do criostato, (3) criostato, (4) espectrômetro de FTIR e (5) bombas de vácuo. 93
- Figura 5.3:** Tubo de vidro (destacado na figura por um retângulo verde) acoplado a uma válvula micrométrica ligada ao criostato. 94
- Figura 5.4:** Visão do criostato completamente fechado quando da realização da deposição a partir de uma pré-mistura. Em 1, tubo metálico usado para a deposição da mistura ( $\text{Ar} + \text{HCFC-243}$ ). 97
- Figura 5.5:** Curva de energia potencial, relativa ao confômero mais estável, para o movimento torcional em torno da ligação  $\text{C}(1)\text{-C}(3)$ , obtida com o método B3LYP/6-311++G(d,p). 99
- Figura 5.6:** Confômeros mais estáveis do HCFC-243. 99
- Figura 5.7:** Espectros vibracionais experimentais do HCFC-243 isolado nas matrizes de xenônio (cor preta) e argônio (cor vermelha). 103
- Figura 5.8:** Espectros vibracionais experimentais do HCFC-243 isolado na matriz de xenônio (cor preta) e no estado sólido (cor azul). 104
- Figura 5.9:** a) Espectros vibracionais calculados com o método B3LYP/aug-TZ para os confômeros I e II; (b) Espectros vibracionais calculados com o método B3LYP/aug-TZ para os confômeros I e II e o espectro experimental do HCFC-243 isolado em matriz de xenônio a 20 K. 106
- Figura 5.10:** (a) Espectros vibracionais calculados com o método MP2/6-311++G(d,p) para os confômeros I e II; (b) Espectros vibracionais calculados com o método MP2/6-311++G(d,p) para os confômeros I e II e o espectro experimental do HCFC-243 isolado em matriz de xenônio a 20 K. 107
- Figura 5.11:** Espectros vibracionais experimentais do HCFC-243 isolado nas matrizes de argônio e xenônio, e calculados com os métodos B3LYP e MP2 com diversas bases. 108

- Figura 5.12:** Estrutura molecular do 2,2,2-tricloro-1,1,1-trifluor-etano (CFC-113a), com a numeração dos átomos conforme usada nos cálculos. A numeração utilizada não segue a recomendação da IUPAC. 114
- Figura 5.13:** Visão do tubo de vidro acoplado a uma válvula micrométrica ligada ao criostato. 116
- Figura 5.14:** Espectros vibracionais experimentais do CFC-133a isolada nas matrizes de xenônio (cor preta) e argônio (cor vermelha). 119
- Figura 5.15:** Espectros vibracionais experimentais do CFC-113a isolado nas matrizes de argônio e xenônio, e teórico calculado usando os métodos RHF, B3LYP e MP2 em diversas bases. 121
- Figura 5.16:** Estrutura molecular do CFC-13. 125
- Figura 5.17:** Espectros vibracionais experimentais do CFC-13 isolada nas matrizes de xenônio (cor preta) e argônio (cor vermelha). 129
- Figura 5.18:** Comparação entre os espectros vibracionais experimentais (nas duas matrizes criogênicas) e teóricos (calculados usando diversos métodos/bases) do CFC-13. 130
- Figura 5.19:** Estrutura molecular do HCFC-133a. A numeração utilizada não segue a recomendação da IUPAC. 134
- Figura 5.20:** Visão do cilindro contendo o HCFC-113a gasoso acoplado (cilindro na cor azul) a uma válvula micrométrica ligada à linha de vácuo.. 135
- Figura 5.21:** Espectros vibracionais experimentais do HCFC-133a isolada nas matrizes de xenônio (cor preta) e argônio (cor vermelha). 138
- Figura 5.22:** Comparação entre os espectros vibracionais experimentais (nas duas matrizes criogênicas) e teóricos (calculados usando diversos métodos/bases) do HCFC-133a. 139

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Posições dos máximos das absorções eletrônicas na região do visível do $\text{Cr}(\text{CO})_5$ em várias matrizes.	26
<b>Tabela 3.2:</b> Propriedades térmicas de algumas matrizes comuns.	31
<b>Tabela 3.3:</b> Análises típicas de gases usados em pesquisa, impurezas em p.p.m.	32
<b>Tabela 4.1:</b> Composição das bases consistentes com a correlação em termos de funções de base primitivas e contraídas, de acordo com a posição do elemento na tabela periódica.	84
<b>Tabela 5.1:</b> Parâmetros geométricos calculados para os conformeros mais estáveis do HCFC-243.	101
<b>Tabela 5.2:</b> Energias (totais, entre parênteses, e relativa <sup>a</sup> ) e análise populacional de Boltzmann (conformeros I e II) para o HCFC-243, calculadas com os métodos B3LYP e MP2.	102
<b>Tabela 5.3:</b> Nomenclatura usada na atribuição dos espectros vibracionais e na definição de coordenadas de simetria.	110
<b>Tabela 5.4:</b> Coordenadas de simetria usadas na análise das coordenadas normais da molécula do HCFC-243.	111
<b>Tabela 5.5:</b> Freqüências ( $\nu$ , em $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades ( $I$ , em $\text{Km mol}^{-1}$ ) e distribuição de energia potencial (DEP, em %) teóricas e experimentais para o monômero HCFC-243 isolado em matrizes de argônio e xenônio..	112
<b>Tabela 5.6:</b> Parâmetros geométricos calculados usando diversos métodos/bases para o CFC-113a (distâncias em angströms e ângulos em graus)	118
<b>Tabela 5.7:</b> Coordenadas de simetria usadas na análise das coordenadas normais do CFC-113 <sup>a</sup> .	122
<b>Tabela 5.8:</b> Freqüências ( $\nu$ , em $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades ( $I$ , em $\text{Km mol}^{-1}$ ) e distribuição de energia potencial (DEP, em %) teóricas e experimentais para o monômero CFC-113a isolado em matrizes de argônio e xenônio.	123
<b>Tabela 5.9:</b> Valores para os parâmetros estruturais calculados usando diversos métodos/bases o CFC-13 (comprimentos de ligação em angströms e ângulos em graus).	128
<b>Tabela 5.10:</b> Coordenadas de simetria usadas na análise das coordenadas normais do CFC-13.	132
<b>Tabela 5.11:</b> Freqüências ( $\nu$ , em $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades ( $I$ , em $\text{Km mol}^{-1}$ ) e distribuição de energia potencial (DEP, em %) teóricas e experimentais para o monômero CFC-13 isolado em matrizes de argônio e xenônio.	133
<b>Tabela 5.12:</b> Valores para os parâmetros estruturais calculados usando diversos métodos/bases para o HCFC-133a (comprimentos de ligação em angströms e ângulos	137



em graus).

**Tabela 5.13:** Coordenadas de simetria usadas na análise das coordenadas normais do HCFC-133a. 141

**Tabela 5.14:** Freqüências ( $\nu$ , em  $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades ( $I$ , em  $\text{Km mol}^{-1}$ ) e distribuição de energia potencial (DEP, em %) teóricas e experimentais para o monômero HCFC-133a isolado em matrizes de argônio e xenônio. 142

**LISTA DE SIGLAS E NOTAÇÕES**

UV: Ultravioleta.

PNUMA: Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente.

CFC's: Clorofluorcarbonos.

HCFC's: Hidroclorofluorcarbonos.

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.

CFC-11: Triclorofluormetano.

CFC-13: Clorotrifluormetano.

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

CFC-113a: 2,2,2-tricloro-1,1,1-trifluoroetano.

HCFC-243: 3,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano.

FTIR: Espectroscopia de *Infravermelho com Transformadas de Fourier*.

HF: Hartree-Fock.

RHF: Hartree-Fock restrito.

MP: Métodos perturbativos de Møller-Plesset.

MP2: Método perturbativo de Møller-Plesset de segunda ordem.

DFT: Teoria dos funcionais de densidade.

LCAO: Combinação linear de orbitais atômicos.

TFD: Modelo DFT de Thomas-Fermi-Dirac.

TD-DFT: DFT dependente do tempo.

LDA: Aproximação da Densidade Local.

GGA: Aproximação do gradiente generalizado.

B3LYP: Becke, de três parâmetros, Lee-Yang-Parr.

STO: Orbitais atômicos do tipo Slater.

GTO: Orbitais atômicos do tipo gaussianos.

PGTO: Orbitais do tipo gaussianos primitivos.

CGTO: Orbitais do tipo gaussianos contraídos.

DZ: Duplo-zeta.

TZ: Triplo-zeta.

DZV: Duplo-zeta de valência desdobrada.

TVZ: Triplo-zeta de valência desdobrada.

CISD: Interação de configuração com excitações simples e duplas.

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

SCF: Campo auto-consistente.

CASSCF: Espaço ativo completo do SCF.

MCSCF: SCF Multi-configuracional.

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

IV: Infravermelho.

DEP: Distribuição de energia potencial.

# **Capítulo 1: Introdução**

## 1. Introdução

A camada de ozônio, presente na estratosfera, envolve a Terra e a protege da incidência excessiva de radiação eletromagnética nociva aos seres vivos, em especial, da radiação na região ultravioleta (UV). Este tipo de radiação induz reações fotoquímicas em grande parte das moléculas orgânicas que podem ser responsáveis, entre outras coisas, pelo câncer de pele. O ozônio se concentra mais nos pólos do que no equador e também é nos pólos que o ozônio se situa em uma altitude mais baixa. Por essa razão, as regiões dos pólos são consideradas propícias para o monitoramento da densidade da camada de ozônio.

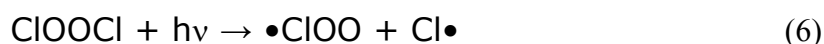
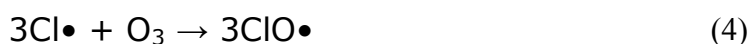
Em 1985, J. C. Farman e colaboradores do projeto British Antarctic Survey, observaram pela primeira vez a redução de ozônio sobre a Antártida (cerca de 20%)<sup>1</sup>. Desde então, os índices de redução do ozônio estratosférico são, a cada ano, mais alarmantes e continuamente monitorados pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA).

O efeito imediato da redução da camada de ozônio é o aumento dos níveis da nociva radiação UV. O excesso da incidência dessa radiação na superfície da Terra pode acarretar problemas que vão desde o aumento no número de casos de vários tipos de câncer, em especial o de pele, a mutações genéticas em bactérias e outros seres vivos. Como exemplo, pode-se mencionar o trabalho pioneiro do Prof. Paul Epstein, da Universidade de Harvard, no qual foi mostrado uma correlação entre o aumento da incidência da radiação UV com mutações sofridas pelo bacilo da cólera, tornando-o mais resistente a antibióticos<sup>2</sup>.

O fenômeno, conhecido como "buraco da camada de ozônio", foi atribuído ao uso dos clorofluorcarbonos (CFC's)<sup>3</sup>. O mecanismo de atuação dos CFC's no ciclo do ozônio ocorre devido a reações de fotodissociação homolítica da ligação C-Cl, que induzem a transformação do ozônio (O<sub>3</sub>) em oxigênio (O<sub>2</sub>). O ciclo do ozônio pode ser representado como segue:



A presença de radicais cloro causam uma interferência no ciclo do ozônio, segundo uma série de reações em cadeia:



O cloro radicalar é liberado nas reações (6) e (7) e reage com outra molécula de ozônio, dando origem a um processo auto-alimentado. Este tipo de reação catalítica é responsável pela destruição de milhares de moléculas de ozônio por um único átomo de cloro. O que torna os CFC's tão nocivos ao meio ambiente é a sua baixa reatividade, o que contribui para a sua permanência na atmosfera.

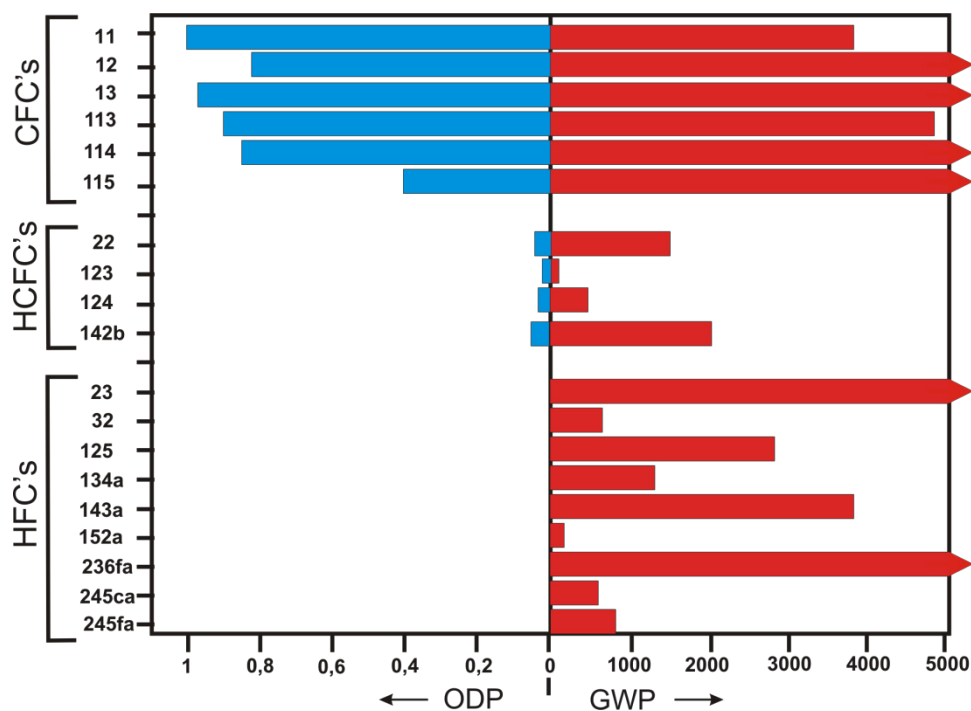
O protocolo de Montreal, em vigência desde 1995, estabeleceu que o consumo dos CFC's fosse reduzido gradualmente a partir de 1996. O acúmulo dos CFC's na estratosfera terrestre, onde as moléculas são fotolisadas na presença de radiação UV, liberando átomos de cloro, é justificada pela sua alta estabilidade na troposfera<sup>4</sup>. Em 1996, os CFC's foram citados, também, como responsáveis pelo aquecimento global, influenciando a reflexão da radiação infravermelha da superfície terrestre, causando, assim, mudanças climáticas<sup>5</sup>.

Para substituir os CFC's, cuja produção industrial cessou, surgiram os hidroclorofluorcarbonos (HCFC's). Estes compostos possuem propriedades físico-químicas idênticas aos CFC's. Muito embora exista átomos de cloro nos HCFC's, a liberação deste átomo para a estratosfera é menor. Diferentemente dos CFC's, os HCFC's apresentam, pelo menos, uma ligação C-H que os tornam susceptíveis a reações com radicais hidroxílicos existentes na troposfera<sup>6</sup>. Dessa forma, a reatividade dos HCFC's com o ozônio estratosférico é menor.

Mesmo assim, o protocolo de Montreal os situa na lista dos compostos cuja produção deve cessar até 2020<sup>7,8</sup>.

O potencial de depreciação da camada de ozônio (do inglês *ozone depletion potential*, ODP) por um composto químico se refere a quantidade de ozônio consumida em uma reação envolvendo o composto, sendo atribuído o valor de 1,0 para o triclorofluormetano (CFC-11). Compostos como os hidrofluorcarbonos (HFC's) apresentam um ODP nulo enquanto que os HCFC's apresentam um ODP relativamente pequeno, quando comparado com os CFC's, conforme mostrado na Figura 1.1.

Os HCFC's, bem como os HFC's, são responsáveis pela forte absorção térmica da radiação infravermelha média na região de 8-12  $\mu\text{m}$ , denominada janela atmosférica, contribuindo para o aumento do chamado *efeito estufa*<sup>9,10</sup>. Este efeito, juntamente com o aumento da emissão do  $\text{CO}_2$ , tem contribuído de maneira bastante significativa para o aquecimento global. As questões ambientais relacionadas com o aquecimento global devido ao aumento dos gases do efeito estufa foram tratadas no Protocolo de Quioto, no Japão, em 1997<sup>11</sup>. A potencialidade de um composto em contribuir para o aquecimento global é medida utilizando-se o índice definido pelo GWP (do inglês *Global Warming Potentials*)<sup>12</sup>. Este índice é uma medida de como a massa dos gases do efeito estufa contribuem para o aumento da temperatura do planeta. Para um determinado gás, este parâmetro é medido em comparação com a massa do  $\text{CO}_2$ , para o qual o GWP é definido como sendo 1. Para o cálculo do GWP de um determinado composto considera-se a intensidade e a faixa de absorção da radiação infravermelha da espécie, bem como o seu tempo de vida atmosférico. Normalmente, este índice é calculado para um determinado intervalo de tempo<sup>13</sup>. As simulações mostram que alguns HCFC's e HFC's conduzem a um GWP bem elevado. Portanto, o uso destes gases representam um sério problema ambiental.



**Figura 1.1:** Potencial de depreciação da camada de ozônio (ODP) e do aquecimento global (GWP) medido considerando-se uma escala de tempo de 100 anos (Figura 1 da Referência 14). No eixo y estão representadas as diferentes denominações dos HCF's, HCFC's e CFC's.

Diante desta problemática, e para compreender melhor o impacto ambiental dos CFC's e HCFC's, é importante um estudo de suas propriedades espectroscópicas, que facilitará o entendimento dos mecanismos das reações que ocorrem na atmosfera. Neste contexto, o grupo do Professor Rui Fausto da Universidade de Coimbra, Portugal, possui uma vasta experiência no uso da técnica de isolamento de moléculas em matrizes criogênicas,<sup>15-18</sup> o que permitiu um doutorado sanduíche de 12 (doze) meses para obtenção dos espectros experimentais dos compostos investigados usando a técnica ora citada. Além disso, o estudo teórico das estruturas moleculares e superfícies de energia potencial (SEP's) envolvidas nestes mecanismos permite estimar as barreiras de ativação associadas às diferentes etapas do processo, sendo esta etapa realizada no Laboratório de Química Quântica Computacional – LQQC do DQ/CCEN/UFPB.

O presente trabalho de doutorado consiste no estudo teórico e experimental dos espectros moleculares de dois compostos CFC's e de dois



compostos pertencentes a família dos HCFC's. Para os dois HCFC's estudados neste trabalho as informações disponíveis na literatura são muito escassas ou superficiais. Os compostos estudados foram:

- (1) clorotrifluormetano (CFC-13);
- (2) 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-133);
- (3) 2,2,2-tricloro-1,1,1-trifluoroetano (CFC-113a);
- (4) 3,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243).

A motivação para a escolha desta série foi relacionar o efeito do tamanho da cadeia e o número de átomos de cloro nas bandas de absorção mais intensas e nas frequências vibracionais. Uma das principais dificuldades encontradas no desenvolvimento deste trabalho foi a aquisição dos compostos, uma vez que, com exceção do (3), os demais tem sua comercialização controlada pelo Protocolo de Montreal. Para estes quatro compostos foram realizados estudos experimentais empregando Espectroscopia de *Infravermelho com Transformadas de Fourier* (FTIR) em matrizes de argônio e xenônio. Cálculos teóricos envolvendo análise conformacional e de frequências vibracionais e intensidades das bandas no infravermelho foram utilizados como uma importante ferramenta na elucidação dos espectros experimentais.

A Técnica de Isolamento em Matrizes, desenvolvida por George Pimentel em 1954<sup>19</sup>, permite que moléculas individuais sejam mantidas e isoladas em uma matriz sólida inerte, usualmente os gases nobres argônio e xenônio, sob temperatura muito baixa, enquanto se procede, por exemplo, o registro do seu espectro de infravermelho<sup>20</sup>. As baixas temperaturas (em torno de 15 K) permitem a observação, em uma escala temporal facilmente acessível, de espécies que, sob temperaturas mais elevadas, teriam tempos de vida extremamente reduzidos<sup>21</sup>. Outra vantagem das amostras sob baixas temperaturas em estudos espectroscópicos é a ausência das chamadas "*transições quentes*" ("*hot bands*") e de bandas de combinação subtrativas. Estes fatores, em geral, dificultam a atribuição das bandas nos espectros vibracionais, no caso de moléculas que possuem transições vibracionais de

baixa energia<sup>22</sup>. Além disso, a baixa concentração das espécies isoladas na matriz minimiza as interações com o hospedeiro, levando a uma redução da dispersão dos níveis vibracionais, facilitando assim a comparação dos espectros experimentais com os espectros teóricos, obtidos a partir de cálculos de Química Quântica, que normalmente tratam a molécula como uma espécie isolada no vácuo<sup>20</sup>.

## **Capítulo 2: Objetivos**

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivos Gerais**

Investigar as propriedades espectroscópicas de compostos da classe dos CFC's e HCFC's utilizando a Técnica de Isolamento em Matrizes Criogênicas, Espectroscopia FTIR e Métodos de Química Quântica.

### **2.2. Objetivos Específicos**

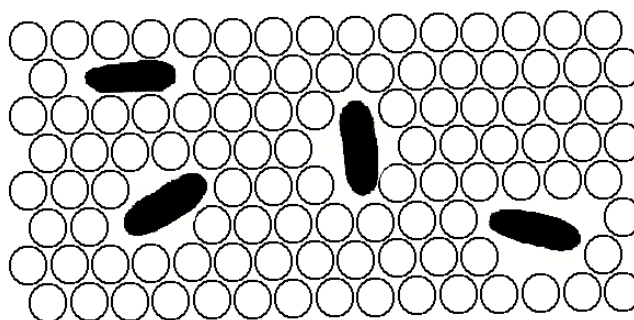
- (i) Isolar em matrizes criogênicas espécies monoméricas de CFC's e HCFC's;
- (ii) Comparar o efeito da matriz no espectro vibracional;
- (iii) Verificar a reprodutibilidade dos diferentes métodos de química quântica na descrição das propriedades espectroscópicas;
- (iv) Realizar a análise conformacional das espécies investigadas, considerando os principais graus de liberdade das moléculas;
- (v) Atribuir as bandas dos espectros de infravermelho dos compostos em investigação a partir da análise de coordenadas normais.

# **Capítulo 3: Metodologia Experimental**

### 3. Metodologia Experimental

#### 3.1. Uma Introdução a Técnica de Isolamento em Matriz

O isolamento em matriz compreende uma série de técnicas experimentais nas quais moléculas ou átomos são encapsulados em materiais rígidos. As espécies isoladas são impedidas de sofrer difusão e não podem, portanto, sofrer nenhum tipo de reação bi-molecular, exceto com a substância da matriz<sup>15</sup> (Figura 3.1). O material usado para ser a base da matriz pode ser um sólido cristalino, um polímero ou um vidro formado pelo congelamento de um líquido ou gás. O termo isolamento em matriz é, no entanto, mais comumente usado em um sentido mais restrito para se referir à técnica do isolamento de moléculas ou átomos em gases inertes ou ocasionalmente reativos solidificados. É uma técnica que requer temperaturas muito baixas.



**Figura 3.1:** Isolamento em matriz. O retículo rígido da matriz (círculos abertos) isola as moléculas de uma espécie reativa umas das outras e impede reações bimoleculares.

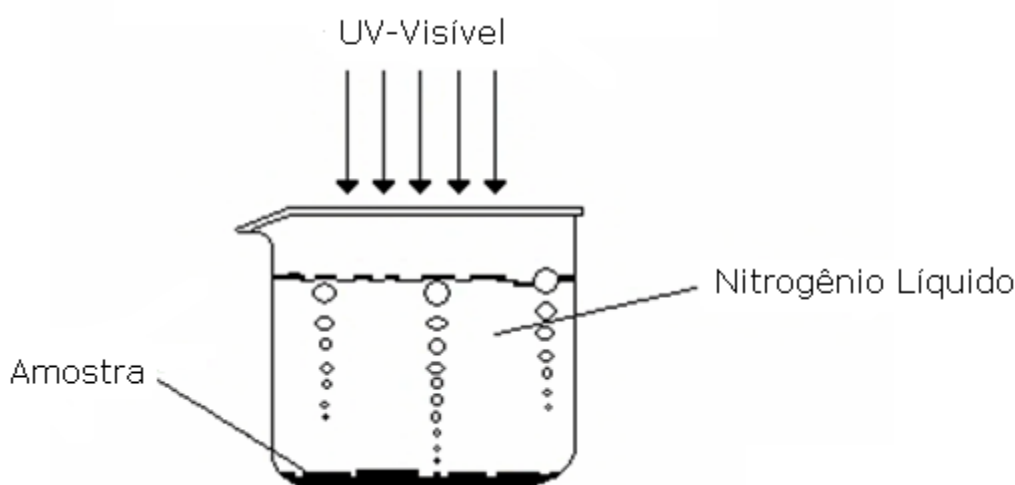
#### 3.2. Uma Breve História da Técnica de Isolamento em Matriz

##### 3.2.1. Estudos Iniciais

No final do século XIX, métodos simples de liquefação de gases foram desenvolvidos por químicos e físicos como um meio conveniente de realizar estudos a baixas temperaturas<sup>23,24</sup>. Um dos primeiros fenômenos observados a baixa temperatura foi o aumento da fosforescência. Muitos compostos orgânicos que não apresentavam fosforescência a temperatura ambiente passaram a emitir luz quando resfriados a 77 K (ponto de ebulição do

nitrogênio líquido). Nestes estudos iniciais, os materiais de interesse eram simplesmente imersos em um meio refrigerante (nitrogênio líquido ou ar liquefeito) e emissões no visível ocorriam por estimulação com Raios-X ou radiação UV. Para as pesquisas iniciais, os aparatos eram excessivamente simples (Figura 3.2). A explicação para o aumento da fosforescência com a diminuição da temperatura foi objeto de estudo por muitos pesquisadores<sup>25-28</sup>. Estes experimentos devem ter sido as primeiras aplicações, ainda que inadvertidamente, do princípio de isolamento em matriz.

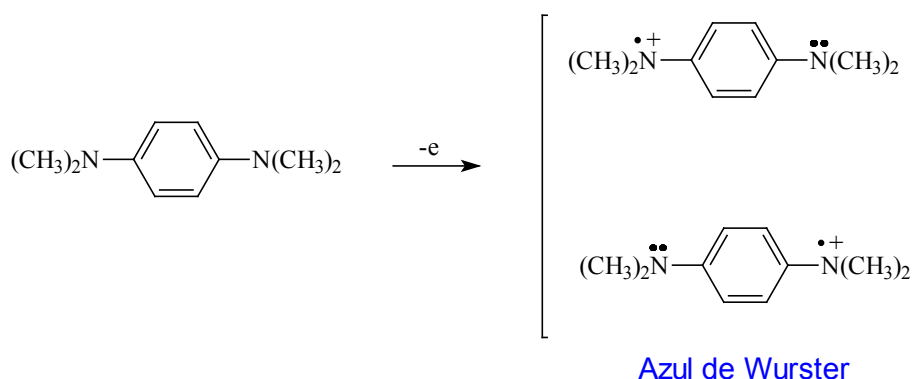
Para as primeiras três décadas do século XX, experimentos de fotoquímica e fotofísica a baixas temperaturas foram restritas a estudos de emissão, principalmente por causa da qualidade óptica das soluções resfriadas a 77 K. Muitos solventes se tornaram turvos nestas condições e, assim, provocando um alto espalhamento da luz, especialmente em comprimentos de onda menores. Dessa forma, apenas as emissões podem ser estudadas.



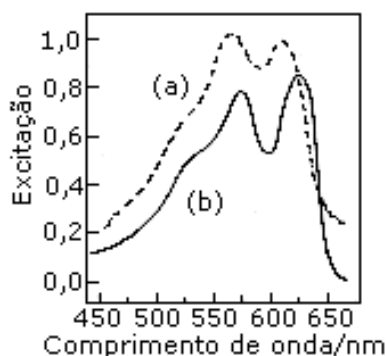
**Figura 3.2:** Ilustração de um experimento simplificado dando uma breve visão da fosforescência a 77 K.

Na década de 30, diversos grupos de pesquisas trabalhavam na obtenção de um material com as propriedades ópticas necessárias a baixas temperaturas. O grupo do Prof. Gilbert Lewis utilizou uma mistura de solventes no qual, ao se congelar, torna-se um vidro limpo com boas propriedades ópticas. Uma das melhores misturas desenvolvida foi o EPA (éter, isopentano e álcool etílico na proporção aproximada 5:5:2). A partir do controle das

proporções, particularmente do etanol, o EPA forma um vidro transparente na região do UV visível a 77 K. Com o desenvolvimento do vidro EPA foi possível gerar espécies reativas em soluções congeladas e registrar seus espectros de absorção UV-visível. Por exemplo, Lewis<sup>29</sup> mostrou que a irradiação do 1,4-bis(dimetilamina) benzeno em EPA resulta no mesmo radical catiônico (azul de Wurster) que havia sido previamente gerado por oxidação química<sup>30</sup> (Esquema 1 e Figura 3.3). Cátions radicalares similares foram observados depois da foto-ionização de outras aminas aromáticas.



Esquema 1

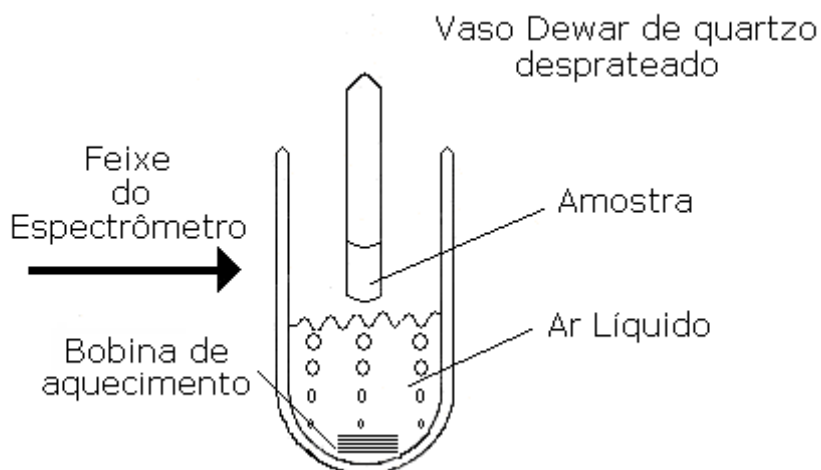


**Figura 3.3:** Espectro de absorção visível do azul de Wurster gerado por: (a) por oxidação química em solução de metanol aquoso<sup>30</sup> e (b) por foto-ionização em EPA a 90 K.

Ampolas de quartzo também foram utilizadas em estudos espectroscópicos na região do UV-visível a baixa temperatura. Nestes estudos, a amostra contida em uma ampola de quartzo é resfriada pela suspensão desta sobre ar líquido em um vaso Dewar desprateado (Figura 3.4). A temperatura da amostra é controlada até certo nível variando a velocidade de ebulição do ar líquido. A bobina de aquecimento é colocada no vaso Dewar e,



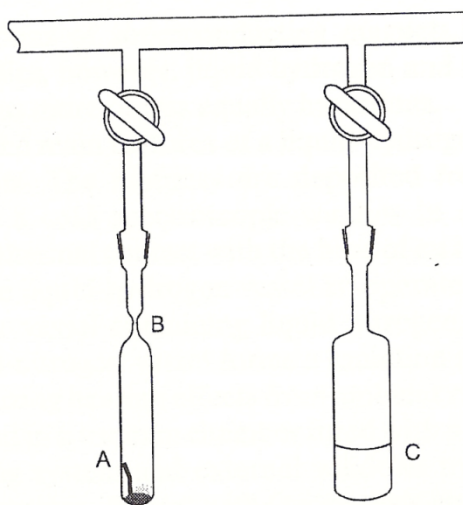
através da passagem de uma corrente elétrica, aumenta-se a velocidade de ebulição e assim a temperatura da amostra é reduzida. Dessa forma, temperaturas abaixo de 90 K podem ser mantidas (a temperatura de ebulição do ar líquido é de, aproximadamente, 80 K a 90 K, dependendo da concentração de oxigênio). A parte do equipamento que é responsável por manter as baixas temperaturas é chamada de *criostato*.



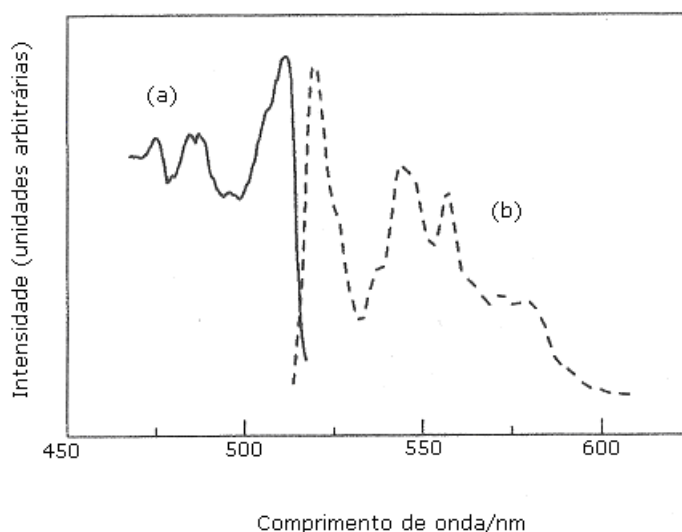
**Figura 3.4:** Um criostato simples para a espectroscopia de absorção em vidro EPA a baixas temperaturas (90 K). O aquecimento do ar líquido aumenta sua velocidade de ebulição, reduzindo a temperatura da amostra.

Espécies reativas também podem ser geradas em vidros EPA por métodos não fotolíticos. Por exemplo, reduções de haletos de triarilmetil, tal como brometo de triarilmetil ( $\text{Ph}_3\text{CBr}$ ), com o amálgama de mercúrio-prata, foram estudadas em ampolas, em uma linha de vácuo, resultando nos correspondentes radicais triarilmetil<sup>31</sup>. Na Figura 3.5 é mostrado o aparato experimental para obtenção de radicais do  $\text{Ph}_3\text{CBr}$ . No tubo A são colocados o haleto de triarilmetil, uma gota de mercúrio e um pedaço delgado de prata. O tubo é então evacuado e resfriado por imersão em ar líquido. Um solvente pré-secado é destilado em uma mistura contida no reservatório C. Em seguida, o reservatório A é selado em B e, posteriormente, aquecido até a temperatura de fusão do mercúrio sob constante agitação no escuro. A reação usualmente ocorre em poucos minutos. Finalmente, a mistura é resfriada novamente e o

espectro é obtido em um criostato do tipo mostrado na Figura 3.4. Os espectros de absorção e fluorescência são mostrados na Figura 3.6.



**Figura 3.5:** Aparato para a geração do radical triarilmetil.



**Figura 3.6:** Espectros do radical trifenilmetil ( $\text{Ph}_3\text{C}$ ) em EPA a 90 K: (a) absorção no visível e (b) fluorescência.

### 3.2.2. Matrizes de Gases Solidificados

Vidros orgânicos não são bons agentes para encapsular amostras. As principais desvantagens são: (i) eles não são quimicamente inertes para muitas espécies reativas, tais como átomos de metal ou carbenos; (ii) eles absorvem fortemente em uma região relativamente longa do espectro de infravermelho. Este último é um problema particularmente grave, pois muitas

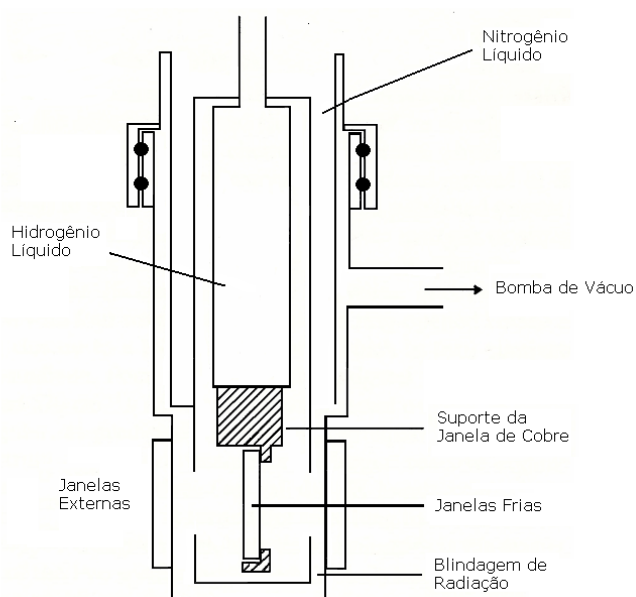
informações estruturais das moléculas isoladas normalmente podem ser obtidas da espectroscopia de infravermelho ao invés da espectroscopia UV-visível.

A solução desse problema foi proposta em 1954 por George Pimentel<sup>19</sup> através da técnica de isolamento em matriz de gases nobres solidificados. Esta técnica de encapsulamento de espécies reativas apresenta diversas vantagens, tais como: (i) é um meio extremamente inerte; (ii) transparência nas regiões do infravermelho e UV-visível; (iii) pode formar vidros. Os trabalhos iniciais publicados pelo grupo de Pimentel não pareciam promissores, principalmente devido às temperaturas inicialmente disponíveis no laboratório. A temperatura utilizada no experimento era de 66 K, o que é bastante frio para formar matrizes de xenônio, porém suficientemente quente para outros gases como neônio, argônio e criptônio. Além disso, mesmo se formando matrizes de xenônio a essa temperatura, esta é bastante suave e não consegue isolar espécies como o NO<sub>2</sub> monomérico de forma satisfatória, ou impedir que espécies como NH<sub>3</sub> ou HN<sub>3</sub> possam se agregar formando dímeros e *clusters* através de ligação de hidrogênio. Apenas as espécies químicas com maior ponto de fusão, tais como o dióxido de carbono, tetracloreto de carbono e metil-ciclo-hexano, foram isoladas com sucesso nas suas formas monoméricas. Apesar das dificuldades iniciais para execução da técnica de isolamento em matrizes de gases nobres, o potencial da técnica foi logo reconhecido. Dessa forma, o ano de 1954 é considerado como o *Anno Domin* do isolamento em matrizes.

Para formar matrizes mais rígidas de gases nobres é necessário atingir temperaturas mais baixas no criostato. Para isso, há dois possíveis agentes refrigerantes: (i) hidrogênio líquido (ponto de ebulição igual a 20 K) e (ii) hélio líquido (ponto de ebulição igual a 4,2 K). Contudo, o uso dessas duas espécies como agentes refrigerantes apresenta diversas desvantagens. O hidrogênio líquido é altamente inflamável e forma misturas explosivas com oxigênio. A condensação do oxigênio ou do ar dentro de um vaso aberto com hidrogênio líquido é especialmente perigosa. O hélio líquido, por outro lado, tem um calor

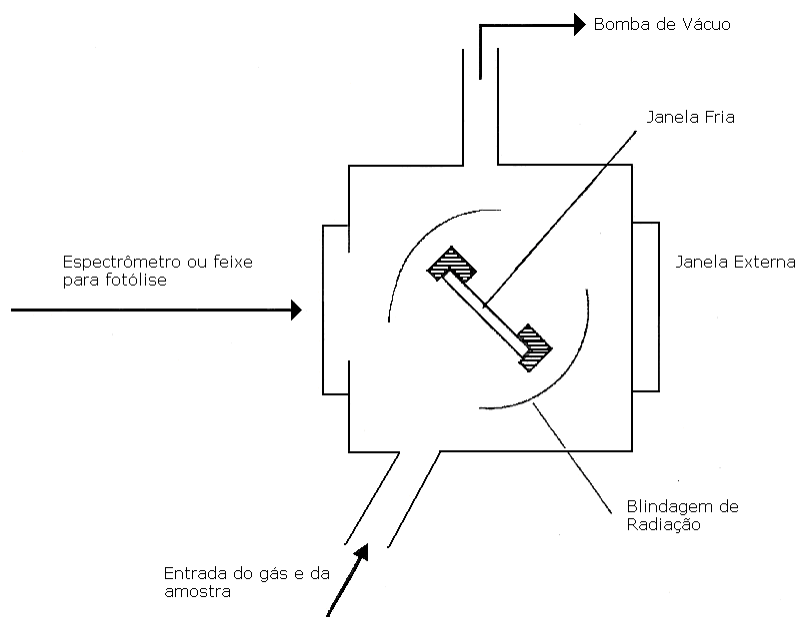
de vaporização muito baixo, o que significa que uma pequena quantidade de calor recebido pelo sistema gera um grande volume de gás. Isso pode levar a uma explosão se o vaso de Dewar contendo hélio líquido perde o seu isolamento com o vácuo ou se conecta com ar sólido. Meyer<sup>32</sup> descreve um evento no qual a explosão de um vaso de Dewar contendo quatro litros de hélio líquido destruiu todo o interior de um laboratório (felizmente desocupado no momento do incidente). Atualmente, o manuseio seguro do hélio líquido tornou-se rotina, especialmente com a generalização das aplicações de ímãs supercondutores. Nos primeiros anos de aplicação da técnica de isolamento em matrizes, no entanto, o hidrogênio e o hélio líquidos eram considerados igualmente perigosos.

