

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

JÉSSICA JAQUELINE FERREIRA

**ESTUDO TEÓRICO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS E MECANISMOS
FOTODISSOCIATIVOS DAS MOLÉCULAS SBr, SBr⁻ e HSBBr**

Diadema, 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

JÉSSICA JAQUELINE FERREIRA

**ESTUDO TEÓRICO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS E MECANISMOS
FOTODISSOCIATIVOS DAS MOLÉCULAS SBr, SBr⁻ e HSBBr**

Trabalho de conclusão da unidade curricular
Projetos Dirigidos em Química, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Química Industrial.

Prof. Dr. WILLIAN HERMOSO
Orientador

Diadema, 2022

Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)

Ferreira, Jéssica Jaqueline

Estudo teórico dos estados eletrônicos e mecanismos
fotodissociativos das moléculas SBr, SBr- e HSBBr / Jéssica Jaqueline
Ferreira. -- Diadema, 2022.

58 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química
Industrial) - Universidade Federal de São Paulo - Campus
Diadema, 2022.

Orientador: Willian Hermoso

1. Química atmosférica. 2. Ozônio. 3. Fotodissociação. 4.
Radicais livres. 5. Quântica. I. Título.

Aos meus pais, Francisco e Aparecida,
ao meu filho Miguel e ao meu esposo Renato, que
tornou possível a realização desse sonho com seu
companheirismo e dedicação à nossa família.

Agradecimentos

Ao prof. Dr. Willian Hermoso por me orientar nessa longa jornada de elaboração do meu trabalho de conclusão de curso, pela paciência e disponibilidade.

Aos meus pais pelo apoio motivacional, sempre acreditando no meu potencial.

Ao meu esposo Renato, que sempre esteve ao meu lado dando suporte físico e emocional para que eu concretizasse esse sonho, cuidando de mim e do nosso bem mais valioso, nosso filho Miguel. Cuidando com muito amor e paciência da nossa família nesse período que não me fiz tão presente.

Ao prof. Dr. Leonardo Siqueira do laboratório LMH por ter nos concedido recurso computacional para desenvolver esse estudo.

A todos os docentes, funcionários, amigos e colegas que tive oportunidade de conhecer e que contribuíram para a minha formação acadêmica dentro da Universidade Federal de São Paulo.

E por fim e, acima de tudo, agradeço a Deus, porque sem Ele não seria possível.

“A persistência é o caminho do êxito.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

As preocupações ambientais relacionadas à destruição do ozônio na estratosfera estão focadas no aumento da velocidade da destruição da camada de ozônio por espécies químicas que atuam como catalisadores, potencializando tal reação, tais como compostos de nitrogênio, cloro, flúor, enxofre e bromo. Este trabalho teve como foco o estudo dos sistemas contendo enxofre, bromo e hidrogênio como espécies potencialmente importantes nos ciclos catalíticos da destruição do ozônio; na literatura há indícios que estas moléculas podem estar presentes na atmosfera terrestre, porém há poucos estudos que abordem o assunto e atuação delas na destruição da camada de ozônio. Como há poucos trabalhos publicados específicos sobre os sistemas diatômicos e triatômicos, este trabalho tem sua motivação em estudar as transições eletrônicas que tenham maior probabilidade de participar de mecanismos de dissociação das espécies moleculares HSB_r, SBr e SBr₂, e que possam apresentar o caminho de formação de radicais na atmosfera. Sendo assim, para a molécula SBr foi realizada a descrição eletrônica, a estimativa de seção de choque parcial, cálculo de coeficientes de tunelamento e foram estudadas as transições entre o estado fundamental dubleto de simetria para os estados excitados dubletos não ligados de representações de simetrias Σ^+ , Σ^- e Δ , respectivamente; para a molécula triatômica, HSB_r, foi realizada a descrição dos aspectos energéticos e estruturais, obtivemos as propriedades espectroscópicas assim como as curvas associadas com os cortes na superfície na dissociação e determinamos o espectro de fotodissociação desta molécula e, por fim, para o ânion diatômico SBr⁻ obtivemos as curvas de energia potencial para os estados singletos mais baixos do estado de simetria espacial Σ^+ , Σ^- , Π e Δ , assim como um conjunto de constantes espectroscópicas dos estados ligados, uma descrição das funções de potencial e o perfil energético dos estados eletrônicos juntamente com os canais de dissociação.

Palavras-chave: química atmosférica, ozônio, fotodissociação, radicais livres, cálculo teórico, quântica.

ABSTRACT

Environmental concerns related to the destruction of ozone in the stratosphere are focused on increasing the rate of destruction of the ozone layer, by chemical species that act as catalysts potentiating this reaction, such as nitrogen, chlorine, fluorine, sulfur and bromine compounds. This work focused on the study of systems containing sulfur, bromine and hydrogen as potentially important species in the catalytic cycles of ozone depletion; in the literature there are indications that these molecules may be present in the Earth's atmosphere, but there are few studies that address the subject and their role in the destruction of the ozone layer. As there are few specific published works on diatomic and triatomic systems, this work is motivated to study the electronic transitions that are more likely to participate in the dissociation mechanisms of the molecular species HSB_r, SBr and SBr⁻, and that may present the pathway of formation of radicals in the atmosphere. Therefore, for the SBr molecule, the electronic description was performed, the partial cross section estimation, tunneling coefficients were calculated and the transitions between the symmetry doublet ground state to the unbound doublet excited states of symmetry representations were studied. Σ^+ , Σ^- and Δ , respectively; for the triatomic molecule, HSB_r, the energetic and structural aspects were described, we obtained the spectroscopic properties as well as the curves associated with the cuts on the surface in the dissociation and we determined the photodissociation spectrum of this molecule and, finally, for the diatomic anion SBr⁻ we obtained the potential energy curves for the lowest singlet states of the spatial symmetry state Σ^+ , Σ^- , Π and Δ , as well as a set of spectroscopic constants of the bound states, a description of the potential functions and the energy profile of the electronic states along with dissociation channels.

Keywords: atmospheric chemistry, ozone, photodissociation, free radicals, theoretical calculus, quantum.

SUMÁRIO

RESUMO	7
INTRODUÇÃO	11
Atmosfera e a camada de ozônio	11
O ozônio atmosférico	12
Reações fotoquímicas na Atmosfera	13
O enxofre na natureza	15
Os compostos de enxofre e bromo	15
A molécula triatômica HSB _r	16
As espécies moleculares SBr e o íon SBr ⁻	17
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	18
Análise espectroscópica	18
Efeito de Tunelamento	22
Termodinâmica estatística	22
Aproximação de Born-Oppenheimer	23
Estrutura eletrônica de espécies moleculares	24
MÉTODOS COMPUTACIONAIS	24
O método Hartree-Fock	25
Base atômicas	26
Tipos de bases	27
Métodos configuracionais: CASSCF e CASPT2	29
OBJETIVOS	32
PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	33
Detalhes Gerais	33
Programas e equipamentos utilizados	33
RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
Molécula diatômica SBr	35
Molécula triatômica HSB _r	39
Molécula SBr ⁻	46
CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: O processo de excitação.....	22
Figura 2: Curvas de energia potencial para os estados dubletos do SBr.....	38
Figura 3: Momento de dipolo e funções de momento de dipolo de transição para os estados dupletos ligados da espécie SBr.....	39
Figura 4: Espectro de adsorção do SBr.....	41
Figura 5: Gráfico de energia do primeiro canal de dissociação do HS-Br Estados A'.....	44
Figura 6: Gráfico de energia do primeiro canal de dissociação do HS-Br Estados A' e A".....	45
Figura 7: Gráfico de energia do primeiro canal de dissociação do HS-Br Estados A' e A".....	46
Figura 8: Gráfico de energia do segundo canal de dissociação do HS-Br Estados A' e A".....	47
Figura 9: Gráfico do momento de transição do primeiro canal de dissociação do HSBr.....	48
Figura 10: Gráfico do momento de transição do segundo canal de dissociação do HSBr.....	48
Figura 11: Gráfico da distribuição espectral da molécula HSBr.....	49
Figura 12: Curvas de energia potencial para os estados dubletos do SBr.....	50
Figura 13: Momento de dipolo e funções de momento de dipolo de transição para os estados da espécie SBr.....	52
Figura 14: Distribuição espectral do SBr.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constantes espectroscópicas do estado $X^2\Pi$ do SBr.....39

Tabela 2 - Parâmetros estruturais (\AA , $^\circ$) e Frequências harmônicas (cm^{-1}) das moléculas HSB_r, HBrS e do estado de transição associado (TS).....40

Tabela 3 - Energias eletrônicas totais (E_{el}) e energias com correção do ponto-zero (E_0) (a.u.).....42

Tabela 4 - Constantes espectroscópicas dos estados ligados $x^1\Sigma^+$, $1^1\Pi$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$ e $1^1\Sigma^+$ do ânionSBr.....53

1.INTRODUÇÃO

Atmosfera e a camada de ozônio

Na atmosfera há compostos inorgânicos gasosos que podem ser de origem geoquímica, biogênica e antropogênica. Sendo que os de origem geoquímica correspondem aos fenômenos da natureza, como exemplo a ação de vulcões e da luz, a biogênica está relacionada a participação de processos vitais biológicos e a antropogênica origina como resultado dos processos da ação humana (Lenzi, E., 2019).

A atmosfera terrestre é composta majoritariamente de nitrogênio, chegando a 78%, oxigênio com 21% e argônio 1% e apresenta traços na escala de ppm de elementos como dióxido de carbono, neon, hélio, metano entre outros, desconsiderando a presença poluente. E cada planeta, apresenta em sua atmosfera, uma composição específica e, para exemplificar, em Marte a atmosfera é composta majoritariamente pelos gases dióxido de carbono e nitrogênio e em Júpiter a mesma é composta pelos gases hidrogênio e hélio.

No entanto, muitos poluentes industriais (Baird, C., 2011) podem estar presentes na atmosfera terrestre, como o cloro, os compostos de flúor, mercúrio elementar e compostos de enxofre que estão relacionados à poluição causada pelo homem, podendo reagir entre si ou com o ozônio, e assim tornando-se um potencial degradador da camada de ozônio, que é a região da atmosfera responsável por filtrar os raios ultravioletas nocivos provenientes da luz solar e que podem causar danos a seres humanos e outras formas de vida (Baird, C., 2011).

A atmosfera da Terra é dividida em camadas concêntricas, onde na camada inferior está localizada a troposfera e, sua temperatura, decresce com a altitude até atingir cerca de - 60° C e se estende de 8 km (polos) até 15 km (equador) e é responsável por conter 80% em massa dos gases atmosféricos.

A próxima camada é a estratosfera com aproximadamente, 50 km de extensão e nela se localiza a camada de ozônio que se estende por uns 20 km. A estratosfera possui temperatura quase constante e, na parte mais externa, cresce até o topo da estratosfera, devido à interação química e térmica entre a radiação solar e os gases existentes, pois o ozônio absorve radiação ultravioleta do sol e, conseqüentemente, aquecendo a estratosfera.

O ozônio atmosférico

O ozônio é muito escasso em nossa atmosfera, com uma média de cerca de três moléculas de ozônio para cada 10 milhões de moléculas de ar, e é encontrado principalmente em duas regiões da atmosfera da Terra. Sendo que 90%, ou seja, a maior parte do ozônio, encontrado na estratosfera e compõem a camada de ozônio e o restante se encontra na troposfera, região mais baixa da atmosfera.

O ozônio estratosférico absorve a maior parte da luz solar ultravioleta biologicamente prejudicial, chamada UV-B (280 nm - 315 nm), permitindo que apenas uma pequena quantidade atinja a superfície da Terra, já a radiação UV-C (100 nm - 280 nm) é totalmente absorvida e a UV-A (315 nm - 400 nm) não é fortemente absorvida pela camada de ozônio e a maior parte dessa radiação atinge a superfície da Terra, porém essa não é nociva. Muitos estudos experimentais em plantas e animais, além de estudos clínicos de humanos, já mostram os efeitos nocivos da exposição excessiva à radiação UV-B (CETESB, 2022).

Em contrapartida, a absorção da radiação UV pelo ozônio cria uma fonte de calor, fazendo com que a temperatura da estratosfera aumente à medida que se vai para altitudes mais elevadas. Assim, o ozônio desempenha um papel fundamental na estrutura de temperatura da atmosfera da Terra.

