



Universidade Federal do Amazonas
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física

*Assinatura Molecular do Aquecimento Global: um
estudo teórico de aglomerados de moléculas de gás
de efeito estufa.*

Flávio Soares Medeiros Júnior

Dissertação apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Federal do Amazonas –
UFAM para obtenção do título de
Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri

Profa. Dra. Kaline Coutinho

Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

Manaus-AM, Setembro de 2011

À minha mãe e minha esposa.

Agradecimentos

- ◆ Em primeiro lugar a Deus, por me ter dado força e saúde para seguir a caminhada, mesmo nos momentos de desânimo.
- ◆ A minha mãe Celeste e meu irmão Kleber, que moveram céus e terra para conseguir manter meus estudos dentro da universidade.
- ◆ À minha esposa Renata e meu filho João Vitor, que são meu porto seguro, que deram força e tranquilidade para continuar nas horas de estresse e cansaço. Obrigado pela paciência nestes dois anos de estudos.
- ◆ Aos meus colegas de curso: José Carlos, Sabrina e Maurício, que nas horas do “aperreio” saíamos para tomar um café ou lanche na cantina do ICE. Aos colegas que ganhei na caminhada: Griffith, Rodrigo, Paula, Vanusa, Arnaldo, Marcio Amazonas, Marcio Gomes, Wagner, Dilson.
- ◆ À UFAM, ao Departamento de Física, que deram suporte para esse trabalho fosse desenvolvido.
- ◆ Aos meus professores da graduação e da pós-graduação que me deram o entusiasmo necessário para os estudos. Em particular aos professores: Prof. Dr. José Ricardo, pelo apoio desde a época da graduação, Prof. Dra. Angsula Glosch, pela acolhida de minha família em São Paulo, Prof. Msc. Walter Castro, meu primeiro professor de física na graduação.
- ◆ Aos colegas de trabalho no Curso Evolução, Alexandre Arruda, Ana e Mario, e no Colégio Militar de Manaus – CMM, Marcial Tavares, Clício, Jefferson, Araújo, Tavares, Fabiana.
- ◆ E por último, mas com a mesma importância, ao Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri, por aceitar ser meu orientador e ter paciência durante o período de orientação; por entender que, devido ao meu trabalho no Colégio Militar de Manaus, às vezes tive pouco tempo para ir à UFAM; pelas discussões sobre os Fundamentos da Física Quântica aplicadas aos sistemas moleculares utilizados. Em fim, quero lhe agradecer por me ajudar a tornar meu sonho, de evoluir dentro da Física, possível.

À todos meu muito obrigado.

Resumo

A mudança do clima global devido ao fenômeno do aquecimento global e da prostração da camada de ozônio, está levantando um desafio sério à comunidade científica, bem como à sociedade humana em geral. O equilíbrio da temperatura na atmosfera da Terra é mantido por uma absorção e por uma emissão balanceadas de toda a radiação eletromagnética que alcança a superfície da Terra. Nas últimas décadas, como um subproduto do crescimento industrial e econômico rápido de diversos países, a concentração dos gases de efeito estufa na atmosfera está aumentando gradualmente, e, por sua vez, está gerando aumento da temperatura da superfície global. O dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorcarbonos (HFC), Clorofluorcarbonos (CFC) são alguns dos gases de estufa mais conhecidos que estão sendo liberados na atmosfera da Terra com volume crescente pelas atividades antropogênicas e industriais. A este respeito, é importante conhecer as características físicas desses gases de efeito estufa a fim de avaliar, cientificamente, que propriedades são mais importantes para determinar sua eficiência e como podemos minimizar a capacidade de absorção do calor dessas espécies moleculares. Tendo em mente a importância social desses fatos, a respeito dos gases de efeito estufa (Greenhouse Gas - GHG's), fizemos uma análise detalhada de algumas propriedades elétricas e espectrais de alguns desses gases, que incluem o metano (CH_4), o perfluorocarbono (CF_4), o tetracloreto de carbono (CCl_4) e os fluorocarbonos (CF_4) e clorofluorcarbonos intermediários, tais como CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , CClF_3 , CCl_2F_2 e CCl_3F em um ambiente microssolvatado. Os cálculos foram feitos usando métodos *ab initio* como teoria de perturbação segunda-ordem de Moller-Plesset (MP2) e a Teoria Funcional da Densidade (DFT), com conjunto de bases, suficientemente grande. As otimizações das geometrias e os cálculos das frequências harmônicas, são feitas para as estruturas de aglomerados de moléculas de gases de efeito estufa, estabilizados por ligações de hidrogênio, e das moléculas solventes que usam bases diferentes. Calculamos as energias de ligação, além de diversas propriedades elétricas como o momento de dipolo, o polarizabilidade média, a polarizabilidade da interação e a anisotropia de polarizabilidade para cada um desses sistemas e investigamos a dependência da intensidade total da absorção infravermelha de cada gás de efeito estufa no número de ligações polares e de ligações de hidrogênio. Os estudos feitos por esta investigação podem ajudar a melhor compreender o processo de aquecimento global em nível molecular.

Abstract

The resulting global climate change due to global warming phenomenon and ozone layer depletion are posing serious challenge to the scientific community as well as to the human society in general. Temperature equilibrium in the Earth's atmosphere is maintained by a balanced absorption and emission of all the electromagnetic radiation reaching surface of the Earth. Over the last few decades, as a by-product of the rapid industrial and economic growth in several countries, the concentration of the greenhouse gases in the atmosphere is gradually increasing, which, in turn, is increasing the global surface temperature. Carbon dioxide, Methane, nitrous oxide, hydrofluorocarbons (HFC), Chlorofluorocarbons (CFC) are some of the most commonly known greenhouse gases that are being released to the earth's atmosphere with ever increasing volume by the worldwide anthropogenic and industrial activities. In this respect, it is important to know the physical characteristics of these greenhouse gases in order to assess scientifically which properties are most important in determining their efficacy and how we can minimize the heat absorption capacity of these molecular species. Keeping in mind the social importance of these facts regarding greenhouse gas (GHG), we have made a detailed analysis of a few electrical and spectral properties of some gases like methane (CH_4), Perfluorocarbon (CF_4) and some other intermediate fluorocarbons and Chlorofluorocarbons such as CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , CClF_3 , CCl_2F_2 e CCl_3F in a micro-solvated environment using high level quantum chemical methods. The *ab initio* quantum chemical calculations using the second-order Moller-Plesset Perturbation Theory (MP2) and Density Functional Theory (DFT), with sufficiently large basis. Fully unconstrained geometry optimizations and harmonic frequencies are obtained for the hydrogen bonded structures of the greenhouse gases and the solvent molecules using different basis sets. We have calculated the binding energies besides several electrical properties like the dipole moment, mean polarizability, interaction polarizability and polarizability anisotropy for each of these systems and investigated the dependence of the total infra-red absorption intensity of each greenhouse gases on the number of polar bonds and hydrogen bonds. The insights gained by this investigation may help in better understanding the global warming process at a molecular level.

Lista de Figuras

Figura 1 – Variação de temperatura na Terra de 1860 até 2004 [14].....	4
Figura 2 – Obtido do artigo Mudanças Climáticas Globais: Conceitos e implicações, do físico Paulo Artexo da Universidade de São Paulo [14].....	5
Figura 3 – Os comprimentos de onda da radiação solar incidente e da radiação emissora absorvidas pela atmosfera da Terra, mostrando as janelas (térmica) solar e atmosférica [21].....	6
Figura 4 – Representação do átomo de hélio.....	21
Figura 5 – Mostra a troca de spins-orbitais ocupados por virtuais.....	24
Figura 6 – Ligações das pontes de hidrogênio na formação das ligações entre Adenina–Timina e Guanina–Citosina [93].....	33
Figura 7 – Representando as variações moleculares obtidas com a troca, sequenciada, da molécula de flúor por hidrogênio e cloro.....	38
Figura 8 – Moléculas de efeito estufa, usadas neste trabalho, indicando as variações dos comprimentos (expresso em Å) e dos ângulos (expressos em graus) das ligações quando a molécula encontra-se isolada e com interação com até duas moléculas de água. As geometrias foram otimizadas com o método MP2/6-311++G(d,p).....	45
Figura 9 – Gráfico mostrando os valores do momento de dipolo elétrico das moléculas com a interação com até três moléculas de água, usando o método MP2/6-311++G(d,p).....	66
Figura 10 – Gráfico mostrando a variação da polarizabilidade com a interação com moléculas de água. Método usado MP2/6-311++G(d,p).....	71
Figura 11 – Variação da anisotropia da polarizabilidade com a interação com moléculas de água. Método usado MP2/6-311++G(d,p).....	72
Figura 12 – Gráfico representando os valores das intensidades absorvidas na janela atmosférica usando método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microssolvatação, usando os valores das tabelas 6 e 7.....	75
Figura 13 – Molécula de metanol (CH ₃ OH) e gráfico mostrando as frequências e intensidades dentro da janela atmosférica – método MP2/6-311++G(d,p).	81
Figura 14 – Molécula do soluto (CHF ₃) interagindo com uma molécula de	

água (H ₂ O) e também com metanol (CH ₃ OH) e gráfico mostrando as frequências e Intensidades dentro da janela atmosférica – método MP2/6-311++G(d,p).....	81
Figura 15 – Molécula dos solutos (CH ₂ F ₂ e CH ₃ F) interagindo com uma molécula de água (H ₂ O) e também com metanol (CH ₃ OH) e gráfico mostrando as frequências e Intensidades dentro da janela atmosférica – método MP2/6-311++G(d,p).....	82
Figura 16 – Molécula dos solutos (CClF ₃ e CCl ₂ F ₂) interagindo com uma molécula de água (H ₂ O) e também com metanol (CH ₃ OH) e gráfico mostrando as frequências e Intensidades dentro da janela atmosférica – método MP2/6-311++G(d,p).....	83
Figura 17 – Molécula do soluto (CCl ₃ F) interagindo com uma molécula de água (H ₂ O) e também com metanol (CH ₃ OH) e gráfico mostrando as frequências e Intensidades dentro da janela atmosférica – método MP2/6-311++G(d,p).....	84
Figura 18 – Gráfico mostrando os valores das intensidades absorvidas na janela atmosférica usando método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microssolvatação, sendo os solventes a água (H ₂ O) e o metanol (CH ₃ OH).....	87

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Alguns GHG’s com suas respectivas Vida-Média, GWP e ODP [8].....	2
Tabela 2 – Valores dos parâmetros relacionados à energia de ligação (em kcal/mol) calculadas usando o método MP2 com BASE1: 6-311++G(d,p) e BASE2: aug-cc-pVDZ, para as moléculas isoladas e com microssolvatação.....	51
Tabela 3 – Valores dos parâmetros relacionados à energia de ligação (em kcal/mol) calculadas usando funcional B3LYP com BASE1: 6-311++G(d,p) e BASE2: aug-cc-pVDZ, para as moléculas isoladas e com microssolvatação.....	52
Tabela 4 – Valores do Momento de Dipolo (μ), Polarizabilidade Média (α) e Polarizabilidade de Anisotropia ($\Delta\alpha$) calculados usando funcional B3LYP com BASE1: 6-311++G(d,p) e BASE2: aug-cc-pVDZ, para as moléculas isoladas e com microssolvatação com água(H ₂ O).....	62
Tabela 5 – Valores do momento de dipolo para as moléculas CH ₄ , CF ₄ e CCl ₄ calculadas usando o método B3LYP com as bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pQTZ.....	67
Tabela 6 – Valores das intensidades total (I_{total}) e dentro da Janela Atmosférica ($I_{J/A}$) e a correspondente porcentagem absorvidas calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microssolvatação.....	74
Tabela 7 – Valores das intensidades total (I_{total}) e dentro da Janela Atmosférica ($I_{J/A}$) e a correspondente porcentagem absorvidas calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microssolvatação.....	74
Tabela 8 – Valores das frequências (cm ⁻¹) e intensidades máximas (km/mol) absorvidas na janela atmosférica calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microssolvatação.....	78
Tabela 9 – Valores das frequências (cm ⁻¹) e intensidades máximas (km/mol) absorvidas na janela atmosférica calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microssolvatação.....	78
Tabela 10 – Valores das frequências e intensidades máximas absorvidas na janela atmosférica calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas	

isoladas e com microsolvatação..... 86

Tabela 11 – Valores das intensidades total e dentro da Janela Atmosférica e a correspondente porcentagem absorvidas calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microssolvatação..... 86

Lista de Siglas, Abreviaturas e Acrônimos

6-311++G(d,p)	Conjunto de funções gaussianas de Pople.
a.u.	Atomic Units (Unidade atômica)
aug-cc-pVDZ	Conjunto de bases tipo <i>correlation consistent</i> com funções difusas e polarizáveis.
B3LYP	Funcional da densidade híbrido, com termo de troca de Becke com 3 parâmetros e correlação de Lee, Yang e Parr.
BB	Boys e Bernardi
BO	Born-Oppenheimer
BSSE	Bases Set Superposition Error (Erros de superposição do conjunto de bases).
CP	Counterpoise (correção de counterpoise).
DFT	Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade)
FGC	Função Gaussiana Contraída.
GHG	Greenhouse Gas (Gas de Efeito Estufa)
GWP	Global Warming Potential (Potencial de Aquecimento Global)
GTO	Gaussian Type Orbital (Orbital tipo gaussiana)
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg e Kohn
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas)
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals (Combinação Linear de Orbitais Atômicos)
LDA	Local Density Approximation (Aproximação da Densidade Local)
LSDA	Local Spin Density Approximation (Aproximação da Densidade Local de Spin)
MP2	Teoria de Perturbação de Moller-Plesset de 2 ^a ordem
ODP	Ozone Depletion Potential (Potencial de Depleção da camada de Ozônio)
RS	Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger
STO	Slater Type Orbital (Orbital Tipo Slater)
TD	Turi e Dannenberg.
VWN	Vosko, Wilk e Nusair.

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract.....	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Siglas, Abreviaturas e Acrônimos	xi
Capítulo 1- Introdução.....	1
Capítulo 2 - Revisão de Métodos Teóricos	8
2.1 Equação de Schrödinger	8
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	8
2.3 Teoria do Orbital Molecular	10
2.4 Teoria de Hartree-Fock (H-F).....	11
2.5 Correlação Eletrônica	14
2.6 Teoria do Funcional da Densidade	15
2.7 Teorema de Hohenberg e Kohn (HK)	16
2.8 Equações de Kohn-Sham (KS)	19
2.9 Teoria da Perturbação de Moller-Plesset (MPPT).....	21
2.9.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger.....	21
2.9.2 Contribuição de Moller-Plesset	23
2.10 Funções de Base das Combinações Lineares	26
2.11 As ligações de hidrogênio.....	31
2.12 Erros de superposição de base – Bases Set Superposition Error (BSSE).....	33
2.13 Propriedades vibracionais – Espectroscopia no infravermelho.....	35
Capítulo 3 - Resultados e Discussões	37
3.1 Sistemas Moleculares	38
3.2 Métodos Computacionais	39
3.3 Propriedades Eletrônicas	40
3.3.1 Estrutura Molecular	40
3.3.2 Energia de Ligação	48
3.3.2.1 Energia de ligação corrigida com as correções de BSSE (BB) e ZPE	53
3.3.2.2 Comparação entre Correção de BSSE (Boys-Bernardi) e BSSE (Turi-Dannenberg)	56

3.3.2.3 Energia de distorção	57
3.4 Propriedades Elétricas - Momento de Dipolo e Distribuição de Cargas	60
3.4.1 Distribuição de Cargas.....	63
3.4.2 Momento de Dipolo Elétrico	64
3.4.3 Polarizabilidade elétrica média e Anisotropia de polarizabilidade das moléculas. 68	
3.4.3.1 Polarizabilidade Elétrica Média.....	70
3.4.3.2 Anisotropia de Polarizabilidade das Moléculas.....	71
3.5 Propriedades Vibracionais – Absorção de Energia no Infravermelho	73
3.5.1 Intensidades totais absorvidas	74
3.5.2 Intensidades totais absorvidas dentro da janela atmosférica	76
3.5.3 Interação com uma molécula de Metanol (CH ₃ OH)	80
Capítulo 4 - Conclusão	90
Perspectivas Futuras	95
BIBLIOGRAFIA	96
Apêndice A - Detalhes sobre o aquecimento global.....	103
Apêndice B - Distribuição de cargas e vetor momento de dipolo.....	107
Apêndice C - Frequências e intensidades absorvidas dentro da janela atmosférica.....	112

Capítulo 1- Introdução

Desde o surgimento do homem na Terra, temos um único propósito: sempre evoluir. Partindo dessa premissa, a busca por novas tecnologias vem sendo amplamente observada e discutida. Contudo, é necessário que se faça uma reflexão sobre os impactos dessa evolução na vida das pessoas e no meio ambiente, ou seja, analisar os efeitos do desenvolvimento tecnológico sobre os fatores climáticos.

Atualmente, ocorrem amplas discussões sobre o aumento da temperatura no planeta e suas drásticas consequências. Entre os principais responsáveis, os gases emitidos através das atividades antrópicas se destacam, tais como o metano, o gás carbônico, os clofluorcarbonos (CFCs) e os hidrofluorcarbonos (HFCs). Na linha das pesquisas do aquecimento global, o aumento da industrialização e as atividades relacionadas à agricultura são consideradas principais responsáveis pelo aumento da concentração desses gases de efeito estufa na atmosfera e o eventual aumento de sua temperatura.

O Protocolo de Montreal lista os principais gases de efeito estufa que são liberados à atmosfera, tais como os clorofluorcarbonos (CFC's) [1-4], que são gases produzidos industrialmente e utilizados em ar condicionados, refrigeradores e aerossóis. Pesquisas com as moléculas de CFCs mostraram que elas não se dissolvem na baixa atmosfera, deslocando-se para a alta atmosfera onde interagem com o ozônio, destruindo-o e, contribuindo para o aumento do buraco na camada de ozônio e sua concentração cada vez maior, contribui para o aumento da temperatura global.

Para substituir os CFC's, foram sintetizados pela indústria, os hidrofluorcarbonos (HFC), porém, é um dos gases de efeito estufa, sendo que seu uso deve ser eliminado segundo o Protocolo de Quioto [1-4].

Tratando exclusivamente do fenômeno do aquecimento global, devemos analisá-lo do ponto de vista macroscópico e microscópicotem. O primeiro envolve as observações experimentais e experiências cotidianas, a partir qual podemos definir o que é aquecimento global, quais são suas causas e suas consequências, e o segundo envolve a atuação de grande número de moléculas na absorção e emissão da radiação, no nível molecular.

Em 06 de Dezembro de 1988, a Assembléia Geral da ONU através da Resolução 43/53, instituiu o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change -IPCC*), cuja finalidade é interpretar informações científicas recente, sobre as mudanças climáticas dando uma visão científicas sobre as possíveis

consequências ambientais e sócio-econômica, referente às alterações climáticas causadas pela atividade humana. Segundo o IPCC a temperatura global está aumentando nas últimas décadas e que não há como reduzir. O que se pode ter é uma redução em seu aumento [5]. Em seu relatório de 2001, o IPCC informa que grande parte do aquecimento global é causado pelo aumento das concentrações de gases de efeito estufa (*Greenhouse Gas* - GHG) de origem antropogênica, ou seja, gerados por atividades humanas [6]. Como exemplo de GHG liberados na atmosfera temos o CH₄, CO₂, os CFC's, os PFC's, os HFC's, N₂O, SF₆, dentre outros.

Analisando a parte microscópica do aquecimento global, foi instituído o termo Potencial de Aquecimento Global (*Global Warming Potential* - GWP), que corresponde a uma medida de como uma determinada quantidade de gás do efeito estufa (GHG) contribui para o aquecimento global. Para determiná-lo é feita uma medida relativa que compara o GHG considerado com a mesma quantidade de dióxido de carbono – CO₂ (cujo GWP é definido como 1). Além do GWP é necessário que se analise o Potencial de Depleção da camada de Ozônio (*Ozone Depletion Potential* - ODP). O ODP de um composto é uma medida simples de sua habilidade de destruir o ozônio estratosférico. Tanto o GWP como o ODP devem ser analisados em função do tempo de vida na atmosfera [7].

A tabela 1 abaixo mostra algumas moléculas consideradas como gases de efeito estufa, bem como a vida média na atmosfera, o correspondente GWP e o ODP.

Gás de Efeito Estufa (GHG)	Formula Química	Vida-média (anos)	GWP (100anos)	ODP
Dióxido de Carbono	CO ₂	100	1	
Óxido Nitroso	N ₂ O	114	298	
Metano	CH ₄	12,3	25	
Methyl Fluoride	CH ₃ F	2,6	97	
HFC-32	CH ₂ F ₂	4,9	675	
HFC-23	CHF ₃	270	14800	
PFC-14	CF ₄	50000	7390	
CFC-11	CCl ₃ F	45	4750	1
CFC-12	CCl ₂ F ₂	100	10900	1
CFC-13	CClF ₃	640	14400	1
CFC-113	C ₂ Cl ₃ F ₃	85	5000	0,8
CFC-114	C ₂ Cl ₂ F ₄	300	9300	1
Tetracloro de Carbono	CCl ₄	26	1400	1,1

Tabela 1 – Alguns GHG's com suas respectivas vidas médias, GWP e ODP [8]

O que se tem verificado é que a emissão de GHG's tem sido cada vez maior a medida que a industrialização e mecanização tem se intensificado. Segundo o IPCC, entre 1970 e 2004, constatou-se o maior aumento de emissão global de GHG's, tendo maior contribuinte o setor de fornecimento de energia, que sofreu aumento de 145%. Além disso, analisando outras causas temos um aumento de 120% oriundas do transporte, 65% da indústria, 40% do uso da terra e da floresta. Analisando a época entre as décadas 1970 e 1990 observou-se que as emissões diretas oriundas da agricultura cresceram 27%, 26% oriundas da construção. No entanto, o setor da construção demanda um alto nível no uso da eletricidade e assim o total de emissões diretas e indiretas neste setor é muito maior (75%) do que as emissões diretas [6,9,10].

O chamado efeito estufa é um fenômeno natural e muito importante, já que garante uma temperatura agradável e adequada a manutenção da vida na Terra. A concentração desses gases na atmosfera cria uma camada de gases, e faz com que haja um aprisionamento do calor proveniente do Sol. Sem essa camada, a radiação refletida pela Terra se perderia para o espaço e a temperatura do planeta seria muito baixa, de modo que não seria possível sustentar a vida e o desenvolvimento de microorganismos [3,6].

O problema não é o efeito estufa, mas sim, a crescente concentração de gases na atmosfera. Esses gases passam a reter grande quantidade da energia que deveria ser devolvida ao espaço cósmico, gerando assim o aumento da temperatura global.

Para tentar prever as alterações climáticas devido ao aquecimento global, o IPCC tem incentivado a elaboração de modelos climáticos que tem como objetivo prever as variações de temperatura no globo terrestre. Segundo esses modelos, a temperatura da superfície provavelmente aumentará no intervalo entre 1,1 e 6,4°C entre 1990 e 2100. A variação dos valores reflete no uso de diferentes cenários de futura emissão de gases de efeito estufa e resultados de modelos com diferenças na sensibilidade climática [6].

Através de observações experimentais, a temperatura global na superfície terrestre foi tabelada, conforme a figura 1 [11]. Nela temos a variação da temperatura no período de 1860 a 2004. Analisando os dados observa-se que no início da contagem temos uma oscilação em seu valor e, a partir 1980, há um crescimento acentuado da temperatura associada, possivelmente, à maior emissão de gases de efeito estufa [11,12].

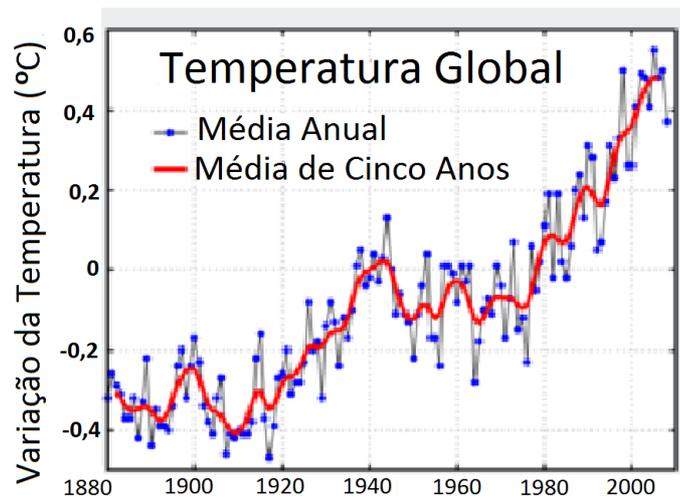


Figura 1 - Variação de temperatura na Terra de 1860 até 2004 [11].

A composição da atmosfera se dá por gases que são liberados por processos respiratórios e de fotossíntese das plantas terrestres e aquáticas e de compostos nitrogenados que são de fundamental importância para a vida na Terra. Atua também como um grande condensador, transportando a água dos oceanos para os continentes (ciclo Hidrológico). Colabora com o equilíbrio da temperatura global, absorvendo a maior parte da radiação cósmica e eletromagnéticas incidentes oriundas do Sol. De toda a radiação incidente, apenas as com comprimento de onda na região de 300-2.500 nm: ultravioleta (UV), visível e infravermelha (IV) e 0,01-40 m (ondas de rádio) são transmitidas pela atmosfera e atingem nossas cabeças. As radiações com comprimento de onda menor que 300nm tem o poder de destruir tecidos vivos [13].

Para se ter temperaturas equilibradas, é necessário que haja um equilíbrio entre toda radiação incidente e a radiação que deve ser refletida de volta para o espaço cósmico. A figura 2 mostra como deve ser esse equilíbrio [14]. Tratando da quantidade de energia absorvida por gases constituintes da atmosfera devemos considerar sua dependência do comprimento de onda das radiações incidentes, neste caso, tal absorção esta associada à ressonância entre a frequência de vibração molecular e a da onda eletromagnética incidente [14]. A figura 2 mostra os valores da radiação incidência e absorvida pela Terra e pelos constituintes da atmosfera.

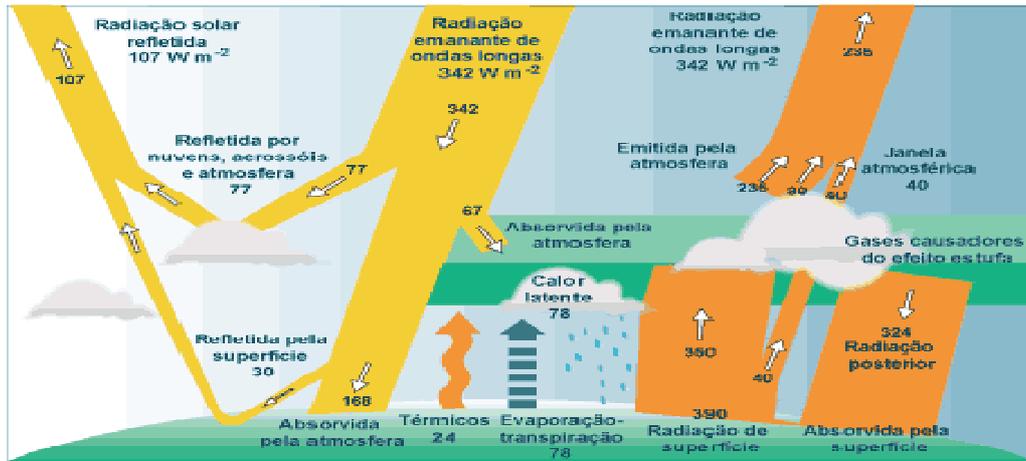


Figura 2 - Obtido do artigo Mudanças Climáticas Globais: Conceitos e implicações, do físico Paulo Artexo, da Universidade de São Paulo [14].

Analisando a figura 2, observamos a quantidade da radiação eletromagnética, oriunda do Sol, que chega até à Terra. Nela verificamos que a radiação nos atinge na forma de raios ultravioleta, sendo parte dela refletida pela atmosfera e o restante chega e é absorvido pelo solo terrestre. Após ser absorvida a radiação é emitida, pela superfície terrestre na forma de radiação infravermelha e deve ser liberada ao espaço cósmico dentro da janela atmosférica. Porém, devido à grande concentração de gases de efeito estufa, essa radiação é novamente absorvida, aumentando, assim, a temperatura global. **Janela atmosférica** é o nome que se dá aos comprimentos de onda das radiações em que a atmosfera é translúcida e em que a emissão e a reflexão passam com maior facilidade (neste caso considerando a janela atmosférica para a radiação eletromagnética com frequência na faixa de $800 \text{ a } 1400 \text{ cm}^{-1}$).

Na atmosfera terrestre, a absorção ocorre devido à presença de moléculas ou átomos com fortes bandas de frequência ou linhas em uma dada faixa de comprimentos de onda, conforme mostrado na figura 3 abaixo. Por exemplo, o O_2 (oxigênio molecular) e o O_3 (ozônio) apresentam fortes bandas de absorção na região ultravioleta ($0,001\text{-}0,39 \mu\text{m}$) do espectro eletromagnético, e outras espécies como H_2O (vapor de água) e CO_2 (dióxido de carbono) absorvem fortemente na região do infravermelho ($0,7 - 1000 \mu\text{m}$) [15-19]. A região do visível apresenta-se como uma janela atmosférica onde não há fortes bandas de absorção. A energia solar nesta faixa atinge a superfície terrestre pouco atenuada. A superfície terrestre absorve radiação solar principalmente na região do visível e reemite no infravermelho, com a emissão similar à curva de emissão de um corpo negro a temperatura de aproximadamente 250 K. Essa radiação terrestre é parcialmente absorvida pela

atmosfera, parcialmente refletida pelas nuvens e parcialmente escapa para o espaço [15-19].

Além de observar a absorção total, é possível considerar a absorção de energia dentro da janela atmosférica. Em outros comprimentos de onda, a radiação é absorvida por vários gases com efeito de estufa [20].

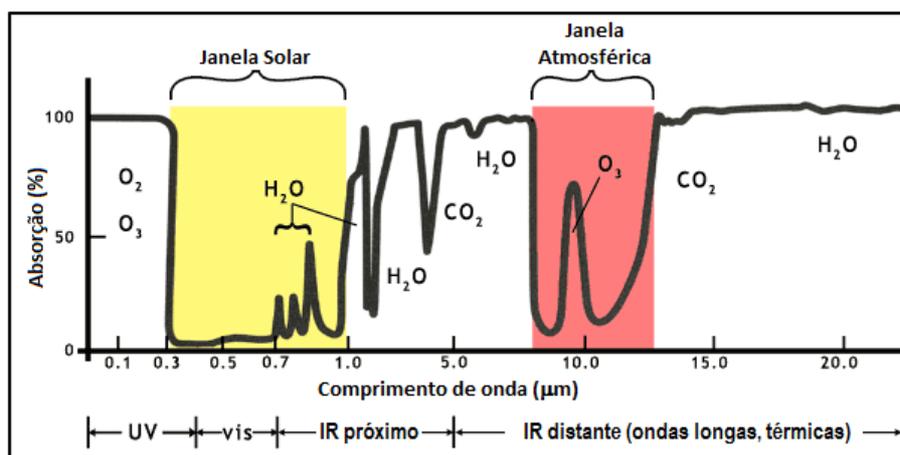


Figura 3 - Os comprimentos de onda da radiação solar incidente e da radiação emissora absorvidas pela atmosfera da Terra, mostrando as janelas (térmica) solar e atmosférica [21].

A Figura 3 mostra a absorção da radiação eletromagnética de alguns gases atmosféricos em função do comprimento de onda. Observa-se que existem duas janelas atmosféricas à radiação. A primeira é para a radiação solar, para radiações com comprimento de onda entre 0,3 e 1 μm, causando o aquecimento da superfície da Terra. Outra ocorre entre cerca de 7 e 13 μm, permitindo que parte da radiação emitida pela superfície terrestre escape para o espaço [14-19]. Nela verificamos que, tanto na janela solar como atmosférica, a energia absorvida deve ser mínima para se manter o temperaturas equilibradas na atmosfera. Especificamente na janela atmosférica temos o Ozônio apresentando uma grande absorção indicando que além de proteger a Terra com a radiação UV também participa do aquecimento global.

Neste trabalho, apresentamos uma variedade de moléculas que formam a atmosfera e participam do aquecimento global, porém, tentamos entender qual a contribuição de cada uma para a absorção de energia, considerando a parte microscópica. Partindo deste ponto, algumas características moleculares devem ser observadas. Na tabela 1 apresentamos uma lista de moléculas (GHG's), com os valores da sua vida média na atmosfera, o correspondente GWP e o ODP. Ela ressalta o fato de que o elemento químico cloro, presente nos compostos, esta associado a uma grande potencial de aquecimento global, de

modo que o aumento de sua concentração na atmosfera pode agravar o efeito da absorção de energia e, conseqüentemente, um aumento da temperatura global.

Para uma análise mais profunda, é necessário que se observe a concentração na atmosfera de compostos que possui em sua formação a molécula de cloro, como são lançados na atmosfera (emissão natural e elementos fabricados pela atividade humana) e quantidade emitida [15-19].

Além de observar a absorção de energia por algumas moléculas (GHG's) presentes na atmosfera, faz-se necessário observar como as interações entre essas moléculas e com moléculas do solvente podem afetar as propriedades eletrônicas moleculares. Este trabalho visa fazer uma análise detalhada das principais propriedades físicas de algumas moléculas que participam do efeito estufa, verificando como se comportam quando interagem com ambiente microssolvatado, ou seja, quando em presença de outras moléculas de solvente (no nosso caso foram usados como solvente a água e o metanol). Neste caso, está se considerando a molécula isolada, em seguida, em presença de uma, duas e, em alguns casos, três moléculas de água e, posteriormente, a interação com uma molécula de metanol.

Tendo em mente a importância social destes fatos, a respeito dos gases de efeito estufa, fizemos uma análise das propriedades eletrônicas, elétricas e vibracionais de alguns destes gases que incluem o metano (CH_4), o perfluorocarbono (CF_4) e outros fluorocarbonos intermediários, tais como CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , os clorofluorocarbonos (CClF_3 , CCl_2F_2 e CCl_3F) e o tetracloreto de carbono (CCl_4) em um ambiente microssolvatado. Os cálculos foram feitos usando métodos *ab initio* de química quântica como teoria de perturbação segunda-ordem de Moller-Plesset (MP2) e a teoria funcional da densidade (DFT), com conjunto de bases, suficientemente grande, 6-311++G(d,p) e aug-cc-pVDZ, que foram executados com a ajuda do programa Gaussian 03. As otimizações das geometrias e os cálculos das frequências harmônicas são feitas para as estruturas de aglomerados de moléculas de gases de efeito estufa, estabilizados por ligações de hidrogênio, e das moléculas solventes que usam bases diferentes. Calculamos as energias de ligação, além de diversas propriedades elétricas como o momento de dipolo, a polarizabilidade média, a polarizabilidade da interação e a anisotropia de polarizabilidade para cada um destes sistemas e investigamos a dependência da intensidade total da absorção infravermelha de cada gás de efeito estufa no número de ligações polares e de ligações de hidrogênio. Os estudos feitos por esta investigação podem ajudar a melhor compreender o processo de aquecimento global a nível molecular.

Capítulo 2 - Revisão de Métodos Teóricos

2.1 Equação de Schrödinger

Neste trabalho, será feita uma análise de como as moléculas de um sistema interagem e suas consequências, como se deformam, como se dão as ligações, suas vibrações e as energias absorvidas dentro de uma faixa do comprimento de onda. Para isso, deve-se descrever a distribuição eletrônica dos átomos e moléculas pertencentes aos aglomerados, partindo do ponto de vista das teorias da mecânica quântica. O ponto de partida será, então, a solução para equação de Schrödinger independente do tempo [22], que relaciona toda descrição quântica de um sistema. Considerando a equação independente do tempo, podemos escrevê-la na forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1.1)$$

Onde H é o operador hamiltoniano para o sistema molecular, sendo seu autovalor de energia E e Ψ é a função onda molecular. A solução da equação de Schrödinger fornecerá todas as informações para o estudo das propriedades microscópicas de um sistema. Porém, como sua solução, para sistemas atômicos e moleculares, é muito complexa e demorada, é necessário recorrer a métodos de aproximação e técnicas numéricas na própria equação para obter resultados que pudessem ser alcançados.

O objetivo deste capítulo é apresentar um resumo de métodos teóricos de aproximação, utilizados nesse trabalho, para resolver a equação de Schrödinger para sistemas de atômicos e moleculares, em estados estacionários, fundamentais nos estudos das propriedades físico-químicas das moléculas.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A dificuldade em resolver a Equação de Schrödinger no caso de sistemas moleculares, está associada ao número de interações entre os elementos constituintes do sistema. Um caso especial é o átomo de hidrogênio, cuja solução é exata. Para sistemas moleculares poliatômicos, a equação de Schrödinger não possui solução exata, para solucionar tal problema, se faz necessário certas aproximações ou simplificações nesta

teoria. Uma das aproximações mais usadas é a Born-Oppenheimer, que considera o fato de os núcleos possuírem massa muito maior que os elétrons, de forma que a velocidade com que os núcleos se movem é muito pequena, em relação ao movimento dos elétrons. Assim, para qualquer movimento do núcleo há um deslocamento instantâneo dos elétrons o acompanhando [23-26]. Logo, os núcleos são considerados, praticamente, fixos, ou seja, a movimentação dos elétrons se dá em um campo de núcleos pequena movimentação. Por sua vez, os elétrons criam um campo médio, que seria sentido pelos núcleos, além de suas repulsões mútuas. Dessa forma, mover-se-iam numa superfície de energia potencial eletrônico. Pode-se, pois, separar os movimentos dos elétrons e dos núcleos de um átomo ou de sistemas moleculares [26,27]. Essa separação é conhecida como separação de Born-Oppenheimer. A função de onda também pode ser submetida a mesma separação, de modo que podemos escrevê-la na forma:

$$\Psi(r_i, r_A) = \psi_e(r_i; \{r_A\}) \chi_n(r_A) \quad (2.2.1)$$

onde, $\psi_e(r_i; \{r_A\})$ é a parte eletrônica da função de onda, com dependência explícita das coordenadas eletrônica (r_i) e, parametricamente, das coordenadas nucleares (r_A) e o termo $\chi_n(r_A)$, é a função de onda nuclear, dependente das coordenadas nucleares (r_A). Por conseguinte, a equação de Schrödinger (2.1.1), na forma eletrônica, observando a mesma separação, será:

$$\widehat{H}_e \psi_e(r_i; \{r_A\}) = E_e \psi_e(r_i; \{r_A\}) \quad (2.2.2)$$

onde, \widehat{H}_e é o hamiltoniano eletrônico, E_e é a energia eletrônica do sistema, que depende, também, das coordenadas nucleares (r_A). Tem-se, pois: $E_e \equiv E_e(\{r_A\})$.

Pode-se escrever o hamiltoniano molecular na forma [26-29]:

$$\widehat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{1}{r_{AB}} \quad (2.2.3)$$

$$= \widehat{T}_e + \widehat{T}_n + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{e-n} + \widehat{V}_{n-n} \quad (2.2.4)$$

onde, \widehat{T}_e é a energia cinética dos elétrons, \widehat{T}_n é o operador energia cinética dos núcleos, \widehat{V}_{e-e} é a interação entre os elétrons através do operador energia potencial de repulsão elétron-elétron, \widehat{V}_{e-n} é a interação entre os elétrons e os núcleos através do operador energia potencial de atração elétron-núcleo e \widehat{V}_{n-n} é a interação entre os núcleos através do

operador energia potencial de repulsão núcleo-núcleo, Z_A é a carga nuclear total, r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{ij} distância entre os elétrons i e j e r_{AB} é a distancia entre os núcleos A e B .

Contudo, torna-se necessário considerar as condições impostas pela aproximação de BO. Desse modo, os termos \widehat{T}_n e \widehat{V}_{n-n} , são removidos do hamiltoniano total (equação 2.2.3), dando origem a um hamiltoniano eletrônico. Assim, a equação 2.2.3 torna-se:

$$\widehat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2.5)$$

Substituindo 2.2.5 em 2.2.2 podemos encontrar a solução eletrônica da equação de Schrödinger e obter a energia do sistema.