Na Figura 3.7 são mostradas as principais características de um criostato de hidrogênio líquido usado em experimentos de isolamento em matriz. As matrizes são depositadas, por condensação a frio a partir da fase gasosa, sobre a janela espectroscópica acoplada a um suporte de cobre. O suporte da janela fica em contato térmico com o núcleo básico de um vaso contendo hidrogênio líquido. O vaso de hidrogênio líquido é separado por um vácuo de vaso anular contendo nitrogênio líquido. Uma extensão até o fundo do vaso do nitrogênio líquido forma um escudo de radiação em torno da janela fria, minimizando, assim, os efeitos da temperatura externa. O conjunto deste sistema é fechado em uma câmara de vácuo equipado com uma porta para a conexão com o sistema de bombas de vácuo e janelas externas para permitir a passagem do feixe de um espectrômetro. Um conjunto com anéis de vedação permite a janela fria sofrer rotação junto com a câmara de vácuo.



**Figura 3.7:** Um criostato utilizado na técnica de isolamento em matriz esfriado com hidrogênio líquido.

Na Figura 3.8 é ilustrada uma visão simplificada do topo da janela fria no interior da câmara de vácuo. Nesta figura também é possível se ter uma idéia da forma de deposição na matriz e das medições espectroscópicas. A janela fria sofre rotação até que uma das faces fique diante da porta de admissão da câmara de vácuo. Uma mistura do gás usado para formar a matriz e a espécie em estudo é admitida através de um controle de válvulas, sendo depositada em um dos lados da janela fria em uma temperatura próxima de 20 K como uma matriz vítrea.



**Figura 3.8:** Visão superior de uma janela fria do criostato e a câmara de vácuo.

A matriz é isolada termicamente do ambiente circundante pelo vácuo. Contudo, diferentemente do caso de uma solução congelada em uma ampola, na técnica de isolamento em matriz a amostra não é isolada em qualquer tipo de recipiente. A temperatura fria da janela deve, portanto, ser suficientemente baixa, não só para solidificar o gás da matriz, mas também para deixá-lo com uma pressão de vapor desprezível. A deposição da mistura gasosa irá também ocorrer no suporte da janela em 20 K e, em função da volatilidade do gás da matriz, espécies isoladas podem ocorrer sobre a blindagem de radiação, que está a uma temperatura de 77 K. Com os tipos usuais de espectroscopia de absorção, no entanto, apenas a parte da matriz depositada na janela transparente fria pode ser examinada. Após a deposição da matriz, a janela fria é girada na linha acima com um par de janelas externas. A matriz pode, então, ser analisada espectroscopicamente ou irradiada com radiação UV.

Com criostatos à temperatura de 20 K, matrizes rígidas podem ser preparadas com Ar, Kr, Xe, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, SF<sub>6</sub> e muitos outros materiais, tanto reativos como inertes<sup>21</sup>. Apenas o hélio e o neônio não podem ser solidificados a esta temperatura. Ambos requerem temperaturas mais baixas, cerca de 6 K ou menos, para formar matrizes suficientemente rígidas.

Grande parte dos trabalhos envolvendo isolamento em matriz, com a estrutura de criostatos descrita anteriormente, foram realizados no período de 1950 a 1970. Posteriormente, estes foram adaptados para temperaturas menores, o que possibilitou o uso do hélio como gás refrigerante em ciclo-fechado, que são muito mais fáceis de trabalhar.

O laboratório do Prof. George Pimentel ainda é uma referência na área de espectroscopia de baixa temperatura. A maioria dos grupos de pesquisa ativos na área de isolamento em matriz tinha, e ainda tendem a ter, ligações diretas com o laboratório do Prof. Pimentel. Muitos de seus antigos colaboradores montaram seus próprios laboratórios de isolamento em matriz, ou leva os seus conhecimentos de isolamento em matriz para outros laboratórios estabelecidos.

A área de espectroscopia de baixa temperatura está em crescente expansão, que pode ser observado pelo número crescente de grupos que surgiram a partir do grupo do Prof. Pimentel, além dos inúmeros livros<sup>21,32,33</sup> e artigos dedicados à técnica. Contudo, por se tratar de uma técnica relativamente recente, muitos detalhes da aplicabilidade e manuseio dos equipamentos só são conhecidos com a vivência com pesquisadores com uma larga experiência anterior.

Durante a realização deste trabalho de doutorado foi realizado um estágio de um ano no Laboratório Crio-espectroscopia e Bioespectroscopia do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Teve-se como orientadores o Prof. Dr. Rui Fausto e o Dr. Igor Reva, concretizando o chamado "doutorado sanduíche", onde, na oportunidade, foram feitos todos os experimentos e parte dos cálculos teóricos discutidos no decorrer desta Tese.

### 3.3 O Isolamento em Matriz na Atualidade

Criostatos modernos estão disponíveis comercialmente e podem ser acoplados em uma variedade de sistemas experimentais. Uma das principais contribuições desta técnica diz respeito ao auxílio da elucidação de mecanismos reacionais. Há também uma tendência para cada laboratório de isolamento em matriz ter sua própria especialização em técnicas espectroscópicas ou métodos para gerar espécies reativas, como, por exemplo, fotólise, irradiação-X ou pirólise. Algumas formas de espectroscopia são muito especializadas e encontradas em apenas alguns laboratórios, tais como dicroísmo circular magnético e RMN de matriz, entre outros. Dessa forma, a colaboração entre grupos que usam diferentes técnicas de isolamento em matriz é bastante comum.

O número de novos sistemas moleculares investigados pela técnica de isolamento em matriz cresceu bastante em quantidade e complexidade. Moléculas desafiadoras estão sendo estudadas, tais como complexos binucleares de metais, óxidos carbonílicos altamente foto-ativos e bases de DNA. As aplicações de isolamento em matriz não se limitam a investigação de espécies reativas. A formação de complexos estáveis entre as espécies, incluindo a ligação de hidrogênio, foi estudada em matrizes desde os seus primórdios, embora mais recentemente tenha havido muitos novos desenvolvimentos na física da matriz, por exemplo, com estudos de emissão de infravermelho.

Desde 1977 tem havido uma série de conferências bienais internacionais sobre isolamento em matriz. Elas são realizadas durante o verão e, atualmente, alternam entre uma conferência nos Estados Unidos da América e outra na Europa.



### 3.4. Algumas Considerações Gerais

#### 3.4.1. Razões para a Realização de Experimentos em Matrizes

A técnica de isolamento em matriz foi originalmente inventada como um meio de capturar espécies reativas e estudá-las espectroscopicamente. Embora isto continue sendo sua principal aplicação, a experiência mostrou rapidamente que isolamento em matriz tem algumas vantagens até mesmo para o estudo de moléculas estáveis, e uma surpreendente variedade de aplicações que englobam desde a análise ambiental até o estudo das condições das nuvens de poeira interestelar. Para os químicos, as razões mais comuns para querer fazer experimentos em matriz são as seguintes:

- Observar e caracterizar diretamente os intermediários de reação;
- Gerar e estudar novas espécies reativas;
- Determinar as estruturas das espécies reativas;
- Estudar conformeros moleculares particulares;
- Caracterizar complexos moleculares e estudar interações fracas entre as espécies.

O isolamento em matriz fornece aos químicos um meio de testar mecanismos propostos de reação ou de comparar estruturas calculadas de moléculas reativas com as determinadas experimentalmente. A técnica também pode produzir espectros de intermediários de reação, complexos fracos e conformações particulares de moléculas estáveis para comparação com os resultados de outras técnicas experimentais.

#### 3.4.2. Limitações Experimentais

As matrizes são formadas por deposição da fase gasosa sobre a janela fria. Qualquer espécie que está aprisionada em uma matriz deve ser volátil,

pelo menos em uma pequena escala. Existem duas maneiras de misturar espécies em estudo com o gás da matriz:

- a) Se a espécie em estudo tem pressão de vapor facilmente mensurável, então esta pode ser misturada com o gás da matriz em uma linha de vácuo por técnicas manométricas padrão. Isso produz uma mistura gasosa da espécie com a matriz, normalmente com proporções conhecidas. A razão entre a espécie em estudo e a matriz é conhecida como "razão da matriz". A mistura gasosa é então introduzida na câmara de vácuo da célula fria em uma velocidade controlada, sendo depositada como uma matriz sólida.
- b) Se a espécie tem baixa volatilidade, é comum evaporá-la através de uma entrada lateral ligada à câmara de vácuo da célula fria, enquanto o gás da matriz é depositado simultaneamente. É difícil medir a razão da matriz nessas condições. O gás da matriz pode ser inserido diretamente sobre a espécie sólida ou líquida através de um acesso lateral, ajudando a volatilização. Alguns materiais, como metais alcalinos, podem ser aquecidos fortemente em um pequeno forno, mas outros sofrem decomposições termicamente em temperaturas muito baixas.

Uma grande limitação no uso do isolamento em matriz, portanto, é que o material destinado a ser a espécie em estudo deve ser volátil, a uma temperatura abaixo do seu ponto de decomposição.

Existe, em princípio, outra abordagem para a criação de matrizes: primeiro dissolvendo-se a espécie em estudo em um gás liquefeito, como argônio ou nitrogênio e, em seguida, congelando-se a solução resultante. No entanto, esta estratégia não funciona bem. Gases liquefeitos com seus pontos de ebulição normais são solventes muito pobres para a maioria dos materiais, então apenas soluções extremamente diluídas podem ser preparadas dessa forma. Por outro lado, nestas soluções congeladas há o risco das moléculas se agregarem ou mesmo ocorrer uma cristalização com as mesmas. Dessa forma, bons resultados com as moléculas isoladas com esse procedimento seriam

improváveis. No futuro, com a evolução das técnicas de manipulação de fluidos supercríticos, esta abordagem da formação da matriz pode se tornar viável. Até então, materiais realmente não voláteis como polipeptídeos ou polissacarídeos estão fora dos limites para uma matriz<sup>1</sup>.

### 3.5. Efeitos da Matriz

Em qualquer estudo de isolamento em matriz é importante considerar os efeitos que a matriz terá sobre a espécie isolada. Felizmente, as interações entre a matriz e a espécie isolada tendem a ser fracas. Dessa forma, perturbações nas estruturas moleculares ou mudanças das frequências das bandas de infravermelho, com relação aos valores em fase gasosa, são, na maioria dos casos, pequenas.

A matriz também tem pouca influência sobre a difusão e o movimento rotacional das espécies isoladas. A maioria das matrizes inertes irá interagir eletronicamente com as espécies isoladas se forem suficientemente reativas, como por exemplo, metais e átomos.

#### 3.5.1. Efeitos Físicos

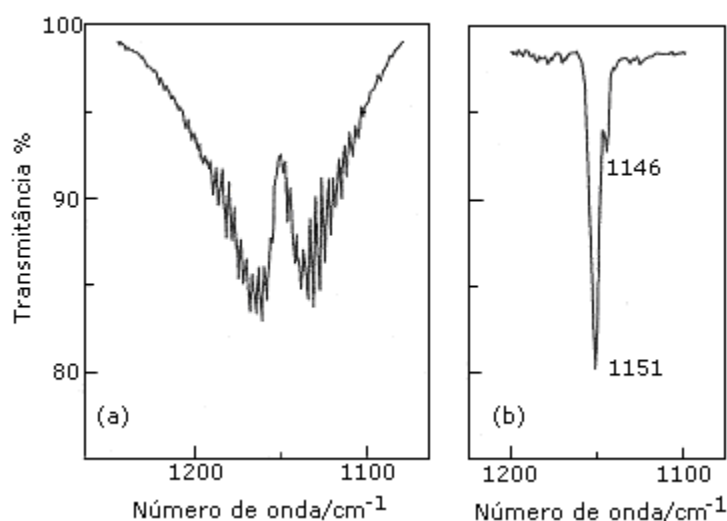
O efeito mais óbvio da matriz é a prevenção da difusão e da rotação da espécie isolada. O retículo da matriz age não apenas como uma gaiola mas também como uma braçadeira. A Figura 3.9 mostra as absorções de infravermelho em fase gasosa e em matriz devidas ao modo vibracional de estiramento simétrico do SO<sub>2</sub>. As absorções em fase gasosa tem estruturas finas rotacionais claramente resolvidas e extendidas em mais do que 100 cm<sup>-1</sup>.

Por outro lado, a absorção na matriz apresenta uma banda razoalmente estreita a 1151 cm<sup>-1</sup>, com uma pequena sub-banda em 1146 cm<sup>-1</sup>. Todas as estruturas finas rotacionais foram eliminadas pela matriz. De fato, as bandas de infravermelho das moléculas em matrizes isoladas são frequentemente muito estreitas (< 1 cm<sup>-1</sup>). Esta redução da sobreposição das bandas, especialmente quando várias espécies diferentes estão presentes, é uma grande ajuda na análise do espectro de infravermelho da substância. Também

aumenta a razão sinal/ruído com relação as absorções de infravermelho. Por essas razões, a espectroscopia de matriz no infravermelho pode ser usada em análises de rotina de gás e outras misturas voláteis.

A pequena sub-banda na Figura 3.9 (b) é devido ao desdobramento da matriz (*matrix splitting*) ou ao efeito do meio (*site effect*). Esse efeito é bastante comum nos experimentos em matriz no infravermelho. Devido às pequenas larguras das bandas do espectro de infravermelho em matriz, desdobramento de bandas de vários tipos tornam-se mais aparentes do que nos espectros de infravermelho em líquidos convencionais ou fase sólida. As três principais causas do desdobramento de bandas no espectro de infravermelho são:

- Ressonância de Fermi;
- Interações entre a matriz e a espécie isolada;
- Agregação molecular.



**Figura 3.9:** Espectro de infravermelho mostrando as absorções devidas ao modo vibracional de estiramento simétrico do  $\text{SO}_2$  próximo de  $1150 \text{ cm}^{-1}$ : (a) em fase gasosa a temperatura ambiente e (b) isolada em matriz de  $\text{N}_2$  a 12 K (razão  $\text{N}_2:\text{SO}_2 = 100:1$ ). Os espectros foram realizados no mesmo espectrômetro com uma resolução de  $1,5 \text{ cm}^{-1}$ .

A ressonância de Fermi é uma propriedade intrínseca da molécula, sendo especialmente aparente no espectro em matriz, devido a pequena largura das bandas.

As interações entre a matriz e a espécie isolada ocorrem quando a espécie pode ocupar mais do que um tipo de vacância no retículo do hospedeiro. Esta situação é descrita na Figura 3.1, onde uma das espécies isoladas ocupa uma vacância a esquerda de três átomos da matriz, enquanto os outros estão em gaiolas de matrizes maiores.

Finalmente, a agregação de moléculas na matriz pode resultar em várias formas de interações entre as próprias espécies isoladas, como associação de van der Waals, alinhamento dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio ou outras complexações. No entanto, uma matriz pode existir em uma variedade de diferentes meios, resultando em prováveis desdobramentos da banda.

Não é completamente verdade dizer que a matriz fará sempre a rotação das moléculas cessarem. Para pequenas moléculas, incluindo  $\text{SO}_2$ , há evidências de que a rotação livre pode ainda ocorrer dentro da matriz. As moléculas isoladas giram mais livremente com o aumento da temperatura. Em alguns casos é possível observar essa rotação livre através de uma pequena variação na temperatura, que resulta em mudanças nas intensidades relativas das componentes de um desdobramento de uma determinada banda. A identificação dos desdobramentos e suas origens é de fundamental importância para evitar atribuições de tais bandas como sendo vibrações fundamentais. Interações do tipo matriz-espécie isolada podem usualmente ser identificadas pela obtenção do espectro de uma espécie de interesse em mais de um tipo de matriz.

O tamanho da cavidade em matriz de neônio, argônio, criptônio e xenônio, por exemplo, varia consideravelmente, e, conseqüentemente, o desdobramento das bandas devido às interações matriz-espécie isolada também varia. O desdobramento de banda devido à agregação molecular pode usualmente ser identificado pela variação da razão matriz-espécie isolada. Em

alta diluição as moléculas estarão bem isoladas e as interações entre as moléculas isoladas serão, portanto, minimizadas.

### 3.5.2. Efeitos Químicos

Além do controle físico que a matriz exerce nas espécies isoladas, o que tem influência no espectro da amostra, há também a possibilidade de interações químicas entre a matriz e a espécie isolada. Em alguns experimentos, uma matriz reativa, tal como monóxido de carbono, pode ser usada, mas na maioria dos casos uma matriz inerte é necessária. Há algumas escolhas intermediárias. Por exemplo, o fato do nitrogênio ser mais barato e fornecer matrizes com boa transparência popularizou o uso deste gás em diversos experimentos com matrizes. Além disso, o nitrogênio é quimicamente inerte com radicais orgânicos e muitas outras espécies, mas, por outro lado, é fortemente coordenado com átomos de metais ou complexos metálicos com vacância em sítios coordenados. Quando uma matriz não-reativa é requerida a escolha mais confiável é um gás nobre, mas mesmo este não é completamente inerte.

Um bom exemplo de uma forte interação matriz-espécie isolada envolvendo os gases nobres é observado no caso da matriz isolada de  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ . Esta espécie reativa é gerada em matrizes através de fotólises do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Foi observada uma grande variação na posição do máximo de absorção eletrônica do  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  em diferentes matrizes.<sup>34</sup> Claramente, o fotoproduto em cada caso não é o monômero  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ , mas um complexo entre o  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  e a matriz:  $\text{X}--\text{Cr}(\text{CO})_5$  ( $\text{X}=\text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{CH}_4, \text{CF}_4, \text{SF}_6$ ). As interações mais fracas ocorrem com o neônio, mas todos os outros gases se coordenam significativamente com a espécie isolada.

**Tabela 3.1:** Posições dos máximos das absorções eletrônicas na região do visível do  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  em várias matrizes.

<b>Matriz</b>	<b>Ne</b>	<b>SF<sub>6</sub></b>	<b>CF<sub>4</sub></b>	<b>Ar</b>	<b>Kr</b>	<b>Xe</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}^{\text{a}}$	624	560	547	533	518	492	489

<sup>a</sup>Dados da Referência 34.

O neônio é sempre a melhor opção para a escolha do tipo de matriz, pois interações matriz-espécie isolada são mais fracas. A deposição das matrizes de neônio requer temperaturas inferiores a 6 K. Entretanto, o criostato comercial mais popular opera com temperaturas em torno de 10 K. Por esta razão, matrizes de neônio ainda não são rotina para a maioria dos laboratórios de matrizes, sobretudo para aqueles que não tem acesso a criostatos com temperaturas mais baixas. Atualmente, criostatos que operam a temperaturas inferiores a 6 K já estão disponíveis, possibilitando que trabalhos originalmente executados em matrizes de argônio sejam refeitos em neônio, com menores interações matriz-espécie isolada<sup>35,36</sup>.

### 3.6. Equipamentos de Refrigeração

Para estudos de isolamento em matriz é necessária uma quantidade mínima de equipamentos de custo e complexidade elevados. Os equipamentos essenciais incluem:

- Um sistema de refrigeração (criostato);
- Um suporte para amostra;
- Uma câmara de vácuo para isolar a amostra;
- Um sistema de medição e controle da temperatura da amostra;
- Um sistema de bomba de vácuo;
- Um sistema de manuseio do gás;

- Um sistema de geração das espécies de interesse (ex.: irradiação UV ou pirólises);
- Um sistema de análise das matrizes (usualmente com um ou mais espectrômetros).

Nas próximas seções são apresentados alguns equipamentos importantes para a técnica de isolamento em matriz, capazes de fornecer um bom desempenho para vários tipos de experimentos.

### **3.6.1. Banho Criogênico e Criostatos de Fluxo**

Os primeiros trabalhos com matrizes gasosas fizeram uso de refrigeradores de hélio líquido (p.e. 4,2 K) ou hidrogênio líquido (p.e. 20,3 K). Os refrigerantes liquefeitos eram estocados em vasos de Dewar e transferidos para as celas, chamadas de “banho do criostato”, para manter o nível de resfriamento razoavelmente constante. O tempo de duração de um experimento estava relacionado a capacidade do reservatório de Dewar (usualmente 50 ou 100 litros), podendo este ser recarregado. Normalmente os resultados eram obtidos em poucas horas.

O hidrogênio líquido tem a vantagem de ser relativamente barato, mas é bastante inflamável para ser recomendável com o um resfriador de rotina. O contato do hidrogênio evaporado das celas de isolamento com a fonte de irradiação de um espectrômetro de infravermelho frequentemente provoca incêndios. Alguns pesquisadores realizaram o registro de espectros importantes com chamas sendo liberadas da cela fria. O hélio líquido é bastante seguro quando comparado ao hidrogênio líquido, porém o seu custo é mais elevado. Possui um ponto de ebulição muito baixo, o que possibilita a obtenção de espectros mais precisos, sendo ainda utilizado em alguns experimentos com matriz, particularmente quando o consumo de hélio é pequeno. Atualmente há fabricantes de criostatos que usam hélio líquido como fluido criogênico.



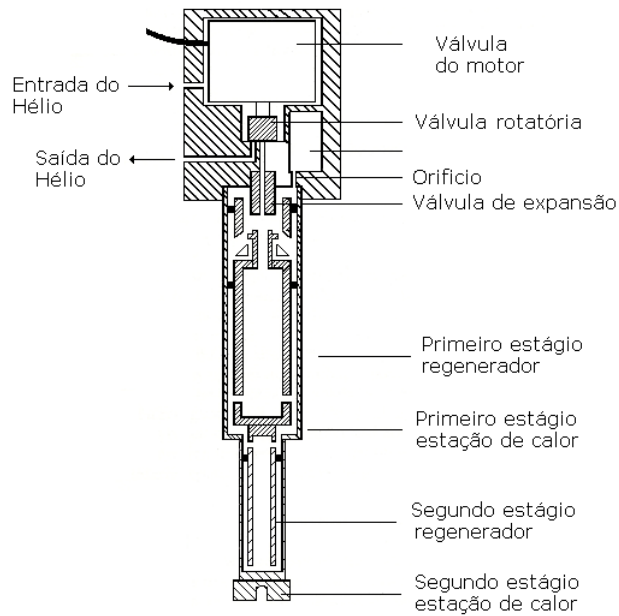
Os equipamentos refrigeradores são classificados em dois grupos: banhos criostatos e criostatos de fluxo. O tipo de criostato que deve ser escolhido depende da duração dos experimentos. Banhos de criostato são mais eficientes e vantajosos quando uma temperatura abaixo de 10 K é requerida, um criostato muito compacto é necessário e a vibração da amostra deve ser evitada. Criostatos de fluxo, que operam com um suprimento contínuo de criogênio, são preferíveis em experimentos mais longos, com algumas horas de duração.

Quando um criostato de hélio líquido é usado, pelo menos um Dewar de hélio líquido é necessário junto com uma linha de transferência. É também desejável recuperar o hélio em um balão grande e comprimi-lo dentro de cilindros para a sua reutilização. A recuperação do hélio neste procedimento é inconveniente e requer uma planta adicional, com um compressor apropriado de hélio.

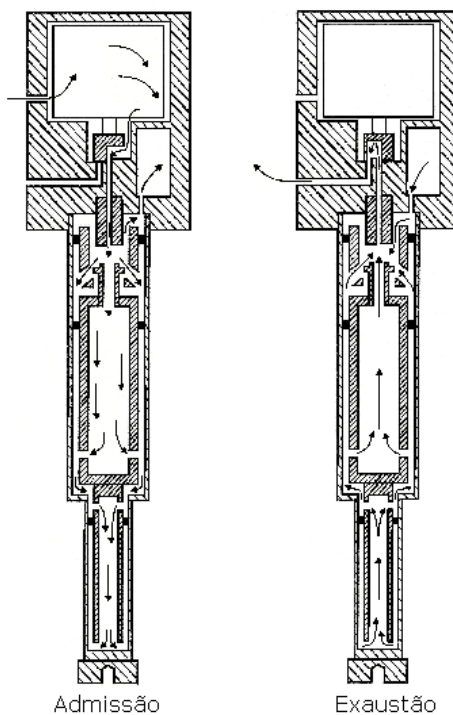
### **3.6.2. Refrigeradores de Hélio em Ciclo Fechado**

O desenvolvimento de refrigeradores de hélio em ciclo fechado facilitou o uso de gases liquefeitos como resfrigeradores para a maioria dos experimentos com matriz. Estes refrigeradores são equipados com um compressor conectado a um expansor ou módulo de calor de alta pressão (alimentação) e baixa pressão (retorno) das linhas de hélio. O módulo da cabeça é pequeno e leve o bastante para ser incorporado dentro das celas da matriz para uso de uma grande variedade de instrumentação. O hélio é comprimido e então permitido se expandir para dentro da cabeça do módulo. A expansão do hélio produz o efeito refrigerante.

A Figura 3.10 representa uma visão simplificada das partes internas da cabeça de um módulo de dois estágios e a Figura 3.11 mostra o fluxo do hélio durante a admissão e o escape. O fluxo do hélio é controlado continuamente por uma válvula de rotação, no qual é dirigida por um motor elétrico.



**Figura 3.10:** Seção simplificada do módulo de expansão de um refrigerador típico de hélio de ciclo fechado em dois estágios.



**Figura 3.11:** Fluxo de hélio através do módulo de expansão nas etapas de admissão e escape.

Neste trabalho foi usado um sistema com refrigerador de hélio em ciclo fechado.

### 3.7. Gases Usados na Matriz

#### 3.7.1. Escolha do Gás da Matriz

Matrizes sob baixas temperaturas consistem em um gás solidificado contendo, em pequenas proporções, uma substância em estudo. A escolha do gás dependerá da exata natureza do experimento. Idealmente, deve-se condensar o gás em uma janela fria para formar um filme vítreo, limpo, com propriedades espectroscópicas. Há duas grandes classes de experimentos de matriz:

- i.* O gás da matriz é quimicamente inerte e serve apenas para bloquear as espécies em estudo; e
- ii.* O gás pode reagir com espécies geradas na matriz.

Em muitos experimentos um gás inerte é desejado, tal como argônio ou nitrogênio, mas, ocasionalmente, um gás reativo, tal como monóxido de carbono, é necessário. Os gases nobres e o nitrogênio têm a vantagem de serem transparentes nas regiões do UV-visível e do infravermelho médio do espectro. Muitos outros gases de matriz, tais como monóxido de carbono, metano, hexafluoreto de enxofre e halocarbonos, tem fortes absorções no infravermelho.

A Tabela 3.2 lista algumas matrizes comumente usadas<sup>1,2</sup>. Na maioria dos experimentos, no entanto, um gás inerte e transparente é preferido, sendo os gases nobres e o nitrogênio os mais utilizados. Considerações de custos e conveniência complementam a escolha do argônio e nitrogênio, a menos que experimentos especiais necessitem de um outro gás. O neônio requer um criostato de 6 K para um depósito satisfatório na matriz, e o kriptônio e o xenônio são mais caros do que o argônio, mas podem ser aquecidos a temperaturas mais altas, o que é ocasionalmente útil.

**Tabela 3.2:** Propriedades térmicas de algumas matrizes comuns.

Matriz	T <sub>d</sub> (K) <sup>a</sup>	p.f. (K)	p.e. (K)
Ne	10	24,5	27,1
Ar	35	83,9	87,4
Kr	50	116,6	120,8
Xe	65	161,2	166
N <sub>2</sub>	30	63,3	77,4
CH <sub>4</sub>	45	90,7	109,2
CF <sub>4</sub>	-	123	144
CO	35	68,1	81,7
CO <sub>2</sub>	63	216,6 <sup>b</sup>	194,6 <sup>c</sup>
NO	-	109,6	121,4
N <sub>2</sub> O	-	182,4	184,7
O <sub>2</sub>	26	54,8	90,2
SO <sub>2</sub>	-	197,6	263,1
SF <sub>6</sub>	-	222,7	209,4 <sup>c</sup>
Cl <sub>2</sub>	-	172,2	238,6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	192,4	189,2 <sup>c</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	104,0	169,4
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-	179	194

<sup>a</sup>T<sub>d</sub> é a temperatura na qual a difusão da molécula isolada se torna apreciável.

<sup>b</sup>A 5,2 bar.

<sup>c</sup>Sublima.

### 3.7.2. Pureza do Gás da Matriz

Os gases devem ser da mais alta pureza possível. Fornecedores tendem a chamá-los de "classe de gases para pesquisa". A Tabela 3.3 apresenta as análises típicas dos gases de argônio e nitrogênio para pesquisa<sup>1</sup>. Como pode ser visto, impurezas de monóxidos de carbono, hidrogênio e oxigênio são tipicamente encontradas nos gases de argônio e nitrogênio. Essas impurezas não devem exceder a 2 ppm. Uma outra classe de gases para pesquisa, tais

como neônio, kriptonio, xenônio, monóxido e oxigênio, são usualmente fornecidos com níveis de impurezas levemente mais altas do que o argônio e o nitrogênio.

**Tabela 3.3:** Análises típicas de gases usados em pesquisa, impurezas em p.p.m.

	Ar	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Pureza (%)	>99,9995	>99,995	>99,996
Ar	-	<5,5	<15
CO <sub>2</sub>	<0,5	<0,5	<0,5
CO	<1,0	<1,0	<1,0
H <sub>2</sub>	<2,0	<2,0	-
CH <sub>4</sub>	<0,5	<0,5	<0,5
N <sub>2</sub>	<3,0	-	<15
N <sub>2</sub> O	<0,1	<0,1	<0,1
O <sub>2</sub>	<1,0	<1,0	-
H <sub>2</sub> O	<0,5	<0,5	<0,5
Total de hidrocarbonetos	<0,5	<0,5	<1,0

Air Products Ltd.

Também é importante considerar as impurezas na linha de vácuo. Por exemplo, para uma pressão de 100 mbar nos gases de argônio e nitrogênio dentro de um sistema de vácuo, com uma pressão de fundo de  $10^{-3}$  mbar, ocorre um aumento de 10 ppm de impurezas na linha de vácuo. Isto excede o nível de impureza no gás original. Desta forma, linhas de vácuo com pressão igual ou inferior a  $10^{-4}$  mbar são recomendáveis para todos os aspectos de trabalho em matriz.

### 3.7.3. Armazenamento de Gases

Os gases utilizados nos experimentos com matrizes são relativamente caros e, portanto, raramente fornecidos em cilindros de tamanho convencional. Contudo, o melhor acondicionamento dos gases ocorre em cilindros de 100 a 250 litros. Gases para serem usados apenas ocasionalmente podem ser

manipulados em recipientes de vidro menores, de um litro ou menos, a pressão ambiente.

Um cilindro de gás deve ser conectado a uma linha de vácuo através de um regulador de pressão e uma válvula de controle de fluxo. É importante não contaminar, inadvertidamente, um gás de alta pureza, misturando-o com pequenos volumes de ar.

#### **3.7.4. Determinação da Concentração da Matriz**

A concentração da espécie na matriz, medida como razão molar (matriz:espécie), é chamada de "*concentração da matriz*" ou "*razão da matriz*". A variação normal para as concentrações da matriz é 10.000:1–100:1<sup>1</sup>. Algumas vezes, concentrações fora desses limites também são empregadas. A determinação da concentração da matriz é um procedimento importante, embora nem sempre seja possível. A mistura do gás da matriz com o material sob estudo pode ser alcançada por dois caminhos, dependendo da volatilidade da espécie que será isolada:

- (a) Para espécies razoavelmente voláteis, a matriz e a espécie podem ser misturadas em fase gasosa em uma linha de vácuo inicial, sendo em seguida transferida para uma unidade de isolamento em matriz em um bulbo de gás e depositada como uma mistura gasosa. A concentração da matriz pode ser determinada por técnicas manométricas simples na linha de vácuo inicial.
- (b) Para espécies pouco voláteis, usualmente é necessário evaporá-las a partir de uma saída ligada a uma câmara de vácuo da cela da matriz. Em seguida, deposita-se o gás da matriz separadamente. Com este método de deposição é bastante difícil estimar a concentração da matriz.

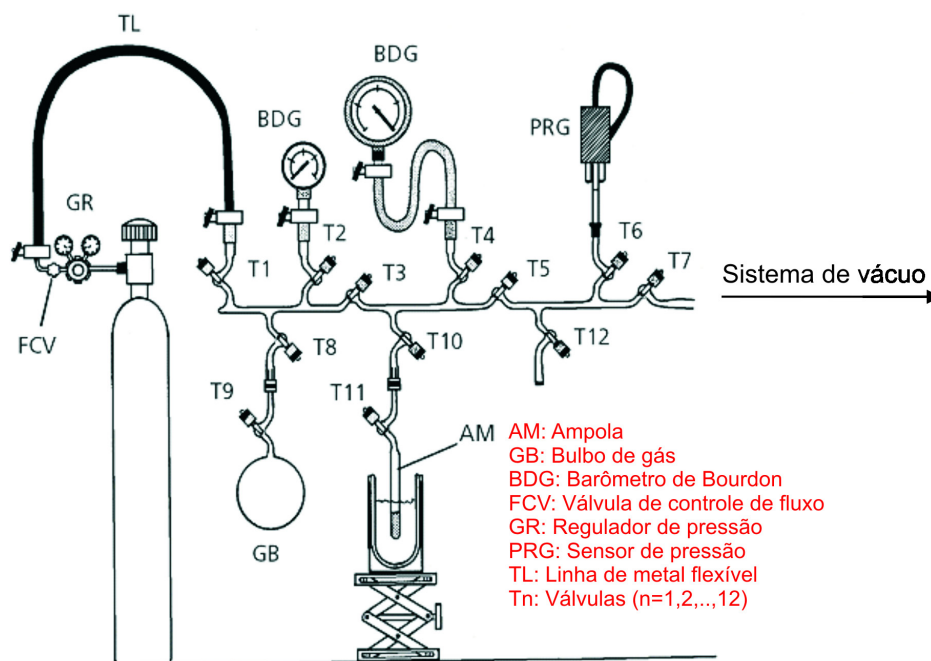
### **3.7.5. Linhas de Vácuo para o Manuseio de Gás**

Para depositar uma matriz a baixa temperatura é necessário misturar o gás e a espécie a ser isolada na fase gasosa. Há diversos caminhos nos quais os gases podem ser manipulados, porém o mais versátil envolve o uso de uma linha separada de vácuo.

### **3.7.6. Balão de Gás e Ampolas de Amostras**

Gases de matriz devem ser depositados em um reservatório, tal como um balão de vidro, e não diretamente no cilindro. Isto permite medir a quantidade de gás admitido dentro da câmara de vácuo da cela fria e minimiza o risco de grandes volumes de gás dentro da câmara.

Balões de vidro podem ser feitos em uma variedade de tamanhos, mas, em geral, um balão de um litro é utilizado. Tamanhos menores são úteis para materiais de custo elevado, tais como gases isotópicos, ou disponíveis em pequenas quantidades. Balões grandes são úteis quando a pressão de vapor do gás é relativamente baixa a temperatura ambiente. Por exemplo, 3-metilpentano forma ótimas matrizes vítreas, mas é um líquido a temperatura ambiente, com uma pressão de vapor de aproximadamente 150 mbar. Balões maiores do que 2 ou 3 litros tendem a ser de difícil manipulação quando montados em um sistema de isolamento em matriz. Neste caso, é mais conveniente recarregar um balão menor durante um experimento se grandes volumes de gás são requeridos.



**Figura 3.12:** Linha de vácuo usada na preparação de uma matriz de gás.

### 3.8. Experimentos Clássicos de Isolamento em Matrizes

A identificação das espécies isoladas em matrizes, sejam estas complexos formados a partir de moléculas estáveis ou espécies altamente reativas, normalmente exige uma grande dose de trabalho, muitas vezes envolvendo substituição isotópica ou cálculos detalhados. Para entender melhor este processo, é útil ter contato com alguns experimentos clássicos, que constituem exemplos bem sucedidos de aplicação da técnica. A seguir são apresentados alguns destes experimentos, escolhidos para ilustrar uma variedade bastante representativa de aplicações e, ao mesmo tempo, sem demandar equipamentos especializados ou sínteses muito longas de matérias-primas.

#### 3.8.1. Moléculas e Complexos Estáveis em Matrizes

Estudos de espécies estáveis em matrizes requerem apenas uma cela fria, instalações com facilidade de manuseio de gás e um espectrômetro adequado. Não há necessidade de fontes para promover a fotólise, tubos de pirólise ou outros métodos de produção de espécies reativas. Assim, as



experiências com moléculas ou complexos estáveis podem ser um atraente meio de testes para se estabelecer uma nova matriz, especialmente se as matérias-primas são facilmente disponíveis.

Um aspecto importante com relação ao estudo de espécies estáveis diz respeito à interpretação dos espectros de infravermelho. As moléculas isoladas em matriz que podem formar ligação de hidrogênio sofrem a interferência das moléculas de água presentes nas matrizes. Por exemplo, em experimentos nos quais se realiza um aquecimento na matriz (*annealing*), onde ocorre a difusão das espécies isoladas, pode ser difícil determinar se as bandas que surgem neste processo pertencem aos dímeros (*clusters*) das espécies em estudo ou dos complexos entre a espécie isolada e a água, presente como impureza. Assim, em estudos deste tipo é essencial reduzir a presença de vapor de água no sistema ao nível mínimo possível.

### 3.8.2. Cloreto de Hidrogênio em Matriz de Argônio

O cloreto de hidrogênio isolado em matriz foi extensivamente investigado na década de 1960<sup>1</sup>. Embora possua apenas uma vibração fundamental, o seu espectro de infravermelho na matriz têm uma série de características interessantes, que foram discutidas em detalhe por Hallam<sup>37</sup>. O experimento consiste em preparar uma mistura de argônio e cloreto de hidrogênio com uma razão de matriz (Ar:HCl) na faixa de 2000:1 a 50:1, com a deposição da matriz realizada a 20 K, e registrar os espectros de infravermelho antes e depois do *annealing*. O procedimento geral para o experimento é apresentado no Protocolo 1 a seguir, e foi, pela primeira vez, descrito por Barnes e colaboradores<sup>38</sup>.

#### Protocolo 1

##### Equipamentos:

- Cella fria equipada com aquecedor e controlador de temperatura;

- Espectrômetro de infravermelho;
- Bulbo de expansão calibrado.