Instrumentos terrestres e de satélite mediram diminuições na quantidade de ozônio estratosférico em nossa atmosfera e em algumas partes da Antártida, chega em até 60% a quantidade total de ozônio que é esgotado durante a primavera antártica no período entre setembro e novembro.

E os principais compostos (NOAA, 2022) que participam do ciclo de destruição da camada de ozônio contêm várias combinações dos elementos químicos cloro, flúor, enxofre, bromo, carbono, nitrogênio e hidrogênio, tendo portanto, uma atenção maior dos cientistas quando se estuda a decomposição da camada de ozônio.

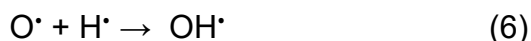
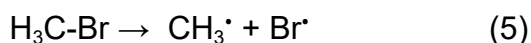
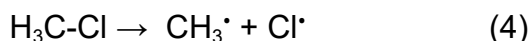
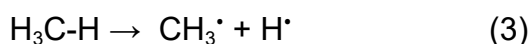
Reações fotoquímicas na Atmosfera

A formação de ozônio na estratosfera e sua destruição por processos não catalíticos vêm sendo cada vez mais estudados, pois esses processos químicos que ocorrem na atmosfera interferem diretamente na qualidade do ar, no meio ambiente e no ciclo natural das reações químicas quando em contato com diferentes espécies químicas.

A reação de formação do ozônio na estratosfera gera calor suficiente para determinar a temperatura dessa região da atmosfera. Acima da estratosfera grande parte do oxigênio se apresenta na forma atômica como resultado da dissociação da molécula de O_2 pelos fótons UV-C da luz solar. Quando ocorrem colisões dos átomos de oxigênio entre si, levam à formação de moléculas O_2 , que se dissociam de novo fotoquimicamente à medida que mais luz solar é absorvida. Já a produção do ozônio vem da colisão do oxigênio atômico com moléculas diatômicas de oxigênio intactas e não dissociadas (Baird, C., 2011).



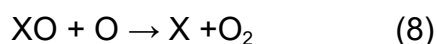
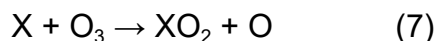
As reações químicas que se iniciam pela ação da radiação solar são denominadas reações fotoquímicas ou fotólises. Porém, as reações fotoquímicas que envolvem à ruptura de ligações são classificadas como dissociações de moléculas e ocorrem na parte superior da troposfera e na estratosfera, resultando os radicais livres como o O^\bullet , OH^\bullet , Br^\bullet ou o Cl^\bullet , como esquematizado a seguir (Pilling, S., 2021):



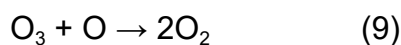
As radiações que são absorvidas na estratosfera e também na parte superior da troposfera são radiações ultravioleta cuja energia é compreendida entre $6,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ (4,12 eV) e $9,9 \times 10^{-19} \text{ J}$ (6,18 eV) e os elementos que absorvem estas

radiações são, principalmente, o oxigênio e o ozônio. Outros elementos também podem absorver estas radiações, como os CFCs, os óxidos de nitrogênio, os compostos de bromo, entre outros. E a energia dessas radiações absorvidas são suficientes para dissociar as moléculas dos gases existentes na atmosfera, porém, não é suficiente para as ionizar e, assim, forma-se preferencialmente os radicais livres (Pilling, S., 2021).

Há outros mecanismos de reações pelos quais o ozônio estratosférico é cataliticamente destruído, sendo que o cloro e o bromo possuem papéis importantes, assim como outras espécies de átomos e moléculas designadas como X na reação abaixo e essas espécies reagem com o ozônio por abstração de um átomo de oxigênio (Baird, C., 2011).

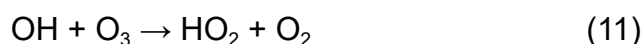
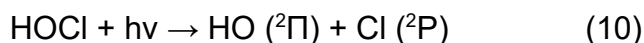


A reação global é



As espécies X podem ser regeneradas intactas, podendo iniciar o ciclo novamente e destruir outras moléculas de ozônio. As preocupações ambientais focam no aumento da velocidade da destruição da camada de ozônio, que é causado pela reação apresentada acima.

Há outras espécies atômicas que atuam como catalisadores potencializando a destruição da camada de ozônio, tais como nitrogênio, cloro, flúor, enxofre e bromo (Baird, C., 2011) e os monóxidos dos halogênios, XO (X = Cl, Br, I) que são centrais para a formação dos radicais de óxido de halogênio e na destruição do ozônio (Minaev, 1999) como demonstrado a seguir.



O enxofre na natureza

O enxofre (S) na forma elementar, pode ser encontrado nas rochas vulcânicas da crosta terrestre. Entretanto, há muitos minerais deste elemento na natureza, por exemplo: pirita (FeS_2), antimonita (Sb_2S_3) e ulmanita (NiSbS). No entanto, as plantas o absorvem da atmosfera na forma de SO_4^{2-} , em aminoácidos e também como espécie química SO_2 . O enxofre também é encontrado como componente do citoplasma, proteínas, enzimas, aminoácidos e vitaminas (Lenzi, E., 2019).

Omitindo a atividade vulcânica, em termos de produção de $\text{SO}_{2(g)}$ atmosférico, encontram-se entre os processos de combustão que utilizam matéria orgânica de biomassa (lenha, carvão etc.), material fóssil (petróleo, carvão mineral etc.) seja de forma controlada (aquecimento industrial) ou descontrolada (incêndios). O ácido sulfídrico ou gás sulfídrico, caracterizado pelo seu odor de “ovo podre” chega à atmosfera e depois por reações químicas e fotoquímicas se transforma em $\text{SO}_{2(g)}$.

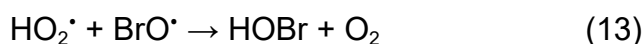
Os compostos de enxofre e bromo

Este trabalho foca no estudo dos sistemas contendo enxofre, bromo e hidrogênio como espécies potencialmente importantes nos ciclos catalíticos da destruição do ozônio. Conforme a discussão a seguir, estudos registrados na literatura mostram indícios que estas moléculas podem estar presentes na atmosfera, porém há poucas pesquisas que abordem o assunto e atuação delas na destruição da camada de ozônio, tornando este trabalho inédito. Deste modo, foi realizado um levantamento da importância dessas moléculas, do seu potencial de destruição do ozônio e suas respectivas propriedades já conhecidas na literatura.

A molécula triatômica HSBr

Os ácidos hipoclorosos (HOCl) e hipobromosos (HOBr), quimicamente, possuem papéis importantes em várias regiões da atmosfera terrestre, principalmente na estratosfera inferior onde os ácidos hipoalogenosos podem ser fotolisados levando a formação dos radicais OH e X (X = Cl, Br), que são espécies muito reativas e que participam do ciclo catalítico de destruição do ozônio (Minaev, 1999; Aoto, 2007).

O ácido hipobromoso é produzido na atmosfera através da reação em fase gasosa e por reações heterogêneas envolvendo a hidrólise de BrONO₂ em partículas de aerossol na estratosfera noturna (Minaev, 1999) como exemplificado abaixo nas reações.



Há trabalhos recentes na literatura (Aoto, 2007; Ornellas, 2007), onde por uma analogia com o HOCl, se caracterizou em alto nível de eletrônica o tratamento teórico da espécie isovalente HSCl e seu isômero HCIS e examinou a possível participação do HSCl como uma espécie acoplado a química do enxofre e do cloro na atmosfera.

É muito provável que essa espécie, o HSCl, possa se formar após fortes erupções vulcânicas, condição em que a concentração de H₂S torna-se significativa, bem como sob altas pressões e desempenhar um papel na química atmosférica semelhante ao de seu análogo isoeletrônico HOCl (Ornellas, 2007)

O HOBr, em particular, tem recebido atenção considerável tanto teoricamente quanto experimentalmente a respeito de seu papel na química da estratosfera e também, analogamente, o autor (Aoto, 2007) também usou essa abordagem para prever teoricamente a existência das espécies HSBr e HBrS, que são isovalentes ao par de moléculas HOBr e HBrO, outra espécie com papel fundamental em estudos

voltados para a destruição do ozônio (Ornellas, 2007), por ser uma fonte potencial de radicais reativos de Br e HS. (Aoto, 2007).

A busca dessas espécies ainda desconhecidas pode motivar ainda mais a investigação de sua participação na química enxofre-bromo na atmosfera, uma vez que eles também podem ser visto como reservatório / fonte de bromo, que em sua forma radical é sabidamente muito mais reativo do que o radical cloro na remoção do ozônio estratosférico.

As espécies moleculares SBr e o íon SBr

Os haletos diatômicos contendo oxigênio, XO com X = F, Cl, Br e I, são radicais bem conhecidos na literatura podendo também, desempenhar na química estratosférica, como um reservatório temporário de radicais de halogênio em ciclos de reação catalítica que levam à destruição do ozônio.

Na série de radicais haleto de enxofre SX, X = F, Cl, Br, a quantidade de dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura diminui significativamente de SF para SCl e é praticamente inexistente para SBr (Li, 2016; Leiding, 2012; Machado, 2002; Ornellas, 2006; Ornellas, 2007).

De acordo com o autor (Ornellas, 2006), para a molécula SBr, as curvas de energia potencial para o estado fundamental e vários estados excitados foram caracterizadas no nível de cálculo CASSCF / MRCI // cc-pVQZ, fornecendo assim informações espectroscópicas confiáveis para guiar o experimentalista na busca e análise espectral deste nova molécula, isovalente a BrO, espécie de reconhecida relevância para a química da estratosfera, onde em regiões de fortes erupções vulcânicas, a possibilidade de haletos de enxofre poderem atuar também como reservatório de halogênio deve ser levada em consideração. Este trabalho será referência para o estudo de mecanismo de reação que será realizado na atual proposta.

Para o estudo da espécie SBr⁻ será necessário se basear nos ânions isovalentes, como OCl⁻ (Li 2016b) e SF⁻ (Živný, 2007) devido a ausência de dados

e/ou estudos encontrados na literatura e por apresentarem características e provavelmente comportamentos semelhantes.

De acordo com os autores (Živný, 2007), estudos numéricos da cinética de reação do processo de têmpera em disjuntores com SF₆ após a corrente zero mostram fração não desprezível de SF⁻ na composição cinética, e de acordo com os autores (Živný, 2007), como a composição se aproxima do equilíbrio, a concentração de SF⁻ predomina sobre a de outros ânions e elétrons. Concernente ainda ao ânion SF⁻, os dados relativos à descrição microscópica dos estados moleculares estão longe de estar completos e alguns dados experimentais relativos à geometria do estado fundamental são encontrados na literatura, no entanto, nenhum estudo de transição eletrônica desse ânion foi encontrado.

Embora compostos moleculares contendo enxofre e bromo apresentem grande potencial em participar na química da atmosfera, no melhor do nosso conhecimento podemos observar que há poucos ou nenhum trabalho registrado na literatura específicos sobre os sistemas diatômicos e triatômicos. Desta forma, este projeto tem sua motivação em estudar as transições eletrônicas que tenham maior probabilidade de participar de mecanismos de dissociação das espécies moleculares HSB_r, SB_r e SBr₂, e que possam apresentar o caminho de formação de radicais na atmosfera.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão abordados, de forma resumida, os fundamentos teóricos no qual esse trabalho se baseou, trazendo conceitos de química quântica envolvidos nos cálculos computacionais.

Análise espectroscópica

Fotoquímica

A luz é definida como uma forma de radiação eletromagnética e, em física clássica, a radiação eletromagnética é interpretada em termos do campo eletromagnético e é definido como uma perturbação oscilatória elétrica e magnética que se espalha como uma onda harmônica pelo espaço. Sendo que o campo

elétrico tem atuação sobre partículas carregadas (em repouso ou em movimento), e o campo magnético somente sobre as partículas carregadas em movimento. Os processos fotoquímicos são iniciados pela absorção de radiação eletromagnética e entre os mais importantes estão os que absorvem a energia radiante do sol. Algumas dessas radiações são responsáveis pelo aquecimento da atmosfera durante o dia através da absorção de radiação ultravioleta.

