



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo Teórico da Fotoquímica do 1-cloro-1-flúor-metano (HCFC-31)

ALBERT JORGIVAN FILHO WESLEY HESS DE SOUSA SILVA



JOÃO PESSOA – PB - BRASIL

Julho/2019



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo Teórico da Fotoquímica do 1-cloro-1-flúor-metano (HCFC-31)

ALBERT JORGIVAN FILHO WESLEY HESS DE SOUSA SILVA*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª. Elizete Ventura do Monte

2º Orientador: Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte

*Bolsista CAPES

**JOÃO PESSOA – PB - BRASIL
Julho/2019**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586e Silva, Albert Jorgivan Filho Wesley Hess de Sousa.
Estudo Teórico da Fotoquímica do 1-cloro-1-flúor-metano
(HCFC-31) / Albert Jorgivan Filho Wesley Hess de Sousa
Silva. - João Pessoa, 2019.
75 f.

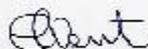
Orientação: Elizete Ventura do Monte.
Coorientação: Silmar Andrade do Monte.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Fotoquímica. 2. HCFC-31. 3. Estados excitados. 4.
Métodos correlacionados. I. Monte, Elizete Ventura do.
II. Monte, Silmar Andrade do. III. Título.

UFPB/BC

Estudo teórico da fotoquímica do 1-cloro-1-fluor- metano (HCFC-31).

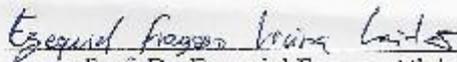
Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Albert Jorgivan Filho Wesley Hess de Sousa Silva e aprovada pela banca examinadora em 24 de julho de 2019.



Prof.ª. Dra. Elizete Ventura do Monte
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte
2º. Orientador



Prof. Dr. Ezequiel Fragoso Vieira Leitão
Examinador



Prof.ª. Dra. Karen Cacilda Weber
Examinadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente à professora Elizete Ventura pela incrível orientação, principalmente durante os primeiros meses de pesquisa, e por ter ajudado a dar os primeiros passos na química computacional e fotoquímica. Pela grande paciência e pelos puxões de orelha quando necessários.

Ao professor Silmar Andrade pelos ensinamentos em diversos momentos, principalmente enquanto eu sofria ao utilizar o Columbus, sendo ele alguém com muitos “*passwords*” e sempre disposto a dividir seus conhecimentos no uso desse software.

A todos os meus queridos colegas de laboratório pelas conversas paralelas e pelos conhecimentos trocados tanto na área da química computacional quanto em conhecimentos gerais de informática. Principalmente ao Railton Barbosa, sempre muito solícito e disposto a ajudar a todos. Muito obrigado!

Por último, agradeço a CAPES pela bolsa de mestrado e também aos órgãos de fomento CNPq e FAPESQPB, todos de grande importância para o desenvolvimento da pesquisa no país, seja ela nas ciências naturais, humanas, da saúde etc.

RESUMO

Alguns dos compostos que estão diretamente ligados aos problemas de consumo do ozônio atmosférico e aquecimento global são os hidro-cloro-fluorocarbonetos (HCFCs), espécies constituídas por hidrogênio, carbono, flúor e cloro. O radical cloro ($\text{Cl}\cdot$) proveniente de reações fotoquímicas dos HCFCs é um dos principais causadores da redução do O_3 . Este trabalho consiste de um estudo teórico da fotoquímica do 1-cloro-1-flúor-metano, H_2CFCl (HCFC-31), utilizando métodos altamente correlacionados, como o multiconfiguracional SCF (MCSCF), e os multireferências MR-CISD e MR-CISD+Q. A escolha do espaço ativo do radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ foi realizada por meio da comparação com a literatura, baseando-se nas energias de excitação vertical e dos estados de valência e de Rydberg. A obtenção do conjunto adequado de orbitais ativos do H_2CFCl e a quantidade de estados partiram do espaço ativo e do número de estados do radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$, na qual se obteve um CAS (10,7) e 19 estados. As curvas de energia potencial foram mapeadas e seus estados foram caracterizados. O estado iônico (EI), correspondente ao par H_2CF^+ ($^1\text{A}'$) / Cl^- (^1S), foi encontrado e apresentou elevados momento de dipolo ($\mu = 9,635$ D) e separação de cargas de Mulliken ($\delta = 0,72$), correspondendo ao complexo iônico $\text{FHC}^{+\delta}\text{H}\cdots\text{Cl}^{-\delta}$. A formação deste estado é favorecida em relação aos outros estados que levam à liberação do radical cloro por apresentar uma ligação de hidrogênio intramolecular $\text{H}\cdots\text{Cl}$, com uma energia de ligação de 4,34 eV.