A aproximação de BO é uma aproximação semiclássica e sua utilização basea-se na simplificação das aproximações moleculares, reduzindo o tempo computacional para cálculos da estrutura de moléculas e sólidos.

2.3 Teoria do Orbital Molecular

Proposta em 1929 por Friedrich Hund e Robert S. Mulliken. Nela os elétrons são descritos por funções matemáticas distribuídas ao longo de uma molécula inteira [30-33]. Orbital molecular é considerado como uma região na qual um elétron pode ser encontrado em uma molécula e trata o movimento dos elétrons como uma função de onda (função de onda orbital) que não depende do movimento de outros elétrons. Outro termo empregado é o orbital atômico que corresponde à representação, na forma de função de onda, do movimento de um elétron pertencente ao átomo da ligação molecular. A combinação de todos os orbitais atômicos é chamada de teoria da Combinação Linear de Orbitais Atômicos – Orbitais Moleculares (*Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbital – LCAO-MO*) [30-33]. A função de onda de um elétron é construída como uma combinação linear de orbitais atômicos pertencentes a cada átomo da molécula, ou seja:

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + \dots + C_k\Psi_k = \sum_{k=1}^N C_k\Psi_k \quad (2.3.1)$$

onde N é número de orbitais atômicos usados na aproximação, os termos C_k , isto é, $|C_k|^2$ representam o peso de cada orbital atômico na construção da função de onda do orbital molecular..

Pode-se representar a função de onda de estado do sistema de N elétrons fazendo um produto de spins-orbitais, que, pelo princípio da exclusão de Pauli, é um produto antissimétrico e pode ser representada por:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} \{ \psi_1^{(1)} \cdot \psi_2^{(2)} \dots \psi_N^{(N)} \} \quad (2.3.2)$$

onde \hat{A} é o operador antissimetrizador [30-33].

2.4 Teoria de Hartree-Fock (H-F)

A *Teoria ou Aproximação de Hartree-Fock* é uma das mais simples teorias de aproximação para resolver o Hamiltoniano de muitos corpos. É baseado em uma aproximação simples para a função de onda de muitos corpos, onde a mesma é dada por um único determinante de Slater de N spins orbitais [34-39].

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\bar{x}_1) & \psi_2(\bar{x}_2) & \dots & \psi_N(\bar{x}_N) \\ \psi_2(\bar{x}_1) & \psi_2(\bar{x}_2) & \dots & \psi_N(\bar{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\bar{x}_1) & \psi_2(\bar{x}_2) & \dots & \psi_N(\bar{x}_N) \end{bmatrix} \quad (2.4.1)$$

onde as variáveis x incluem as coordenadas espaciais e de spin. Esta simples representação para a função de onda Φ captura muito da física necessária para soluções precisas do Hamiltoniano, inclusive a propriedade exigida pelo princípio de exclusão de Pauli [34-39].

Esta representação para a função de onda pode ser substituída no Hamiltoniano da equação 2.2.2 que possibilita obter uma expressão para a energia total do sistema. Aplicando o teorema de que o valor de um determinante não é alterado por qualquer transformação não-linear singular, podemos escolher uma função orbital ψ que forma um conjunto ortonormal. Podemos usar um multiplicador de Lagrange ϵ_i para impor a

condição de que as funções ψ sejam normalizadas, e minimizar 2.2.2 no que diz respeito a ψ , de modo que temos:

$$\frac{\delta}{\delta\psi} \left[\langle H \rangle - \sum_j \epsilon_j \int |\psi_j|^2 d\vec{r} \right] = 0 \quad (2.4.2)$$

Fazendo essa minimização da energia trás uma simplificação enorme para as expressões dos orbitais ψ . Eles se reduzem a um conjunto de equações de um elétron, da forma:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.4.3)$$

onde $U(\vec{r})$ é um potencial não-local e os potenciais locais iônico são denotados por $V_{ion}(\vec{r})$. As equações de um elétron se assemelham as equações de Schrödinger para partícula única.

Assim, a equação de Hartree-Fock é dada por [34-39]:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) \\ - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

O lado direito da equação (2.4.4) é composta por três termos. O primeiro termo mostra a contribuição da energia cinética e potencial elétron-íon. O segundo termo, ou **termo de Coulomb**, é o potencial eletrostático decorrente da distribuição de carga dos N elétrons. Como está escrito, o termo inclui uma auto-interação não-física de elétrons quando $j = i$. Este termo é cancelado pelo terceiro termo ou **termo de troca** [36-38]. O termo de troca resulta da inclusão do princípio de Pauli e da forma assumida determinantal da função de onda.

A equação 2.4.4 pode ser reescrita na forma:

$$\hat{f}_i \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r_i) \quad (2.4.5)$$

onde \hat{f}_i é o operador efetivo de Fock de um elétron. Para um elétron, \hat{f}_i pode ser representado na forma:

$$f_i = h(i) + v^{HF}(i) \quad (2.4.6)$$

onde $h(i)$ é dado pelo primeiro termo da equação 2.4.4 e $v^{HF}(i)$ é o potencial de Hartree-Fock e é escrito como:

$$v^{HF}(i) = \sum_{b \neq a} [J_b(i) - K_b(i)] \quad (2.4.7)$$

O potencial dado por 2.4.7 é considerado um potencial médio, pois a integração é feita sobre todos os outros spin-orbitais ocupados. Portanto, a aproximação de Hartree-Fock é uma aproximação de campo médio e por esse motivo perde-se, nessa aproximação, a correlação eletrônica. Os termos $J_b(i)$ e $K_b(i)$ são dados pelo segundo e terceiro termo da equação 2.4.4, respectivamente. Além disso, na equação 2.4.4, observa-se sua dependência dos spins-orbitais ocupados, indicando que a equação de Hartree-Fock não é uma função linear, possuindo solução iterativa. Para obter sua solução, recorrer-se-á ao método do campo autoconsistente (Self-Consistent Field - SCF). [23,24].

Uma outra forma de apresentar o método de HF é usar a forma matricial, que tem como essência a expansão dos orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções de bases conhecidas como

$$\psi_p(\vec{r}) = \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(\vec{r}) \quad (2.4.8)$$

onde k é o número de funções do conjunto e os C_{vp} são coeficientes a serem determinados.

Fazendo a substituição de 2.4.8 na equação de Hartree-Fock, 2.4.5, obtemos a forma matricial:

$$F C = S C \epsilon \quad (2.4.9)$$

onde F representa a matriz de Fock, S a matriz de superposição e ϵ é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais:

$$\epsilon_{pq} = \epsilon_p \delta_{pq} \quad (2.4.10)$$

A equação matricial 2.4.9 é comumente chamada de equação de Hartree-Fock-Roothaan [34-39].

2.5 Correlação Eletrônica

A correlação eletrônica se refere à interação entre elétrons em um sistema quântico e está associada ao fato de que os elétrons não são independentes entre si. O método Hartree-Fock [36-39] trata a função de onda antissimétrica usando um determinante de Slater [34,35]. Porém, tal descrição de um determinante não trata a correlação entre elétrons de spins opostos, de modo que se teria uma energia acima da energia exata, que é determinada com a equação Schrödinger não-relativística com a aproximação de BO. Assim, o limite Hartree-Fock, representante da menor energia que pode obter-se com este método, mostra que se obtém sempre uma energia maior que a exata. Fazendo a diferença entre a energia exata (não-relativística, determinada experimentalmente ou com uso de um conjunto de bases completo ou infinito) e a da HF [32] ter-se-á a *energia de correlação*, escrita como:

$$E_{CORRELAÇÃO} = E_{EXATA} - E_{HARTREE-FOCK} \quad (2.5.1)$$

Para se obter energias mais baixas e exatas, deve-se extrapolar a aproximação de BO e incluir correções relativísticas [25-27].

A correlação eletrônica é considerada dentro do método HF através da troca eletrônica ou correlação de Fermi ou "buraco" de Fermi, cuja função é descrever a correlação entre elétrons com spins paralelos. Isto evita que dois elétrons com spins paralelos se encontrem na mesma região do espaço [25,40].

Embora a energia de correlação seja freqüentemente pequena em comparação à energia total do sistema, ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados irrealistas. A obtenção da energia de correlação de forma sistemática é, conseqüentemente, a descrição correta do processo físico e químico e o desafio central dos cálculos *ab initio* atômicos e moleculares para o estado estacionário [25,40].

2.6 Teoria do Funcional da Densidade

Teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory - DFT*) é uma teoria mecânico-quântica usada em física e química para investigar a estrutura eletrônica, principalmente o estado fundamental de sistemas de muitos corpos, em particular átomos, moléculas e as fases condensadas, onde as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas através de funcionais. Para o caso do DFT, tem-se o funcional da densidade eletrônica - $\rho(r)$. O funcional da densidade eletrônica é considerado um observável da mecânica quântica, possibilitando a uma formulação conceitual mais aceitável. O mesmo não é obtido se considerarmos a representação da função de onda multieletrônica total que aparece em outros métodos quando da solução da equação de Schrödinger [24-27]. Como exemplo temos a aplicação de Drude para a teoria do gas de eletrons livres a um metal, para desenvolver a teoria da condução térmica e elétrica; a teoria do Jellium [28]. Outra aplicação para a densidade eletrônica é a teoria de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) [25] que representa a energia de troca para um gás, que pode ser escrita na forma:

$$E_{TFD}(\rho) = \hat{T} + \hat{U}_{\text{externo}} + \hat{U}_{\text{coulomb}} - \hat{U}_{\text{exchange}} \quad (2.6.1)$$

ou seja:

$$E_{TFD}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r) \cdot v(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (2.6.2)$$

Na *DFT*, observou-se que a distribuição de densidade eletrônica mostra-se, em muitos processos, com resultados satisfatórios quando comparado com resultados experimentais e, em função disso, está sendo muito difundido para análise de sistemas moléculares em física do estado sólido. Além disto, computacionalmente, apresenta menor custo comparado com métodos tradicionais, os quais são baseados sobre funções de onda de muitos elétrons, cuja complexidade é alta, tais como a teoria de Hartree-Fock e suas descendentes. Contudo, *DFT* não foi considerado um método preciso o suficiente para cálculos em química quântica. A partir do momento em que começaram a ser introduzidas

aproximações para obter modelagens de trocas e correlações de interações, essa precisão aumentou. O ponto de partida da DFT foi formulado, para estados não degenerados, no trabalho de Hohenberg e Kohn (HK) (1964) [41], e para gás de elétrons não homogêneos, proposto por Kohn e Sham (1965) [42] para o desenvolvimento de equações auto consistentes, incluindo efeitos de troca e correlação.

Pode-se representar a DFT, através de dois postulados básicos:

- 1) a função de onda do estado fundamental e todas as propriedades deste estado são funções da densidade eletrônica- $\rho(r)$;
- 2) a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico, sob um dado potencial externo $v(r)$, pode ser escrita como:

$$E_e[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)d^3r + F[\rho(r)] \quad (2.6.3)$$

onde F é denominada função universal de $\rho(r)$, que independe do potencial externo $v(r)$ [38-42].

2.7 Teorema de Hohenberg e Kohn (HK)

O trabalho de Hohenberg e Kohn [41] foi o ponto de partida para uma análise do uso da densidade eletrônica na representação de sistemas de multieletrônicos. Retornando a equação 2.2.5, na aproximação de Born-Oppenheimer [23], vamos considerar, especificamente, o potencial externo relacionado aos elétrons e devidos às cargas dos núcleos [24-27]. Dessa forma podemos escrevê-lo como:

$$U = \sum_i^N \sum_A^M \left(-\frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \right) = \sum_i^N v(r_i) \quad , \quad (2.7.1)$$

desse modo temos a interação entre cada elétron da eletrosfera com as cargas dos núcleos. Para reduzir a complexidade dessas interações foi introduzida uma interação com a densidade eletrônica, nesse caso considerada uniforme, de modo que a mesma pode ser descrita como a somatória das funções de onda do estado fundamental dos elétrons pertencentes à densidade eletrônica. Assim, temos que:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (2.7.2)$$

Podemos também fazer uma análise da energia total do sistema em termos do hamiltoniano de BO, para averiguar sua dependência com a densidade eletrônica. Usando a solução da função de onda do estado fundamental podemos escrevê-la como:

$$E_0 = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* H_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (2.7.3)$$

ou ainda:

$$E_0 = \langle \Psi | H_{BO} | \Psi \rangle \quad (2.7.4)$$

Na equação 2.7.4, podemos substituir o Hamiltoniano de BO, considerando apenas os termos relevantes descritos no capítulo 2.2, de modo que temos:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | T + V_e + v(r) | \Psi \rangle \\ E_0 &= \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | v(r) | \Psi \rangle \\ E_0 &= \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \end{aligned} \quad (2.7.5)$$

Analisando a equação 2.7.5, observou-se que o número de elétrons N e o potencial externo em que estes se movem definem [38-43] completamente o sistema formado por muitos elétrons e, por sua vez, o Hamiltoniano do sistema.

Podemos descrever o trabalho de HK em dois teoremas:

Primeiro Teorema: o potencial externo é um funcional único de $\rho(r)$ além de uma constante.

Baseado no primeiro teorema observa-se que a densidade eletrônica permite-nos determinar o potencial externo e o número de elétrons para, em seguida, determinar o hamiltoniano do sistema e, posteriormente, a energia do estado fundamental. Outra observação importante é que a densidade eletrônica deve ter as mesmas informações que a função de onda do estado requerido possui [24-27]. Assim, podemos designar um observável, um operador que possa representar tal igualdade. A solução da energia está vinculada à solução da equação de Schrödinger,

$$H_{BO} \Psi = E \Psi , \quad (2.7.6)$$

contudo, a energia do sistema é determinada pela densidade eletrônica de modo que se pode escrever:

$$E = E_v[\rho] \quad (2.7.7)$$

Tomando como base a equação 2.7.5, verifica-se que a energia também depende do potencial externo, de modo que essa dependência foi mostrada, na equação 2.7.7, através do índice v .

Segundo Teorema: havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$.

Fazendo uma análise na equação 2.7.5, pode-se observar que os termos, T e V_e , da primeira são universais a todos os sistemas eletrônicos, de modo que se pode associá-los a um funcional universal da densidade eletrônica, sendo que o mesmo pode ser escrito na forma:

$$F[\rho] = \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle \quad (2.7.8)$$

Como foi visto anteriormente, o potencial externo está associado à interação entre os elétrons e os núcleos. Diante deste fato, observa-se que $\tilde{\rho}(r)$ cria seu próprio potencial externo, conseqüentemente, seu hamiltoniano (\tilde{H}) e sua função de onda ($\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$). Lembrando dos conceitos referentes ao método variacional, pode-se considerar $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ como uma espécie de função tentativa para o sistema com potencial externo $v(r)$. De modo que se pode escrever a energia de acordo com o método variacional da seguinte forma:

$$E_0 = E_v[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}]$$

$$F[\rho] + \int \rho(r) dr \leq F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r) dr \quad (2.7.9)$$

ou ainda, determinando a energia, ter-se-á:

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) dr \right\} = \min_{\rho} E_v[\rho] \quad (2.7.10)$$

A equação 2.7.10 mostra que se pode minimizar a energia internamente e externamente, sendo que a interna está associada às funções de onda que geram a densidade, enquanto a externa está associada às possíveis densidades eletrônicas que serão testadas.

2.8 Equações de Kohn-Sham (KS)

Analisando a teoria de HK, observa-se que ela trata do desenvolvimento de métodos de aproximação para resolver interações entre elétrons e núcleos para sistemas não-homogêneos. Essa solução é exata quando consideramos uma lenta variação da densidade eletrônica. O trabalho de KS [25-27,42] mostra uma análise mais direta do funcional da energia, a partir do modelo de partículas independentes. Nele se tem:

$$E_{KS}[\rho] = T_e[\rho] + U[\rho] + V_{EXT}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.8.1)$$

onde, $T_e[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade eletrônica ρ ; $U[\rho]$ é o potencial de interação médio entre os elétrons; $V_{EXT}[\rho]$ é o potencial externo ao sistema e $E_{xc}[\rho]$ é termo de correlação e troca. Assim se terá uma relação que representa partículas independente, incluindo os termos de interação. Assim:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int v(r)\rho(r)d^3r + E_{xc}[\rho] \quad (2.8.2)$$

Pode-se minimizar a equação 2.8.2 em relação à densidade eletrônica, para obter equações de KS que descrevem o estado de um sistema, o que resulta em:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.8.3)$$

onde, $v^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de KS e é dado por:

$$v^{KS}[\rho] = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] \quad (2.8.4)$$

e ε_i e ψ_i são, respectivamente, os autovalores e as autofunções de KS. A equação 2.8.4 mostra um sistema auto-consistente, indicando que o potencial efetivo, $v^{KS}[\rho]$, depende da densidade eletrônica e, por sua vez, a densidade eletrônica, $\rho(v^{KS})$, depende do potencial efetivo [25-27,42].

Usando a teoria do DFT vários funcionais foram implementados com o objetivo de dar mais agilidade aos cálculos quânticos de sistemas moleculares. Pacotes computacionais foram criados para tentar descrever determinadas grandezas desses sistemas. Dentre todos

os funcionais implementados, em nosso trabalho foi usado o B3LYP, descrito da seguinte forma:

❖ **B3LYP** – é um funcional híbrido, ou seja, faz uma mistura do funcional de troca de Hartree-Fock com o funcional de correlação e troca do DFT. Nele, o termo B3 representa a associação de três funcionais de troca de Becke, sendo que cada função associa o funcional de troca de Slater com o termo de correlação envolvendo o gradiente da densidade eletrônica e o termo LYP corresponde ao funcional de correlação eletrônica de Lee, Yang e Parr, que inclui termos de interação de spin local e não-local. Assim, há a união dos três funcionais de troca com o funcional de correlação eletrônica [44-47]. O funcional B3LYP possui a forma:

$$E = A.E_{troca}^{Slater} + (1 - A).E_{troca}^{HF} + B.\Delta E_{troca}^{Becke} + E_{correlação}^{VWN} + C.\Delta E_{correlação}^{não-local} \quad (2.8.5)$$

onde A , B e C são constantes determinadas por Becke ajustando o conjunto de moléculas. O termo VWN [48] é o funcional de correlação de Vosko, Wilk, and Nusair, de 1980, ajustando a solução RPA (Random Phase Aleatory) para o gás de elétrons uniforme, frequentemente referenciado como a correlação da Densidade de Spin Local (Local Spin Density -LSD). O termo VWN possui a forma:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_C^{VWN}[r_s]}{A} = & \ln\left(\frac{r_s}{F(\sqrt{r_s})}\right) + \frac{2b}{\sqrt{4c-b^2}} \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{4c-b^2}}{2\sqrt{r_s}+b^2}\right) \\ & - \frac{bx_0}{F(x_0)} \left[\frac{\sqrt{r_s}-x_0}{F(\sqrt{r_s})} + \frac{2(b-2x_0)}{\sqrt{4c-b^2}} \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{4c-b^2}}{2\sqrt{r_s}+b^2}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.8.6)$$

onde: $F(x) = x^2 + bx + c$

Os parâmetros x , b e c , são ajustados experimentalmente e são diferentes para sistemas polarizados e não polarizados [44-51].

2.9 Teoria da Perturbação de Moller-Plesset (MPPT)

Em mecânica quântica, a teoria de perturbações é um conjunto de esquemas aproximados para descrever sistemas quânticos complexos em termos de outros mais simples. De início, escolheu-se um hamiltoniano cuja solução é conhecida, um sistema simples, e adicionar um hamiltoniano "perturbado", que fazem aparecer pequenas alterações no sistema. Se a perturbação não for muito grande, as diversas grandezas físicas associadas ao sistema perturbado (por exemplo seus níveis de energia e seus autovalores de energia) poderão ser gerados de forma contínua a partir do sistema não perturbado. Desta forma, pode-se estudar o sistema complexo baseando-se no sistema simples. É uma ferramenta extremadamente importante para a descrição de sistemas quânticos reais, já que é difícil encontrar soluções exatas da equação de Schrödinger a partir de hamiltonianos de média complexidade. Os hamiltonianos que possuem soluções ou funções exatas, como o átomo de hidrogênio, o oscilador harmônico quântico e a partícula em uma caixa são usados para descrever sistemas reais [25-27,32,52].

Dar-se-á início com a Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger, para interação no átomo, para, em seguida, tratar as contribuições de Moller-Plesset para sistemas de ligações moleculares.

2.9.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

Para iniciar a descrição da teoria de perturbação deve-se considerar, primeiramente, que o sistema atômico pode ser descrito em função de seu hamiltoniano. Em seguida, analisa-se como o efeito perturbativo o altera. Como exemplo, pode-se analisar o átomo de hélio (dois prótons, dois neutrons e dois elétrons), ver figura 4 abaixo.

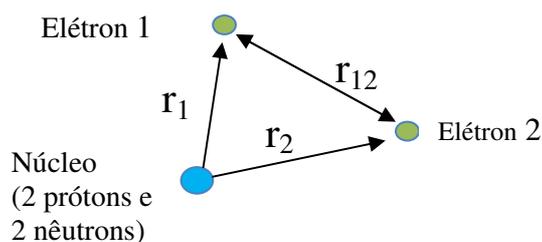


Figura 4 – Representação do átomo de hélio.

Para essa configuração ter-se-á um Hamiltoniano formado por uma parte não perturbada (H_0) e outra com a perturbação (H'), podendo ser escrito na forma:

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (2.9.1)$$

onde, λ corresponde a um escala adimensional, sendo que $\lambda \ll 1$, para que se tenham pequenas perturbações no sistema.

O objetivo de qualquer método é determinar a energia do sistema. Para isso, deve-se resolver a equação de Schrödinger. Para iniciar, far-se-á a seguinte troca:

$$H_0 \rightarrow H^{(0)}$$

de modo que termos:

$$H = H^{(0)} + \lambda H' \quad (2.9.2)$$

Assim, a equação de Schrödinger, pode ser escrita, substituindo a equação 2.9.2, na forma:

$$\begin{aligned} H\Psi_n &= E_n\Psi_n \\ (H^{(0)} + \lambda H')\Psi_n &= E_n\Psi_n \end{aligned} \quad (2.9.3)$$

Para resolver a equação 2.9.3, deve-se iniciar fazendo a expansão de E_n e Ψ_n em série de Taylor, considerando que λ é pequeno, de modo que teremos:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \quad (2.9.4)$$

e

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \lambda^3 \Psi_n^{(3)} + \dots \quad (2.9.5)$$

A partir das expansões, têm-se duas funções de onda não perturbadas, $\Psi_n^{(0)}$ e $\Psi_m^{(0)}$, que serão associadas às energias do sistema. Assim, ter-se-á a correção de energia de 1ª ordem na forma:

$$E_n^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)} H' \Psi_n^{(0)*} dv \quad (2.9.6)$$

A equação 2.9.6, mostra fisicamente que a energia de perturbação de 1ª ordem depende do termo de perturbação, H' , e da função de onda do estado fundamental, de modo que definindo esses valores teremos a solução desejada e mostra uma forma de correção da energia do estado fundamental. Observa-se que o conhecimento da correção de ordem n , na função de onda, nos permite calcular a correção na energia.

Analisando a função de onda, pode-se obter correções para ordens superiores a do estado fundamental. Neste caso consideramos estados não degenerados ($k \neq n$). Para tanto iniciou-se da equação abaixo:

$$a_k^{(1)} = \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (2.9.7)$$

que representa os coeficientes da expansão, exceto os que representam os estado $k=n$. A partir de 2.9.7, pode-se obter a função de onda para perturbação de 1ª ordem, de modo que se terá:

$$\Psi_n \approx \Psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \Psi_k^{(0)} \quad (2.9.8)$$

que indica a função de onda com correção de 1ª ordem.

Para a perturbação de 2ª ordem, pode-se determinar a correção para a energia e função de onda, tem-se:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (2.9.9)$$

e, realizando alguns procedimentos matemáticos para correção de 1ª ordem, chega-se à correção da função de onda de 2ª ordem, dada por:

$$\Psi_n^{(2)} = \sum_k \left\{ \left[\frac{H'_{km}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \cdot \frac{H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - \frac{H'_{nm} H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \right] \Psi_k^{(0)} - \frac{1}{2} \frac{|H'_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \Psi_n^{(0)} \right\} \quad (2.9.10)$$

Para considerar correções de ordens superiores basta, nas expansões 2.9.4 e 2.9.5, usar termos de 3ª, 4ª, 5ª, ... ordens e proceder as mesmas formulações matemáticas propostas para obter as energia e funções de onda de 1ª e 2ª ordens.

2.9.2 Contribuição de Moller-Plesset

Sabe-se que para qualquer sistema molecular a energia de correlação deve ser determinada para que se tenha a possibilidade de encontrar as propriedades físicas do sistema.

De início, escolheu-se um hamiltoniano conhecido, sendo o de Hartree-Fock, de modo que se tem:

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N F(i) = H_{HF} \quad (2.9.11)$$

onde $F(i)$ é o operador de Fock e é dado por 2.4.6. Em 2.9.11 a soma é feita sobre todos os elétrons do sistema atômico e molecular. A partir dessa observação, pode-se reescrever 2.9.3, considerando as interações dos spins-orbitais, descritas na teoria de HF. Assim, a partir de 2.4.3, teremos o termo $H^{(0)}$ atuando na função de onda de HF Φ_0 , de modo que se obterá:

$$H^{(0)}\Phi_0 = \sum_c \varepsilon_c \Phi_0 \quad (2.9.12)$$

A equação 2.9.12, mostra que Φ_0 é autofunção de $H^{(0)}$ com autovalor $\sum_c \varepsilon_c$, onde a soma é feita sobre todos os spins-orbitais descritos no determinante de HF. Para se obter o espectro completo de $H^{(0)}$, usaremos a teoria do determinante substituído. Neste caso se usará cálculo de funções auto-consistentes, com um conjunto de n funções de base, obtendo-se um conjunto total de $2n$ spins-orbitais moleculares, deles, somente os N spins-orbitais de menor energia serão usados no determinante de HF, e são chamados de spins-orbitais ocupados. O restante dos spins-orbitais não usados ($2n-N$) são chamados de spins-orbitais virtuais (não ocupados) [22-27]. O processo se dá quando se troca um spin-orbital ocupado (a ou b) por um spin-orbital virtual (r ou s), veja a figura 5 abaixo.

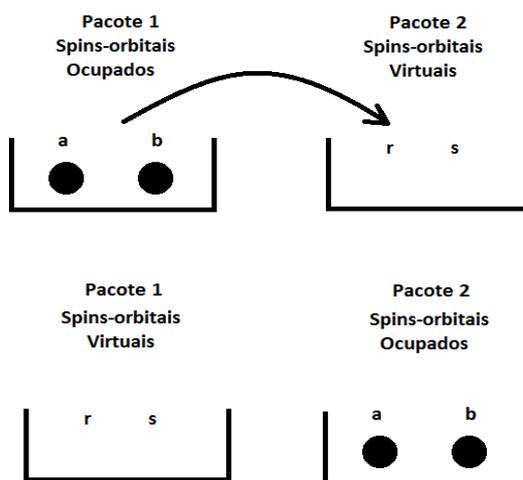


Figura 5 – mostra a troca de spins-orbitais ocupados por virtuais.

Esse processo dá origem a um determinante substituído cuja notação é Φ_a^r , que indica um determinante onde o spins-orbital ocupado a foi substituído pelo spin-orbital virtual r , ou ainda, Φ_{ab}^{rs} , que mostra um determinante duplamente substituído onde os spins-orbitais ocupados a e b , foram trocados por spins-orbitais virtuais r e s . Esses determinantes substituídos podem ser escrito com autofunções de $H^{(0)}$, de modo que se pode escrever:

$$H^{(0)}\Phi_a^r = \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_a + \varepsilon_r)\Phi_a^r \quad (2.9.13)$$

ou ainda:

$$H^{(0)}\Phi_{ab}^{rs} = \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_a - \varepsilon_b + \varepsilon_r + \varepsilon_s)\Phi_{ab}^{rs} \quad (2.9.14)$$

Com base nas equações 2.9.13 e 2.9.14, pode-se ter o conjunto completo das autofunções do hamiltoniano não perturbado, a partir da soma das funções de base do determinante de HF e dos determinantes substituídos e encontrar as correções perturbativas na energia e na função de onda de um sistema de muitos elétrons.

Para determinar as correções perturbativas na energia é necessário calcular os elementos de matriz a partir das autofunções do hamiltoniano não perturbado, de modo que se pode escrever:

$$\langle \Phi | O_1 | \tilde{\Phi} \rangle \quad \text{e} \quad \langle \Phi | O_2 | \tilde{\Phi} \rangle \quad (2.9.15)$$

onde:

$$O_1 = \sum_i v^{HF}(i) = \sum_{i,j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle$$

$$\text{e} \quad O_2 = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \quad (2.9.16)$$

Assim o termo de perturbação pode ser escrito usando as equações 2.9.15 e representa a correção de 1ª ordem na energia:

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi | V | \tilde{\Phi} \rangle = \langle \Phi | O_2 - O_1 | \tilde{\Phi} \rangle \quad (2.9.17)$$

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \quad (2.9.18)$$

Com base nisso, pode-se escrever a energia do sistema, até a 1ª ordem, usando:

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$$

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \psi_i \psi_j \| \psi_i \psi_j \rangle = E_{HF} \quad (2.9.19)$$

Analisando 2.9.19, a energia para o hamiltoniano não perturbado é a energia de HF para o estado fundamental, dando com isso, o valor exato para a energia. Também se observa que no estado fundamental não há correlação, sendo a mesma apresentada a partir da 2ª ordem de perturbação. Assim, a energia de correlação pode ser escrita na forma:

$$E_{\text{correlação}} = E_0^{(2)} + E_0^{(3)} + E_0^{(4)} + \dots \quad (2.9.20)$$

Para a correção de 2ª ordem considera-se, separadamente, o termo de perturbação nas matrizes substituídas com substituição simples e dupla, a partir da equação 2.9.9, de modo que se tem:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a<b} \sum_{r<s} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}}$$

ou ainda:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a<b} \sum_{r<s} \frac{|\langle ab \| rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.9.21)$$

Para que a substituição não seja feita mais de uma vez consideramos as restrições $a < b$ e $r < s$. Se considerarmos $a = b$ e $r = s$, a somatória terá termos de energias nulos e sabendo que a soma é simétrica em a e b e em r e s , ter-se-á:

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \frac{|\langle ab \| rs \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.9.22)$$

conhecida como forma de Brandow [22-27].

2.10 Funções de Base das Combinações Lineares

A *Teoria do Orbital Molecular*, tratada na forma de uma função de onda que abrange toda uma molécula, tem sua base no *princípio da sobreposição*. Nesta visão os elétrons da molécula podem ser descritos por funções de onda que envolve toda a molécula. O *princípio da sobreposição* pode-se caracterizar por uma combinação linear de *orbitais atômicos*, que são centrados nos núcleos. Fazendo uma análise detalhada, as

funções de base devem ter a forma semelhante às funções de onda dos orbitais atômicos verdadeiros e, uma vez que o átomo de hidrogênio pode ser resolvido exatamente, podem-se usar as suas funções próprias. O orbital 1s é da forma $N.e^{-\xi r}$ que é relativamente simples e satisfaz as condições aos limites. As funções com momento angulares superior, como as 2p e 3d, pode-se facilmente construir a partir das *s*, multiplicando por fatores envolvendo *x*, *y* e *z* [23-27,40]. Funções base deste tipo chamam-se orbitais do tipo Slater ou STO (Slater type orbitals) e são da forma:

$$\Phi_{STO} = N.x^a.y^b.z^c.e^{-\xi r} \quad (2.10.1)$$

onde ξ é chamado expoente orbital zeta (que se pode associar a Z^*/n , sendo Z^* o “número atômico efetivo”), N é uma constante de normalização e os fatores em *x*, *y* e *z* estão associados aos orbitais $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, d_{xy} , etc. Um conjunto base pode ser identificado pelos expoentes ξ para cada tipo de orbital usado e os termos *a*, *b* e *c* são parâmetros ajustados para melhor descrever o que se deseja determinar. Se usarmos uma das funções de base, Φ_{STO} , para cada uma dos orbitais atômicos ocupados, então o conjunto base é chamado uma *base mínima*. Se usar o dobro desse conjunto, ter-se-á a base *duplo zeta* (*Double Zeta*), que consiste em dobrar as funções dos orbitais de valência, uma vez que a contribuição dos orbitais de caroço não tem uma contribuição significativa [40,53].

Quando se formaliza a solução da função de onda, deve-se observar se as integrais das funções de base, que são funções exponenciais, poderão ser solúveis ou não. Para reduzir a dificuldade nos referidos cálculos, pode-se fazer uso de conjunto de funções gaussianas para a parte radial da função de onda. Tais funções gaussianas possuem a forma:

$$f(r) = e^{-\alpha r^2} \quad (2.10.2)$$

Usando a forma 2.10.2, podemos reescrever 2.10.1, em termos das funções gaussianas, de modo que se terá:

$$\Phi_{STO} = N.e^{-\alpha r^2}$$

ou ainda:

$$\Phi_{GTO} = N.x^a.y^b.z^c.e^{-\alpha r^2} \quad (2.10.3)$$

que representa funções orbitais tipo gaussianas, em que α é um parâmetro fixo. Para um sistema multieletrônico usam-se várias funções gaussianas, de modo que se obterá uma nova função de onda para o sistema, representado pela soma das funções, dado por:

$$\Phi_p = \sum_r k_{rp} \Phi_{GTO_r} \quad (2.10.4)$$

onde k_{rp} é uma constante e as formas das funções de onda gaussianas, Φ_{GTO_r} , são ajustadas ao que se deseja determinar, ajustando-se as exponenciais e o índice r indica função radial [40,53].

A utilização de um desses tipos ou outro depende muito da natureza do problema e da abordagem. Por exemplo, funções STO não permitem uma solução analítica e rápida das integrais de dois elétrons de mais de um centro que é comum em sistemas moleculares. Por outro lado, o produto de duas ou mais funções gaussianas é sempre uma função gaussiana. Dessa forma, o uso de função gaussiana facilita bastante a resolução das integrais multidimensionais nos cálculos de estrutura eletrônica das moléculas. Por isso, para sistemas atômicos ou para cálculos moleculares semi empíricos são utilizadas bases STO enquanto para cálculos *ab initio* de moléculas poliatômicas, quase sempre são utilizadas bases GTO [23-27,40].

Observando a formação de um orbital molecular individual, pode-se sempre construí-lo através de uma combinação linear das funções de base, na forma:

$$\phi_i = \sum_{\alpha=1}^N C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (2.10.5)$$

onde $C_{\alpha i}$ corresponde a coeficiente da expansão do orbital molecular e podem ser ajustados para que a energia do sistema ser mínima e as funções dos orbitais moleculares são substituídas após serem normalizadas.

O que se deve observar na escolha das funções, é a simplicidade na solução de sistemas moleculares. Computacionalmente se deve buscar funções que podem ser simplificadas, neste sentido as funções gaussianas são as mais usadas, como a equação 2.10.3, e são consideradas como a base para a solução da equação de Schrödinger [23-27,40]. Assim, pode-se reescrever uma função gaussiana simplificada, χ_{α} , ou seja, uma função gaussiana contraída (FGC) associando a ela, a forma primitiva, g_{β} , de uma função para o orbital tipo gaussiana (GTO), na forma:

$$\chi_{\alpha} = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta} g_{\beta} \quad (2.10.6)$$

onde as funções gaussianas, g_{β} , são representadas por 2.10.3. Substituindo 2.10.6 em 2.10.5, obtem-se outra expressão para o orbital molecular, como segue:

$$\phi_i = \sum_{\beta} C_{\alpha i} D_{\alpha\beta} g_{\beta} \quad (2.10.7)$$

Em 2.10.7, $D_{\alpha\beta}$ são coeficientes previamente fixados e $C_{\alpha i}$ são determinados usando o método variacional a fim de obter a energia mínima. Porém, dependendo do sistema molecular pode haver um número grande de coeficientes $C_{\alpha i}$ para serem determinados usando o método variacional. Contudo, para reduzi-los e com isso reduzir o trabalho computacional, faz-se uso de funções gaussianas contraídas. Com relação às funções gaussianas contraídas, observa-se nas ultimas décadas, um grande desenvolvimento em suas formulações [23-27,40]. Dentre elas, podem-se citar as funções de bases mínima [23-27,40,54], bases *split-valence* de Pople [55-60], de *Huzinaga-Dunning* (D95) [61], DZ [4s2p] de *Dunning* [62], ANO (*Atomic Natural Orbital*) de *Almlöf* [63,64], bases cc (*correlation-consistent*) de *Dunning* [65-68].

Quando se faz a análise do ambiente atômico observou-se que as funções de bases não levam em consideração a distorção da nuvem eletrônica, de modo que se podem descrever as propriedades moleculares acrescentando funções extras aos conjuntos de funções de bases primitivas. Tais funções são divididas em dois tipos:

- i) funções de polarização;
- ii) funções difusas

As funções de polarização para um dado átomo são funções gaussianas com momento angular acima de momento angular máximo daquele átomo livre. Por exemplo, para o átomo de hidrogênio uma função de base convencional incluiria somente funções do tipo s ($l=0$), para o átomo de carbono, $l=1$. A inclusão de funções de polarização para hidrogênio e carbono corresponderia à inclusão de funções do tipo p e d, respectivamente. As funções de polarização auxiliam na descrição das distorções das nuvens eletrônica em moléculas ou aglomerados moleculares [40].

Por outro lado, as funções difusas são as funções gaussianas acrescentados na base original que são de mesmo tipo das funções já existentes na região de valência do átomo, mas com os valores de expoente menores do que os de qualquer função já presente na base. Este tipo de função é necessário para o cálculo de propriedades de ânions, moléculas com par isolados de elétrons, formação de ligação de hidrogênio, estados excitados, entre outros [40].

Para fazer as otimizações da geometria molecular e cálculos das frequências e energias, foi usado o programa GAUSSIAN 03 [40,69] feitas na Teoria do Funcional da Densidade usando o funcional B3LYP e na Teoria de Perturbação de Segunda Ordem de Moller-Plesert empregando os conjuntos de funções-base: 6-311++G(d,p) [40,70,71] e aug-cc-pVDZ [40,65]. Todos adicionados a funções de polarização e de função difusa aos conjuntos de funções-base (d,p).

A base **6-311++G(d,p)** pode ser dividida em duas partes: uma associada ao caroço (o termo 6), ou seja, para o núcleo e os elétrons fortemente presos a ele e a segunda (311) associada ao orbital de valência, indicando que é um conjunto de base *split-valence triple-zeta*.

O primeiro termo indica que temos 06 (seis) funções gaussianas primitivas para representar cada orbital atômico do caroço; o segundo termo, 311, indica que cada o orbital de valência é composto por três funções de base, onde o número 3 indica que o primeiro elétron é representado por uma função gaussiana que é formada pela soma de três funções gaussianas primitivas; o termo 1 indica uma função gaussiana para o segundo elétron e o outro termo 1, uma função gaussiana para o terceiro elétron.

O termo (++) indica que adicionamos funções difusas (gaussianas com expoente pequeno), sendo que o primeiro para átomos que não são hidrogênio e o segundo para átomos de hidrogênio; o termo G(d,p) indica que estamos implementando funções gaussianas que podem descrever os efeitos da polarização, fundamentais para aumentar a precisão dos cálculos para estruturas polares, sendo que o termo **d** representa que “se permite” aos átomos do segundo período, que só possuem mais alto orbital ocupado do tipo p, que “polarizarem” suas ligações com orbitais d (por exemplo o Carbono) e o termo **p** representa que “se permite” aos átomos de hidrogênio, que possuem o mais alto orbital ocupado do tipo s, que possam “polarizar” suas ligações com orbitais p [32,40].