As reações fotoquímicas (Atkins, 2017) mais comuns são: ionização, transferência de elétrons, dissociação, adição, abstração e a reação de isomerização ou arranjo e esses processos se iniciam pela absorção de radiação por pelo menos um componente da mistura reacional e existem dois tipos de processos, o primário e o secundário. Em um processo primário, os produtos se formam diretamente a partir do estado excitado de um reagente, como a fluorescência e a fotoisomerização *cis-trans* do retinal. Os produtos de um processo secundário se originam a partir de intermediários que se formam diretamente do estado excitado de um reagente, como os processos oxidativos iniciados pelo átomo de oxigênio formado pela dissociação do ozônio.

Competindo (Atkins, 2017) com a formação dos produtos fotoquímicos existe uma série de processos fotofísicos primários que podem desativar o estado excitado. Por isso é importante que sejam consideradas as escalas de tempo de formação do estado excitado e de seu decaimento antes de descrever os mecanismos das reações fotoquímicas.

As transições eletrônicas causadas pela absorção da radiação no ultravioleta ou no visível ocorrem entre $10^{-16} - 10^{-15} \text{ s}^{-1}$, ou seja, entre 100 nm - 700 nm, sendo esperado que o limite superior para a constante de velocidade de um processo fotoquímico de primeira ordem seja de 10^{16} s^{-1} . (Atkins, 2017)

As probabilidades das transições sob influência da radiação são determinadas pelas autofunções dos estados envolvidos.

A interação de uma onda eletromagnética tendo um vetor elétrico \mathbf{E} , com um sistema molecular é, em primeira aproximação, a interação com o momento de dipolo elétrico \mathbf{M} do sistema. O operador $\hat{\mu}$ para o momento de dipolo \mathbf{M} envolve o somatório sobre todas as cargas nucleares e eletrônicas:

$$\hat{\mu} = \sum_i (-e \vec{r}_i) + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e \vec{r}_{\alpha} \quad (15)$$

onde r_α é o vetor posição para o núcleo de número atômico Z_α , e é a carga elementar e \vec{r}_i é o vetor posição do elétron i . Se a energia de interação **M - E** é introduzida na equação de onda (Pelegriani, M., 2003), a probabilidade de uma transição entre dois estados n e m , produzida pela interação, é proporcional ao quadrado de R^{nm} , em que R^{nm} são os elementos de matriz do momento de dipolo elétrico:

$$R^{nm} = \int \psi_n^* \hat{\mu} \psi_m d\tau. \quad (16)$$

Se $n = m$, obtêm-se o momento de dipolo permanente do sistema, e quando $n \neq m$, R^{nm} é o momento de transição. Se o elemento de matriz R^{nm} difere de zero para dois estados n e m , os dois estados se combinam com alguma probabilidade de emissão ou absorção, mas se $R^{nm}=0$, a transição sob consideração é proibida por dipolo (Pelegriani, M. 2007).

Outra maneira aproximada para avaliar as intensidades de transições vibrônicas é dado pelo *princípio de Franck-Condon* (Pelegriani, M. 2007), o qual prediz quais transições vibracionais são mais prováveis entre um par de estados eletrônicos.

O *princípio de Franck-Condon* estabelece que as transições mais prováveis são aquelas onde há um maior recobrimento das funções de onda dos estados vibracionais inicial (S'_{vib}) e final (S''_{vib}) da transição, portanto as transições vibrônicas são governadas pelo valor de:

$$I \propto \int S'_{vib} * S''_{vib} d\tau \quad (17)$$

a qual é chamada de integral de recobrimento vibracional. O quadrado dessa integral é denominado como fator de Franck-Condon.

Se os dois estados eletrônicos que participam da transição tem seus mínimos com aproximadamente o mesmo valor de separação internuclear, as transições vibracionais mais prováveis serão do tipo $0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 1$, ou seja, com $\Delta v = 0$.

Espectroscopia

Quando um átomo ou molécula recebe radiação eletromagnética essa energia é absorvida e passam de um estado de energia mais baixo (estado fundamental) para um estado de energia maior (estado excitado) e essa energia absorvida é exatamente igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental e esse processo de excitação é quantizado, como descrito na figura 1.

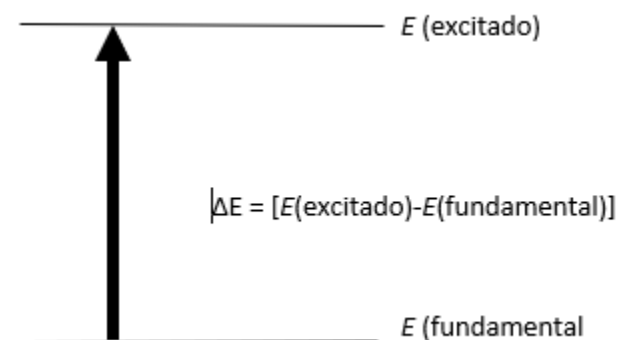


Figura 1 - O processo de excitação.

As transições que resultam da absorção de radiação eletromagnética na região do espectro UV e visível ocorrem entre níveis de energia eletrônicos e normalmente, uma forma de descrever a transição mais provável é utilizando a variação de associação entre os elétrons mais energéticos e as energias dos orbitais de fronteira, ou seja, do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO).

Porém, não são todas as transições que são observadas devido a algumas restrições chamadas de regra de seleção, que dita que transições que envolvam uma alteração do número quântico de spin de um elétron durante a transição não são permitidas, e, por isso, são denominadas transições proibidas por spin. No entanto, em certos casos, em que outros efeitos não considerados pelo modelo convencional estão presentes, ocorre dessas transições proibidas serem observadas mesmo que suas intensidades de absorção sendo muito menores do que para transições permitidas pelas regras de seleção. A transição $n \rightarrow \pi^*$ é o tipo mais comum de transição proibida que se torna permitida vibronicamente (Pavia, 2016).

A absorção do UV ocorre em uma ampla faixa de comprimento de onda nas moléculas, por apresentarem muitos modos excitados de vibração e rotação em temperatura ambiente. Visto que os níveis de energia desses estados são poucos espaçados, eles correspondem a diferenças de energia menores do que os níveis eletrônicos. Sendo assim, como há muitas possíveis transições, com pouquíssimas diferenças e, cada transição eletrônica, consiste em um grande número de linhas muito próximas, fazendo com que o espectrofotômetro não consiga defini-las e observa-se, a partir desses tipos de transições combinadas, que o espectro ultravioleta de uma molécula é, comumente, composta por uma banda larga de absorção centrada perto do comprimento de onda da transição principal.

Efeito de Tunelamento

A penetração dentro ou através de uma região classicamente proibida é chamada tunelamento, onde a partícula se encontra no exterior da caixa e, embora de acordo com a mecânica clássica, ela não tenha energia suficiente para escapar, quanticamente é possível (Atkins, 2017). E a probabilidade de tunelamento decresce com o aumento da altura e da largura da barreira potencial e as partículas leves tunelam mais facilmente através de barreiras do que partículas mais pesadas.

Termoquímica estatística

Energia do ponto-zero

A energia do ponto zero (EPZ) é uma propriedade fundamental para a descrição da cinética da reação química e de acordo com a química quântica, uma partícula em uma caixa possui a energia do ponto zero, uma energia mínima irremovível.

Utilizando o modelo do oscilador harmônico, podemos verificar a razão matemática para a existência da EPZ (equação 18), é que v não pode assumir valores negativos, pois, se isso ocorresse, a função de onda não seria bem comportada.

$$E_v = (v + 1/2) \hbar\omega \quad (18)$$

Já a razão física é que a partícula está confinada e sua posição não é inteiramente indefinida. Por isso, o seu momento linear e, conseqüentemente, sua energia cinética não podem ser exatamente nulos. Segundo o autor (Atkins, 2017). Pode-se imaginar o estado do ponto zero como aquele em que a partícula flutua incessantemente em torno de sua posição de equilíbrio. A mecânica clássica admitiria a perfeita imobilidade da partícula. O EPZ, pelos princípios da mecânica quântica, é o estado de energia que as moléculas assumem na condição de temperatura de zero absoluto (0 K).

Aproximação de Born-Oppenheimer

A grande maioria dos métodos quânticos computacionais tem como objetivo, fornecer a solução da equação Schrodinger não relativística independente do tempo e, a descrição quântica de um sistema molecular supõe que sejamos capazes de resolver a equação,

$$H\psi = E\psi \quad (19)$$

para posteriormente, obter as funções de onda (ψ) e os valores de energia (E) dos níveis energéticos dos diversos estados eletrônicos. Na fórmula acima, o H corresponde ao operador Hamiltoniano molecular exato e ψ representa a função de onda total exata, que corresponde aos valores exatos (E) dos níveis energéticos observados. Portanto, a função de onda molecular depende tanto das coordenadas eletrônicas como das nucleares, $\psi = \psi(r, \mathbf{R})$, onde $r = r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ é o conjunto de vetores representando a posição dos elétrons e \mathbf{R} é conjunto de vetores análogo para as posições dos núcleos.

A aproximação de Born - Oppenheimer é considerada como imprescindível para a visualização dos processos químicos. Sendo que, através dela, é possível separar os movimentos dos elétrons do núcleo e essa separação só ocorre porque os elétrons são muito mais leves que os núcleos e, assim, os elétrons podem ser considerados como fixo no espaço, permitindo descrever a molécula como sendo um conjunto de núcleos que se movimentam em uma superfície de energia potencial gerada pelos elétrons (Gobbo, 2006).

Na maioria das situações essa aproximação é válida, no entanto, em algumas outras pode haver o acoplamento entre os movimentos eletrônicos e nucleares, como no caso de moléculas poliatômicas, na qual existe um grande número de estados eletrônicos energeticamente muito próximos, além de vários graus de liberdade.

Estrutura eletrônica de espécies moleculares

As espécies diatômicas apresentam um grande número de estados eletrônicos e o conhecimento prévio de quais estados eletrônicos, representados por termos espectroscópicos, podem ser formados é muito importante para o planejamento dos cálculos e a interpretação dos resultados (Gobbo, 2009).

As regras de Wigner - Witmer permite prever os estados moleculares que serão formados a partir dos estados dos átomos constituintes separados, sendo possível prever quais estados moleculares serão formados combinando os momentos angulares orbitais L_1 e L_2 e momentos angulares de spin S_1 e S_2 dos átomos (1 e 2) separados. Também é possível obter a correlação entre os estados moleculares e os diversos canais atômicos de dissociação.

Portanto, uma das regras é que o número de estados com simetria Σ sempre será ímpar. E sempre terá um estado de simetria Σ (com $M_{L1} = 0$ e $M_{L2} = 0$) em adição aos pares de estados com simetria Σ^+ e Σ^- e esse estado não pode ser obtido por métodos elementares.

Segundo as regras de Wigner e Witmer, têm-se estados de simetria Σ^+ quando $L_1 + L_2 + \sum l_{i1} + \sum l_{i2}$ é par, e o estado de simetria Σ^- quando essa soma é ímpar, onde $\sum l_i$ determina a paridade, par ou ímpar, do estado atômico. Dessa forma, o estado de simetria Σ em questão depende dos valores de L e das paridades dos estados atômicos dos quais resulta (Pelegrini, M., 2007).

Na sequência, determina-se ainda a multiplicidade dos estados moleculares resultantes assumindo que o acoplamento de L_i ao campo de núcleos é forte comparado com o acoplamento entre L_i e S_i . Portanto, desde que o spin não seja influenciado pelo campo elétrico, os dois vetores de spin S_1 e S_2 dos átomos

separados juntam-se formando um S resultante, que é o vetor de spin resultante da molécula.

3. MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Entre diversos métodos químico-quânticos mais utilizados atualmente, como o HF (Hartree-Fock), MP (teoria de perturbação de Møller-Plesset), DFT (teoria do funcional densidade) e Coupled Cluster (coupled-cluster theory), baseiam-se em uma função de onda descrita por um único determinante de Slater. Portanto, para o estudo da fotofísica e fotoquímica, quando é necessário descrever simultaneamente e com a mesma precisão diversos estados eletrônicos excitados, mecanismos que envolvam a quebra e formação de ligações químicas, estruturas de ressonância, sistemas radicalares, estados de transição, dentre outros, nem sempre podem ser representados por uma única configuração. E de acordo com o autor (Borin, 2015), além da representação com várias configurações, é necessário utilizar métodos ab initio que seja capaz de recuperar os efeitos de correlação eletrônica que representa a diferença entre a energia não relativística exata de um sistema e a energia Hartree-Fock.