Palavres-chave: Fotoquímica. HCFC-31. Estados excitados. Métodos correlacionados.

ABSTRACT

Some of the compounds that are directly linked to the problems of consumption of atmospheric ozone and global warming are hydrochlorofluorocarbons (HCFCs), species consisting of hydrogen, carbon, fluorine and chlorine. The chlorine radical ($\text{Cl}\cdot$) from photochemical reactions of HCFCs is one of the main causes of O_3 reduction. This work consists of a theoretical study of the photochemistry of 1-chloro-1-fluoro-methane, H_2CFCl (HCFC-31), using highly correlated methods such as multi-configurational SCF (MCSCF) and MR-CISD and MR-CISD+Q multi-references. The choice of the active space of the radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ was found by comparison with the literature based on the energies of vertical excitation and the valence and Rydberg states. The obtaining of the adequate set of active orbitals of H_2CFCl and the number of states started from the active space and the number of states of the radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$, in which a CAS (10,7) and 19 states were obtained. The potential energy curves were mapped and their states were characterized. The ionic state (IS), corresponding to the couple H_2CF^+ ($^1\text{A}'$) / Cl^- (^1S), was found and presented high moment of dipole ($\mu = 9.635$ D) and separation of charges of Mulliken ($\delta = 0.72$), corresponding to the ionic complex $\text{FHC}^{+\delta}\text{H}\cdots\text{Cl}^{-\delta}$. The formation of this state is favored over the other states that lead to the release of the chlorine radical by having an intramolecular hydrogen bond $\text{H}\cdots\text{Cl}$, with a binding energy of 4.34 eV.

Keywords: Photochemistry. HCFC-31. Excited states. Correlated methods.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Produção global de CFCs de 1950 a 2005 | 14 |
| Figura 2 – Ilustração dos espaços de orbitais moleculares empregados no método CASSCF. | 34 |
| Figura 3 – Esquema representativo de uma transição entre os estados m e n. | 36 |
| Figura 4 – Curva de energia potencial para moléculas diatômicas..... | 38 |
| Figura 5 - Parâmetros geométricos para o radical H ₂ CF• obtidos por Levchenko e Krylov (2001) . | 42 |
| Figura 6 – Orbitais moleculares do radical H ₂ CF• obtidos com o método MCSCF/d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H), incluindo todos os orbitais não-ligantes do flúor..... | 44 |
| Figura 7 – Orbitais moleculares do radical H ₂ CF• obtidos com o método MCSCF/d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H), utilizando o esquema B..... | 45 |
| Figura 8 – Orbitais moleculares do radical H ₂ CF• obtidos com o método MCSCF/d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H), utilizando o esquema C..... | 46 |
| Figura 9 – Orbitais escolhidos para o espaço ativo da molécula do H ₂ CFCl. | 53 |
| Figura 10 – Estrutura e parâmetros geométricos para a molécula do H ₂ CFCl obtidos com o método MR-CISD/d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) na simetria C _s . Distâncias em Angstrom (Å) e ângulos em grau (°). | 54 |
| Figura 11 – Curvas de energia potencial para a molécula H ₂ CFCl a níveis MR-CISD (a) e MR-CISD+Q (b) com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) | 60 |
| Figura 12 – Mudança nos orbitais de valência $\sigma_{\text{C-Cl}}$ e $\sigma_{\text{C-Cl}}^*$ com o aumento da distância C-Cl. | 61 |
| Figura 13 – Curvas de energia potencial relaxadas a nível MR-CISD calculadas com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) para os estados ¹ A' ao longo da coordenada C-Cl..... | 62 |
| Figura 14 – Cruzamentos evitados observados nas curvas de energia potencial relaxadas a nível MR-CISD calculadas com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) para os estados ¹ A' ao longo da coordenada C-Cl..... | 63 |
| Figura 15 – Curvas de energia potencial relaxadas a nível MR-CISD calculadas com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) para os estados ¹ A" ao longo da coordenada C-Cl..... | 64 |
| Figura 16 – Cruzamentos evitados observados nas curvas de energia potencial relaxadas a nível MR-CISD calculadas com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) para os estados ¹ A" ao longo da coordenada C-Cl..... | 65 |
| Figura 17 – Orbitais moleculares utilizados na obtenção da geometria de mínimo do estado | |