**Materiais:**

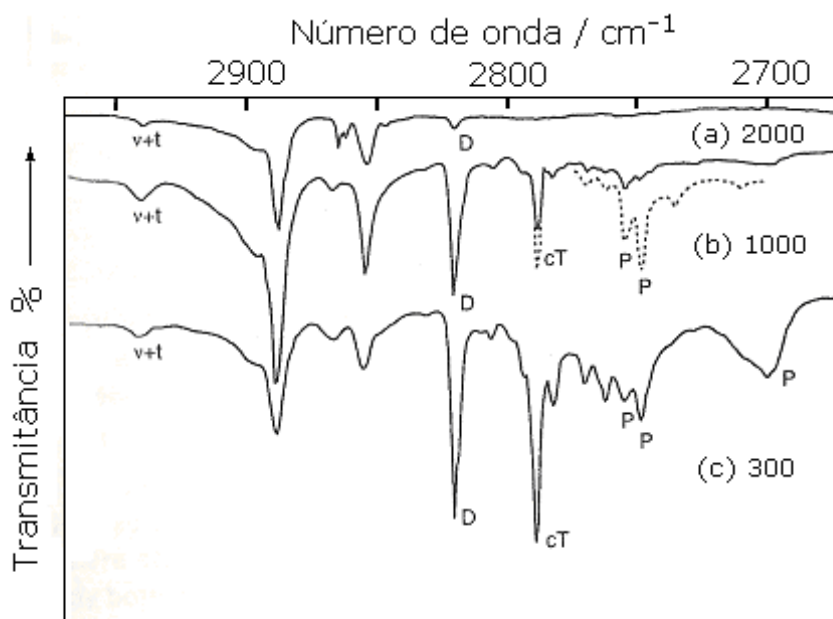
- HCl de alta pureza (igual ou superior a 99% de pureza);
- Ar de alta pureza.(igual ou superior a 99% de pureza).

**Resultados Esperados:**

- Espectroscopia de infravermelho em matriz;
- *Annealing* das matrizes;
- Formação de dímeros e clusters;

O cloreto de hidrogênio anidro gasoso de alta pureza pode ser obtido em cilindros de tamanho conveniente. Alternativamente, pode ser gerado através da adição de ácido clorídrico concentrado a ácido sulfúrico concentrado, secado com pentóxido de fósforo e purificado por destilação em linha de vácuo através da metodologia *trap-to-trap*.

Os espectros de infravermelho esperados para o cloreto de hidrogênio nas matrizes de argônio são mostrados na Figura 3.13<sup>19</sup>.



**Figura 3.13:** Espectros de infravermelho da região do  $\nu(\text{H-Cl})$  do HCl em matrizes de Ar a 20 K. A razão da matriz (Ar:HCl) foi de (a) 2000:1, (b) 1000:1, (c) 300:1. A linha tracejada em (b) mostra o espectro da mesma amostra depois do anealing a 35 K.

O espectro (a) mostra uma banda fraca em  $2818\text{ cm}^{-1}$  (D), que é atribuída ao dímero do HCl. A banda fraca em  $2944\text{ cm}^{-1}$  no espectro do monômero ( $\nu+t$ ) é atribuída a combinação fundamental do HCl com um modo translacional. Na matriz mais concentrada (espectros (b) e (c)), bandas devidas ao trímero cíclico (cT) e altos polímeros (P) tornam-se proeminentes.

Em uma matriz com razão (Ar:HCl) de 2000:1, pode-se considerar que o cloreto de hidrogênio está quase completamente como moléculas isoladas. Desta forma, o espectro obtido é o da espécie monomérica, com uma banda fraca adicional em  $2818\text{ cm}^{-1}$ , devida a uma pequena percentagem de dímeros (Figura 3.13 (a)). O espectro do monômero não é uma linha única, como esperado. No entanto, observa-se uma estrutura rotacional discreta. O cloreto de hidrogênio é uma molécula pequena o suficiente para sofrer uma rotação no interior da gaiola na matriz. Inspeção cuidadosa revela ainda desdobramentos associados aos isótopos  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ . Em matrizes mais concentradas, a banda relativa ao dímero se torna proeminente, e uma banda forte aparece devida ao trímero cíclico em  $2787\text{ cm}^{-1}$ . Em uma matriz de razão 1000:1, a última banda

crece consideravelmente quando a matriz é aquecida até 35 K para promover a difusão, surgindo outras bandas atribuídas a formação de *clusters* de cloreto de hidrogênio (Figura 3.13 (b)). Em uma matriz de razão 300:1, bandas de dímeros, trímeros e *clusters* cíclicos são todas proeminentes, mesmo antes da matriz sofrer algum tipo de aquecimento, e um acréscimo da banda associada ao polímero é visto em  $2701\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.13 (c)).

A repetição deste experimento pode não reproduzir exatamente os espectros como mostrados na Figura 3.13, mas espera-se que não haja grandes discrepâncias. A experiência ilustra alguns efeitos da matriz que podem ser observados nos estudos dos espectros de infravermelho. Experiências similares podem ser realizadas com outros halogenetos de hidrogênio e com diferentes matrizes, tais como nitrogênio e monóxido de carbono.

### 3.8.3. Metanol e Etanol em Matrizes de Argônio

Espectros de infravermelho de metanol e etanol em matrizes de argônio foram estudados por Barnes e Hallan<sup>39,40</sup>. A região do modo normal de estiramento O-H para o metanol é particularmente interessante porque se pode identificar bandas separadas relativas ao monômero e a clusters de metanol. O experimento sugerido é apresentado no protocolo 2.

#### Protocolo 2

##### Equipamentos:

- Espectrômetro de infravermelho;
- Bulbo de expansão calibrado.

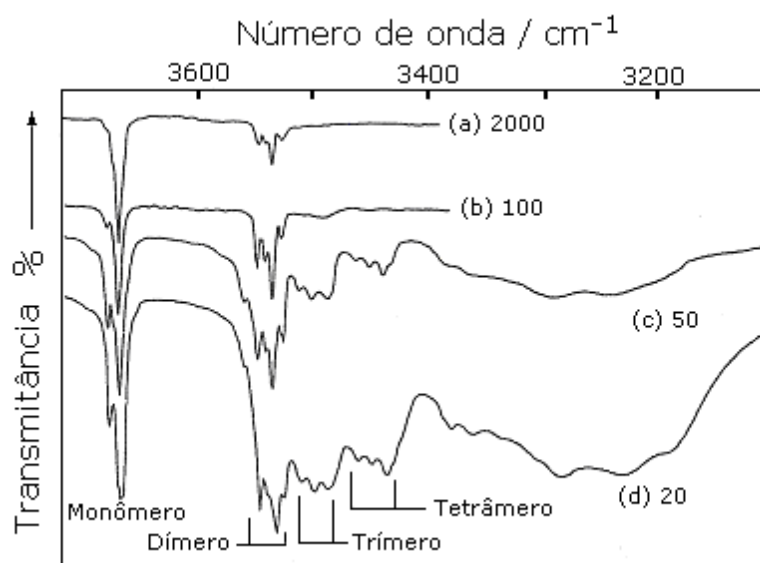
##### Materiais:

- Metanol de alta pureza (especialmente seco, grau analítico);
- Argônio de alta pureza (igual ou superior a 99% de pureza).

## Resultados Esperados:

- Espectros de infravermelho de espécies isoladas em matriz;
- Formação de dímero e *clusters*.

Os espectros de infravermelho esperados para o metanol em matrizes de argônio, nas razões de matriz (Ar:MeOH) de 2000:1 e 50:1, são mostrados na Figura 3.14<sup>20</sup>.



**Figura 3.14:** Espectros de infravermelho na região do  $\nu(\text{O-H})$  do MeOH em matrizes de argônio a 20 K. Razão da matriz (Ar:MeOH) foi: (a) 2000:1, (b) 100:1, (c) 50:1, (d) 20:1.

Na razão de 2000:1, o espectro consiste de uma banda mais intensa, devida ao metanol monomérico, e um conjunto de quatro bandas mais fracas, que são atribuídas a um dímero de cadeia aberta. Em uma concentração maior de metanol, a intensidade relativa das bandas dos grupos de dímeros aumenta, enquanto outras bandas, atribuídas a cadeias abertas de trímeros e tetrâmeros, também aparecem. As bandas largas de absorção em 3400–3150  $\text{cm}^{-1}$  são devidas aos tetrâmeros cíclicos e a *clusters* de metanol.

Em concentrações maiores de metanol, a banda relativa ao monômero desenvolve um desdobramento, que é, provavelmente, devido ao monômero em um segundo tipo de sítio na matriz. A gaiola contendo o monômero isolado

na matriz é distorcida por moléculas de metanol que estão nas proximidades, mas que não estão suficientemente próximas para formar uma ligação de hidrogênio com o monômero da gaiola. A experiência pode ser estendida para o estudo do etanol e variantes deuteradas de ambos os álcoois<sup>39,40</sup>.

### 3.8.4. Complexo Água-Amônia em Matriz de Nitrogênio

Os chamados “complexos lineares 1:1”, formados entre a água e a amônia, foram estudados através da espectroscopia de infravermelho em matrizes de nitrogênio e argônio por Nelander e Nord<sup>41</sup> e por Yeo e Ford<sup>41</sup>, e em matrizes de neônio e kriptônio por Engdahl e Nelander<sup>42</sup>. Amônia anidra, com 99,98% de pureza, pode ser obtida em pequenos cilindros, sendo ideal para esta experiência. O experimento sugerido é apresentado no protocolo 3.

#### Protocolo 3

##### Equipamentos:

- Cella fria com aquecedor e controlador de temperatura;
- Espectrômetro de infravermelho.

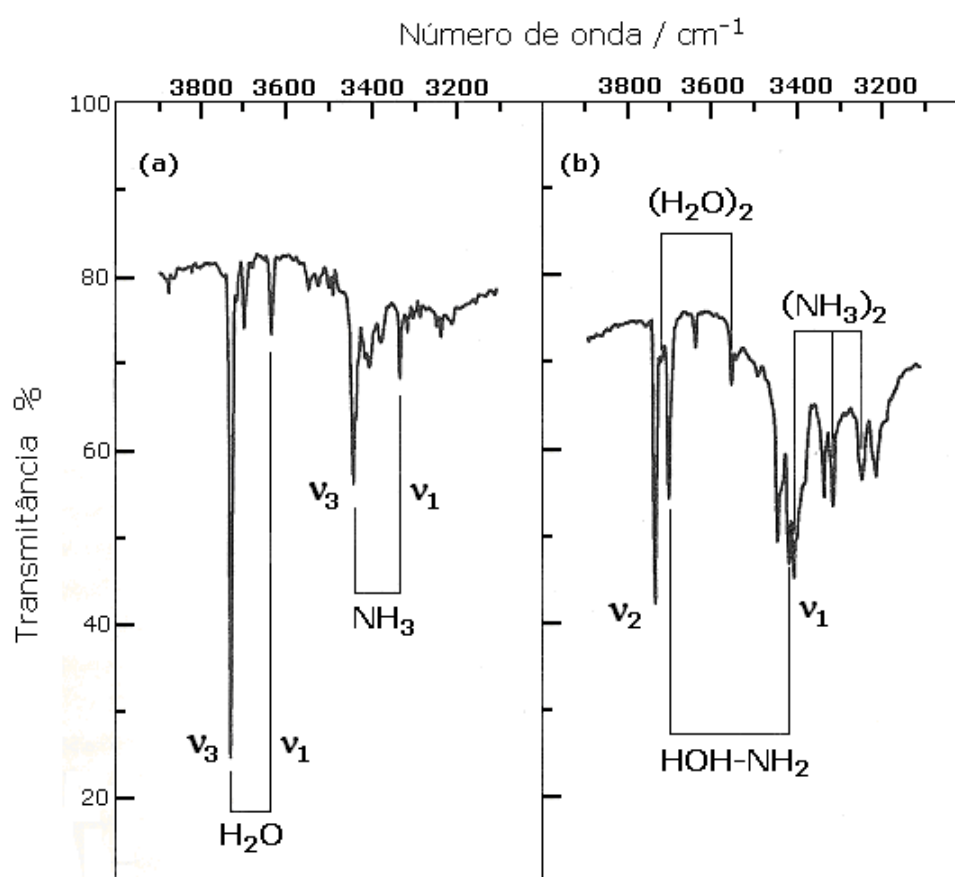
##### Materiais:

- Água destilada;
- Amônia com alto grau de pureza (cilindro);
- Nitrogênio com alto grau de pureza.

##### Resultados Esperados:

- Espectroscopia de infravermelho da matriz;
- Co-deposição de duas matrizes;
- *Annealing* de matrizes;
- Formação de complexos.

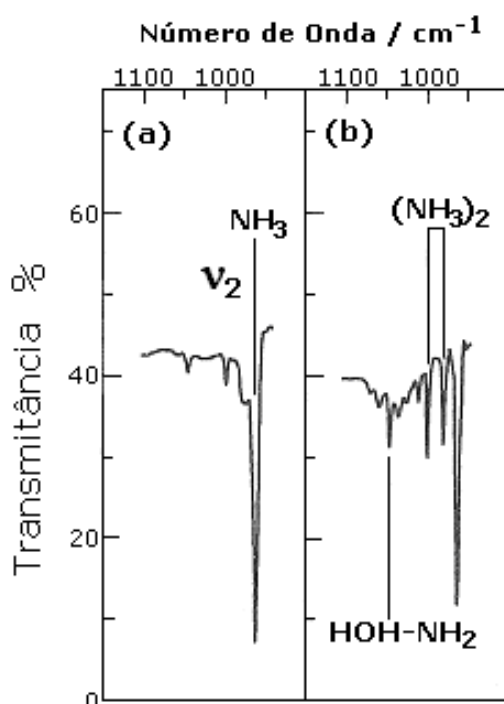
Nesta experiência são preparadas as misturas de água-nitrogênio e amônia-nitrogênio, ambas na razão de matriz ( $N_2$ :espécie) de 100:1, seguida por co-deposição a 17 K. Se as duas misturas forem depositadas com a mesma velocidade, a razão de matriz final ( $N_2$ : $H_2O$ : $NH_3$ ) será igual a 200:1:1. Os espectros de infravermelho, obtidos antes e depois do annealing, são mostrados na Figura 3.15, na região de frequências correspondente aos modos normais de estiramento O-H e N-H<sup>36-39</sup>.



**Figura 3.15:** Espectros de infravermelho nas regiões de  $\nu(O-H)$  e  $\nu(N-H)$  da água e amônia co-depositada em  $N_2$  a 17 K ( $N_2:H_2O:NH_3 = 200:1:1$ ): (a) antes e (b) depois do *annealing* a 30 K. O crescimento das bandas geradas devido a formação do complexo  $HOH-NH_3$  e dos dímeros,  $(H_2O)_2$  e  $(NH_3)_2$ , pode ser observado no *annealing*.

Nas condições do experimento, inicialmente não parece ocorrer a formação do complexo na matriz. No entanto, a matriz é aquecida (*annealing*)

para permitir a difusão, o complexo 1:1 de água-amônia é formado em quantidades apreciáveis, como demonstrado pelo aumento das bandas de infravermelho. Dímeros de água e amônia, *clusters* superiores e misturas de *clusters* também são formados. O espectro, inicialmente constituído por bandas de infravermelho associadas aos monômeros, após o *annealing* apresenta bandas associadas ao dímero água-amônia. A Figura 3.16 apresenta um padrão semelhante para o modo angular simétrico ( $\nu_2$ ) da amônia e seus equivalentes no dímero de amônia e complexo água-amônia.



**Figura 3.16:** Espectros de infravermelho na região de  $1150-900\text{ cm}^{-1}$  da água e da amônia co-depositada em  $\text{N}_2$  a 17 K ( $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3=200:1:1$ ): (a) antes e (b) depois do *annealing* a 30 K. Bandas devidas ao complexo  $\text{HOH-NH}_3$  e ao crescimento do dímero da amônia no *annealing*.



# **Capítulo 4: Metodología Computacional**

## 4. Metodologia Computacional

### 4.1. Química Quântica

O progresso substancial em Química Computacional nos últimos anos tornou os cálculos de Mecânica Quântica uma ferramenta valiosa para ajudar a elucidar uma ampla variedade de questões em química. Inicialmente, cálculos de Mecânica Quântica de moléculas eram divulgados em revistas direcionadas principalmente para os químicos teóricos. Atualmente, esses cálculos são publicados em revistas de interesse mais geral<sup>43</sup>.

Os métodos computacionais podem simplificar significativamente a interpretação dos resultados obtidos nos estudos experimentais, sendo possível, em geral, escolher um nível de exatidão que seja adequado ao estudo de propriedades desejadas. Assim, para o cálculo das propriedades, como geometrias e frequências vibracionais, distribuição de cargas (momento dipolar e polarizabilidade), energias, propriedades termodinâmicas e muitas outras, pode-se utilizar diversos métodos teóricos, desde métodos *ab initio*, que englobam, por exemplo, o método de Hartree-Fock (HF) e os métodos perturbativos de Møller-Plesset (MP), passando por métodos semi-empíricos, como AM1, MINDO/3 e PM3, e, finalmente, a teoria do funcionais de densidade (DFT). A descrição detalhada destes métodos pode ser encontrada em inúmeros livros de Mecânica Quântica e de Química Computacional<sup>43-46</sup>.

### 4.2. Equação de Schrödinger

O ponto de partida de toda descrição quântica de um sistema microscópico está na utilização da Equação de Schrödinger<sup>47</sup>. Na forma independente do tempo, esta Equação é escrita como:

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

A aparente simplicidade da Equação de Schrödinger desaparece quando da sua aplicação na descrição da estrutura de um átomo ou molécula. O operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  corresponde a um operador diferencial que permite

obter informações sobre a energia do sistema. Para um sistema molecular constituído por  $N$  núcleos (representados por letras maiúsculas) e  $n$  elétrons (representados por letras minúsculas), a descrição completa não relativística é dada por:

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

onde:

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

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

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

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

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

sendo  $\hat{T}_N$  o operador de energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_e$  o operador de energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{NN}$ ,  $\hat{V}_{Ne}$  e  $\hat{V}_{ee}$  os operadores de energia potencial de repulsão núcleo-núcleo, atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron, respectivamente.  $\hat{P}_A$  e  $\hat{p}_i$  correspondem aos operadores diferenciais de momento linear de núcleos e elétrons, respectivamente,  $Z_A$  a carga do núcleo A,  $R_{iA}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo A,  $R_{AB}$  a distância entre o núcleo A e o núcleo B,  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ,  $M_A$  a massa do núcleo A e  $m_e$  a massa do elétron.

A Equação 1 não possui uma solução analítica devido ao termo  $r_{ij}^{-1}$  presente na Equação 7. Por esta razão, algumas aproximações são

necessárias. A primeira, denominada "Aproximação de Born-Oppenheimer", consiste em assumir que os elétrons se movem em um campo de força gerado por núcleos em posições fixas. De um ponto de vista clássico, a aproximação se fundamenta no fato de que os elétrons possuem uma massa muito menor que a dos núcleos, de modo que o movimento eletrônico é muito mais rápido que o nuclear. Esta aproximação, que separa o movimento eletrônico do nuclear, possibilita fatorar a função de onda na forma:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Theta_N(\mathbf{R}), \quad (8)$$

onde  $\Phi_e$  corresponde a função de onda associada à solução da parte eletrônica da Equação de Schrödinger para um conjunto fixo de coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$  e  $\Theta_N$  a função de onda associada aos movimentos nucleares. Desta forma, a Equação de Schrödinger eletrônica pode ser separada em uma equação de onda eletrônica:

$$\hat{H}_e \Phi_e = E_e \Phi_e, \quad \hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (9)$$

e uma equação de onda nuclear:

$$\hat{H}_N \Theta_N = E \Theta_N, \quad \hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{E}_{total}(\mathbf{R}), \quad (10)$$

$$\hat{H}_N \Theta_N = E \Theta_N, \quad \hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{E}_{total}(\mathbf{R}),$$

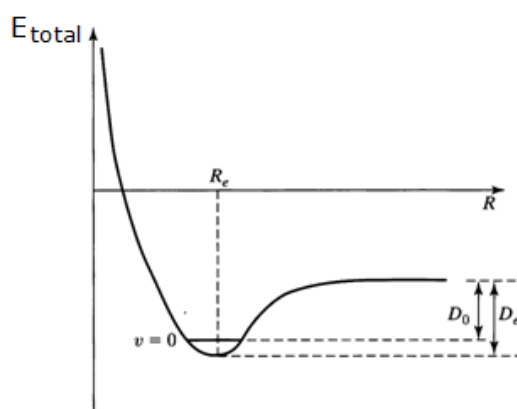
onde  $\hat{H}_e$  e  $\hat{H}_N$  correspondem aos hamiltonianos eletrônico e nuclear, respectivamente.

As principais conseqüências da aproximação de Born-Oppenheimer são o conceito de geometria molecular e o de superfície de energia potencial<sup>43</sup>. O conceito de geometria deriva da consideração de núcleos fixos na descrição da função de onda eletrônica. O conceito de superfície de energia potencial surge da inclusão do termo de repulsão núcleo-núcleo no cálculo da energia total, na condição de núcleos fixos:

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

A equação de onda nuclear, Equação 10, descreve a vibração, a rotação e a translação molecular, de modo que a energia  $E$ , solução da Equação 1, inclui a energia eletrônica, vibracional, rotacional e translacional.

O gráfico da energia total (eletrônica e nuclear) para uma molécula diatômica em função da distância internuclear  $R$  é mostrado na Figura 4.1. Quando  $R$  tende para zero a repulsão internuclear faz  $E_{\text{total}}$  tender a infinito. A separação internuclear no mínimo da curva é denominada "distância internuclear de equilíbrio" ( $R_e$ ). A diferença entre o valor da energia no mínimo da curva (em  $R = R_e$ ) e o valor correspondente a molécula dissociada (valor assintótico em  $R \rightarrow \infty$ ) corresponde a chamada "energia de dissociação no equilíbrio". No entanto, um sistema quântico sob a ação de um potencial confinador, como o correspondente ao da região próxima do ponto de equilíbrio, vibra com uma energia mínima correspondente à chamada "energia vibracional do ponto zero". No caso de um potencial parabólico, a frequência de vibração harmônica fundamental  $\nu_0$  implica em uma correção de ponto zero igual a  $\frac{1}{2}h\nu_0$ , e a "energia de dissociação" é dada por  $D_0 \approx D_e - \frac{1}{2}h\nu_0$ <sup>a</sup>. Estados eletrônicos diferentes de uma mesma molécula tem diferentes curvas de  $E_{\text{total}}(R)$  e diversos valores de  $R_e$ ,  $D_e$  e  $\nu_0$ .



**Figura 4.1:** Curva de energia potencial em função da distância internuclear para uma molécula diatômica<sup>43</sup>.

<sup>a</sup> No caso de moléculas poliatômicas diversos modos de vibração devem ser considerados na correção da energia de dissociação.

Mesmo considerando-se a aproximação de Born-Oppenheimer, a Equação de Schrödinger só pode ser resolvida exatamente para sistemas monoelétrônicos. Para sistemas multieletrônicos são necessárias aproximações adicionais. Os diversos níveis de aproximação originam os diferentes métodos de estrutura eletrônica, que serão discutidos nas próximas seções.

### 4.3. Método de Hartree-Fock-Roothaan

#### 4.3.1. Produtos de Hartree

Uma vez realizada a separação dos movimentos nucleares dos eletrônicos, o problema se restringe a resolver a Equação de Schrödinger eletrônica (Equação 9), cuja principal dificuldade, no caso de sistemas multieletrônicos, é o termo de repulsão inter-eletrônico (Equação 7). Uma alternativa consiste em dividir este termo considerando apenas as componentes monoelétrônicas. Dessa forma, a solução da Equação de Schrödinger para um sistema contendo  $n$  elétrons é dada por uma série de  $n$  equações semelhantes à Equação 9, do tipo:<sup>b</sup>

$$\left( \hat{t}_i + \sum_{A=1}^N \hat{v}_{Ai} + \hat{v}_i \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, i = 1, \dots, n, \quad (12)$$

onde  $\hat{t}_i$  é o operador de energia cinética do  $i$ -ésimo elétron,  $\hat{v}_{Ai}$  o termo de atração de todos os  $N$  núcleos pelo  $i$ -ésimo elétron e  $\hat{v}_i$  o operador de repulsão eletrônica efetiva do  $i$ -ésimo elétron. As funções  $\varphi_i$ , denominadas *orbitais*, correspondem a funções monoelétrônicas que descrevem o estado do  $i$ -ésimo elétron com energia  $\varepsilon_i$ .

A partir deste procedimento, a energia eletrônica do sistema com  $n$  elétrons é dada por:

<sup>b</sup> Para a simplificação do tratamento, assumi-se aqui um sistema de camada fechada, com número par de elétrons.

$$E_e = \frac{\int \varphi_e^* \hat{H}_e \varphi_e d\tau}{\int \varphi_e^* \varphi_e d\tau}, \quad (13)$$

e a função de onda eletrônica  $\Phi_e$  é dada pelo produto de todas as funções monoelétrônicas:

$$\Phi_e(1,2,\dots,n) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_{n-1}(n-1)\varphi_n(n) \quad (14)$$

A função de onda escrita na forma da Equação 14 é chamada de "produto de Hartree" e sugere que a função que descreve um elétron qualquer é independente de todos os outros elétrons. Por essa razão este procedimento é chamado de "modelo de partículas independentes". Deve-se chamar a atenção para o fato de que cada orbital depende unicamente das coordenadas do respectivo elétron, de modo que,

$$\varphi_i(i) = \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (14)$$

As idéias contidas neste procedimento foram propostas por Douglas R. Hartree<sup>48</sup>. Neste modelo a repulsão eletrônica é considerada através de um potencial efetivo. Segundo Hartree, em um sistema contendo dois elétrons o elétron 1 sofre a ação de um campo médio produzido pelo elétron 2 na forma:

$$\hat{V}_1 = \frac{\varphi_2^* \varphi_2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (16)$$

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

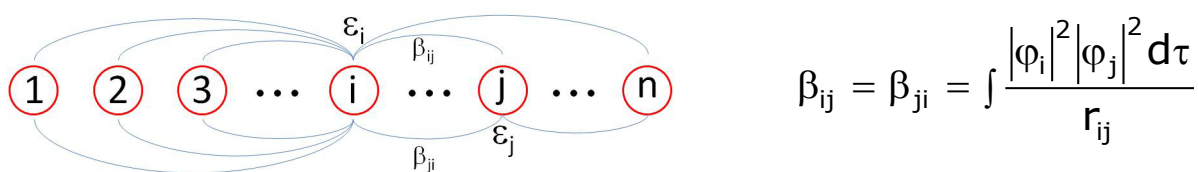
$$\hat{V}_i = \sum_{j \neq i}^n \frac{\varphi_j^* \varphi_j}{r_{ij}} d\tau_j. \quad (17)$$

A partir do procedimento de Hartree, a Equação 9, que correspondia a uma equação diferencial, passa a ser representada por  $n$  equações integro-diferenciais, cuja resolução depende dos orbitais. Com isso, tem-se o seguinte problema: para resolver a Equação 12 é preciso conhecer as funções  $\varphi_i$ , e uma

maneira de obter estas funções é a partir da própria equação. Este aparente impasse foi resolvido a partir de um procedimento autoconsistente:

- (i) Constrói-se o sistema com  $n$  Equações 12 a partir de um conjunto de funções  $\varphi_i$  aproximadas, denominadas "funções-tentativa";
- (ii) Da resolução do sistema de Equações 12 obtém-se um novo conjunto de funções  $\varphi_i$  e suas respectivas energias  $\varepsilon_i$ , com as quais se determina a energia eletrônica  $E_e$ ;
- (iii) A partir do novo conjunto de funções  $\varphi_i$  constrói-se um novo sistema de Equações 12 e se repete a etapa (ii) até que a autoconsistência tenha sido atingida (ou até que um critério de exceção, como uma instabilidade numérica, interrompa o ciclo).

De acordo com o Princípio Variacional de Rayleigh-Ritz<sup>43</sup>, o melhor conjunto de funções  $\varphi_i$  (que satisfazem as condições de contorno do problema) é o que minimiza a energia eletrônica  $E_e$  (Equação 13). É importante salientar que a energia eletrônica não é dada pela soma das energias  $\varepsilon_i$  dos orbitais  $\varphi_i$ . A energia  $\varepsilon_i$  leva em conta a repulsão inter-eletrônica entre o elétron  $i$  e os demais elétrons  $j$  (Equação 17), de modo que a soma de  $\varepsilon_i$  contabiliza a interação entre um par  $i$  e  $j$  duas vezes (Esquema 1).



Esquema 1.

Por esta razão a resolução da Equação 13 leva a:

$$E_e = \sum_i \varepsilon_i - \sum_i v_i, \quad v_i = \int \varphi_i^* \hat{v}_i \varphi_i d\tau \quad (18)$$



### 4.3.2. Determinantes de Slater

O método de Hartree não considera uma característica importante das partículas sub-atômicas que é a indistinguibilidade. Além disso, em 1925, Uhlenbeck e Goudsmit<sup>49</sup> propuseram que o elétron possui um momento angular intrínseco, denominado spin. Em 1928, Dirac<sup>50</sup> desenvolveu a mecânica quântica relativística de um elétron e, em seu tratamento, o spin do elétron surge naturalmente, com dois estados possíveis associados aos números quânticos  $+1/2$  e  $-1/2$ . Como o spin do elétron é semi-inteiro, a função de onda eletrônica deve ser anti-simétrica. Estes dois aspectos (indistinguibilidade e anti-simetria) não são considerados na função de onda de Hartree.

As funções de onda apresentadas até agora levam em consideração apenas as coordenadas espaciais dos elétrons. A inclusão do spin do elétron necessita de uma coordenada adicional: a coordenada de spin ( $\xi$ ). Assim, a função de onda apresentada na Equação 14 deve ser reescrita como:

$$\Phi_e(1,2,\dots,n) = \phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\phi_n(\mathbf{x}_n), \phi_i(\mathbf{x}_i) = \phi_i(\vec{r}_i, \xi_i) \quad (19)$$

As funções  $\phi$  são denominadas *spin-orbitais*. Os spin-orbitais podem ser fatorados considerando-se que as coordenadas espaciais são independentes das coordenadas de spin, ou seja:

$$\Phi(\mathbf{x}_i) = \phi_i(\vec{r}_i)\omega(\xi_i), \quad (20)$$

onde  $\omega(\xi_i)$  é a função de spin.

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

$$\Phi_e(1,2,\dots,i,j,\dots,n) = -\Phi_e(1,2,\dots,j,i,\dots,n) \quad (21)$$

Uma maneira simples de se construir funções de onda anti-simétricas e ainda incluir a indistinguibilidade dos elétrons é através de determinantes do tipo:

$$\Phi_e(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_n) & \phi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \quad (22)$$

O primeiro fator à direita da Equação 22 corresponde ao fator de normalização. A anti-simetria é automaticamente satisfeita pela representação da função da onda na forma de determinantes, uma vez que a troca de duas coordenadas dos spin-orbitais, que equivale a trocar duas linhas do determinante, faz com que a função de onda mude de sinal. Esta forma de representação de funções de onda foi proposta por Slater<sup>51</sup> e, conseqüentemente, a função de onda obtida pela Equação 21 recebe o nome de "determinante de Slater".

A utilização de determinantes de Slater no método de Hartree, por sua vez, foi à correção sugerida por V. Fock<sup>52</sup>. A utilização de uma função de onda eletrônica determinantal garante a condição de anti-simetria, um requisito necessário para satisfazer ao Princípio de Exclusão de Pauli. De acordo com este princípio, dois elétrons não podem ocupar o mesmo conjunto de spin-orbitais, ou seja, não podem possuir o mesmo conjunto de números quânticos. No determinante de Slater isto equivaleria a existência de duas colunas idênticas, o que anula o determinante.

Os spins-orbitais podem ser serem fatorados considerando-se que as coordenadas espaciais são independentes das coordenadas de spin, ou seja:

$$\varphi_i(x_i, y_i, z_i, \xi_i) = \phi_i(x_i, y_i, z_i)\varpi(\xi) \quad (22)$$

onde  $\varpi(\xi)$  é a função de spin.

A utilização de funções de onda anti-simétricas por Fock introduziu o princípio automático de restrição de dois elétrons por orbital. Curiosamente, embora o desenvolvimento matemático tenha se tornado mais complexo, as equações finais são muito semelhantes à Equação 12. Outro aspecto é que, nas equações de Hartree, o termo de repulsão eletrônica apresenta características puramente coulômbicas. Com o uso das funções de onda anti-simétricas verifica-se que o termo de repulsão eletrônica apresenta uma componente coulômbica e outra de natureza puramente quântica, denominada “termo de troca”. Pode-se dizer que o termo de troca constitui a primeira correção dos efeitos de correlação eletrônica no modelo de Hartree.

#### 4.3.2. Combinação Linear de Orbitais Atômicos

O método de Hartree-Fock, discutido anteriormente, representou uma etapa importante para a utilização da Mecânica Quântica em sistemas químicos. Contudo, a aplicação inicial do método era restrita a átomos. Apenas no caso atômico é que as equações de Hartree-Fock podiam ser resolvidas numericamente. Modificações no procedimento de Hartree-Fock para descrever moléculas foi proposto por Roothaan em 1951<sup>53</sup>.

A proposta de Roothaan consistia em combinar orbitais atômicos que, para o caso de sistemas com muitos elétrons, são funções aproximadas, para formar orbitais moleculares. Este procedimento é conhecido como “Combinação Linear de Orbitais Atômicos” (LCAO, do inglês “Linear Combination of Atomic Orbitals”). A sugestão de Roothaan não foi a criação das combinações lineares dos orbitais atômicos, mas a sua utilização nas equações de Hartree-Fock. No procedimento de Roothaan, inicialmente se deve considerar que um orbital atômico ou molecular  $\varphi_i$  pode ser escrito através da expansão:

$$\varphi_i = \sum_k^m C_{ki} \chi_k \quad (23)$$

onde  $C_{ki}$  corresponde aos coeficientes da expansão dos orbitais  $\varphi_i$ , obtidos a partir da combinação de  $m$  funções de base  $\chi_k$  previamente escolhidas<sup>c</sup>. Cada orbital atômico ou molecular terá seu próprio conjunto de coeficientes, que apresentará as propriedades características daquele orbital.

Para simplificar a notação, a Equação 12 será reescrita como:

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (24)$$

onde  $\hat{F}$  é o operador de Fock. A partir da Equação 24, pode-se notar que, para cada orbital atômico ou molecular, tem-se uma equação de autovalor<sup>d</sup>.

Substituindo-se a Equação 23 na Equação 24, tem-se:

$$\hat{F} \sum_k C_{ki} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k C_{ki} \chi_k \quad (25)$$

As únicas variáveis conhecidas nesta equação são as funções  $\chi_k$  e o operador inicial de Fock. A solução desta equação implica em determinar os valores dos coeficientes da combinação linear de todos os orbitais ocupados e suas respectivas energias. Considerando-se que se tenha um conjunto de  $m$  funções do tipo  $\chi$ , inicia-se o processo de solução multiplicando-se a Equação 26 por cada uma das funções  $\chi_i$  e integra-se sobre todo o espaço de variáveis. Isto criará um conjunto de  $m$  equações do tipo:

$$\int \chi_i \hat{F} \sum_k^m c_{ki} \chi_k d\tau = \int \chi_i \varepsilon_i \sum_k^m c_{ki} \chi_k d\tau \quad (26)$$

Esta equação pode ser rearranjada para:

$$\sum_k^m c_{ki} \left( \int \chi_i \hat{F} \chi_k d\tau \right) = \varepsilon_i \sum_k^m c_{ki} \left( \int \chi_i \chi_k d\tau \right) \quad (27)$$

ou, empregando-se uma notação matricial para as integrais entre parênteses, tem-se:

<sup>c</sup> As funções  $\chi_k$  são também chamadas "orbitais atômicos", embora, em geral, não sejam soluções da equação de Schrödinger atômica.

<sup>d</sup> A Equação 24 é uma pseudo-equação de autovalor, uma vez que o operador de Fock depende das soluções de  $\varphi_i$ .

$$\sum_k^m \mathbf{F}_{ik} \mathbf{c}_{ki} = \sum_k^m \mathbf{S}_{ik} \mathbf{c}_{ki} \varepsilon_i , \quad (28)$$

onde:

$$\mathbf{F}_{ik} = \int \chi_i \hat{\mathbf{F}} \chi_k d\tau , \quad (29)$$

e

$$\mathbf{S}_{ik} = \int \chi_i \chi_k d\tau . \quad (30)$$

O elemento de matriz  $\mathbf{F}_{ik}$  corresponde à integral de energia empregando as funções  $\chi_i$  e  $\chi_k$  e o elemento  $\mathbf{S}_{ik}$  corresponde à chamada “integral de recobrimento”, que corresponde a uma medida da sobreposição das funções  $\chi_i$  e  $\chi_k$ .

A Equação 28 pode ainda ser rearranjada da seguinte forma:

$$\sum_k^m (\mathbf{F}_{ik} - \mathbf{S}_{ik} \varepsilon_i) \mathbf{c}_{ki} = 0 . \quad (31)$$

A Equação 31 implica em um sistema de  $n$  equações para a determinação dos coeficientes  $\mathbf{c}_{ki}$ . Para a obtenção da solução não-trivial, impõe-se a condição:

$$|(\mathbf{F}_{ik} - \mathbf{S}_{ik} \varepsilon_i)| = 0 . \quad (32)$$

A Equação 32 é denominada “Equação Secular” ou “Determinante Secular”.

Desta forma, determinam-se as raízes do determinante e, substituindo-se estes valores na Equação 31, obtêm-se os coeficientes da combinação linear do respectivo orbital molecular. Uma vez que o operador de Fock e, conseqüentemente, os elementos  $\mathbf{F}_{ik}$  da Equação 32 dependem da função de

onda, ou seja, dos coeficientes, utiliza-se um procedimento autoconsistente para obter o melhor conjunto de coeficientes para os orbitais.

A Equação 28 pode também ser escrita de uma maneira computacionalmente mais conveniente, como:

$$FC = SCE \quad (33)$$

Esta equação apresenta as características que permitem a aplicação de técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes da combinação linear e as energias dos orbitais moleculares.

Um aspecto extremamente importante diz respeito às possíveis soluções obtidas da Equação 33. As matrizes representadas por esta equação são de ordem  $m$ , o que corresponde a obter um número de soluções (energia e orbitais) maior do que o necessário. O número de orbitais duplamente ocupados,  $n/2$ , é sempre menor ou, em raras ocasiões, igual ao número de funções de base,  $m$ . A escolha das soluções desejadas é feita através dos orbitais que apresentam menor energia. Em outras palavras, a partir da solução da Equação 33, obtém-se  $m$  diferentes orbitais moleculares. Organizam-se estes orbitais em ordem crescente de energia e escolhem-se os  $n$  orbitais de menor energia. Através da especificação dos orbitais ocupados pode-se determinar a energia eletrônica total do sistema e qualquer outra propriedade de interesse.

Os orbitais desocupados ou virtuais e as respectivas energias obtidas através da solução da Equação 33 não são caracterizados corretamente. A definição do operador de Fock leva em consideração a distribuição eletrônica e, conseqüentemente, todos os orbitais ocupados, ou seja, a interação de cada um dos elétrons em um determinado orbital em relação ao campo médio de todos os outros orbitais ocupados. Desta forma, os orbitais virtuais são obtidos experimentando a interação de um elétron nesse orbital com todos os orbitais ocupados. Conseqüentemente, os orbitais virtuais apresentam uma característica mais próxima dos orbitais do íon negativo em um estado excitado do que do sistema neutro.

Outro aspecto importante também deve ser discutido com relação à Equação 33. A simplificação utilizada para apresentar as equações de Hartree-Fock-Roothaan esconde uma consideração que deve ser salientada. Admitiu-se que a Equação 24 pudesse ser utilizada como ponto de partida e, em função dela, efetuou-se a substituição da expansão dos orbitais atômicos ou moleculares em termos de funções de base, chegando-se, finalmente, na representação da equação secular. Entretanto, uma demonstração rigorosa utiliza um procedimento extremamente importante, denominado "ajuste variacional", segundo o qual os coeficientes da combinação linear são obtidos em função da minimização da energia eletrônica total do sistema. Em outras palavras, ao resolver-se a Equação 33 estão sendo escolhidos os coeficientes da combinação linear das funções de base que minimizam a energia eletrônica total do sistema. Porém estes coeficientes não são os únicos parâmetros que podem ser ajustados para que a energia eletrônica seja mínima, pois existem outros parâmetros que estão incorporados no tipo de função de base que está sendo utilizada. Quaisquer destes ajustes, que levam a energia eletrônica a um mínimo, correspondem às aplicações do método variacional.