Entre os métodos correlacionados estão os multireferenciais, e estes descrevem a função de onda de referência de forma que emprega vários determinantes de Slater, introduzindo os efeitos de correlação eletrônica não dinâmica ou estática, proveniente da presença de configurações degeneradas ou próximas à degenerescência (Borin, 2015). E a outra parte da energia de correlação eletrônica, chamada de dinâmica, tem sua origem na posição relativa simultânea de dois elétrons, principalmente em regiões nas quais a distância entre eles é muito pequena, tendendo a zero.

O método Hartree-Fock

As curvas de energia potencial para espécies diatômicas são obtidas resolvendo a equação eletrônica de Schrodinger para diversas distâncias

internucleares. Para isso, um conjunto de energias e distâncias internucleares são empregadas para gerar as curvas de energia potencial que serão utilizadas para calcular as equações rovibracionais. De acordo com (Gobbo, 2009), a maneira mais simples de se resolver a equação eletrônica de Schrodinger é através do método Hartree-Fock restrito, onde a função de onda é descrita por apenas um único determinante de Slater.

Utilizando-se a técnica dos operadores de Lagrange e o método variacional, a equação eletrônica de Schrodinger diminui-se a um conjunto de equações de um único elétron, chamadas de equações de Fock. Porém, segundo o autor (Gobbo, 2009), o resultado obtido com o método Hartree-Fock não é exato, mesmo empregando um conjunto completo de funções de base, e seu objetivo é a energia de correlação, que mesmo representando menos de 1% da energia total, é quimicamente muito importante.

A energia de correlação pode ser dividida em duas contribuições: energia de correlação dinâmica e a estática. A energia de correlação estática ou de longa distância está relacionada com a separação espacial dos elétrons que ocorre, por exemplo, quando se usa na função de onda, configurações onde os orbitais antiligantes estejam ocupados, porém, esse tipo de energia conta com a forte mistura que pode ocorrer entre as configurações Hartree-Fock e as configurações excitadas que tem energias próximas.

Entretanto, a energia de correlação dinâmica, ou de curta distância é proveniente do termo r_{ij}^{-1} do operador Hamiltoniano. E quando a distância entre dois elétrons se aproxima de zero, a energia de interação dessas duas partículas tende ao infinito, contudo, isso não é possível porque a energia é constante e a função de onda deve ser contínua, podendo apresentar um *cusp* (Gobbo, 2009,). Além do mais, a energia de correlação dinâmica descreve essa região do *cusp* e, conseqüentemente, a interação instantânea entre os elétrons.

Base atômicas

Conjuntos de funções de base

O orbital molecular é expresso como uma combinação linear de um conjunto pré-definido de funções de um elétron conhecido como funções de base. As funções de base são centradas sobre o núcleo atômico e assumem alguma semelhança com o orbital atômico. É comumente em diferentes versões da teoria MO, os orbitais atômicos dos átomos constituintes são usados como funções de base. Esses tipos de tratamentos são muitas vezes descritos como teoria da combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO) e para fornecer um conjunto de funções de base que seja bem definido para qualquer configuração nuclear e, portanto útil para um modelo, de acordo com o autor (Paula, 2002) é conveniente definir um conjunto particular de funções de base associado a cada núcleo e essas funções podem ter as propriedades de simetria de orbitais atômicos, e podem ser classificados como s, p, d, f, etc. de acordo com suas propriedades angulares.

Tipos de bases

Pequenos conjuntos de base ANO -- ANO-S

Conforme descrito no manual do MOLCAS, o menor dos conjuntos de bases, Atomic Natural Orbital (ANO) foram construídos como autofunções de uma matriz de densidade calculada em várias configurações eletrônicas. O estado fundamental do átomo foi incluído para todos os átomos e, dependendo do átomo foram incluídos: estados excitados de valência, estado fundamental para o ânion e estado fundamental para o cátion.

É possível a obtenção de boas propriedades estruturais, como comprimentos e resistências de ligação, com conjuntos contraídos tão pequenos quanto possível. A qualidade das propriedades elétricas, como polarizabilidades, foi sacrificada em benefício das propriedades mencionadas acima (Molcas 8.4). Esses conjuntos de

bases são recomendados para moléculas grandes onde os conjuntos de bases ANO-L mais estendidos exigem muito tempo computacional.

Conjuntos de base ANO extensos-- ANO-L

Conjuntos de bases ANO extensos foram construídos pela média da matriz de densidade correspondente sobre vários estados atômicos, íons positivos e negativos e o átomo em um campo elétrico externo. As diferentes matrizes de densidade foram obtidas a partir de funções de onda atômicas correlacionadas. De acordo com dados extraídos do manual do software Molcas, esses conjuntos de base contraídos fornecem resultados praticamente idênticos aos conjuntos de base não contraídos correspondentes para as propriedades atômicas, que foram otimizados para reproduzir e descreve o potencial de ionização, a afinidade eletrônica e a polarizabilidade com a maior precisão possível (Molcas 8.4, 2022). O resultado é uma base bem equilibrada para cálculos moleculares.

Conjuntos de base ANO relativísticos -- ANO-RCC

Conjuntos de base do tipo ANO relativístico estendido foram gerados usando os mesmos princípios descritos acima para os conjuntos de base ANO-L com a diferença de que as matrizes de densidade foram calculadas usando o método CASSCF/CASPT2 (Molcas 8.4, 2022). As bases foram contraídas usando o Hamiltoniano de Douglas-Kroll e, portanto, devem ser usadas apenas em cálculos onde os efeitos relativísticos escalares estão incluídos. Conforme o manual do Molcas, os conjuntos de base contém funções para correlação dos elétrons do semi-núcleo e os novos conjuntos de base são chamados de ANO-RCC.

Conjuntos de base polarizada

Os conjuntos de bases polarizadas são conjuntos GTO/CGTO relativamente pequenos, com a finalidade de cálculos precisos das propriedades elétricas dipolares de moléculas poliatômicas e podem ser usadas para previsões seguras e

precisas de momentos de dipolo molecular, polarizabilidades de dipolo e também momentos de quadrupolo molecular usando métodos computacionais correlacionados de alto nível (Molcas 8.4, 2022). O uso de conjuntos de bases polarizadas também tem sido investigado em cálculos de interações intermoleculares fracas. As energias de interação, corrigidas para o efeito de superposição de conjuntos de base (BSSE), que é bastante grande para esses conjuntos de bases, se aproximam dos melhores dados disponíveis de acordo com os desenvolvedores do software (K. Andersson et al., 2022).

A biblioteca de conjuntos de base do *MOLCAS* contém um extenso conjunto de bases e são baseados no conceito Atomic Natural Orbital (ANO) e são rotulados ANO-X (X=S, L ou RCC) conforme descrito acima de forma sucinta.

Eles foram projetados para fornecer uma descrição equilibrada dos átomos nos estados fundamental, excitado e ionizado. Além disso, um subconjunto de conjuntos de base padrão segmentados está incluído, por exemplo, STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, cc-pVXZ (X= D,T,Q) e aug-cc-pVXZ (X=D,T).

Métodos configuracionais: CASSCF e CASPT2

Os métodos utilizados neste trabalho recuperam os dois tipos de energia de correlação. Em particular, o método CASSCF – *Complete Active Space Self-Consistent Field* – recupera a energia de correlação estática do sistema porque introduz as configurações mais importantes para que possa descrever corretamente o comportamento do sistema, enquanto que o método CASPT2 – *Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory* –, utilizando a função de onda CASSCF como referência, recupera a energia de correlação dinâmica do sistema.

O método CASSCF

A construção do espaço de configurações e, principalmente, a solução das equações, eram um grande problema até a década de 1980, quando surgiu uma nova abordagem, denominada método CASSCF (complete active space self-consistent-field) (Borin, 2015).

O método CASSCF revelou ter um bom desempenho ao apresentar resultados satisfatórios na descrição de diversas propriedades eletrônicas, como a descrição de estados excitados, dissociação de moléculas em fragmentos de camada aberta (Hermoso, 2013), sendo também uma alternativa para sistemas onde a função de onda de referência Hartree-Fock não seja uma boa aproximação, permitindo também, que os usuários escolham quais configurações serão incluídas na função de onda para descrever as propriedades de interesse.

Nesse método, o conjunto de funções orbitais-spin é dividido em quatro subconjuntos. Sendo o primeiro constituído pelas funções orbitais-spin do caroço (core), que permanecem inalteradas e não são otimizadas, pois elas não sofrem alterações com as excitações dos elétrons da valência, assim como ionização ou quebra e formação de ligações químicas. O segundo subconjunto é o conjunto dos orbitais inativos, também conhecidos como duplamente ocupados. Esse conjunto precisa ser otimizado para descrever as propriedades de interesse. O terceiro grupo é constituído pelos orbitais ativos, que são os orbitais que se modificam durante os processos descritos. O quarto grupo é constituído pelos orbitais virtuais e não são associados a qualquer elétron (Hermoso, 2013). Em seguida, aplicando o método variacional, os coeficientes CI e os orbitais moleculares (inativos e ativos) são otimizados (Borin, 2015).

Os cálculos CASSCF são, normalmente, realizados como cálculos médios sobre o número de estados eletrônicos de interesse, ou um número maior de estados. O ideal é que o resultado seja verificado antes que os cálculos do CASPT2 sejam realizados. As soluções devem conter os estados de interesse e se todos eles não estiverem lá, o número de raízes no cálculo CASSCF deve ser aumentado. É importante que o conjunto de bases AO seja escolhido para conter uma boa

representação dos orbitais de Rydberg, a fim de separá-los dos estados excitados de valência (Molcas 8.4, 2022).

Dessa forma, é possível definir quais orbitais irão compor os espaços descritos, através da distribuição dos elétrons do espaço ativo de todas as maneiras possíveis entre os orbitais ativos e essas configurações serão utilizadas para definir a função de onda CASSCF.

O método CASPT2

Entre 1986-1990 foi desenvolvido o método conhecido como CASPT2 e ele calcula efeitos de correlação eletrônica dinâmica para funções de onda multiconfiguracionais com base na teoria de perturbação de segunda ordem e foi incluído na segunda versão do *MOLCAS*. A abordagem CASPT2 tornou-se especialmente importante em estudos de estados excitados e propriedades espectroscópicas de grandes moléculas, onde nenhum outro método *ab initio* tinha sido aplicável até então. Como o método CASPT2 é baseado na teoria da perturbação de segunda ordem ele apresenta limitações de precisão, porém, os erros de energia relativa são pequenos em quase todos os casos, levando a resultados que podem ser usados para previsões conclusivas de propriedades moleculares nos estados fundamental e excitado.

O método CASPT2 pode ser usado em qualquer caso em que uma função de referência válida possa ser obtida com o método CASSCF. Portanto, não há restrição no número de camadas abertas ou no acoplamento de spin dos elétrons e os estados excitados podem ser tratados no mesmo nível que os estados fundamentais.

Um dos maiores sucessos do método foi no cálculo das energias de excitação. Ambos os estados excitados de Rydberg e de valência podem ser tratados e o erro nas energias de excitação computadas está normalmente na faixa de 0,0-0,2 eV. A partir do *MOLCAS-6* é possível usar o método CASPT2 em conjunto com o Hamiltoniano relativístico de Douglas-Kroll-Hess. O método CASPT2

é baseado na teoria da perturbação de segunda ordem e para ser bem sucedido, a perturbação deve ser pequena e sendo assim, uma seleção correta do espaço ativo no cálculo CASSCF anterior é, portanto, de extrema importância.

Todos os efeitos de quase degeneração que levam a configurações com grandes pesos devem ser incluídos nesta fase do cálculo. Se isso não for feito, a função de onda de primeira ordem conterá coeficientes grandes. Quando isso ocorre, o programa CASPT2 emite um aviso. Se a contribuição de energia de tal configuração for grande, os resultados não são confiáveis e uma nova seleção do espaço ativo deve ser feita (Molcas 8.4, 2022).

Em cálculos em estados excitados, pode ocorrer estados intrusos e esses estados geralmente surgem de orbitais de Rydberg que não foram incluídos no espaço ativo. Mesmo que isso às vezes leve a grandes coeficientes CI de primeira ordem, a contribuição para a energia de segunda ordem é geralmente muito pequena, uma vez que a interação com o estado de Rydberg intruso é pequena (Molcas 8.4, 2022).

4. OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo geral o estudo sistemático de espécies moleculares potencialmente importantes da química do bromo e enxofre nos processos químicos na atmosfera terrestre utilizando métodos teóricos rigorosos. O objetivo específico deste trabalho é estudar a dissociação dos sistemas moleculares SBr, SBr⁻ e HSBBr, levando em consideração mecanismos que envolvem transições eletrônicas. Desta forma, serão construídas as respectivas curvas de energia potencial, validá-las reproduzindo as constantes espectroscópicas conhecidas e estudar as probabilidades de transições entre elas, com foco nas transições de estado eletrônicos ligados e estados não-ligados; obtendo assim a seção de choque e intensidades de emissões contínuas para perfil de fotodissociação das moléculas.

5. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Detalhes Gerais

Métodos ab initio rigorosos altamente correlacionados de configuração eletrônica foram utilizados para descrever os perfis de energias eletrônicas, funções de estado e obtenção de momentos de transição dos sistemas estudados. Os conjuntos de bases baseados nos orbitais naturais atômicos (ANO) e considerações de efeitos escalares relativísticos pela aproximação Douglas-Kroll (ANO-RCC) foram utilizados. Todos os cálculos foram realizados com os conjuntos de funções base de extensão quadrupla Zeta com funções de polarização adicionadas (VQZP). Para o sistema triatômico função de base de extensão menores (VDZP e VTZP) também foram utilizadas para obtenção de resultados preliminares. As propriedades foram obtidas por métodos baseados em funções multiconfiguracionais, com espaço ativo completo (CASSCF) e a energia de correlação dinâmica foi obtida na forma perturbacional (CASPT2). A escolha do método e das funções de base foi baseada no desempenho da teoria na descrição da propriedade de interesse. O pacote utilizado em todos cálculos de estrutura eletrônica foi o OpenMolcas versão 20.10.

Além dos cálculos computacionais, os cálculos de transições eletrônicas e obtenção de constantes espectroscópicas foram realizados com o código VIBROT do OpenMolcas; os cálculos de efeito de tunelamento e tempo radiativo foi realizando com o programa LEVEL e os cálculos de coeficiente de absorção foram realizados com o programa BCONT, estes dois últimos programas foram escritos em fortran pelo grupo do professor Le Roy, da Universidade de Waterloo, Canadá.

Programas e equipamentos utilizados

Software OpenMolcas

OpenMolcas é um pacote de software livre de química quântica ab initio desenvolvido por pesquisadores da Universidade de Lund. A filosofia básica é ser capaz de tratar estruturas eletrônicas gerais para moléculas que consistem em átomos da maior parte da tabela periódica, tendo como foco principal os métodos

multiconfiguracionais com aplicações tipicamente ligadas ao tratamento de estados altamente degenerados.

A principal característica do *MOLCAS*, de acordo com o manual do software, é a abordagem multiconfiguracional, apresentando códigos para tais cálculos e sendo eficaz no nível de Espaço Ativo Completo (CASSCF). Também emprega funções de onda MCSCF mais restritas, como o Espaço Ativo Restrito, RASSCF e o Espaço Ativo Generalizado, GASSCF. É também possível usar CASSCF ou RASSCF para empregar técnicas de otimização e obter geometrias de equilíbrio, estruturas de estado de transição, campos de força e energias vibracionais usando técnicas de gradiente.

Software *BCONT 2.2*

BCONT é um programa para calcular seções transversais de fotodissociação ligadas a contínuas taxas de emissão ou pré-dissociação de moléculas diatômicas de níveis de um estado inicial de ligação simples em contínuos associados a um ou mais estados finais.

Software *LEVEL 16*

LEVEL é um programa para calcular autovalores e valores esperados, ou fatores Franck-Condon e outros elementos da matriz de potenciais unidimensionais radiais ou efetivos arbitrários para moléculas diatômicas ou outros problemas unidimensionais efetivos.

Equipamento

Todos cálculos foram realizados em uma Workstation Desk 16 Núcleos E5-2600DWM V4 Intel R Xeon E5-2620 V4 2.1 GHz 40 MB / 64GB DDR4 2133 ECC / 2x 120GB SSD + 2x 2TB SATA3 / DVD-RW / Quadro R Kepler M2000 4GB 128 Bits 768 CUDA / Torre / Dual Xeon / LED 23" que se encontra no campus da UNIFESP em Diadema.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Molécula diatômica SBr

A descrição eletrônica foi realizada no nível de teoria CASPT2, com a referência CASSCF (13,9), implementado no pacote de programas OpenMolcas, cujos conjuntos de funções de base para os átomos S e Br utilizados foram ANO-RCC-VQZP. A estimativa de seção de choque parcial ou coeficientes de absorção para a fotodissociação do sistema foi obtida com o programa BCONT 2.2, do mesmo modo os cálculos de coeficientes de tunelamento foram realizados pelo programa LEVEL 16. Foram estudadas as transições entre o estado fundamental dubleto de simetria para os estados excitados dubletos não ligados de representações de simetrias Σ^+ , Σ^- e Δ , respectivamente.

Através da análise das funções de onda apresentadas a seguir, percebe-se que as transições podem ser caracterizadas por transições do tipo $\pi - \sigma^*$ em que o orbital referente à configuração estado final é um orbital antiligante.

Função de onda dos estados de menor energia

$$X^2\Pi\ 0,8804\ [\text{core}]12\sigma^2\ 13\sigma^{*2}\ 5\pi^4\ 14\ \sigma^2\ 6\pi^3$$

$$2^2\Pi\ 0,9406\ [\text{core}]12\sigma^2\ 13\sigma^{*2}\ 5\pi_x^2\ 5\pi_y^\beta\ 14\ \sigma^2\ 6\pi^4$$

$$1^2\Sigma^-\ 0,4751\ [\text{core}]12\sigma^2\ 13\sigma^{*2}\ 5\pi^4\ 14\sigma^2\ 6\pi^{\alpha\beta}\ 15\ \sigma^{*\alpha} - 0,4751\ [\text{core}]12\sigma^2\ 13\sigma^{*2}\ 5\pi^4\ 14\sigma^2\ 6\pi^{\beta\alpha}\ 15\ \sigma^{*\alpha}$$

$$1^2\Delta\ 0,6653\ [\text{core}]12\sigma^2\ 13\sigma^{*2}\ 5\pi^4\ 14\sigma^2\ 6\pi_x^2\ 15\sigma^{*\alpha} - 0,6653\ [\text{core}]12\sigma^2\ 13\sigma^{*2}\ 5\pi^4\ 14\sigma^2\ 6\pi_y^2\ 15\ \sigma^{*2}$$

$$1^2\Sigma^+\ 0,6243[\text{core}]12\sigma^2\ 13\sigma^{*2}\ 5\pi^4\ 14\sigma^2\ 6\pi_x^2\ 15\sigma^{*\alpha} + 0,6243\ [\text{core}]12\sigma^2\ 13\sigma^{*2}\ 5\pi^4\ 14\sigma^2\ 6\pi_y^2\ 15\sigma^{*2}$$

$$2^2\Sigma^-\ 0,5519[\text{core}]12\sigma^2\ 13\sigma^{*2}\ 5\pi^3\ 14\sigma^2\ 6\pi_x^\beta\ 6\pi_y^2\ 15\sigma^{*\alpha} + 0,4140[\text{core}]12\sigma^2\ 13\sigma^{*2}\ 5\pi_x^2\ 5\pi_y^\beta\ 14\sigma^2\ 6\pi^3\ 15\sigma^{*\alpha}$$

Na Figura 2, descrevemos o perfil energético onde o estado fundamental é um duplete Π , e na região mais próxima do R de equilíbrio nós temos 2 linhas demarcadas que é uma região de Franck-Condon considerando 2 estados vibracionais, e pode-se observar nos estados excitados justamente nessa região entre 30000 cm^{-1} e 35000 cm^{-1} que temos 4 estados sendo um estado duplete Σ^+ e um estado duplete Δ , um duplete Σ^- e o outro Π , o Π é um estado levemente ligado então nessa parte do estudo não vamos considerá-lo, assim nós temos 3 estados distintos.

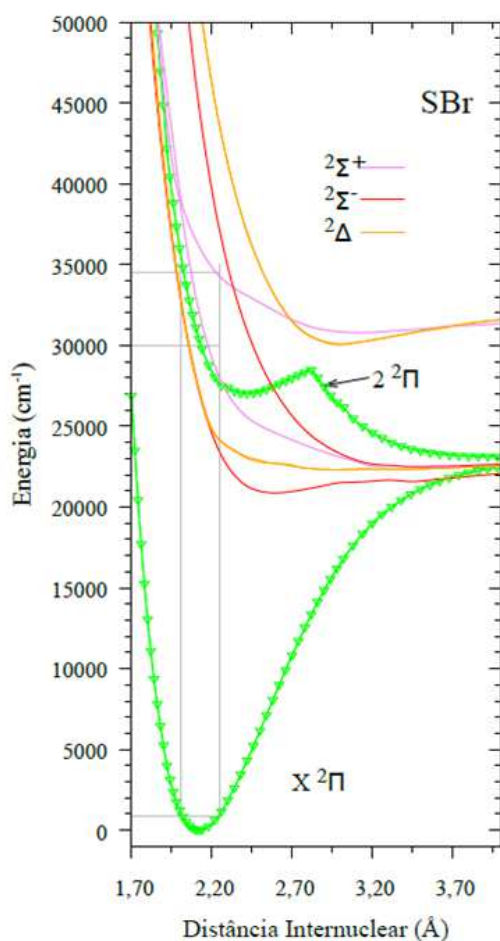


Figura 2 - Curvas de energia potencial para os estados dupletos do SBr.

Já neste próximo gráfico, na figura 2, que foi elaborado a partir dos dados de momento dipolo de transição obtidos a partir das funções de onda eletrônicas. Observamos que em R pequeno o momento é considerável e para transição do fundamental para duplete Σ^- nós temos uma variação ao longo de R.

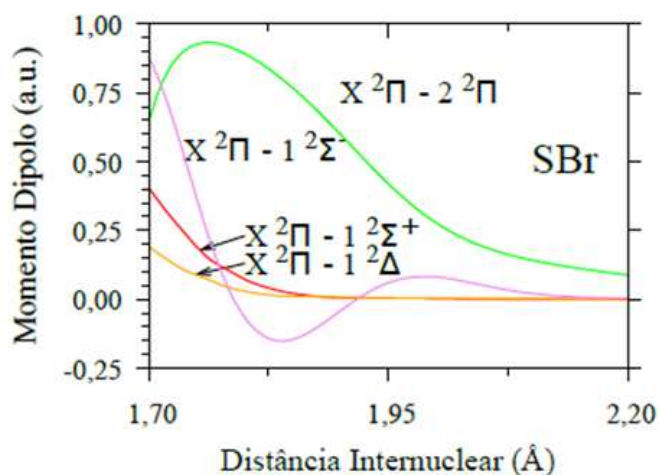


Figura 3: Momento de dipolo e funções de momento de dipolo de transição para os estados dupletos ligados da espécie SBr.

As constantes espectroscópicas da molécula SBr estão apresentadas na tabela 1, e incluem a distância de ligação de equilíbrio (R_e), constante rotacional de equilíbrio (B_e), constantes vibracionais (ω_e) e a constante de distorção centrífuga (α_e).

Tabela 1 - Constantes espectroscópicas dos estados excitados $X^2\Pi$ e $2^2\Pi$ do SBr.

Estado	R_e (Angstrom)	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	$\omega_e y_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})
$X^2\Pi$	2,1189	350,48	-0,5911	-0,00586	0,0945	0,00031
$2^2\Pi$	2,4185	195,994	4,54900	0,065546	0,0723	0,00012

Comparando os valores obtidos das constantes espectroscópicas com a literatura (Ornellas, 2006) obtivemos valores satisfatórios visto que na literatura o valor de R_e do $X^2\Pi$ e $2^2\Pi$ foram 2,148 Å e 2,472 Å respectivamente e para as constantes vibracionais, ω_e , 461 cm^{-1} e 230,5 cm^{-1} .

Vale destacar que o estado eletrônico $2^2\Pi$ apresentou uma anarmonicidade positiva e é muito peculiar em estado fundamental, em geral os sistemas tendem a ter uma anarmonicidade negativa pois os níveis de energia vão ficando cada vez mais espaçados conforme aumenta o número quântico vibracional.