A base **aug-cc-pVDZ** é uma base de Correlação Consistente (*correlation-consistent - cc*) de *Dunning*, já incluída a função difusa. A idéia das bases *cc* é criar uma hierarquia de bases em que, a cada etapa da série, sejam incluídas todas as funções que contribuem em quantidades aproximadamente iguais de correlação eletrônica de valência. Por exemplo, a primeira função *d* contribui significativamente para a energia de correlação, mas a contribuição da segunda função *d* é bem menor e a semelhante à da primeira função *f*; a contribuição de terceira função *d* é ainda menor e comparável com a segunda função *f* e primeira função *g* [32,40]. Assim, em cada etapa são acrescentadas as funções de base na série. As bases *cc* também se caracterizam pelo aumento do número de funções *sp* a cada

etapa da sequência, diminuindo, de forma consistente, os erros referentes à polarização [32,40]. Essas bases estão sendo usado muito frequentemente nos cálculos de estrutura eletrônica e pode-se ter como exemplos dessas bases: cc-pVDZ (“p” significa polarização, “V” significa valência e “DZ” significa *duplo-zeta*), cc-VTZ, cc-VQZ, cc-pV5Z, aug-cc-pVDZ, sendo que a função de base *Duplo-zeta* (DZ) é obtida pela troca de um orbital tipo Slater de base mínima por dois orbitais de Slater que difere entre elas pelos valores do expoente [32,40].

2.11 As ligações de hidrogênio

As ligações de hidrogênio podem ser definidas como uma interação atrativa entre duas moléculas (pode ser consideradas duas moléculas distintas ou duas partes da mesma molécula) no qual pelo menos uma delas contém um átomo de hidrogênio ligado covalentemente com um átomo eletronegativo e este hidrogênio sirva de "elo" entre o átomo eletronegativo com quem está ligado e um outro átomo eletronegativo situado na outra molécula (ligação intermolecular) ou numa outra parte da mesma molécula (ligação intramolecular). As ligações de hidrogênio são das interações fracas, a mais importante encontradas nas fases sólida, líquida e gasosas. Elas definem os pacotes de cristal de muitas moléculas orgânicas e organometálicas, a estrutura tridimensional de macromoléculas, bem como modular a reatividade de diferentes grupos dentro de uma molécula [33].

Fazendo um ordenamento entre as interações intermoleculares, a ligação de hidrogênio entre moléculas está entre as ligações químicas (como as ligações covalentes) e as interações de van der Waals. Em geral, as ligações de hidrogênio são caracterizadas por: energias de interação de fraca para média [72,73], interpenetração considerável de nuvens eletrônicas isoladas de duas partes envolvidas, transferência de elétrons entre as partes e uma preferência geométrica [72-76]. Em seus estudos, Hibbert e Emsley [73], definiram três tipos de ligações de hidrogênio que dependem do valor da energia da ligação, sendo que, para as energias envolvidas entre -2,4 e -12 kcal/mol temos ligações de hidrogênio fracas, entre -12 e -24 kcal/mol ligações fortes e para energias mais negativas que -24kcal/mol temos ligações de hidrogênio muito fortes.

Frequentemente, uma ligação de hidrogênio é do tipo $X-H\cdots Y$, onde X e Y são elementos eletronegativos e Y possui um ou mais pares isolados de elétrons. Ligações de hidrogênio tendo X, Y=F, O e N são mais e melhor estudadas [77-80]. Por algum tempo existia a especulação se um anel aromático, com sua densidade eletrônica abaixo ou acima do plano do anel, poderia ter ligação de hidrogênio aceitador [77,79]. Recentemente, as ligações de hidrogênio do tipo $O-H\cdots\pi$ são detectados para complexos de benzeno dentro da água ou metanol [77,81,82] e similares complexos de fluorobenzenos [83,84,85]. A concepção de ligação de hidrogênio foram depois estendidas às ligações tipo $C-H\cdots Y$. Exemplos onde Y é um átomo eletronegativo [77,85-88] ou $C-H\cdots\pi$ [50,82,86,87,88-92] tem sido estudadas.

Pode-se ter como exemplo da ligação de hidrogênio, um átomo de hidrogênio de uma molécula de água (H_2O) interage com átomos de oxigênio das moléculas vizinhas. Todas as características e propriedades físicas particulares da água resultam de sua estrutura molecular. A diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio gera uma separação de cargas. Assim, os átomos ligeiramente positivos de hidrogênio de uma molécula interagem com os átomos parcialmente negativos de oxigênio de outra molécula vizinha. Essas ligações criam uma cadeia que pode se rearranjar muitas vezes, permitindo que a água líquida flua em toda parte. Os átomos de hidrogênio e oxigênio podem interagir com muitos tipos de moléculas diferentes, razão pela qual a água é considerada o solvente mais poderoso conhecido. Essa ligação dá uma notável característica à água: a tensão superficial.

Ligações de hidrogênio estão presentes nas estruturas das proteínas, dos ácidos nucleicos e dos hidratos de carbono. Muitas das propriedades e funções dessas moléculas biológicas dependem da existência de ligações de hidrogênio. Assim, em muitas biomoléculas é frequente o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre uma parte de uma espécie com ligações OH e NH com um átomo de uma molécula adjacente. Por exemplo, a estrutura das fitas de DNA é determinada por ligações de hidrogênio do tipo da que se apresenta na figura 6 [33,93,94].

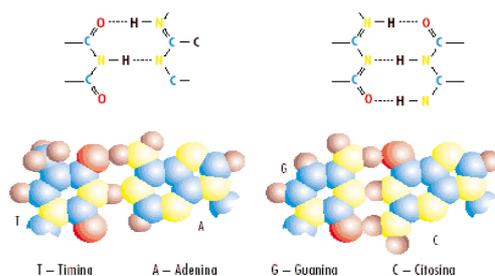


Figura 6 – Ligações das pontes de hidrogênio na formação das ligações entre Adenina–Timina e Guanina–Citosina [93].

2.12 Erros de superposição de base – Bases Set Superposition Error (BSSE)

Quando se realizam cálculos quânticos usando conjunto de funções de base, observa-se que, devido à superposição das funções de bases, aparecem erros nesses cálculos para agregados que possuem ligações de hidrogênio e agregados moleculares. Tais erros ocorrem pois a base gerada para um agregado molecular é maior que a gerada para uma molécula isolada, mesmo quando os conjuntos de funções de base são as mesmas para as duas situações. Analisando essa situação, observa-se que a estabilidade da molécula isolada é menor quando a mesma está dentro de um aglomerado molecular. Essa diferença entre as energias para a estabilidade é conhecida como erro de superposição do conjunto de bases (*Basis set superposition error*, ou *BSSE*). Se quisermos que os efeitos do BSSE diminuam ou até mesmo desapareça é necessário aumentar o conjunto de funções de base para o sistema [40,95].

Computacionalmente, a eliminação do BSSE, não é viável, pois se deveria usar um conjunto de funções de base completa e uma base muito grande. Contudo, em 1970, foi proposto um novo método para minimizar os efeitos do BSSE, conhecido como correção de Counterpoise (CP) de Boys e Bernardi [40,96]. Tradicionalmente a energia de ligação de duas moléculas é definida como a diferença entre a energia de ligação do aglomerado e a soma das energias dos monômeros, ou seja,

$$\Delta E_{Normal}^{Ligação} = E_{AB}^{AB} - [E_A^A(A) + E_B^B(B)] \quad (2.12.1)$$

De acordo com a receita de Boys e Bernardi a correção de superposição de base é feita da seguinte maneira:

$$\Delta E_{BB}^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - [E_A^{AB}(AB) + E_B^{AB}(AB)] \quad (2.12.2)$$

Na equação 2.12.1 e 2.12.2, $E_{AB}^{AB}(AB)$ representa a energia da geometria otimizada do aglomerado; $E_A^A(A)$ e $E_B^B(B)$ correspondem às energias eletrônicas das moléculas isoladas e $E_A^{AB}(AB)$ e $E_B^{AB}(AB)$ correspondem às energias eletrônicas das moléculas isoladas dentro da geometria do aglomerado, ou seja, é calculada a energia de cada molécula dentro do espaço configuracional do aglomerado e com a mesma base usada para representar o aglomerado. Esta correção deve ser feita, principalmente, quando se tem a formação de ligações de hidrogênio.

Para as equações foi usada a representação $E_X^Y(Z)$ que pode ser interpretada como a energia do sistema X na geometria de Y com o conjunto de base de Z.

Em 1993, Turi e Dannenberg [97] propuseram uma nova formulação para determinação da correção de BSSE, considerando a relação entre as energias da molécula com geometria fixa isolada dentro do aglomerado com a energia da molécula com geometria dentro do espaço configuracional do aglomerado. Este valor é obtido pela seguinte relação:

$$\begin{aligned} \Delta E_{AB}^{CP} &= E_{AB}^{CP}(AB) - \sum_A E_A(A) \\ E_{AB}^{CP}(AB) &= E_{AB}^{Ligação}(AB) + \Delta E_{BSSE(TD)}^{CP} \\ E_{AB}^{CP}(AB) &= E_{AB}^{Ligação}(AB) + \sum_A [E_A^{AB}(A) - E_A^{AB}(AB)] \end{aligned} \quad (2.12.3)$$

$E_A^{AB}(A)$ e $E_A^{AB}(AB)$ representam as energias de monômero (A) com geometria fixa dentro de aglomerado e a energia de monômero (A) com a geometria assumida dentro de aglomerado e com a base inteira de aglomerado, respectivamente.

2.13 Propriedades vibracionais – Espectroscopia no infravermelho

Quando se trata sistemas moleculares, as propriedades estruturais devem ser estudadas para obter informações essenciais sobre como elas se comportam quando interagem com outras moléculas e com a radiação eletromagnética incidente. Neste trabalho será feito um estudo detalhado das propriedades vibracionais das moléculas de efeito estufa, considerando a absorção de energia no infravermelho.

Considerando sistemas moleculares, devemos observar seus modos de vibração. Para um sistema poliatômico com N átomos, teremos $3N-6$ modos de vibração. Dependendo do sistema, a solução do problema torna-se extremamente trabalhosa. A situação pode ser contornada usando propriedades de simetria da molécula e teoria de grupo de modo que se faorem as equações em outras de menor grau, mais fáceis de serem resolvidas. Assim, deve ser feita uma série de transformações de coordenadas para se obterem coordenadas normais, que descrevem as vibrações moleculares [98-100].

A maneira usual de se observar os espectros vibracionais no infravermelho é por absorção. A radiação infravermelha foi descoberta por Herschel, em 1800, e por volta de 1900, Coblentz [98-100] obteve espectros de absorção no infravermelho para um grande número de compostos orgânicos.

Pode-se analisar o espectro vibracional no infravermelho do ponto de vista clássico e quântico. Classicamente, as vibrações estão associadas às de massas pontuais (núcleos atômicos) ligadas por uma mola de massa desprezível, correspondendo às ligações químicas, ou seja, tem-se o modelo do oscilador harmônico, onde a energia cinética e potencial, escritas usando as equações de Lagrange fornece as soluções do oscilador harmônico. No tratamento quântico, é usada a representação do hamiltoniano para descrever o sistema. Nessa representação, a energia cinética e o potencial do oscilador são vistas como operadores. Uma diferença importante entre os modelos clássico e quântico é a do estado de mais baixa energia. No modelo quântico, o oscilador ainda possui energia, dada por:

$$E = \frac{1}{2} h\nu_{classico} \quad (2.13.1)$$

que corresponde à energia vibracional do ponto zero, onde h corresponde à constante de Planck e ν é frequência do oscilador. No tratamento clássico, no mínimo do poço de

potencial a energia é nula. O resultado quântico é coerente com o princípio da incerteza, pois no fundo do poço a posição e a energia (zero) seriam perfeitamente determinadas, violando este princípio. As transições vibracionais são usualmente dadas em unidades de número de onda (cm^{-1}) e os termos de energia podem ser escritos nesta unidade como:

$$G_v(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{hc} E_v = \frac{v}{c} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.13.2)$$

onde $\omega_e = v/c$, representa o valor clássico do número de onda do oscilador, em cm^{-1} [98-100], onde c é a velocidade da luz no vácuo ($c = 3 \times 10^8$ m/s).

A absorção no infravermelho ocorre quando a frequência da radiação, multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados de vibração, ou seja, envolve ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética. Analisando todos os modos de vibração, deve-se observar que uma molécula pode ou não ter atividade no infravermelho. Para se ter atividade no infravermelho, é necessário que haja variação periódica do momento de dipolo, sendo a frequência absorvida idêntica à da oscilação do momento de dipolo. Assim, se o momento de dipolo (ou uma de suas três componentes) oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação [98-100].

Os compostos orgânicos também absorvem radiações na região do infravermelho (IV) do espectro. A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas ela faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. Além dessas vibrações de estiramento ou contrações, os grupos de átomos das ligações moleculares possuem vibrações mais complexas como as angulares (onde ocorre variação dos ângulos nas ligações entre os átomos) e torcionais (onde os átomos sofrem torção em torno de um eixo de referencia). Para as moléculas usadas em nosso trabalho verificamos que ocorrem as quatro formas de vibração. Estas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia IV em certas regiões do espectro. Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas unindo os átomos. Quando os átomos vibram, só podem oscilar com certas frequências, e as ligações sofrem várias deformações. [98-100].

Capítulo 3 - Resultados e Discussões

Embora tenham sido feitos vários trabalhos do ponto de vista da ciência atmosférica, relativamente, poucos trabalhos teóricos foram feitos, do ponto de vista da química quântica para analisar propriedades eletrônicas das moléculas de efeitos estufa. Dentre os trabalhos realizados podemos descrever os de Bera *et al* [8], que investigaram os sistemas moleculares de CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_4 , CClF_3 , CCl_2F_2 , CCl_3F , CCl_4 , dentre outros, de modo isolados, e verificaram quais características moleculares que mais contribuem para o efeito de estufa. Em outro trabalho [101] fez uma análise da absorção de IR dentro da janela atmosférica para moléculas de PFE (perfluoroésteres), PFC, PFO (perfluoroolefins) e outros gases, do ponto de vista do potencial de aquecimento global (GWP) e eficiência radiativa, mostrando que as moléculas de PFE exibem grande absorção de IR dentro da janela atmosférica; Alkorta e Maluendes [102], investigaram a estrutura molecular e as energias de interação entre aglomerados das moléculas de CH_3F , CH_2F_2 e CHF_3 com molécula de H_2O e verificaram que a inclusão de moléculas de Flúor resulta em um sistemático aumento da energia das ligações de hidrogênio em 1kcal/mol, bem como, aumento, em 0,1Å nos comprimentos das referidas ligações; Benedito *et al* [103] usaram o método DFT para determinar a estrutura, a distribuição de carga, as energias, potencial rotacional, polarizabilidades e momentos de dipolo para dímeros formados pelas moléculas CHF_2CF_3 , CH_2FCF_3 , CH_3CF_3 , CH_2F_2 e CHF_2CH_3 , e observaram que o momento de dipolo médio do decamero HFC-32 apresenta um aumento de 17% relativo ao monômero livre e encontraram que o realce do dipolo do monômero induzido pela ligação do hidrogênio nos conjuntos HFC-32 é muito menos pronunciado em comparação com o aumento considerável (50%) observado em conjuntos da água; Maricq *et al* [104] analisaram o mecanismo de reação do CF_3CFHO_2 com moléculas de água (H_2O) mostrando que, nessa reação, há degradação atmosférica do HFC-134 a CF_3CFH_2 ; Papisavva *et al* [105] determinaram a estrutura otimizada e fizeram uma análise das frequências vibracionais e intensidades absorvidas de infravermelho e potencial de aquecimento global para o $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134) e observaram valores das frequências de vibração maiores que as determinadas experimentalmente.

3.1 Sistemas Moleculares

Neste trabalho, estudou-se um total de nove moléculas de gás de estufa, começando com o perfluorocarbono (CF_4), que contém um átomo de carbono e quatro átomos de flúor posicionados simetricamente em torno do carbono. Em seguida, fez-se a substituição, sequencialmente, de cada flúor da ligação, uma vez por átomos de hidrogênio e depois por cloro, obtendo, dessa maneira, grupos intermediários de hidrofluorocarbonos e clorofluorocarbonos, resultando nas nove moléculas descritas abaixo.

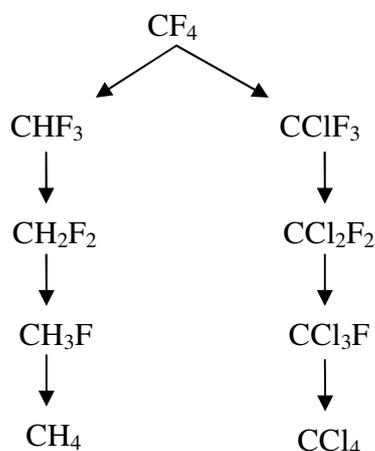


Figura 7 - Representando as variações moleculares obtidas com a troca sequênciada da molécula de flúor por hidrogênio e cloro.

Cada molécula foi estudada isoladamente e com a presença de até três moléculas de água. Posteriormente, com uma molécula de metanol, correspondendo à microssolvatação, todas em fase gasosa. Assim, neste trabalho, as moléculas de gases de efeito estufa serão consideradas como soluto e as outras, água e metanol, como solvente.

Cada uma das moléculas mencionadas acima contém 5 átomos na forma isolada, portanto, cada uma tem 9 modos de vibração na região infravermelho. Esse número aumenta substancialmente com o número da molécula de solvente considerado para estudo de microssolvatação. Por exemplo, no caso de $\text{CHF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ temos 18 modos enquanto $\text{CHF}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$ temos 27 modos de vibracionais. Porém, o foco deste trabalho é analisar seus espectros vibracionais, somente dentro da janela atmosférica (800 cm^{-1} a 1400 cm^{-1}), para cada sistema isolado e microssolvatado, pois o objetivo principal deste trabalho é

investigar como a presença explícita de solvente altera a performance da molécula de gás de estufa e também no sistema. Embora possuam uma estrutura simples e sejam abundantes na atmosfera (devido à liberação por meio antropogênicos e industriais), têm grande importância científica para a análise de seu comportamento mediante a absorção de energia e sua contribuição para o aumento da temperatura da atmosfera (aquecimento global).

Iniciou-se a discussão com a estabilidade de sua geometria molecular, para moléculas isoladas em fase gasosa. Compararam-se alguns de nossos resultados com resultados experimentais. Em seguida, usaram-se essas geometrias isoladas para formar os aglomerados, com a introdução de uma molécula de água. Em seguida, duas moléculas de água, investigando as propriedades eletrônicas, elétricas e espectroscópicas dos sistemas. Será feita uma análise da energia de ligação, energia de distorção, momento dipolo e polarizabilidade para todos eles. Espera-se, com esses resultados teóricos, fornecer mais detalhes sobre moléculas que participam ativamente do aquecimento global.

3.2 Métodos Computacionais

As estruturas iniciais de cada molécula isolada e dos aglomerados foram criados usando o programa de modelagem molecular ArgusLab [106]. As otimizações geométricas (ou seja, geometrias associadas à configuração do mínimo local de energia) foram feitas em nível *ab initio* usando o programa Gaussian 03 [69], empregando dois métodos: Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) com o funcional B3LYP e Teoria de Perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2), usando, para os dois os conjuntos de funções de bases, Base1:6-311++G(d,p) [40,70,71] e Bases 2: aug-cc-pVDZ [40,107]. Neste caso, temos dois métodos e dois conjuntos de bases, formando quatro modelos usados neste trabalho. Após cada otimização, o cálculo de frequência vibracional foi realizado utilizando a geometria otimizada do respectivo sistema, para garantir a obtenção do mínimo global da superfície da energia potencial de cada sistema.

A geometria inicial foi montada ajustando as moléculas de água, próximas do soluto, em uma posição que favorecia o surgimento de ligações de hidrogênio. Após realização da otimização foi verificado se as frequências eram todas reais (ou seja, frequências positivas), caso contrário, ajusta-se novamente a posição das moléculas de água até as frequências reais serem obtidas.

Para as moléculas estudadas foi verificado que na interação com uma molécula de água as frequências reais foram obtidas com um único ajuste na posição da molécula de água. Porém, na interação com duas moléculas de água, foram necessárias vários ajustes nas posições das moléculas de água, no mínimo 5 cinco ajustes. Para as moléculas de CH₄, CF₄ e CCl₄ foram necessários 15 ajustes no posicionamento das moléculas de água. Sendo que em algumas situações não houve formação de ligações de hidrogênio.

3.3 Propriedades Eletrônicas

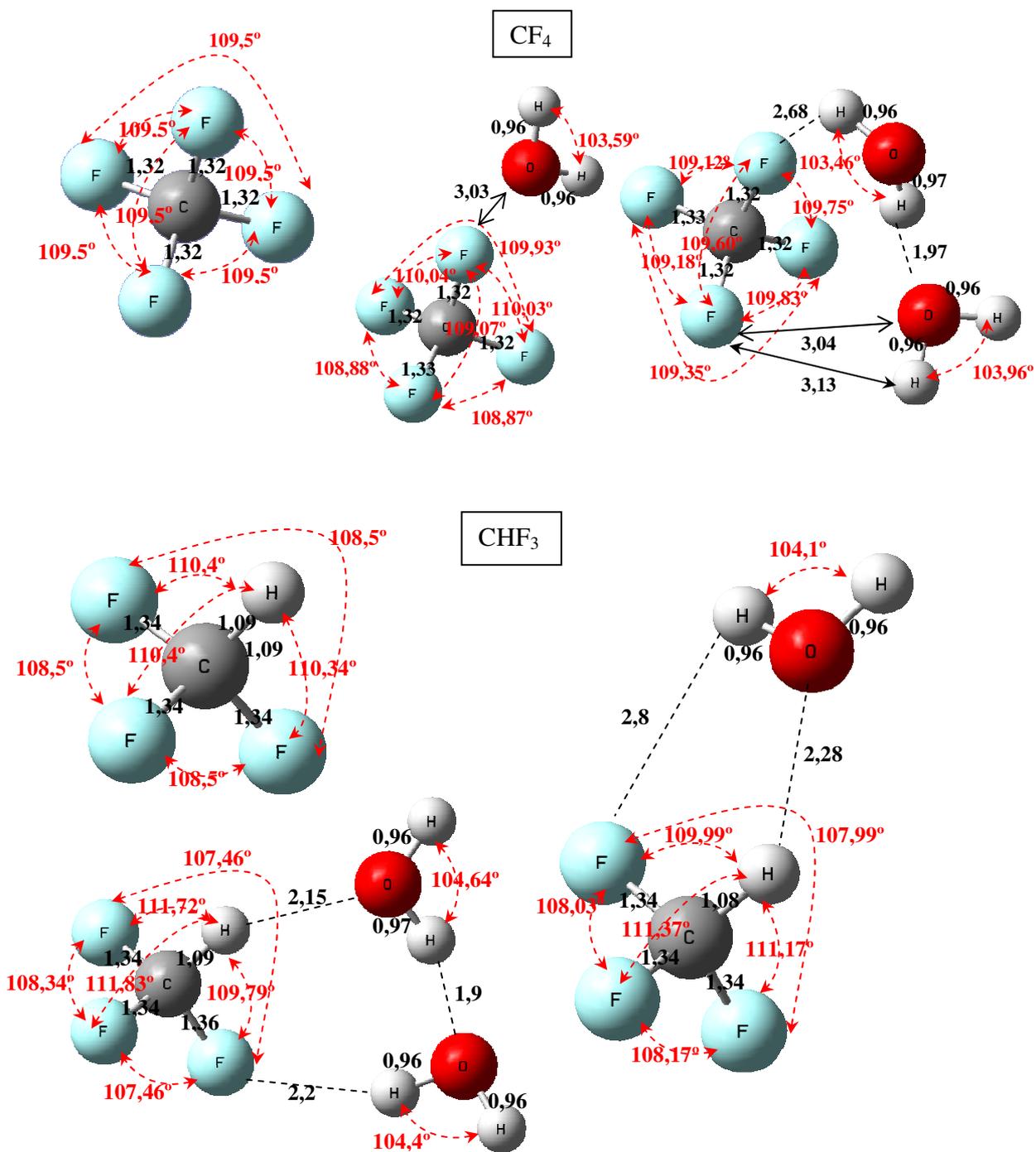
3.3.1 Estrutura Molecular

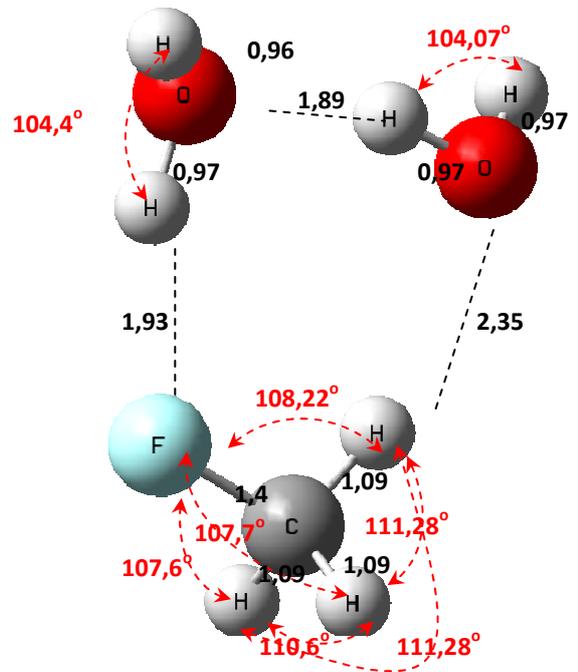
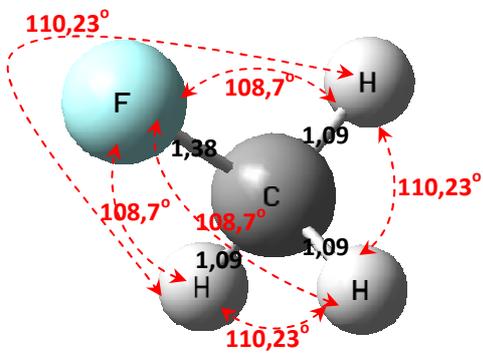
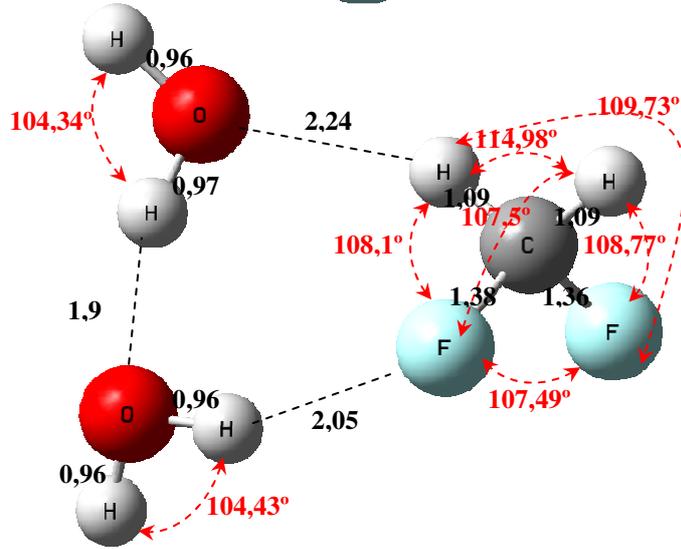
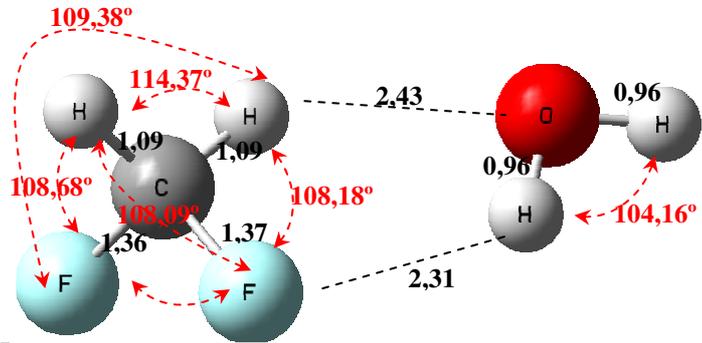
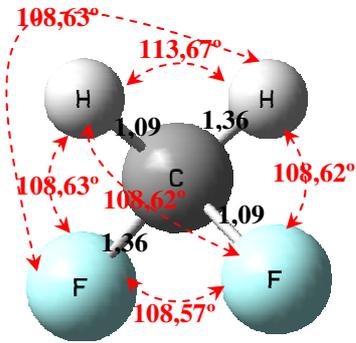
Quando se faz análise dos tipos de materiais existentes na natureza, verifica-se que suas diferenças estão associadas às ligações entre os átomos e à forma como se organizam, para formar uma estrutura geométrica mais estável. Na formação de aglomerados moleculares, sempre há modificação espacial dos átomos que os formam. Com esta análise, pode-se observar como a geometria molecular pode influenciar no tipo e intensidade das interações intermoleculares existentes na ligação.

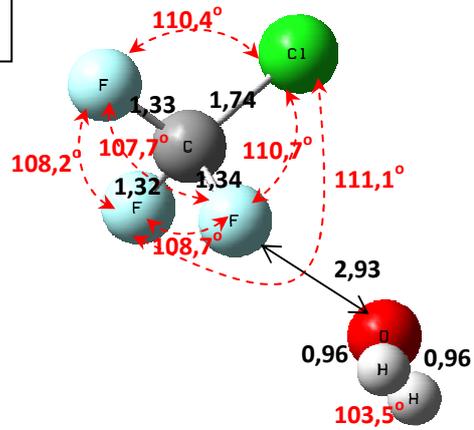
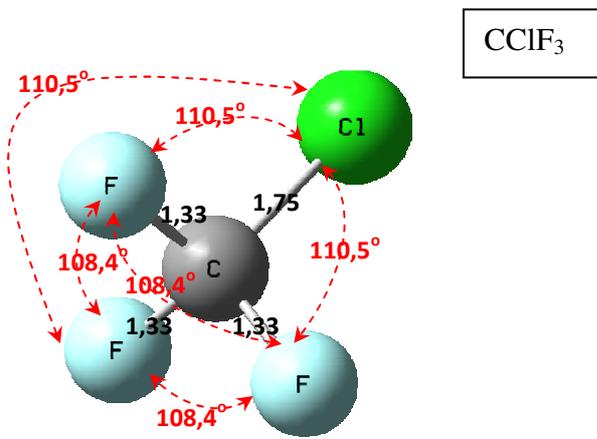
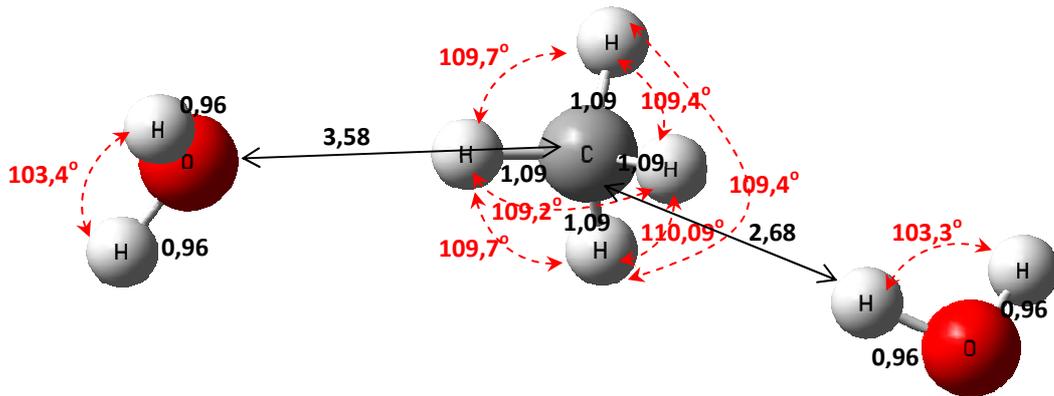
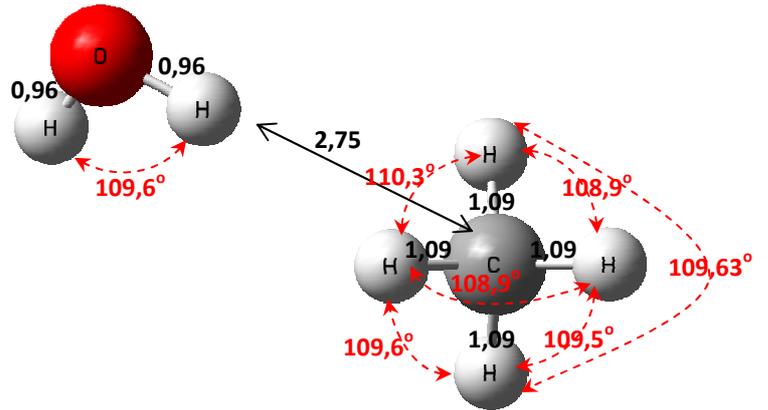
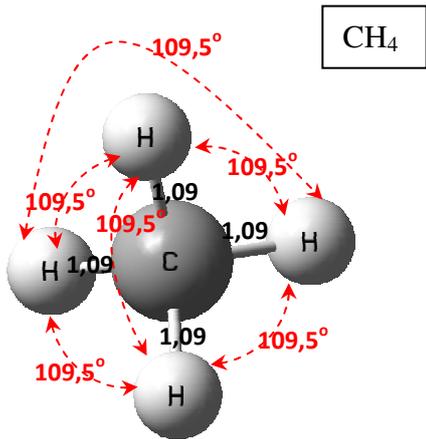
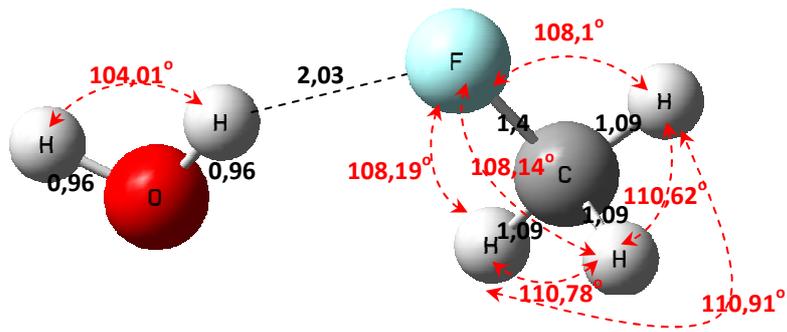
Neste capítulo, será feita a análise das moléculas de GHG's, estudadas neste trabalho, interagindo com uma e duas moléculas de água. O que se deseja obter, para as moléculas estudadas, são estruturas geométricas estáveis com a mínima energia para o estado fundamental. Para isso, foi feita a otimização de geometria de cada sistema, isolado e microsolvatado, seguido pelo cálculo do espectro vibracional para cada um deles. Somente as geometrias que possuem todos os modos vibracionais positivos foram consideradas. Este último ponto garante a existência de mínima global para o sistema. Buscou-se observar a variação na distância entre os átomos e entre as moléculas, os ângulos e a nova organização espacial nas ligações.

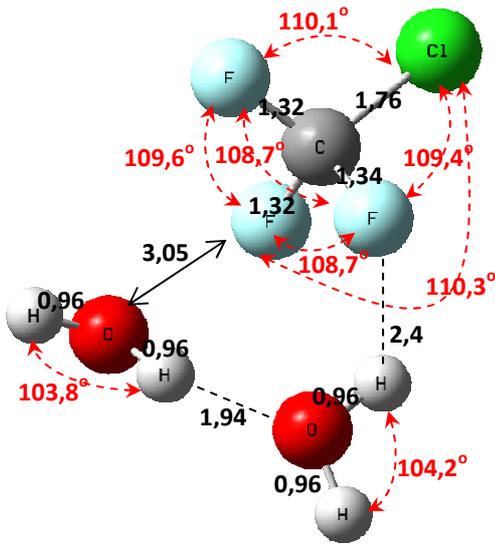
Analisando as estruturas moleculares, verificou-se que as moléculas intermediárias apresentam equilíbrio com a formação de ligações de hidrogênio convencionais e não convencionais, enquanto que as moléculas de CF₄, CH₄ e CCl₄ atingem a configuração de equilíbrio através de alguma interação intermolecular (por exemplo, interação dipolo-dipolo), que não sejam ligações de hidrogênio. As figuras abaixo mostram as estruturas geométricas dos aglomerados moleculares nas situações descritas anteriormente, obtidos a partir das otimizações da geometria usando o método MP2/6-311++G(d,p). Para cada caso,

utilizamos dois métodos, MP2 e DFT, sendo o último usado com o funcional B3LYP. Para cada um, usamos dois conjuntos de função de bases, base 1 (de Pople): 6-311++G(d,p) e base 2 (de Dunning): aug-cc-pVDZ. Todos os cálculos foram feitos com o programa computacional GAUSSIAN 03 [69].