| | |
|--|----|
| iônico..... | 66 |
| Figura 18 – Estrutura de mínimo obtida para o estado iônico a nível MR-CISD..... | 67 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Esquema dos orbitais da molécula H ₂ CFCI utilizados para os métodos MCSCF e MR-CISD..... | 40 |
| Tabela 2 - Energias de excitação para o H ₂ CF• obtidos por Levchenko e Krylov (2001) (EOM-CCSD/6-311(3+,3+), G(3df,3pd)..... | 42 |
| Tabela 3 – Esquemas para a escolha do espaço ativo para o radical H ₂ CF•..... | 43 |
| Tabela 4 – Energia de excitação vertical (eV) obtidas para o radical H ₂ CF• com o esquema A para o método MCSCF e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H)..... | 44 |
| Tabela 5 – Energia de excitação vertical (eV) obtidas para o radical H ₂ CF• com o esquema B para o método MCSCF e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H)..... | 46 |
| Tabela 6 – Energia de excitação vertical (eV) obtidas para o radical H ₂ CF• com o esquema C para o método MCSCF e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H)..... | 47 |
| Tabela 7 – Energia de excitação vertical (eV) obtidas para o radical H ₂ CF• com o esquema A para o método MR-CISD e MR-CISD+Q e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H)..... | 48 |
| Tabela 8 – Energia de excitação vertical (eV) obtidas para o radical H ₂ CF• com o esquema B para o método MR-CISD e MR-CISD+Q e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H)..... | 48 |
| Tabela 9 – Energia de excitação vertical (eV) obtidas para o radical H ₂ CF• com o esquema C para o método MR-CISD e MR-CISD+Q e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H)..... | 49 |
| Tabela 10 – Energia de excitação vertical (eV) obtidas com o esquema B para o radical H ₂ CF• com os métodos MSCFC, MR-CISD e MR-CISD+Q e as bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H) e d-aug-cc-pVTZ (C)/aug-cc-pVTZ (F, H)..... | 51 |
| Tabela 11 – Energia de excitação vertical (eV) para a molécula do radical H ₂ CFCI obtidas com os métodos MSCFC, MR-CISD e MR-CISD+Q e a base d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H)..... | 56 |
| Tabela 12 – Estados, transições eletrônicas e energias de excitação para a molécula H ₂ CFCI /MCSCF/d-aug-cc-pVDZ (C)/ aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) no estado fundamental da geometria experimental | 58 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | | | |
|--------|---|---------|--|
| AUX | Auxiliary orbitals | LCAO | Linear combination of atomic orbitals |
| BO | Born-Oppenheimer | LUMO | Orbital molecular desocupado de mais baixa energia |
| CAS | Complete Active Space | MCSCF | Multi-configurational self-consistent field |
| CASSCF | Complete Active Space SCF | MR-CISD | Multireferência CI com excitações simples e duplas |
| CI | Configuration interaction | OA's | Orbitais atômicos |
| CISD | Interação de configuração com excitações simples e duplas | ODP | Ozone depletion potential |
| CFCs | Cloro-fluorocarbonetos | ODS | Ozone depleting substances |
| CSF | Configuration state function | OM's | Orbitais moleculares |
| DOOC | Doubly occupied orbitals | PEC's | Potential energy curves |
| DS | Determinante de Slater | PES's | Potential energy surfaces |
| DZ | Double-zeta | R | Rydberg |
| EI | Estado iônico | SCF | Self-consistent field |
| FC | Frank-Condon | STO's | Orbitais do tipo Slater |
| FC | Frozen core | SV | Split valence |
| FCI | Full CI | TZ | Triple-zeta |
| GTO's | Orbitais do tipo Gaussiano | UV-B | Ultravioleta B |
| HCFCs | Hidro-cloro-fluorocarbonetos | UV-C | Ultravioleta C |
| HF | Hartree-Fock | V | Valência |
| HOMO | Orbital molecular ocupado de mais alta energia | | |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 12 |
| 1.1 A Molécula do 1-cloro-1-flúor-metano (HCFC-31) | 15 |
| 2 OBJETIVOS | 18 |
| 2.1 Objetivo Geral | 18 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 18 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 19 |
| 3.1 Equação de Schrödinger | 19 |
| 3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer | 20 |
| 3.3 Cálculos <i>ab-initio</i> | 22 |
| 3.3.1 Método de Hartree-Fock | 23 |
| 3.3.2 Funções de base | 25 |
| 3.3.3 A correlação eletrônica | 28 |
| 3.3.4 O Método de Interação de Configuração | 29 |
| 3.3.5 Método SCF multiconfiguracional (MCSCF - Multi-Configurational Self-Consistent Field) | 31 |
| 3.3.6 Método multireferência CI – MR-CI | 34 |
| 3.4 Breve revisão da fotoquímica | 36 |
| 4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL | 39 |
| 4.1 O Radical H₂CF• | 39 |
| 4.2 A Molécula do H₂CFCl | 40 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 5.1 Para o Radical H₂CF• | 42 |
| 5.1.1 Resultados da Literatura | 42 |
| 5.1.2 Escolha do espaço ativo | 43 |