Através deste estudo foi possível obter informações espectroscópicas confiáveis, sendo estas de extrema relevância ao experimentalista na análise espectral desta molécula que é isovalente ao BrO e também considerada uma espécie relevante para a química da estratosfera e que está relacionada à destruição do ozônio.

Estudando as transições entre os dois estados de simetria Π de mais baixa energia podemos calcular com o momento dipolo de transição e as energias eletrônicas o tempo de vida radiativa (τ) e efeito de tunelamento (Γ^∞) dos estados vibracionais do estado eletrônico excitado conforme ilustrado na tabela a seguir.

Tabela 2: Tempo de vida radiativa (ns) e coeficiente de tunelamento (cm^{-1})

v	τ (ns)	Γ^∞ (cm^{-1})
0	2395055	3,7176E-17
1	786120	3,3397E-12
2	397091	2,6488E-08
3	219742	3,6872E-05
4	167765	1,3954E-02

Na tabela 2, verificamos que o tempo de meia vida é relativamente longo e o efeito de tunelamento dos primeiros estados vibracionais são praticamente desprezíveis, apontando que a contribuição deste estado para o processo de fotodissociação não é significativa, portanto, não necessitamos considerar este estado para os cálculos de coeficientes de absorção.

Utilizando os momentos dipolos de transição e as energias eletrônicas encontradas conseguimos gerar um espectro de absorção, figura 4, em que encontramos o espectro máximo em aproximadamente em 30000 cm^{-1} (333 nm) e

um outro máximo local em 35000 cm^{-1} (286 nm), possivelmente das contribuições dos estados onde há maior variação de momento de transição.

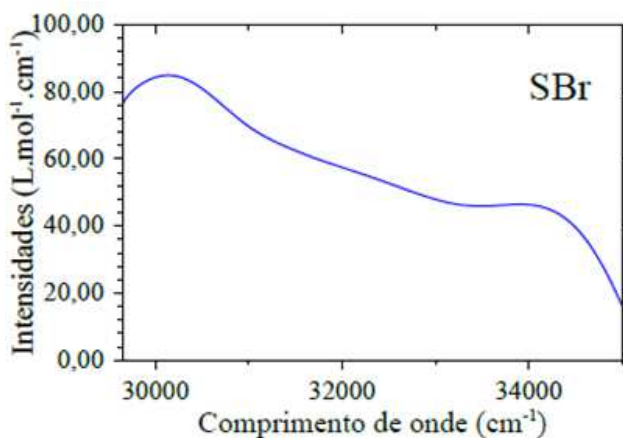


Figura 4 - Gráfico do espectro eletrônico do SBr.

Molécula triatômica HSBBr

Para a espécie triatômica da série de monohaletos de enxofre monohidrogenado contendo um átomo de bromo, o HSBBr, foi realizada a descrição dos aspectos energéticos e estruturais. Todos os pontos da superfície foram explorados com os conjuntos de função de base, ANO-RCC-VXZP, com $X=D, T$ e Q . Sendo que os dados apresentados aqui foram utilizando a base ANO-RCC-VXZP. O espaço ativo utilizado na função de referências CASSCF foi a valência da molécula, em que 14 elétrons foram distribuídos em 9 orbitais, além do cálculo de correlação dinâmica com o método CASPT2. O grupo de ponto C_s foi utilizado em todos os cálculos. E para concluir o estudo dessa espécie, calculamos as curvas associadas com os cortes na superfície na dissociação e determinamos o espectro de fotodissociação desta molécula.

Observando a função de onda do estado fundamental, apresentada a seguir, pode-se prever que as excitações eletrônicas serão do tipo $na''-na^x$, em que x poderá ser ' ou ''.

Funções de onda HSBBr

0.96258 [core] 15a¹² 16 a¹² 17 a¹² 18 a¹² 19 a¹² 6 a¹² 7 a¹²

Em relação à caracterização estrutural e espectroscópica do estado fundamental, de acordo com os valores encontrados de distância de ligação entre os átomos da molécula HSBBr, apresentados na tabela 3, podemos verificar que a distância de ligação do S-Br (2,1985 Å) é maior que da ligação H-S (1,3411 Å), sendo assim, pode-se ter um primeiro indício de que a dissociação dessa molécula ocorre através da quebra da ligação S-Br, pois é mais favorecida devido a ligação ser mais fraca já que quanto maior o comprimento menor energia necessária para rompê-la.

Tabela 3 - Energias eletrônicas totais (E_{el}) e energias com correção do ponto-zero (E_0) (a.u.), parâmetros estruturais (Å, °) e frequências harmônicas (cm^{-1}) da molécula HSBBr.

Conjunto de Base	E_{el}^* (a.u.)	E_0 (a.u.)	Geometria (Å, °)			Frequências (cm^{-1})		
			rHS	rSBr	α HSBr	ω_{e1}	ω_{e2}	ω_{e3}
VDZ	-0,78112	-0,77226	1,3600	2,2507	94,81	392,87	847,17	2650,76
VTZ	-0,87643	-0,86744	1,3431	2,2092	95,40	414,13	869,06	2663,45
VQZ	-0,91115	-0,90211	1,3411	2,1985	95,46	421,18	874,20	2670,09

* $E_{real}+3003$ a.u.

Dados da literatura (Ornella, 2007) corroboram com os resultados apresentados pela proximidade dos valores encontrados, os dados obtidos para os conjuntos de base VDZ, VTZ e VQZ para geometria 94,68°, 94,68° e 95,13° e frequências foram 2707,3 cm^{-1} , 2698,6 cm^{-1} e 2702,1 cm^{-1} respectivamente. Outra informação que a geometria nos traz é que a ligação H-S (1,341 Å) é uma ligação covalente que apresenta 0,001 Å menor quando comparado com a ligação do H-S no HSCI (1,340 Å) e isso indica que a molécula HSBBr sofre pouca interferência com o tamanho do átomo ligado ao enxofre, sendo o bromo nesse caso.

Do ponto de vista da química da atmosfera, em princípio, o HSB_r pode ser visto tanto como um potencial reservatório temporário de bromo quanto como uma espécie acoplando a química do bromo e do enxofre na atmosfera e também, possivelmente, como uma fonte potencial de radicais reativos Br[•] e HS[•].

Os valores de energia encontrados da literatura são relativamente menores com os que estão apresentados, no trabalho do (Ornellas, 2007), os resultados obtidos para a mesma espécie com teoria CCSD(T) e correções com o Hamiltoniano de Douglas-Kroll em relação aos detalhes computacionais referente a energia para as bases de Dunning cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ foram -3003,698397 a.u.; -3003,974142 a.u. e -3004,074804 a.u., respectivamente.

Na sequência, temos o canal de dissociação da molécula, sendo que a primeira dissociação representada nos gráficos das figuras 5 e 6 refere-se aos estados de simetria A' e A'' respectivamente. E no gráfico da figura 7, estão todos os estados eletrônicos.

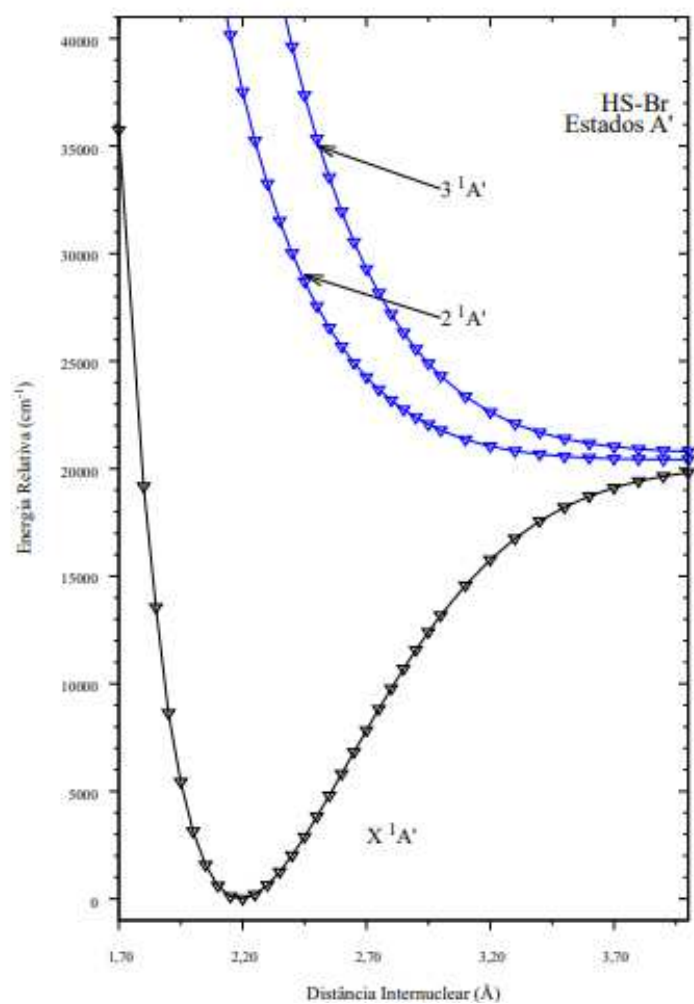


Figura 5 - Gráfico de energia do primeiro canal de dissociação do HS-Br Estados A'.

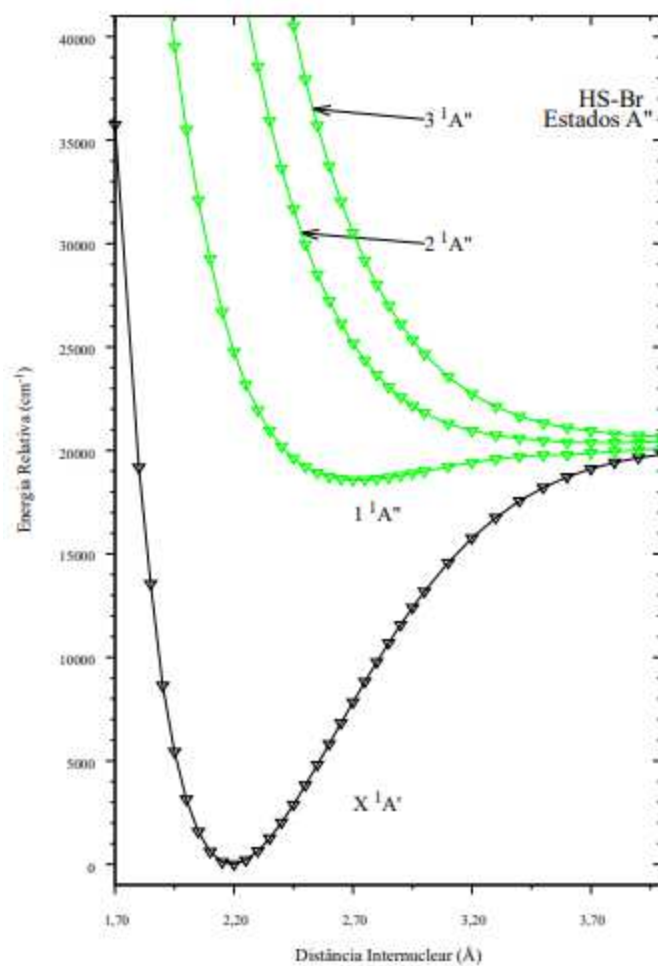


Figura 6 - Gráfico de energia do primeiro canal de dissociação do HS-Br Estados A''.

Na figura 7, no gráfico pode-se observar a dissociação das 2 superfícies de simetria A' e das 3 superfícies de simetria A'', no canal de dissociação HS (²Π)+Br(²P). As energias de transição na região de Franck-Condon podem ser observadas, a partir de 22000 cm⁻¹ para do estado fundamental para o primeiro estado excitado 1 ¹A'' e 35000 cm⁻¹ para os demais estados.