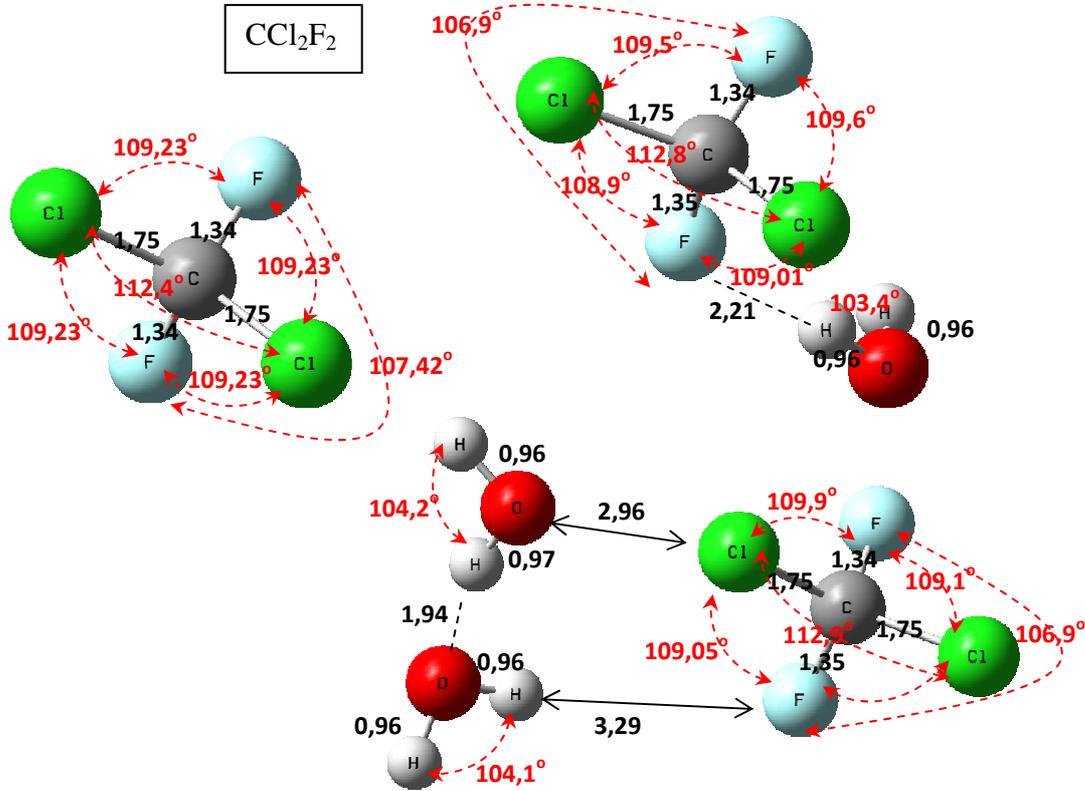




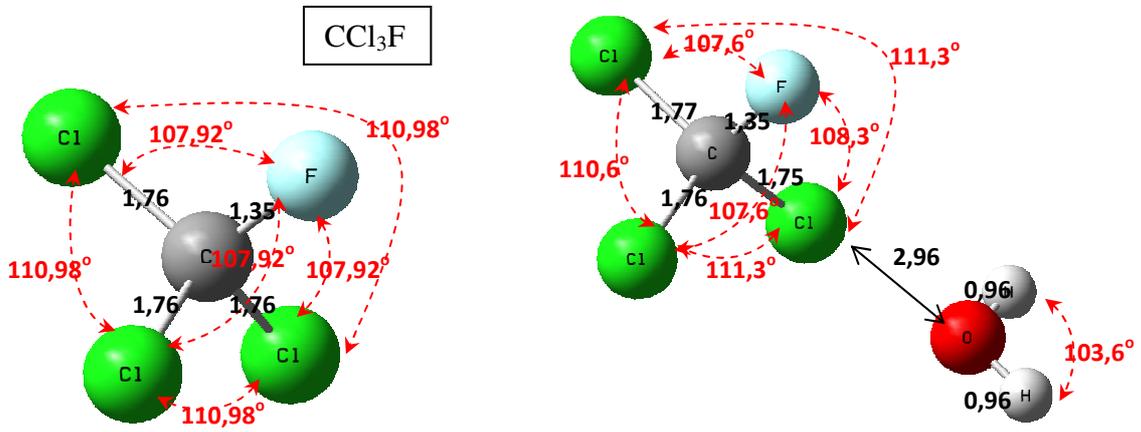




CCl2F2



CCl3F



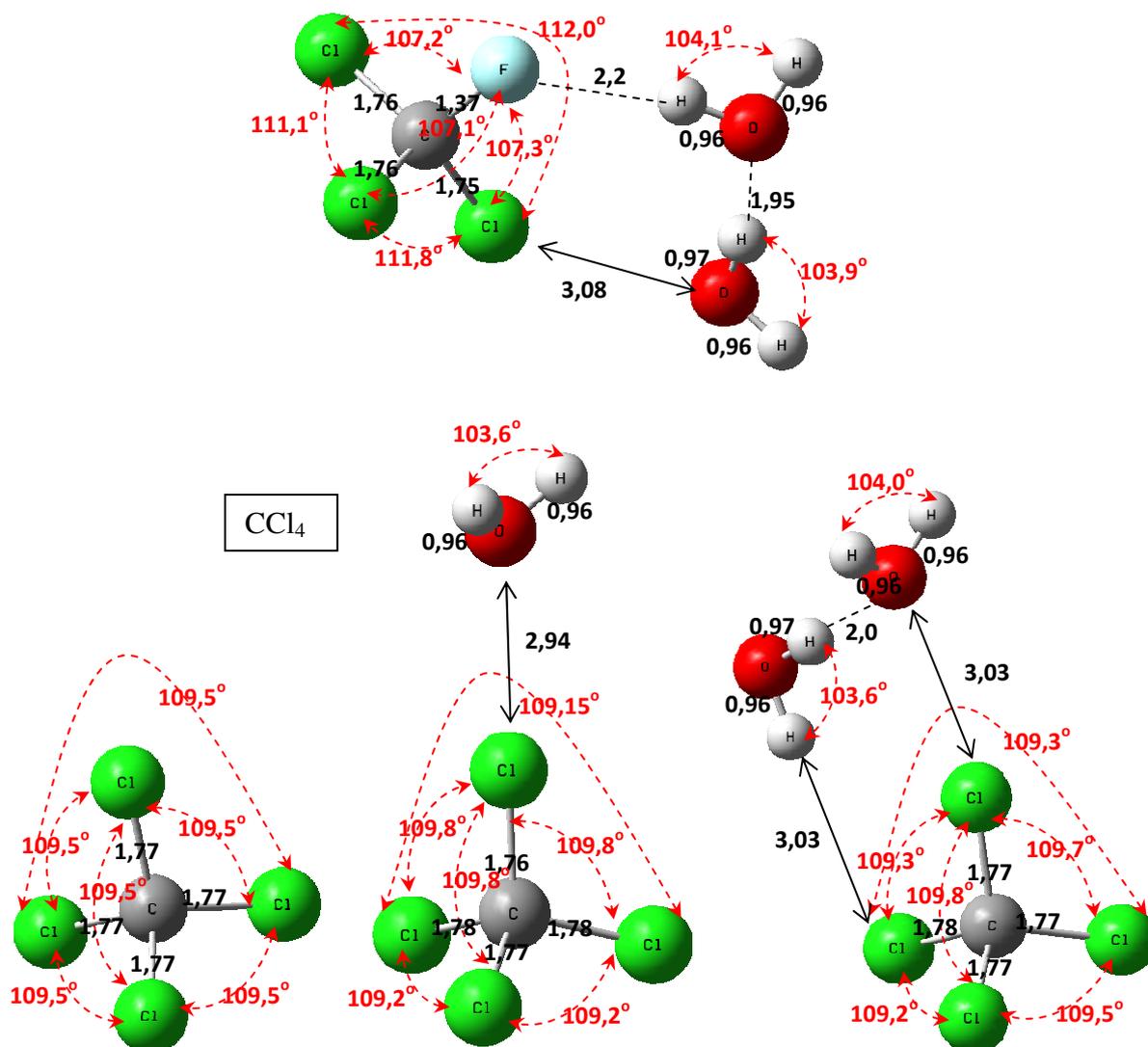


Figura 8 - Moléculas de efeito estufa, usadas neste trabalho, indicando as variações dos comprimentos (expresso em Å) e dos ângulos (expressos em graus) das ligações quando a molécula encontra-se isolada e com interação com até duas moléculas de água. As geometrias foram otimizadas com o método MP2/6-311++G(d,p).

As moléculas estudadas (ver figuras acima) apresentam estruturas geométricas estáveis com a mínima energia para o estado fundamental.

Iniciou-se a análise com CF₄ e, sequencialmente, fez-se a substituição dos átomos de flúor por hidrogênio obtendo as estruturas CHF₃, CH₂F₂, CH₃F e CH₄. Em seguida, os átomos de flúor foram substituídas por cloro, obtendo a sequência: CClF₃, CCl₂F₂, CCl₃F e CCl₄. A partir disso, inseriu-se a microssolvatação com uma molécula de água e, depois, duas moléculas de água.

Então, observou-se como a estrutura molecular (distâncias e ângulos das ligações internas) pode ser alterada com a microssolvatação e a formação de ligações de hidrogênio. Tais ligações podem ter duas formas: 1) **ligações de hidrogênio convencional**, que

correspondem a forma $X - H \cdots Y$, onde o pontilhado corresponde à ligação de hidrogênio e X e Y são dois átomos eletronegativos, que podem ser de mesmo tipo ou heteroátomos. Neste trabalho X é a molécula de oxigênio (O) e Y pode ser a molécula de flúor (F) ou cloro (Cl), dependendo da molécula usada, seguindo a escala de Pauling [108] pode-se relacionar, em ordem crescente de eletronegatividade, Cl, O e F, para as moléculas usadas neste trabalho. Considerou-se, também o comprimento das ligações de hidrogênio convencional com valores entre 1,8 e 2,4Å; 2) **ligações de hidrogênio não convencional**, que corresponde às formas $CH \cdots X$, $XH \cdots Ar$ e $XH \cdots C$ [111]. Este tipo de ligação de hidrogênio frequentemente apresenta um átomo eletronegativo ligado ao sistema CH, podendo o carbono gerar deficiência de elétrons no hidrogênio das ligações de hidrogênio. Essa alteração da carga eletrônica gera variação no comprimento da ligação de hidrogênio.

Outra forma de ligação entre moléculas é a **dipolo-dipolo**, que ocorre quando dois átomos genéricos diferentes são ligados quimicamente, e, por causa de suas diferentes eletronegatividades, instaura-se entre eles uma diferença de posição entre o baricentro de cargas positivas (+) e negativas (-), gerando um dipolo elétrico, dizendo-se a molécula polar. Dois dipolos elétricos próximos devem orientar-se de modo que o baricentro do primeiro dipolo (+) vizinho daquele (-) do segundo dipolo sejam atraídos eletrostaticamente. A ligação de hidrogênio é um tipo particular de ligação dipolo-dipolo. Neste caso, a atração não é potencializada pela presença de elétrons livres [108].

A análise das estruturas mostrou que a microssolvatação não altera significativamente a estrutura interna das moléculas, ou seja, as distâncias das ligações apresentaram diferença entre os métodos entre 0,02Å e 0,08Å, nas ligações do carbono central e os outros átomos da estrutura das moléculas intermediárias, os ângulos das ligações apresentam variação máxima de +1° para a molécula de CH₂F₂ e de -2° nas ligações: F-C-H na molécula de CHF₃. Essas observações foram feitas considerando a molécula isolada e, depois, com a introdução da microssolvatação com uma e duas moléculas de água. Contudo, a introdução da microssolvatação altera a estabilidade molecular com a variação do número de ligações de hidrogênio convencional e não convencional.

Iniciando com a molécula CHF₃, verifica-se que com uma molécula de água forma-se ligação de hidrogênio convencional, O-H...F para o funcional B3LYP da ordem de 2,3 Å, nas bases 1 e 2, enquanto para MP2, há criação de uma ligação de hidrogênio não convencional, C-H...O, com comprimento de 2,3Å nas duas bases e uma ligação convencional, mais fraca, tipo O-H...F de 2,8 Å e 2,5Å, nas bases 1 e 2,

respectivamente. Para introdução de duas moléculas de água, observa-se que uma redução, de 2,2%, nos comprimentos das ligações $C-H\cdots O$, tendo o menor valor de 2,15Å e o surgimento de uma ligação $O-H\cdots F$, de comprimento 2,2Å, com MP2/6-311++G(d,p).

Para a interação de CH_2F_2 com uma molécula de água, verifica-se a existência de uma ligação convencional, $O-H\cdots F$ com comprimento de 2,4Å, e outra ligação não-convencional, $C-H\cdots O$ de 2,3 Å. Contudo, a introdução de duas moléculas de água gera uma redução de 12% em ambas as ligações, indicando uma ligação mais forte, usando os dois métodos e as duas bases.

No CH_3F , com uma molécula de água, obtemos ligações convencionais $O-H\cdots F$ com distâncias da ordem de 2,0Å e 1,9 Å, com duas moléculas de água, e não convencionais, $C-H\cdots O$, de 2,4Å. Para essas moléculas, também se formam ligações entre as moléculas de água com comprimento de 1,9Å e usando B3LYP/aug-cc-pVDZ não há ligação convencional de hidrogênio para interação com uma molécula de água.

Fazendo a evolução das moléculas $CHF_3 \rightarrow CH_2F_2 \rightarrow CH_3F$, observa-se que a troca de flúor por hidrogênio ocasiona uma redução da distância da ligação $O-H\cdots F$ cada vez menor indicando uma ligação cada vez mais forte.

Novamente, partindo de CF_4 , a troca do flúor por moléculas de cloro, apresenta para $CClF_3$, interagindo com uma molécula de água, usando o método MP2/aug-cc-pVDZ e B3LYP com as bases 1 e 2, há formação de uma ligação de hidrogênio convencional, $O-H\cdots F$, de 2,4Å. Porém, com MP2/6-311++G(d,p), não há ligação de hidrogênio, contudo, a estrutura se estabiliza, possivelmente, pela interação dipolo-dipolo, sendo que a distância entre o oxigênio, da água, e o átomo de flúor, mais próximo, é de 2,9Å. Com a introdução de mais uma molécula de água (interação com duas moléculas de água), verifica-se o aumento da distância entre o oxigênio e o flúor mais próximo, vista anteriormente, sendo que a nova molécula de água, faz aparecer, para todos os métodos, uma ligação de hidrogênio convencional $O-H\cdots F$ com comprimento de 2,4Å e outra ligação $O-H\cdots O$, entre as moléculas de água, de 1,9Å.

Para CCl_2F_2 , para interação com uma molécula de água, ligação de hidrogênio convencional, $O-H\cdots F$, com comprimento entre 2,1Å e 2,4Å para os quatro modelos. Com duas moléculas de água, verifica-se aumento no comprimento da ligação de hidrogênio $O-H\cdots F$, porém, a segunda molécula de água gera um sistema formado pela molécula de CCl_2F_2 e as duas moléculas de água ligadas com uma ligação de hidrogênio $O-H\cdots O$ com comprimento de 1,9Å. Os dois sistemas descritos são ligados por alguma interação intermolecular tipo Van der Waals, sendo que a distância entre os sistemas é de 3,3Å.

Para CCl_3F , não há ligação de hidrogênio convencional, com interação de uma molécula de água, a ligação que ocorre está associada a distância entre as moléculas de 2,9Å. Para interação com duas moléculas de água, aparecem ligações $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ de 2,3Å para MP2 com as duas bases, enquanto no método B3LYP com as duas bases não há essa formação.

Analisando as moléculas que apresentam formação de ligações de hidrogênio, é necessário observar que, quando passamos da microssolvatação com uma para duas moléculas de água, há redução no estiramento entre 0,06 e 0,2Å para as moléculas, com exceção da ligação $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$, na molécula de CHF_3 com redução do comprimento de, aproximadamente, 0,4Å para o método MP2/aug-cc-pVDZ. Assim, trocando flúor por cloro nas ligações, ocorre redução no número de ligações de hidrogênio convencionais, existindo ligações não convencionais, mas com estruturas de mínima energia, indicando que as moléculas que contém cloro são menos estáveis que as que contém hidrogênio.

3.3.2 Energia de Ligação

Nesta parte do trabalho, objetiva-se analisar a estabilidade eletrônica das moléculas de efeito estufa (*Greenhouse Gas* - GHG) com microssolvatação com moléculas de água do ponto de vista energético.

A otimização numérica dos sistemas moleculares informa a energia mínima para tal formação. Dessa forma, tem-se a geometria de equilíbrio para o sistema isolado ou aglomerados. Como se viu anteriormente, as geometrias das moléculas dentro de um aglomerado são, geralmente, diferentes quando estão isoladas. Com base nisso, observa-se que as interações com os monômeros distorcem de suas geometrias de equilíbrio. Considera-se que o processo de ligação molecular, para formação dos aglomerados, em ligações não covalentes, dê-se em duas etapas [39,40]: 1ª) na aproximação entre duas moléculas, ocorre uma interação eletrostática ou através de efeito de polarização ou transferência de carga, formando ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, entre outros, que gera um rearranjo de seus constituintes, ocasionando uma distorção na molécula, representada por uma energia de distorção (E_D) e, 2ª) com o rearranjo das moléculas ocorre um rebaixamento da energia para o ponto de maior estabilidade, caracterizado por uma energia de ressonância (E_R). Esta energia de ressonância, por sua vez, poderia ser

decomposta em vários termos, de acordo com o tipo de interação intra-aglomerado, por exemplo: interação entre dois, três ou mais corpos. Assim, a energia de ligação, ΔE de um aglomerado arbitrário poder ser determinada como soma dessas duas formas:

$$\Delta E = E_D + E_R \quad (3.3.2.1)$$

Para determinar a energia de ligação ΔE de um dado aglomerado, faz-se a diferença entre a energia mínima do aglomerado e a soma das energias mínimas de seus componentes (monômeros). Dessa forma, pode-se ter para um sistema formado por duas moléculas A e B:

$$\Delta E = E_{AB}^{AB}(AB) - [E_A^A(A) + E_B^B(B)] \quad (3.3.2.2)$$

onde, $E_A^A(A)$ e $E_B^B(B)$ representam as energias das moléculas A e B livres (isolados).

Para um sistema formado por três moléculas A, B e C:

$$\Delta E = E_{ABC}^{ABC}(ABC) - [E_A^A(A) + E_B^B(B) + E_C^C(C)] \quad (3.3.2.3)$$

Para a energia de distorção (E_D) de cada monômero participantes da formação do aglomerado, faz-se a diferença entre a energia da molécula com geometria fixa dentro do aglomerado¹ e a energia da mesma molécula na fase isolada. Assim, pode-se escrevê-la da seguinte forma:

1) Para a distorção individual, da molécula A, tem-se:

$$E_D(A) = E_A^A(AB) - E_A^A(A) \quad (3.3.2.4)$$

2) Para um sistema formado por duas moléculas, tem-se:

$$E_D(A \cdots B) = [E_A^A(AB) + E_B^B(AB)] - [E_A^A(A) + E_B^B(B)] \quad (3.3.2.5)$$

onde, $E_A^A(AB)$ e $E_B^B(AB)$ representam as energias das moléculas A e B com a geometria de A e B fixas nos aglomerados usando a base AB do aglomerado e, $E_A^A(A)$ e $E_B^B(B)$ representam as energias das moléculas A e B livres.

É feito, também, a determinação da energia de ligação com correção de erro de superposição de base (BSSE) de Boys e Bernardi [96] e da contribuição da energia de vibração de ponto zero (ZPE)² (quando determinamos as propriedades energéticas do sistema utilizou-se a temperatura ambiente, contudo é omitida o fato de que, na temperatura 0 K, a molécula ainda possui energia, que é chamada energia do ponto zero –

¹ Geometria assumida pela molécula dentro do aglomerado.

² ZPE – abreviação de *Zero Point Energie* (Energia do Ponto Zero).

ZPE) [109]. Para sua determinação, é primeiramente calculada a energia do ponto zero (ΔE_{ZPE}), como o programa GAUSSIAN 03, usando a equação [110]:

$$\Delta E_{ZPE} = \frac{1}{2} \hbar \sum_i \nu_i \quad (3.3.2.6)$$

onde a somatória se faz sobre todas as frequências dos modos de vibração dos átomos que fazem parte do sistema molecular, e em seguida, fez-se a diferença entre a equação 3.3.2.6 e 3.3.2.2, de modo que se terá:

$$\Delta E_{ZPE}^{Contribuição} = \Delta E_{ZPE} - \Delta E_{normal}^{Lig} \quad (3.3.2.7)$$

Nas tabelas 2 e 3, apresentam-se os parâmetros associados à energia de ligação do sistema. Nas duas tabelas temos a 1ª coluna referindo-se aos valores das energias de ligações, sem correções, calculadas usando as equações 3.3.2.1 a 3.3.2.3, na 2ª coluna temos a energia de ligação com correção de BSSE, seguindo a receita de Boys e Barnardi [71], calculadas com a equação 2.12.2; nas 3ª e 4ª colunas tem-se os valores das correções de BSSE de Boys e Bernard (BB) e de Turi e Dannenberg (TD) [111], calculadas com as equações 2.12.2 e 2.12.3, respectivamente; na 5ª coluna temos os valores das contribuições associadas à energia do ponto zero (ZPE) determinada usando a equação 3.3.2.7; a 6ª coluna apresenta a energia de ligação corrigida dos sistemas moleculares, corrigidos com BSSE(BB) e ZPE, determinadas usando a soma dos valores relacionados na 5ª coluna com os da 2ª coluna; e as 6ª e 7ª colunas apresentam os valores da energia de distorção total do sistema e do soluto, respectivamente, determinadas com as equações 3.3.2.4 e 3.3.2.5.

Com base nos valores relacionados nas tabelas abaixo, podemos fazer as análises energéticas para todos sistemas moleculares. Para tanto usaremos a sequência 1: $CF_4 \rightarrow CHF_3 \rightarrow CH_2F_2 \rightarrow CH_3F \rightarrow CH_4$ e sequência 2: $CF_4 \rightarrow CClF_3 \rightarrow CCl_2F_2 \rightarrow CCl_3F \rightarrow CCl_4$, onde se realizou a troca dos átomos de flúor por hidrogênio e, em seguida, por cloro, com a interação de uma e duas moléculas de água, usando os métodos MP2 e B3LYP, com as duas bases. Dessa forma, tem-se quatro modelos.

	$\Delta E_{sem\ Correção}^{Lig}$		$\Delta E_{BSSE(BB)}^{LIG}$		$\Delta E_{BSSE(BB)}^{CORREÇÃO}$		$\Delta E_{BSSE(TD)}^{CORREÇÃO}$		ΔE_{ZPE}		$\Delta E_{ZPE+BSSE(BB)}^{Lig}$		$\Delta E_{DISTRORÇÃO}^{TOTAL}$		$\Delta E_{DISTRORÇÃO}^{SOLUTO}$		
	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	
MP2																	
SEQUÊNCIA1 ↑	CH ₄ +1H ₂ O	-0,89	-1,35	-0,56	-0,65	0,33	0,69	0,40	0,70	0,87	0,88	0,30	0,22	0,07	0,01	0,02	0,01
	CH ₄ +2H ₂ O	-2,47	-6,81	-1,11	-5,15	1,36	1,66	1,37	0,89	1,95	2,90	0,84	-2,26	0,01	0,03	0,01	0,00
	CH ₃ F+1H ₂ O	-4,23	-4,50	-3,54	-3,65	0,70	0,85	0,96	0,92	1,46	1,59	-2,06	-2,06	0,26	0,08	0,16	0,06
	CH ₃ F+2H ₂ O	-13,14	-12,53	-10,02	-10,56	3,11	1,97	3,66	1,35	4,11	3,85	-5,91	-6,71	0,55	0,30	0,18	0,17
	CH ₂ F ₂ +1H ₂ O	-4,05	-4,14	-3,30	-3,27	0,75	0,87	1,04	0,95	1,29	1,35	-2,01	-1,92	0,29	0,08	0,18	0,07
	CH ₂ F ₂ +2H ₂ O	-12,98	-12,51	-10,38	-10,27	2,60	2,24	3,43	1,80	3,84	3,61	-6,55	-6,66	0,83	0,28	0,42	0,17
	CHF ₃ +1H ₂ O	-4,50	-4,38	-3,56	-3,44	0,94	0,94	1,08	1,02	0,99	1,12	-2,58	-2,32	0,14	0,08	0,12	0,07
	CHF ₃ +2H ₂ O	-13,28	-12,44	-10,18	-10,36	3,10	2,08	3,47	1,62	3,53	3,35	-6,65	-7,01	0,37	0,38	0,27	0,28
SEQUÊNCIA2 ↓	CF ₄ +1H ₂ O	-2,11	-1,73	-1,46	-0,84	0,66	0,90	0,82	0,95	0,76	0,72	-0,69	-0,12	0,16	0,06	0,12	0,06
	CF ₄ +2H ₂ O	-8,37	-7,42	-4,80	-5,28	3,57	2,14	3,62	1,77	2,81	2,64	-1,99	-2,64	0,05	0,05	0,02	0,02
	CClF ₃ +1H ₂ O	-2,05	-1,85	-0,50	-0,88	1,55	0,97	1,60	1,02	0,75	0,74	0,25	-0,14	0,05	0,05	0,05	0,05
	CClF ₃ +2H ₂ O	-8,76	-7,97	-5,14	-5,64	3,62	2,06	3,82	1,72	2,93	2,59	-2,22	-3,05	0,20	0,18	0,16	0,14
	CCl ₂ F ₂ +1H ₂ O	-1,82	-1,95	-0,68	-0,96	1,14	0,99	1,19	1,05	0,75	0,83	0,07	-0,13	0,06	0,06	0,05	0,05
	CCl ₂ F ₂ +2H ₂ O	-9,67	-9,17	-6,51	-7,13	3,17	2,05	3,28	1,44	2,95	2,81	-3,56	-4,32	0,12	0,21	0,06	0,15
	CCl ₃ F+1H ₂ O	-2,79	-2,38	-1,40	-1,80	1,39	0,58	1,42	0,61	0,81	0,57	-0,59	-1,24	0,03	0,03	0,03	0,03
	CCl ₃ F+2H ₂ O	-10,42	-9,52	-6,59	-7,34	3,83	2,19	4,07	1,95	3,18	2,44	-3,42	-4,90	0,25	0,20	0,20	0,14
CCl ₄ +1H ₂ O	-2,82	-2,41	-1,30	-1,78	1,51	0,62	1,54	0,65	0,76	0,58	-0,54	-1,20	0,03	0,03	0,03	0,03	
CCl ₄ +2H ₂ O	-9,19	-8,37	-5,36	-5,92	3,83	2,45	3,87	1,43	2,95	2,68	-2,41	-3,24	0,04	0,04	0,01	0,02	

Tabela 2 – Valores dos parâmetros relacionados à energia de ligação (em kcal/mol) calculadas usando funcional MP2 com BASE1: 6-311++G(d,p) e BASE2: aug-cc-pVDZ, para as moléculas isoladas e com microssolvatação.

BB: Boys e Bernardi TD: Turi e Dannenberg

	ΔE_{NORMAL}^{LIG}		$\Delta E_{BSSE(BB)}^{LIG}$		$\Delta E_{BSSE(BB)}^{CORREÇÃO}$		$\Delta E_{BSSE(TD)}^{CORREÇÃO}$		ΔE_{ZPE}		$\Delta E_{ZPE+BSSE(BB)}^{Ligação}$		$\Delta E_{DISTORÇÃO}^{TOTAL}$		$\Delta E_{DISTORÇÃO}^{SOLUTO}$		
	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	BASE1	BASE2	
↑ SEQUÊNCIA1	B3LYP																
	CH ₄ +1H ₂ O	-0,34	-0,57	-0,25	-0,57	0,09	0,00	0,12	0,02	0,62	0,76	0,37	0,19	0,02	0,02	0,02	0,02
	CH ₄ +2H ₂ O	-1,39	-1,30	-0,92	-0,77	0,46	0,53	0,48	0,54	1,76	1,49	0,66	0,72	0,01	0,01	0,01	0,01
	CH ₃ F+1H ₂ O	-3,78	-1,40	-3,52	-1,09	0,26	0,31	0,35	0,32	1,40	0,73	-2,12	-0,36	0,09	0,01	0,07	0,01
	CH ₃ F+2H ₂ O	-12,35	-10,47	-11,32	-10,23	1,03	0,26	1,39	0,58	4,20	3,83	-7,12	-6,40	0,36	0,32	0,22	0,18
	CH ₂ F ₂ +1H ₂ O	-3,46	-2,95	-3,13	-2,61	0,33	0,33	0,43	0,41	1,31	1,31	-1,82	-1,30	0,10	0,08	0,08	0,07
	CH ₂ F ₂ +2H ₂ O	-12,08	-10,22	-11,07	-9,78	1,01	0,44	1,42	0,79	3,79	3,59	-7,28	-6,19	0,40	0,34	0,26	0,22
	CHF ₃ +1H ₂ O	-1,26	-0,96	-0,97	-0,80	0,30	0,15	0,34	0,19	0,73	0,69	-0,24	-0,11	0,05	0,04	0,04	0,03
CHF ₃ +2H ₂ O	-12,31	-10,26	-11,29	-9,92	1,01	0,34	1,47	0,73	3,50	3,26	-7,80	-6,65	0,46	0,40	0,32	0,28	
↓ SEQUÊNCIA2	CF ₄ +1H ₂ O	-0,59	-0,53	-0,26	-0,36	0,33	0,17	0,39	0,19	0,54	0,40	0,29	0,04	0,05	0,01	0,05	0,01
	CF ₄ +2H ₂ O	-6,60	-5,17	-5,19	-4,69	1,41	0,47	1,47	0,54	2,69	2,42	-2,50	-2,28	0,06	0,05	0,02	0,01
	CClF ₃ +1H ₂ O	-0,74	-0,46	-0,45	-0,30	0,29	0,16	0,35	0,20	0,56	0,50	0,12	0,20	0,06	0,04	0,06	0,04
	CClF ₃ +2H ₂ O	-6,88	-5,41	-5,73	-5,03	1,15	0,38	1,34	0,52	2,84	2,51	-2,90	-2,52	0,19	0,14	0,13	0,09
	CCl ₂ F ₂ +1H ₂ O	-0,86	-0,50	-0,42	-0,31	0,44	0,19	0,48	0,22	0,58	0,51	0,15	0,20	0,04	0,03	0,04	0,03
	CCl ₂ F ₂ +2H ₂ O	-8,37	-6,63	-7,07	-6,29	1,30	0,34	1,45	0,46	2,89	2,60	-4,18	-3,96	0,15	0,12	0,09	0,06
	CCl ₃ F+1H ₂ O	-1,89	-0,52	-1,33	-0,35	0,56	0,17	0,60	0,18	0,78	0,53	-0,55	0,19	0,04	0,01	0,04	0,01
	CCl ₃ F+2H ₂ O	-8,39	-6,62	-7,02	-6,27	1,15	0,35	1,28	0,46	2,95	2,67	-4,29	-3,61	0,13	0,11	0,07	0,05
	CCl ₄ +1H ₂ O	-1,89	-0,59	-1,28	-0,42	0,61	0,18	0,66	0,19	0,76	0,56	-0,53	0,15	0,05	0,01	0,05	0,01
	CCl ₄ +2H ₂ O	-7,17	-6,71	-5,74	-6,30	1,42	0,41	1,46	0,53	2,74	2,78	-3,00	-3,52	0,04	0,12	0,00	0,05

Tabela 3 – Valores dos parâmetros relacionados à energia de ligação (em kcal/mol) calculadas usando funcional B3LYP com BASE1: 6-311++G(d,p) e BASE2: aug-cc-pVDZ, para as moléculas isoladas e com microssolvatação.

BB: Boys e Bernardi TD: Turi e Dannenberg

3.3.2.1 Energia de ligação corrigida com as correções de BSSE (BB) e ZPE

Investiga-se, nesta seção, a estabilidade eletrônica dos aglomerados formados entre os GHG's e moléculas de água, analisando as energias de ligações dos sistemas abordados. A energia de ligação, apresentada na coluna 1 das tabelas 2 e 3, sofre a contaminação por dois erros, sendo um de origem matemática, conhecido como erro de superposição de base (BSSE-BB) devido ao uso de uma base limitada e o outro oriundo de conceitos de física quântica, a energia do ponto zero (ZPE). Os dois erros foram devidamente considerados e os valores das energias corrigidas estão relacionadas na coluna 6, sendo necessária para averiguar se no sistema há ou não ligação entre as moléculas (para sistemas ligados o valor da energia deve ser negativo). Esta análise será baseada nos valores dessa coluna, contudo é necessário que se estabeleça uma nomenclatura para tornar nossa análise mais direta, ou seja, a partir deste ponto a energia de ligação corrigida com BSSE(BB) e ZPE será chamada de energia de ligação corrigida, ou seja, $\Delta E_{ZPE+BSSE(BB)}^{Lig} \rightarrow \Delta E(c)$, coluna 6, enquanto que a energia de ligação sem as correções será chamada ΔE , ou seja, $\Delta E_{sem\ Correção}^{Lig} \rightarrow \Delta E$, coluna 1.

Iniciando com o **método MP2**, na tabela 2, usando a sequência 1, na **interação com uma molécula de água**, os valores apresentados na coluna 1 mostram haver ligação entre as moléculas do soluto e do solvente, contudo, inserindo as correções de BSSE(BB) e ZPE, como mostrado na coluna 6, verificou-se que algumas moléculas não apresentam ligação com a molécula de água, é o caso da molécula de CH₄. A mesma não apresenta ligação com a molécula de água, nas duas bases, sendo que ela apresenta a menor correção de BSSE(BB) (0,33kcal/mol na base 1 e 0,69kcal/mol na base 2).

Para as outras moléculas da sequência 1, os valores listados nas colunas 1 e 6, mostram que há ligação com a molécula de água, tanto nos valores de $\Delta E(c)$ como em ΔE , sendo que o CF₄ apresenta os menores valores de $\Delta E(c)$ (-0,69kcal/mol e -0,12kcal/mol nas base 1 e 2), de ΔE (nas duas bases) e a menor correção de BSSE(BB) na base 1 (0,66kcal/mol). Foi verificado, para CH₃F, os maiores valores de $\Delta E(c)$ nas duas bases (-2,58 e -2,32 kcal/mol), de ΔE na base 1 e os maiores valores da correção de BSSE(BB) nas duas bases.

Na sequência 2, para os valores da coluna 6, observou-se que a base 2 mostra que há ligação para todas as moléculas, porém, a base 1 mostra que em CClF_3 e CCl_2F_2 não há ligação com a molécula de água. Para a correção de BSSE(BB) os valores são maiores para as moléculas da sequência 2. Observando a $\Delta E(c)$, os maiores valores aparecem para CF_4 na base 1 (-0,69kcal/mol) e CCl_3F (-1,24kcal/mol) na base 2; e o menor valor aparece para as moléculas de CCl_4 (-0,54kcal/mol na base 1) e de CF_4 (-0,12kcal/mol na base 2).

Fazendo a **interação com duas moléculas de água**, observou-se na sequência 1, na coluna 1, os valores da energia de ligação sem as correções mostram que todas as moléculas estão ligadas, porém, adicionando as correções, coluna 6, apenas a molécula de CH_4 , na base 1, não apresenta ligação com as moléculas de água. O maior valor de $\Delta E(c)$ ocorre para CHF_3 (-6,65 kcal/mol e -7,01 kcal/mol nas bases 1 e 2, respectivamente), enquanto que a maior correção de BSSE(BB) aparece na base 1 para CH_3F (3,11kcal/mol) e na base 2 para CHF_3 (2,01kcal/mol).

Para a sequência 2, os valores da energia de ligação real e da energia de ligação sem as correções, mostram que há ligação entre as moléculas do soluto e do solvente, nas duas bases, onde a molécula CCl_2F_2 os maiores valores da energia de ligação real (-3,56kcal/mol) na base 1. Contudo, apresenta a menor correção de BSSE(BB), com 3,17kcal/mol na base 1 e 2,05kcal/mol na base 2. A molécula de CCl_4 apresenta os maiores valores (3,83kcal/mol e 2,45kcal/mol nas bases 1 e 2, respectivamente) para a correção BSSE(BB).

Analisando $\Delta E(c)$ e ΔE observamos que a sequência 1 apresenta valores maiores que na sequência 2, nas interações com uma e duas moléculas de água, pois, como visto no capítulo das estruturas moleculares, as ligações de hidrogênio nas moléculas da sequência 1 são mais fortes que as ligações da sequência 2. Outra observação feita, é que as moléculas da sequência 1 apresentam menores correções de BSSE(BB) que as moléculas da sequência 2. Um dado importante é que todas as moléculas intermediárias das sequências 1 e 2, apresentam ligação com as moléculas de solvente. Contudo, a molécula de CCl_2F_2 , na interação com uma molécula de água, não apresenta ligação na base 1. Isso se deve ao fato de que o valor da correção de BSSE(BB) apresenta valor muito próximo de ΔE , ou seja, 1,14kcal/mol e -1,82kcal/mol, respectivamente. Nas outras moléculas, os valores da correção de BSSE(BB) são bem menores que os de ΔE .

Usando o **método B3LYP**, na sequência 1, coluna 6, com **interação com uma molécula de água**, verificou-se que os valores de $\Delta E(c)$ mostram que as moléculas de

CH₄ e CF₄ não apresentam ligações com a molécula de água, sendo que tais moléculas, possuem os menores valores das correções de BSSE(BB). Entretanto, foi observado que a molécula de CH₄ não necessita de correção BSSE(BB) na base 2, cujo valor dessa correção é nulo.

Verificou-se também que todas as energias apresentam valores oscilantes com a substituição F→H, indicando que o maior valor de $\Delta E(c)$ ocorre na base 1 para CH₃F (-2,12kcal/mol) e na base 2 para CH₂F₂ (-1,30kcal/mol). Esta última também possui o maior da correção de BSSE(BB), 0,33kcal/mol nas bases 1 e 2.

Para a sequência 2, foi observado que os valores da energia de ligação com as correções, na base 2, mostram que em nenhuma das moléculas há ligação com a molécula de água e na base 1, apenas as moléculas de CCl₃F e CCl₄ apresentam ligação, tendo valores de -0,55kcal/mol e -0,53kcal/mol, respectivamente. A molécula de CCl₄ possui maior valor (0,61kcal/mol) da correção de BSSE(BB) na base 1, enquanto que na base 2, a maior correção de BSSE(BB) ocorre para CCl₂F₂ (0,19kcal/mol), sendo que a molécula de CClF₃ apresenta a menor correção de BSSE(BB), 0,29kcal/mol na base 1.

Para a **interação com duas moléculas de água**, na sequência 1, verificou-se que a molécula de CH₄ continua sem ligação com as moléculas de água, como é visto nos valores de $\Delta E(c)$ na coluna 6. Para as moléculas que apresentam ligação, o CF₄ possui o menor valor de $\Delta E(c)$ (-2,50kcal/mol e -2,28kcal/mol nas bases 1 e 2) e a maior correção de BSSE(BB), nas duas bases, enquanto que o CHF₃ apresenta os maiores valores das energias corrigidas, nas duas bases, -7,80 e -6,65kcal/mol, respectivamente.

Para a sequência 2, a introdução de mais uma molécula de água faz com que todos os sistemas (soluto + solvente) fiquem ligados. O maior valor da energia de ligação real ocorre para CCl₂F₂, com -4,18kcal/mol e -3,96kcal/mol nas bases 1 e 2, respectivamente, enquanto a menor aparece em CF₄. A molécula de CCl₃F apresenta a menor correção BSSE(BB), com 1,15kcal/mol na base 1, enquanto o CCl₄ apresenta os maiores das correções de BSSE(BB), nas duas bases.

Fazendo uma comparação entre as sequências, verificou-se que os valores da energia de ligação corrigida na sequência 1 são maiores que os da sequência 2, visto que, na sequência 1, o número de ligações de hidrogênio é maior e os comprimentos das ligações são menores, como foi descrito no capítulo das estruturas eletrônicas, indicando que as moléculas da sequência 1 são mais estáveis que as da sequência 2.

3.3.2.2 Comparação entre Correção de BSSE (Boys-Bernardi) e BSSE (Turi-Dannenberg)

Como foi mencionado anteriormente, essas correções de BSSE são puramente matemáticas e estão associadas ao número de funções de bases usadas em cada método empregado. Fazendo uma comparação entre as equações 2.12.1 (para BB) e 2.12.3 (para TD) é de se esperar que os valores das correções TD sejam maiores que usando BB.

Iniciando pelo método MP2, nas sequências 1 e 2, **na interação de uma molécula de água**, verificou-se que os valores da correção BSSE(TD), coluna 4, são maiores que BSSE(BB), coluna 3, para as duas bases, sendo que os maiores valores da correção BSSE(TD) e BSSE(BB) ocorre em CHF₃ nas duas bases, sendo que os menores valores aparecem para molécula de CH₄ nas duas correções e nas duas bases.

Na base 1, as diferenças entre as correções, para as moléculas intermediárias nas duas sequências, apresentam oscilações. Na base 2, as moléculas intermediárias da sequência 1 apresentam a mesma diferença (9%) entre as correções e na sequência 2 as moléculas intermediárias apresentam diferença de 5%, mostrando que as moléculas que contêm a troca de flúor por hidrogênio necessitam de maior correção do que as moléculas onde o flúor é trocado por cloro.

Na interação com duas moléculas de água, verificou-se que, na base 1, os valores das diferenças entre as correções seguem a mesma ordem que na interação com uma molécula de água. Contudo, na base 2, os valores da correção de BSSE(BB) são maiores que BSSE(TD), tendo as maiores diferenças na sequência 1, onde a maior diferença ocorre para a molécula de CH₄ e a menor para CCl₃F.

Para o **método B3LYP**, nas duas bases, nas duas sequências e na interação com um e duas moléculas de água, verificou-se a tendência esperada, ou seja, a correção BSSE(TD) possui maior valor que BSSE(BB), contudo, não há uma ordem percentual na diferença entre as correções. Comparando as bases, as diferenças observadas na base 2 são maiores que na base 1.

Na interação com uma molécula de água, na base 1, comparando as diferenças para as moléculas intermediárias, observou-se que CH₃F > CCl₃F, CH₂F₂ > CCl₂F₂ e CHF₃ < CCIF₃, enquanto que, na base 2, tem-se CH₃F ≅ CCl₃F, CH₂F₂ > CCl₂F₂ e CHF₃ ≅ CCIF₃. Para a interação com duas moléculas de água, a relação entre as diferenças das

correções para as moléculas intermediárias, tem-se a mesma tendência, ou seja, $\text{CH}_3\text{F} > \text{CCl}_3\text{F}$, $\text{CH}_2\text{F}_2 > \text{CCl}_2\text{F}_2$ e $\text{CHF}_3 > \text{CClF}_3$.

Verificou-se também que o método B3LYP apresenta valores de BSSE(TD) menores que em MP2. Nele o valor máximo ocorre em CH_2F_2 , na base 1, enquanto o mínimo para o CH_4 na base 2.

Em uma análise geral, verifica-se que os valores de BSSE(TD) são maiores, na troca de F por Cl, em todos métodos, e que a introdução de mais uma molécula de água aumenta o número de interações aumentando, assim, o percentual de correção de BSSE(TD).

3.3.2.3 Energia de distorção

A energia de distorção está associada ao fato de a molécula se reorganizar mediante a interação com outras moléculas, de modo que devemos fazer as comparações energéticas sem esquecer sua relação com a estabilidade geométrica do sistema molecular.

Como foi observado no capítulo das estruturas geométricas, as interações com uma e duas moléculas de água não altera significativamente a estrutura molecular de modo que as energias de distorção apresentam valores relativamente pequenos nos quatro modelos. Nesta parte do trabalho, está sendo considerado a distorção total do sistema e a do soluto, sendo que será feita uma análise do quanto o soluto distorce quando em ambiente microssolvatado.