#### **4.4. Teoria da Perturbação de Møller-Plesset**

##### **4.4.1 Energia de Correção Eletrônica**

As energias calculadas pelo método Hartree-Fock apresentam erros da ordem de 1-2% para cálculos que envolvem átomos leves<sup>43</sup>. Em termos absolutos, erros desta magnitude não teriam representatividade, mas, para sistemas químicos, este erro é bastante relevante. Por exemplo, a energia total do átomo de carbono é cerca de -1000 eV, e 1% deste corresponde a -10 eV, que é da ordem de grandeza da energia da ligação química. Sendo assim, cálculos Hartree-Fock de energia de ligação, pela diferença entre as energias atômica e molecular, apresentam resultados poucos confiáveis. Dessa forma, faz-se necessário melhorar as funções de onda e as energias Hartree-Fock. Uma função de onda Hartree-Fock leva em consideração as interações entre elétrons apenas de forma média. As interações instantâneas entre os elétrons

devem ser consideradas. Dessa forma, os movimentos de elétrons são correlacionados, ou seja, há uma correlação eletrônica que precisa ser considerada.

A energia de *correlação eletrônica*  $E_{\text{corr}}$  é definida como sendo a diferença entre a energia exata não relativística  $E_{\text{exata}}$  e a energia obtida no chamado limite Hartree-Fock (não relativística), que corresponde à energia Hartree-Fock na expansão completa do conjunto de funções de base:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}^{\text{Limite}} \quad (34)$$

#### 4.4.2 Notação de Dirac

Até agora não foi utilizada uma notação específica para escrever as integrais descritas anteriormente. Para simplificar a notação de funções de ondas e integrais multidimensionais que surgem no cálculo da energia eletrônica utiliza-se a notação de Dirac ou notação *bra-ket*, cuja equivalência com as integrais convencionais é dada por <sup>43-45</sup>:

$$\left\{ \begin{array}{l} |m\rangle = |\psi_m\rangle \quad \square \quad \psi_m \quad \square \quad \langle m| = \langle \psi_m| \quad \square \quad \psi_m^* \\ \langle m|n\rangle = \int \psi_m^* \psi_n \, d\mathbf{r} = S_{mn} \\ \langle m|H|n\rangle = \int \psi_m^* H \psi_n \, d\mathbf{r} = H_{mn} \end{array} \right. \quad (35)$$

O *bra*  $\langle m|$  denota o conjugado de uma função de onda complexa com número quântico  $m$  (representado a esquerda do operador), o *ket*  $|n\rangle$  denota uma função de onda com número quântico  $n$  (representado a direita do operador) e a combinação *bracket*  $\langle m|H|n\rangle$  denota que a expressão completa deve ser integrada sobre todas as coordenadas. O *bracket* freqüentemente se refere a um elemento de matriz.

#### 4.4.3 Método Perturbativo de Muitos Corpos

Os métodos perturbativos se baseiam na consideração de que o problema a ser resolvido difere pouco de um problema que já tenha sido solucionado (exata ou aproximadamente)<sup>43,44</sup>. Assume-se que seja possível



definir um operador Hamiltoniano  $H$  em duas partes: uma de referência  $H_0$  e outra referente a perturbação  $V$ . A premissa dos métodos perturbativos é que o valor esperado da perturbação seja pequeno quando comparado com o valor esperado do operador de referência.

O operador Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad 0 \leq \lambda \leq 1, \\ \hat{H}_0 |\Phi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)} |\Phi_i^{(0)}\rangle, \\ \hat{H} |\Phi_i\rangle &= E_i |\Phi_i\rangle,\end{aligned}\tag{36}$$

onde  $\lambda$  é um fator que descreve a extensão da perturbação, variando continuamente entre 0 (ausência de perturbação) e 1 (quando a perturbação for completamente introduzida), sendo  $\Phi_i^{(0)}$  as soluções do sistema não perturbado e  $\Phi_i$  as soluções do sistema perturbado. Como a perturbação aumenta continuamente de zero para valores finitos, a energia e a função de onda também mudam continuamente. Dessa forma, as soluções da equação de Schrödinger para o sistema perturbado pode ser escrita como expansões em séries em função do parâmetro  $\lambda$ :

$$|\Phi_i\rangle = \lambda^0 |\Phi_i^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\Phi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Phi_i^{(3)}\rangle + \dots = \sum_k \lambda^k |\Phi_i^{(k)}\rangle, \tag{37}$$

$$E_i = \lambda^0 E_i^{(0)} + \lambda^1 E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots = \sum_k \lambda^k E_i^{(k)}. \tag{38}$$

Para  $\lambda = 0$ , tem-se  $\Phi_i = \Phi_i^{(0)}$  e  $E_i = E_i^{(0)}$ , que correspondem a função de onda e a energia do sistema não perturbado (soluções de ordem zero). Os demais termos correspondem as correções na função de onda e na energia:  $\Phi_i^{(1)}$  e  $E_i^{(1)}$  são as correções de primeira ordem,  $\Phi_i^{(2)}$  e  $E_i^{(2)}$  as de segunda ordem, e assim sucessivamente.

É conveniente escolher a função de onda perturbada  $\Phi_i$  como sendo uma função normalizada em relação à função de onda não perturbada  $\Phi_i^{(0)}$ . Isto corresponde a assumir que todos os termos de correções são ortogonais com relação à função de onda de referência:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i \rangle &= \langle \Phi_i^{(0)} | \left( \sum_k \lambda^k | \Phi_i^{(k)} \rangle \right) \rangle = \mathbf{1} , \\ \square \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(2)} \rangle + \dots &= \mathbf{1} , \\ \square \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(0)} \rangle &= \mathbf{1}, \quad \langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(k)} \rangle = \mathbf{0}, \quad k \neq 0 . \end{aligned} \quad (39)$$

A partir da expansão da função de onda e da energia (Equação 37 e Equação 38) e a condição de normalização da função de onda (Equação 39), tem-se:

$$\begin{aligned} \left( \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \right) \left( \sum_k \lambda^k | \Phi_i^{(k)} \rangle \right) &= \left( \sum_j \lambda^j E_i^{(j)} \right) \left( \sum_k \lambda^k | \Phi_i^{(k)} \rangle \right) , \\ \sum_k \lambda^k \hat{H}_0 | \Phi_i^{(k)} \rangle + \sum_k \lambda^{k+1} \hat{V} | \Phi_i^{(k)} \rangle &= \sum_{j,k} \lambda^{j+k} E_i^{(j)} | \Phi_i^{(k)} \rangle . \end{aligned} \quad (40)$$

Agrupando-se os termos com os mesmos expoentes de  $\lambda$  observa-se que, independentemente do valor deste parâmetro, uma solução para a Equação 40 se torna:

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \hat{H}_0 | \Phi_i^{(0)} \rangle &= E_i^{(0)} | \Phi_i^{(0)} \rangle \\ \lambda^1 : \hat{H}_0 | \Phi_i^{(1)} \rangle + \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle &= E_i^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(1)} | \Phi_i^{(0)} \rangle \\ \lambda^2 : \hat{H}_0 | \Phi_i^{(2)} \rangle + \hat{V} | \Phi_i^{(1)} \rangle &= E_i^{(0)} | \Phi_i^{(2)} \rangle + E_i^{(1)} | \Phi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(2)} | \Phi_i^{(0)} \rangle \\ \vdots & \\ \lambda^n : \hat{H}_0 | \Phi_i^{(n)} \rangle + \hat{V} | \Phi_i^{(n-1)} \rangle &= \sum_k^n E_i^{(k)} | \Phi_i^{(n-k)} \rangle . \end{aligned} \quad (41)$$

Estas são as equações de ordem zero e ordens superiores, até a  $n$ -ésima ordem.

Para cada equação em  $\lambda^n$ , multiplicando-se o lado esquerdo por  $\Phi_i^{(0)}$  e integrando-se sobre o espaço das coordenadas, levando-se em conta a ortonormalização das funções  $\Phi_i^{(k)}$ , obtém-se soluções para a correção de  $n$ -ésima ordem na energia:

$$\begin{aligned}
\lambda^0 : E_i^{(0)} &= \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_i^{(0)} \rangle \\
\lambda^1 : E_i^{(1)} &= \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle \\
\lambda^2 : E_i^{(2)} &= \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(1)} \rangle \\
&\vdots \\
\lambda^n : E_i^{(n)} &= \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(n-1)} \rangle
\end{aligned} \tag{42}$$

A equação de ordem zero corresponde à equação de Schrödinger para o sistema não perturbado. A correção de primeira ordem na energia corresponde ao valor esperado da perturbação, calculada a partir da função de onda de referência  $\Phi_i^{(0)}$ . A correção de segunda ordem na energia depende da correção de primeira ordem na função de onda  $\Phi_i^{(1)}$ . Analogamente, a correção de ordem  $n$  na energia depende da correção de ordem  $n-1$  na função de onda.

Desde que as soluções para a equação de Schrödinger para o sistema não perturbado gerem um conjunto completo de funções  $\Phi_i^{(0)}$ , a correção de  $n$ -ésima ordem para a função de onda  $\Phi_i^{(n)}$  pode ser expandida nestas funções, na forma:

$$|\Phi_i^{(n)}\rangle = \sum_k c_k^{(n)} |\Phi_k^{(0)}\rangle. \tag{43}$$

Este procedimento é denominado *Teorema da Perturbação de Rayleigh-Schrödinger*.

Da condição de ortonormalidade das funções  $\Phi_i^{(k)}$ , Equação 39, tem-se:

$$c_k^{(n)} = \langle \Phi_k^{(0)} | \Phi_i^{(n)} \rangle, \tag{44}$$

logo:

$$|\Phi_i^{(n)}\rangle = \sum_k \langle \Phi_k^{(0)} | \Phi_i^{(n)} \rangle |\Phi_k^{(0)}\rangle \Rightarrow \sum_k |\Phi_k^{(0)}\rangle \langle \Phi_k^{(0)} | = \hat{1}. \tag{45}$$

Dessa forma, a partir da Equação 41 e da Equação 43, obtém-se as correções de ordem  $n-1$  para a função de onda perturbada e, a partir destas, as correções de ordem  $n$  para a energia. Por exemplo, as correções de segunda e terceira ordem na energia são dadas por:

$$E_i^{(2)} = \sum_k \frac{\left| \langle \Phi_i^{(0)} | \hat{V} | \Phi_k^{(0)} \rangle \right|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (46)$$

$$E_i^{(3)} = \sum_{mn} \frac{\langle \Phi_i^{(0)} | \hat{V} | \Phi_n^{(0)} \rangle \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{V} | \Phi_m^{(0)} \rangle \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{V} | \Phi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})(E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} + \dots \quad (47)$$

As expressões para correções de ordens superiores são progressivamente mais complexas que as obtidas para a segunda e terceira ordem. O ponto principal, contudo, é que todas as correções podem ser expressas em termos de elementos de matriz associados ao operador de perturbação sobre funções de onda não perturbadas e valores de energias associados aos estados não-perturbados.

#### 4.4.4 Método Perturbativo de Møller-Plesset

A aplicação da teoria de perturbação de muitos corpos no tratamento do problema da correlação eletrônica foi realizada em 1934 por Møller e Plesset<sup>54</sup>. Neste caso, o Hamiltoniano eletrônico  $H$  é dividido em um termo não perturbado  $H_0$  e um termo perturbado  $\lambda V$ :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_i^N \hat{F}_i = \sum_i^N \left[ \hat{h}_i + \sum_{j>i}^N (\hat{j}_{ij} - \hat{k}_{ij}) \right] = \sum_i^N \hat{h}_i + \sum_{j>i}^N \langle \hat{g}_{ij} \rangle \\ &= \sum_i^N \hat{h}_i + 2 \langle \hat{V}_{ee} \rangle \end{aligned} \quad (48)$$

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = V_{ee} - 2 \langle \hat{V}_{ee} \rangle = \sum_{j>i}^N \left( \hat{g}_{ij} - \langle \hat{g}_{ij} \rangle \right) \quad (49)$$

A função de onda de ordem zero é a função de onda Hartree-Fock e a energia de ordem zero é o somatório das energias dos orbitais moleculares:

$$E^{(0)} = \langle \Phi^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi^{(0)} \rangle = \sum_i^N \varepsilon_i . \quad (50)$$

A correção de primeira ordem da energia é o valor esperado do operador perturbado sobre a função de onda de ordem zero:

$$E^{(1)} = \langle \Phi^{(0)} | \hat{V} | \Phi^{(0)} \rangle = \langle \hat{V}_{ee} \rangle - 2 \langle \hat{V}_{ee} \rangle = - \langle \hat{V}_{ee} \rangle . \quad (51)$$

Esta correção, que superestima a repulsão elétron-elétron, juntamente com a energia de ordem zero, corresponde a energia Hartree-Fock.

Utilizando a notação  $MP_n$  para indicar a energia total até a correção de ordem  $n$ ,  $E(MP_n)$  para indicar a correção de ordem  $n$  e  $E(HF)$  para a energia Hartree-Fock, tem-se:

$$MP_0 = E(MP_0) = \sum_i^N \varepsilon_i \quad (52)$$

$$MP_1 = E(MP_0) + E(MP_1) = E(HF)$$

Dessa forma, a inclusão da energia de correlação eletrônica começa a partir da segunda ordem e envolve somente um somatório sobre determinantes duplamente excitados. Estes podem ser gerados pela promoção de dois elétrons de orbitais ocupados  $i$  e  $j$  para orbitais virtuais  $a$  e  $b$ . O somatório precisa ser realizado de forma que cada estado excitado seja contado uma única vez:

$$E(MP_2) = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{vir}} \frac{|\langle \Phi^{(0)} | \hat{V} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{E^{(0)} - E_{ij}^{ab}} . \quad (53)$$

Os elementos de matriz entre a função de onda Hartree-Fock e os estados duplamente excitados são dados pelas integrais de dois elétrons sobre os orbitais moleculares. Portanto, a diferença da energia total entre os dois determinantes de Slater pode ser expresso pela diferença entre a energia dos

orbitais moleculares (teorema de Koopmans) e a expressão para a correção de segunda ordem de Møller Plesset é:

$$E(\text{MP}_2) = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{vir}} \frac{\left| \langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (54)$$

Uma vez que as integrais de dois elétrons sobre os orbitais moleculares são calculadas, a correção de segunda ordem na energia eletrônica pode ser obtida como um somatório de tais integrais, na ordem de  $m^5$  integrais, sendo  $m$  o número de funções de base.

#### 4.5. Teoria do Funcional da Densidade

A *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT, do inglês Density Functional Theory) é uma construção teórica que visa resolver a equação de Schrödinger com base na densidade eletrônica  $\rho$ , um observável mecânico-quântico que descreve a distribuição de carga em uma molécula, a partir de uma formulação mais acessível em termos da Química Descritiva<sup>55</sup>. A proposta do método DFT é calcular as propriedades moleculares sem fazer uso do conceito abstrato de função de onda multi-eletrônica, reduzindo significativamente a dimensionalidade do problema e incluindo a correlação eletrônica. De acordo com o método DFT, para um sistema contendo  $n$  elétrons  $\rho(\mathbf{r})$  representa a densidade total de elétrons em determinado ponto  $\mathbf{r}$  do espaço e a energia eletrônica do estado fundamental  $E_e^{(0)}$  é um funcional da densidade, ou seja,  $E_e^{(0)} = E[\rho(\mathbf{r})]$ <sup>56</sup>.

A primeira aplicação da densidade eletrônica para descrever propriedades físicas ocorreu em 1900<sup>57</sup>, ou seja, apenas três anos após a descoberta do elétron por Thompson em 1897, sendo, portanto, bem anterior ao formalismo da função de onda de Schrödinger. Desta proposta surgiu o primeiro modelo para a condução térmica e elétrica em metais, que ficou conhecida como *Teoria de Drude*. Esta teoria foi construída descrevendo-se o movimento eletrônico na superfície de um metal como o de um gás homogêneo de elétrons, ou seja, como um sistema de partículas

independentes, sem interação intereletrônica. Posteriormente, Sommerfeld usou a estatística de Maxwell-Boltzmann para obter a função de distribuição das velocidades dos elétrons na superfície de um metal a partir do modelo de Drude. O formalismo de Drude-Sommerfeld<sup>58</sup> foi utilizado com sucesso para prever a resistividade infinita e a 1ª lei de Ohm. Contudo, outras propriedades de metais, como o calor específico, não eram bem descritas pela teoria.

A solução para este problema só ocorreu com o desenvolvimento de uma nova estatística para a distribuição de elétrons fundamentada nas regras da Mecânica Quântica, por exemplo, no *Princípio de Exclusão de Pauli*. Assim surgiu o modelo de Fermi-Dirac. Neste modelo os elétrons ainda são tratados como partículas independentes, mas o formalismo do modelo já contém os princípios quânticos. Com base nesta nova estatística, em 1927, Thomas e Fermi<sup>59,60</sup> desenvolveram o primeiro modelo DFT fundamentado na Mecânica Quântica. Neste modelo, a densidade eletrônica é obtida considerando-se um gás uniforme de elétrons. Assim, para um sistema com  $n$  elétrons ocupando um volume  $V$ , um gás uniforme de elétrons é definido como sendo aquele no qual, no limite quando  $n \rightarrow \infty$  e  $V \rightarrow \infty$ , a densidade eletrônica  $\rho = n/V$  permanece constante. Dessa forma, a densidade eletrônica parece simplificar a descrição de sistemas com muitos elétrons. No modelo de Thomas-Fermi, a energia total, descrita como um funcional da densidade do sistema, é separada nas suas contribuições cinética e potencial, da forma:

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho], \quad (55)$$

onde  $T_{TF}[\rho]$  é a energia cinética de Thomas-Fermi,  $E_{ne}[\rho]$  é a energia potencial de atração núcleo-elétron e  $J[\rho]$  é a energia potencial de repulsão elétron-elétron.

Deve-se notar que cada um dos termos da Equação 55 é um funcional da densidade. No modelo de Thomas-Fermi, esses termos são descritos como:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (56)$$

$$E_{\text{ne}}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (57)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (58)$$

onde a constante  $C_F$  é dada por  $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$ .

O modelo de Thomas-Fermi possibilitou a obtenção da energia de um átomo a partir do funcional da energia cinética, conforme a Equação 56, combinado com as expressões clássicas para a atração elétron-núcleo e a repulsão elétron-elétron, as quais também são funcionais da densidade.

Apesar do modelo de Thomas-Fermi ter representado uma etapa importante para o desenvolvimento do formalismo DFT, o modelo apresenta dois problemas que comprometem bastante os resultados:

- (i) A expressão para o funcional da energia cinética é bastante aproximado, dado que considera uma distribuição uniforme de elétrons;
- (ii) O modelo não considera o termo de troca no potencial de repulsão elétron-elétron.

Este último problema foi resolvido por Dirac<sup>61</sup> em 1930. O termo de troca de Dirac é dado por:

$$K_D[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (59)$$

onde  $C_X = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$  é uma constante. Desta forma, temos o modelo DFT de

Thomas-Fermi-Dirac (TFD):



$$E_{\text{TFD}}[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + K_{\text{D}}[\rho] \quad (60)$$

A aproximação de um gás uniforme de elétrons, no qual os elétrons são descritos como um sistema de partículas independentes, resulta em erros de 15-50% na energia total no modelo TFD. Sendo assim, os resultados para átomos são muito imprecisos e a teoria não prediz ligações em moléculas.

Na década de 50, Slater sugeriu modificações no termo de troca, como uma tentativa de melhorar a descrição do potencial de repulsão elétron-elétron, onde:

$$K_{\text{S}}[\rho] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (61)$$

sendo  $\alpha=1$ . No modelo de Dirac (Equação 59)  $\alpha=2/3$ . As idéias de Slater, conjuntamente com a teoria de Hartree-Fock, deram origem ao método de Hartree-Fock-Slater, também denominado por "método  $X\alpha$ ", que representou um dos primeiros esquemas, baseados na teoria dos funcionais da densidade, a serem usados para descrever sistemas multieletrônicos.

Apesar do relativo sucesso do formalismo de Thomas-Fermi-Dirac e de Slater, ainda não existia um formalismo que estabelecesse a dependência direta de  $\rho(\mathbf{r})$  com o Hamiltoniano eletrônico e, portanto, com a energia eletrônica do sistema, em termos quânticos. Também não se conhecia uma maneira de determinar  $\rho(\mathbf{r})$  para moléculas, analogamente ao que acontece com a determinação de  $\Phi_e$  pelo método Hartree-Fock, por exemplo.

A base quântica para teoria DFT surgiu a partir da contribuição de Walter Kohn. Conceitos modernos desta teoria foram inicialmente formulados para estados não-degenerados e encontram-se nos trabalhos de Hohenberg e Kohn<sup>62</sup> (1964) sobre gás de elétrons não-homogêneos e de Kohn e Sham<sup>63,64</sup> (1965 e 1966) para o desenvolvimento de equações auto-consistentes, incluindo-se efeitos de troca e correlação, posteriormente generalizados por Levy<sup>65</sup> (1979) e Lieb<sup>66</sup> (1983) para sistemas contendo estados degenerados.

Esses autores provaram a existência de uma teoria de Thomas-Fermi exata e essa metodologia recebe a denominação de *Teoria do Funcional da Densidade*.

#### 4.5.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964 a publicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn<sup>62</sup> representou um marco para a confirmação da teoria DFT. Estes teoremas são descritos a seguir:

1º. Teorema da Existência- Existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica e as posições nucleares, ou seja, o potencial externo. Assim, o Hamiltoniano e, conseqüentemente, todas as propriedades derivadas deste podem ser obtidas a partir da densidade eletrônica. O potencial externo e o número de elétrons determinam o hamiltoniano do sistema e as propriedades moleculares do estado fundamental são descritas por funcionais da densidade eletrônica<sup>e</sup>.

2º. Teorema Variacional- Semelhante ao que acontece com os orbitais moleculares para a função de onda, o funcional da densidade também pode ser obtido pelo método variacional. Neste procedimento, a partir da densidade eletrônica aproximada  $\tilde{\rho}(r)$ , pode-se determinar o Hamiltoniano correspondente (1º Teorema) e usar este para obter a energia pela Equação de Schrödinger. As funções da densidade eletrônica que conduzam a menor energia serão as mais corretas.

Assim, a partir de  $\tilde{\rho}(r)$ , sendo  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho}(r) dr = n$ , tem-se que a energia eletrônica aproximada será um limite superior da energia eletrônica exata do estado fundamental do sistema, ou seja,  $E_e^{(0)} = E[\rho] \leq E[\tilde{\rho}]$ . Além disso,  $\tilde{\rho}(r)$  define o potencial externo  $\tilde{V}_{\text{ext}}(r)$  (Teorema 1) e, conseqüentemente, o Hamiltoniano eletrônico  $\tilde{H}_e$  e a função de onda

---

<sup>e</sup> Propriedades moleculares de estados excitados podem ser obtidas de funcionais de densidade através do formalism da DFT dependente do tempo (TD-DFT, do inglês *Time Dependent DFT*).

eletrônica  $\tilde{\Phi}_e$ . O potencial aproximado  $\tilde{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  pode ser usado como função tentativa para o sistema com o potencial exato  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$

Para um sistema com um dado potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  e densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , a energia eletrônica funcional para o estado fundamental é dada por:

$$E_e^{(0)}[\rho] = E[V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) | \Phi_e, \rho] \quad (62)$$

onde  $F$ , denominado "funcional universal de  $\rho$ ". Um funcional independente do potencial externo, foi definido por Hohenberg-Kohn como:

$$F[\rho] = \langle \Phi_e | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle, \quad (63)$$

pois  $T$  e  $V_e$  aplicam-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos. Para os valores corretos de  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $E[\rho]$  representa a energia eletrônica do estado fundamental  $E_e^{(0)}$ . A energia total (eletrônica e nuclear) é obtida da aplicação da Equação 11.

#### 4.5.2. Equações de Kohn-Sham e o Método Auto-Consistente

Da forma como descrita até o momento, a teoria DFT não apresenta vantagem em relação ao formalismo Hartree-Fock, visto que ainda é preciso conhecer a função de onda para obter os melhores valores para  $\rho(\mathbf{r})$ . A proposta de Kohn e Sham, que visa resolver este problema, consiste em usar funcionais aproximados para obter a energia eletrônica a partir de diversas contribuições:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + E^{\text{XC}}[\rho], \quad (64)$$

onde  $T[\rho]$  é a energia cinética dos elétrons não-interagentes,  $V_{\text{ne}}[\rho]$  o potencial externo,  $V_{\text{ee}}[\rho]$  o potencial de repulsão elétron-elétron e  $E^{\text{XC}}[\rho]$  a chamada de "energia de troca e correlação". A energia de troca e correlação pode ser separada em um termo de troca,  $E^{\text{X}}[\rho]$ , devido a antissimetria da função de

onda eletrônica, e um termo de correlação,  $E^c[\rho]$ , devido ao movimento correlacionado dos elétrons.

A partir do 2º Teorema de Hohenberg-Kohn, pode-se obter um conjunto de orbitais  $\Phi^{KS}$  que minimizem a energia  $E[\rho]$  de acordo com a equação:

$$\hat{h}_i^{KS} \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} , \quad (65)$$

onde  $\hat{h}_i^{KS}$  é o operador de um elétron de Kohn-Sham, descrito como:

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{núcleos}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V^{XC} , \quad (66)$$

sendo  $V^{XC} = \frac{\delta E^{XC}}{\delta \rho}$ . Uma vez conhecido  $E^{XC}$ ,  $V^{XC}$  pode facilmente ser obtido.

Deve-se notar que a Equação 65 é semelhante à equação de Hartree-Fock para a função de onda, Equação 24<sup>f</sup>.

Os orbitais  $\varphi_i^{KS}$ , denominados "orbitais de Kohn-Sham", podem ser determinados por um procedimento análogo ao adotado no método de Hartree-Fock, a partir da introdução de um conjunto de  $m$  funções de base e da resolução da equação secular:

$$\sum_v^N (K_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} \varepsilon_i) c_{\nu i} = 0 \quad \Rightarrow \quad |K_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} \varepsilon_i| = 0 \quad (67)$$

onde  $K_{\mu\nu}$  corresponde aos elementos de matriz associados ao operador de Kohn-Sham, sendo  $m$  o tamanho da base.

Embora a "equação de Kohn-Sham" tenha a mesma forma da "equação de Hartree-Fock", os "orbitais de Kohn-Sham" não "orbitais moleculares".

<sup>f</sup> A Equação 65 é uma pseudo-equação de autovalor, uma vez que  $h_i^{KS}$  depende  $\varphi_i^{KS}$ , assim como no caso da Equação 24.

Estes orbitais seriam equivalentes apenas no caso de se ter um funcional de troca e correlação exato. Como consequência, as energias  $\varepsilon_i$  dos orbitais KS não se correlacionam de forma satisfatória com as energias de ionização<sup>46</sup>.

A importância dos orbitais de Kohn-Sham é que eles tornam possível o cálculo da densidade eletrônica que é processada através de um procedimento auto-consistente. O procedimento começa a partir de um valor da densidade de carga  $\rho$ , o qual, para um sistema molecular, pode ser obtido da sobreposição das densidades eletrônicas dos átomos constituintes. Assim, a densidade aproximada, que é fixada durante toda a iteração, é usada para obter  $E^{XC}$  e  $V^{XC}$ . Este procedimento permite que as equações de Kohn-Sham sejam resolvidas, resultando em um conjunto inicial de orbitais  $\Phi_i^{KS}$ , que é utilizado para calcular a densidade. Todo o processo é repetido até que a densidade e a energia de troca e correlação satisfaçam os critérios de convergência previamente escolhidos.

Para se resolver as equações de Kohn-Sham, é necessário conhecer o termo de troca e correlação,  $E^{XC}$ . Diversas aproximações são utilizadas para se obter este termo. O nível de aproximação utilizado é o que diferencia os diversos métodos DFT.

### 4.5.3. Aproximação da Densidade Local

Uma das aproximações mais simples para o termo de troca e correlação da teoria DFT é a *Aproximação da Densidade Local* (LDA, do inglês *Local Density Approximation*). Esta aproximação assume que a energia de correlação e troca em uma determinada posição espacial pode ser conhecida a partir da densidade neste ponto. Assim, tem-se:

$$E_{LDA}^{XC} = \int (r) \rho \varepsilon^{XC} dr \quad (68)$$

onde  $\varepsilon^{XC}$  é a energia de troca e correlação para um gás uniforme de elétrons de densidade  $\rho$ .

Existem várias parametrizações para o funcional LDA que apresentam resultados similares para a energia eletrônica. Como exemplo, tem-se o funcional semelhante ao termo de troca e correlação de Slater:

$$E_{LDA}^{XC} = -\frac{3}{4\pi} \left( \frac{3}{4} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (69)$$

A energia de correlação de um gás de elétrons uniforme tem sido geralmente determinada por métodos de Monte Carlo Quântico<sup>67</sup> para várias densidades.

Apesar do grande sucesso da LDA, suas limitações sugerem prudência quanto à sua aplicação. Para sistemas onde a densidade varia muito lentamente, a LDA tende a reproduzir bem o comportamento químico do sistema. No entanto, as limitações do método derivam da não-uniformidade da densidade eletrônica para sistemas moleculares. Uma maneira de corrigir esta não-uniformidade é incluindo correções no gradiente da densidade.

#### 4.5.4. Aproximação do Gradiente Generalizado

Uma aproximação utilizada para melhorar o modelo LDA consiste na consideração de um gás de elétrons não-uniforme. Um passo nesta direção é fazer a energia de troca e correlação dependente não somente da densidade eletrônica, mas também da derivada da densidade. Esses métodos são conhecidos como *Aproximação do Gradiente Generalizado* (do inglês *Generalized Gradient Approximation*, GGA), e estão na base dos métodos designados como não-locais. Existem várias aproximações baseadas na GGA propostas por diferentes autores (Perdew 1985; Perdew e Yue 1986, Lee, Yang e Parr 1988; Perdew e Wang 1991), que usam formas empíricas para incluir o gradiente,  $\vec{\nabla}(\rho(\vec{\mathbf{r}}))$ , no modelo de gás de elétrons.

Uma expressão geral para o termo de troca na aproximação GGA é:

$$E_{GGA}^X[\rho] = E_{LDA}^X - \sum_{\sigma} F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (70)$$

onde  $\sigma$  representa a densidade de spin e  $S_\sigma = |\nabla\rho|/\rho_\sigma^{4/3}$ . As diferentes formas de descrever o termo  $F(s_\sigma)$  originam diferentes métodos DFT. Por exemplo:

$$\text{Becke (1988): } F^{\text{B88}} = \frac{\beta s_\sigma}{1 + 6\beta s_\sigma \text{sen } h^{-1}(s_\sigma)}$$

$$\text{Perdew (1986): } F^{\text{P86}} = \left(1 + 1,29x^2 + 14x^4 + 0,2x^6\right)^{1/15}, \quad x = \frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}}$$

#### 4.5.5. Funcionais Híbridos

A utilização dos orbitais de Kohn-Sham no determinante de Slater fornece a função de onda exata para o operador hamiltoniano de um sistema que não considera a repulsão inter-eletrônica. Dessa forma, tem-se apenas o termo  $E^X$ , que pode ser determinado a partir do método Hartree-Fock. Assim, o termo de troca e correlação  $E^{\text{XC}}$  pode ser decomposto em uma parte que contém o DFT "puro" e outra parte descrita pelo método Hartree-Fock:

$$E_{\text{híbrido}}^{\text{XC}} = (1-a) E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} + a E_{\text{HF}}^{\text{X}} \quad (71)$$

Assim, um funcional híbrido é um funcional de troca e correlação que incorpora uma porção exata de troca da teoria Hartree-Fock com o de troca e correlação de outras fontes, tais como LDA ou empírica.

A aproximação dos funcionais da densidade híbridos foi introduzida pela primeira vez por Axel Becke<sup>68</sup>, em 1993. A hibridização com o funcional de troca exato da teoria Hartree-Fock prevê um esquema simples para melhorar muitas propriedades moleculares, tais como energias de atomização, comprimentos de ligação e frequências vibracionais, que tendem a ser mal descritas com simples funcionais puros<sup>69</sup>.

O funcional híbrido de troca e correlação é, normalmente, uma combinação linear do funcional de troca Hartree-Fock e alguns outros, ou a combinação linear do funcional de troca e correlação com funcionais de correlação. Os parâmetros relacionados à quantidade de cada funcional podem

ser arbitrariamente atribuídos e normalmente é bem ajustado para reproduzir alguns conjuntos de observáveis (comprimentos de ligação, *gaps* de bandas, etc.). Por exemplo, o popular B3LYP (Becke, de três parâmetros, Lee-Yang-Parr)<sup>70</sup> é um funcional híbrido de troca e correlação que tem a seguinte composição:

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = (1 - a) E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + aE_{\text{HF}}^{\text{X}} + bE_{\text{B88}}^{\text{X}} + (1 - c)E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + cE_{\text{LYP}}^{\text{C}}, \quad (72)$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são parâmetros empíricos propostos por Becke para o método B3PW91, cujos valores são 0,20, 0,72 e 0,81, respectivamente.

#### 4.5.6. Considerações Finais sobre os Métodos DFT

- (i) Tempo Computacional – Dependendo do funcional usado, é maior que o Hartree-Fock, porém consideravelmente menor do que o de outros métodos correlacionados, como  $\text{MP}_n$ , CI e CC.
- (ii) A forma exata do funcional não é conhecida. O 1º Teorema garante a existência de um funcional para densidade eletrônica, mas o procedimento para obtê-lo ainda não é conhecido.
- (iii) Os métodos DFT atuais ainda não descrevem satisfatoriamente problemas multiconfiguracionais, bem como interações fracas do tipo van der Waals.

#### 4.6 Métodos Computacionais e Funções de Base

O termo *ab initio* vem do latim “a partir do início”. Esta denominação é dada aos métodos computacionais fundamentados em princípios mecânico-quânticos, sem a inserção de dados experimentais. Apenas as constantes fundamentais, como massa e carga do elétron e constante de Planck, são utilizadas como parâmetros. A essência dos métodos *ab initio* é o



procedimento Hartree-Fock, descrito anteriormente. Cálculos *ab initio* podem ser realizados expandindo-se os orbitais moleculares a partir de conjuntos de funções de base, como mostrado na Equação 23.

Quanto mais próximo do conjunto completo, melhor serão representados os orbitais moleculares e mais precisos serão os cálculos, tanto em nível Hartree-Fock quanto em nível correlacionado. Por outro lado, o custo computacional cresce de forma apreciável com o aumento do conjunto de base. Para o método Hartree-Fock, considerando um conjunto de  $m$  funções de base, tem-se que calcular em torno de  $\frac{M^4}{8}$  integrais de dois elétrons. Assim, é necessário que as funções de base sejam as mais adequadas para produzir resultados precisos.

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

$$\chi_{\zeta,n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (73)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização,  $Y_{\ell,m}$  são funções harmônicas esféricas,  $n$  o número quântico principal,  $\ell$  o número quântico de momento angular e  $m$  o número quântico da componente do momento angular sobre o eixo  $z$ .

Apesar das funções de Slater apresentarem as características assintóticas desejáveis para representar densidades eletrônicas (Figura 4.2), estas funções não são adequadas para cálculos envolvendo muitos centros. A resolução da equação de Hartree-Fock requer a resolução de integrais de até quatro centros, o que não pode ser feito de forma eficiente quando se usa funções de Slater. Desta forma, foi sugerido por Boys<sup>71</sup> que funções de Slater fossem substituídas por funções gaussianas. Em coordenadas polares, as funções gaussianas são representadas por:

$$\chi_{\zeta,n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-\ell} e^{-\zeta r^2} \quad (74)$$

ou, em coordenadas cartesianas, como:

$$\chi_{\zeta,\ell_x,\ell_y,\ell_z}(x, y, z) = N x^{\ell_x} y^{\ell_y} z^{\ell_z} e^{-\zeta r^2} \quad (75)$$

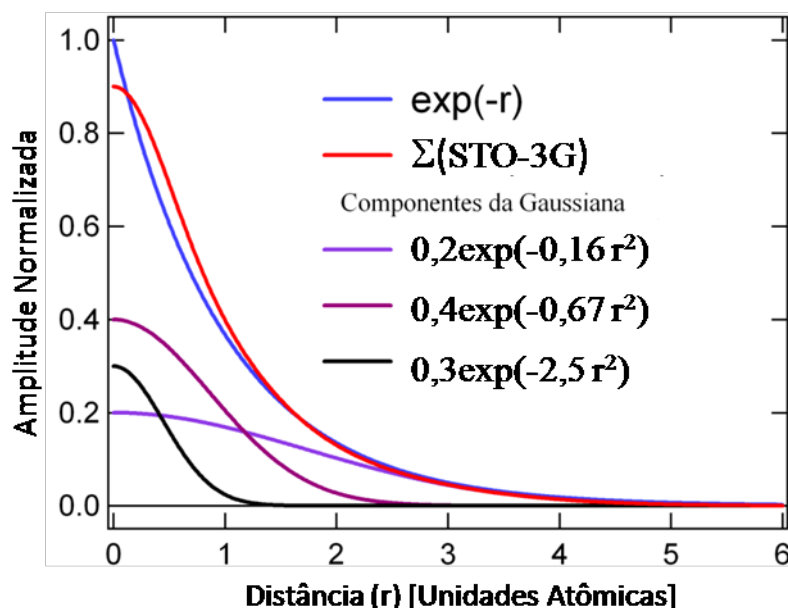
A soma de  $\ell_x$ ,  $\ell_y$  e  $\ell_z$  determina a simetria das funções de base. Por exemplo:

$\ell_x$	$\ell_y$	$\ell_z$	$\ell_x + \ell_y + \ell_z$	simetria
0	0	0	0	$s$
1	0	0	1	$p_x$
0	1	0	1	$p_y$
0	0	1	1	$p_z$
2	0	0	2	$d_{x^2}$
0	2	0	2	$d_{y^2}$
0	0	2	2	$d_{z^2}$
1	1	0	2	$d_{xy}$
1	0	1	2	$d_{xz}$
0	1	1	2	$d_{yz}$

Pode-se verificar que a soma  $\ell_x + \ell_y + \ell_z$  produz os números quânticos de momento angular que caracterizam as funções do tipo  $s$ ,  $p$  e  $d$ . Pode-se notar também que a função gaussiana cartesiana produz seis funções  $d$  diferentes. Entretanto, se funções gaussianas polares são utilizadas, verifica-se apenas cinco funções  $d$ . O mesmo problema acontece com as funções do tipo  $f$ , etc. Este problema pode ser contornado acrescentando uma correção na função gaussiana cartesiana do tipo  $d$ ,  $f$ ,  $g$ , etc., eliminando a combinação de funções não desejadas.

Funções gaussianas não possuem o comportamento assintótico correto, diferente das funções de Slater. Contudo, as GTO são computacionalmente

viáveis, o que não acontece com as STO. Uma maneira de utilizar as vantagens desses dois procedimentos é descrever funções STO a partir de combinações de funções GTO.