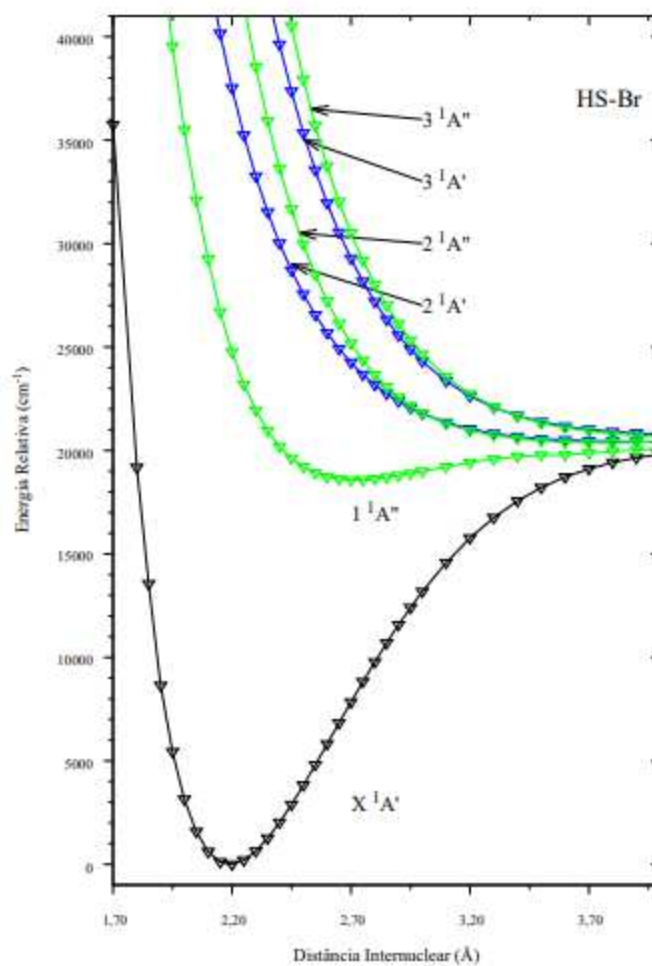


Figura 7 - Gráfico de energia do primeiro canal de dissociação do HS-Br Estados A' e A".

No gráfico da figura 8 de energia do segundo canal de dissociação do HS-Br observa-se 1 superfície de simetria A" dissociação é de $H(^2S)+SBr(^2\Pi)$, cuja barreira de dissociação ocorre em aproximadamente 30000 cm^{-1}

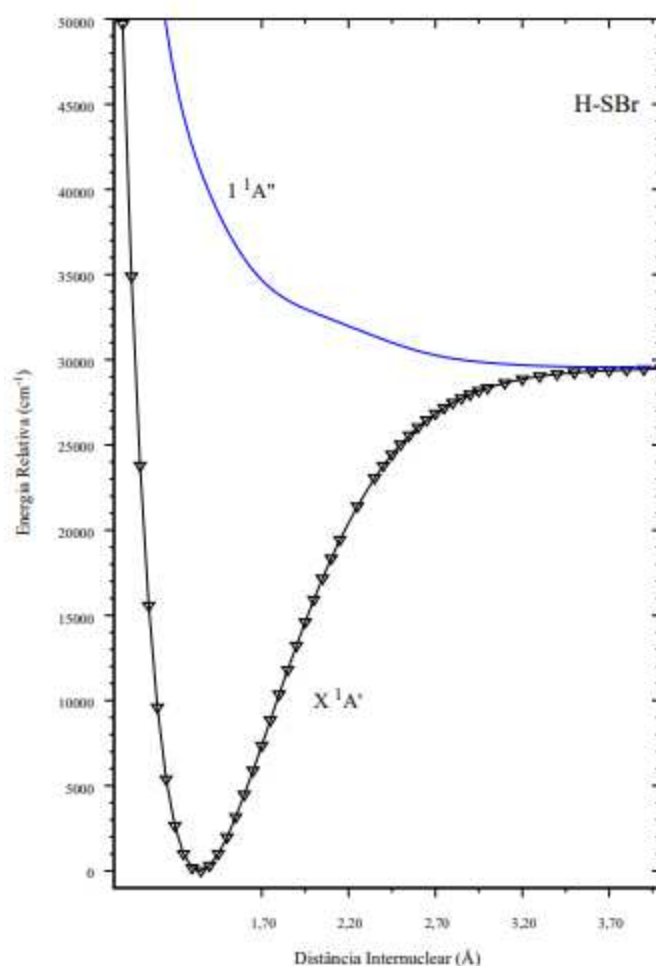


Figura 8 - Gráfico de energia do segundo canal de dissociação do HS-Br Estados A' e A".

O gráfico da figura 9 foi elaborado a partir dos dados de momento dipolo de transição entre o estado fundamental e os 5 estados excitados. Estes resultados foram obtidos a partir das funções de onda eletrônicas. Em valores de distâncias pequenas, observamos valores significativos da transição do fundamental para o estado 2 ¹A'. Para os estados ¹A", os valores de momentos dipolo de transição são relativamente melhores.

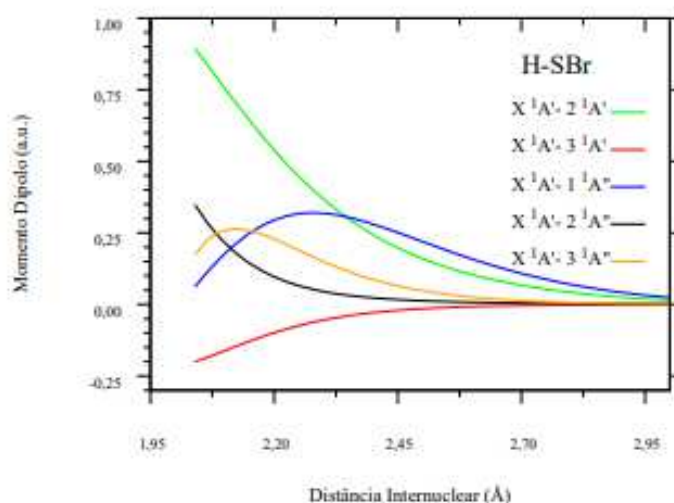


Figura 9 - Gráfico do momento de transição do primeiro canal de dissociação do H-Br.

Na figura 10, observamos o gráfico de momento dipolo de transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado ao longo da dissociação da ligação H-S. Verificamos que os valores obtidos em boa parte dos valores de distância são muito pequenos, por este motivo não foram encontrados valores significativos de coeficientes de absorção desta transição.

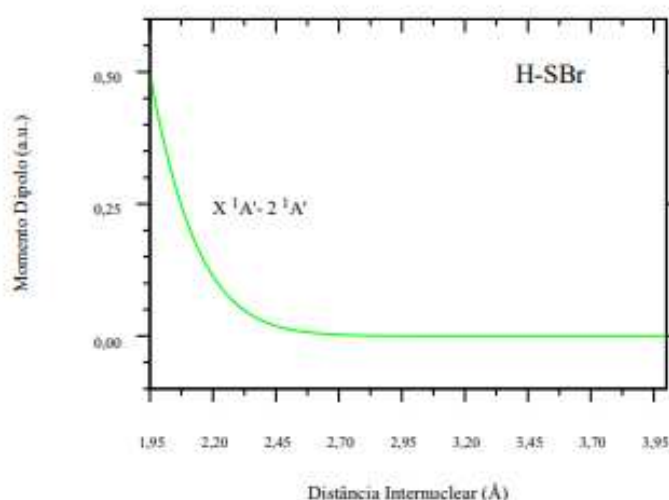


Figura 10 - Gráfico do momento de transição do segundo canal de dissociação do H-Br.

E através dos valores do momento dipolos de transição obtidos para esse sistema e suas respectivas energias eletrônicas obtivemos o gráfico da figura 11, onde mostra a distribuição espectral da molécula H-SBr e observa-se que o espectro máximo em 31000 cm^{-1} (323 nm) e um outro máximo local em 43000 cm^{-1} (233 nm).

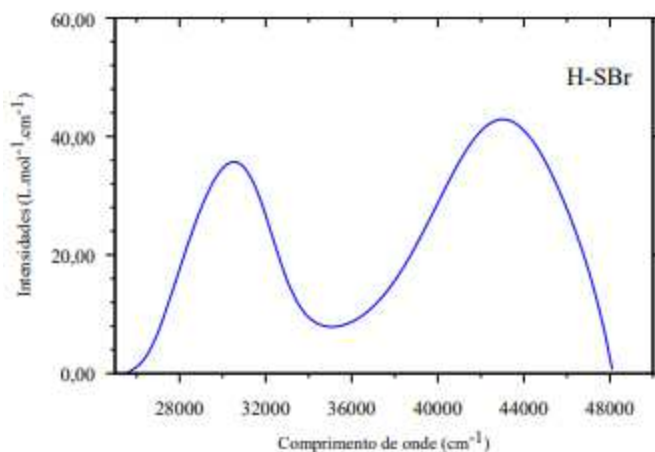


Figura 11 - Gráfico do espectro eletrônico da molécula H-SBr.

Molécula SBr⁻

Neste trabalho, as curvas de energia potencial para os estados singletos mais baixos do estado de simetria espacial Σ^+ , Σ^- , Π e Δ do ânion SBr⁻ foram determinadas pelo método CASPT2/CASSCF. O espaço ativo para este sistema foi constituído de 14 elétrons distribuídos em 10 orbitais, sendo 4 de simetria σ e 6 de simetria π . Todos os cálculos foram realizados com os conjuntos de bases ANO-RCC-VQZP para ambos os átomos. Para se obter uma adequada descrição das funções de potencial, a energia total foi calculada em vários pontos, começando de 1,6 Å a 10,0 Å. O tratamento nuclear foi realizado de forma similar ao tratamento realizado com a molécula SBr.

O gráfico abaixo representado pela Figura 12, traz o perfil energético dos estados eletrônicos juntamente com os canais de dissociação, sendo que o estado fundamental é um singlete Σ^+ e nos estados excitados justamente nessa região entre 22000 cm^{-1} e 44000 cm^{-1} que é a região de Franck-Condon há 4 estados singletos, sendo este o estado $1^1\Pi$, o estado $1^1\Sigma^-$ e o estado $1^1\Delta$. O estado $1^1\Sigma^-$ se encontra com um energia de transição do fundamental um pouco mais acima. Interessante notar que diferente do SF^- descrito na literatura (Živný, O, 2007), ele apresenta três estados de Rydberg totalizando em 4 estados eletrônicos singletos ligados associados ao primeiro canal de dissociação.

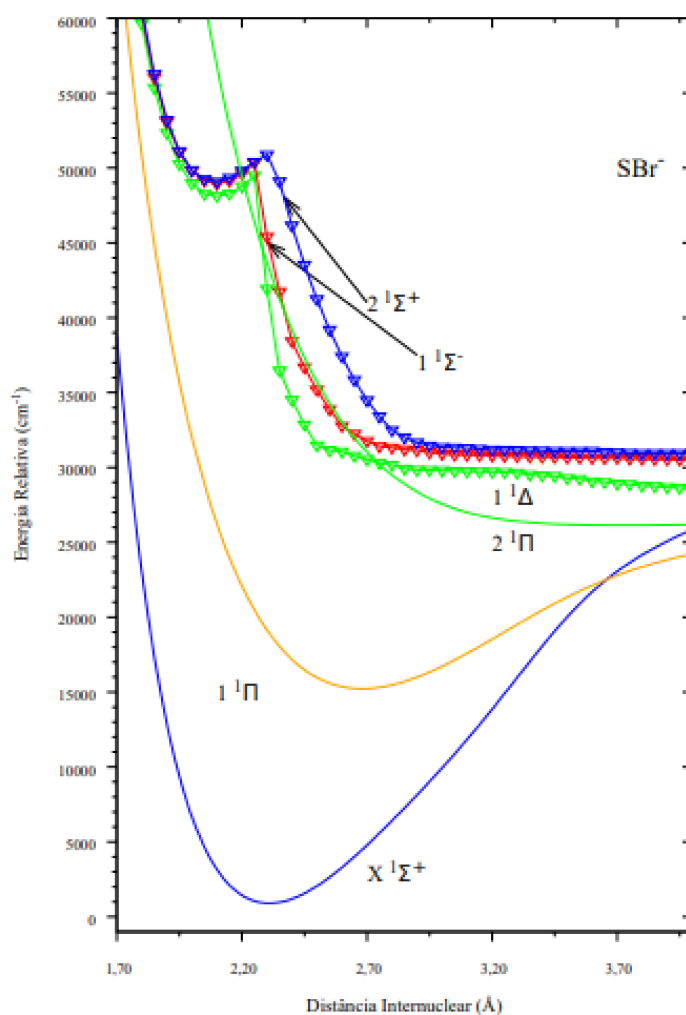


Figura 12 - Curvas de energia potencial para os estados singletos do SBr^- .

Através da análise das funções de onda apresentadas a seguir, percebe-se que as transições podem ser caracterizadas por transições do tipo π - σ e π - π .