Iniciando a análise pela sequência 1 usando o método **MP2, com interação de uma molécula de água** (ver tabela 2 colunas 7 e 8), verificou-se que os valores da energia de distorção sofrem oscilação, mostrando que a troca $\text{F} \rightarrow \text{H}$, não acarreta uma linearidade na distorção, apresentando o maior valor ocorre para CH_2F_2 (0,29kcal/mol) na base 1 e 0,08kcal/mol na base 2, para esta molécula esses valores equivalem a 14% e 4% da energia de ligação corrigida, nas duas bases respectivamente. Foi observado também que o CH_4 , apresenta, nas duas bases, menor valor de distorção, 0,07 kcal/mol e 0,01kcal/mol (22% e 6% da 22% de $\Delta E(c)$, respectivamente). Dentre as moléculas da sequência 1 a molécula de CF_4 possui uma energia de distorção que equivale a 48% de $\Delta E(c)$.

Continuando com **sequência 2**, há uma redução na energia de distorção, nas duas bases 1 e 2, quando comparado com os valores da sequência 1. Observou-se também que os valores das energias de distorção nas bases 1 e 2 são iguais para o CClF_3 e maior

distorção ocorre para CF_4 (0,16kcal/mol, correspondendo a 22% da energia de ligação corrigida) na base 1 e para CCl_4 , a menor distorção (0,03kcal/mol), correspondendo a 5% e a 2% da energia de $\Delta E(c)$, nas bases 1 e 2, respectivamente. Verificou-se que a energia de distorção do soluto equivale a 98% da energia total de distorção do sistema para todas as moléculas, ou seja, o soluto é responsável quase que integralmente pela distorção do sistema.

Para a distorção do soluto, verifica-se uma oscilação semelhante, sendo que para todas as moléculas a distorção do soluto apresenta maior contribuição na distorção total do sistema, assim, comparando a energia de distorção do soluto com energia de distorção total tem-se uma variação percentual entre 60 e 87% na base 1 e entre 73 e 100% na base2.

Na sequência 1, na **interação com duas moléculas de águas**, os valores das energias de distorção sofrem aumento devido ao aumento das interações, com exceção do CF_4 , no qual há redução nos valores nas duas bases, sendo estes valores em torno de 1,3% da energia de $\Delta E(c)$. Verifica-se também que há oscilação em seus valores, ocorrendo a maior distorção para CH_2F_2 , com valores correspondem a 14% e 4% da energia de ligação corrigida, nas bases 1 e 2, respectivamente.

Para o soluto pode ser observada a maior distorção (0,28kcal/mol) para CHF_3 , na base 2, enquanto que a menor corresponde ao CH_4 , nas duas bases. Foi observado também que a contribuição do soluto na distorção total fica menor, em relação à interação com uma molécula de água, indicando que a distorção fica mais dividida entre o soluto e o solvente.

Para a sequência 2, verificou-se o aparecimento de oscilação em seus valores da distorção nas moléculas intermediárias, $\text{CClF}_3 \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{F}$. Contudo para CF_4 e CCl_4 , apresentam valores menores que as demais. O CCl_4 apresenta o menor valor de distorção (0,04kcal/mol), equivalendo a 2% da energia de $\Delta E(c)$.

Para a distorção do soluto, verificou-se a mesma oscilação, tendo apresentado maior distorção para CCl_3F , cujo valor é 0,20kcal/mol, na base1, enquanto a menor distorção (0,01kcal/mol) é observada para CCl_4 , na base1. Verificou-se também que o CF_4 e CCl_4 apresentam distorções menores quando comparado com a interação de uma molécula de água, havendo, para o CF_4 , redução da ordem de 80%, na base 1 e de 69% na base 2; para o CCl_4 tem-se a redução na energia de 0,03 para 0,01kcal/mol na base 1 e de 0,03 para 0,02kcal/mol. Tais reduções devem-se ao fato de não haver a formação de ligações de hidrogênio, mostrando moléculas mais independentes.

Outra observação mostra que a contribuição do soluto na distorção do sistema sofre redução, quando se compara a interação com uma molécula de água, visto que a contribuição das moléculas de água, devido a ligação de hidrogênio entre elas, fica cada vez maior dentro da distorção do sistema. As menores contribuições ocorrem para o CCl_4 , 33% na base1 e 41% na base 2 e as maiores ocorrem para CClF_3 , com 78% na base1 e 75% na base 2.

Usando o método **B3LYP**, na tabela 3, na sequência 1, **na interação com uma molécula de água**, verifica-se oscilação nos valores da distorção total, coluna 7, sendo o maior para o CH_2F_2 , com 0,10kcal/mol e 0,08kcal/mol, nas bases 1 e 2, valores correspondentes a 7% e 6% da energia de ligação corrigida, nas bases 1 e 2, respectivamente. Para essa molécula, verificou-se que a distorção do soluto corresponde a 86% e 88%, nas bases 1 e 2, respectivamente. A menor distorção (0,02kcal/mol nas bases 1 e 2) aparece para CH_4 , correspondentes a 6% e 8% da energia de $\Delta E(c)$ e a distorção do soluto equivale a 100% da distorção total, nas duas bases.

Na sequência 2, verificou-se que a oscilação nos valores da distorção total mantém o mesmo comportamento que em MP2, nas duas bases, sendo que na sequência $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CClF}_3 \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2$, os valores da distorção da base1 são maiores que na base2, onde a maior diferença ocorre para CCl_3F ($\cong 85\%$) e a menor para CClF_3 ($\cong 36\%$). Dentre as moléculas de sequência 2, o CClF_3 e CCl_4 apresentam a maior e a menor distorção, respectivamente, em ambas as bases. Para todos os sistemas, nas duas bases, a energia de distorção do soluto equivale a 98% da energia total de distorção.

Na **interação com duas moléculas de água**, na sequência 1, verificou-se que há um aumento da energia de distorção do sistema molecular, com exceção do CH_4 , que mostra uma redução da ordem de 38% na base1 e 20% na base2. Quando se comparam os valores da distorção do soluto verificou-se que, para CF_4 e CH_4 , devido serem moléculas com simetria esférica, a interação com duas moléculas de água diminui. Para CF_4 , tal redução é da ordem de 66% na base1 e 34% na base2 e para CH_4 , da ordem de 41% e 29% nas bases 1 e 2, respectivamente. Nas moléculas intermediárias, $\text{CHF}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{F}$, verifica-se um aumento das energias de distorção total e do soluto, devido ao surgimento de ligações de hidrogênio convencionais e não convencionais nas interações com moléculas de água, sendo que o maior aumento ocorre para CHF_3 . Na sequência 2, verificou-se o aparecimento de oscilação em seus valores da distorção nas moléculas intermediárias, $\text{CClF}_3 \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{F}$. Contudo, para CF_4 e CCl_4 , apresentam valores

menores que as demais, apresentando o CCl_4 o menor valor de distorção (0,04kcal/mol) correspondente a 1,3% da energia de ligação corrigida, a distorção do soluto equivale a 3% da energia de distorção total, na base 1. Um dado interessante, para o CCl_4 , é que o soluto não apresenta deformação (energia de distorção do soluto é nula). O CF_4 apresenta menor valor na base 2, com 0,05kcal/mol, correspondendo a 2% da energia de $\Delta E(c)$ e a distorção do soluto equivalendo a 18% da energia de distorção.

Para as moléculas com simetria esférica, CF_4 , CH_4 e CCl_4 , a distorção gerada pela microssolvatação é pequena devido à grande estabilidade estrutural. Para as moléculas intermediárias, trocando F por H e F por Cl, a distorção tende a aumentar visto que a interação com as moléculas de águas podem gerar o surgimento de fortes ligações de hidrogênio entre elas e com as moléculas de solvente.

Analisando os valores das energias de distorção para B3LYP (tabela 3), verificou-se valores menores em relação ao MP2, com exceção para o CH_4 , que apresenta valores aproximadamente iguais na base2. Observou-se, também, que o CH_2F_2 apresenta os maiores valores da distorção, com valor 0,1kcal/mol na base 1 e de 0,08kcal/mol na base2.

3.4 Propriedades Elétricas - Momento de Dipolo e Distribuição de Cargas

Quando se analisa a formação de moléculas, é necessário observar que as ligações são feitas em função do grau de eletronegatividade dos átomos, que corresponde ao fato de atrair elétrons dentro do átomo ou molécula, gerando um deslocamento de cargas, formadoras de uma distribuição de cargas que pode ser simétrica ou homogênea (se os átomos possuem eletronegatividades iguais) ou assimétrica (se os átomos possuem eletronegatividades diferentes), ocasionado ou não polaridade na ligação molecular. No caso de haver polarização, a nuvem eletrônica é deslocada no sentido do átomo com eletronegatividade maior, dando origem ao momento de dipolo elétrico. Momento de dipolo corresponde à medida da polaridade do sistema de cargas elétricas. Ele depende da separação de cargas positivas e negativas numa molécula, em função da diferença de eletronegatividade dos átomos na molécula e, também, de como estas cargas estão distribuídas na estrutura da molécula [112]. Pode-se representar o momento de dipolo usando notação vetorial, sendo que o vetor momento de dipolo é orientado no sentido da carga positiva para a carga negativa, com intensidade proporcional ao acúmulo de cargas

positivas e negativas. Se se considerar uma distribuição discreta de cargas pontuais, o momento de dipolo elétrico será determinado como a soma vetorial dos produtos das cargas (q_i) pela posição vetorial de cada carga (\vec{x}_i), podendo ser escrito na forma:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{x}_i \quad (3.4.1)$$

A equação 3.4.1 pode ser reescrita em uma forma contínua utilizando-se a densidade da carga, ρ , no lugar da carga, q , considerando que a mesma está distribuída por um determinado volume no espaço, de modo que se tem:

$$\vec{\mu} = \int \rho(\vec{x}) \vec{x} dV \quad (3.4.2)$$

Considerando uma molécula, verifica-se que o momento de dipolo é determinado pela soma vetorial dos momentos de dipolos de todas as ligações químicas entre os átomos que a constituem e, conseqüentemente, pela forma de sua geometria molecular. O momento de dipolo resultante pode ser nulo se todas as ligações químicas, na molécula, forem apolares. Neste caso, a molécula é apolar. Uma molécula que contém ligações polares é apolar quando a sua geometria é tal que a resultante dos momentos de dipolos de todas as ligações é nula.

	μ				Valores experimentais	α				$\Delta\alpha$			
	BASE 1		BASE2			BASE 1		BASE2		BASE 1		BASE2	
	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP		MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP
CH ₄	0,07	0,07	0,08	0,08	0	14,04	14,59	16,80	17,20	0,19	0,00	0,03	0,05
CH ₄ +1H ₂ O	2,28	2,28	1,90	1,88		22,12	22,78	26,20	26,86	3,86	3,64	4,28	4,48
CH ₄ +2H ₂ O	3,01	3,88	2,95	3,55		30,20	31,26	35,98	36,89	5,36	5,92	3,66	7,34
CH ₃ F	1,99	2,01	1,87	1,82	1,86 [126-128]	14,30	14,79	16,88	17,31	0,78	0,72	2,00	1,84
CH ₃ F+1 H ₂ O	0,94	1,09	0,88	4,07		22,13	23,02	26,25	26,85	4,04	4,73	4,81	4,67
CH ₃ F+2 H ₂ O	0,59	0,59	0,69	0,69		31,02	32,47	36,26	37,28	4,44	5,30	5,81	6,29
CH ₃ F+3 H ₂ O	2,26	-	-	-		38,99	-	-	-	4,11	-	-	-
CH ₃ F+1CH ₃ OH	0,79	-	-	-		33,45	-	-	-	6,73	-	-	-
CH ₂ F ₂	2,15	2,17	2,08	2,02	1,98 [83, 130]	14,75	15,34	17,42	17,82	1,78	1,89	2,25	2,20
CH ₂ F ₂ +1 H ₂ O	1,73	1,66	1,59	1,51		22,51	23,49	26,79	27,46	3,50	4,25	4,43	4,87
CH ₂ F ₂ +2 H ₂ O	0,96	1,10	0,52	0,68		31,35	32,86	36,50	37,82	3,17	4,35	2,78	4,50
CH ₂ F ₂ +3 H ₂ O	2,51	-	-	-		39,12	-	-	-	3,41	-	-	-
CH ₂ F ₂ +1CH ₃ OH	2,18	-	-	-		33,78	-	-	-	6,40	-	-	-
CHF ₃	1,83	1,85	1,80	1,76	1,65 [131-133]	15,46	16,11	18,18	18,59	1,53	1,64	1,65	1,56
CHF ₃ +1 H ₂ O	3,50	3,64	2,87	3,10		23,10	24,28	27,56	28,52	2,00	3,03	3,51	2,95
CHF ₃ +2 H ₂ O	2,77	2,71	2,41	2,44		31,98	33,53	37,57	38,56	3,96	4,72	4,51	5,09
CHF ₃ +3H ₂ O	4,28	-	-	-		39,62	-	-	-	4,71	-	-	-
CHF ₃ +1CH ₃ OH	3,42	-	-	-		34,36	-	-	-	4,63	-	-	-
CF ₄	0,08	0,08	0,09	0,09	0	16,00	16,61	18,83	19,11	0,01	0,02	0,01	0,01
CF ₄ +1 H ₂ O	2,27	2,20	1,96	2,11		23,85	24,75	28,18	28,72	1,64	2,73	3,07	2,47
CF ₄ +2 H ₂ O	3,13	3,10	2,46	2,66		32,22	33,49	37,96	38,85	2,57	2,92	3,52	3,17
CClF ₃	0,66	0,53	0,55	0,42	0,5 [136,137]	25,70	26,93	30,6	31,36	9,18	10,14	8,17	8,90
CClF ₃ +1 H ₂ O	1,85	1,85	1,54	1,44		33,65	34,99	39,93	36,86	7,40	9,13	6,91	15,01
CClF ₃ +2 H ₂ O	2,57	2,47	1,96	2,22		42,39	44,25	50,13	51,58	11,81	13,36	12,2	12,97
CClF ₃ +1CH ₃ OH	2,13	-	-	-		44,85	-	-	-	5,64	-	-	-
CCl ₂ F ₂	0,72	0,57	0,61	0,49	0,51 [132,134,135]	36,16	38,12	42,93	44,21	14,26	15,93	13,76	15,15
CCl ₂ F ₂ +1 H ₂ O	2,51	2,84	1,53	2,26		44,15	46,44	52,52	54,22	14,08	14,88	13,74	13,45
CCl ₂ F ₂ +2 H ₂ O	2,19	3,70	1,81	3,08		53,53	56,67	62,65	65,44	17,28	23,54	18,26	23,26
CCl ₂ F ₂ +1CH ₃ OH	1,96	-	-	-		55,28	-	-	-	15,45	-	-	-
CCl ₃ F	0,43	0,29	0,28	0,17	0,46[132,134,135]	47,09	49,78	55,46	57,22	14,36	16,15	14,12	15,48
CCl ₃ F+1 H ₂ O	2,71	2,83	2,54	2,00		55,81	59,46	65,79	67,54	17,40	19,63	18,11	19,95
CCl ₃ F+2 H ₂ O	2,03	3,34	1,78	3,05		64,14	68,96	75,25	78,85	14,91	21,00	16,35	21,68
CCl ₃ F+ 1CH ₃ OH	2,43	-	-	-		67,30	-	-	-	19,94	-	-	-
CCl ₄	0,28	0,30	0,33	0,34	0	58,07	61,55	67,94	70,14	0,06	0,09	0,01	0,01
CCl ₄ +1 H ₂ O	2,58	2,63	2,39	2,12		66,97	71,45	78,41	80,40	4,86	7,14	6,49	7,81
CCl ₄ +2 H ₂ O	3,28	3,13	3,01	1,85		75,27	79,85	88,01	92,15	6,87	6,83	10,01	13,07

Tabela 4 – Valores do Momento de Dipolo (μ), Polarizabilidade Média (α) e Polarizabilidade de Anisotropia ($\Delta\alpha$) calculados usando funcional B3LYP com BASE1: 6-311++G(d,p) e BASE2: aug-cc-pVDZ, para as moléculas isoladas e com microssolvatação com água(H₂O).

O momento de dipolo é expresso, no S.I., em Cm. Porém, usando escalas moléculares, pode-se expressá-lo em unidades Debye (D), sendo que $1\text{Cm} \approx 2,99\text{ D}$.

Usando os métodos computacionais descritos anteriormente, determinam-se os momentos de dipolo e sua orientação quando a molécula está isolada e, em seguida, quando está interagindo com moléculas de água, primeiro com uma molécula de água e, em seguida, com duas moléculas de água. Verificou-se como a distribuição de carga e o momento de dipolo são alterados. Tais valores foram obtidos com o método MP2/6-311++G(d,p) e estão dispostos na tabela 4. No Apêndice B estão relacionadas as figuras das moléculas com as respectivas variações dos vetores momento de dipolo e a correspondente distribuição de carga.

Com base nas informações contidas nas figuras e na tabela supracitada, é possível fazer a análise da distribuição de cargas, do momento de dipolo elétrico, polarizabilidade elétrica média e polarizabilidade de anisotropia, como segue.

3.4.1 Distribuição de Cargas

Para se iniciar a discussão, deve-se observar o fato de o flúor, por ter forte eletronegatividade, formar muitas ligações com um átomo central, que pode ser carbono (C) ou nitrogênio (N). Neste trabalho, fez-se, partindo do CF_4 , substituição do átomo de flúor por de hidrogênio (H) e, em seguida, por cloro (Cl), formando duas sequências (sequência 1: $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CHF}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{CH}_4$ e sequência 2: $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CClF}_3 \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{F} \rightarrow \text{CCl}_4$). Os cálculos foram efetuados com o método MP2/6-311++G(d,p) e as figuras das moléculas e distribuição de cargas estão mostradas no Apêndice B, sendo que a unidade usada a fração da carga do elétron (e) e o método de Mulliken foi usado para o cálculo das cargas.

De modo geral, percebeu-se que a interação com moléculas de água altera a distribuição de cargas, fazendo com que ocorra deslocamento de elétrons, que alteram a carga do carbono central. Na substituição $\text{F} \rightarrow \text{H}$, tem-se a tendência da carga para valores negativos, enquanto a carga do flúor e do hidrogênio, nas ligações $\text{C}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{O}$, aumentam. Foi observado que a maior alteração de carga ocorre na substituição $\text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{F}$, onde a carga passa de $-0,002e$ para $-0,241e$, na interação de uma para duas moléculas de água. Na molécula de CH_2F_2 , a introdução de uma e depois de duas moléculas de água, faz com que o carbono altere sua carga positiva para negativa,

passando de $0,052 e \rightarrow -0,002 e \rightarrow -0,049 e$. Para a molécula de CH_3F , verificou-se que, devido à interação com uma molécula de água e depois com duas moléculas de água, a distribuição de cargas na molécula mostra aumento na carga do carbono central e do átomo de flúor da ligação de hidrogênio, sendo que para o carbono temos: $-0,206 e \rightarrow -0,241 e \rightarrow -0,274 e$ e para o flúor: $-0,210 e \rightarrow -0,210 e \rightarrow -0,226 e$. O átomo de hidrogênio na ligação $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ também sofre aumento de carga, de $0,257 e$ para $0,293 e$. Em função dessa variação de carga, os comprimentos nas ligações de hidrogênio sofrem redução, com a introdução de moléculas de água, enquanto os comprimentos das ligações $\text{C}-\text{F}$ aumentam.

Para a substituição $\text{F}\rightarrow\text{Cl}$, há oscilação nos sinais das cargas e o surgimento de poucas ligações de hidrogênio, é o caso das moléculas de CClF_3 e CCl_3F , onde há uma ligação de hidrogênio $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ quando ocorre a interação com duas moléculas de água. Nessas moléculas, as cargas da ligação $\text{C}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{O}$ sofrem alteração, sendo que para o carbono central a carga passa de $-0,021 e$ para $-0,173 e$ (de $-0,688 e$ para $-0,820 e$); para o flúor uma redução de $-0,068 e$ para $-0,065 e$ ($0,095 e$ para $0,078 e$), sendo esses valores do soluto isolado para a interação com duas moléculas de água. Na molécula de CCl_2F_2 , a formação da ligação de hidrogênio, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$, na interação com uma molécula de água faz com que a carga do carbono central sofra aumento de $-0,539 e$ para $-0,638 e$ e, para o flúor, sofra uma redução de $0,017 e$ para $0,014 e$.

Na sequência 2, foi verificado que nas moléculas CF_4 e CCl_4 a carga do carbono central é positiva, enquanto que nas intermediárias, as cargas do carbono central são negativas, apresentando valores das cargas oscilando com a introdução de moléculas de água e com a troca $\text{F}\rightarrow\text{Cl}$. Como foi visto, as ligações que se formam, provocam alterações na distribuição das cargas, onde o carbono central e hidrogênio sofrem aumento de suas cargas, porém, o átomo de flúor tem sua carga oscilando, com as ligações de hidrogênio.

3.4.2 Momento de Dipolo Elétrico

A relação entre os momentos de dipolo é sempre vetorial, de modo que se duas ou mais moléculas interagem, o momento de dipolo resultante não será a soma simples de seus valores, e sim a soma vetorial de todos os momentos de dipolo relacionados na interação. As figuras das moléculas e a correspondente variação do vetor momento de dipolo estão mostradas no Apêndice B.

Para seqüência 1, com as **moléculas isoladas** no nível de **MP2**, foi observado que há aumento gradual até CH_2F_2 (2,15 D) seguido pela uma redução gradual até CH_4 nas duas bases. Para seqüência 2: $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CClF}_3 \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{F} \rightarrow \text{CCl}_4$, foi observado o mesmo padrão de variação apenas para base 1, onde o valor máximo de momento dipolo (0,72 D) fica com CCl_2F_2 . Na base 2, por outro lado, observou-se uma tendência de saturação nos valores de momento dipolo após CCl_2F_2 em torno de 0,30 D. Em geral, os valores absolutos do momento dipolo das moléculas intermediárias da seqüência 1 (CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F) são bem mais alto do que os de seqüência 2 (CClF_3 , CCl_2F_2 e CCl_3F). As moléculas terminais seguem a seguinte padrão: CH_4 (0,07 D) < CF_4 (0,08 D) << CCl_4 (0,28D).

Para o B3LYP, verifica-se a mesma tendência, que em MP2, nas duas bases, porém, com seus valores são maiores, na seqüência 1 o CH_2F_2 possui 2,17 D e 2,02 D nas bases 1 e 2, respectivamente. Na seqüência 2, verificou-se oscilação nos valores, sendo o máximo em CCl_2F_2 , com 0,57D na base 1 e que os valores, nas duas bases, são menores que em MP2.

Fazendo a interação com água, no nível MP2, na seqüência 1, os sistemas passam por uma variação significativa nos valores de momento dipolo das moléculas terminais. A introdução de uma molécula de água, gera a maior variação no CH_4 (0,07D para 2,28D) e, na interação com duas moléculas de água, os valores continuam aumentando, porém, com uma taxa bem menor. Para as moléculas intermediárias, o comportamento é diferente, de modo que foi necessário fazer a interação com três moléculas de água para tentar estabelecer um comportamento geral.

No caso de CH_3F e CH_2F_2 , na base 1, verificou-se que a introdução das moléculas de água gera redução no momento de dipolo até duas moléculas de águas, com a introdução da terceira molécula água o momento sofre uma aumento brusco em seu valor. Para CHF_3 verifica-se oscilação nos valores, havendo o valor máximo (4,28 D) na interação com três moléculas de água. Na base 2, o comportamento é o mesmo, porém, com valores menores. Para o método B3LYP, a introdução das moléculas de água gera os mesmos efeitos no sistema, porém, com os valores relativos a base 1 maiores que os da bases 2, com exceção do CH_3F na interação com uma molécula de água.

Para a seqüência 2, no método MP2, as moléculas terminais continuam com aumento brusco do momento de dipolo, quando interagem com uma molécula de água. Porém, nas moléculas intermediárias esse comportamento se repete, nas duas bases e com os dois métodos. Esses aumentos variam entre 1,0 e 2,0D para as moléculas dos sistemas.

Na interação com duas moléculas de água, nas duas bases, verifica-se que a sequência $CF_4 \rightarrow CClF_3 \rightarrow CCl_2F_2 \rightarrow CCl_3F$ apresenta redução gradativa dos valores, ocorrendo a maior redução para a sequência $CF_4 \rightarrow CClF_3$, cujo valor varia de 3,13D para 2,57D, na base 1, enquanto na base 2 há redução de 2,46D para 1,96D. Usando o método B3LYP as configurações de momento de dipolo sofrem a mesma tendência sendo o valor máximo (3,70D) na molécula de CCl_2F_2 , na base 1.

De um modo geral, todas as variações de momento de dipolo estão associadas às distribuições de cargas devido às ligações e interações com uma e depois, com duas moléculas de água. Observaram-se distribuições assimétricas de cargas gerando valores de dipolo maiores e distribuições simétricas, gerando momentos de dipolo cada vez menores.

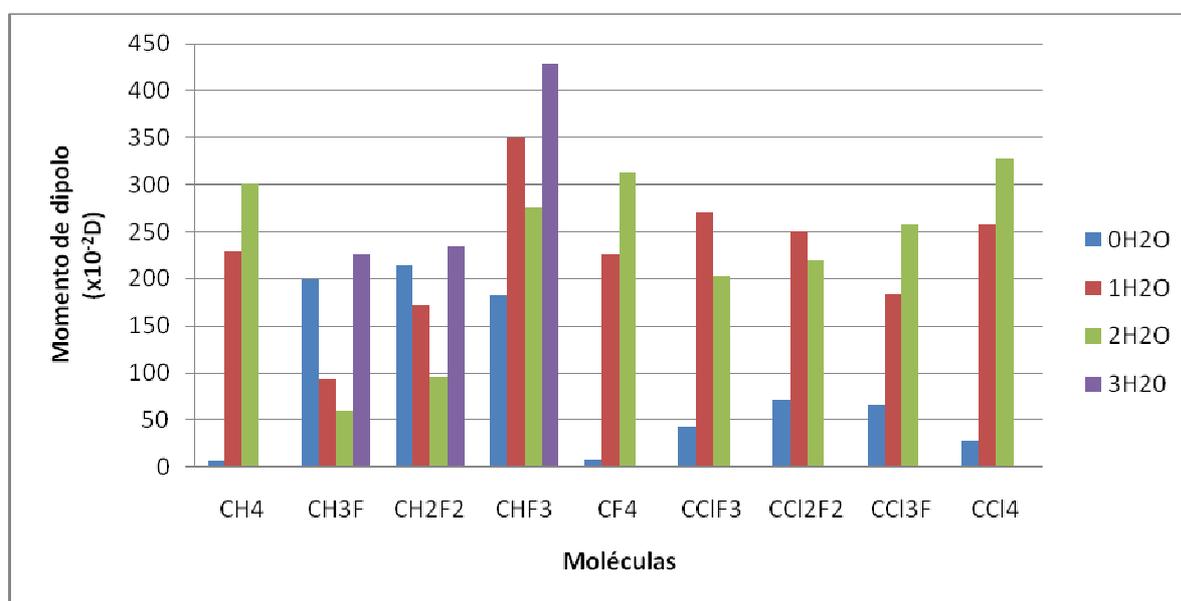


Figura 9 – Valores do momento de dipolo elétrico das moléculas com a interação com até três moléculas de água, usando o método MP2/6-311++G(d,p).

A figura 9 mostra o gráfico representando os valores dos momentos de dipolo para as moléculas, usadas neste trabalho, com interações com moléculas de água. Assim, observou-se que, a introdução das moléculas de água faz com que o momento de dipolo aumente, para as moléculas de CH_4 , CCl_4 , CCl_3F e CF_4 . Para CH_3F e CH_2F_2 , notou-se que na interação com até duas moléculas de água o valor do momento de dipolo diminui. Contudo, ao se introduzir mais uma molécula de água (interação com três moléculas de água), o seu valor aumenta bruscamente. Para CHF_3 , a interação com as moléculas de água geram uma oscilação no momento de dipolo, sendo que a interação com três moléculas de água tem seu maior valor.

Os cálculos também foram feitos com a interação com uma molécula de metanol, usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas intermediárias das sequências 1 e 2. Para as moléculas intermediárias da sequência 1, verificou-se que, na interação com uma molécula de água ou com metanol há a mesma tendência de decréscimo do momento de dipolo, sendo que a interação com metanol gera menores reduções. Na sequência 2, há uma tendência de aumento no valor do momento de dipolo, onde a maior contribuição, em CCl_3F , esta associada a interação com o metanol e para o CCl_3F e CCl_2F_2 , a maior contribuição está associada a interação com a molécula de água.

Foram observados, na literatura, valores experimentais para o momento de dipolo, e que estão listados na tabela 4. Eles mostram valores próximos dos calculados usando os quatro modelos empregados. Comparando os valores, verificou-se que o método B3LYP fornece, para a maior parte das moléculas, valores mais próximos dos experimentais, sendo que a base 2 se sobressai em relação a base 1. Para o método MP2, tem-se apenas dois valores satisfatórios, um na base 1 (para CCl_3F) e outros na base 2 (para CH_3F).

Para as moléculas CH_4 , CF_4 e CCl_4 , os valores calculados foram muito diferentes do resultados experimentais. Tal diferença se deve ao fato de os conjuntos de funções usados possuem limitações quanto ao número de funções gaussianas empregados. Para comprovar essa limitação foram feitos cálculos com conjuntos de funções de bases mais extensas: aug-cc-pVTZ (que usa funções triplo Zeta) e aug-cc-pVQZ (que usa funções quádruplo Zeta), onde os valores estão dispostos na tabela 5 abaixo.

Momento de dipolo – μ (D)			
	B3LYP		
	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ
CH₄	0,081	0,0000	0,0000
CF₄	0,090	0,0001	0,0003
CCl₄	0,326	0,0007	0,0004

Tabela 5 – Valores do momento de dipolo para as moléculas CH_4 , CF_4 e CCl_4 calculadas usando o método B3LYP com as bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ.

Comparando os valores obtidos na tabela 5 com os experimentais listados na tabela 4, verificamos o aumento da base usada faz com que os valores estejam em concordância os experimentais, com ênfase para o CH_4 cujos valores são iguais aos experimentais.

Como temos uma limitação computacional os cálculos não feitos usando as bases acima para as demais moléculas e interações descritas em nosso trabalho.

3.4.3 Polarizabilidade elétrica média e Anisotropia de polarizabilidade das moléculas

A polarizabilidade é uma propriedade que mede o quanto a nuvem eletrônica de uma ligação química sofre de distorção quando fica sujeita à interação com um campo elétrico na matéria, ou seja, está associada ao fato de como a nuvem eletrônica responde à ação de um campo elétrico externo para adquirir momento de dipolo induzido. Pode ser definida pela relação entre o referido momento de dipolo induzido e o campo elétrico externo aplicado ao sistema [113-115].

É possível escrever uma equação para o momento de dipolo usando uma expansão em série de Taylor com respeito ao campo elétrico aplicado, de modo que, para um pequeno valor de E, obteremos:

$$\vec{\mu}(E) = \vec{\mu}(0) + \sum_{j=x}^z \alpha_{ij} \vec{E}_j + \frac{1}{2} \sum_{j=x}^z \sum_{k=x}^z \beta_{ijk} \vec{E}_j \vec{E}_k \quad (3.4.3.1)$$

onde, o primeiro termo correspondente a $\vec{\mu}(0)$ é o momento de dipolo permanente (sem aplicação de campo elétrico externo), α_{ij} correspondem aos tensores de polarizabilidade nos eixos XYZ e β_{ijk} define as componentes do primeiro dipolo de hiperpolarizabilidade.

O segundo termo da equação 3.4.3.1, corresponde ao momento de dipolo com atuação do campo elétrico e podemos expressá-la usando a equação:

$$|\mu| = \alpha |E| \quad (3.4.3.2)$$

onde E é o vetor campo elétrico externo e suas projeções x, y e z, α a polarizabilidade elétrica.

Contudo, a aplicação de campo elétrico gera também uma perturbação na energia do sistema, que pode ser expresso pela expansão em serie de Taylor [113-115], como segue:

$$U(E) = U(0) + \sum_{i=x}^z \mu(0) E_i + \frac{1}{2} \sum_{i=x}^z \sum_{j=x}^z \alpha_{ij} E_i E_j + \dots \quad (3.4.3.3)$$

Outra forma de escrever o momento de dipolo induzido é desprezar a parte da hiperpolarizabilidade e fazer a somatória para os tensores de polarizabilidade e campo elétrico nos eixos XYZ. Assim se terá:

$$\begin{aligned}
\mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z, \\
\mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z, \\
\mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z.
\end{aligned}
\tag{3.4.3.4}$$

onde x , y e z correspondem às coordenadas do sistema molecular, sendo que estamos assumindo rotação desprezível; α_{xx} , α_{xy} , ..., são chamados tensores de polarizabilidade e são independentes da direção de E e P .

As componentes do campo elétrico nas direções x, y e z , podem ser escritos com:

$$E_n = E_n^0 \cos(2\pi\nu t) \tag{3.4.3.5}$$

onde $n = x, y$ e z .

Assim, pode-se observar que a substituição de 3.4.3.5 em 3.4.3.2 indica que o momento de dipolo induzido oscila com a frequência (ν) da radiação incidente levando ao espalhamento elástico da luz.

O tensor de polarizabilidade mede a força aplicada pelo campo elétrico externo que é capaz de gerar momento de dipolo na molécula.

Para determinar o momento de dipolo e a polarizabilidade, pode-se usar o método do campo finito e diferenciar a energia $U(E)$ em relação ao campo elétrico, de modo que se terá:

$$\mu_{e,x} = \left(\frac{\partial U}{\partial E_x} \right)_0 \tag{3.4.3.6}$$

$$\alpha_{xx} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial E_x^2} \right)_0 \tag{2.4.3.7}$$

onde o índice zero indica seus valores a campo nulo. Deve-se observar que a polarizabilidade, em 3.4.3.6, é obtida através gradiente do momento de dipolo induzido.

Se se aplicar um campo elétrico de pequena intensidade, observa-se que o efeito dos termos de hiperpolarizabilidade é fraco. Contudo, o momento de dipolo e polarizabilidade define a resposta do sistema molecular a essas pequenas perturbações [113-115]. Os valores exatos do momento de dipolo (μ) e polarizabilidade (α) são de fundamental importância para a determinação de grandezas úteis na física molecular e química quântica. Como exemplo, tem-se a anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$), que é de grande importância na determinação do longo alcance das forças intermoleculares e pode ser usado para determinar o momento de quadrupolo molecular, anisotropia de

magnetizabilidade e hiperpolarizabilidade molecular para as medidas da birrefringência³ induzida em um gás por um campo elétrico e magnético [116]. Assim, usando os tensores de polarizabilidade, determinamos a polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$) e anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$) usando:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.4.3.8)$$

e

$$\begin{aligned} (\Delta\alpha)^2 = \frac{1}{2} & \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \right] \\ & + 3 \left[(\alpha_{xy})^2 + (\alpha_{xz})^2 + (\alpha_{yz})^2 \right] \end{aligned} \quad (3.4.3.9)$$

3.4.3.1 Polarizabilidade Elétrica Média

A polarizabilidade média mostra o quanto a nuvem eletrônica se distorce devido às interações entre átomos. Na tabela 4, apresentam-se seus valores nos quatro modelos estudados. Nela, a polarizabilidade média apresenta valores crescentes com as interações com as moléculas de água, em todos os sistemas moleculares. Foi observado que os valores em MP2 são menores que em B3LYP, bem como os valores da base 1 são menores que os da bases 2, sendo que tal diferença é da ordem de 1,2u.a.. Um dado interessante é que nas bases 1 e 2, os valores da polarizabilidade média são aproximadamente iguais. Analisando as sequências 1 e 2, a tendência de crescimento da polarizabilidade média segue o mesmo comportamento, contudo, a sequência 2 apresenta maiores valores para as molécula terminais temos a ordem: $\text{CCl}_4 > \text{CF}_4 > \text{CH}_4$.

Como os dados da tabela 4 construiu-se o gráfico abaixo, que representa a polarizabilidade as moléculas inicialmente isolada e depois com interação com uma e duas moléculas de águas.

³ Material cujo campo elétrico está direcionado no eixo das ligações mais fracas.

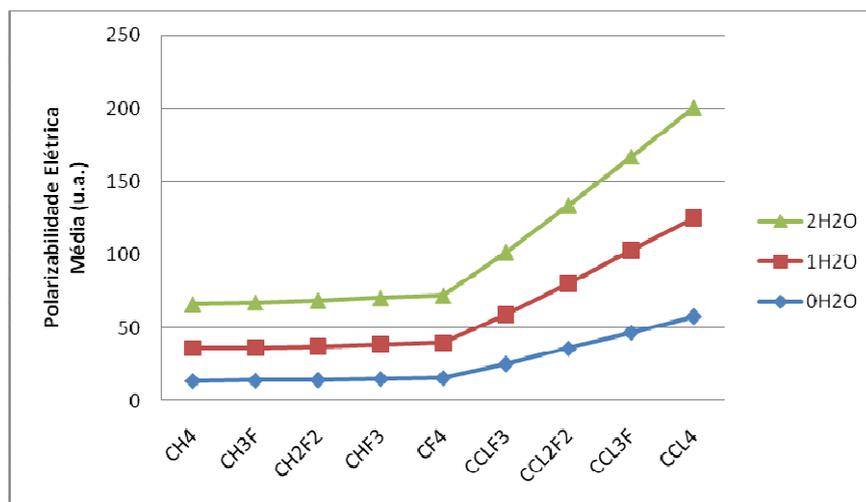


Figura 10 – Variação da polarizabilidade com a interação com moléculas de água. Método usado MP2/6-311++G(d,p).

A figura 10 mostra que na sequência 1 a polarizabilidade apresenta valores aproximadamente constantes, sendo em média 14,9 u.a. para as moléculas isoladas, 22,7 u.a. na interação com uma molécula de água e 31,4 u.a. na interação com duas moléculas de água e que a diferença entre essas curvas é ordem de 8,3 u.a. Para a sequência 2, temos um comportamento diferente, nele, a substituição $F \rightarrow Cl$ gera aumento gradual da polarizabilidade, sendo que a introdução das moléculas de água mostra retas com inclinação cada vez maior, indicando que há um aumento gradual da variação dos valores.

3.4.3.2 Anisotropia de Polarizabilidade das Moléculas

A anisotropia da polarizabilidade de dipolo elétrica é uma propriedade molecular que, além de seu interesse específico [84], é necessária na avaliação de momento de quadrupolo molecular [85], anisotropia de magnetizabilidade [117,118] e hiperpolarizabilidade molecular [84,119] de medida de birrefringência induzida em gases através de campo elétrico e campo magnético. Ela também é relevante para avaliar as forças intermoleculares de longo alcance [120-121]. Neste caso, a propriedade mais importante é a observação de quanto a molécula é simétrica.

O que se espera é que as moléculas simétricas apresentem anisotropia aproximadamente nula, o que foi observado nas moléculas terminais isoladas, onde os valores nos quatro modelos são aproximadamente nulos. Porém, com a introdução de uma molécula de água, essas moléculas perdem sua simetria, sendo que a maior distorção ocorre em CCl_4 , para os quatro modelos.

Na sequência 1, verificou-se que a introdução de uma e depois com duas moléculas de água gera oscilação da anisotropia, sendo que em todos eles há aumento seguido de redução em seus valores. Com exceção da interação com três moléculas de água e do método B3LYP na base 2, na interação com duas moléculas de água, onde há oscilação nos valores.

Para a sequência 2, foi observado que os valores da anisotropia são maiores que os da sequência 1, nos quatro modelos. Considerando a molécula isolada e na interação com uma molécula de água, verificou-se que há uma aumento gradativo até CCl_3F , seguida de uma brusca redução, em MP2 nas duas bases e no B3LYP na bases 1. Para B3LYP na base 2, com a interação de uma molécula de água, tem-se uma oscilação nos valores, sendo o máximo de 19,95 u.a. para CCl_3F . Na interação com duas moléculas de água, verifica-se nos quatro modelos, aumento gradativo da anisotropia até CCl_2F_2 , com valor de 23,26 u.a. Considerando as moléculas que interagem com uma molécula de metanol, há aumento da anisotropia, sendo que para o CClF_3 a interação com uma molécula de água gera maior assimetria da molécula e nas outras, CCl_2F_2 e CCl_3F , a interação com a molécula de metanol contribui, em maior, grau para assimetria do soluto.

