

Estudo da fotodissociação do CF₃Cl e CH₃Cl utilizando cálculos de estrutura eletrônica multiconfiguracionais.

*Lucas Abreu de Lima (IC), Vanessa Cristina de Medeiros (PG) Silmar A. do Monte (PQ), Elizete Ventura (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba Campus I, João Pessoa/PB 58059-900 (e-mail: lalooabreu@hotmail.com).

Palavras Chave: CFC, estados excitados, ozônio, fotoquímica.

Introdução

Problemas relacionados à atmosfera do planeta têm sido extensivamente discutidos por diversos segmentos da sociedade. O aquecimento global já é uma realidade e pode, em pouco tempo, mudar a vida da sociedade como conhecemos. Existe uma relação indireta entre o problema da camada de ozônio e o aumento dos gases do chamado efeito estufa: O ozônio atmosférico tem papel importante para a vida na Terra, uma vez que parte da radiação UV, a mais perigosa para os seres vivos, é bloqueada pela camada de ozônio. Desde o início dos anos 80 se observa uma diminuição alarmante da concentração de O₃ na atmosfera. Esta diminuição é atribuída à ação de compostos orgânicos derivados de clorofluorcarbonetos (CFCs)¹. O mecanismo pelo qual os CFCs degradam o O₃ consiste na transformação deste em O₂ pela ação do Cl atômico². O conhecimento da estrutura eletrônica dos estados excitados dos CFCs pode levar a uma melhor compreensão do problema. Neste trabalho investigamos a fotodissociação, envolvendo a liberação de cloro radicalar, de duas importantes moléculas da atmosfera: O CF₃Cl e o CH₃Cl. O objetivo é comparar o efeito da substituição de átomos de flúor por hidrogênio em alguns parâmetros eletrônicos e geométricos, bem como nas energias de excitação vertical.

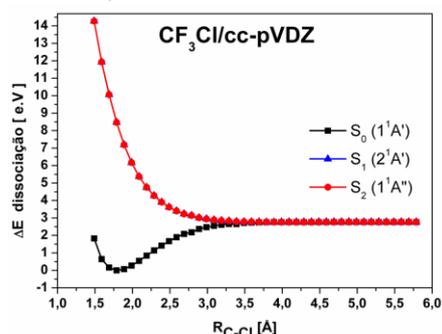
Resultados e Discussão

A primeira etapa de cálculos de estrutura eletrônica envolvendo estados excitados consiste na escolha adequada do espaço ativo. No caso da dissociação do cloro os orbitais $\sigma(\text{C-Cl})$, $n(\text{Cl}, 3p)$ e $\sigma^*(\text{C-Cl})$ são relevantes à descrição da quebra da ligação e do estado $n\sigma^*$ e, portanto, escolhidos no espaço ativo. Deste modo o espaço ativo consiste de 6 elétrons distribuídos em 4 orbitais (CAS(6,4)). A próxima etapa do trabalho consiste em utilizar esse conjunto de orbitais nos cálculos MCSCF (multiconfigurational SCF). Os cálculos foram realizados utilizando o programa COLUMBUS³. Foram utilizadas as bases cc-pVxZ e aug-cc-pVxZ (x=D e T).

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A Figura 1 mostra a curva de dissociação MCSCF para o CF₃Cl, considerando o estado fundamental e os dois primeiros estados excitados. O mesmo perfil da curva foi observado para o CH₃Cl.

Figura 1. Curva de energia potencial para os estados S₀ e S_{1,2}.



Na Tabela 1 são mostrados as energias de excitação vertical referentes à transição eletrônica S₀→S₁, obtidas com o método MCSCF/cc-pvDZ.

Tabela 1. Energia de excitação vertical.

	ΔEvertical [eV]
CF ₃ Cl	8,32
CH ₃ Cl	7,57

Conclusões

Os estados excitados de mais baixa energia S₁ e S₂ ($n\sigma^*$) são dissociativos, conforme mostrado na Figura 1. A energia de excitação vertical para o CH₃Cl é cerca de 0,7 eV menor do que a do CF₃Cl. Esta diferença é bastante significativa e pode levar a uma menor energia de dissociação.

Agradecimentos

CNPq (Edital MCT/CNPq N° 06/2008 – Jovens Pesquisadores e Bolsa de Produtividade), CAPES e UFPB.

¹ Farman, J. C.; Gardiner, B. G.; Shanklin, J. D. *Nature* **1985**, 315, 207.

² Molina, M. J.; Rowland, F. S., *Nature* **1974**, 249, 810.

³ COLUMBUS 5.9 (2006); by H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt et al.