**Figura 4.2:** Representação das funções GTO e STO.

Uma única função GTO é muito pobre para representar adequadamente os orbitais atômicos, sendo necessárias várias destas funções para uma boa representação. Por exemplo, verificou-se que para cálculos Hartree-Fock para o átomo de oxigênio um conjunto de nove funções *s* e cinco *p* é necessário para se obter um erro menor do que 10 mH (mili-hartree) em relação a energia Hartree-Fock exata<sup>72</sup>. Estas funções, denominadas “gaussianas primitivas”, formam o conjunto (9s5p).

A utilização direta de gaussianas primitivas em cálculos moleculares é pouco prática devido ao tamanho do conjunto de base resultante e o número de integrais de um e dois elétrons a serem utilizados ou armazenados. Para o conjunto (9s5p), tem-se vinte e quatro funções para cada átomo do segundo período da tabela periódica. Uma solução consiste em se combinar as gaussianas primitivas (PGTO, do inglês “*Primitive Gaussian Type Orbitals*”) para formar conjuntos contraídos (CGTO, do inglês “*Contracted Gaussian Type Orbitals*”):

$$\chi^{(\text{CGTO})} = \sum_i^k a_i \chi_i^{(\text{PGTO})} \quad (76)$$

O grau de contração é o número de gaussianas primitivas que entram em uma CGTO, que tipicamente varia de 1 a 10. A especificação de um conjunto de base em termos de primitivas e funções contraídas pode ser dada pela notação: (10s4p1d/4s1p)→[3s2p1d/2s1p]. A descrição entre parênteses corresponde ao número de funções primitivas para átomos pesados e hidrogênio, respectivamente, separados pela barra. A descrição entre colchetes é semelhante, porém para as funções contraídas.

Os conjuntos de base são nomeados conforme o número de funções de base para cada orbital atômico. Uma base com apenas uma função para cada orbital atômico é denominada base mínima. Uma base com duas funções ou dois conjuntos contraídos para cada orbital é denominada *duplo-zeta* (DZ, do inglês “*double zeta*”), uma base com três funções ou três conjuntos contraídos é denominada *triplo-zeta* (TZ, do inglês “*triple-zeta*”), e assim por diante. Em geral, as camadas internas dos átomos não sofrem alteração significativa com a mudança do ambiente molecular, de modo que é comum manter as camadas internas com apenas um conjunto contraído, e as de valência, que devem ter maior flexibilidade, com dois, três, ou mais conjuntos. Neste caso, as funções são denominadas *duplo-zeta* de valência desdobrada (DZV, do inglês “*double-zeta-valence*” ou “*split-valence*”), *triplo-zeta* de valência (TZV, *triple-zeta-valence*), etc.

Para a descrição correta de uma ligação química é importante considerar que a densidade eletrônica dos átomos sofre alterações. Estas alterações podem ser descritas incluindo-se funções com um momento angular mais alto do que as já existentes. Por exemplo, para átomos do segundo e terceiro período da tabela periódica, em que somente orbitais *s* e *p* estão ocupados no estado fundamental, pode-se introduzir funções *d*. Estas funções são denominadas “funções de polarização”.

Quando os átomos estão carregados negativamente (densidade eletrônica mais extensa), eles aumentam o volume. Para descrever adequadamente estes sistemas, introduzem-se funções primitivas  $s$  para o hidrogênio e funções  $s$  e  $p$  para os demais átomos com expoentes menores do que os já existentes nas funções de mesma simetria. Estas funções são denominadas de "funções difusas".

A seguir serão descritos alguns dos conjuntos de base utilizados neste trabalho.

#### 4.6.1. Bases de Pople

A base 6-311G, do tipo TZV, descreve os orbitais do caroço através da contração de seis gaussianas primitivas e as de valência por três conjuntos independentes de gaussianas<sup>73</sup>. Pode-se adicionar funções difusas e/ou de polarização ao conjunto de base. Funções difusas são normalmente funções  $s$  e  $p$ , e a designação antecede o símbolo G. Elas são denotadas por "+" ou "++", com o primeiro indicando um conjunto de funções  $s$  e  $p$  para átomos diferentes do hidrogênio, e o segundo indicando que a função difusa  $s$  é adicionada também aos hidrogênios. Funções de polarização são indicadas depois do símbolo G, com uma designação separada para átomos pesados e hidrogênio. O conjunto de base 6-31+G(d) é uma base de valência DZ com um conjunto de funções difusas  $s$  e  $p$  e uma única função de polarização para os átomos pesados. A base 6-311++G(2df,2pd) é similar. Ela apresenta um conjunto de funções difusas  $s$  e  $p$  nos átomos pesados e uma função  $s$  no hidrogênio, duas funções de polarização do tipo  $d$  e uma  $f$  para os átomos pesados e duas  $p$  e uma  $d$  para os hidrogênios. Uma notação alternativa é em termos do uso do símbolo "\*". A base 6-31G\* é idêntica a 6-31G(d), e 6-31G\*\* é idêntica a 6-31G(d,p).

#### 4.6.2. Bases de Dunning

Para que uma parte significativa da energia de correlação eletrônica possa ser recuperada é necessário que se utilize um conjunto de base extenso. Dunning e co-autores propuseram um conjunto de base consistente para a

utilização em métodos que determinam a correlação eletrônica devida aos elétrons de valência<sup>74</sup>. Estas bases, classificadas como “consistente com a correlação” (*cc*, do inglês *correlation consistent*), são construídas de forma que contribuam com quantidades similares para a energia de correlação que são incluídas no mesmo estágio, independente do tipo de função. Por exemplo, a inclusão de orbitais *d* contribui para a diminuição da energia, mas a contribuição de uma segunda função *d* tem resultado semelhante ao da inclusão de uma primeira função *f*. A redução de energia de uma terceira função *d* é semelhante aquela da segunda função *f* e da primeira função *g*. A adição das funções de polarização deve, portanto, ser feito na ordem: *1d*, *2d1f* e *3d2f1g*. Uma característica adicional do conjunto de funções de base *cc* é que o erro na energia da base *sp* deve ser comparável (ou, pelo menos, não poderá exceder) ao erro de correlação decorrente do espaço incompleto da polarização, e a base *sp*, deste modo, também aumenta à medida que o espaço de polarização é estendido. Os expoentes do conjunto de base *s* e *p* são otimizados pelo método Hartree-Fock para os átomos, enquanto os expoentes de polarização são otimizados em nível CISD (interação de configuração com excitações simples e duplas, do inglês *configuration interaction with singly and doubly*), e as funções primitivas são contraídas por um sistema geral de contração utilizando coeficientes de orbital natural. Vários tamanhos diferentes de conjuntos de base do tipo *cc* estão disponíveis em termos do número final de funções contraídas. Estes conjuntos de base são conhecidos por suas siglas: *cc-pVDZ*, *cc-pVTZ*, *cc-pVQZ*, *cc-pV5Z* e *cc-pV6Z* (consistente com correlação e valência polarizada com duplo, triplo, quádruplo, quádruplo e sêxtuplo zeta, respectivamente). A composição em termos de funções contraídas e primitivas é apresentada na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Composição das bases consistentes com a correlação em termos de funções de base primitivas e contraídas, de acordo com a posição do elemento na tabela periódica<sup>46</sup>

Base	Hidrogênio	1º período da tabela periódica	2º período da tabela periódica
------	------------	-----------------------------------	-----------------------------------

	Primitiva	Contraída	Primitiva	Contraída	Primitiva	Contraída
cc-pVDZ	4s	2s1p	9s4p	3s2p1d	12s8p	4s3p2d
cc-pVTZ	5s	3s2p1d	10s5p	4s3p2d1f	15s9p	5s4p3d1f
cc-pVQZ	6s	4s3p2d1f	12s6p	5s4p3d2f1g	16s11p	6s5p4d2f1g
cc-pV5Z	8s	5s4p3d2f1g	14s8p	6s5p4d3f2g1h	20s12p	7s6p5d3f2g1h
cc-pV6Z	10s	6s5p4d3f2g1g	16s10p	7s5p5d4f3g2h1i	21s14p	8s7p6d4f3g2h1i

Um aspecto que deve ser levado em consideração é o aumento em termos de qualidade das funções de base que ocorre com o aumento da ordem de polarização das mesmas. Para sistemas com átomos do segundo período da tabela periódica foram observados resultados significativamente melhores a partir da inclusão de uma função  $d$  adicional<sup>46</sup>.

A energia otimizada do conjunto de base  $cc$  pode ser melhorada com a inclusão de funções difusas, indicadas pela adição do prefixo *aug* (do inglês *augmented*) na notação da função de base. O procedimento consiste em adicionar uma função com um expoente pequeno para cada momento angular. Por exemplo, o conjunto de base  $aug-cc-pVDZ$  tem adição de uma função  $s$ , uma função  $p$  e uma função  $d$  para cada momento angular, já o conjunto de base  $aug-cc-pVTZ$  tem  $1s1p1d1f$  extra para átomos diferentes de hidrogênio, e assim por diante.

É importante destacar que o conjunto de base tem um número finito de termos e, portanto, é incompleto, o que produz o erro de truncagem do conjunto de base<sup>43</sup>.

#### 4.7. Modos Normais de Vibração

Em uma molécula com três ou mais átomos, em geral o movimento atômico não ocorre em fase, sincronizadamente, e também não ocorrem movimentos ciclicamente repetitivos, de modo que as vibrações moleculares são muito complexas<sup>75</sup>. Entretanto, as vibrações podem ser expressas como a

superposição de vibrações normais<sup>9</sup>, as quais são representadas por ondas estacionárias com frequências vibracionais características.

A análise de coordenadas normais pelo *Método FG*, de Wilson e Decious<sup>76</sup>, baseado na Mecânica Clássica, permite calcular as frequências associadas a cada modo normal de vibração a partir das constantes de força harmônicas e da estrutura molecular, bem como a composição de cada modo normal em termos de coordenadas internas de vibração. Esse método é utilizado como uma ferramenta teórica e computacional nos estudos vibracionais experimentais de espectroscopia de absorção no infravermelho e de espalhamento Raman.

#### 4.7.1. Transformação de Coordenadas

O modelo clássico mais simples para descrever o movimento vibracional de átomos em moléculas é o modelo do oscilador harmônico em termos das coordenadas internas  $D$ . As coordenadas internas descrevem as posições relativas dos átomos, independente da localização espacial da molécula e de eixos de coordenada. As coordenadas cartesianas não são adequadas para o estudo de modos vibracionais por não possibilitar a diagonalização da matriz da energia potencial.

Para um sistema não linear com  $N$  átomos, a matriz de coordenadas internas  $\mathbf{D}$  pode ser obtida a partir da matriz de coordenadas cartesianas  $\mathbf{X}$  através da transformação:

$$\mathbf{D} = \mathbf{B}_{(3N-6) \times (3N)} \mathbf{X}, \quad (77)$$

onde  $\mathbf{B}$  é a matriz de transformação.

Em termos de coordenadas internas, a energia cinética  $T$  e a energia potencial  $V$  são definidas através das matrizes quadrado-simétricas  $\mathbf{G}$  e  $\mathbf{F}$  como:

---

<sup>9</sup> O termo "normal" se equivale a "ortogonal", indicando que, em uma notação vetorial no espaço hiperdimensional, a projeção de um modo vibracional sobre os demais, obtida pelo produto interno, é nula.



$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{D}}^t \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{D}} \quad (78)$$

$$\mathbf{V} = \frac{1}{2} \mathbf{D}^t \mathbf{F}^{-1} \mathbf{D} \quad (79)$$

onde  $\dot{\mathbf{D}}$  corresponde a derivada da matriz  $\mathbf{D}$  em relação ao tempo  $t$ .

A matriz  $\mathbf{G}$ , que está relacionada com a energia cinética, é determinada a partir da matriz  $\mathbf{B}$  e do inverso da matriz diagonal  $\mathbf{M}$ , cujos elementos são as massas dos átomos que compõem a molécula:

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1}_{(3N) \times (3N)} \mathbf{B}^t \quad (80)$$

A matriz  $\mathbf{F}$ , que está relacionada com a energia potencial, contém as constantes de força harmônicas, cujos elementos são obtidos pela segunda derivada da energia potencial em relação às coordenadas internas, calculadas para a posição de equilíbrio:

$$F_{ij} = F_{ji} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial D_i \partial D_j} \right) \quad (81)$$

De acordo com o modelo clássico, a energia cinética e a energia potencial estão relacionadas através da *Equação Fundamental*:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dT}{d\dot{\mathbf{D}}} \right) + \frac{dV}{d\mathbf{D}} = 0, \quad (82)$$

onde  $T$  é a energia cinética e  $V$  a energia potencial,  $t$  é o tempo e  $\dot{\mathbf{D}}$  é a derivada das coordenadas internas  $\mathbf{D}$  com relação ao tempo.

A partir das expressões para a energia cinética (Equação 78) e potencial (Equação 79) e da equação fundamental (Equação 82), obtém-se soluções do tipo:

$$D_i = A_i(D) \cos(v_i t + \alpha), \quad v_i = \lambda_i^{1/2} \quad (83)$$

onde  $D$  é a coordenada normal,  $v_i$  é a frequência da vibração  $i$ ,  $\alpha$  define o ângulo de fase e  $A_i$  representa a amplitude da vibração.

Resolvendo a equação do movimento em relação à amplitude, obtém-se a seguinte expressão:

$$\sum_i \sum_j (F_{ij} - \lambda G_{ij}^t) A_j = 0, \quad (84)$$

onde  $i$  e  $j$  se referem às coordenadas internas.

A condição para se obter as soluções não-triviais para o sistema pela Equação 84 é:

$$|\mathbf{F} - \lambda_i \mathbf{G}^{-1}| = 0 \quad \Leftrightarrow \quad |\mathbf{FG} - \lambda_i| = 0, \quad (85)$$

onde os  $(3N-6)$  valores de  $\lambda_i$  são os autovalores da matriz  $\mathbf{FG}$ . A cada autovalor  $\lambda_i$  corresponde um conjunto infinito de autovetores  $L_i$ . A matriz  $\mathbf{L}$ , constituída por esses autovetores, relaciona as coordenadas internas  $\mathbf{D}$  com as coordenadas normais  $\mathbf{Q}$ :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{LD} \quad (86)$$

A Equação de autovalores anterior pode também ser escrita em termos de coordenadas de simetria,  $\mathbf{S}$ , definidas como uma combinação linear de coordenadas internas:

$$\mathbf{S} = \mathbf{UD} \quad (87)$$

onde  $\mathbf{U}$  é a matriz que transforma as  $3N-6$  coordenadas internas em  $3N-6$  coordenadas de simetria não-redundantes.

De acordo com a equação anterior, as coordenadas normais de vibração podem ser definidas como combinações lineares das coordenadas de simetria:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{LS} \quad (88)$$

No sistema de coordenadas normais, os autovalores da matriz  $\mathbf{FG}$  correspondem às constantes de força harmônicas. Assim, neste sistema a energia potencial tem a seguinte forma:

$$V = \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 . \quad (89)$$

Considerando a máxima amplitude de vibração, a energia cinética é nula, sendo a energia total dada apenas pela energia potencial. Logo, a partir da equação referente à definição da energia potencial e à equação anterior tem-se:

$$L_i^t F L_i = \lambda_i . \quad (90)$$

A expressão anterior pode ser re-escrita em forma de somatório, considerando  $\alpha$  e  $\beta$  como coordenadas internas:

$$L_i^t F L_i = \lambda_i = \sum_{\alpha, \beta} L_i^\alpha L_i^\beta F_{\alpha, \beta} \quad (91)$$

O cálculo da distribuição da energia potencial (DEP) associada a cada constante de força, em termos das coordenadas internas para cada vibração molecular, pode ser feito a partir da expressão:

$$\%DEP_i^{F_{\alpha, \beta}} = \frac{100 L_i^\alpha L_i^\beta F_{\alpha, \beta}}{\lambda_i} \% \quad (92)$$

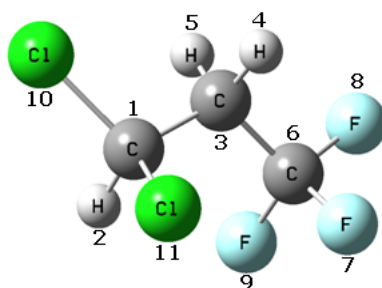
## **Capítulo 5: Resultados e Discussão**

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. A Molécula do 3,3-Dicloro-1,1,1-Trifluor-Propano

#### 5.1.1. Introdução

O 3,3-dicloro-1,1,1-trifluor-propano (HCFC-243) é um composto pertencente a família dos hidroclorofluorcarbonos (HCFC's) (Figura 5.1). Esses compostos se tornaram importantes para a indústria na década de 90 do século passado, pois foram os primeiros substitutos diretos dos clorofluorcarbonos (CFC's). Essa substituição se justificou devido aos HCFC's apresentarem uma reatividade com o ozônio da atmosfera bem menor e, portanto, uma menor potencialidade na destruição da camada de ozônio, quando comparados com os CFC's<sup>77-79</sup>. A diferença entre os HCFC's e os CFC's é que os primeiros contêm átomos de hidrogênio no lugar de átomos de cloro ou de outro halogênio. O sucesso dessa família de moléculas, como uma solução para o problema da depreciação da camada de ozônio, durou pouco tempo, quando os HCFC's também passaram a compor a lista de substâncias que deveriam ter sua produção imediatamente interrompida, de acordo com o Protocolo de Montreal<sup>80</sup>, pois, além de serem reativas com o ozônio (ainda possuem átomos de cloro que são apontados como os principais responsáveis pela destruição do ciclo do ozônio), contribuem de forma significativa para o aquecimento global<sup>81</sup>.



**Figura 5.1:** Estrutura molecular do 3,3-dicloro-1,1,1-trifluor-propano (HCFC-243), com a numeração dos átomos. A numeração utilizada não segue a recomendação da IUPAC.

Apesar da relevância deste composto em questões ambientais da atualidade (o problema da camada de ozônio e do aquecimento global), não há resultados disponíveis na literatura acerca das propriedades espectroscópicas desta molécula, particularmente na região do infravermelho, bem como não há qualquer resultado teórico referente às propriedades eletrônicas e conformacionais. Um estudo desta natureza pode contribuir para o entendimento do mecanismo de ação desta molécula na atmosfera. Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados referentes ao estudo espectroscópico FTIR para a molécula do HCFC-243 isolada em matrizes de argônio e xenônio. Cálculos de Química Quântica utilizando os métodos DFT e MP2 também foram realizados, como uma importante ferramenta para as atribuições das bandas de infravermelho através da identificação dos prováveis confôrmeros envolvidos no experimento.

## 5.1.2. Materiais e Métodos

### 5.1.2.1. Metodologia Computacional

A geometria otimizada do HCFC-243 e as frequências vibracionais foram calculadas usando os métodos DFT/B3LYP<sup>68</sup> e MP2<sup>54</sup> com as bases 6-311++G(d,p)<sup>82,83</sup>, aug-cc-pVDZ<sup>h</sup> e aug-cc-pVTZ<sup>84,85</sup>, sendo esta última usada apenas para os cálculos com o método DFT/B3LYP. A análise das coordenadas normais de vibração em termos das coordenadas internas, como descrito por Schachtshneider<sup>86</sup>, foi realizada a partir do programa BALGA<sup>87</sup>. A análise conformacional foi realizada através de cálculos da curva de energia potencial, considerando o grau de liberdade torcional relevante para a conformação. Todos os cálculos para esta molécula foram realizados a partir do GAUSSIAN 03W<sup>72</sup>.

### 5.1.2.2. Espectroscopia de Infravermelho

A determinação dos espectros de infravermelho (IV) do HCFC-234 foi realizada no Laboratório de Crio-espectroscopia e Bioespectroscopia Moleculares

---

<sup>h</sup> Usaremos a notação simplificada aug-XZ para as bases aug-cc-pVXZ (X=D, T, Q).

do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Os espectros foram obtidos no período doutoramento, consistindo de uma das atividades de investigação do projeto de cooperação internacional CAPES(Brasil)/GRICES(Portugal), tendo como orientadores o Prof. Rui Fausto e o Dr. Igor Reva.

O HCFC-243 líquido foi obtido da ABCR GmbH & Co.KG com 99% de pureza, tendo sido utilizado na forma como recebido. Os gases nobres usados na matriz foram fornecidos pela Air Liquid. Os espectros de IV em matrizes de argônio e xenônio foram registrados em um espectrômetro "Mattson FTIR Infinity Series 60AR", equipado com um detector DTGS e um divisor de feixe de brometo de potássio (KBr). O registro dos espectros foi efetuado com resoluções espectrais de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  e  $0,25\text{ cm}^{-1}$ . No experimento, o compartimento da amostra do espectrômetro foi atravessado por um fluxo de gás nitrogênio, de modo a remover os vapores de água e de dióxido de carbono atmosféricos. Nas experiências com matrizes os compostos foram co-depositados a partir da fase de vapor, usando um excesso de gás nobre (argônio 99,999% e xenônio 99,995%). A co-deposição, com possibilidade de interrupção, foi executada a partir de uma célula especial de Knudsen, cujo principal componente é uma válvula micrométrica SS-4BMRG (NUPRO), sobre uma janela de iodeto de césio (CsI) arrefecida entre 11-20 K. Foi usado um criostato de hélio APD Cryogenics DE-202A de ciclo fechado.

O sistema de alto vácuo utilizado tem, como principal componente, uma bomba turbo molecular Alcatel PTR5001 (Figura 5.2). A temperatura de deposição foi medida na janela através de um sensor de diodo e monitorizada através de um controlador digital de temperatura (Cientific Instrument 9650). A válvula de precisão micrométrica (válvula de agulha) foi mantida a temperatura ambiente (298 K), sendo esta temperatura a que define a população conformacional antes da deposição.



**Figura 5.2:** Sistema utilizado neste trabalho, composto de (1) linha de vácuo, (2) compressor do criostato, (3) criostato, (4) espectrômetro de FTIR e (5) bombas de vácuo.

Foram aplicados dois métodos de deposição do composto na janela de iodeto de céσιο, onde é formada a matriz. Na primeira, o composto e o gás inerte foram co-depositados. Na segunda, foi realizada uma pré-mistura entre o gás inerte e o composto em estudo antes de se iniciar a deposição, que, neste caso, era feita diretamente na janela fria de iodeto de céσιο.

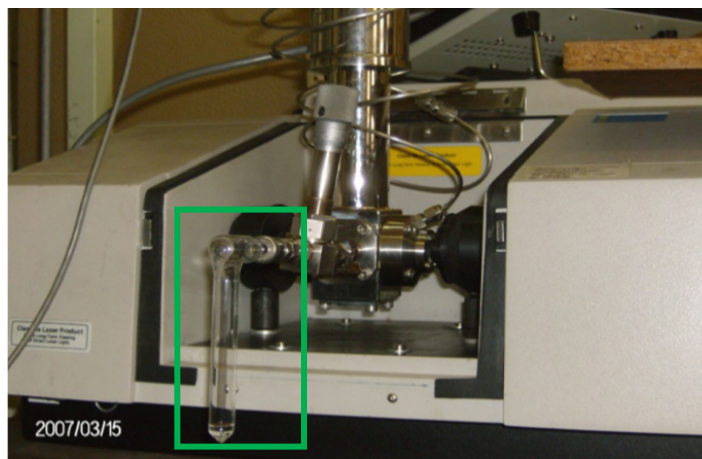
### 5.1.2.3. Deposição do HCFC-243 em Matriz de Xenônio

#### Primeira Etapa: Preparação do Sistema

Para a matriz de xenônio a deposição do composto foi realizada a 20 K a partir de uma válvula micrométrica de precisão (válvula de agulha), acoplada a uma saída lateral do criostato e do outro a um tubo de vidro com alguns mililitros do composto a ser depositado na matriz (Figura 5.3). Antes de se iniciar o resfriamento da janela de iodeto de céσιο, o sistema previamente montado (tubo de vidro – válvula de precisão – criostato) foi testado quanto à possibilidade de haver qualquer tipo de fuga (vazamento), uma vez que o



sistema tem que estar a baixíssima pressão (alto vácuo), cerca de  $10^{-4}$  mbar. Para atingir esse nível de pressão, tem-se acoplado a todo o sistema duas bombas de vácuo (Figura 5.2): uma primária (para iniciar o trabalho quando se tem pressões no sistema relativamente elevadas, de 1 atm até cerca de  $10^{-1}$  mbar), e outra chamada de “bomba molecular” ou “turbo”, que faz o resto do trabalho, conseguindo chegar a uma pressão na ordem de  $10^{-5}$  mbar; o tempo para atingir esta pressão é de cerca de 2 horas.



**Figura 5.3:** Tubo de vidro (destacado na figura por um retângulo verde) acoplado a uma válvula micrométrica ligada ao criostato.

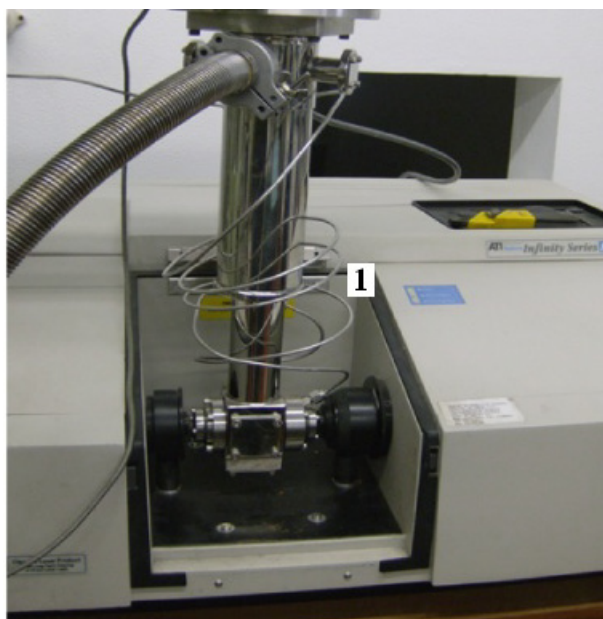
### **Segunda Etapa: Início do Arrefecimento**

O processo de arrefecimento da janela de iodeto de céσιο foi realizado a partir do criostato de hélio de ciclo fechado. Uma resistência elétrica e um sensor de temperatura estão acoplados à janela de iodeto de céσιο. Assim, todo arrefecimento da janela é acompanhado através do equipamento controlador de temperatura do sistema. Para se iniciar a deposição do xenônio é necessário que a janela de iodeto de céσιο esteja na temperatura de  $20\text{ K}^{21}$ .

### **Terceira Etapa: Início da Deposição do Xenônio**

Quando a temperatura da janela de iodeto de céσιο atingiu  $20\text{ K}$ , iniciou-se a deposição do xenônio diretamente na janela fria, controlando o fluxo do gás inerte a partir de duas válvulas micrométricas de precisão, acopladas a linha de vácuo. O fluxo do gás ocorre através de um tubo metálico (Figura 5.4), que o conduz até o destino final (janela fria). Dois sensores de pressão instalados

em dois pontos estratégicos do sistema controlam o fluxo. Um deles, situado na linha de vácuo, controla o gás nobre a ser depositado na janela fria para formar a matriz. O outro, localizado em um dos acessos do criostato, indica a pressão no seu interior. Para o xenônio se iniciou a deposição a uma pressão de 725,8 mbar. A deposição foi iniciada com um fluxo médio de 0,65 mbar a cada 5 minutos. Durante a deposição do xenônio foram obtidos espectros de infravermelho da janela fria para monitorar a formação da matriz.



**Figura 5.4:** Visão do criostato completamente fechado quando da realização da deposição a partir de uma pré-mistura. Em 1, tubo metálico usado para a deposição da mistura (Ar + HCFC-243).

#### **Quarta Etapa: Início da Deposição do HCFC-243**

O próximo passo é a deposição do composto que será isolado na matriz de xenônio sólido. O HCFC-243 tem uma pressão de vapor relativamente alta, de modo que é necessário baixar a pressão para controlar o fluxo do composto no sentido da janela fria. Foi então realizado um banho criogênico com metanol fundido ( $-96^{\circ}\text{C}$ ). O tubo de vidro contendo o composto em estudo acoplado com a válvula de precisão (Figura 5.3) foi inserido no vaso de Dewar contendo metanol fundente. Essa etapa facilitou o procedimento da co-deposição do HCFC-243.

O xenônio e o HCFC-243 passaram a ser depositados conjuntamente na janela fria de iodeto de cézio, sendo a deposição monitorada pela obtenção de vários espectros de infravermelho (um a cada 4 minutos). Dessa forma, foi possível acompanhar o crescimento das bandas de absorção de infravermelho do composto isolado em matriz. A temperatura foi mantida a 20 K para garantir que as boas propriedades ópticas da matriz continuassem intactas. Dois parâmetros foram considerados para decidir o momento de cessar a co-deposição do composto: (i) a intensidade relativa das bandas, que não deveria ultrapassar uma unidade da intensidade de absorbância (banda saturada); e (ii) a espessura da matriz formada na janela fria de iodeto de cézio, que deveria apresentar, de forma relativa, uma camada homogênea e delgada do gás solidificado. Para cada sistema, de acordo com a repetição de experimentos e da troca de experiência entre grupos de pesquisa na área em foco, os valores de pressão específicos do gás a ser depositado na janela fria passam a ser conhecidos.

A deposição do gás nobre e do HCFC-243 foi finalizada com uma pressão final de 699,9 mbar de xenônio. Neste ponto passou-se a ter o HCFC-243 isolado em uma matriz de xenônio sólida a 20 K.

### **Quinta Etapa: Obtenção dos Espectros de Infravermelho**

Foram obtidos espectros de infravermelho com resoluções de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  e  $0,25\text{ cm}^{-1}$  com 64 varreduras cada. Foi realizado, também, o aquecimento da matriz em intervalos de 5 K até a temperatura final de 35 K (este procedimento é chamando *annealing*). O objetivo desta etapa do trabalho foi estudar o comportamento conformacional do HCFC-243 e verificar a relação dos espectros do composto isolado com relação à temperatura da matriz. A matriz de xenônio sólida é rígida e mantém suas propriedades físicas até a temperatura de 35 K<sup>21</sup>.

#### **5.1.2.4. Deposição do HCFC-243 em Matriz de Argônio**

Para o experimento do isolamento do HCFC-243 em matriz de argônio sólida, as etapas que diferem do protocolo apresentado anteriormente são descritas a seguir.

##### **Primeira Etapa: Preparação da Pré-Mistura**

No caso do argônio, o método escolhido para o isolamento do HCFC-243 foi a pré-mistura. O composto em estudo é misturado com o gás nobre na própria linha de vácuo. Essa metodologia tem a vantagem de obter uma razão da matriz (matriz:espécie isolada) previamente estabelecida com técnicas barométricas tradicionais, já que se tem o controle da pressão e do volume do sistema.

Para o início desse procedimento, o HCFC-243 a temperatura ambiente foi colocado em um recipiente de vidro acoplado à linha de vácuo por uma de suas extremidades. No instante do acoplamento, a pressão da linha era de  $10^{-3}$  mbar. Uma pequena quantidade do HCFC-243 foi então colocada na linha de vácuo através da abertura de uma válvula acoplada ao recipiente contendo o composto. A pressão do sistema aumentou para 0,70 mbar. O próximo passo foi a inserção do argônio à linha de vácuo. A nova pressão do sistema foi de 714,2 mbar. Com os valores para as pressões foi possível determinar a razão da matriz (Ar:HCFC-243), que nesse caso foi de 1000:1.

##### **Segunda Etapa: Deposição da Mistura (Ar:HCFC-243)**

O procedimento do arrefecimento da janela de iodeto de cézio foi realizado como descrito para o xenônio.

Com a mistura preparada e a razão da matriz determinada, o próximo passo foi a deposição da mistura diretamente na janela fria. Como na linha co-existiam o argônio e o HCFC-243 em fase gasosa, foi apenas manuseada a válvula micrométrica, de modo a controlar o fluxo da mistura através do tubo metálico (Figura 5.4) até a janela fria de iodeto de cézio. No início da deposição a pressão na linha de vácuo era de 714,2 mbar. Em média, o fluxo

da deposição da mistura foi de 1 mbar/min. O final da deposição ocorreu quando a pressão da linha de vácuo era de 593 mbar, isto é, a deposição completa ocorreu a cerca de 121 mbar.

### **Terceira Etapa: Obtenção dos Espectros de Infravermelho**

Foram obtidos vários espectros de infravermelho nas resoluções de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  e 0,25  $\text{cm}^{-1}$ , com 64 varreduras. A matriz também foi aquecida (*annealing*), com intervalos de temperatura de 5 K, até a temperatura final de 35 K. Para a matriz de argônio, essa é a temperatura próxima do limite de difusão<sup>21</sup>, isto é, o limite no qual a matriz ainda mantém suas propriedades físicas. Em todas as temperaturas fixadas foram obtidos os respectivos espectros de infravermelho. A próxima etapa foi o arrefecimento da matriz, com intervalos de temperatura de 5 K até a temperatura final de 11 K, sendo obtidos espectros de infravermelho para cada uma das temperaturas fixadas. Tanto no *annealing*, como no arrefecimento, a resolução foi de 0,25  $\text{cm}^{-1}$ , para que houvesse possibilidade de visualizar o comportamento das bandas com relação à variação de temperatura. Com esse nível de resolução foi possível observar o desdobramento das bandas, cujo estudo carece de atenção futura.

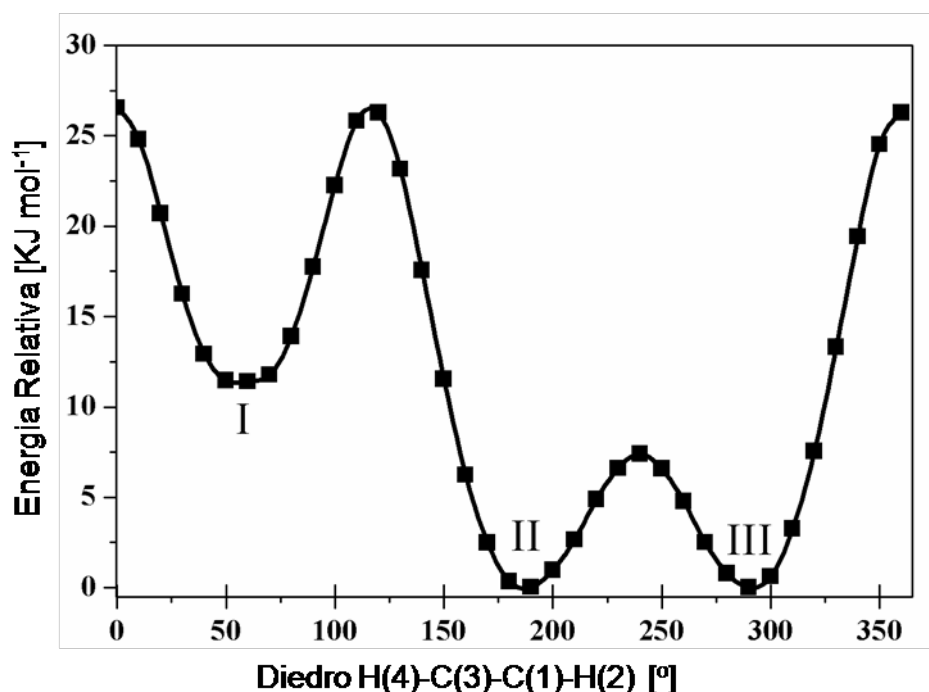
### **5.1.3. Resultados e Discussão**

#### **5.1.3.1. Análise Conformacional e Parâmetros Geométricos**

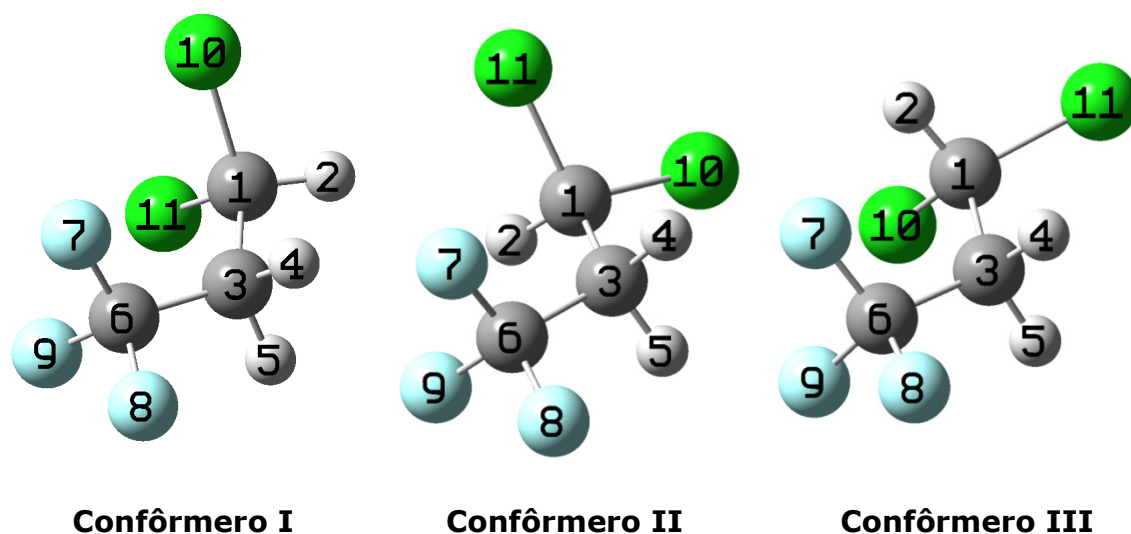
Na Figura 5.1 é ilustrada a estrutura molecular do HCFC-243 com a numeração dos átomos usada em todos os cálculos deste trabalho. A fim de determinar os possíveis isômeros, foi realizado o cálculo da curva de energia potencial referente a variação do ângulo diedral H(4)–C(3)–C(1)–H(2) utilizando o método B3LYP/6-311++G(d,p). Neste cálculo o ângulo diedral foi variado em intervalos de 10 graus e, em cada ponto, os demais graus de liberdade foram otimizados. O resultado é mostrado na Figura 5.5. Nesta coordenada foram obtidos três mínimos conformacionais, com valores para os ângulos diedrais das estruturas I, II e III de 60°, 190° e 290°, respectivamente. Na Figura 5.6 são ilustradas as estruturas para os

confôrmeros I, II e III com as respectivas geometrias, completamente otimizadas no mesmo nível de cálculo em que foi realizada a construção da curva de energia potencial.

A partir da Figura 5.6 é possível concluir que a estabilidade dos confôrmeros II e III em relação ao I se deve a efeitos estéricos, neste caso, da posição relativa dos átomos de cloro em relação aos átomos de flúor. No confôrmero I, os dois átomos de cloro estão eclipsados com os dois átomos de flúor, enquanto que, nos confôrmeros II e III, apenas um átomo de cloro está eclipsado com o átomo de flúor. Como se pode observar, os três isômeros diferem, principalmente, pela rotação ao longo da ligação C(1)–C(3).



**Figura 5.5:** Curva de energia potencial, relativa ao confôrmero mais estável, para o movimento torcional em torno da ligação C(1)–C(3), obtida com o método B3LYP/6-311++G(d,p).



**Figura 5.6:** Confôrmernos mais estáveis do HCFC-243.

A Tabela 5.1 apresenta os principais parâmetros geométricos, obtidos com o método DFT/B3LYP, empregando os conjuntos de base 6-311++G(d,p), aug-DZ e aug-TZ, e o método MP2, com os conjuntos de base 6-311++G(d,p) e aug-DZ.