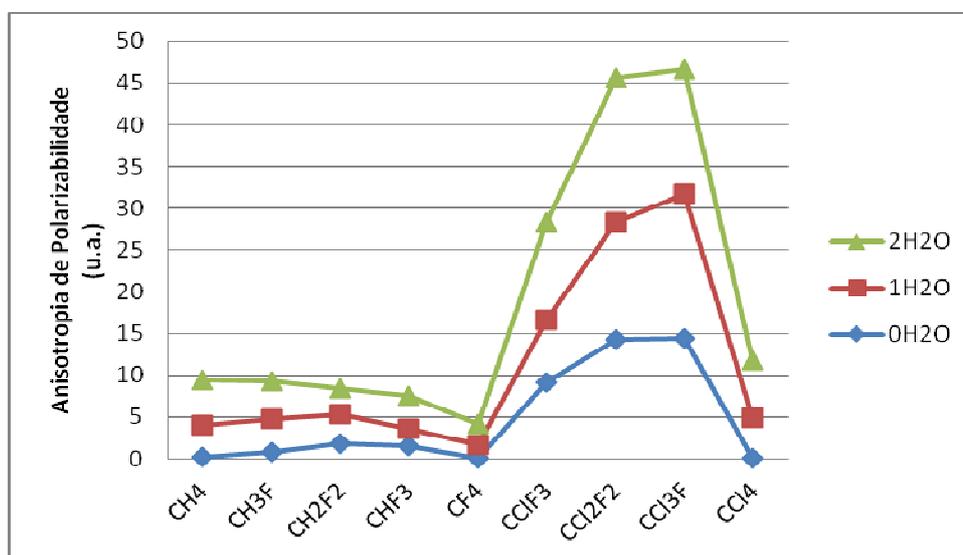


Figura 11 – Variação da Anisotropia da polarizabilidade com a interação com moléculas de água. Método usado MP2/6-311++G(d,p).

A figura 11 representa como a anisotropia da polarizabilidade varia com a interação das moléculas de água. Nela observamos que as moléculas da sequência 2 apresentam maior assimetria da nuvem eletrônica, quando comparada com as moléculas da sequência 1, sendo que as moléculas simétricas (CF_4 e CCl_4) apresentam os menores valores.

3.5 Propriedades Vibracionais – Absorção de Energia no Infravermelho

Nesta parte do trabalho, será feita a análise das propriedades vibracionais (espectro de infravermelho) das moléculas de efeito estufa estudadas nesta dissertação. O objetivo é verificar como se dá a absorção de energia para todos os modos de vibração e dentro do intervalo de frequências, de 800 a 1400cm^{-1} , da chamada janela atmosférica [14]. Será feita a observação de tais propriedades considerando a molécula isolada e, depois, com microssolvatação com até três moléculas de água e uma molécula de metanol. Previamente, Bera *et al* [8], investigaram os sistemas moleculares: CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CH_4 , CClF_3 , CCl_2F_2 , CCl_3F , CCl_4 , de modo isolados, e verificaram quais características moleculares que mais contribuem para o efeito de estufa.

Eles observaram que, embora a concentração e a estabilidade das moléculas na atmosfera influenciassem em seu potencial do aquecimento global, é sua eficiência radiativa, ou seja, sua habilidade de absorver a radiação infravermelha, o fator principal. Em particular, a introdução de átomos de flúor cria fortes ligações polares $\text{X} - \text{F}$ com modos de vibração no infravermelho dentro da janela atmosférica, que conduz a uma grande absorção e, assim, a uma grande eficiência radiativa.

Os efeitos destas emissões desses gases excedem a escala local e afetam rigorosamente a composição e propriedades físicas e químicas da atmosfera, alteram o balanço radiativo e absorvem radiação solar, aquecendo a atmosfera. A grande disponibilidade de radiação solar e a grande quantidade de vapor de água na atmosfera são características que favorecem uma alta reatividade química na atmosfera, podendo gerar poluentes ainda mais prejudiciais [122,123].

3.5.1 Intensidades totais absorvidas

As tabelas abaixo mostram as características associadas à absorção da radiação infravermelha para moléculas isoladas e com microssolvatação com até três moléculas de água.

	I_{total} (km/mol)	$I_{J/A}$ (km/mol)	%
CF ₄	1432,58	1417,32	98,9
CF ₄ + H ₂ O	1946,61	1425,87	73,2
CF ₄ + 2H ₂ O	2704,21	2007,91	74,3
CHF ₃	951,81	782,93	82,3
CHF ₃ + H ₂ O	1505,15	829,17	55,1
CHF ₃ + 2H ₂ O	2470,28	850,85	34,4
CHF ₃ + 3H ₂ O	2993,05	832,55	27,8
CH ₂ F ₂	524,25	408,93	78,0
CH ₂ F ₂ + H ₂ O	1120,86	419,61	37,4
CH ₂ F ₂ + 2H ₂ O	2065,77	416,28	20,2
CH ₂ F ₂ + 3H ₂ O	2608,95	401,52	15,4
CH ₃ F	222,17	116,92	52,6
CH ₃ F + H ₂ O	897,80	121,12	13,5
CH ₃ F + 2H ₂ O	1847,67	127,03	6,9
CH ₃ F + 3H ₂ O	2451,62	132,36	5,4
CH ₄	105,20	43,52	41,4
CH ₄ + H ₂ O	618,28	45,49	7,4
CH ₄ + 2H ₂ O	1193,14	43,25	3,6

Tabela 6 – Valores das intensidades total (I_{total}) e dentro da Janela Atmosférica ($I_{J/A}$) e a correspondente porcentagem absorvidas calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microssolvatação na sequência 1.

	I_{total} (km/mol)	$I_{J/A}$ (km/mol)	%
CF ₄	1432,58	1417,32	98,9
CF ₄ + H ₂ O	1946,61	1425,87	73,2
CF ₄ + 2H ₂ O	2704,21	2007,91	74,3
CClF ₃	1250,86	1221,22	97,6
CClF ₃ +1 H ₂ O	1760,63	1222,71	69,4
CCLF ₃ +2 H ₂ O	2668,21	1238,64	46,4
CCl ₂ F ₂	1011,52	1001,30	99,0
CCL ₂ F ₂ +1 H ₂ O	1607,69	1017,38	63,3
CCL ₂ F ₂ +2 H ₂ O	2378,67	957,41	40,3
CCl ₃ F	739,92	737,94	99,7
CCL ₃ F+1 H ₂ O	1265,10	724,80	57,3
CCL ₃ F2 H ₂ O	2139,99	703,09	32,9
CCl ₄	479,30	479,17	100,0
CCL ₄ +1 H ₂ O	999,62	465,36	46,6
CCL ₄ +2 H ₂ O	1656,05	471,79	28,5

Tabela 7 – Valores das intensidades total (I_{total}) e dentro da Janela Atmosférica ($I_{J/A}$) e a correspondente porcentagem absorvidas calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microssolvatação na sequência 2.

Nelas, a 1ª coluna refere-se à intensidade total (I_{total}) para todos os modos de vibração das moléculas, a 2ª coluna mostra a energia total absorvida com modos de vibração dentro da janela atmosférica e a 3ª coluna mostra a relação percentual entre a 1ª e a 2ª coluna, ou seja, mostra a que fração da energia total corresponde à energia absorvida na janela atmosférica.

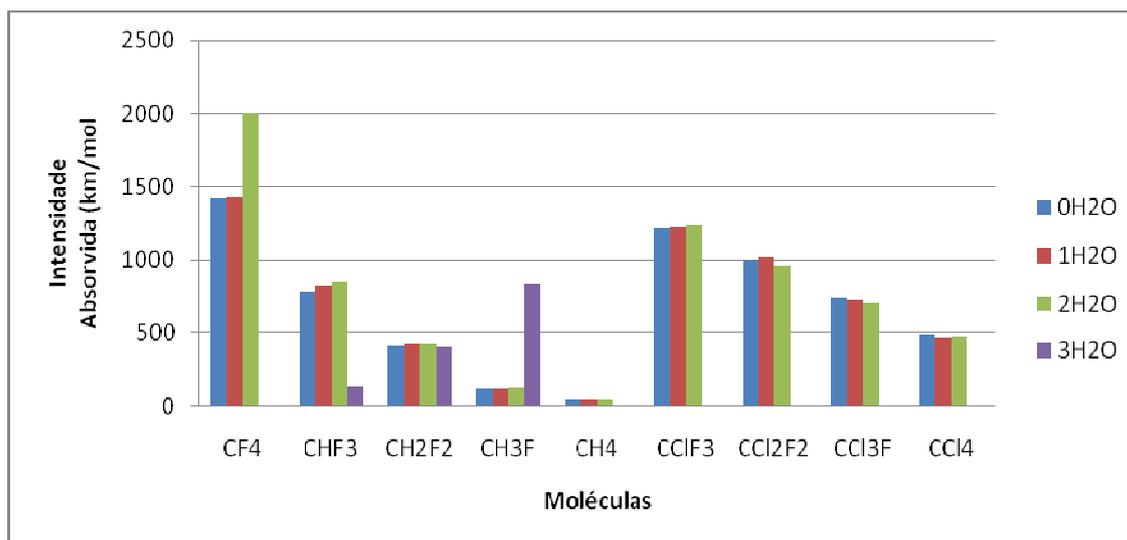


Figura 12 – Valores das intensidades absorvidas na janela atmosférica usando método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microsolvatação, usando valores das tabelas 6 e 7.

Iniciaremos a análise pelas tabelas 5 e 6, pelas **intensidades totais absorvidas** nas sequências 1 e 2. Nela, verificou-se que a substituição $F \rightarrow H$ e $F \rightarrow Cl$, partindo de CF_4 , acarreta uma absorção da energia diferenciada, de modo que os valores para a sequência 2 são maiores que na sequência 1, sendo que a molécula de CF_4 apresenta maior absorção de energia, com valores de 1432,58 km/mol para a molécula isolada, 1946,61 km/mol (2704,21 km/mol) para interação com uma (duas) molécula de água.

Observou-se também que à medida que as substituições $F \rightarrow H$ e $F \rightarrow Cl$ vão ocorrendo os valores das intensidades de energia absorvida ficam cada vez menores, considerando as moléculas isoladas e com interações com moléculas de água. Assim, na sequência 1 a maior redução, da ordem de 58%, ocorre para a passagem $CH_3F \rightarrow CH_4$. Na sequência 2, a passagem $CCl_3F \rightarrow CCl_4$ apresenta redução da ordem de 35%. A figura 12 representa, qualitativamente, as reduções das intensidades absorvidas para cada sequência de moléculas.

Considerando cada molécula separadamente, verificou-se que, nas duas sequências, a introdução de moléculas de água faz com que as intensidades totais absorvidas sejam cada vez maiores, contudo, para as moléculas que interagem com até três moléculas de água, esses aumentos ocorrem de modo oscilante. É o caso do CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F . Para as interações com as moléculas de água no CH_3F , tem-se $CH_3F \rightarrow CH_3F + 1H_2O$ com $\Delta I_{total} = 675,63$ km/mol, $CH_3F + 1H_2O \rightarrow CH_3F + 2H_2O$ com $\Delta I_{total} = 949,87$ km/mol e $CH_3F + 2H_2O \rightarrow CH_3F + 3H_2O$ com $\Delta I_{total} = 603,95$ km/mol, sendo estas as maiores variações. Para as outras moléculas a interação com moléculas de água gera a mesma tendência.

Analisando as moléculas intermediárias, nas duas sequências, para moléculas isoladas, verificou-se que as que contem cloro apresentam uma maior quantidade de energia absorvida, mostrando diferenças cada vez maiores quando comparadas com as que possuem hidrogênio, ou seja, para $\text{CHF}_3 \rightarrow \text{CClF}_3$ há variação de 31,4%, para $\text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2$, de 93%, para $\text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{CCl}_3\text{F}$, de 233% e para $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CCl}_4$, de 355,6%. Contudo, introduzindo uma (e depois duas) moléculas de água no sistema, essas diferenças ficam menores, da ordem de 17%, 43%, 41% e 62% (8%, 15%, 16% e 39%), respectivamente.

Na sequência $\text{CHF}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{F}$, observando as moléculas isoladas e com interação com até duas moléculas de água, verificou-se uma tendência global de redução da energia absorvida pelo sistema. Contudo, com a introdução de uma terceira molécula de água a tendência é oposta, ou seja, ocorre um aumento gradual das intensidades absorvidas.

3.5.2 Intensidades totais absorvidas dentro da janela atmosférica

Considerando, agora, as **intensidades absorvidas dentro da janela atmosférica**, verificou-se a mesma tendência vista anteriormente, ou seja, iniciando do CF_4 , a substituição $\text{F} \rightarrow \text{H}$ e $\text{F} \rightarrow \text{Cl}$, faz com que a energia absorvida seja cada vez menor, a sequência 2 apresenta valores maiores que a sequência 1 e a introdução de moléculas de água, nas interações com as moléculas de soluto, acarreta aumento da energia absorvida dentro da janela atmosférica. Contudo, nesta parte, deve-se observar qual a porcentagem da energia total é absorvida, pelas moléculas das duas sequências, dentro da janela atmosférica. Diante disto, observa-se que na sequência 1, a substituição $\text{F} \rightarrow \text{H}$, faz com que a porcentagem dentro da janela atmosférica sofre uma gradual redução, sendo que o CF_4 continua sendo o mais ativo, com 98,9% da energia total sendo absorvida na janela atmosférica, enquanto que o CH_4 é o menos ativo, com 41,4% da energia total absorvida dentro da janela atmosférica.

Outro dado importante é o fato de que a introdução de moléculas de água gera redução da energia dentro da janela atmosférica, para o caso da sequência $\text{CHF}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{CH}_4$, ocorrendo a menor redução para o CHF_3 , onde as porcentagens são 55,1%, 34,4% e 27,8%, para interação com uma, duas e três moléculas de água, respectivamente. Dentre as moléculas, o CF_4 apresenta uma absorção diferenciada,

indicando que a introdução de uma molécula de água mostra uma absorção de 73,2% dentro da janela atmosférica (menor quando comparada com a molécula isolada) e com introdução de duas moléculas de água uma absorção de 74,3% (maior quando comparada com a molécula interagindo com uma molécula de água). Essas reduções relatadas estão associadas ao fato de que, com a introdução das moléculas de água, há o aumento do número de modos de vibração, mas os modos de vibração dentro da janela atmosférica ficam menores, gerando redução das intensidades absorvidas.

Para a sequência 2, com as moléculas isoladas, observa-se que praticamente 100% da energia total é absorvida dentro da janela atmosférica. Considerando a introdução uma molécula de água na interação, observa-se que para o CF_4 , CClF_3 e CCl_2F_2 , o aumento da energia absorvida é muito pequeno, sendo da ordem de 0,6% (1417,32→1425,87 km/mol), 0,12% (1221,22→1222,71 km/mol) e de 2% (1001,30→1017,38 km/mol), respectivamente. Para as moléculas de CCl_3F e CCl_4 , verifica-se redução da energia absorvida, tendo redução de 737,94 para 724,36 km/mol (da ordem de 2%) e de 479,17 para 465,36 km/mol (da ordem de 3%), todos os valores dados em relação à molécula isolada. Com interação de duas moléculas de água, as moléculas CF_4 , CClF_3 e CCl_4 apresentando aumento na absorção, da ordem de 4%, 1,4% e 1,4%, respectivamente, enquanto mas o CCl_2F_2 e CCl_3F apresentam uma redução de 4% e 5% na energia absorvida, respectivamente.

Analisando somente as moléculas que interagem com três moléculas de água, verifica-se que, na sequência $\text{CHF}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{F}$, ocorre um aumento significativo na absorção de energia (ver tabela 3), sendo isso justificado pelo aumento no número de ligações de hidrogênio com comprimentos cada vez menores, ou seja, para esses constituintes tem-se interações mais intensas.

Com essa análise da energia absorvida dentro da janela atmosférica, verificou-se que a introdução de moléculas de água, não gera grandes variações nas intensidades absorvidas, com exceção do CF_4 , onde a interação com duas moléculas de água, gera uma grande variação, com valor de 582,04km/mol. Comparando as intensidades absorvidas dentro da janela atmosférica, observou-se que o CF_4 apresenta maior absorção (mais ativo), seguido do CCl_4 e, por fim, o CH_4 .

	ω	$\Delta\omega$	I_{MAX}	ΔI_{MAX}
CF ₄	1287,70	-	472,44	
CF ₄ +1H ₂ O	1260,28	27,42	514,37	41,93
CF ₄ +2H ₂ O	1274,47	13,23	534,77	62,33
CHF ₃	1177,68	-	335,52	
CHF ₃ +1H ₂ O	1161,91	15,77	365,54	30,02
CHF ₃ +2H ₂ O	1176,77	-0,91	337,22	1,70
CHF ₃ +3H ₂ O	1147,24	-0,44	346,31	10,80
CH ₂ F ₂	1112,94	-	275,57	
CH ₂ F ₂ +1H ₂ O	1089,65	23,29	257,22	-18,36
CH ₂ F ₂ +2H ₂ O	1063,91	49,03	244,90	-30,67
CH ₂ F ₂ +3H ₂ O	1036,55	76,39	240,20	-35,38
CH ₃ F	1074,99	-	113,92	
CH ₃ F+1H ₂ O	1047,93	27,06	118,78	4,863
CH ₃ F+2H ₂ O	1025,70	49,29	124,12	10,20
CH ₃ F+3H ₂ O	1012,03	62,96	128,28	14,36
CH ₄	1363,25	-	14,51	
CH ₄ +1H ₂ O	1370,4	7,15	15,99	1,48
CH ₄ +2H ₂ O	1350,17	13,08	16,58	2,07

Tabela 8 – Valores das frequências (cm⁻¹) e intensidades máximas (km/mol) absorvidas na janela atmosférica calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microsolvatação, na sequência 1.

	ω	$\Delta\omega$	$I_{MÁX}$	$\Delta I_{MÁX}$
CF ₄	1287,7		472,44	
CF ₄ +H ₂ O	1260,28	-27,2	514,37	41,93
CF ₄ +H ₂ O	1127,41	13,23	534,77	62,33
CClF ₃	1131,82		532,93	
CClF ₃ +H ₂ O	1132,21	0,39	520,07	-12,86
CClF ₃ +2H ₂ O	1111,16	20,66	571,03	38,10
CCl ₂ F ₂	957,41		420,93	
CCl ₂ F ₂ +1H ₂ O	965,48	8,14	411,54	-9,39
CCl ₂ F ₂ +2H ₂ O	966,57	9,23	398,48	-22,45
CCl ₃ F	885,23		266,84	
CCl ₃ F+H ₂ O	878,94	-6,29	267,07	0,23
CCl ₃ F+2H ₂ O	886,91	1,68	264,44	-2,40
CCl ₄	818,29		159,73	
CCl ₄ +1H ₂ O	813,51	-4,78	161,65	1,92
CCl ₄ +2H ₂ O	820,18	1,89	160,26	0,53

Tabela 9 – Valores das frequências (cm⁻¹) e intensidades máximas (km/mol) absorvidas na janela atmosférica calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microsolvatação, na sequência 2.

Pode-se, também, fazer a análise das frequências e intensidades máximas para as moléculas das sequências 1 e 2, estão descritas nas tabelas 7 e 8, e, como a interação com moléculas de água deslocam os valores da frequências. Nas duas tabelas $\Delta\omega$ representa a variação da frequência máxima e ΔI a variação da intensidade máxima absorvida. Foram relacionadas, também, as correspondentes frequências de vibração, dentro da janela atmosférica, e suas respectivas intensidades de energias absorvidas individualmente, nas tabelas 11, 12 e 13 do apêndice C. Para as moléculas isoladas, formadas por cinco átomos, temos número de modos vibracionais igual a 9 modos de vibração; com a interação com uma molécula de água, temos oito átomos e 18 modos de vibração; com duas moléculas de água, temos 11 átomos e 27 modos vibracionais e para interação com três moléculas de águas, temos 14 átomos e 36 modos de vibração, respectivamente, porém, apenas 03(três) destes modos estão ativos na janela atmosférica (800cm⁻¹ a 1400cm⁻¹), com exceção do CH₂F₂ e do CF₄, que apresentam 04 (quatro) modos ativos na janela atmosférica. Contudo, o 4º. modo vibracional para o CF₄ apresenta energias absorvidas muito maiores que para o CH₂F₂, mas com frequências vibracionais menores, ou seja, para o 4º modo de vibração do

CH₂F₂, tem-se frequência 1305,99cm⁻¹ com intensidade absorvida nula, enquanto o CF₄, possui frequência de 1287,71 cm⁻¹ com intensidade absorvida de 472,44 km/mol, ou seja, a molécula de CF₄ apresenta menor vibração com maior absorção de energia.

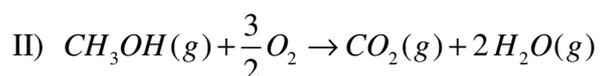
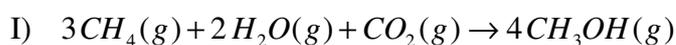
As tabelas 7 e 8 mostram as intensidades e frequências máximas para as sequências de moléculas e as eventuais interações com até três moléculas de água. Através delas, observa-se que, para as moléculas da sequência CF₄→CHF₃→CH₂F₂→CH₃F→CH₄→CClF₃, a introdução da microssolvatação com moléculas de água gera variação das frequências máximas, gerando deslocamentos para frequências menores, ou seja, com frequências tendendo para o vermelho (*red shift*), enquanto que na sequência CCl₂F₂→CCl₃F→CCl₄, tem-se deslocamento para frequências maiores, ou seja, tendendo para o azul (*blue shift*). Assim, os maiores deslocamentos de frequência ocorre para CH₂F₂+3H₂O (com $\Delta\omega = - 76,39 \text{ cm}^{-1}$), seguido de CH₃F+3H₂O (com $\Delta\omega = - 62,96 \text{ cm}^{-1}$) e depois, CHF₃+3H₂O (com $\Delta\omega = - 30,44 \text{ cm}^{-1}$).

Pode-se observar, através dos valores descritos nas tabelas, que existe uma proporção inversa entre as frequências e as intensidades absorvidas, para as moléculas CF₄, CHF₃, CH₃F, CH₄, CClF₃, CCl₂F₂, CCl₃F e CCl₄, ou seja, para essas moléculas a introdução da microssolvatação faz com que uma redução da frequência acarrete um aumento da intensidade absorvida e vice-versa. Contudo, a molécula de CH₂F₂, mostra um comportamento diferenciado. Nela, observa-se uma redução das frequências e das intensidades absorvidas.

Comparando-se as moléculas, verifica-se que as moléculas CH₂F₂ e CH₃F apresentam os maiores deslocamentos das frequências, enquanto a molécula de CHF₃ apresenta menores deslocamentos. Contudo, as moléculas CH₂F₂ e CH₃F mostram características opostas quanto às intensidades absorvidas. Para as ramificações partindo do CF₄, verifica-se que para CHF₃→CClF₃, CH₂F₂→CCl₂F₂ e CH₃F→CCl₃F apresentam redução das frequências e um eventual aumento das intensidades absorvidas, considerando as moléculas isoladas e com microssolvatação de até três moléculas de água. Para as moléculas CF₄, CH₄ e CCl₄, o CF₄ apresenta maior intensidade absorvida, quando em presença de água, indicando que, das moléculas estudadas neste trabalho, está se mostrando ser a molécula de GHG com maior capacidade de absorção.

3.5.3 Interação com uma molécula de Metanol (CH₃OH)

O metanol pode ser lançado na atmosfera, na produção industrial, a partir de metano (CH₄) e a combustão do metanol em motores de explosão interna podem ser representadas, respectivamente pelas equações I e II [124], descritas abaixo:



Analisando a reação I verificamos que o metanol pode ser obtido a partir do CO₂ [125]. Assim, aumentando a produção industrial, a concentração de metanol na atmosfera fica cada vez maior. Faz-se, pois, necessária uma investigação de seu potencial de aquecimento global quando interage com outras moléculas, tais como as moléculas de efeito estufa descritas neste trabalho. Assim, podemos observar como as intensidades absorvidas e as frequências são alteradas pela interação com uma molécula de metanol, que será usado como ambiente de microssolvatação. As tabelas 11, 12 e 13 do apêndice C, mostram as frequências que são ativas dentro da janela atmosférica, enquanto a figura 13 abaixo mostra as intensidades absorvidas e as frequências relativas à molécula de metanol isolada e as figuras de 14 a 17 abaixo, apresenta-se uma comparação entre as moléculas interagindo com uma molécula de água e com uma de metanol, verificando-se que o metanol gera um incremento nas frequências ativas dentro da janela atmosférica. Para a água a análise não foi feita pois a mesma não absorve radiação infravermelha dentro da janela atmosférica. A interação foi feita apenas com as moléculas intermediárias das duas sequências.

De início, deve-se observar que a introdução da molécula de metanol na interação, faz com que o número de modos de vibração aumente para 27 modos de vibração (enquanto que com uma molécula de água temos 18 modos de vibração), sendo que, dentro da janela atmosférica, temos 07 modos de vibração, para as moléculas CHF₃, CCIF₃, CCl₂F₂, CCl₃F, enquanto que a molécula de CH₃F possui 06 modos de vibração e o CH₂F₂, apresenta 08 modos. Contudo, no caso da interação com as moléculas de água, há entre 03 e 04 modos vibracionais relativos ao soluto, mas com a interação com a molécula de metanol, dentro da janela atmosférica, há modos de vibração relativos ao soluto e também, ao solvente. As frequências e intensidades absorvidas individuais, dentro da janela atmosférica, estão relacionadas no apêndice C.

Analisando os modos de vibração de todos os sistemas verificou-se que o $\text{CH}_2\text{F}_2+\text{CH}_3\text{OH}$ é único que apresenta oito (08) modos de vibração, um a mais que os outros, porém, os valores das intensidades absorvidas são menores, quando comparados com os outros sistemas (ver tabela 13 do apêndice C). Para todos os sistemas, com exceção CCl_2F_2 , verifica-se uma deslocamentos das frequências para o vermelho quando é feito a interação com uma molécula de água ou com metanol. Porém, no caso do metanol o deslocamento é um pouco maior (tabela 13 do apêndice C).

Quanto às intensidades absorvidas, verificou-se que não há um ordenamento sistemático entre aumento ou redução nos valores das frequências e as correspondentes intensidades absorvidas, sendo que a molécula $\text{CCl}_3\text{F}+1\text{CH}_3\text{OH}$ apresenta menor valor, de 0,25 km/mol, no 5º modo de vibração.

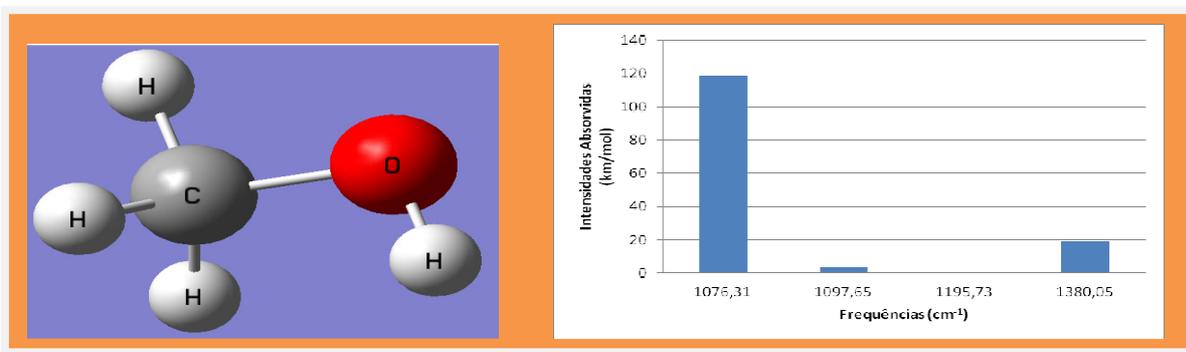


Figura 13 – Molécula de metanol (CH_3OH) e gráfico mostrando as frequências e intensidades dentro da janela atmosférica – método MP2/6-311++G(d,p).

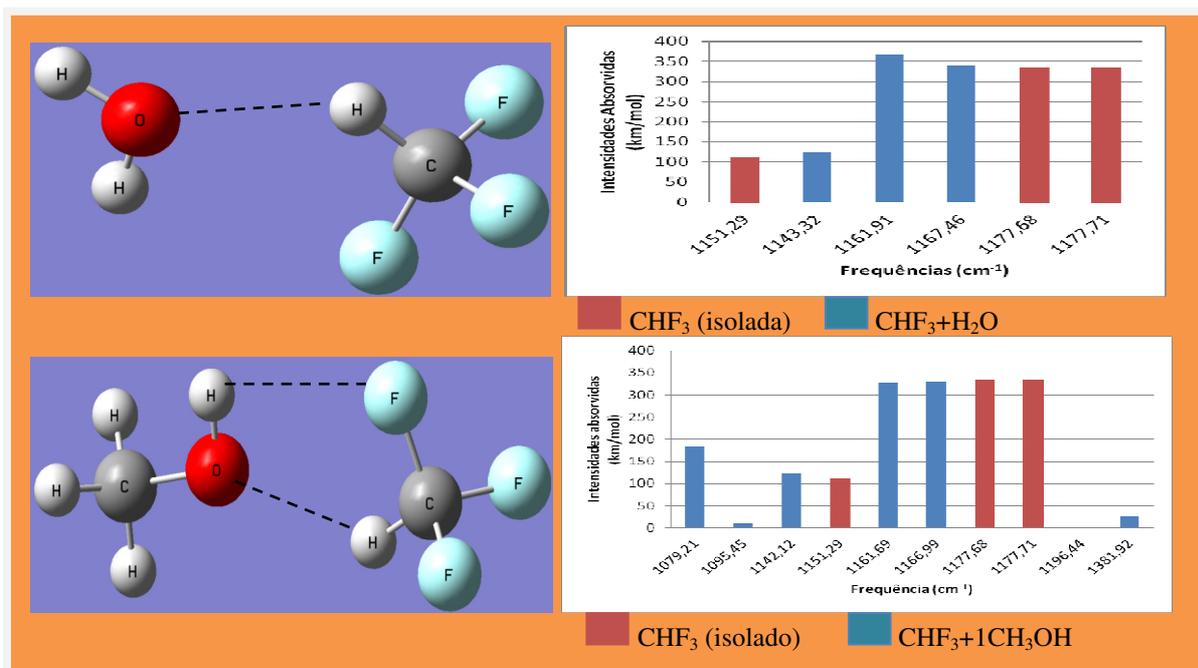


Figura 14 – Molécula do soluto (CHF_3) interagindo com uma molécula de água (H_2O) e também com metanol (CH_3OH) e gráfico mostrando as frequências e intensidades dentro da janela atmosférica – método MP2/6-311++G(d,p).

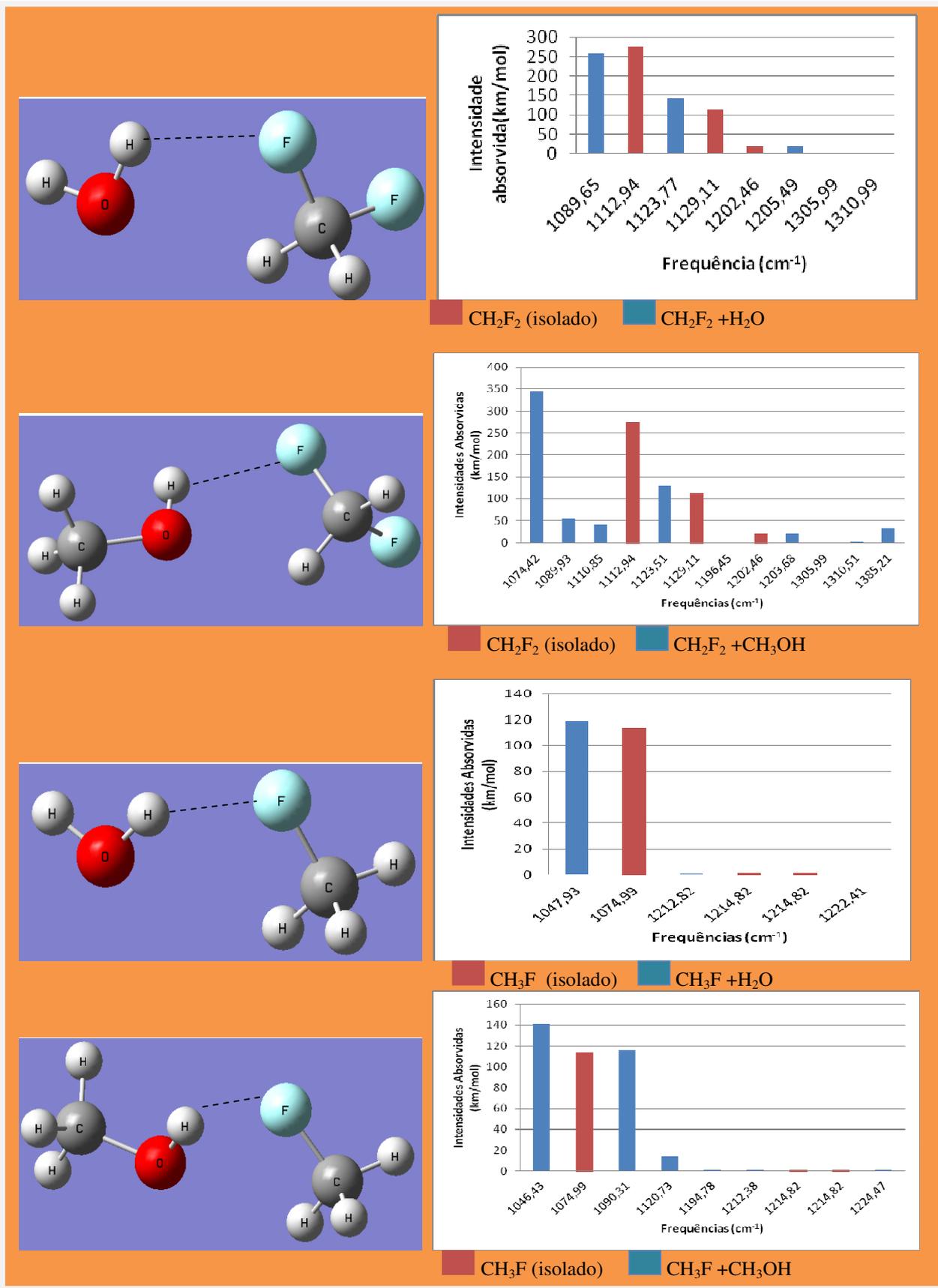


Figura 15 – Molécula dos solutos (CH₂F₂ e CH₃F) interagindo com uma molécula de água (H₂O) e também com metanol (CH₃OH) e gráfico mostrando as frequências e intensidades dentro da janela atmosférica – método MP2/6-311++G(d,p)

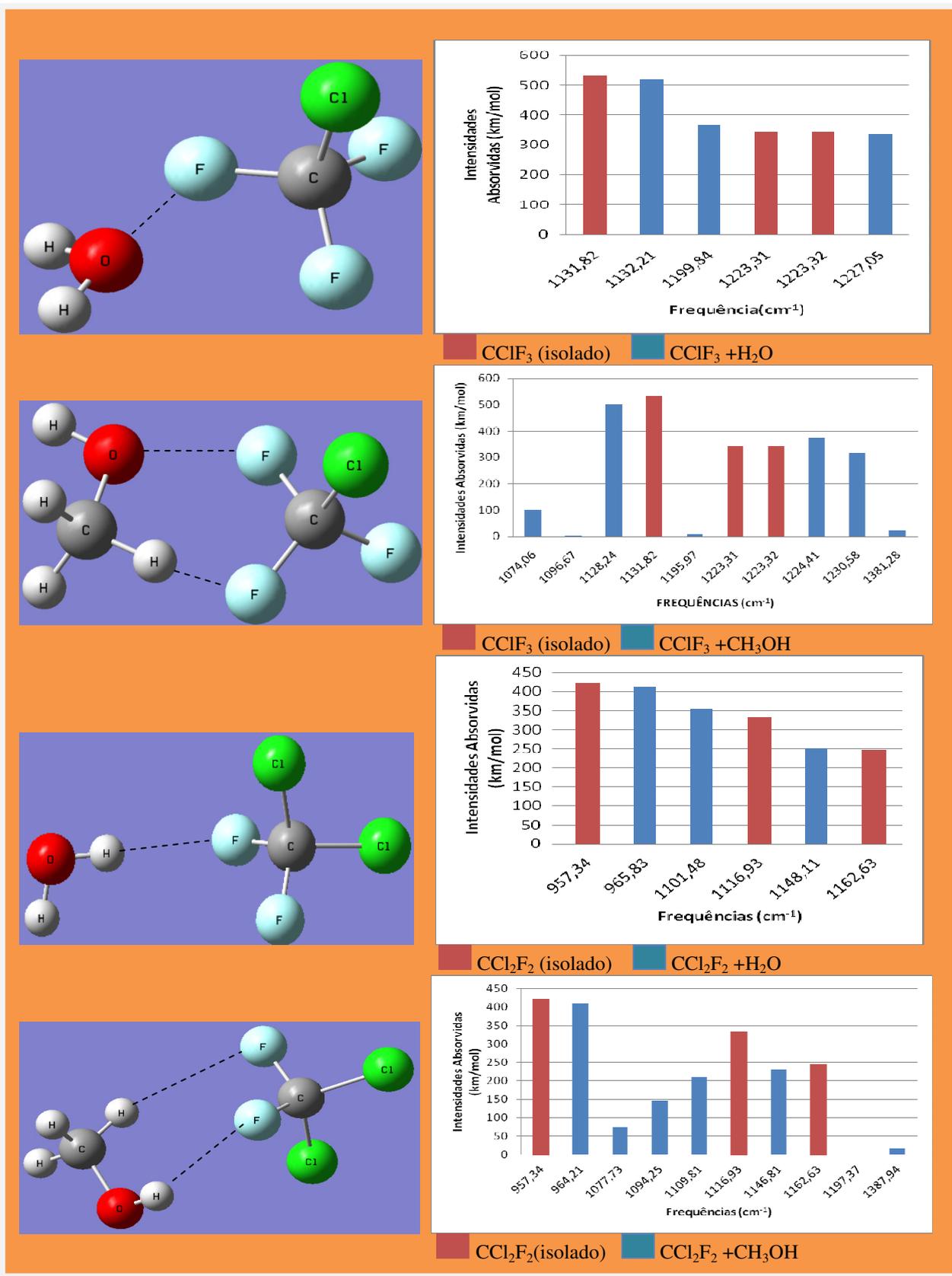


Figura 16 – Molécula dos solutos (CClF₃ e CCl₂F₂) interagindo com uma molécula de água (H₂O) e também com metanol (CH₃OH) e gráfico mostrando as frequências e intensidades dentro da janela atmosférica – método MP2/6-311++G(d,p).