Função de Onda dos estados de menor energia

$\chi^1 \Sigma^+$

$$0,97806 [\text{core}] 12\sigma^2 13\sigma^{*2} 5\pi^4 14\sigma^2 6\pi^4$$

$1^1 \Pi$

$$0,95340 [\text{core}] 12\sigma^2 13\sigma^{*2} 5\pi^4 14\sigma^2 6\pi_x^\beta 6\pi_y^2 15\sigma^{*\alpha}$$

$1^1 \Sigma^-$

$$0.49314 [\text{core}] 12\sigma^2 13\sigma^{*2} 5\pi^4 14\sigma^2 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^2 7\pi_x^\beta + 0.49340 [\text{core}] 12\sigma^2 13\sigma^{*2} 5\pi^4 14\sigma^2 6\pi_x^2 6\pi_y^\alpha 7\pi_y^\beta$$

$1^1 \Delta$

$$0.49351 [\text{core}] 12\sigma^2 13\sigma^{*2} 5\pi^4 14\sigma^2 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^2 7\pi_x^\beta + 0.49325 [\text{core}] 12\sigma^2 13\sigma^{*2} 5\pi^4 14\sigma^2 6\pi_x^2 6\pi_y^\alpha 7\pi_y^\beta$$

$2^1 \Pi$

$$0.34803 [\text{core}] 12\sigma^2 13\sigma^{*2} 5\pi^4 14\sigma^2 6\pi_x^\beta 6\pi_y^\alpha 7\pi_x^\beta 15\sigma^{*\alpha} + 0.17681 [\text{core}] 12\sigma^2 13\sigma^{*2} 5\pi^4 14\sigma^2 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^\beta 7\pi_x^\beta 15\sigma^{*\alpha} + 0.38535 [\text{core}] 12\sigma^2 13\sigma^{*2} 5\pi^4 14\sigma^2 6\pi_x^\beta 6\pi_y^\alpha 7\pi_y^\beta 15\sigma^{*\alpha}$$

$2^1 \Sigma^+$

$$0,48950 [\text{core}] 12\sigma^2 13\sigma^{*2} 5\pi^4 14\sigma^2 6\pi_x^2 6\pi_y^\alpha 7\pi_x^\beta + 0,48937 [\text{core}] 12\sigma^2 13\sigma^{*2} 5\pi^4 14\sigma^2 6\pi_x^\alpha 6\pi_y^2 7\pi_y^\beta$$

O gráfico abaixo, figura 13, refere-se ao momento de dipolo de transição para os estados da espécie SBr. Observamos maiores valores de momento de dipolo de transição na transição do fundamental para o estado $2^1\Sigma^+$ e valores baixos para a transição para o excitado excitado $2^1\Pi$.

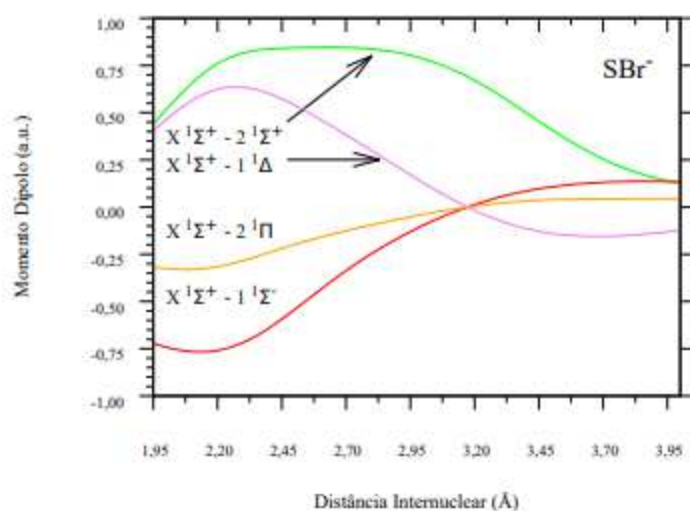


Figura 13 - Momento de dipolo e funções de momento de dipolo de transição para os estados da espécie SBr.

Através da análise do gráfico que se refere ao espectro eletrônico do ânion SBr⁻, na figura 14, elaborado à partir da intensidade versus o comprimento de onda, observa-se no espectro um máximo em 37500 cm^{-1} (267 nm) e um outro máximo local em 46000 cm^{-1} (217 nm).

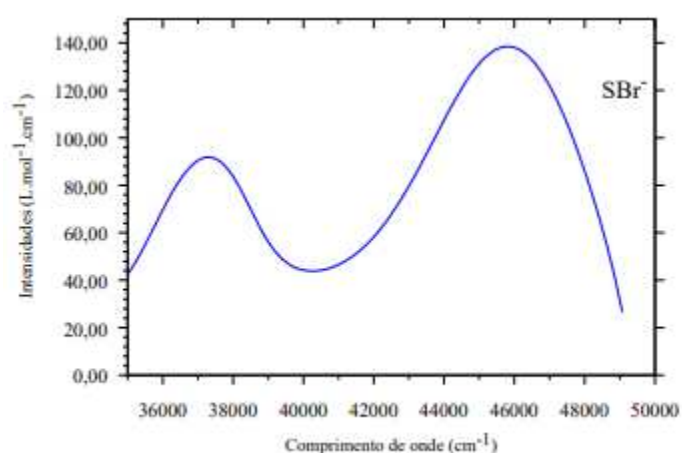


Figura 14 - Gráfico do espectro eletrônico do ânion SBr⁻.

Todo um conjunto de constantes espectroscópicas dos estados ligados são apresentados na tabela 3. Estes valores dependem do número de parâmetros de ajustes e pontos usados no ajuste e incluem a distância de ligação de equilíbrio (R_e), constante rotacional de equilíbrio (B_e), constantes vibracionais (ω_e) e (T_e) que é a variação entre os dois fundos de poço, do estado fundamental e do estado excitado. Levando em consideração os valores acurados de parâmetros estruturais e espectroscópicos encontrados nos dois sistemas anteriores, as constantes nesta descrição teórica devem fornecer resultados confiáveis para orientar futuras investigações experimentais desta espécie.

Tabela 4 - Constantes espectroscópicas dos estados ligados $X^1\Sigma^+$, $1^1\Pi$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$ e $1^1\Sigma^+$ do ânion SBr⁻.

Constantes	$X^1\Sigma^+$	$1^1\Pi$	$1^1\Delta$	$1^1\Sigma^-$	$1^1\Sigma^+$
R_e (Angstrom)	2,3497	2,6369	2,0900	2,0972	2,0931
ω_e (cm ⁻¹)	268,77	188,91	318,94	362,00	389,26
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	36,51	42,09	14,61	16,66	13,43
B_e (cm ⁻¹)	0,080	0,061	0,096	0,096	0,097
T_e (cm ⁻¹)	--	14519,48	48130,21	48947,74	49082,27

Para validar os resultados alcançados para o ânion SBr^- buscamos na literatura alguns estudos para comparar os valores obtidos das constantes espectroscópicas e em relação a distância de equilíbrio (R_e) o autor (Živný,2007) encontrou 1,726 Å para o ânion SF^- que é um ânion similar e o autor (Ornellas,2006) encontrou 2,148 Å para a molécula neutra SBr . São poucos dados disponíveis na literatura, contudo, comparando moléculas similares conseguimos observar coerência e conseqüentemente validar o estudo.

7. CONCLUSÃO

Este projeto atingiu o objetivo geral realizando um estudo sistemático de espécies moleculares potencialmente importantes da química do bromo e enxofre nos processos químicos na atmosfera terrestre utilizando métodos teóricos rigorosos através do estudo da dissociação dos sistemas moleculares SBr, SBr⁻ e HSBBr, levando em consideração mecanismos que envolvem transições eletrônicas e para isso foram realizados cálculos para a obtenção da descrição eletrônica, funções de onda, curvas de energia potencial, momento dipolo de transição e constantes espectroscópicas.

Para a molécula diatômica SBr foi realizada a descrição eletrônica e estudadas as transições entre o estado fundamental dubleto de simetria para os estados excitados dubletos não ligados de representações de simetrias Σ^+ , Σ^- e Δ , respectivamente, e também obtenção de informações espectroscópicas e pode-se observar estados excitados na região entre 30000 cm⁻¹ e 35000 cm⁻¹.

Para a espécie triatômica HSBBr foi realizada a descrição dos aspectos energéticos e estruturais e foi possível observar que essa molécula é mais estável que seu isômero HBrS com ΔE de 51,13 kcal/mol e através dos valores encontrados de distância de ligação entre os átomos, prevê-se que a dissociação do HSBBr ocorre através da ligação entre S-Br pois a distância de ligação do S-Br é maior que da ligação H-S. Observando a função de onda do estado fundamental da molécula, pode-se prever que as excitações eletrônicas serão do tipo $na''-na^x$, em que x poderá ser ' ou ". Em valores de distâncias pequenas, observamos valores significativos da transição do fundamental para o estado $2^1A'$, já para os estados $^1A''$, os valores de momentos dipolo de transição são relativamente melhores. Todos os cálculos para o estado fundamental apresentaram boa concordância com a literatura, validando nossos resultados.

E para o ânion diatômico SBr⁻ foram determinadas as curvas de energia potencial para os estados singletos mais baixos do estado de simetria espacial onde foi possível verificar o canal de dissociação da mesma e foram calculadas as constantes espectroscópicas dos estados ligados $X^1\Sigma^+$, $1^1\Pi$, $1^1\Delta$, $1^1\Sigma^-$ e $1^1\Sigma^+$.

Desta forma foi possível realizar a descrição teórica. No melhor do nosso conhecimento este foi o primeiro estudo deste sistema, fornecendo assim resultados confiáveis para guiar futuras investigações teóricas ou experimentais, além do

estudo das possibilidades e como ocorre a dissociação da molécula no intuito de prever quais possíveis radicais possam ser formados e verificar se os mesmos possuem potencial de degradação do ozônio atmosférico, sendo essa dissociação induzida pela incidência de radiação na faixa espectral no UV/VIS.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alves, T. V. Explorando Aspectos Energéticos, Estruturais e Cinéticos de Espécies Químicas Utilizando Abordagem Altamente Correlacionadas. 2013. 151 p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Aoto, A. Y.; Ornellas, F.R. J. Phys. Chem. A (2007) 111, 521.

Astrobiologia. Universidade do Vale do Paraíba, Sergio Pilling. Disponível em <<https://www1.univap.br/spilling/AQ/Aula%2012%20-%20A%20quimica%20de%20atmosferas%20Planetarias.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2022.

Baird, C.; Cann, M. Química Ambiental. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. Leiding, J.;

Borin, A. C.; Araújo, A. V. S. Dicas sobre a construção do espaço ativo em cálculos multiconfiguracionais. Química Nov. (2015) 38, 738.

Gobbo, J. P. Estudo teórico de diatômicas homo e heteronucleares de metais de transição. 2009. 181p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Gobbo, J. P. Estudo teórico de monocarbonetos de metais de transição: MnC e CoC. 2006. 100 p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Hermoso, W. Estudo teórico de compostos de selênio: Aspectos estruturais, energéticos, espectroscópicos e cinéticos. São Paulo, 2013.

Li, S.; Chen, S.-J.; Chen, Y. Spectrochim. Acta A (2016b) 152, 453.

Li, S.; Chen, S.-J.; Chen, Y.; Chen, P. Chin. Phys. B (2016a) 25(3), 033101.

Machado, F. B. C.; Resende, S. M.; Ornellas, F. R. Mol. Phys. (2002) 100(6), 699.

Minaev, B. F. J. Phys. Chem. A (1999) 103,7294.

Ornellas, F. R.; Resende, M. S. J. Phys. (2000) 33, L383.

Ornellas, F.R. J. Chem. Phys. (2006) 125, 114314.

Ornellas, F.R. J. Chem. Phys. (2007) 126, 204314.

Pavia, Donald L. et al. Introdução à espectroscopia. São Paulo: Cengage Learning, 2016. edição 2.

Paula, J. F. Mecanismo de formação e estabilidade da molécula O₄. Recife, 2002.

Stratospheric ozone, monitoring and research in NOAA. Disponível em <<http://www.ozonelayer.noaa.gov/science/basics.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2022

Woon, D. E.; Dunning, T. H. J. Phys. Chem. A (2012) 116(6), 1655.

Živný, O.; Czernek, J. ICPIG (2007), 15.