

Estudo teórico do estado iônico da molécula do HCFC-133a

Thayana Maria Lopes de Lima, Railton Barbosa de Andrade, Elizete Ventura do Monte, Silmar Andrade do Monte

thayana_jp@hotmail.com

Abstract: Um dos grandes problemas ambientais é o fenômeno do buraco na camada de ozônio, o qual está relacionado a inúmeras causas, dentre elas os gases nocivos emitidos na atmosfera, como exemplo os CFCs, que mais tarde foram substituídos pelos HCFCs, de acordo com o Protocolo de Montreal. Tais substâncias podem ser uma das fontes de cloro atômico na alta atmosfera, que em um processo catalítico interfere no ciclo natural do ozônio, provocando a destruição deste gás [1,2]. Compreender a fotodissociação dos HCFCs é relevante para o entendimento de seu comportamento na atmosfera superior, mais precisamente na camada de ozônio, que é a responsável por proteger a vida na Terra. Estudo recente sobre a fotodissociação do 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-133a) indica a existência de uma provável estrutura de mínimo na curva do 3^o estado excitado referente à saída do cloro [3]. Para a molécula CH₃Cl foi comprovada a existência de uma

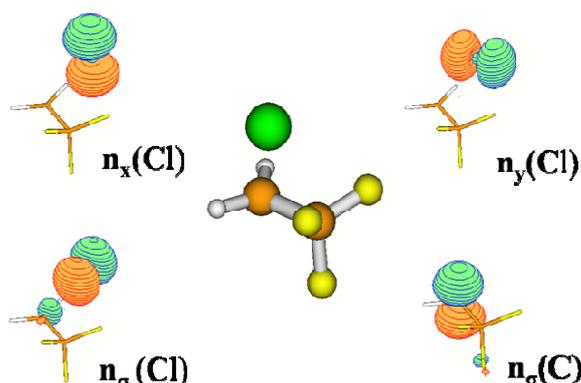


Figura 1: Estrutura do complexo intermediário e orbitais.

estrutura estável no 3^o estado excitado, a qual apresenta como característica um ligação de hidrogênio H...Cl, responsável pela formação do íon cloreto como fotoproduto da dissociação da ligação C—Cl [4]. Diante do que foi exposto, este trabalho consiste em caracterizar a estrutura que representa o estado iônico da molécula HCFC-133a. Para a caracterização deste estado iônico foram realizados cálculos single point a nível MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q, juntamente com a otimização de geometria e cálculos de frequência nos dois primeiros níveis, com a base aug-cc-pVDZ e o programa COLUMBUS [5]. Os orbitais representados na Figura 1 foram utilizados na realização dos cálculos. Analisando o comprimento de ligação C—H próxima do cloro, constatou-se que para o método MR-CISD (1,213 Å) houve um aumento comparado ao método MCSCF (1,168 Å). Já para a ligação H...Cl houve uma diminuição, de 1,786 Å (MCSCF) para 1,737 Å (MR-CISD). Foi comprovada a existência de uma estrutura de mínimo em ambos os métodos a partir dos cálculos de frequência. Parte da caracterização pode ser compreendida analisando os dados elencados na Tabela 1, a qual contém os valores da energia de excitação vertical obtida com os métodos MCSCF e MR-CISD e com a base aug-cc-pVDZ. Os pesos das principais configurações foram



XIX SBQT

Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

maiores que 0,73 (ver Tabela 1). Os estados S_1 e S_2 possuem configurações em que os elétrons apenas se reagrupam nos orbitais $n_x(\text{Cl})$, $n_y(\text{Cl})$ e $n_z(\text{Cl})$. Para o estado S_3 , em que ocorreu uma transição eletrônica entre os orbitais $n_\sigma(\text{C})$ e o $n_\sigma(\text{Cl})$, observamos uma variação considerável (de 0,79 eV) quando comparamos os valores de energia de excitação vertical obtidas com os métodos MCSCF e MR-CISD. A correção de Davidson provocou uma diminuição adicional na energia de excitação vertical de 0,42 eV para S_3 . Esses resultados foram observados tanto na geometria obtida com MCSCF quanto com a geometria MR-CISD. Logo, os efeitos de correlação dinâmica e de extensividade são bem maiores para S_3 do que para os outros estados.

Tabela 1: Energias de excitação vertical (eV) na geometria do estado iônico, juntamente com os pesos das principais configurações (entre parênteses).

Estado	Configurações	Geometria MCSCF/aug-cc-pVDZ			Geometria MR-CISD/aug-cc-pVDZ		
		MCSCF	MRCISD	MRCISD+Q	MCSCF	MRCISD	MRCISD+Q
S_0	$(n_y(\text{Cl}))^2 + (n_x(\text{Cl}))^2 + (n_\sigma(\text{Cl}))^1 + (n_\sigma(\text{C}))^1$	0,00 ^a (0,99)	0,00 ^b (0,99)	0,00 ^c	0,00 ^d (0,99)	0,00 ^e (0,84)	0,00 ^f
S_1	$(n_y(\text{Cl}))^2 + (n_x(\text{Cl}))^1 + (n_\sigma(\text{Cl}))^2 + (n_\sigma(\text{C}))^1$	0,08 (0,95)	0,06 (0,94)	0,05	0,09 (0,94)	0,06 (0,77)	0,04
S_2	$(n_y(\text{Cl}))^1 + (n_x(\text{Cl}))^2 + (n_\sigma(\text{Cl}))^2 + (n_\sigma(\text{C}))^1$	0,19 (0,99)	0,20 (0,99)	0,22	0,21 (0,99)	0,23 (0,84)	0,24
S_3	$(n_y(\text{Cl}))^2 + (n_x(\text{Cl}))^2 + (n_\sigma(\text{Cl}))^2 + (n_\sigma(\text{C}))^0$	2,68 (0,95)	1,89 (0,95)	1,47	2,48 (0,94)	1,69 (0,76)	1,27

Energias referentes ao estado fundamental (em hartrees): -834,6442^a; -835,5032^b; -835,6376^c; -834,6356^d; -835,4969^e; -835,6326^f.

O estado iônico corresponde a uma configuração de camada fechada iônica. Esse estado tem momento de dipolo de 9,86 D (nível MR-CISD) apresentando grande separação de carga, podendo ser descrito como $\text{CF}_3\text{HCH}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^{\delta-}$, com $\delta = 0,89$ (população de Mulliken).

Key-words: HCFC-133a, fotodissociação, estado iônico.

Support: FINEP, CAPES and CNPq.

References:

- [1] Molina, M. J.; Rowland, F. S. *Nature*, 249, 810–812 (1974).
- [2] Rowland, F. S.; Molina, M. J. *Science*, 190, 1038 (1975).
- [3] G. Rodrigues, E. Ventura, S. Monte, M. Barbatti. Photochemical Deactivation Process of HCFC-133a ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{Cl}$): A Nonadiabatic Dynamics Study. *J. Phys. Chem. A*, 118, 12041-12048 (2014).
- [4] V. Medeiros, R. Andrade, E. Leitão, E. Ventura, G. Bauerfeldt, M. Barbatti, S. Monte. Photochemistry of CH_3Cl : Dissociation and $\text{CH}\cdots\text{Cl}$ Hydrogen Bond Formation. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 272-280 (2016).
- [5] H. Lischka, *et al.*, COLUMBUS, an Ab-Initio Electronic Structure Program, release 7.0 (2015).