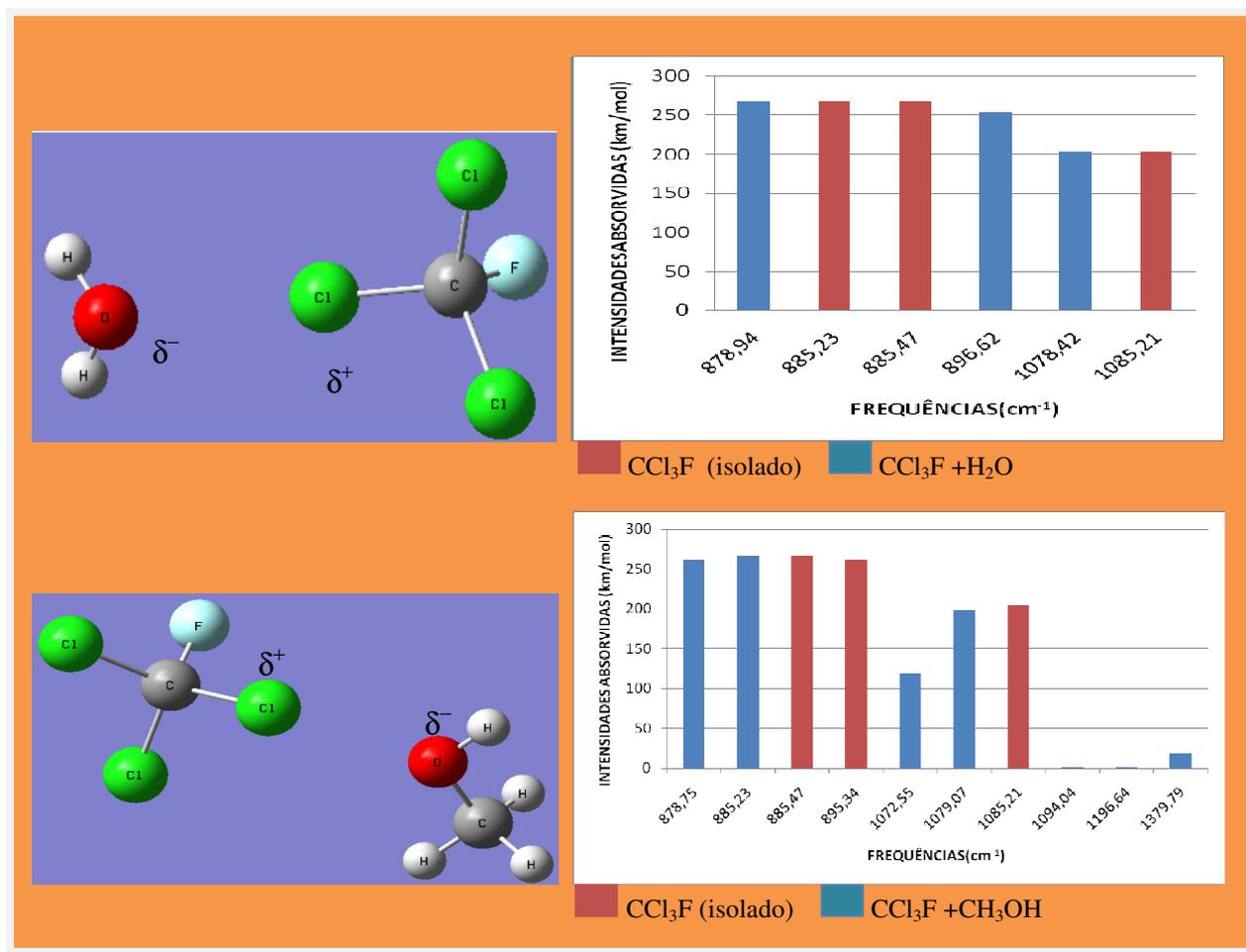


Figura 17 – Molécula do soluto (CCl₃F) interagindo com uma molécula de água (H₂O) e também com metanol (CH₃OH) e gráfico mostrando as frequências e intensidades dentro da janela atmosférica – método MP2/6-311++G(d,p)

Observando as figuras de 14 a 17 podemos ver que, nas interações com água e metanol, para a molécula CHF₃ observou-se que há formação de ligações de hidrogênio, tanto com água como com metanol, na ligação $C-H \cdots O$, com comprimentos aproximadamente iguais (2,28Å com água e 2,26Å com metanol). Verificou-se, também, que a introdução de uma molécula de água faz aparecer três modos de vibração, entre as vibrações da molécula isolada, e na região fora dos extremos de vibração não há nenhum modo de vibração. Com a interação com a molécula de metanol, observou-se que introduz-se dois modos de vibração com valores menores, entre as vibrações da molécula isolada, contudo, fora dos extremos de vibração da molécula isolada, temos 05 modos de vibração, fazendo com que aumentem as intensidades absorvidas.

Na molécula de CH₂F₂, a ligação de hidrogênio se forma em $O-H \cdots F$, também com valores aproximadamente iguais, sendo eles 2,31Å com a água e 2,33Å com metanol.

Tratando das frequências, observou-se que a interação com água gera a introdução de um modo de vibração entre as vibrações da molécula isolada e dois modos de vibração fora dos extremos de vibração, enquanto que o metanol introduz dois modos de vibração entre os da molécula isolada e 05 fora dos extremos.

Para CH_3F observaram-se dois picos de absorção de energia, dentro da janela atmosférica, enquanto que os outros valores são extremamente pequenos, sendo os mesmos 1,5, 1,46, 0,89 km/mol. A interação com a molécula de metanol faz com que as intensidades absorvidas adquiram maiores valores e com número maior de modos de vibração (dois modos de vibração) entre os da molécula isolada. Verificou-se, também, que há formação uma ligação de hidrogênio, para $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$, com valores de 2,03Å com água e 2,04Å com metanol.

Para a molécula de CClF_3 , observou-se que não há formação de ligações de hidrogênio, de modo que as interações são mais fracas que as moléculas possuidoras de hidrogênio em sua composição. As ligações observadas são não-convencionais, do tipo dipolo-dipolo, fazendo com que as vibrações sejam praticamente independentes. Analisando os modos de vibração, com a água há 02 modos de vibração entre as frequências das moléculas isoladas, enquanto que o metanol insere apenas 01 modo, havendo 06 modos fora dos extremos de vibração.

Na molécula de CCl_2F_2 , verificou-se que a redução do número de moléculas de flúor faz surgir ligações de hidrogênio, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$, com comprimentos de 2,21Å com a água e 2,35Å com metanol, promovendo, assim, um acoplamento mais intenso. Analisando as frequências de vibração, observou-se que a água introduz 03 modos de vibração entre os da molécula isolada, enquanto que o metanol introduz 05 modos de vibração e mais 02 modos fora dos extremos, porém, com valores muito pequenos, 0,92 e 16,72 km/mol.

Para o CCl_3F , não há formação de ligações hidrogênio convencionais como visto nas moléculas anteriores. Neste caso, há formação de ligações não convencionais dipolo-dipolo em $\text{C}-\text{Cl}\cdots\text{O}$, com comprimentos da ordem de 2,96Å para a água e 2,90Å para o metanol. Observando os modos de vibração, verificou-se que a interação com a molécula de água introduz dois modos de vibração entre os da molécula isolada e cria um modo fora dos extremos de frequência, enquanto que o metanol insere, também, dois modos de vibração entre os da molécula isolada, contudo, na região fora dos extremos temos 05

modos, sendo que os de menor frequência apresentam maior intensidade absorvida e os de maior frequência possuem menores intensidades absorvidas.

	ω	$\Delta\omega$	I_{MAX}	ΔI_{MAX}
CHF ₃	1177,68		335,52	
CHF ₃ + 1H ₂ O	1161,91	-15,77	365,54	30,02
CHF ₃ + 1CH ₃ OH	1161,69	-15,99	327,54	-7,98
CH ₂ F ₂	1112,94		275,57	
CH ₂ F ₂ + 1H ₂ O	1089,65	-23,29	257,22	-18,35
CH ₂ F ₂ + 1CH ₃ OH	1074,42	-38,52	344,62	59,05
CH ₃ F	1074,99		113,92	
CH ₃ F + 1H ₂ O	1047,93	-27,06	118,78	4,86
CH ₃ F + 1CH ₃ OH	1046,43	-28,56	140,52	26,6
CClF ₃	1131,82		532,93	
CClF ₃ + 1H ₂ O	1132,21	0,39	520,07	-12,86
CClF ₃ + 1CH ₃ OH	1128,24	-3,58	499,36	-33,57
CCl ₂ F ₂	957,40		420,93	
CCl ₂ F ₂ + 1H ₂ O	965,48	8,14	411,54	-9,39
CCl ₂ F ₂ + 1CH ₃ OH	1146,80	189,4	231,61	-189,32
CCl ₃ F	885,23		266,84	
CCl ₃ F + 1H ₂ O	878,94	-6,29	267,07	0,23
CCl ₃ F + 1CH ₃ OH	878,78	-6,45	261,50	-5,34

Tabela 10 – Valores das frequências e intensidades máximas absorvidas na janela atmosférica calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas intermediárias isoladas e com microsolvatação.

	I_{total}	$I_{J/A}$	%
CHF ₃	951,81	782,93	82,3
CHF ₃ + 1 H ₂ O	1505,15	829,17	55,1
CHF ₃ + 1CH ₃ OH	1439,22	1006,45	70,0
CH ₂ F ₂	524,25	408,93	78,0
CH ₂ F ₂ + 1H ₂ O	1120,86	419,61	37,4
CH ₂ F ₂ + 1CH ₃ OH	1076,52	627,58	58,3
CH ₃ F	222,17	116,92	52,6
CH ₃ F + 1H ₂ O	897,80	121,12	13,5
CH ₃ F + 1CH ₃ OH	884,44	273,78	31,0
CClF ₃	1250,86	1221,22	97,6
CClF ₃ + 1H ₂ O	1760,63	1222,71	69,4
CClF ₃ + 1CH ₃ OH	1668,89	1302,20	78,0
CCl ₂ F ₂	1011,52	1001,30	99,0
CCl ₂ F ₂ + 1H ₂ O	1607,69	1017,38	63,3
CCl ₂ F ₂ + 1CH ₃ OH	1504,01	1087,56	72,3
CCL ₃ F	739,92	737,94	99,7
CCL ₃ F + 1H ₂ O	1265,10	724,80	57,3
CCL ₃ F + 1CH ₃ OH	1199,54	858,37	72,0

Tabela 11 – Valores das intensidades total e dentro da Janela Atmosférica e a correspondente porcentagem absorvidas calculadas usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas intermediárias isoladas e com microsolvatação.

Na tabela 9, verificou-se a tendência das frequências das intensidades máximas sofrerem deslocamento para menores frequências (deslocamento para o vermelho – *red shift*) para as moléculas CHF₃, CH₂F₂, CH₃F e CCl₃F, com interação com a molécula de água e metanol. A moléculas de CClF₃ e CCl₂F₂ apresenta um comportamento diferente, a primeira mostra um leve aumento da frequência na interação com uma molécula de água e com o metanol redução, enquanto a segunda apresenta valores crescentes na frequência, deslocamento para o azul (*blue shift*). A partir da tabela 9 podemos fazer a análise das variações das frequências e intensidades máximas. A mesma mostra que a introdução da molécula de metanol gera aumento na variação da frequência associada à intensidade máxima, para todas as moléculas, sendo que tal variação está ligada à variação na

intensidade máxima absorvida (as variações são determinadas em relação à molécula isolada), onde a variação máxima de frequência, com valor $\Delta\omega_{\text{máx}} = 189,40 \text{ cm}^{-1}$, gera $\Delta I_{\text{máx}} = -189,32 \text{ km/mol}$, para a molécula de CCl_2F_2 . Fazendo uma comparação entre as frequências e intensidades máximas, observamos que as moléculas de CH_3F e CClF_3 , apresentam, para a redução das frequências, um aumento nas intensidades absorvidas. Para o CH_3F , temos aumento de 9% com água e 3% com metanol e para CClF_3 , temos aumento da ordem de 4% com a água e 23% com o metanol. Para a molécula de CCl_2F_2 , observou-se aumento no valor da frequência, deslocamento para o azul, ou seja, blue shift, contudo, o aumento da frequência mostra uma redução na intensidade absorvida, sendo que a introdução de uma molécula de água reduz a intensidade em 2%, enquanto que a introdução do metanol gera 45%.

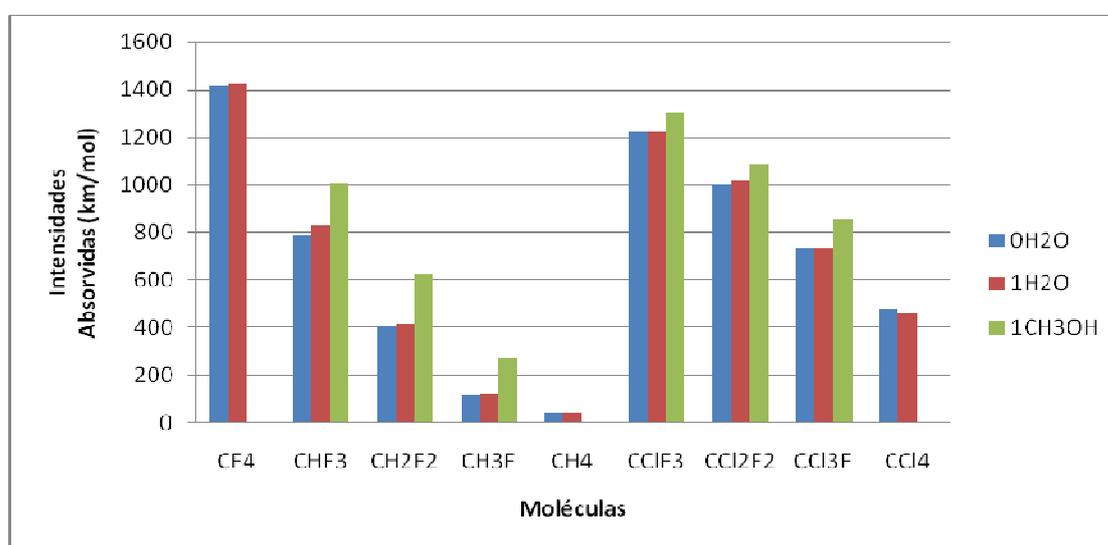


Figura 18 – Valores das intensidades absorvidas na janela atmosférica usando método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com micro-solvatação, sendo os solventes a água (H_2O) e o metanol (CH_3OH).

Analisando as energias absorvidas, a tabela 10 apresenta os valores totais das intensidades absorvidas dentro da janela atmosférica. Nela observou-se que a introdução da molécula de metanol gera energias totais absorvidas menores quando comparadas às absorvidas com a molécula interagindo com a água, o menor valor ocorrendo para $\text{CH}_3\text{F}+\text{CH}_3\text{OH}$ com valor de 884,44 km/mol, enquanto o maior aparece em $\text{CClF}_3+\text{CH}_3\text{OH}$, com valor de 1668,89km/mol. Contudo, a fração absorvida dentro da janela atmosférica, com a interação com metanol, é maior que as absorções de energias com a interação com a molécula de água, sendo que, percentualmente, a molécula de CClF_3 com 78% da energia total absorvida dentro da janela atmosférica, seguido da CCl_2F_2

com 72,3%. A molécula de CH₃F absorve a menor quantidade de energia. Neste caso, apenas 31% da energia total é absorvida dentro da janela atmosférica.

Através dos valores descritos na tabela 10, observou-se, percentualmente, que as energias absorvidas dentro da janela atmosférica para as moléculas isoladas apresentam valores maiores que as energias absorvidas com as interações com a molécula de água e metanol, sendo que a molécula de CHF₃ apresenta menor diferença, quanto interage com o metanol.

A figura 16 mostra as energias absorvidas para as moléculas isoladas e com interação com molécula de água e de metanol. Nela verificou-se que as moléculas que interagem com o metanol apresentam energias absorvidas com maiores valores, que os da interação com a água e que a sequência CClF₃→CCl₂F₂→CCl₃F possuem energias absorvidas, dentro da janela atmosférica, que as moléculas da sequência CHF₃→CH₂F₂→CH₃F. Ou seja, partindo de CF₄, a troca de flúor por cloro gera maior absorção de energia que a troca de flúor por hidrogênio. Contudo, a molécula de CF₄ apresenta isolada ou com interação com a molécula de água, apresenta à maior intensidade absorvida sendo ela a molécula com maior potencial para o aquecimento global.

Outra forma de análise é observar as intensidades de infravermelho absorvidas para o aglomerado (soluto + metanol) – I_{AGLOM} e a soma das intensidades absorvidas pelas moléculas do soluto e do metanol isoladas – I_{ISOL}, ou seja, considera-se a intensidade absorvida pelo soluto isolado e se faz a soma com intensidade absorvida pela molécula de metanol isolada, e em seguida, fazer uma comparação entre seus valores, com o objetivo de averiguar se as intensidades absorvidas possuem propriedade aditiva. Assim teremos:

$$I_{ISOL} = I_{ISOLADO}^{SOLUTO} + I_{ISOLADO}^{METANOL}$$

Usando os valores relacionados na figura 13, verificou-se que a molécula de metanol absorve, dentro da janela atmosférica, um total de 142,01kcal/mol.

Para as moléculas de CHF₃, CH₂F₂ e CH₃F (HFC's intermediários) observamos que a absorção total do aglomerado é maior do que a soma das intensidades isoladas, ou seja, I_{AGLOM} > I_{ISOL}, sendo eles da ordem de +9%, +14% e +6%, respectivamente. Enquanto que para as moléculas de CClF₃, CCl₂F₂ e CCl₃F (CFC's intermediários) apresentam valores da

absorção total do aglomerado menores do que a soma das intensidades isoladas, ou seja, $I_{AGLOM} < I_{ISOL}$, sendo eles da ordem de -5%, -5% e -3%, respectivamente. Tais diferenças entre as absorções estão, provavelmente, associadas ao fato de que as moléculas de HFC's apresentam ligações de hidrogênio mais fortes que os CFC's.

Capítulo 4 - Conclusão

Pretende-se mostrar como as moléculas de efeito estufa, usadas neste trabalho, reagem ao sofrerem interações com moléculas de solvente, neste caso a água. Assim, foi feita uma análise detalhada de seu comportamento quando está isolada e, em seguida, com microssolvatação de até três moléculas de água. As estruturas moléculares do sistemas formado por nove moléculas divididas em duas sequências (sequência 1: $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CHF}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{CH}_4$ e sequência 2: $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CClF}_3 \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{F} \rightarrow \text{CCl}_4$) foram otimizadas em nível *ab initio* usando o programa Gaussian 03 [72], usando dois métodos: Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional B3LYP e Teoria de perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2), usando, para os dois os conjuntos de funções de bases, Base1:6-311++G(d,p) [55,56] e Bases 2: aug-cc-pVDZ [73]. Neste caso, tem-se dois métodos e dois conjuntos de bases, formando quatro modelos usados neste trabalho. Após as otimizações das geometrias, foi feita a análise em quatro frentes: análises estrutural, energética, elétrica e vibracional. Todos os cálculos foram realizados tendo todas as frequências vibracionais positivas, indicando que, para todos os sistemas temos o mínimo global da superfície da energia potencial.

A análise das estruturas mostrou que a microssolvatação não altera significativamente a estrutura interna das moléculas, ou seja, as distâncias das ligações apresentaram pequenas diferenças entre os métodos, nas ligações do carbono central e os outros átomos da estrutura e os ângulos das ligações. Essas observações foram feitas considerando a molécula isolada e depois com a introdução da microssolvatação com uma e duas moléculas de água. Contudo, a introdução da microssolvatação altera a estabilidade molecular com a variação do número de ligações de hidrogênio convencional e não convencional. Para as moléculas da sequência 1 que apresentam formação de ligações de hidrogênio, passando da interação com uma e depois com duas moléculas de água, há redução no comprimento das ligações de hidrogênio com exceção da ligação $O-H \cdots F$ na molécula de CHF_3 para o método MP2/aug-cc-pVDZ apresentando variação na energia de ligação da ordem de 8,055 kcal/mol (de -4,38 kcal/mol com uma molécula de água para -12,435 kcal/mol para duas moléculas de água). Para a sequência 2, trocando flúor por cloro nas ligações, ocorre redução no número de ligações de hidrogênio convencionais, existindo ligações não convencionais, mas com estruturas de mínima energia.

Na parte energética, a comparação entre as sequências 1 e 2, mostrou que os valores da energia de ligação corrigida na sequência 1 são maiores que os da sequência 2, visto que, a mesma apresenta um número maior de ligações de hidrogênio e com comprimentos menores. As correções para erro de superposição de base foram feitas na usando o método tradicional de Boys e Bernardi (BSSE-BB) e o de Turi e Dannenberg (BSSE-TD). Foi observado que as correções feitas usando BSSE(TD) são maiores, para as moléculas da sequência 2 na troca de F por Cl, em todos métodos, e que a introdução de mais uma molécula de água aumenta o número de interações aumentando, assim, o percentual de correção de BSSE(TD), sendo que a maior correção é vista em CCl₃F.

Associada à formação das ligações de hidrogênio convencionais e não convencionais, tem-se a distorção das moléculas gerada pela microssolvatação. Foi observado que as moléculas com simetria esférica, CF₄, CH₄ e CCl₄, apresentam a grande estabilidade estrutural gerando pequenas distorções. Contudo, para as moléculas intermediárias, trocando F por H e F por Cl, a distorção tende a aumentar. Com relação a esse aumento, foi observado que as moléculas intermediárias da sequência 1 possuem maiores distorções visto que a interação com as moléculas de águas gera o surgimento de fortes ligações de hidrogênio entre elas e com as moléculas de solvente. Comparando os métodos, os valores das energias de distorção para B3LYP são menores em relação ao MP2, com exceção para o CH₄, que apresenta valores aproximadamente iguais na base 2 e para o CH₂F₂ tem-se os maiores valores da distorção, com valor 0,095kcal/mol na base 1 e de 0,077kcal/mol na base 2.

Tais distorções também estão associadas às alterações na distribuição das cargas, onde os átomos do carbono central e de hidrogênio sofrem aumento de suas cargas, enquanto, o átomo de flúor tem sua carga oscilando, com o surgimento das ligações de hidrogênio. A interação com moléculas de água altera a distribuição de cargas, fazendo com que ocorra deslocamento de elétrons, que alteram a carga do carbono central. Na substituição F→H, tem-se a tendência da carga para valores negativos, enquanto a carga do flúor e do hidrogênio, nas ligações $C-F\cdots H-O$, aumentam. Para as moléculas da sequência 2, as moléculas CF₄ e CCl₄, a carga do carbono central possui positivo, enquanto que as intermediárias as cargas do carbono central são negativas, apresentando valores das cargas oscilando com a introdução de moléculas de água e com a troca F→Cl.

Essas alterações na distribuição de carga e interações com as moléculas de água fazem com que ocorram variações de momento de dipolo, sendo que distribuições assimétricas de cargas geram valores de dipolo maiores e, por sua vez, distribuições simétricas, geram momentos de dipolo cada vez menores. Assim, a introdução das moléculas de água faz com que o momento de dipolo aumente. É o caso de CCl_4 , CCl_3F , CClF_3 , CF_4 . Para CH_3F e CH_2F_2 , notou-se que até com duas moléculas de água o valor do momento de dipolo diminui. Contudo, ao se fazer interação com três moléculas de água, o seu valor aumenta bruscamente. Foi feita, a título de curiosidade, a microssolvatação com uma molécula de metanol e observou-se que para as moléculas intermediárias da sequência 1, na interação com uma molécula de água ou com metanol ocorre decréscimo do momento de dipolo, sendo que a interação com metanol gera menores reduções. Na sequência 2, o valor do momento de dipolo aumenta, estando a maior contribuição associada a interação com a molécula de água.

Na comparação com valores experimentais para o momento de dipolo, os resultados se mostram muito próximos dos calculados usando os quatro modelos empregados. O método B3LYP fornece, para a maior parte das moléculas, valores mais próximos dos experimentais, sobressaindo-se a base 2 em relação à base 1. Para o método MP2, tem-se apenas dois valores satisfatórios, um na base 1 (para CCl_3F) e outros na base 2 (para CH_3F). Porém, se usarmos bases com número maior de funções obteremos resultados mais satisfatórios, é o caso das moléculas de CH_4 , CF_4 e CCl_4 , foi feito o cálculo para a molécula isolada, com as funções triplo zeta (aug-cc-pVTZ) e quádruplo zeta (aug-cc-pVQZ), mostrando valores muito próximos dos experimentais.

Pode-se também associar ao momento de dipolo a polarizabilidade média e a anisotropia da polarizabilidade, pois estão associadas à distribuição de carga e como ela afeta a estabilidade eletrônica. Analisando a polarizabilidade média, observou-se que ela apresenta valores crescentes com as interações com as moléculas de água, em todos os sistemas moleculares. Contudo, as moléculas da sequência 2 apresentam maiores valores que as das sequência 1. Foi observado também que os valores em MP2 são menores que em B3LYP, bem como os valores da base 1 são menores que os da bases 2. Um dado interessante é que, nas bases 1 e 2, os valores da polarizabilidade média são aproximadamente iguais. Para as moléculas terminais, tem-se a seguinte ordem de polarizabilidade: $\text{CCl}_4 > \text{CF}_4 > \text{CH}_4$. Na anisotropia, espera-se que as moléculas simétricas

apresentem valores aproximadamente nulos, o que foi observado nas moléculas terminais isoladas. Porém, com a introdução das moléculas de água, essas moléculas perdem a simetria, ocorrendo a maior perda de simetria em CCl_4 , para os quatro modelos. Para as moléculas intermediárias as oscilações da anisotropia são bruscas para as duas sequências.

Analisando a energia absorvida no infravermelho, verificou-se que, partindo da molécula de CF_4 , a substituição $\text{F} \rightarrow \text{H}$ ou $\text{F} \rightarrow \text{Cl}$, acarreta redução da absorção de energia, seja isolada ou com interação com as moléculas de água, sendo que as da sequência 2 apresentam maior absorção. Dentre todas as moléculas estudadas, o CF_4 é a que apresenta maior absorção de energia, sendo ela a mais ativa das moléculas de efeito estufa. Observando a energia absorvida dentro da janela atmosférica, verificou-se que a introdução de moléculas de água não gera grandes variações nas intensidades absorvidas, com exceção do CF_4 , onde a interação com três moléculas de água, gera uma grande variação, com valor de 582,04 km/mol. Comparando as intensidades absorvidas dentro da janela atmosférica, observou-se que o CF_4 apresenta maior absorção (mais ativo), seguido do CCl_4 e, por fim, o CH_4 . Tais variações nas intensidades absorvidas poderiam estar ligadas às formações de ligações de hidrogênio, porém, foi observado que as moléculas da sequência 1, onde há formação de fortes ligações de hidrogênio, absorvem menor energia que as da sequência 2, onde as ligações são mais fracas.

Observando as frequências ativas dentro da faixa da janela atmosférica, as moléculas da sequência $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CHF}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{CClF}_3$ a introdução da microssolvatação com moléculas de água gera variação das frequências máximas, fazendo com que sofram deslocamentos para frequências menores, ou seja, com frequências tendendo para o vermelho (*red shift*), enquanto que na sequência $\text{CCl}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{F} \rightarrow \text{CCl}_4$, temos deslocamento para frequências maiores, ou seja, tendendo para o azul (*blue shift*).

Na interação com as moléculas de água, não há aumento do número de modos de vibração dentro da janela atmosférica. Porém, quando a interação é feita com a molécula de metanol encontrou-se um aumento do número dos modos de vibração dentro da janela atmosférica, visto que a interação com metanol gera ligações de hidrogênio convencionais e não-convencionais mais intensas que as formadas com as moléculas de água. Isso gera aumento nas intensidades absorvidas, havendo tendência das frequências das intensidades máximas sofrerem deslocamento para menores valores (deslocamento para o vermelho –

red shift) para as moléculas CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F , CClF_3 e CCl_3F , enquanto o CCl_2F_2 , apresenta um aumento no valor da frequência, sofrendo deslocamento para o azul, ou seja, *blue shift*.

No início deste trabalho, idealizou-se a microssolvatação com moléculas de água, visto que tinha-se o interesse em averiguar uma situação real na atmosfera (a grande quantidade de moléculas de água em suspensão) para verificar como as moléculas do soluto se comportam em meio às moléculas de água. Por curiosidade fez-se a microssolvatação com o metanol e chegou-se à conclusão que as interações com metanol são eficientes do ponto de vista do aquecimento global, de modo que sua liberação na atmosfera indica maior incremento na temperatura global. Da mesma forma que a liberação de moléculas de HFC's, de início foram tidas com a chave para substituir os CFC's usados nos equipamentos de refrigeração. Contudo observou-se que as moléculas de HFC absorvem intensidades de energia próximas às dos CFC's, indicando que o seu lançamento na atmosfera contribui positivamente para a proteção da camada de ozônio mas, negativamente quanto ao aquecimento global, seja na interação com moléculas de água ou metanol.

Finalizando, verificou-se que as moléculas de HFC's absorvem um valor maior da intensidade de infravermelho quando estão formando um aglomerado com moléculas de metanol do que quando as moléculas estão isoladas e suas intensidades são somadas. Por outro lado, as moléculas de CFC's, mostram-se com comportamento inverso, ou seja, a formação dos aglomerados diminuem a absorção das intensidades de infravermelho, quando comparadas com as moléculas isoladas, mostrando que as moléculas de HFC tem sua eficiência de absorção aumentada na formação de aglomerados.

Perspectivas Futuras

O ponto de partida foi a consideração das moléculas de GHG's em ambiente microssolvatado com moléculas de água e metanol. Contudo, deve-se considerar uma situação real, ou seja, a interação dessas moléculas com número maior de moléculas dos solventes, usando os métodos de simulação computacional (dinâmica molecular ou Monte Carlo).

Seguindo esta linha, pode-se verificar como aglomerados das moléculas do soluto, formando uma espécie de nuvem, que pode interagir com outras moléculas presentes na atmosfera e determinar parâmetros elétricos e termodinâmicos, e se possível, prever quais ligações podem absorver menos energia e poder controlar a temperatura atmosférica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.mudancasclimaticas.andi.org.br/content/gases-de-efeito-estufa-gee>.
- [2] <http://www.prof2000.pt/users/filipe/pessoa/ambiente/problemas-ambiente.htm>.
- [3] M. A. Tomasoni, K. R. Tomasoni, *Atmosfera em transformação: o ozônio e os CFCs, certezas e incertezas*.
- [4] J. O. Ayoade, *Introdução à climatologia para os trópicos*. São Paulo (1986).
- [5] Relatório: IPCC-Climate Change 2001.
- [6] *The Scientific Case for Modern Anthropogenic Global Warming - Monthly Review*.
www.monthlyreview.org.
- [7] R. Parson, *What is an "Ozone Depletion Potential?"* – stason.org.
- [8] P. P. Bera, J. S. Francisco and T. J. Lee, *J. Phys. Chem. A* , **113**, 12694-12699 (2009).
- [9] Relatório: IPCC-Climate Change 2007.
- [10] <http://g1.globo.com/Noticias/Ciencia/0,,MUL18807-5603-81,00.html>.
- [11] <http://www.jonh-daly.com/ges/surftmp/surftemp.htm>.
- [12] Wikipédia: *Aquecimento Global*.
- [13] A. A. Mozeto, *Química Atmosférica. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola* -Edição especial. Maio (2001).
- [14] M. Tolentino, R. C. Rocha Filho, *Química no Efeito Estufa. Química Nova na Escola*. N° 8, Novembro 1998.
- [15] C. R. Leandro, *Agricultura e Aquecimento Global: Efeitos e Soluções*, Revista Eletrônica Thesis (2008).
- [16] Agenda 21, *Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente*.
- [17] R. P. Turco, *Earth under siege: from air pollution to global change*. (2nd ed) Oxford University Press (2002).
- [18] C. Lentine, *Introdução a Oceanografia – Módulo 3 – Oceanografia Física*.
- [19] E. Echer, M. P. Souza, N. J. Schuch, *The Beer's law applied to the earth's atmosphere*, *Rev. Bras. Ensino Fís.* **23** (3), 276 (2001).
- [20] <http://www.eduspace.esa.int/subtopic/default.asp?document=295&language=pt>.
- [21] IPCC reports (1996,1999,2001)
- [22] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York (1982).
- [23] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Annl. Phys.* **84**, 457 (1927).

- [24] J. D. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física. São Paulo (2004).
- [25] M. A. Castro, S. Canuto, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Ed. N. H. Morgon, K. Coutinho, Editora Livraria da Física, São Paulo (2007).
- [26] J. P. Lowe, K. A. Peterson, *Quantum Chemistry*. 3a. Ed. Ed Elsevier. 2006.
- [27] I. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall. 4a. Edição (1991).
- [28] K. Flensberg, H. Bruus, *Introduction to Many-Body Quantum theory in condensed matter physics*. 1a. Edição (2002).
- [29] R. McWeeny, B.T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London – 1a. Edição Revisada (1976).
- [30] A. Werneck, *Cálculos Quânticos. IV Escola de Modelagem Molecular em Sistemas Biológicos*.
- [31] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley. New York (1999).
- [32] E. F. Laschuk, P. R. Livotto, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Ed. N. H. Morgon, K. Coutinho, Editora Livraris da Física, São Paulo (2007).
- [33] A. L. Companion, *Ligação Química*. Ed. Edgar Blücher, São Paulo (1975).
- [34] P. Fulde, *Correlações Electron em Moléculas e Sólidos*. Springer (1995).
- [35] R. McWeeny, *Métodos de Mecânica Molecular Quantum*. Academic Press, Londres (1992).
- [36] C.C.J. Roothman, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1961).
- [37] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 111, (1928).
- [38] V. A. Fock, *Z. Physik.* **61**. 126 (1960).
- [39] N.H. Morgon, R. Custódio, *Química Nova*, **18**(1), 44-55 (1995).
- [40] A. Machado, P. Chaudhuri, Dissertação de Mestrado: *Efeito das Ligações de hidrogênio em propriedades de aglomerados de moléculas interestelares*. UFAM (2008).
- [41] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, **864-871** (1964).
- [42] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133-1138 (1965)
- [43] R.G. Parr, W. Yang, Oxford University Press: New York, 1898; Vol. 16 (1989).
- [44] A.D. Becke, *Chem, adj. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [45] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [46] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [47] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- [48] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200-11 (1980).
- [49] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 8822-24.

- [50] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- [51] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B, **23**, 5048 (1981).
- [52] J. Stark, S. K. Preuss, Akad. Wiss. Berlin **47**, 932 (1913).
- [53] C.S. Costa, Dissertação: *Métodos teóricos na investigação da estrutura eletrônica do Resveratrol e derivados*. UFPA (2004).
- [54] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **51**, 2657 (1969).
- [55] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. **102**, 939 (1980).
- [56] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. **104**, 2797 (1982).
- [57] W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, J. Amer. Chem. Soc. **104**, 5039 (1982).
- [58] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **54**, 724 (1971).
- [59] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **56**, 2257 (1972).
- [60] P. C. Hariharan, J. A. Pople, Mol. Phys. **27**, 209 (1974).
- [61] S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **42**, 1293 (1965).
- [62] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. **53**, 2823 (1970).
- [63] J. Almlöf, P. R. Taylor, J. Chem. Phys. **86**, 4070 (1987).
- [64] J. Almlöf, P. R. Taylor, Adv. Quantum Chem. **22**, 301 (1991).
- [65] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993).
- [66] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992).
- [67] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [68] K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **100**, 7410 (1994).
- [69] Gaussian 03, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, Jr., Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Lyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Menucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Peterson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Startman, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. malick, A.D. rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefano, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara,

M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).

[70] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).

[71] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).

[72] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 163 (1998).

[73] F. Hibbert, J. Emsley, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **26**, 255 (1990).

[74] J. Bernstein, M. C. Etter, L. Leiserowitz, *The Role of Hydrogen Bonding in Molecular Assemblies in Structure Correlation*, Ed. H.-B. Bürgi and J.D. Dunitz, VCH, p. 431 (1994).

[75] J. C. MacDonald, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **94**, 2383 (1994).

[76] U. Koch, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9747 (1995).

[77] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.*, **100**, 4253-4264 (2000).

[78] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press. New York (1997).

[79] G.R. Desiraju, T. Stainer, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press. New York (1999).

[80] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding*, Oxford University Press. New York (1997).

[81] S. Suzuki, P.G. Green, R.E. Bumgarner, S. Dasgupta, W.A. Goddard III, G.A. Blake, *Science*, **257**, 942 (1992).

[82] R.N. Pribble, A.W. Garret, K. Haber, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.*, **103**, 531 (1995).

[83] W. L. Meerts, I. Ozier, *J. Chem. Phys.* **75**, 596 (1981).

[84] M.P. Bogaard, B.J. Orr, *International Review of Science, Physical Chemistry, Molecular Structure, and Properties*, Buckingham, A.D., Ed. London: Butterworths, Ser. 2, **2**, 149 (1975).

[85] A. D. Buckingham, R. L. Disch, *Proc. R. Soc. A*, **273**, 275 (1963).

[86] A.C. Legon, A.L. Wallwork, H.E. Warner, *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 97 (1992).

[87] A.C. Legon, B.P. Roberts, A.L. Wallwork, *Chem. Phys. Lett.*, **173**, 107 (1990).

[88] T. Steiner, D.R. Desiraju, *Chem. Commun*, **891** (1998).

[86] S. Djafari, H.D. Barth, K. Buchhold, B. Brutschy, *J. Chem. Phys.*, **107**, 10573 (1997).

[87] S. Djafari, G. Lembach, H.D. Barth, B. Brutschy, *Z. Phys. Chem.*, **195**, 253 (1996).

[88] T. Steiner, M. Tamm, A. Grzegorzewski, M. Schulte, N. Veldman, A.M.M. Schreurs, J.A. Kanters, J. Kroon, J. van der Maas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, **2**, 2441 (1996).

[89] A. M. Andrews, K.W. Hilling II, R.L. Kuczkowski, *J. Chem. Phys.*, **173**, 1783 (1992).

- [90] T. Staerner, E.B. Starikov, A.M. Amado, J.J.C. Teixeira Dias, J. Chem. Soc., Perkin Trans, **2**, 1321 (1995).
- [91] P.A. Block, M.D. Marshall, L.G. Pedersen, R.E. Miller, J. Chem. Phys., **96**, 7321 (1992).
- [92] M. Sadupe, R. Rios, V. Branchadell, T. Nicholas, A. Oliva, J.J. Danneneber, J. Am. Chem. Soc., **119**, 4232 (1997).
- [93] <http://pt.wikipedia.org>
- [94] D.A. McQuarrie, J.D. Simon, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books (1997).
- [95] T. V. M. Fileti, Tese de Doutorado: *Estabilidade isomérica e ligações de hidrogênio em agregados são líquidas*. Universidade de São Paulo - USP (2006).
- [96] S. F. Boys, Bernardi, Mol. Phys. **19**, 553 (1970).
- [97] S. Simon, M. Duran, J. Dannenberg, J. Chem. Phys **105**, 1024 (1996).
- [98] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho - 2ª Edição* – São Paulo - Editora UNESP (2008).
- [99] <http://reocities.com/Vienna/choir/9201/espectrometria2.htm>.
- [100] R.P.S. Wuó, Tese de Mestrado: *Síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas de $Vox/Ta_2O_5-Al_2O_3$ para áreação de decomposição do isopropanol*. Lorena (2010).
- [101] P.P. Bera, J.S. Francisco, T.J. Lee. PNAS, **107**, 9049-9054 (2010).
- [102] I. Alkorta, S. Maluendes. J. Phys. Chem, **99**, 6457-6460 (1995).
- [103] B.J.C. Cabral, R.C. Guedes, R.S. Pai-Panandiker, C.A.N. Castro, Phys. Chem., **3**, 4200-4207 (2001).
- [104] M.M. Maricq, J.J. Szente, M.D. Hurley, T.J. Wallington, J. Phys. Chem., **98**, 8962-8970 (1994).
- [105] S. Papasavva, S. Tai, A. Esslinger, K.H. Illinger, J.E. Kenny, J. Phys., **99**, 3438-3443 (1995).
- [106] ArgusLab 4.0.1, M. A. Thompson, Seattle, WA Planaria Software LLC (2004).
- [107] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993).
- [108] <http://200.156.70.12/sme/cursos/EQU/EQ20/modulo1/aula0/aula03/04.html>.
- [109] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, *Quantum Mechanics*. Wiley, N.Y. (1997).
- [110] R. G. Brewer, Phys. Rev. Lett. **25**, 1639. (1970).
- [111] P. Chaudhuri, S. Canuto, Chem. Phys. Let. **491**, 86-90 (2010).
- [112] C.L. Darling, H.B. Schlegel, J. Phys. Chem, **98**, 558-5861 (1994).