Os resultados B3LYP para os comprimentos de ligação diminuem sistematicamente com o aumento da base. Para qualquer par de bases e considerando todos os comprimentos calculados, as diferenças obtidas não foram maiores do que 0,009 Å, 0,017 Å e 0,009 Å para os confôrmernos I, II e III, respectivamente, mostrando uma consistência entre os resultados obtidos com os três conjuntos de base empregados. Os comprimentos de ligações calculados com o método MP2 diferem no máximo em 0,018 Å para os três confôrmernos, com o conjunto de base aug-DZ apresentando os maiores valores de comprimento de ligação. As maiores diferenças entre os resultados MP2 e B3LYP são observadas para as distâncias da ligação C–Cl, sendo os valores B3LYP sistematicamente maiores que os MP2. Os resultados B3LYP/aug-DZ para o comprimento da ligação C(1)–Cl(11) no confôrmerno II (o mais estável) é cerca de 0,013 Å maior do que o correspondente valor MP2, enquanto que para a ligação C(1)–Cl(10) esse valor é cerca de 0,014 Å. Para os confôrmernos I e III, valores similares foram obtidos. No caso do conjunto de base 6-

311++G(d,p), as diferenças correspondentes são maiores, variando de 0,022 Å a 0,028 Å, dependendo do conformero específico e da ligação C-Cl.

Com o método B3LYP, os ângulos obtidos com os três conjuntos de base são muito similares e diferem no máximo em 0,3 graus. Os resultados correspondentes obtidos com o método MP2 diferem para valores menores que 1,3 graus. Para um dado conjunto de base, as diferenças entre os valores dos ângulos de ligação obtidos com os métodos B3LYP e MP2 também são menores que 1,3 graus.



**Tabela 5.1:** Parâmetros geométricos calculados para os confôrmeros mais estáveis do HCFC-243.

Parâmetros Geométricos	Confôrmero I					Confôrmero II					Confôrmero III				
	B3LYP			MP2		B3LYP			MP2		B3LYP			MP2	
	6- 311++G(d,p)	aug- DZ	aug- TZ	6- 311++G(d,p)	aug- DZ	6- 311++G(d,p)	aug- DZ	aug- TZ	6- 311++G(d,p)	aug- DZ	6- 311++G(d,p)	aug- DZ	aug- TZ	6- 311++G(d,p)	aug- DZ
C(1)-H(2)	1,085	1,092	1,083	1,089	1,096	1,085	1,091	1,082	1,088	1,096	1,085	1,092	1,082	1,088	1,096
C(1)-C(3)	1,526	1,527	1,523	1,523	1,527	1,525	1,526	1,521	1,521	1,525	1,525	1,526	1,521	1,520	1,525
C(1)-Cl(10)	1,802	1,806	1,798	1,777	1,795	1,806	1,810	1,802	1,778	1,797	1,797	1,801	1,793	1,771	1,789
C(1)-Cl(11)	1,800	1,804	1,798	1,773	1,791	1,797	1,801	1,793	1,771	1,789	1,806	1,810	1,802	1,778	1,797
C(3)-H(4)	1,093	1,098	1,090	1,093	1,100	1,091	1,096	1,088	1,092	1,100	1,092	1,097	1,089	1,093	1,101
C(3)-H(5)	1,093	1,098	1,090	1,094	1,101	1,092	1,097	1,089	1,093	1,101	1,091	1,096	1,088	1,092	1,100
C(3)-C(6)	1,523	1,523	1,522	1,516	1,520	1,520	1,521	1,520	1,512	1,517	1,520	1,521	1,520	1,512	1,517
C(6)-F(7)	1,344	1,350	1,343	1,338	1,352	1,344	1,349	1,342	1,338	1,352	1,355	1,361	1,352	1,349	1,364
C(6)-F(8)	1,357	1,363	1,355	1,349	1,365	1,352	1,358	1,349	1,345	1,360	1,352	1,358	1,349	1,345	1,360
C(6)-F(9)	1,346	1,351	1,343	1,342	1,356	1,355	1,361	1,352	1,349	1,364	1,344	1,349	1,342	1,338	1,352
$\angle_{H(2)C(1)C(3)}$	108,2	108,4	108,4	111,02	109,1	112,1	112,4	112,3	111,0	112,2	112,1	112,4	112,3	111,0	112,2
$\angle_{H(2)C(1)Cl(10)}$	105,2	105,2	105,2	106,1	105,6	106,2	106,2	106,1	107,2	106,7	106,5	106,5	106,4	107,5	106,9
$\angle_{C(3)C(1)Cl(11)}$	113,4	113,4	113,3	112,5	112,9	112,7	112,6	112,7	111,9	112,2	108,9	109,0	109,0	108,4	108,6
$\angle_{Cl(10)C(1)Cl(11)}$	111,0	110,8	110,8	111,6	110,7	110,3	110,0	110,1	110,7	110,0	110,3	110,0	110,1	110,7	110,0
$\angle_{C(3)C(6)F(7)}$	113,5	113,6	113,3	113,2	113,5	113,8	113,9	113,7	113,5	113,8	111,4	111,5	111,5	111,1	111,3
$\angle_{C(3)C(6)F(8)}$	108,4	108,4	108,3	109,0	109,1	109,7	109,8	109,6	109,8	110,0	109,7	109,8	109,6	109,8	110,0
$\angle_{C(3)C(6)F(9)}$	113,0	113,1	113,3	112,3	112,5	111,4	111,5	111,5	111,1	111,3	113,7	113,9	113,7	113,5	113,8

As diferenças de energia entre os isômeros I e II são apresentadas na Tabela 5.2. Os resultados B3LYP diferem no máximo em  $0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto os dois resultados obtidos em nível MP2 diferem em cerca de  $1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O resultado MP2/6-311++G(d,p) é cerca de  $0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  menor em relação ao correspondente valor obtido com o método B3LYP. Já o resultado MP2/aug-DZ é cerca de  $0,34 \text{ kJ mol}^{-1}$  maior do que o correspondente valor B3LYP.

A diferença de energia entre os confôrmeros I e II é cerca de  $11,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto entre os confôrmeros II e III é cerca de  $5,00 \text{ J mol}^{-1}$ . Assim, para fins práticos, os isômeros II e III podem ser considerados degenerados.

Na Tabela 5.2 é mostrado também os dados referentes ao equilíbrio populacional, em fase gasosa, dos confôrmeros I e II+III, calculado pela distribuição de Boltzmann nas temperaturas 298 K e 400 K. As energias relativas, usadas nesse cálculo, foram obtidas com o método B3LYP/aug-TZ. Os confôrmeros II+III apresentam uma população de 96,5% e 98,85% a 400 K e 298 K, respectivamente. Como esperado, a temperaturas mais baixas ocorre uma maior predominância dos isômeros II+III com relação ao isômero I.

**Tabela 5.2:** Valores de energia<sup>a</sup> (total, entre parênteses, e relativa) e análise populacional de Boltzmann (confôrmeros I e II) para o HCFC-243, calculados com os métodos B3LYP e MP2.

B3LYP	Confôrmero I <sup>b</sup>	Confôrmero II
6-311++G(d,p)	11,02	0 (-1336,3003)
aug-DZ	11,23	0 (-1336,1576)
aug-TZ	11,03	0 (-1336,3003)
MP2	Confôrmero I <sup>b</sup>	Confôrmero II <sup>c</sup>
6-311++G(d,p)	10,43	0 (-1334,0751)
aug-DZ	11,57	0 (-1334,0059)
Equilíbrio de Boltzmann <sup>c</sup>		
Temperaturas	População (%)	
298 K	1,15	98,85
400 K	3,5	96,5

<sup>a</sup>Incluindo a energia do ponto zero.

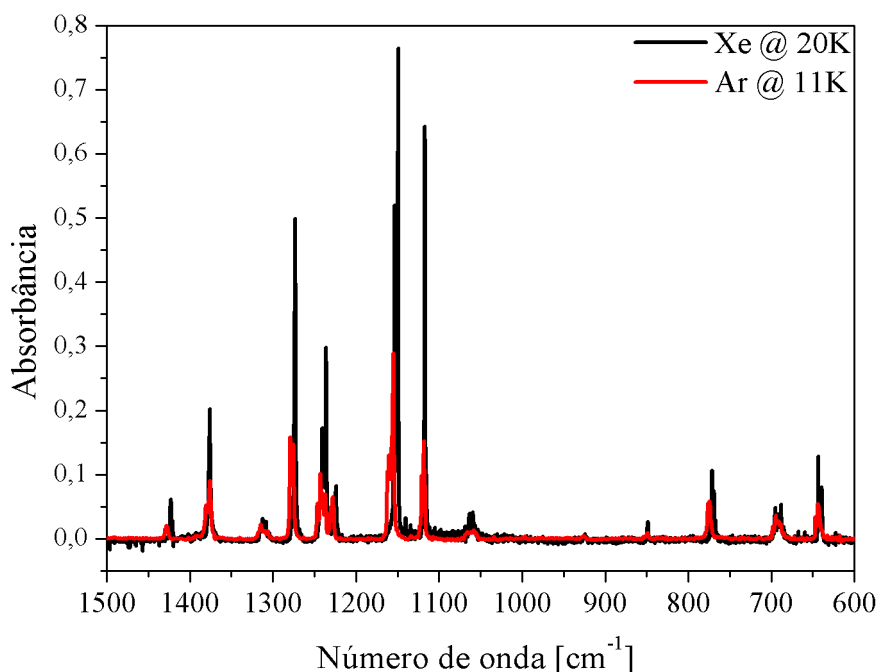
<sup>b</sup>Energia relativa em  $\text{kJ mol}^{-1}$

<sup>c</sup>Calculada para as energias relativas obtidas com o método B3LYP/aug-TZ.

### 5.1.3.2. Espectroscopia de Infravermelho

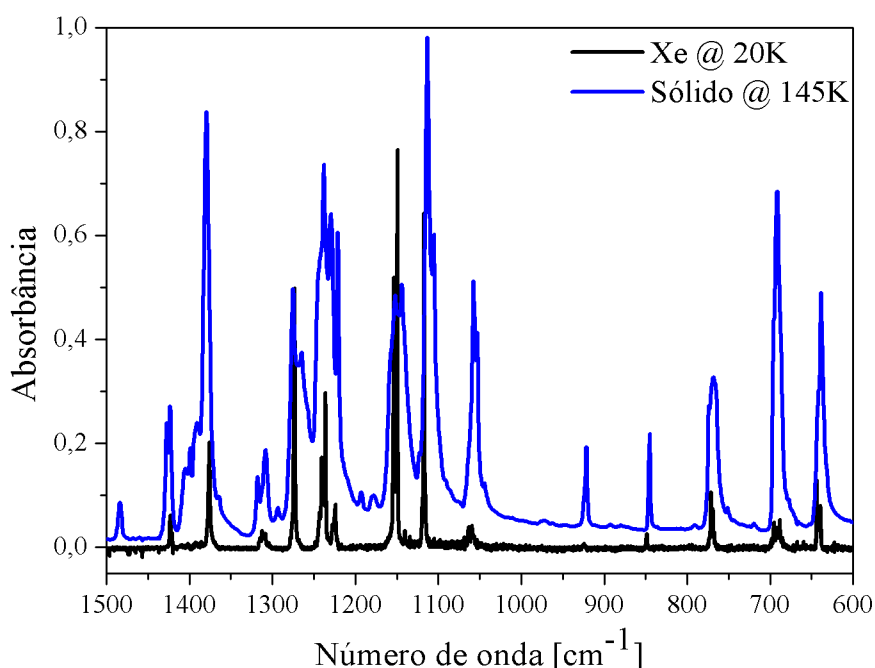
Tipicamente, as diferenças observadas entre as frequências vibracionais obtidas em fase gasosa (frequência central da banda) e para as espécies isoladas em matrizes de gases nobres são inferiores a 1%, o que evidencia bem a baixa interação matriz-substrato<sup>21</sup>. Esta característica permite que os resultados obtidos usando esta técnica sejam diretamente comparados com os resultantes de cálculos de Química Quântica, o que facilita a interpretação do espectro e fornece um suporte teórico sólido.

O efeito da matriz é um aspecto importante que deve ser observado em experimentos de isolamento em matrizes<sup>21</sup>. A partir da Figura 5.7, pode-se observar que não houve interações significativas entre a espécie isolada e os gases das matrizes, visto que os espectros experimentais não apresentam mudanças importantes, como deslocamento de bandas ou variação nas intensidades relativas de absorção.



**Figura 5.7:** Espectros vibracionais experimentais do HCFC-243 isolado nas matrizes de xenônio (cor preta) e argônio (cor vermelha).

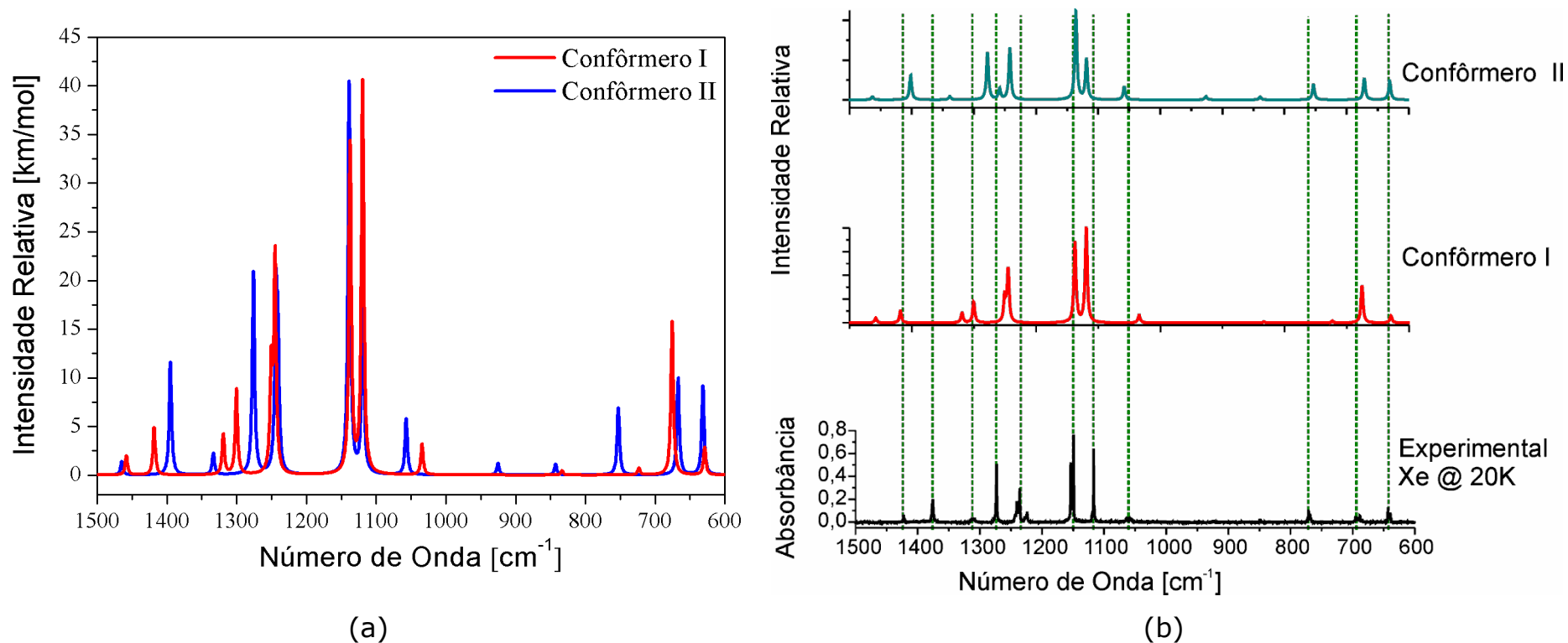
Para moléculas que não formam ligação de hidrogênio intermolecular, os espectros do estado sólido são definidos por uma estrutura interna do composto e deve se assemelhar fortemente com os espectros dos monômeros. Tal situação foi experimentalmente observada para o caso das moléculas de pirazina, pirimidina e piridazina<sup>88</sup>. Conforme ilustrado na Figura 5.8, este também é o caso do HCFC-243, em que o espectro de infravermelho do estado sólido mostra uma boa concordância com aquele obtido para o composto isolado em matriz de xenônio.



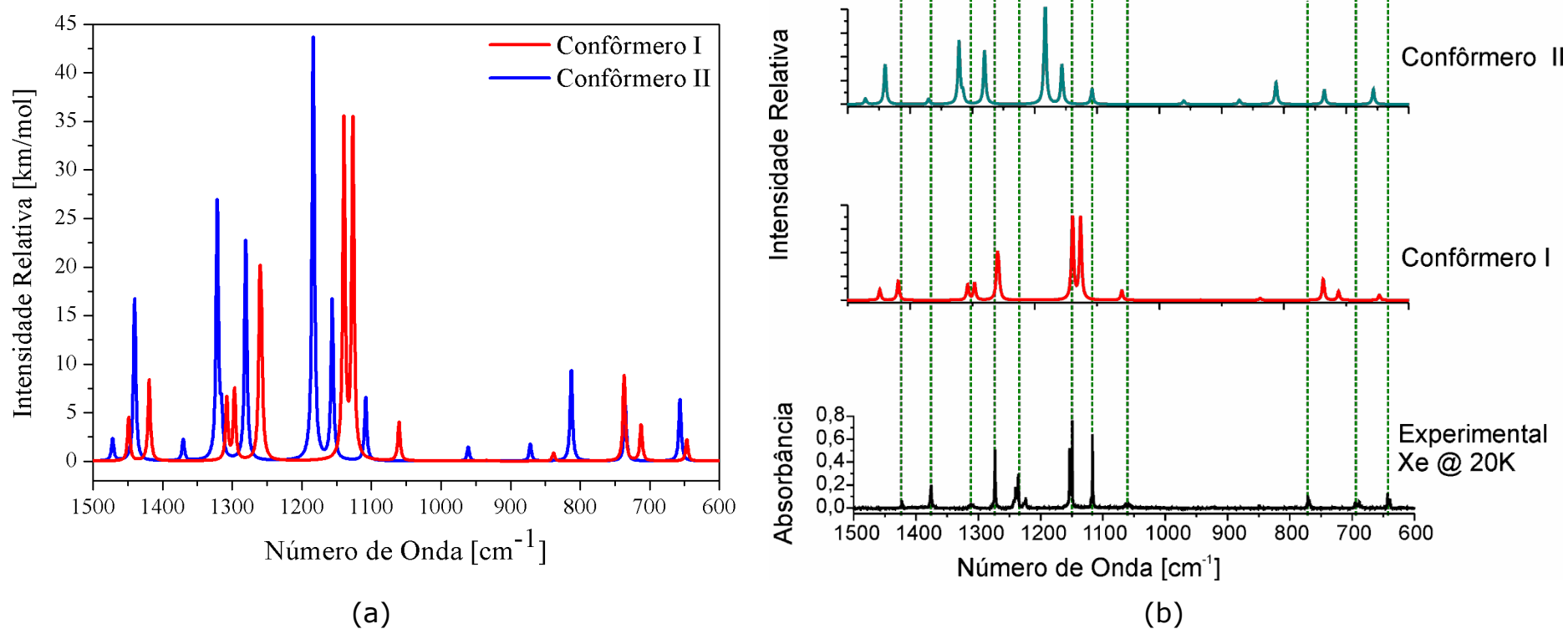
**Figura 5.8:** Espectros vibracionais experimentais do HCFC-243 isolado na matriz de xenônio (cor preta) e no estado sólido (cor azul).

Conforme mostrado na Figura 5.5, existem três isômeros de energia mínima para o HCFC-243, sendo dois destes considerados degenerados e que, portanto, apresentam o mesmo espectro vibracional. Nas Figuras 5.9(a) e 5.10(a) são mostrados os espectros teóricos calculados com os métodos B3LYP/aug-TZ e MP2/6-311++G\*\*, respectivamente, para os confôrmeros I e II, enquanto que nas Figuras 5.9(b) e 5.10(b) se têm as comparações entre os respectivos resultados teóricos e experimental, sendo o último para o HCFC-243 isolado na matriz de xenônio. Nota-se que há uma melhor concordância entre o resultado experimental e o teórico para o caso do confôrmero II. Dessa forma, a contribuição do confôrmero I, de mais alta energia, pode ser

descartada. De acordo com essa observação, a atribuição das bandas do conformero II passa a ser direta. Como os espectros vibracionais calculados para os conformeros mais estáveis (II e III) são virtualmente idênticos, o espectro de infravermelho obtido experimentalmente é, provavelmente, de ambas as estruturas.

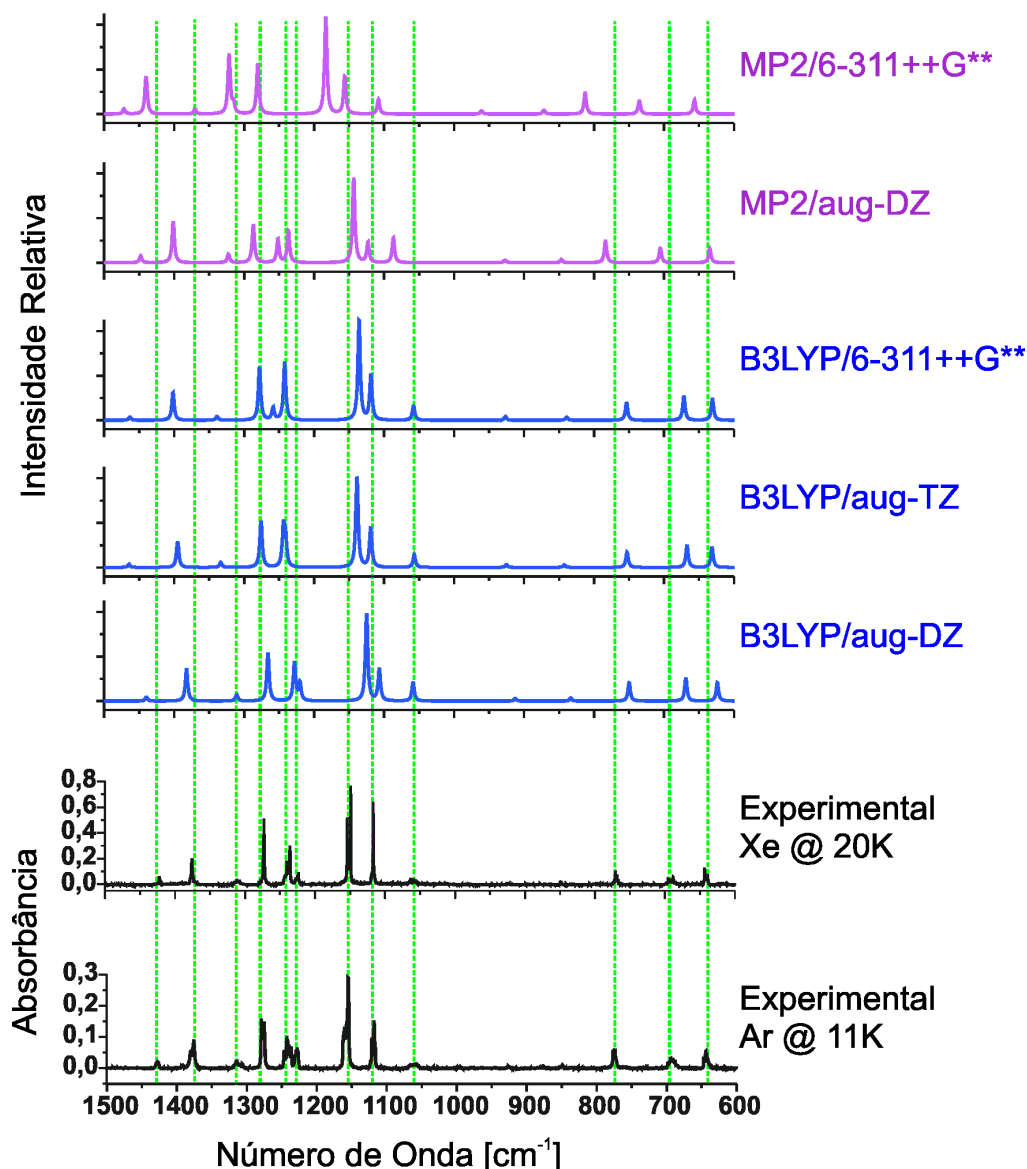


**Figura 5.9:** a) Espectros vibracionais calculados com o método B3LYP/aug-TZ para os conformeros I e II; (b) Espectros vibracionais calculados com o método B3LYP/aug-TZ para os conformeros I e II e o espectro experimental do HCFC-243 isolado em matriz de xenônio a 20 K.



**Figura 5.10:** (a) Espectros vibracionais calculados com o método MP2/6-311++G(d,p) para os conformeros I e II; (b) Espectros vibracionais calculados com o método MP2/6-311++G(d,p) para os conformeros I e II e o espectro experimental do HCFC-243 isolado em matriz de xenônio a 20 K.

Na Figura 5.11 são apresentados os espectros medidos nas matrizes de argônio e xenônio, bem como os calculados com os métodos B3LYP e MP2 e diversos conjuntos de base. Com relação aos métodos, os resultados B3LYP apresentam melhor concordância com os resultados experimentais, e com relação às bases, e melhor concordância ocorre com a base aug-TZ.



**Figura 5.11:** Espectros vibracionais experimentais do HCFC-243 isolado nas matrizes de argônio e xenônio e calculados com os métodos B3LYP e MP2 com as diversas bases.

Na Tabela 5.3 são apresentados os símbolos e as designações que descrevem as coordenadas de simetria e os respectivos modos normais de



vibração. A Tabela 5.4 apresenta a descrição aproximada das coordenadas simétricas usadas na análise das coordenadas normais do HCFC-243. A análise das coordenadas normais e a comparação dos valores das frequências e intensidades teóricas com os valores experimentais são mostrados na Tabela 5.5.

Dos 27 modos vibracionais, 14 são observados em uma região entre 1450 e 640  $\text{cm}^{-1}$ , região onde a atribuição baseada no espectro experimental é possível. Muitos dos modos vibracionais consistem de uma mistura de vários tipos de movimentos nucleares, como mostrado na Tabela 5.4. Uma importante exceção é a banda mais intensa em 1156,8  $\text{cm}^{-1}$ , que consiste, de forma predominante, de um estiramento assimétrico do grupo  $\text{CF}_3$ . A próxima banda, em ordem de intensidade, é observada em 1276,9  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a deformação angular CCH acoplada com um estiramento simétrico do  $\text{CF}_3$  e um estiramento da ligação C-C. A deformação angular  $\text{CF}_3$ , como também a deformação (*twisting*) CH contribuem para esse modo vibracional. A terceira banda mais intensa, em 1241,5  $\text{cm}^{-1}$ , consiste de uma deformação (*twisting*) CCl, uma deformação (*rocking*) com um estiramento simétrico do  $\text{CF}_3$  e um estiramento C-C. A próxima banda, seguindo a ordem de intensidade, é uma composição de um estiramento assimétrico  $\text{CF}_3$  e uma deformação (*twisting e wagging*) do CH, seguido por uma deformação (*rocking*) CCl. A quinta banda mais intensa praticamente não tem importância na identificação da presença do grupo  $\text{CF}_3$  e do par da ligação CCl. A sexta banda, em 775,2  $\text{cm}^{-1}$ , embora de intensidade relativamente baixa, é muito importante no que diz respeito as questões ambientais relacionadas a reatividade do HCFC-243 com o ozônio atmosférico, já que é composta principalmente pelo estiramento C-Cl seguido por um estiramento simétrico  $\text{CF}_3$ .

**Tabela 5.3:** Nomenclatura usada na atribuição dos espectros vibracionais e na definição de coordenadas de simetria.

Símbolo	Designação	Descrição
$\nu$	Estiramento	Modo de alongamento e/ou encurtamento do comprimento de uma ou mais ligações entre átomos. Equivalente à designação <i>stretching</i> .
$\delta$	Deformação	Modo de deformação envolvendo o deslocamento dos átomos apenas no plano do grupo, com variação do ângulo de ligação. Equivalente à designação <i>scissoring (sc)</i> ou <i>bending</i> .
$\omega$	<i>Wagging</i>	Modo de deformação como movimento perpendicular ao plano que contém os átomos do grupo, no mesmo sentido, sem variação do ângulo de ligação por eles formado.
tw	<i>Twisting</i>	Modo de deformação com movimento perpendicular ao plano que contém os átomos do grupo, em sentidos contrários, sem variação do ângulo de ligação por eles formado.
$\rho$	<i>rocking</i>	Modo de deformação envolvendo o deslocamento dos átomos apenas no plano do grupo, sem variação do ângulo de ligação.
Sub-índices		
s		Modo simétrico.
as		Modo anti-simétrico.

**Tabela 5.4:** Coordenadas de simetria usadas na análise das coordenadas normais da molécula do HCFC-243.

Coordenadas	Descrição aproximada <sup>a</sup>
$S_1 = r_{1,11}$	$\nu\text{C}(1)\text{Cl}(11)$
$S_2 = r_{1,10}$	$\nu\text{C}(1)\text{Cl}(10)$
$S_3 = r_{1,2}$	$\nu\text{C}(1)\text{H}(2)$
$S_4 = r_{1,3}$	$\nu\text{C}(1)\text{C}(3)$
$S_5 = r_{3,6}$	$\nu\text{C}(3)\text{C}(6)$
$S_6 = (r_{6,7} + r_{6,8} + r_{6,9})$	$\nu(\text{CF}_3)_s$
$S_7 = (2r_{6,8} - r_{6,7} - r_{6,9})$	$\nu(\text{CF}_3)_{as}$
$S_8 = (r_{6,7} - r_{6,9})$	$\nu(\text{CF}_3)_{as}'$
$S_9 = (r_{3,4} + r_{3,5})$	$\nu(\text{CH}_2)_s$
$S_{10} = (r_{3,4} - r_{3,5})$	$\nu(\text{CH}_2)_{as}$
$S_{11} = (\alpha_{7,8,6} + \alpha_{7,9,6} + \alpha_{8,9,6} - \beta_{3,7,6} - \beta_{3,8,6} - \beta_{3,9,6})$	$\delta(\text{CF}_3)_s$
$S_{12} = (2\alpha_{8,9,6} - \alpha_{7,8,6} - \alpha_{7,9,6})$	$\delta(\text{CF}_3)_{as}$
$S_{13} = (\alpha_{7,8,6} - \alpha_{7,9,6})$	$\delta(\text{CF}_3)_s'$
$S_{14} = (2\beta_{3,9,6} - \beta_{3,7,6} - \beta_{3,8,6})$	$\delta(\text{CF}_3)_\rho$
$S_{15} = (\beta_{3,7,6} - \beta_{3,8,6})$	$\delta(\text{CF}_3)_\rho'$
$S_{16} = (5\alpha_{4,5,3} + \gamma_{1,6,3})$	$\delta(\text{CH}_2)_{sc}$
$S_{17} = (5\gamma_{1,6,3} + \alpha_{4,5,3})$	$\delta(\text{CCC})_{sc}$
$S_{18} = (\beta_{1,5,3} - \beta_{6,5,3} + \beta_{1,4,3} - \beta_{6,4,3})$	$\delta(\text{CH})_\rho$
$S_{19} = (\beta_{1,5,3} + \beta_{6,5,3} - \beta_{1,4,3} - \beta_{6,4,3})$	$\delta(\text{CH})_\omega$
$S_{20} = (\beta_{1,5,3} - \beta_{6,5,3} - \beta_{1,4,3} + \beta_{6,4,3})$	$\delta(\text{CH})_{tw}$
$S_{21} = \alpha_{10,11,1}$	$\delta(\text{CCl}_2)$
$S_{22} = \beta_{2,3,1}$	$\delta(\text{CCH})$
$S_{23} = (\beta_{3,10,1} - \beta_{2,11,1} + \beta_{2,10,1} - \beta_{2,11,1})$	$\delta(\text{CCl})_\omega$
$S_{24} = (\beta_{3,10,1} + \beta_{3,11,1} - \beta_{2,10,1} - \beta_{2,11,1})$	$\delta(\text{CCl})_\omega'$
$S_{25} = (\beta_{3,10,1} - \beta_{3,11,1} - \beta_{2,10,1} + \beta_{2,11,1})$	$\delta(\text{CCl})_{tw}$
$S_{26} = (\tau_{1,3,6,7} + \tau_{1,3,6,8} + \tau_{1,3,6,9})$	$\tau(\text{CF}_3)$
$S_{27} = (\tau_{2,1,3,11} + \tau_{10,1,3,6} + \tau_{11,1,3,6})$	$\tau(\text{CCl}_2)$

<sup>a</sup> Nomenclatura usada conforme Tabela 5.3.

**Tabela 5.5:** Frequências ( $\nu$ , em  $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I, em  $\text{Km mol}^{-1}$ ) e distribuição de energia potencial (DEP, em %) teóricas e experimentais para o monômero HCFC-243 isolado em matrizes de argônio e xenônio.

Calculado [B3LYP/aug-TZ]		DEP(%) <sup>b</sup>	Monômero			
$\nu^a$	I		matriz de Ar (T=11K)		matriz de Xe (T=20K)	
			$\nu$	I <sup>c</sup>	$\nu$	I <sup>c</sup>
3157,1	0,8	$\nu\text{C}(1)\text{Cl}(11)$ (94,0)				
3127,2	0,2	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$ (92,9)				
3078,0	0,6	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$ (98,1)				
1464,6	9,0	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{sc}}$ (99,8)	1427,0	20,2	1422,7	10,1
1395,0	72,9	$\nu\text{C}(3)\text{C}(6)(9,7) + \delta(\text{CH})_{\text{ow}}$ (66,0) + $\delta(\text{CCH})(10,8)$	1377,7	91,5	1375,1	28,0
1333,4	14,0	$\delta(\text{CH})_{\text{tw}}(51,7) + \delta(\text{CCH})(25,8)$	1311,9	30,9	1310,7	11,1
1275,9	131,2	$\nu\text{C}(3)\text{C}(6)(14,3) + \nu(\text{CF}_3)_{\text{s}}(14,3) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}(11,1) + \delta(\text{CH})_{\text{tw}}(10,2) + \delta(\text{CCH})(21,1)$	1277,0	144,4	1273,4	47,0
1243,8	106,1	$\nu\text{C}(3)\text{C}(6)(11,1) + \nu(\text{CF}_3)_{\text{s}}(10,7) + \delta(\text{CCl})_{\text{p}}(17,2) + \delta(\text{CCl})_{\text{t}}(25,1)$	1241,5	110,2	1238,5	48,0
1240,9	79,8	$\delta(\text{CCH})(13,4) + \delta(\text{CCl})_{\text{ow}}(18,9) + \delta(\text{CCl})_{\text{tw}}(33,1)$	1229,0	47,7	1225,2	14,9
1138,7	256,3	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}(61,1)$	1156,8	246,0	1151,3	78,2
1119,2	112,6	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}(32,7) + \delta(\text{CH})_{\text{w}}(12,1) + \delta(\text{CH})_{\text{i}}(20,2) + \delta(\text{CCl})_{\text{p}}(10,1)$	1118,9	98,2	1116,8	36,9
1056,9	36,5	$\nu\text{C}(1)\text{C}(3)(66,0) + \nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}(11,5)$	1061,5	31,4	1061,7	20,2
925,2	7,8	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}(23,7) + \delta(\text{CH})_{\text{ow}}(53,1)$	925,8	6,7	962,8	6,5
842,6	7,3	$\nu\text{C}(3)\text{C}(6)(26,7) + \nu(\text{CF}_3)_{\text{s}}(46,6)$	849,4	6,7	849,7	11,0
752,8	43,9	$\nu\text{C}(1)\text{Cl}(10)(46,0) + \nu(\text{CF}_3)_{\text{s}}(12,0) + \delta(\text{CCC})_{\text{sc}}(11,5)$	775,2	59,3	770,0	13,4
667,0	62,9	$\nu\text{C}(1)\text{Cl}(11)(76,8)$	692,6	58,7	690,0	7,3
631,4	57,6	$\nu\text{C}(1)\text{Cl}(10)(22,9) + \nu\text{C}(3)\text{C}(6)(10,6) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}(52,3)$	643,2	45,8	640,8	16,5
547,4	1,2	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}(12,0) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}(56)$				
529,7	1,5	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(70,6)$				
433,4	7,1	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}(17,1) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{p}}(18,3) + \delta(\text{CCH})(10,2) + \delta(\text{CCl})_{\text{p}}(25,8)$				
363,4	1,5	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}(9,9) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{p}}(62,4)$				
328,4	0,2	$\nu\text{C}(1)\text{Cl}(11)(10,5) + \nu\text{C}(1)\text{Cl}(10)(20,3) + \delta(\text{CCl}_2)(25,7) + \delta(\text{CCl})_{\text{p}}(11,2)$				
248,6	1,0	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{p}}(32,8) + \delta(\text{CCl})_{\text{p}}(25,9) + \delta(\text{CCl})_{\text{t}}(14,8)$				
232,1	0,8	$\delta(\text{CCl}_2)(51,4) + \delta(\text{CCl})_{\text{p}}(13,1)$				
139,7	2,9	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{p}}(9,8) + \delta(\text{CCC})_{\text{sc}}(57,6) + \delta(\text{CCl})_{\text{r}}(11,2) + \delta(\text{CCl})_{\text{t}}(10,5)$				
96,0	2,1	$\tau(\text{CF}_3)(45,0) + \tau(\text{CCl}_2)(53,2)$				
32,0	0,3	$\tau(\text{CF}_3)(51,7) + \tau(\text{CCl}_2)(45,9)$				

<sup>a</sup>Calculado sem fator de escala.<sup>b</sup>DEP's menores que 10% não foram incluídas.<sup>c</sup>Intensidades relativas integradas.

Com relação aos valores teóricos e experimentais para as frequências de vibração apresentados na Tabela 5.5, tem-se que o maior erro percentual absoluto é de 3,7% para o argônio e 3,3% para o xenônio, ambos associados ao modo vibracional de estiramento da ligação C-Cl.

## 5.2. A Molécula do 2,2,2-Tricloro-1,1,1-Trifluor-Etano

### 5.2.1. Introdução

A estrutura molecular do 2,2,2-trifluor-1,1,1-tricloro-etano (CFC-113a) é ilustrada na Figura 5.12. Conforme discutido na introdução, os compostos derivados dos CFC's têm atraído grande atenção no campo da Química Atmosférica, devido aos efeitos que estes compostos causam ao ozônio atmosférico<sup>89,90</sup>. Além disso, estes compostos contribuem para o efeito estufa, por absorverem de forma eficiente a radiação infravermelha na região da "janela atmosférica"<sup>9,10,91</sup>. Essa região é parte do espectro eletromagnético situado entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  a  $750\text{ cm}^{-1}$ , na qual é perdida aproximadamente 25% da radiação térmica da superfície terrestre<sup>92</sup>.

Assim como no caso do HCFC-243, o CFC-113a possui uma alta relevância nas questões ambientais e, apesar disso, não há resultados espectroscópicos disponíveis, tanto experimentais, quanto teóricos. O objetivo desta parte do trabalho foi o estudo espectroscópico do CFC-113a, combinando a técnica de isolamento em matriz à baixa temperatura, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e métodos teóricos de Química Quântica. Os dados experimentais obtidos foram comparados com as frequências teóricas de infravermelho preditas por diferentes níveis de cálculos.



**Figura 5.12:** Estrutura molecular do 2,2,2-tricloro-1,1,1-trifluor-etano (CFC-113a), com a numeração dos átomos conforme usada nos cálculos. A numeração utilizada não segue a recomendação da IUPAC.

## 5.2.2. Materiais e Métodos

### 5.2.2.1. Metodologia Computacional

Cálculos de otimização de geometria e de frequências vibracionais para a molécula do CFC-113a foram obtidos usando os métodos Hartree-Fock (RHF), DFT/B3LYP<sup>68</sup> e MP2<sup>54</sup> com as bases 6-311++G\*\*, aug-DZ, aug-TZ e aug-QZ, sendo esta última utilizada apenas com os métodos RHF e DFT/B3LYP. As análises dos modos normais de vibração em termos das coordenadas internas foram realizadas como descrito por Schachtshneider<sup>86</sup> usando o programa BALGA<sup>87</sup>. Todos os cálculos para essa molécula foram realizados usando o programa GAUSSIAN 03W<sup>72</sup>.