- [113] K. K. Hinchcliff, N. H. Ueda, K. Tawa, T. Sugino, Y. Shmizu, K. Ohta, *J. Phys. Chem.*, **104**, 4723 (2000).
- [114] S. Canuto, *Rev. Brasileira de Física* **18**, 121 (1988).
- [115] A. Machado, S. Chakraborty, P. Chaudhuri, *Rayleigh light scattering from hydrogen-bonded dimers of small astrophysical molecules*.
- [116] M. P. Bogaard, A. D. Buckingham, R. K. Pierens, A. H. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **174**, 3008 (1978).
- [117] A.D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.*, **12**, 107 (1967).
- [118] M. P. Bogaard, A.D. Buckingham, M.G. Corfield, D.A. Dunmur, A.H. White, *Chem. Phys. Let.*, **12**, 558 (1972).
- [119] A. D. Buckingham, B. J. Orr, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 673 (1969).
- [120] P. M. Arruda, Dissertação de Mestrado: *Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas*. UFES (2009).
- [121] D.F.T. Silva, Tese de doutorado: *Caracterização e modelagem dos fenômenos anisotrópicos do colágeno após irradiação Com laser polarizado de emissão vermelha*. IPEN – São Paulo (2007).
- [122] http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd459/materia_tecnica1.html.
- [123] <http://www.panoramaambiental.com.br/?pg=artigos&id=1362>.
- [124] <http://pt.scribd.com/doc/3395760/Quimica-Aula-10-Estequiometria>.
- [125] <http://www.noticiasautomotivas.com.br/co2-pode-virar-metanol-segundo-cientistas/>
- [126] D. M. Larkin, W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **38**, 2329 (1963).
- [127] P. A. Steiner, W. Gordy, *J. Mol. Spectrosc.* **21**, 291 (1966).
- [128] J. S. Muenter, *J. Chem. Phys.* **48**, 4544 (1968).
- [129] C. W. Meyer, G. Morrison, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3860 (1991).
- [130] C. W. Meyer, G. Morrison, *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 409 (1991).
- [131] L. G. Christophouro, J. K. Olthoff, M. V. V. S. Rao, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, No. 1 (1997).
- [132] R. D. Nelson, Jr., D. R. Lide, Jr., A. A. Maryott, *Select Values of Electric Dipole Moments for Molecules in Gas Phase*. NSRDS-NBS 10. U.S. GPO, Washington, DC (1967).
- [133] H. Sutter, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **52**, 132 (1970).
- [134] C.K. Miller, J. F. Ward, *Phys. Rev. A*. **16**, 3 (1977).
- [135] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte, Funktionen. Neue Serie, Grupe II, Atom- und Molekularphysik, Band 6*, Springer-Veriag, Berlin (1974).

[136] <http://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/showprop.php?cmpid=1505>.

[137] I. Al-Malah Kamal. *J. Mol. Model*, **17**; 1029-1034 (2011).

APÊNDICES

Apêndice A - Detalhes sobre o aquecimento global

Como mencionado anteriormente, para se entender o aquecimento global é necessário que se estabeleça uma linha de pensamento que trata sobre os tipos de gases de efeito estufa que se considerou neste trabalho, como são lançados na atmosfera e sua concentração nela e como se dá absorção da radiação eletromagnética que atinge a Terra.

De início, esta-se considerando, como gases de efeito estufa: o metano, os hidrofluorcarbonos (HFC), os perfluorcarbonos(PFC) e os clorofluorcarbonos(CFC). Sua emissão pode ocorrer de modo natural (antropogênico) ou industrial. Verifica-se que a evolução nos processos agropecuários e industriais produz uma quantidade cada vez maior desses gases são lançados na atmosfera, ocasionando com isso uma maior quantidade de energia absorvida na atmosfera e com isso, aumentando sua temperatura.

A estrutura das regiões da atmosfera também deve ser observada, visto que a temperatura tem influência direta nas regiões próximas à superfície. A sua estrutura quase sempre é definida de acordo com as variações da temperatura com a altitude. A Figura 3 apresenta essas regiões com as suas principais espécies químicas e temperaturas típicas (Manahan, 1984; 1993; Moore e Moore, 1976) [13]. Observou-se que a troposfera é a parte considerada e que nela há predominância de moléculas como N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O e como sua concentração varia com a altitude e pressão. As outras moléculas de efeito estufa não aparecem na figura, mas, obedecem à mesma escala de concentração. Gases como o CO_2 e CH_4 (metano), que são lançados em quantidades cada vez maiores estão desempenhando papel marcante na elevação da temperatura da atmosfera, o que se descobriu, após anos de pesquisa, é que essas moléculas e outras que constituem a atmosfera criam uma capa que dificulta a liberação da radiação para o espaço cósmico.

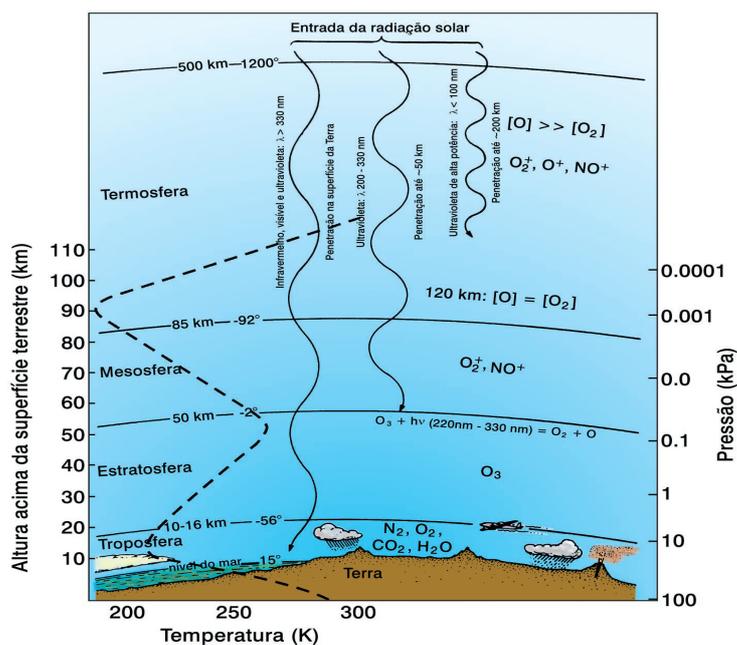


Figura 1: As principais regiões da atmosfera terrestre e seus constituintes químicos bem como a variação de temperatura com a altitude (adaptada de Manahan, 1984, Moore e Moore, 1976) [13].

Para que a temperatura da Terra fique equilibrada é necessário que haja um equilíbrio entre toda radiação incidente e a radiação que deve ser refletida de volta para o espaço cósmico. Deve-se observar que o ser humano está alterando o balanço energético terrestre, consequência do crescimento da emissão dos gases de efeito estufa. Tratando da quantidade de energia absorvida por gases constituintes da atmosfera deve-se considerar sua dependência do comprimento de onda das radiações incidentes, neste caso, tal absorção esta associada à ressonância entre a frequência de vibração molecular e a da onda eletromagnética incidente. A figura 2 mostra as radiações absorvidas por alguns gases constituintes da atmosfera em função do comprimento de onda.

Além de observar a absorção total, é possível fazer análises de absorção de energia dentro da janela atmosférica. **Janela atmosférica** é o nome que se dá aos comprimentos de onda das radiações em que a atmosfera é translúcida e em que a emissão e a reflexão passam com maior facilidade. Em outros comprimentos de onda, a radiação é absorvida por vários gases com efeito de estufa, neste caso a radiação é absorvida pela superfície terrestre gerando aumento da sua temperatura [20].

Analisando a absorção de energia pelas moléculas presentes na atmosfera, as figuras 2 e 3, representam as várias análises considerando fatores importantes para descrever o aquecimento global [18].

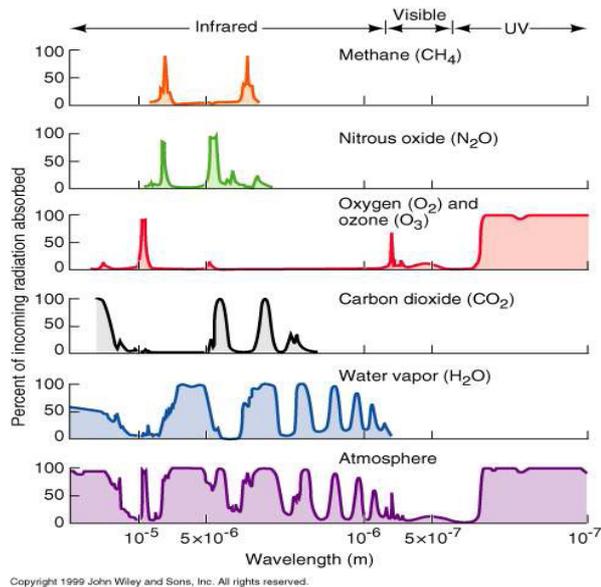


Figura 2 - Constituintes Atmosféricos - absorção radiação solar incidente. [18]

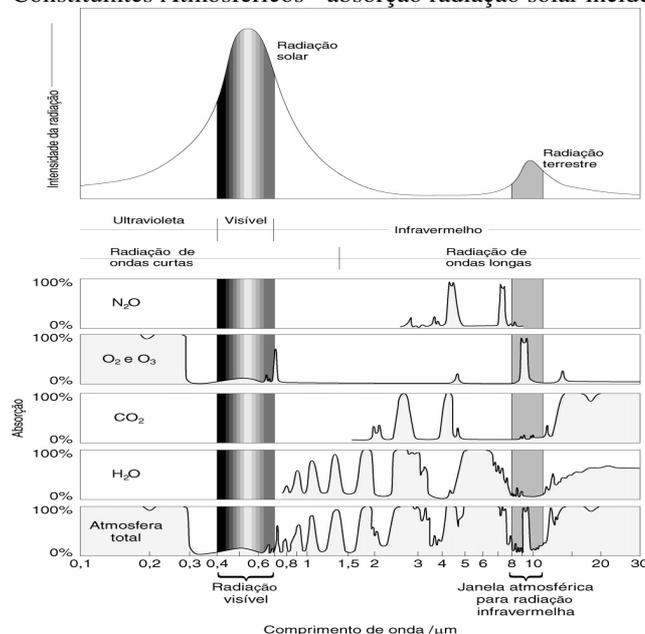


Figura 3 - Constituintes Atmosféricos - absorção radiação solar incidente. Adaptado de Lutgens e Tarbuck, 1998, p. 41. [18]

As Figuras 2 e 3 mostram a absorvibilidade de alguns gases atmosféricos e da atmosfera como um todo em função do comprimento de onda. Elas mostram que, de todos os constituintes da atmosfera, a água é a que possui maior porcentagem de comprimentos de onda absorvido, seguido do dióxido de carbono [18]. O metano e óxido nítrico apresentam picos de absorção apenas na região do infravermelho. Na figura 3, tem-se a janela atmosférica para o infravermelho e nele se percebe de toda radiação absorvida pela atmosfera a contribuição quase que a totalidade da energia é absorvida pelo O₂ e O₃ e em bem menor quantidade H₂O e CO₂ [18].

Nas últimas décadas, com a redução do O₃ na atmosfera, devido à liberação dos CFC's, os fabricantes de aerossóis e equipamentos para refrigeração, começaram a trocá-los por outros HFC's (hidrofluorocarbonos) e PFC's (perfluorocarbonos) em seus componentes. O problema é que os CFC's presentes na atmosfera continuarão a absorver radiação e agora terão o acompanhamento destes outros constituintes aumentando a absorção de energia. A análise de suas concentrações devem ser analisadas, porém, as moléculas que possuem ligações com cloro devem ter mais ênfase. A figura 8 mostra a concentração de elementos que possuem em sua composição molécula de cloro. Nela estão representado as causas de sua emissão: emissão natural e elementos fabricados pela atividade humana.

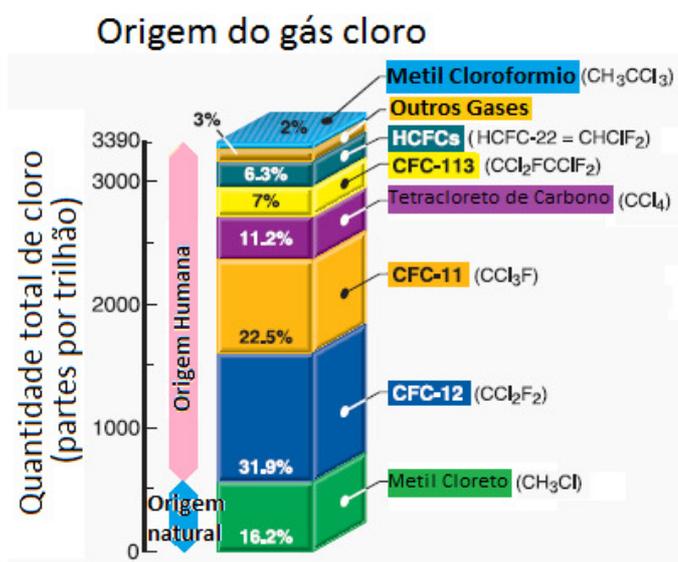
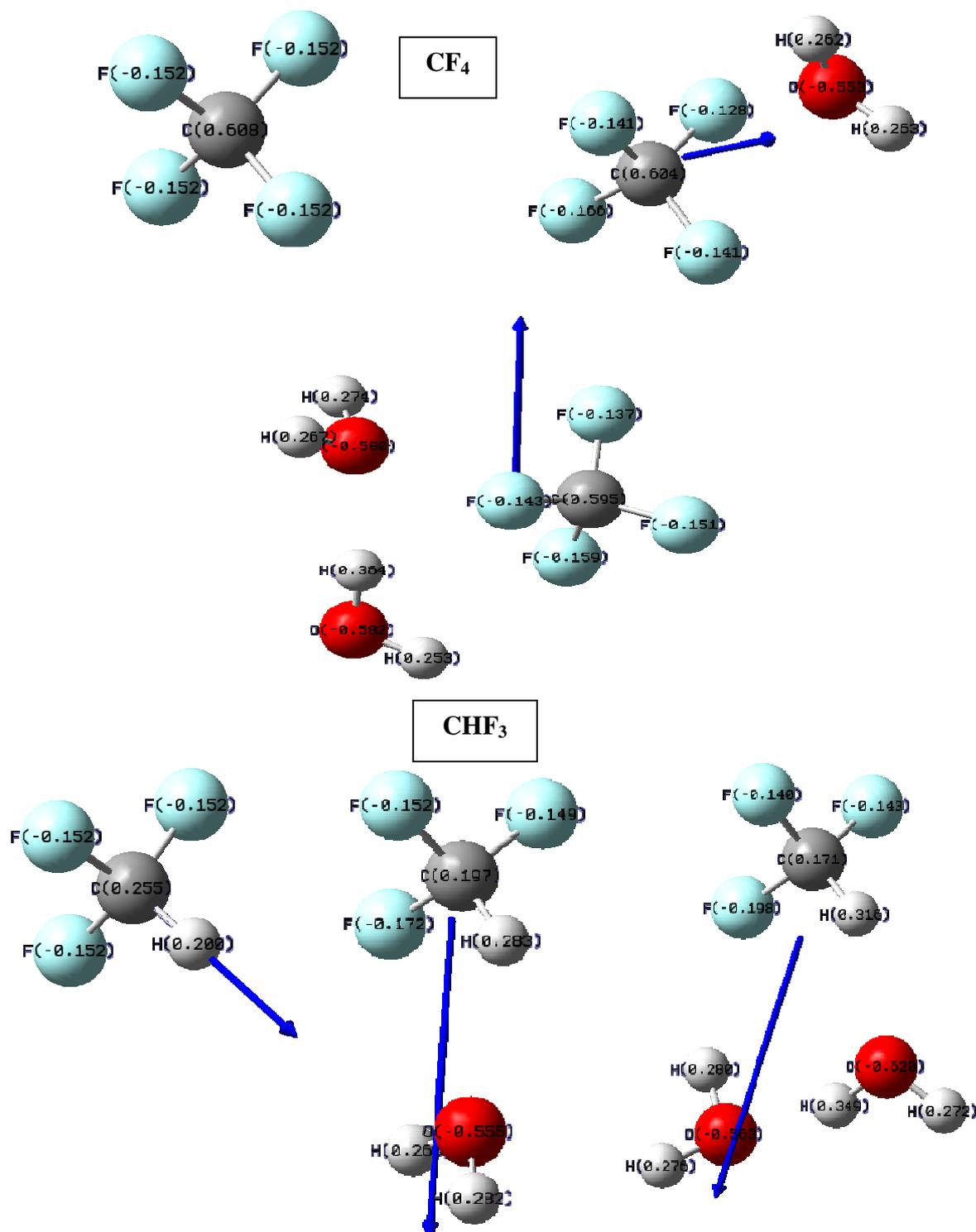


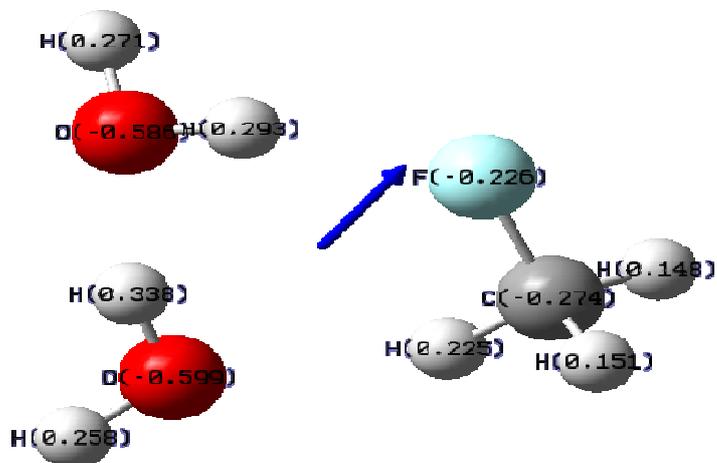
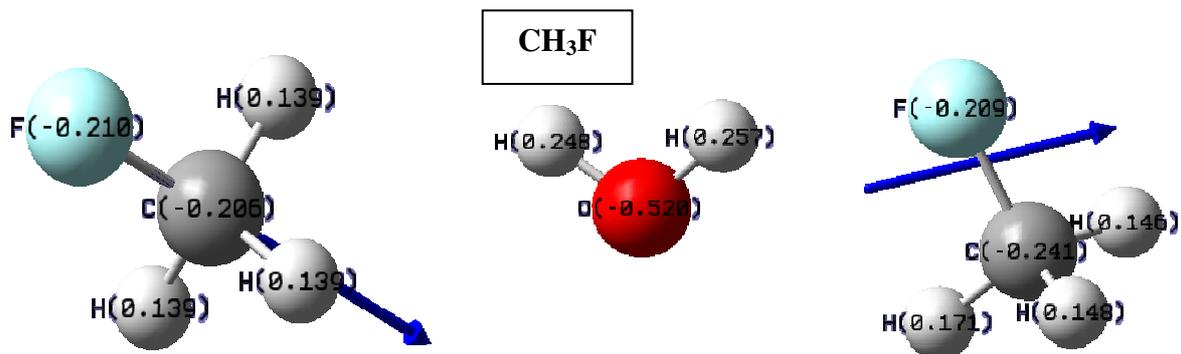
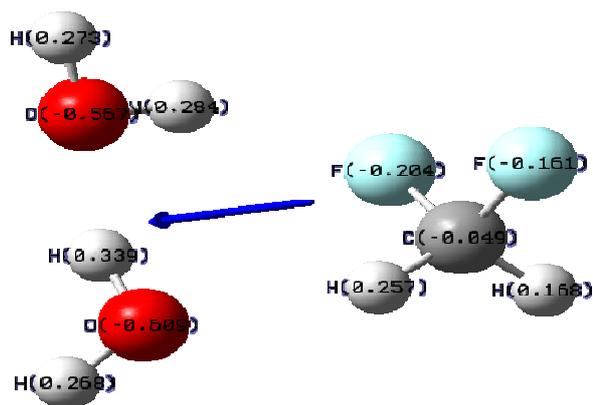
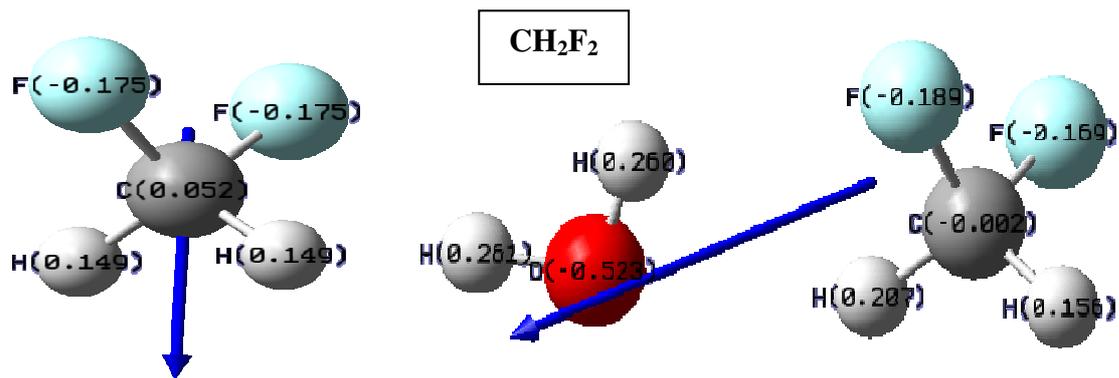
Figura 4 - Concentração do cloro e emissões: a máxima contribuição vem de atividades humanas [17]

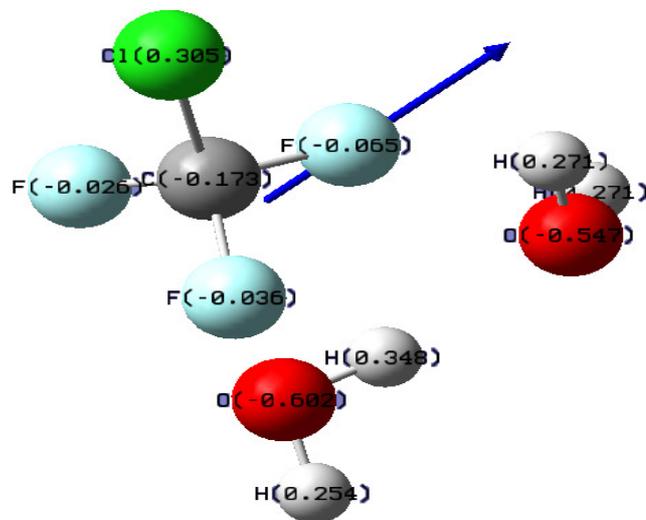
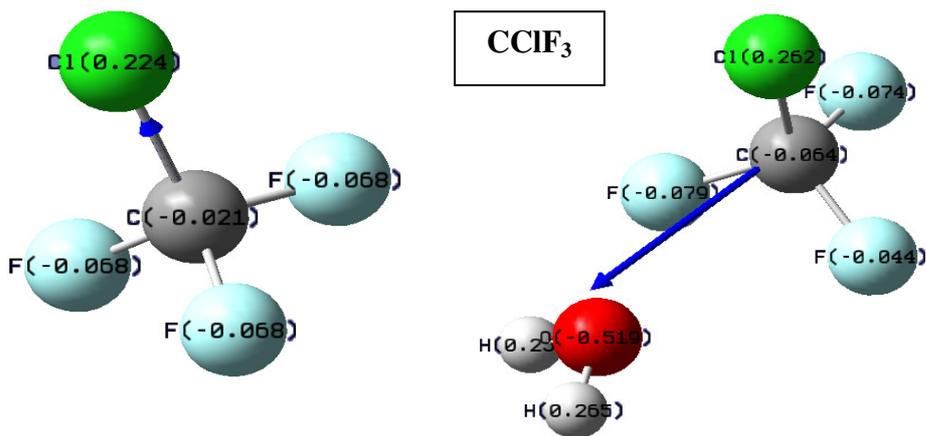
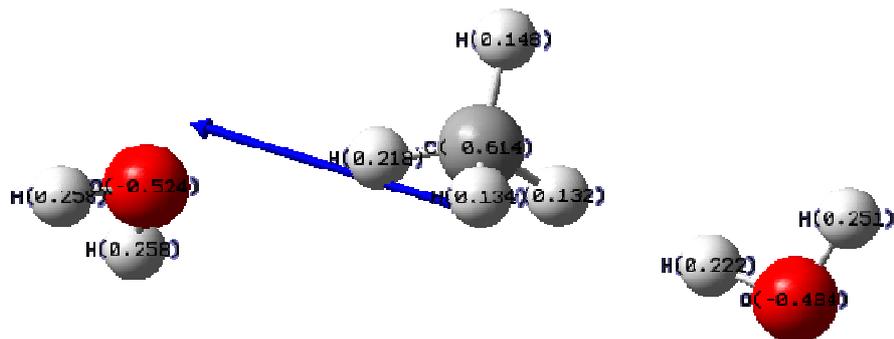
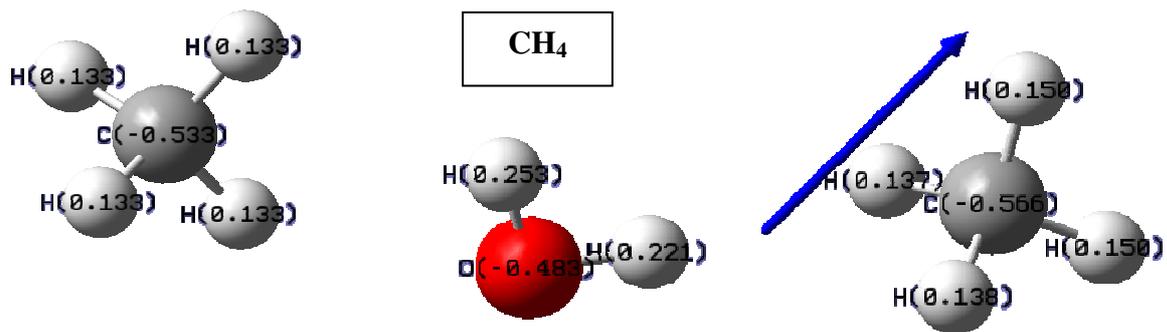
Na figura 4, observou-se que as atividades humanas são as que mais liberam constituintes de cloro. Dentre eles destacam-se a evolução da indústria e pecuária. Os CFC-12 e CFC-11 representam 54,4% de todos os gases liberados, sendo que suas liberações estão associadas às máquinas de refrigeração. Atualmente, devido à descoberta de que os CFC's são responsáveis pela destruição da camada de ozônio, sua utilização tem sido controlada e em seu lugar são utilizados os gases [17].

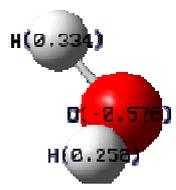
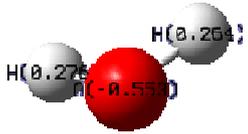
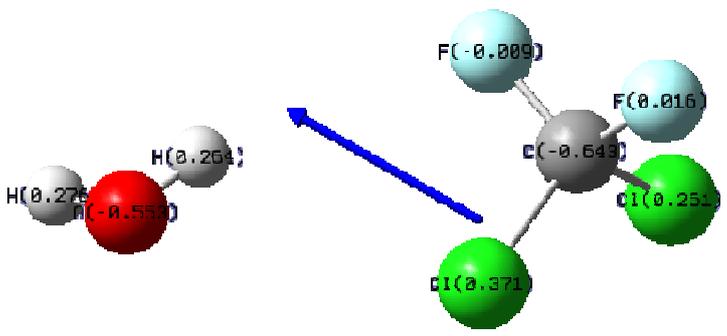
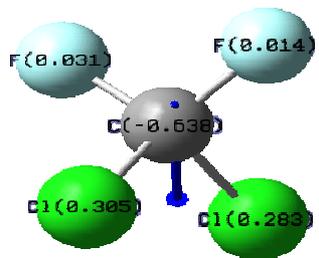
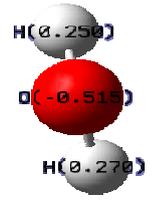
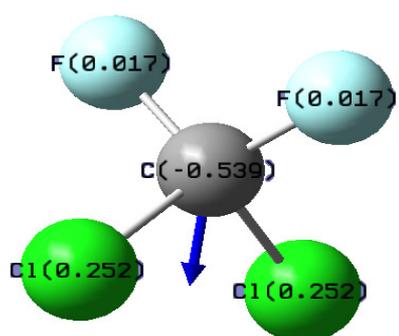
Apêndice B - Distribuição de cargas e vetor momento de dipolo

As figuras abaixo mostram as distribuições de cargas e variação na direção do momento de dipolo das moléculas isoladas e com interação com moléculas de água.

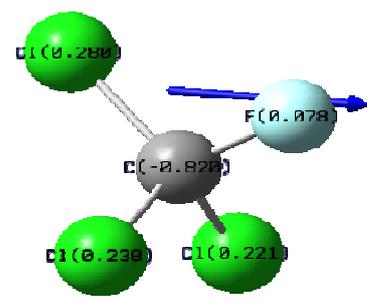
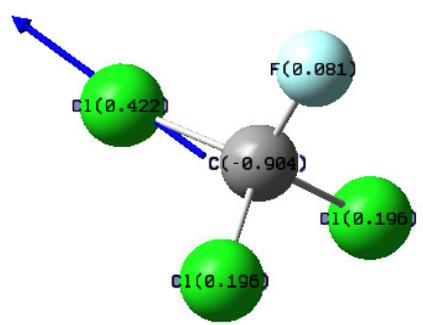
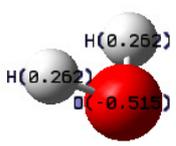
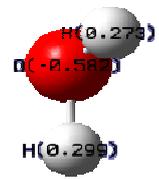
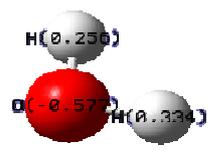
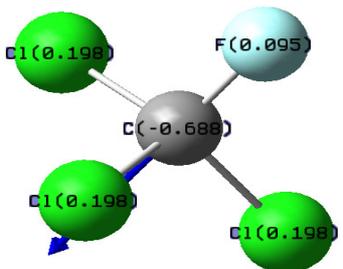








CCl₃F



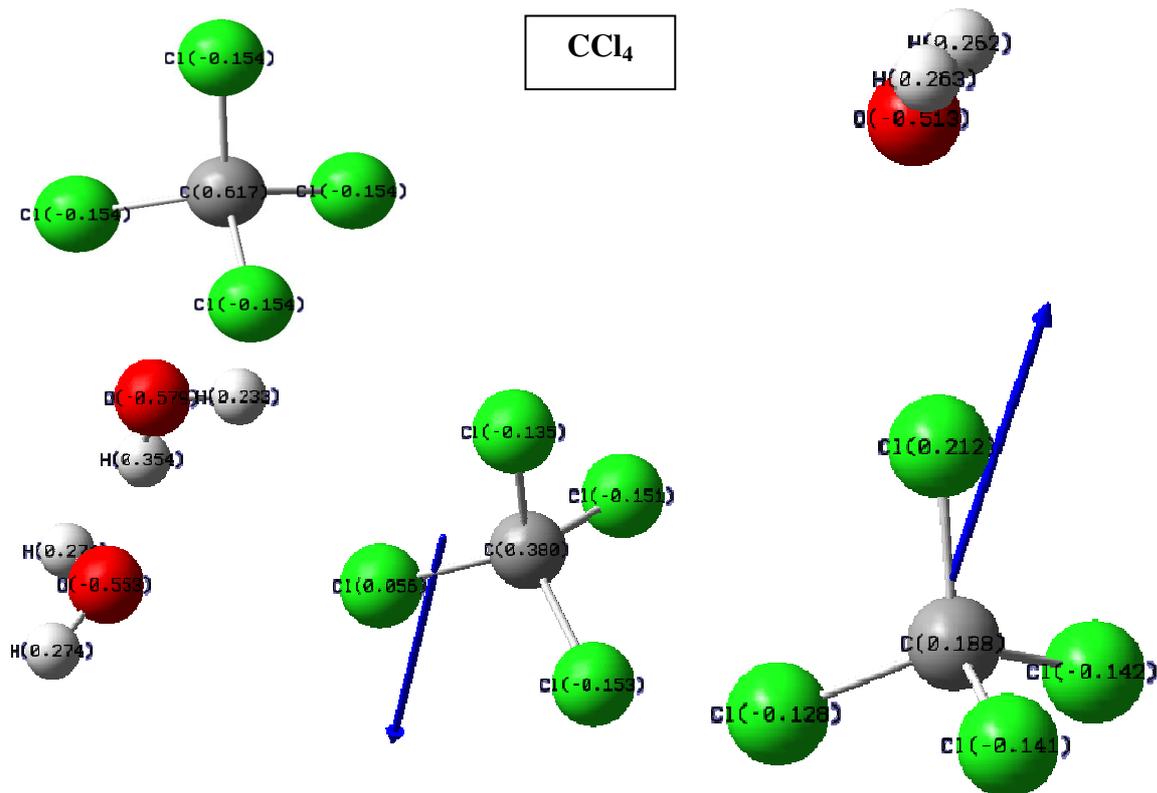


Figura 5 - Moléculas de efeito estufa, usadas neste trabalho, indicando as variações das cargas e dos vetores momento de dipolo das ligações quando a molécula encontra-se isolada e na interação com até duas moléculas de água. As geometrias foram otimizadas com o método MP2/6-311++G(d,p).

Apêndice C - Frequências e intensidades absorvidas dentro da janela atmosférica

	ω_1	I_1	ω_2	I_2	ω_3	I_3	ω_4	I_4
CF ₄	911,6	0,0	1287,7	472,44	1287,71	472,442	1287,71	472,441
CF ₄ + H ₂ O	910,28	0,465	126,28	514,365	1293,82	455,332	1301,78	455,696
CF ₄ + 2H ₂ O	911,31	0,056	1274,47	534,772	1285,72	457,353	1293,33	454,831
CHF ₃	1151,29	11,91	1177,68	335,517	1177,71	335,511		
CHF ₃ + H ₂ O	1143,32	123,541	1161,91	365,538	1167,46	340,094		
CHF ₃ + 2H ₂ O	1112,32	248,144	1156,36	265,483	1176,77	337,219		
CHF ₃ + 3H ₂ O	1131,46	176,98	1147,24	346,313	1155,96	309,255		
CH ₂ F ₂	1112,94	275,574	1129,11	113,197	1202,46	20,161	1305,99	0,0
CH ₂ F ₂ + H ₂ O	1089,65	257,218	1123,77	141,302	1205,49	19,727	1310,99	1,358
CH ₂ F ₂ + 2H ₂ O	1063,91	244,9	1124,54	150,781	1214,04	19,683	1316,00	0,914
CH ₂ F ₂ + 3H ₂ O	1036,55	240,199	1121,9	152,00	1220,98	17,254	1320,93	1,070
CH ₃ F	1074,99	113,915	1214,82	1,5	1214,82	1,5		
CH ₃ F + H ₂ O	1047,93	118,778	1212,82	1,455	1222,41	0,89		
CH ₃ F + 2H ₂ O	1025,7	124,12	1213,27	1,611	1227,69	1,218		
CH ₃ F + 3H ₂ O	1012,03	128,279	1220,02	2,553	1235,93	1,534		
CH ₄	1363,25	14,51	1363,25	14,51	1363,25	14,51		
CH ₄ + H ₂ O	1355,94	15,397	1366,47	14,099	1370,4	15,988		
CH ₄ + 2H ₂ O	1350,17	16,576	1375,44	11,267	1384,28	15,405		

Tabela 12 – Mostra os valores das frequências vibracionais (em cm⁻¹) e as intensidades absorvidas (em km/mol), em cada modo de vibração, para o intervalo de frequências dentro da janela atmosférica (de 800 a 1400 cm⁻¹), usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas do soluto isoladas e depois com interação de até três moléculas de água.

	ω_1	I_1	ω_2	I_2	ω_3	I_3	ω_4	I_4
CF ₄	911,6	0,0	1287,7	472,44	1287,71	472,442	1287,71	472,441
CF ₄ + H ₂ O	910,28	0,465	1260,28	514,365	1293,82	455,332	1301,78	455,696
CF ₄ + 2H ₂ O	911,31	0,056	1274,47	534,772	1285,72	457,353	1293,33	454,783
CCLF ₃	1131,82	532,934	1223,31	344,143	1223,32	344,144		
CCLF ₃ + H ₂ O	1132,21	520,068	1199,84	367,922	1227,05	334,723		
CCLF ₃ + 2H ₂ O	1111,16	571,029	1214,23	339,934	1255,93	327,672		
CCL ₂ F ₂	957,34	420,928	1116,93	333,234	1162,63	247,135		
CCL ₂ F ₂ + H ₂ O	965,48	411,542	1101,48	354,43	1148,11	251,410		
CH ₂ F ₂ + 2H ₂ O	966,57	398,482	1104,82	305,055	1146,56	253,876		
CCL ₃ F	885,23	266,841	885,47	266,836	1085,21	204,263		
CCL ₃ F + H ₂ O	878,94	267,071	896,62	254,139	1078,42	203,589		
CCL ₃ F + 2H ₂ O	886,91	264,443	903,95	233,323	1025,62	205,319		
CCL ₄	818,23	159,722	818,26	159,724	818,29	159,727		
CCL ₄ + H ₂ O	812,22	160,569	813,51	161,654	832,83	143,136		
CCL ₄ + 2H ₂ O	810,83	155,537	820,18	160,261	827,10	155,993		

Tabela 13 – Mostra os valores das frequências vibracionais (em cm⁻¹) e as intensidades absorvidas (em km/mol), em cada modo de vibração, para o intervalo de frequências dentro da janela atmosférica (de 800 a 1400 cm⁻¹), usando o método MP2/6-311++G(d,p), para as moléculas do soluto isoladas e depois com interação de até três moléculas de água.

	ω_1	I_1	ω_2	I_2	ω_3	I_3	ω_4	I_4	ω_5	I_5	ω_6	I_6	ω_7	I_7	ω_8	I_8
CHF ₃	1151,29	111,9	1177,68	335,52	1177,71	335,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CHF ₃ + 1H ₂ O	1143,32	123,54	1161,91	365,54	1167,46	340,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CHF ₃ + 1CH ₃ OH	1079,21	184,73	1095,45	12,78	1142,12	123,71	161,69	327,54	1166,99	331,61	1196,44	0,01	1381,9	26,4	-	-
CH ₂ F ₂	1112,94	275,57	1129,11	113,20	1202,46	20,16	1305,99	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-
CH ₂ F ₂ + 1H ₂ O	1089,65	257,22	1123,77	141,30	1205,49	19,73	1310,99	1,34	-	-	-	-	-	-	-	-
CH ₂ F ₂ + 1CH ₃ OH	1074,42	344,62	1089,93	54,25	1110,85	40,59	1123,51	130,70	1196,45	0,87	1203,68	20,6	1310,5	2,23	1385,21	33,69
CH ₃ F	1074,99	113,92	1214,82	1,5	1214,82	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH ₃ F + 1H ₂ O	1047,93	118,78	1212,82	1,46	1222,41	0,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH ₃ F + 1CH ₃ OH	1046,43	140,58	1090,31	115,81	1120,73	14,40	1194,78	0,86	1212,38	1,44	1224,47	0,75	-	-	-	-
CClF ₃	1131,82	532,93	1223,31	344,14	1223,32	344,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CClF ₃ + 1H ₂ O	1132,21	520,07	1199,84	367,92	1227,05	334,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CClF ₃ + 1CH ₃ OH	1074,06	101,11	1096,67	3,21	1128,24	499,36	1195,97	5,98	1204,41	374,51	1230,58	315,8	1381,3	22,27	-	-
CCl ₂ F ₂	957,34	420,93	1116,93	333,23	1162,63	247,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CCl ₂ F ₂ + 1H ₂ O	965,48	411,54	1101,48	354,43	1148,1	251,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CCl ₂ F ₂ + 1CH ₃ OH	964,21	411,20	1077,73	73,50	1094,25	145,25	1109,80	208,67	1146,81	231,61	1197,37	0,92	1387,94	16,72	-	-
CCl ₃ F	885,23	266,84	885,47	266,84	1085,21	204,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CCl ₃ F + 1H ₂ O	878,94	267,07	896,62	254,14	1078,42	203,59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CCl ₃ F + 1CH ₃ OH	878,78	261,50	895,76	260,76	1072,55	118,85	1079,07	198,22	1094,04	0,25	1196,64	0,61	1379,79	18,18	-	-

Tabela 13 – Valores das frequências e intensidades absorvidas na janela atmosférica (800 a 1400 cm⁻¹) calculadas usando funcional MP2 com a base 6-311++G(d,p), para as moléculas isoladas e com microssolvatação.