### 5.2.2.2. Espectroscopia de Infravermelho

Todo o sistema utilizado para a obtenção dos resultados experimentais foi o mesmo já descrito na seção anterior para o HCFC-243. Algumas poucas peculiaridades são descritas a seguir. O CFC-113a líquido foi obtido da ABCR GmbH & Co.KG, com 99% de pureza e utilizado como recebido. A deposição na janela de iodeto de cério, onde é formada a matriz, foi realizada a partir de um tubo de vidro acoplado a uma válvula micrométrica de precisão que, por sua vez, é acoplada ao criostato, conforme mostrado na Figura 5.3. Na preparação das matrizes de argônio e xenônio foi realizado um banho criogênico com etanol fundido (-114°C) para baixar a pressão de vapor do CFC-113a e facilitar a deposição de acordo com os critérios da alta diluição. A metodologia utilizada para a obtenção dos espectros foi a mesma descrita para o HCFC-243.

### 5.2.3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para alguns parâmetros geométricos do CFC-113a calculados usando diversos métodos/bases são apresentados na Tabela 5.6. Observa-se que os valores para os ângulos de ligação são ligeiramente dependentes do nível de cálculo, fato que não é observado para os valores dos comprimentos de ligação. Por exemplo, os resultados RHF para a distância carbono-carbono aumenta com o aumento da base na seqüência aug-DZ→aug-TZ→aug-QZ, enquanto que para os correspondentes valores B3LYP e MP2

observa-se, em geral, uma pequena redução nos valores deste parâmetro. As maiores diferenças são observadas para o aumento de base aug-DZ→aug-TZ, o que reflete a pouca flexibilidade da primeira.

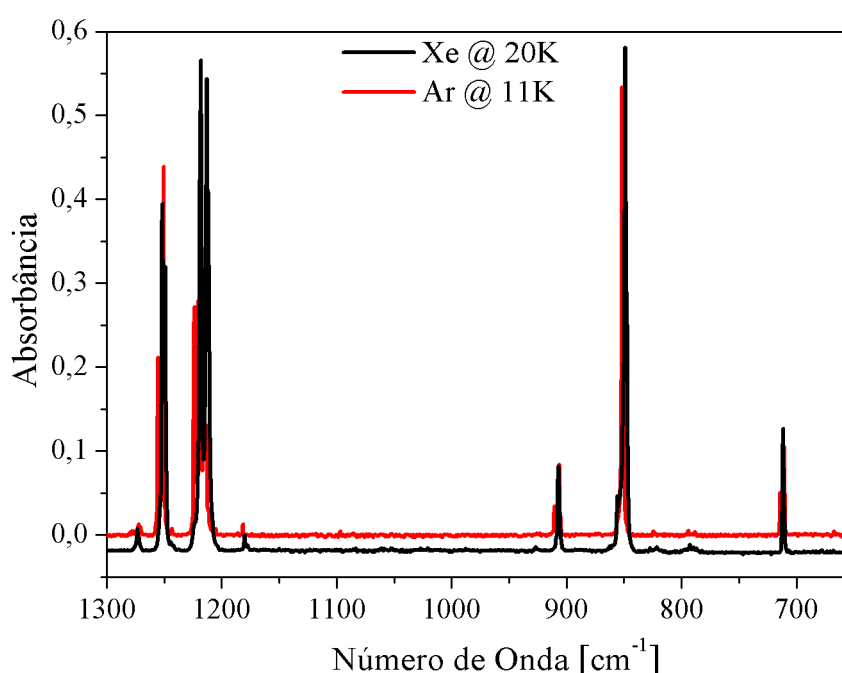
Considerando que a base aug-TZ representa a melhor relação custo/benefício, no sentido de que esta apresenta uma demanda computacional bem menor quando comparada com a base aug-QZ, e fornece resultados bem próximos para os comprimentos de ligação (que diferem no máximo em 0,003 Å para as distância carbono-cloro para os valores RHF e B3LYP), esta base foi usada como referência na análise do efeito da inclusão de correlação eletrônica para obtenção dos valores dos comprimentos de ligações. As maiores diferenças são observadas entre os métodos RHF e B3LYP. Por exemplo, as diferenças entre os valores B3LYP e RHF encontrados para os comprimentos de ligação carbono-carbono e carbono-cloro correspondem a 0,012 Å e 0,019 Å, respectivamente. Já os resultados MP2 para estes parâmetros são bem próximos daqueles obtidos com o método RHF. Portanto, o efeito da correlação eletrônica nos valores dos comprimentos de ligação carbono-carbono e carbono-cloro é mais pronunciado quando o cálculo é B3LYP.



**Tabela 5.6:** Parâmetros geométricos calculados usando diversos métodos/bases para o CFC-113a (distâncias em angströms e ângulos em graus).

		$R_{C(1)-C(2)}$	$R_{C(1)-F(3)}$	$R_{C(2)-Cl(7)}$	$\angle_{F(5)C(1)F(4)}$	$\angle_{F(3)C(1)C(2)}$	$\angle_{Cl(7)C(2)Cl(8)}$	$\angle_{Cl(7)C(1)C(2)}$
HF	6-311++G**	1,549	1,307	1,765	108,4	110,5	110,2	108,7
	aug-DZ	1,549	1,314	1,769	108,4	110,5	110,1	108,8
	aug-TZ	1,551	1,305	1,763	108,5	110,4	110,1	108,8
	aug-QZ	1,552	1,303	1,760	108,5	110,4	110,1	108,8
B3LYP	6-311++G**	1,564	1,337	1,786	108,3	110,6	110,3	108,6
	aug-DZ	1,564	1,337	1,786	108,3	110,6	110,3	108,6
	aug-TZ	1,563	1,335	1,782	108,4	110,5	110,2	108,7
	aug-QZ	1,563	1,334	1,779	108,4	110,5	110,3	108,7
MP2	6-311++G**	1,550	1,332	1,764	108,4	110,5	110,9	108,0
	aug-DZ	1,554	1,346	1,778	108,5	110,4	110,4	108,5
	aug-TZ	1,552	1,331	1,761	108,6	110,3	110,5	108,4

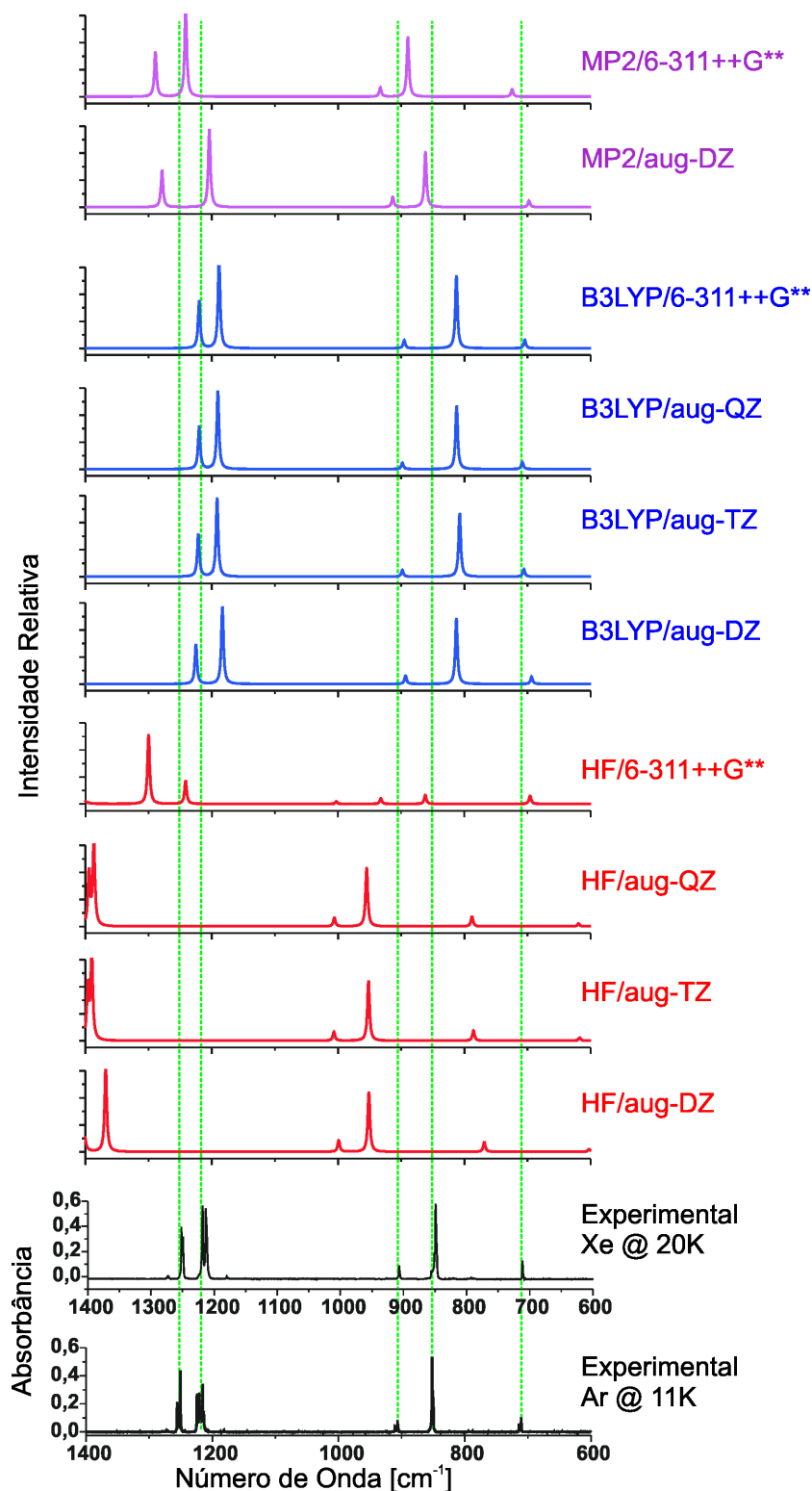
Com relação aos resultados experimentais, inicialmente foram obtidos os espectros de FTIR dos monômeros do CFC-113a isolados em matrizes de argônio e xenônio. Este estudo, de acordo com a extensa pesquisa bibliográfica realizada, representa uma contribuição inédita para esse sistema. Os espectros de FTIR, nas duas matrizes, são mostrados na Figura 5.14, considerando o intervalo de 1300-650  $\text{cm}^{-1}$ . Pode ser observada uma equivalência nas posições e intensidades relativas das bandas obtidas nas duas matrizes. Portanto, pode ser sugerido que a matriz exerce pouco efeito nas propriedades espectroscópicas do CFC-113a.



**Figura 5.14:** Espectros vibracionais experimentais do CFC-113a isolado nas matrizes de xenônio (cor preta) e argônio (cor vermelha).

A molécula do CFC-113a pertence ao grupo pontual de simetria  $C_{3v}$  e possui 18 modos vibracionais, 12 dos quais são de simetria E (duplamente degenerados), 5 de simetria  $A_1$  e 1 de simetria  $A_2$ . Destes, 11 resultam em vibrações ativas no infravermelho, dos quais oito estão situadas acima de 400  $\text{cm}^{-1}$ , em uma região de frequências acessíveis experimentalmente. Cinco destas bandas têm as intensidades relativas previstas acima de 40  $\text{km mol}^{-1}$  e podem ser registradas no infravermelho. Estas bandas caem na região de

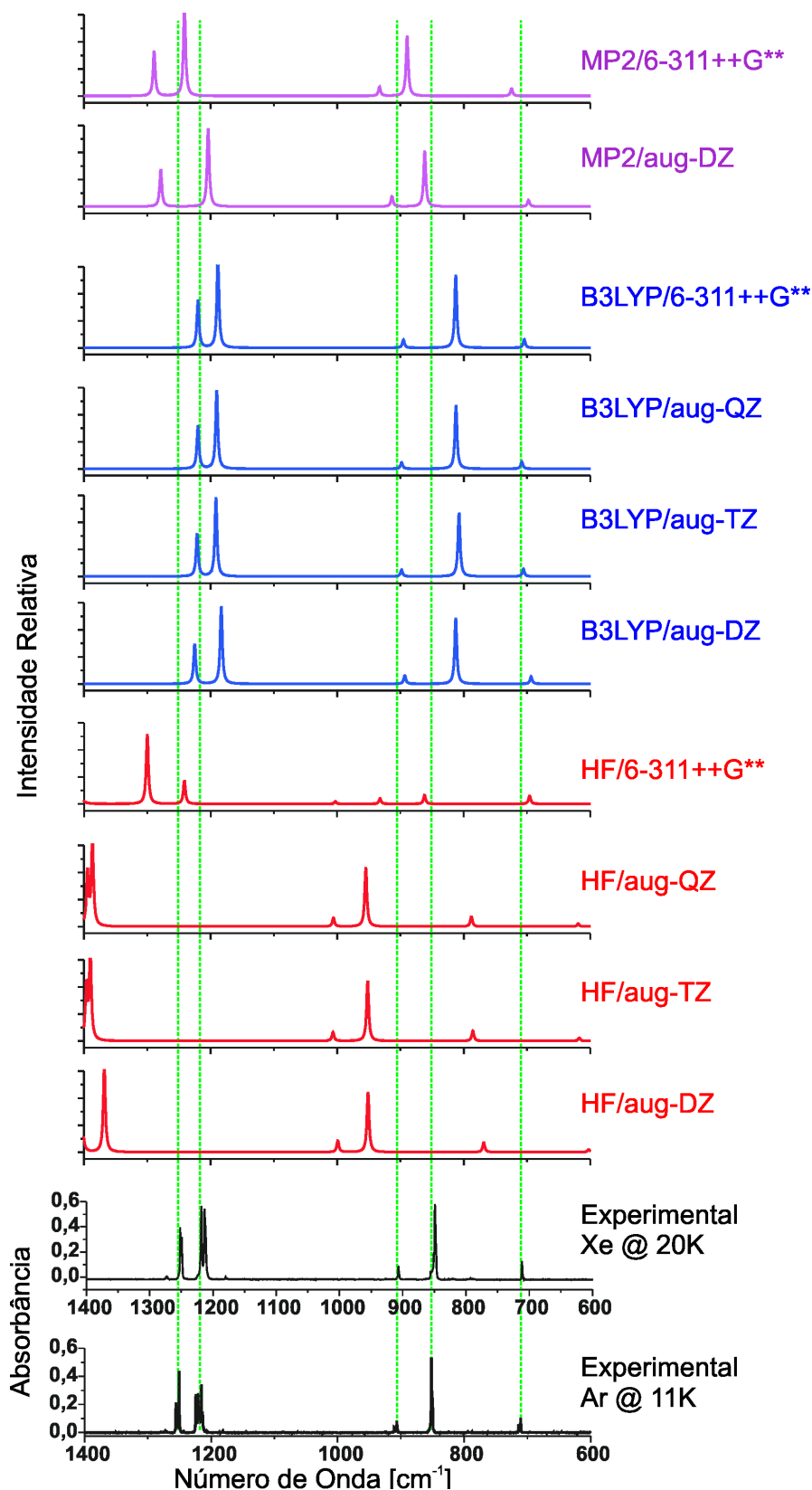
1300-700  $\text{cm}^{-1}$  e são marcadas com linhas tracejadas verticais na Figura 5.15, na qual são apresentados os resultados teóricos.



**Figura 5.15:** Espectros vibracionais experimentais do CFC-113a isolado nas matrizes de argônio e xenônio, e teórico calculado usando os métodos RHF, B3LYP e MP2 e diversas bases.

As posições de todas as bandas calculadas com o método RHF são sistematicamente superestimadas. Já o método MP2 fornece os melhores resultados em termos absolutos (menores diferenças entre as frequências teóricas e experimentais, porém alguns resultados são subestimados, enquanto outros são superestimados). Já o método B3LYP apresenta os melhores resultados em termos relativos, sendo os valores de frequências subestimadas. Sendo assim, os cálculos B3LYP possibilitam a correção das frequências calculadas, pela utilização de um fator de escala, o que não é possível com os resultados MP2.

Com relação aos resultados teóricos obtidos usando os diversos conjuntos de base, observa-se que, para um determinado nível de teoria, os resultados para os espectros calculados são bastante similares e pouco dependentes do conjunto de base utilizada, exceto para os valores MP2, que apresentam uma maior dependência com a base. Observa-se também que não há mudanças significativas nos resultados obtidos com as bases aug-TZ e aug-QZ. Assim, como observado para o caso do HCFC-243, os resultados B3LYP/aug-TZ descrevem satisfatoriamente as propriedades espectroscópicas para o CFC-113a.



**Figura 5.15:** Espectros vibracionais experimentais do CFC-113a isolado, nas matrizes de argônio e xenônio, e teóricos, calculados com os métodos RHF, B3LYP e MP2 com diversas bases.

A Tabela 5.7 apresenta a descrição aproximada das coordenadas simétricas usadas na análise das coordenadas normais do CFC-113a. A análise das coordenadas normais e a comparação das frequências e intensidades teóricas e experimentais são apresentadas na Tabela 5.8. A maioria dos modos vibracionais consiste de uma mistura de vários tipos de movimentos atômicos. A banda mais intensa, observada a  $851\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída a dois modos vibracionais degenerados, ambos associados, de forma predominante, ao estiramento anti-simétrico do grupo  $\text{CCl}_3$ .

**Tabela 5.7:** Coordenadas de simetria usadas na análise das coordenadas normais do CFC-113a.

Coordenadas	Descrição aproximada <sup>a</sup>
$S_1 = (r_{1,2})$	$\nu\text{C}(1)\text{C}(2)$
$S_2 = (2r_{2,5} - r_{2,3} - r_{2,4})$	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}$
$S_3 = (r_{2,3} + r_{2,4})$	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}$
$S_4 = (r_{2,3} + r_{2,4} + r_{2,5})$	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{s}}$
$S_5 = (2r_{1,6} - r_{1,7} - r_{1,8})$	$\nu(\text{CCl}_3)_{\text{as}}$
$S_6 = (r_{1,7} - r_{1,8})$	$\nu(\text{CCl}_3)_{\text{as}}$
$S_7 = (r_{1,7} + r_{1,8} + r_{1,9})$	$\nu(\text{CCl}_3)_{\text{s}}$
$S_8 = (\alpha_{3,4,2} + \alpha_{3,5,2} + \alpha_{4,5,2} - \beta_{1,3,2} - \beta_{1,4,2} - \beta_{1,5,2})$	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}$
$S_9 = (2\alpha_{3,5,2} - \alpha_{3,4,2} - \alpha_{4,5,2})$	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}$
$S_{10} = (\alpha_{3,5,2} - \alpha_{4,5,2})$	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}$
$S_{11} = (2\beta_{1,5,2} - \beta_{1,3,2} - \beta_{1,4,2})$	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{p}}$
$S_{12} = (\beta_{1,3,2} - \beta_{1,4,2})$	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{p}}$
$S_{13} = (\alpha_{7,8,1} + \alpha_{7,6,1} + \alpha_{8,6,1} - \beta_{2,7,1} - \beta_{2,8,1} - \beta_{2,6,1})$	$\delta(\text{CCl}_3)_{\text{s}}$
$S_{14} = (2\alpha_{7,8,1} - \alpha_{7,6,1} - \alpha_{8,6,1})$	$\delta(\text{CCl}_3)_{\text{as}}$
$S_{15} = (\alpha_{7,6,1} - \alpha_{8,6,1})$	$\delta(\text{CCl}_3)_{\text{as}}$
$S_{16} = (2\beta_{2,6,1} - \beta_{2,7,1} - \beta_{2,8,1})$	$\delta(\text{CCCl})_{\text{p}}'$
$S_{17} = (\beta_{1,7,2} - \beta_{2,8,1})$	$\delta(\text{CCCl})_{\text{p}}$
$S_{18} = (\tau_{3,2,1,6} + \tau_{4,2,1,8} + \tau_{5,2,1,8})$	$\tau(\text{CF}_3)$

<sup>a</sup>Nomenclatura usada conforme Tabela 5.3.

**Tabela 5.8:** Frequências ( $\nu$ , em  $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades ( $I$ , em  $\text{Km mol}^{-1}$ ) e distribuição de energia potencial (DEP, em %) teóricas e experimentais para o monômero CFC-113a isolado em matrizes de argônio e xenônio.

Simetria	Calculado [B3LYP/aug-TZ]		DEP (%) <sup>b</sup>	Experimental			
	$\nu^a$	$I$		matriz de Ar (T=11K)		matriz de Xe (T=20K)	
				$\nu$	$I^c$	$\nu$	$I^c$
A <sub>1</sub>	1219,9	199,8	$\nu\text{C(1)C(2)}(35,2)+ \nu(\text{CF}_3)_s(35,2)+ \delta(\text{CF}_3)_s(26,6)$	1252,3	290,7	1250,0	217,3
E	1192,8	183,2	$\nu(\text{CF}_3)_{as}(79,0)+ \delta(\text{CF}_3)_{as}(10,9)$	1220,6	223,6	1215,7	300,1
E	1192,7	183,2	$\nu(\text{CF}_3)'_{as}(79,0)+ \delta(\text{CF}_3)'_{as}(10,9)$				
A <sub>1</sub>	897,5	29,4	$\nu\text{C(1)C(2)}(28,8)+ \nu(\text{CF}_3)_s(42,2)+ \nu(\text{CCl}_3)_s(12,5)+\delta(\text{CCl}_3)_s(16,3)$	907,9	29,8	908,0	41,4
E	807,5	149,2	$\nu(\text{CCl}_3)'_{as}(55,3)+ \delta(\text{CF}_3)'_{\rho}(16,7)+ \delta(\text{CCl}_3)'_{as}(11,4)+\delta(\text{CCCl})'_{\rho}(13,1)$	851,7	365,3	850,4	305,2
E	807,5	149,1	$\nu(\text{CCl}_3)_{as}(55,3)+ \delta(\text{CF}_3)_{\rho}(16,7)+ \delta(\text{CCl}_3)_{as}(11,4)+\delta(\text{CCCl})_{\rho}(13,1)$				
A <sub>1</sub>	705,9	34,2	$\nu(\text{CF}_3)_s(22,4)+ \nu(\text{CCl}_3)_s(11,4)+ \delta(\text{CF}_3)_s(56,4)+ \delta(\text{CCl}_3)_s(9,6)$	711,1	22,4	712,6	62,1
E	550,1	7,7	$\nu(\text{CF}_3)_{as}(12,5)+ \delta(\text{CF}_3)_{as}(52,2)+ \delta(\text{CF}_3)'_s(16,5)$	559,1	14,9	560,9	20,7
E	550,1	7,7	$\nu(\text{CF}_3)'_{as}(12,5)+ \delta(\text{CF}_3)_{as}(16,9)+ \delta(\text{CF}_3)'_s(52,2)$				
A <sub>1</sub>	418,2	0,2	$\nu\text{C(1)C(2)}(35,2)+ \nu(\text{CCl}_3)_s(74,8)$				
E	357,3	0,8	$\nu(\text{CCl}_3)'_{as}(29,3)+ \delta(\text{CF}_3)'_{as}(18,3)+ \delta(\text{CF}_3)'_{\rho}(33,6)+ \delta(\text{CCCl})'_{\rho}(10,2)$				
E	357,3	0,8	$\nu(\text{CCl}_3)_{as}(29,3)+ \delta(\text{CF}_3)_{as}(18,3)+ \delta(\text{CF}_3)_{\rho}(33,6)+ \delta(\text{CCCl})_{\rho}(10,2)$				
E	261,6	0,1	$\delta(\text{CF}_3)_{\rho}(18,6)+ \delta(\text{CCl}_3)_{as}(69,5)$				
E	261,6	0,1	$\delta(\text{CF}_3)'_{\rho}(18,6)+ \delta(\text{CCl}_3)'_{as}(69,5)$				
A <sub>1</sub>	255,4	0,1	$\nu\text{C(1)C(2)}(24,7)+ \delta(\text{CF}_3)_s(9,7)+ \delta(\text{CCl}_3)_s(65,3)$				
E	175,2	0,5	$\delta(\text{CF}_3)_{\rho}(18,2)+ \delta(\text{CCl}_3)_{as}(11,3)+ \delta(\text{CCCl})_{\rho}(67,9)$				
E	175,2	0,5	$\delta(\text{CF}_3)'_{\rho}(18,2)+ \delta(\text{CCl}_3)'_{as}(11,3)+ \delta(\text{CCCl})'_{\rho}(67,9)$				
A <sub>2</sub>	77,3	0,0	$\tau(\text{CF}_3)(100)$				

<sup>a</sup> Calculado sem fator de escala.<sup>b</sup> DEP's menores que 10% não foram incluídas.<sup>c</sup> Intensidades relativas integradas.

A segunda banda mais intensa, observada a  $1220\text{ cm}^{-1}$ , também é atribuída a dois modos degenerados, ambos associados ao modo de estiramento anti-simétrico do grupo  $\text{CF}_3$ . A próxima banda, em ordem de intensidade, é observada a  $1250\text{ cm}^{-1}$  e possui simetria  $A_1$ , sendo atribuída, quase de forma equitativa, ao modo de estiramento C(1)-C(2), ao modo de estiramento simétrico e deformação angular simétrica do grupo  $\text{CF}_3$ . A quarta banda mais intensa, a  $711\text{ cm}^{-1}$ , consiste de uma deformação angular simétrica e estiramento simétrico do grupo  $\text{CF}_3$ , bem como um estiramento simétrico e deformação angular simétrica do grupo  $\text{CCl}_3$ . A quinta banda mais intensa, a  $907\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída, também, a quatro movimentos acoplados, tendo como maiores contribuições os estiramentos C(1)-C(2),  $\text{CF}_3$  (simétrico) e  $\text{CCl}_3$  (simétrico), que contribuem em mais de 80% com esse modo vibracional. A sexta e última banda, observada a  $560\text{ cm}^{-1}$ , está associada a dois modos vibracionais degenerados. Em um dos modos de simetria  $E$  a maior contribuição é atribuída à deformação angular simétrica do grupo  $\text{CF}_3$ , enquanto o outro modo vibracional tem como principal contribuição a deformação angular anti-simétrica do mesmo grupo.

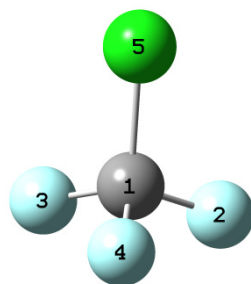
As frequências vibracionais obtidas nas duas matrizes são bem próximas, diferindo no máximo em  $4,9\text{ cm}^{-1}$ , o que evidencia, conforme observado na Figura 5.14, a pouca influência da matriz nos resultados. Para as seis bandas obtidas experimentalmente o erro percentual dos resultados B3LYP/aug-TZ foi de, no máximo, 5,2% para a banda de maior intensidade experimental. Esse erro é bastante satisfatório e reflete a confiabilidade dos resultados teóricos.



## 5.3. A Molécula do Cloro-Trifluor-Metano

### 5.3.1. Introdução

O clorotrifluormetano (CFC-13) é um composto da classe dos CFC's, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 5.16. O mecanismo de atuação deste composto na atmosfera, particularmente na camada de ozônio, é bem estabelecido<sup>89-94</sup>, e por isso esta molécula tem sido objeto de diversos estudos teóricos e experimentais<sup>95-98</sup>. Em um trabalho recente<sup>99</sup>, nosso grupo realizou investigações sobre o estado fundamental ( $S_0$ ) e o primeiro estado excitado ( $n\sigma^*$ ,  $S_1$ ) do CFC-13, utilizando cálculos de estrutura eletrônica correlacionados, tais como o CASSCF, CI multi-referência com excitações simples e duplas (MR-CISD) e AQCC multi-referência (*average quadratic coupled cluster*, MR-AQCC). Contudo, a parte experimental realizada na Universidade de Coimbra não envolveu estudos fotoquímicos. Sendo assim, discutiremos aqui apenas os resultados para o estado fundamental do CFC-13, considerando a atribuição das bandas dos espectros de FTIR do composto isolado em matrizes a partir de cálculos de estrutura eletrônica.



**Figura 5.16:** Estrutura molecular do CFC-13.

Devido a sua alta simetria (grupo pontual  $C_{3v}$ ), o CFC-13 apresenta apenas seis bandas ativas no infravermelho, sendo assim um bom sistema de referência para avaliar o desempenho de métodos teóricos. Isto é particularmente relevante no contexto do presente trabalho de doutorado, onde resultados teóricos/computacionais são utilizados como uma ferramenta para elucidação e interpretação de resultados experimentais referentes a espectros vibracionais de moléculas isoladas em matrizes criogênicas.

## **5.3.2. Materiais e Métodos**

### **5.3.2.1. Metodologia Computacional**

Cálculos de otimização de geometria e de frequências vibracionais do CFC-13 foram obtidos usando os métodos RHF, DFT/B3LYP<sup>68</sup> e MP2<sup>54</sup> e as bases 6-311++G\*\*, aug-DZ, aug-TZ e aug-QZ. As análises das coordenadas normais foram realizadas conforme descrito para o HCFC-243 e CFC-113a.

### **5.3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho**

O CFC-13 gasoso foi obtido da ABCR GmbH & Co.KG, com 99% de pureza e utilizado como recebido. Todo o sistema utilizado para a obtenção dos resultados experimentais foram os mesmos já descritos para o HCFC-243 e CFC-113a.

O CFC-13 foi pré-misturado com o gás nobre (argônio e xenônio) na razão molar de 1:1000. A deposição foi realizada conforme descrito para o caso da pré-mistura do HCFC-243 em argônio (seção 5.1.2.4).

### 5.3.3. Resultados e Discussão

Na Tabela 5.9 são mostrados os valores de comprimentos e ângulos de ligação do CFC-13 calculados usando os métodos RHF, B3LYP e MP2 e diversas bases, bem como os dados experimentais obtidos por Difração de Raios-X<sup>99</sup>. Nota-se que, com o aumento da base (aug-DZ→aug-TZ→aug-QZ) a distância C-Cl diminui, exceto para os valores calculados com o método RHF, para o qual observa-se um aumento de 0,002 Å para a sequência augDZ→augTZ, o que pode ser explicado pela falta de correlação eletrônica do método e/ou pelo fato da base aug-DZ ser pouco flexível. O efeito da redução no comprimento de ligação carbon-cloro devido ao aumento da base é mais pronunciado para o método MP2, onde, para a sequência aug-DZ→aug-TZ, tem-se uma diferença de 0,006 Å nesta distância, enquanto que o correspondente valor B3LYP é de apenas 0,002 Å. Para a sequência aug-TZ→aug-QZ a diminuição do comprimento de ligação carbon-cloro é de 0,003Å e 0,004Å para os métodos B3LYP e MP2, respectivamente.

**Tabela 5.9:** Valores para os parâmetros estruturais calculados usando diversos métodos/bases o CFC-13 (comprimentos de ligação em angströms e ângulos em graus).

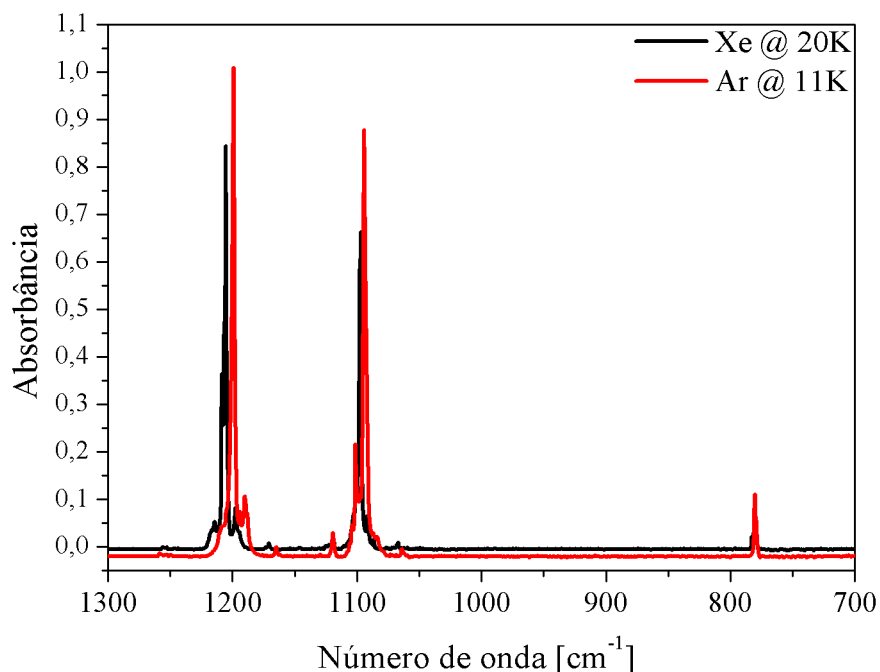
		$R_{C-Cl}$	$R_{C-F}$	$\angle_{ClCF}$	$\angle_{FCF}$
HF	6-311++G**	1,748	1,302	110,3	108,6
	aug-DZ	1,751	1,309	110,3	108,6
	aug-TZ	1,753	1,210	110,2	108,7
	aug-QZ	1,751	1,299	110,2	108,7
B3LYP	6-311++G**	1,773	1,333	110,3	108,6
	aug-DZ	1,777	1,338	110,3	108,6
	aug-TZ	1,775	1,330	110,2	108,7
	aug-QZ	1,772	1,329	110,2	108,7
MP2	6-311++G**	1,747	1,330	110,5	108,4
	aug-DZ	1,757	1,344	110,5	108,4
	aug-TZ	1,751	1,327	110,3	108,6
	aug-QZ	1,747	1,324	110,3	108,6
Experimental <sup>99</sup>		$1,751 \pm 0,005$	$1,328 \pm 0,002$	$110,3 \pm 0,4$	$108,6 \pm 0,4$

Para o comprimento de ligação carbono-flúor também se observa uma diminuição neste parâmetro com o aumento da base, sendo o efeito mais pronunciado para a sequência aug-DZ→aug-TZ (0,008 Å e 0,017 Å, para os métodos B3LYP e MP2, respectivamente).

A concordância entre os resultados MP2 e B3LYP e os valores experimentais para os ângulos de ligação é excelente e apresenta uma dependência pequena em relação a base empregada no cálculo. Contudo, os valores MP2 com a maior base (aug-QZ), para os comprimentos de ligações carbono-cloro e carbono-flúor (1,747 Å e 1,324 Å, respectivamente), apresentam uma melhor concordância com os correspondentes resultados experimentais ( $1,751 \pm 0,005$  Å e  $1,328 \pm 0,002$  Å), do que quando comparados com os respectivos valores B3LYP (1,772 Å e 1,329 Å).

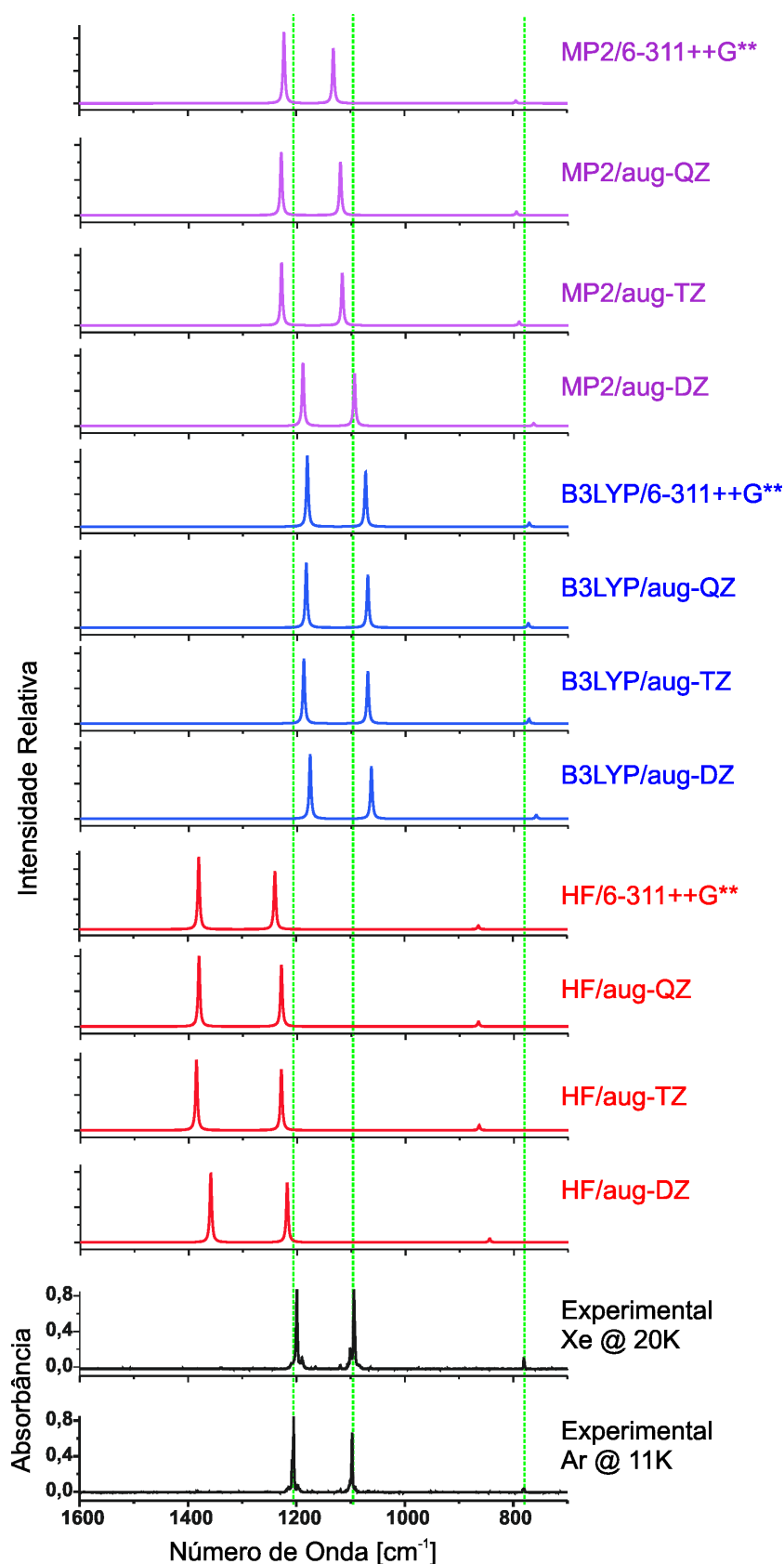
Outro aspecto interessante com relação à dependência dos parâmetros geométricos com a base diz respeito aos dois tipos de base triplo-zeta utilizados neste trabalho (6-311 e TZ). Para a sequência 6-311++G\*\*→aug-TZ, obtém-se um aumento nos valores dos comprimentos de ligação carbono-cloro de 0,005 Å, 0,002 Å e 0,004 Å, para os métodos RHF, MP2 e B3LYP, respectivamente. Embora esta diferença esteja na faixa do erro experimental, é interessante destacar que o método RHF, para este caso, apresenta uma dependência maior com a base. Resultado semelhante observa-se para o comprimento de ligação carbono-flúor, em que ocorre uma diminuição de 0,092 Å com o método RHF, quando a base muda de acordo com a sequência 6-311++G\*\*→aug-TZ. Esta diferença é bastante significativa quando comparada com o erro experimental (0,002 Å).

Na Figura 5.17 são apresentados os espectros vibracionais obtidos nas matrizes de argônio e xenônio, para um intervalo de 1300-700  $\text{cm}^{-1}$ . Conforme observado anteriormente para o HCFC-243 e CFC-133a, o efeito da matriz neste caso também pode ser considerado negligenciável.



**Figura 5.17:** Espectros vibracionais experimentais do CFC-13 isolada nas matrizes de xenônio (cor preta) e argônio (cor vermelha).

A Figura 5.18 possibilita a comparação entre os resultados teóricos (obtidos usando diferentes níveis de cálculo) e experimentais (obtidos nas duas matrizes criogênicas) do espectro vibracional do CFC-13. Os espectros teóricos foram calculados sem considerar algum fator de correção para a aproximação harmônica. A tendência geral observada na Figura 5.18 é a mesma obtida para o HCFC-243 e CFC-113a. Dessa forma, o resultado obtido com o método B3LYP/aug-TZ continua sendo o mais satisfatório.



**Figura 5.18:** Espectros vibracionais experimentais do CFC-13, isolado nas matrizes de argônio e xenônio, e teóricos, calculados com os métodos RHF, B3LYP e MP2 com diversas bases.

A molécula do CFC-13 (grupo pontual de simetria  $C_{3v}$ ) apresenta 9 modos vibracionais, sendo três degenerados de simetria E, e três apresentam simetria  $A_1$ . Estes resultam em sete vibrações ativas no infravermelho, sendo três delas acessíveis experimentalmente, com intensidades previstas acima de  $40 \text{ km mol}^{-1}$  e que, portanto, podem ser registrados no infravermelho com boa precisão, como mostrado na Figura 5.17.

A Tabela 5.10 apresenta uma descrição aproximada das coordenadas de simetria usadas na análise dos modos normais do CFC-13. Esta análise, juntamente com a comparação dos resultados para as frequências e intensidades teóricas com os valores experimentais, é mostrada na Tabela 5.11. A banda mais intensa, observada em  $1206,5 \text{ cm}^{-1}$  (em matriz de argônio) é atribuída a dois modos normais de vibração degenerados. Estes modos estão associados, de forma predominante, ao estiramento anti-simétrico do grupo  $\text{CF}_3$ . A próxima banda, em ordem de intensidade, observada em  $1096,8 \text{ cm}^{-1}$ , de simetria  $A_1$  é associada ao modo de estiramento simétrico e a deformação angular simétrica do grupo  $\text{CF}_3$ . A terceira banda mais intensa, em  $779,6 \text{ cm}^{-1}$ , é atribuída também a três movimentos acoplados: estiramentos  $\text{C}(1)\text{Cl}(5)$  e  $\text{CF}_3$  (simétrico) e deformação  $\text{CF}_3$  (simétrica), sendo que a contribuição de cada um destes, em termos percentuais, é 19,9%, 39,9% e 40,2%, respectivamente.

Os resultados obtidos para as frequências vibracionais nas duas matrizes são bastante similares, diferindo no máximo em  $7,5 \text{ cm}^{-1}$  para o modo normal de maior frequência. Conforme discutido anteriormente, o efeito da matriz nas frequências vibracionais é desprezível. Outro aspecto importante diz respeito à excelente concordância entre os valores teóricos e experimentais, onde observa-se um erro percentual máximo de 2,5%.

**Tabela 5.10:** Coordenadas de simetria usadas na análise das coordenadas normais do CFC-13.

Coordenadas	Descrição aproximada <sup>a</sup>
$S_1 = r_{1,5}$	$\nu(\text{CCl})$
$S_2 = (2r_{1,2} - r_{1,4} - r_{1,3})$	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}$
$S_3 = (r_{1,3} - r_{1,4})$	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}'}$
$S_4 = (r_{1,2} + r_{1,3} + r_{1,4})$	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{s}}$
$S_5 = (\alpha_{2,3,1} + \alpha_{2,4,1} + \alpha_{3,4,1} - \beta_{2,5,1} - \beta_{3,5,1} - \beta_{4,5,1})$	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}$
$S_6 = (2\alpha_{3,4,1} - \alpha_{2,3,1} - \alpha_{2,4,1})$	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}$
$S_7 = (\alpha_{2,3,1} - \alpha_{2,4,1})$	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{as}'}$
$S_8 = (2\beta_{2,5,1} - \beta_{3,5,1} - \beta_{4,5,1})$	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{p}}$
$S_9 = (\beta_{3,5,1} - \beta_{4,5,1})$	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{p}'}$

<sup>a</sup>Nomenclatura usada conforme Tabela 5.3.



**Tabela 5.11:** Freqüências ( $\nu$ , em  $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades ( $I$ , em  $\text{Km mol}^{-1}$ ) e distribuição de energia potencial (DEP, em %) teóricas e experimentais para o monômero CFC-13 isolado em matrizes de argônio e xenônio.

Simetria	Calculado [B3LYP/aug-TZ]		DEP(%) <sup>b</sup>	Experimental			
	$\nu^a$	$I$		Matriz de Ar (T=10K)		Matriz de Xe (T=20K)	
				$\nu$	$I^c$	$\nu$	$I^c$
E	1187,6	289,4	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}(84,2) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(10,6)$	1206,5	472,0	1199,0	595,0
E	1187,6	289,4	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}'(84,8) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}'(10,6)$				
A <sub>1</sub>	1069,6	469,2	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{s}}(60,2) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}(30,7)$	1096,8	660,2	1094,2	517,8
A <sub>1</sub>	772,2	42,0	$\nu\text{C}(1)\text{Cl}(5)(19,9) + \nu(\text{CF}_3)_{\text{s}}(39,9) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}(40,2)$	779,6	45,8	780,6	65,5
E	553,7	1,2	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}'(14,8) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}'(74,3) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{p}}'(10,9)$				
E	553,7	1,2	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}(14,8) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(74,3) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{p}}(10,9)$				
A <sub>1</sub>	457,5	0,9	$\nu\text{C}(1)\text{Cl}(5)(70,9) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}(29,1)$				
E	340,6	0,0	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}'(15,2) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{p}}'(84,4)$				
E	340,6	0,0	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(15,1) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{p}}(84,4)$				

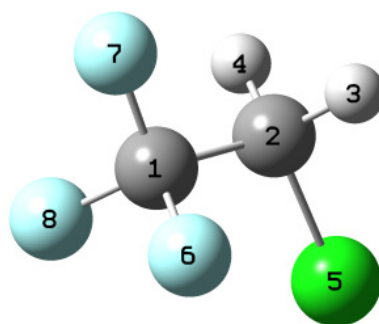
<sup>a</sup> Calculado sem fator de escala.<sup>b</sup> DEP's menores que 10% não foram incluídas.<sup>c</sup> Intensidades relativas integradas

## 5.4. A Molécula do 2-Cloro-1,1,1-Trifluor-Etano

### 5.4.1. Introdução

O 2-cloro-1,1,1-trifluoretano (HCFC-133a) é estruturalmente parecido com o 2-fluor-1,1,1-trifluoretano (HCFC-134a), que apresenta uma grande importância econômica devido as suas várias aplicações industriais. Entretanto, a produção industrial do HCFC-133a é considerada baixa, não havendo, portanto, muitos dados acerca do impacto ambiental deste composto. Apesar deste fato, o HCFC-133a já se encontra presente na atmosfera em níveis detectáveis. O tempo de vida atmosférico escalonado do HCFC-133a (em relação ao 1,1,1-tricloro-etano) é de 4,8 anos, bem menor do que o do HCFC-243 (seção 5.1), que é de 6,6 anos. Em geral, o tempo de vida atmosférico dos HCFC's é menor quando comparado com aqueles dos CFC's<sup>100</sup>. Por exemplo, o tempo de vida atmosférico do CFC-113a (seção 5.2) é de 90 anos.

A estrutura molecular do HCFC-133a é mostrada na Figura 5.19. O objetivo desta parte do trabalho é estudar, pela primeira vez, as propriedades espectroscópicas deste composto combinando a técnica de isolamento em matriz à baixa temperatura, espectroscopia de FTIR e cálculos de estrutura eletrônica.



**Figura 5.19:** Estrutura molecular do HCFC-133a. A numeração utilizada não segue a recomendação da IUPAC.

## 5.4.2. Materiais e Métodos

### 5.4.2.1. Metodologia Computacional

O procedimento computacional foi o mesmo utilizado para os casos dos compostos CFC-113a e CFC-13.

### 5.4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho

O HCFC-113a gasoso foi obtido da ABCR GmbH & Co.KG, com 99% de pureza e utilizado como recebido. Todo o sistema utilizado para obtenção dos resultados experimentais foi o mesmo já descritos para o CFC-13 (seção 5.1.2.2). O sistema de pré-mistura utilizado é mostrado na Figura 5.20.



**Figura 5.20:** Visão do cilindro contendo o HCFC-113a gasoso acoplado (cilindro na cor azul) a uma válvula micrométrica ligada à linha de vácuo.

### 5.4.3. Resultados e Discussão

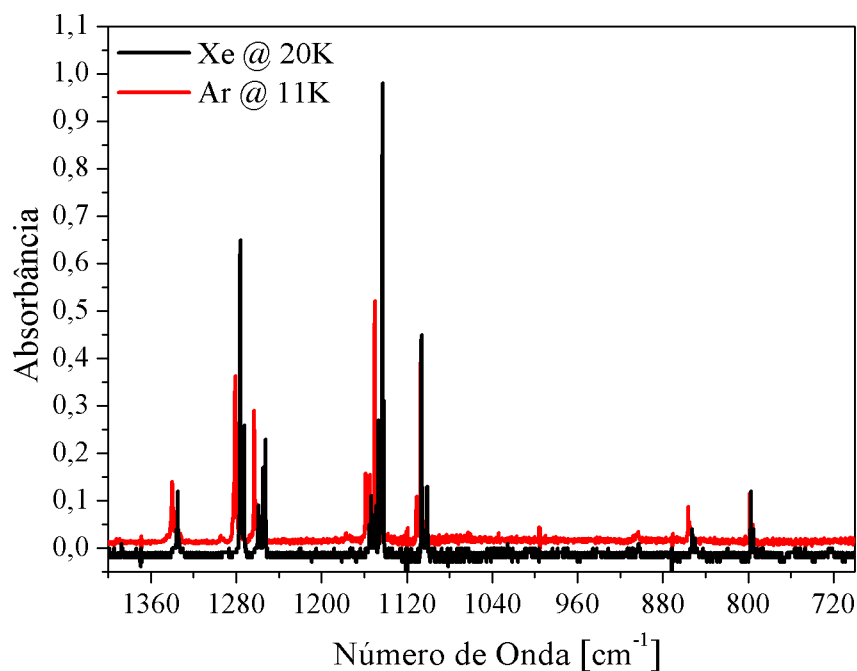
Alguns parâmetros geométricos calculados usando diversos métodos e bases estão listados na Tabela 5.12. Conforme observado anteriormente, a dependência dos ângulos de ligação com o método/base é pequena. Com relação aos valores de comprimento de ligação, foi observado que, para o caso

do método RHF, a maior diferença foi observada para o comprimento de ligação carbono-cloro quando ocorreu a mudança na base de aug-DZ→aug-TZ. Essa mudança de base também causa as maiores diferenças observadas para os resultados B3LYP de todas as ligações carbono-flúor e na ligação carbono-cloro, o que evidencia, conforme observado anteriormente, a pouca flexibilidade da base aug-DZ.

**Tabela 5.12:** Valores para os parâmetros estruturais calculados usando diversos métodos/bases para o HCFC-133a (comprimentos de ligação em angströms e ângulos em graus).

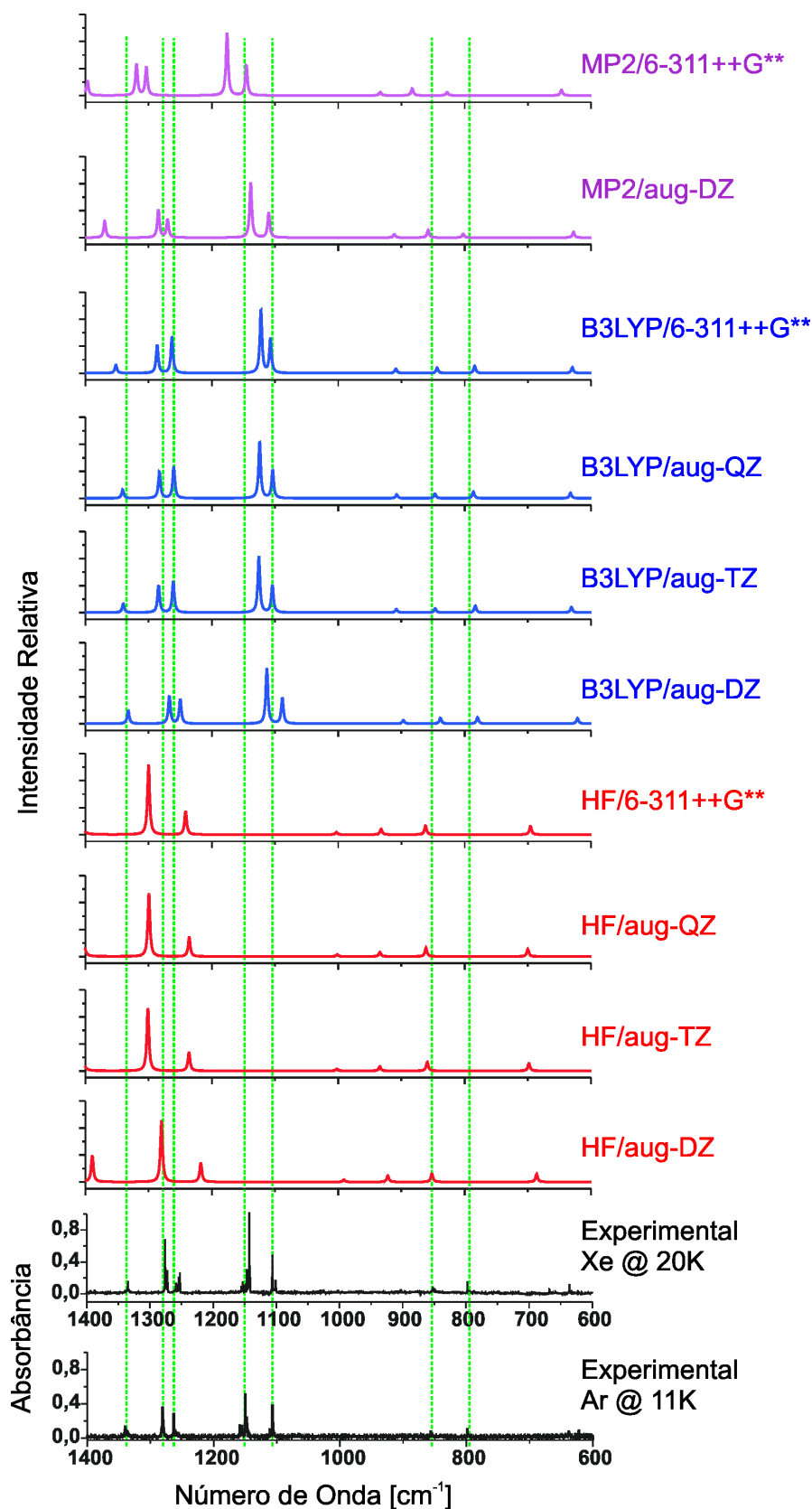
		$R_{C(1)-C(2)}$	$R_{C(1)-F(7)}$	$R_{C(1)-F(6)}$	$R_{C(2)-Cl(5)}$	$\angle_{F(7)C(1)F(6)}$	$\angle_{F(8)C(1)F(6)}$	$\angle_{F(7)C(1)C(2)}$	$\angle_{Cl(5)C(1)C(2)}$	$\angle_{H(4)C(2)H(3)}$
HF	<sup>6-</sup> 311++G**	1,511	1,322	1,313	1,773	107,6	108,0	108,5	112,1	110,3
	aug-DZ	1,511	1,329	1,320	1,778	107,5	107,9	108,6	111,8	110,6
	aug-TZ	1,512	1,319	1,310	1,771	107,6	108,0	108,6	112,0	110,3
	aug-QZ	1,513	1,318	1,309	1,768	107,7	108,0	108,5	112,1	110,2
B3LYP	<sup>6-</sup> 311++G**	1,518	1,355	1,344	1,791	107,5	107,9	108,5	112,3	110,3
	aug-DZ	1,519	1,361	1,349	1,795	107,4	107,8	108,5	112,0	110,6
	aug-TZ	1,517	1,352	1,341	1,787	107,5	107,9	108,5	112,1	110,3
	aug-QZ	1,518	1,351	1,340	1,787	107,5	107,9	108,5	112,2	110,2
MP2	<sup>6-</sup> 311++G**	1,512	1,348	1,338	1,767	107,8	108,0	108,8	111,3	110,0
	aug-DZ	1,517	1,363	1,352	1,783	107,5	107,8	108,8	111,2	110,8
	aug-TZ	1,510	1,346	1,336	1,766	107,7	107,7	108,7	11,2	110,4

Na Figura 5.21 estão ilustrados os espectros vibracionais obtidos nas matrizes de argônio e xenônio, considerando um intervalo de 1400-700  $\text{cm}^{-1}$ . As intensidades relativas obtidas com a matriz de argônio são menores do que as obtidas com xenônio. Contudo, não se observa mudanças apreciáveis na posição das bandas. Assim, pode-se dizer que o efeito da matriz também é desprezível para o HCFC-133a, conforme observado para os demais sistemas.



**Figura 5.21:** Espectros vibracionais experimentais do HCFC-133a isolada nas matrizes de xenônio (cor preta) e argônio (cor vermelha).

Uma comparação entre os resultados teóricos e experimentais é mostrada na Figura 5.22. A tendência geral observada é a mesma que a obtida para os outros compostos, HCFC-243, CFC-113a e CFC-13.



**Figura 5.22:** Espectros vibracionais experimentais do HCFC-133a, isolado nas matrizes de argônio e xenônio, e teóricos, calculados com os métodos RHF, B3LYP e MP2 com diversas bases.

A molécula do HCFC-133a (grupo pontual  $C_s$ ) apresenta 18 modos vibracionais. Na região entre  $1400-600\text{ cm}^{-1}$  observam-se 9 modos normais de vibração acessíveis experimentalmente. Contudo, apenas 4 apresentam intensidades acima de  $40\text{ km mol}^{-1}$ . Na Tabela 5.13 é apresentada uma descrição aproximada das coordenadas de simetria. A análise das coordenadas normais do HCFC-133a e a comparação dos valores das frequências e intensidades teóricas com os valores experimentais são mostradas na Tabela 5.14. A maioria dos modos vibracionais consiste de uma mistura de vários tipos de movimentos atômicos. As três bandas mais intensas são observadas em  $1280\text{ cm}^{-1}$ ,  $1111\text{ cm}^{-1}$  e  $1106\text{ cm}^{-1}$ . A primeira banda é composta dos seguintes modos: deformação assimétrica angular do  $CF_3$  com 26,6%, e deformação angular *twisting* do  $CH_2$  com 54,1%. A segunda banda em ordem de intensidade corresponde ao estiramento da ligação C(1)F(7) (62,3%) e da deformação simétrica angular do  $CF_3$  (10,3%). A terceira banda é composta pelos movimentos de estiramento  $CF_3$  assimétrico (40,4%) e deformação angular *rocking* do  $CH_2$  (44,7%).

O maior erro percentual para as frequências vibracionais foi obtido para o modo normal de menor intensidade, sendo de 1,9 % para o argônio e 1,7 % para o xenônio. Assim, conforme observado anteriormente para os demais sistemas, tem-se uma excelente concordância entre os resultados teóricos e experimentais.



**Tabela 5.13:** Coordenadas de simetria usadas na análise das coordenadas normais do HCFC-133a.

Coordenadas	Descrição aproximada <sup>a</sup>
$S_1 = r_{1,2}$	$\nu C(1)C(2)$
$S_2 = (r_{1,6} + r_{1,8})$	$\nu(CF_3)_s$
$S_3 = (r_{1,6} - r_{1,8})$	$\nu(CF_3)_{as}$
$S_4 = r_{1,7}$	$\nu C(1)F(7)$
$S_5 = (r_{2,3} + r_{2,4})$	$\nu(CH_2)_s$
$S_6 = (r_{2,3} - r_{2,4})$	$\nu(CH_2)_{as}$
$S_7 = (r_{1,2})$	$\nu C(1)Cl(5)$
$S_8 = (\alpha_{6,7,1} + \alpha_{6,8,1} + \alpha_{7,8,1} - \beta_{2,6,1} - \beta_{2,7,1} - \beta_{2,8,1})$	$\delta(CF_3)_s$
$S_9 = (2\alpha_{6,8,1} - \alpha_{6,7,1} - \alpha_{8,7,1})$	$\delta(CF_3)_{as}$
$S_{10} = (\alpha_{6,7,1} - \alpha_{8,7,1})$	$\delta(CF_3)'_{as}$
$S_{11} = (2\beta_{3,9,6} - \beta_{3,7,6} - \beta_{3,8,6})$	$\delta(CF_3)_p$
$S_{12} = (\beta_{2,6,1} - \beta_{2,8,1})$	$\delta(CCF)_{as}$
$S_{13} = (5\alpha_{4,3,2} + \gamma_{5,1,2})$	$\delta(CH_2)_{sc}$
$S_{14} = (5\gamma_{5,1,2} + \alpha_{4,3,2})$	$\delta(CCCl)_{sc}$
$S_{15} = (\beta_{5,3,2} - \beta_{5,4,2} + \beta_{1,3,2} - \beta_{1,4,2})$	$\delta(CH_2)_p$
$S_{16} = (\beta_{5,3,2} + \beta_{5,4,2} - \beta_{1,3,2} - \beta_{1,4,2})$	$\delta(CH_2)_w$
$S_{17} = (\beta_{5,3,2} - \beta_{5,4,2} + \beta_{1,3,2} - \beta_{1,4,2})$	$\delta(CCC)_{tw}$
$S_{18} = (\tau_{3,2,1,7} + \tau_{4,2,1,6} + \tau_{5,2,1,8})$	$\tau(CH_2)$

<sup>a</sup>Nomenclatura usada conforme Tabela 5.3.

**Tabela 5.14:** Freqüências ( $\nu$ , em  $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades ( $I$ , em  $\text{Km mol}^{-1}$ ) e distribuição de energia potencial (DEP, em %) teóricas e experimentais para o monômero HCFC-133a isolado em matrizes de argônio e xenônio.

Simetria	Calculado		DEP(%) <sup>b</sup>	Experimental			
	[B3LYP/aug-TZ]			matriz de Ar (T=11K)		matriz de Xe (T=20K)	
	$\nu^a$	I		$\nu$	$I^c$	$\nu$	$I^c$
A''	3166,2	0,0	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}(100)$				
A'	3104,4	7,9	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}(100)$				
A'	1470,8	14,2	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{s}}(96,6)$				
A'	1340,2	39,8	$\text{C}(1)\text{C}(2)(17,4) + \delta(\text{CH}_2)_{\text{w}}(64,1)$	1339,6	74,6	1334,9	34,7
A''	1284,1	126,0	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(26,6) + \delta(\text{CH}_2)_{\text{r}}(54,1)$	1280,3	183,1	1275,5	173,4
A'	1260,9	145,7	$\nu\text{C}(1)\text{C}(2)(22,5) + \nu(\text{CF}_3)_{\text{s}}(30,4) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}(17,2) + \delta(\text{CH}_2)_{\text{w}}(25,5)$	1261,3	115,3	1256,0	61,3
A'	1125,5	262,5	$\nu\text{C}(1)\text{F}(7)(62,3) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(10,3)$	1111,4	156,0	1143,1	261,4
A''	1104,1	126,7	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}(40,4) + \delta(\text{CH}_2)_{\text{r}}(44,7)$	1106,3	156,0	1106,5	122,7
A'	908,0	16,2	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{as}}(12,0) + \delta(\text{CH}_2)_{\text{r}}(71,5)$	904,7	13,6	903,0	5,3
A'	846,5	19,1	$\nu\text{C}(1)\text{C}(2)(29,3) + \nu(\text{CF}_3)_{\text{s}}(39,4) + \nu\text{C}(1)\text{F}(7)(12,6) + \nu\text{C}(2)\text{Cl}(5)(16,9)$	855,6	33,9	853,6	13,3
A'	783,1	7,1	$\nu(\text{CF}_3)_{\text{s}}(12,5) + \nu\text{C}(2)\text{Cl}(5)(55,8) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(14,9) + \delta(\text{CCCl})(11,3)$	798,4	33,9	796,9	32,0
A'	631,0	24,6	$\nu\text{C}(1)\text{C}(2)(11,1) + \nu\text{C}(1)\text{F}(7)(14,4) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{s}}(54,5)$	638,6	33,9	636,1	96,0
A'	528,1	3,8	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(66,8)$				
A''	527,5	0,9	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(78,0)$				
A'	350,5	0,3	$\nu\text{C}(2)\text{Cl}(5)(19,7) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(16,8) + \delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(41,0) + \delta(\text{CCCl})(10,1)$				
A''	349,0	1,4	$\delta(\text{CF}_3)_{\text{as}}(12,3) + \delta(\text{CCF})_{\text{as}}(31,3)$				
A'	182,2	1,2	$\delta(\text{CCF})_{\text{as}}(31,3) + \delta(\text{CCCl})_{\text{as}}(65,9)$				
A''	94,1	2,9	$\tau(\text{CH}_2)(97,4)$				

<sup>a</sup>Calculado sem fator de escala.<sup>b</sup>DEP's menores que 10% não foram incluídas.<sup>c</sup>Intensidades relativas integradas

## **Capítulo 6: Conclusões**

## Conclusões

Neste trabalho foram isolados os monômeros (espécies mais estáveis) do HCFC-243, CFC-113a, CFC-13 e HCFC-133a em matrizes de argônio e xenônio e caracterizados espectroscopicamente. Comparações entre os resultados experimentais e teóricos, utilizando diferentes métodos de estrutura eletrônica, permitiram a atribuição das principais bandas de absorção na região do infravermelho, bem como a avaliação do desempenho destes métodos e dos conjuntos de base empregados.

As principais conclusões para cada sistema investigado foram:

(a) Para o HCFC-243:

- (i) Três confôrmeros de menor energia foram caracterizados a partir da análise da curva de energia potencial adequada. A diferença de energia entre dois destes confôrmeros foi de apenas  $5,0 \text{ J mol}^{-1}$ , sendo considerados quase-degenerados, e entre estes e o terceiro foi de aproximadamente  $11 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;
- (ii) O equilíbrio populacional em fase gasosa dos confôrmeros de maior e menor energia, calculado usando a distribuição de Boltzmann, revelou uma população maior que 98% para o confôrmero mais estável, na temperatura de 298 K, sendo esta a temperatura que define a população conformacional antes da deposição;
- (iii) A partir da comparação entre os resultados teóricos e experimentais foi possível identificar o isômero efetivamente isolado na matriz criogênica. A barreira de energia entre os dois isômeros foi suficiente para evitar a interconversão, de modo que apenas um isômero foi identificado espectroscopicamente;
- (iv) A banda vibracional de maior intensidade pode ser atribuída ao modo normal referente ao estiramento assimétrico do grupo  $\text{CF}_3$ .

- (b) Para o CFC-113a:
- (i) A banda mais intensa, observada em  $851\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a dois modos vibracionais degenerados, associados, predominantemente, ao estiramento anti-simétrico do grupo  $\text{CCl}_3$ .
- (c) Para o CFC-13:
- (i) A banda mais intensa observada em  $1206,50\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a dois modos normais de vibração degenerados. Estes modos estão associados, de forma predominante, ao estiramento anti-simétrico do grupo  $\text{CF}_3$ .
- (d) Para o HCFC-133a:
- (ii) A banda de absorção mais intensa foi observada em  $1280\text{ cm}^{-1}$ , sendo composta dos seguintes movimentos: deformação assimétrica angular do  $\text{CF}_3$ , com 26,6%, e deformação angular *twisting* do  $\text{CH}_2$ , com 54,1%.

Não foram observados efeitos da matriz para nenhum dos compostos. No que se refere ao desempenho dos métodos de estrutura eletrônica (RHF, B3LYP e MP2) utilizados no presente trabalho, bem como dos diversos conjuntos de base, pode-se concluir que as posições de todas as bandas obtidas com o método RHF são sistematicamente superestimadas. Os resultados MP2 seguem diferentes tendências, nos quais as posições das bandas em alguns casos são subestimadas e outras superestimadas. Já os resultados B3LYP foram os melhores em termos relativos. O erro percentual obtido com o método B3LYP/aug-TZ para as frequências vibracionais foi de 5,19% para a banda de maior absorção, o que é bastante satisfatório.

Pela primeira vez, propriedades espectroscópicas de moléculas de interesse atmosférico, relacionadas à destruição da camada de ozônio e ao aquecimento global, foram obtidas utilizando-se a técnica de isolamento em matrizes criogênicas. A atribuição das bandas dos espectros de infravermelho foi realizada de maneira inequívoca através de métodos de estrutura eletrônica. Assim, espera-se que os resultados descritos neste trabalho possam contribuir

para um maior entendimento do mecanismo de ação destes compostos na atmosfera.

# **Capítulo 7: Perspectivas**

Algumas perspectivas de continuidade desde trabalho são:

1. Investigar, a partir de cálculos de estrutura eletrônica altamente correlacionados (MCSCF, MR-CISD, MR-AQCC), os estados excitados do HCFC-243, CFC-113a, CFC-13 e HCFC-133a;
2. Calcular as curvas de energia potencial para o estado fundamental e excitado referente dissociação da ligação carbono-cloro, com o objetivo de comparar o efeito do tamanho da cadeia e do número de flúor na energia de dissociação e energia de excitação vertical;
3. Obter fatores de escala para a correção da aproximação harmônica nos cálculos das frequências vibracionais, a partir dos resultados experimentais e teóricos, obtidos utilizando diferentes métodos de estrutura eletrônica, para todos os compostos;
4. Ampliar, em parceria com o grupo de Coimbra, a série de compostos isolados em matrizes criogênicas, incluindo os HFC's;
5. Estudar computacionalmente o mecanismo da reação destes compostos com o ozônio da atmosfera.



## **Capítulo 8: Bibliografía**

## Bibliografia

- <sup>1</sup> Farman, J. C.; Gardiner, B. G.; Shanklin, J. D., *Nature*, 315:207, 1985.
- <sup>2</sup> Epstein, P. R., *Science*, 285:347, 1999.
- <sup>3</sup> Molina, M. J., Rowland, F. S., *Nature*, 249:810, 1974.
- <sup>4</sup> Wayne, R. P., *Chemistry of Atmospheres*, OUP, Oxford, 1991.
- <sup>5</sup> Hirayama, Y. *et al.*, *Journal of Membrane Science*, 163:373, 1999.
- <sup>6</sup> Tsai, W. T., *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 15:147, 2002.
- <sup>7</sup> Report of the Fourth Meeting of the Parties to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, United Nations Environment Panel, New York, 1992.
- <sup>8</sup> Montreal Protocol, 1983 Report of the Technology and Economic Assessment Panel, New York, July, 1993.
- <sup>9</sup> Newnham, D., Ballard J., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 53(5):471 1995.
- <sup>10</sup> Di Lonardo, G., Masciarelli, G., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 66:129, 2000.
- <sup>11</sup> Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, Quioto 1997
- <sup>12</sup> Climate Change: The IPCC Supplementary Report (Eds. J. T. Houghton, B. A. Callander, and S. K. Varney), Cambridge University Press, 1992.
- <sup>13</sup> Brasseur, G. *et al.*, *J. Geophys. Res.*, D95:5639, 1990.
- <sup>14</sup> Calm, J. *et al.*, *Climatic Change*, 42:439, 1999.
- <sup>15</sup> Bugalho, S. *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:3541, 2001.
- <sup>16</sup> Bugalho, S. *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:1725, 2002.
- <sup>17</sup> Bugalho, S. *et al.*, *Vibrat. Spectrosc.*, 30:213, 2002.
- <sup>18</sup> Zavaglia, A. G. *et al.*, *J. Phys. Chem. A.*, 109:7967, 2005.
- <sup>19</sup> Whittle, E. *et al.*, *Journal of Chemical Physical*, 22:1943, 1954.
- <sup>20</sup> R. Fausto, *Low Temperature Molecular Spectroscopy*, NATO-ASI Series, Vol. 483, Ed. Rui Fausto, Kluwer, Dordrecht, NL, página 125, 1995.

- <sup>21</sup> I. R. Dunkin, *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*, Ed. L. M. Harwood e C. J. Moody, Oxford University Press Inc., New York, 1998.
- <sup>22</sup> A. J. Downs, M. Hawkins, *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 10, Cap. 1, John-Wiley & Sons, New York, 1983.
- <sup>23</sup> Dewar, J., *Roy Inst. Proc.*, 12:557, 1888.
- <sup>24</sup> Wiedemann, E., *Ann. Physik.*, 34:446, 1888.
- <sup>25</sup> Lewis, G. N. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 63:3005, 1941.
- <sup>26</sup> Kasha, M., *Chem. Revs.*, 41: 401, 1947.
- <sup>27</sup> Kasha, M., *Discussions Faraday Soc.*, 9:14, 1950.
- <sup>28</sup> Lewis, G. N. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 17:804, 1949.
- <sup>29</sup> Lewis, G. N., Lipkin, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 64:2801, 1942.
- <sup>30</sup> Michaelis, L. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 61:1981, 1939.
- <sup>31</sup> Lewis, G. N. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 66:1579, 1944.
- <sup>32</sup> B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy.*, New York : Elsevier, 1971.
- <sup>33</sup> R. Fausto, Ed., *Low Temperature Molecular Spectroscopy*, Amsterdam : NATO-ASI Series C483, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- <sup>34</sup> Perutz, R. N., Turner, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 97:4791, 1975.
- <sup>35</sup> Sato, T. *et al.*, *Chem. Let.*, 37(3):334, 2008.
- <sup>36</sup> Dozova, N. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 109 (48):10880, 2005.
- <sup>37</sup> H. E. Hallam, Ed., *In Vibrational Spectroscopy of Trapped Species.*, Londom : H. E. Hallam, Wiley, Capítulo 3, pp. 67-132, 1973.
- <sup>38</sup> Barnes, A. J. *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, 65: 3150, 1969.
- <sup>39</sup> Barnes, A. J., Hallam, H. E., *Trans. Faraday Soc*, 66:1920, 1970.
- <sup>40</sup> Barnes, A., Hallam, H. E., *Trans. Faraday Soc* , 66:1932, 1970.
- <sup>41</sup> Nelander, B., Nord, L., *J. Phys. Chem.*, 86:4375, 1982.
- <sup>42</sup> Yeo, G. A., Ford, T. A., *Spectrochim. Acta.*, 47:485, 1991.
- <sup>43</sup> I. N. Livine, *Quantum Chemistry*. New Jersey, USA : Prentice Hall, Inc, 2000.
- <sup>44</sup> N. S. Ostlund, A. Szabo, *Modern Quantum Chemistry.*, New York : Dover Publications, 1996.
- <sup>45</sup> José J. C. Texeira Dias, *Química Quântica*, Lisboa : Calouste Gulbenkian, 1982.

- <sup>46</sup> F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, 1999.
- <sup>47</sup> Schrödinger, E., *Ann. Physik*, 79:361, 1926.
- <sup>48</sup> Hartree, D. R., *Proc. Chambridge Philos. Soc.*, 24:89, 1928.
- <sup>49</sup> Uhlenbeck, G. E., Goudsmit, S., *Nature*, 117:264, 1926.
- <sup>50</sup> Dirac, P. A. M., *Proc. Roy. Soc*, A117:610, 1928.
- <sup>51</sup> Slater, J. C., *Phys. Rev.*, 35:509, 1929.
- <sup>52</sup> Fock, V. A., *Z. Phys.*, 15:136, 1930.
- <sup>53</sup> Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod.*, 23:69, 1951.
- <sup>54</sup> Møller, C., Plesset, M. S., *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618.
- <sup>55</sup> Morgon, N. H., Custódio, R., *Química Nova*, 18(1):44, 1995.
- <sup>56</sup> Freitas, L. C. G., *Química Nova na Escola*, 22(2):293, 1999.
- <sup>57</sup> Drude, P., *Ann. Phys.*, 306:566, 1900.
- <sup>58</sup> Sommerfeld, A., *Naturwissenschaften*, 15:63, 1927.
- <sup>59</sup> Thomas, L. H., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23:542, 1927.
- <sup>60</sup> Fermi, E., *Rend. Accad. Lincei*, 6:602, 1927.
- <sup>61</sup> Dirac, P. A., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26:376, 1930.
- <sup>62</sup> Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- <sup>63</sup> Kohn, W., Sham, L. J., *Phys. Rev. A.*, 140:1133, 1965.
- <sup>64</sup> Sham, L. J., Kohn, W., *Phys. Rev.*, 145:561, 1966.
- <sup>65</sup> Levy, M., *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 76:6062, 1979.
- <sup>66</sup> Leib, E. H., *Int. J. Quantum Chem.*, 24:243, 1983.
- <sup>67</sup> Ceperley, D. M., Alder, B., *J. Phys. Rev. Lett.*, 45(7):566, 1980.
- <sup>68</sup> Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, 98(2):1372, 1993.
- <sup>69</sup> Perdew, J. P. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 105:9982, 1996.
- <sup>70</sup> Lee, C. *et al.*, *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- <sup>71</sup> Boys, S. F., *Proc. Roy.Soc.*, A200, 1950.
- <sup>72</sup> P. J. Hay, T. H. Dunning, *Methods of Electronic Structure Theory*, New York : Pleem um Press, 1977.
- <sup>73</sup> Krishnan, R. *et al.*, *J. Chem. Phys*, 72:650, 1980.
- <sup>74</sup> T. H. Dunning, P. J. Hay, *Theoretical Chemistry*, editor: H. F. Schaefer III,

New York, cap.1, p.1-28, 1976.

<sup>75</sup> Hase, Y., *Química Nova*, 27(4):664, 2004.

<sup>76</sup> Wilson, Jr., E. B. *et al.*, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1995.

<sup>77</sup> Report of the Fourth Meeting of the Parties to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. United Nations Environment Panel, New York, 1992.

<sup>78</sup> Montreal Protocol, 1983 Report of the Technology and Economic Assessment Panel. New York, 1993.

<sup>79</sup> Stratospheric Ozone 1993, United Kingdom Stratospheric Ozone Review Group. Fifth report. HMSO, London, 1993.

<sup>80</sup> Montreal Protocol, 1991 Assessment, Report of the Technology and Economic Assessment Panel, United Nations Environment Panel, Nairobi, Kenya, 1991.

<sup>81</sup> Clerbaux, C. *et al.*, *Geophys. Res.*, D98:10491, 1993.

<sup>82</sup> Hehre, W. J. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 56:2257,1972.

<sup>83</sup> Krishnan, R. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 72: 650, 1980.

<sup>84</sup> Dunning, T. H., Jr., *J. Chem. Phys.*, 90:1007, 1989.

<sup>85</sup> Kendall, R. A. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 96:6796, 1992.

<sup>86</sup> Schachtschneider, J., *Technical Report Shell Development Co. Emeryville, CA*, 1969.

<sup>87</sup> Lapinsk, M. N., *BALGA* computer program for PED calculations.

<sup>88</sup> Breda, S. *et al.*, *Journal of Molecular Structure*, 786:193, 2006.

<sup>89</sup> Molina, M. J, Rowland, F.S., *Nature*, 249:810, 1974.

<sup>90</sup> Martín, I. *et al.*, *Theor. Chem. Acc.*, 116:614, 2006.

<sup>91</sup> Olliff, M., Fischer, G., *Spectrochimica Acta*, 48A:229, 1992.

<sup>92</sup> Cicerone, R. J., *Nature*, 319:109, 1986.

<sup>93</sup> Rowland F. S, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 42:731, 1991.

<sup>94</sup> Molina, L. T., *J. Phys. Chem.*, 91:433, 1987.

<sup>95</sup> Farman, J. C. *et al.*, *Nature*, 315:207, 1985.

<sup>96</sup> Mitchell, J. *et al.*, *Nature*, 376:501, 1995.

<sup>97</sup> Tett, S. *et al.*, *Nature*, 399:569, 1999.

<sup>98</sup>Molina, L. T., Molina, M. J. , *J. Geophys Res.*, 91:14501, 1986.

<sup>99</sup>Bartell, L. S., Brockway, L. O., *J. Chem. Phys.*, 23:1860, 1955.

<sup>100</sup>United Nations Environment Programme, World Health Organization, Geneva, 1992.