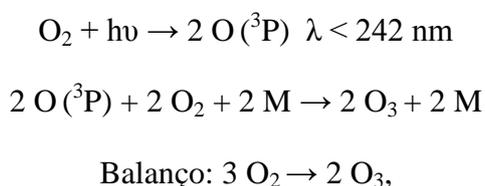
| | |
|--|-----------|
| 5.1.3 Resultados MCSCF | 43 |
| 5.1.2 Resultados MR-CISD e MR-CISD+Q | 47 |
| 5.1.3 Efeito da base nas Energias de Excitação Vertical | 49 |
| 5.2 Para a Molécula H₂CFCl (HCFC-31) | 52 |
| 5.2.1 Escolha do Espaço Ativo | 52 |
| 5.2.2 Parâmetros Geométricos | 53 |
| 5.2.3 Energias de Excitação Vertical | 54 |
| 5.2.4 Curvas de Energia Potencial | 58 |
| 5.2.5 Caracterização do Estado Iônico | 66 |
| 6 CONCLUSÕES | 68 |
| 6.1 Para o radical H₂CF• | 68 |
| 6.2 Para a molécula H₂CFCl | 68 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 70 |

1 INTRODUÇÃO

A química atmosférica é o estudo dos componentes das atmosferas planetárias, particularmente a da Terra. Analisa especificamente as reações e interações que impulsionam esses sistemas dinâmicos e diversos. As motivações para compreender estes processos incluem a relevância das mudanças climáticas, implicações para a saúde humana e para os ecossistemas terrestre e marinho, além de interações recíprocas (isto é, trocas de massa e de energia) na Biosfera.

A química da Estratosfera é dominada pela presença do ozônio, O₃. Cerca de 90% de todo o ozônio da atmosfera está contido nessa camada. Aproximadamente 16 a 50 km acima da superfície terrestre, o ozônio forma uma barreira que protege a vida da radiação ultravioleta do Sol, especificamente a UV-B (280-320 nm) e UV-C (200-280 nm). A região da Estratosfera cuja concentração dessa molécula é máxima é comumente conhecida como “Camada de Ozônio” (SOCIETY, 2016; MOLINA, 1996).

Em 1930, Chapman deu uma correta descrição para a fonte de ozônio e sua capacidade de liberar calor para a Estratosfera. Ele propôs um mecanismo de diversas reações fotoinduzidas para a produção natural do O₃ na Estratosfera, conhecido como Ciclo de Chapman (SOCIETY, 2016; AUDRAN; MARQUE; SANTELLI, 2018).



onde, M corresponde a um átomo ou molécula que pode absorver o excesso de energia por processos de desativação. Em geral, M = NO_x ou hidrocarbonetos voláteis.

A Revolução Industrial gerou desenvolvimento econômico, porém levou ao crescimento desenfreado das indústrias, à ascensão do consumo e à degradação do meio ambiente, com consequências já visíveis e previsões de cenários ambientalmente catastróficos à Biosfera. Diversos estudos evidenciam o fato que a sociedade vem transformando radicalmente o planeta e também a composição da atmosfera.

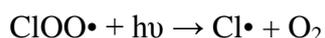
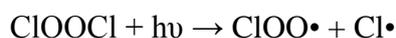
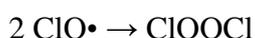
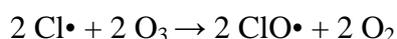
Uma das principais consequências dessa transformação é a redução do ozônio estratosférico devido a substâncias antropogênicas (CRUTZEN, 1973). As investigações científicas feitas por Frank Rowland, Mario Molina e Paul Crutzen explicaram uma das causas importantes da redução do ozônio estratosférico (MOLINA; ROWLAND, 1974). Eles analisaram centenas de reações

químicas e grandes quantidades de dados atmosféricos. Como acontece com a maior parte das investigações científicas, algumas incertezas permaneceram. No entanto, todas as evidências apontaram para um grupo de compostos halogenados: os cloro-fluorocarbonetos (CFCs) (SOCIETY, 2016; SHANKLIN, 2010; STOLARSKI; CICERONE, 1974).

Os CFCs foram sintetizados pela primeira vez no final do século XIX, e suas propriedades como refrigerantes foram reconhecidas há mais de 90 anos. De um ponto de vista termodinâmico, eles têm uma boa capacidade de refrigeração e vantagens como: baixa toxicidade, pouco inflamáveis, pouco reativos (estáveis quimicamente), e, conseqüentemente, um alto tempo de vida. Graças a essas propriedades, essas substâncias alcançaram uso industrial generalizado como refrigerantes, propelentes e solventes (MANZER, 1990; SEINFELD; PANDIS, 2006).

Molina e Rowland (1974) mostraram que os dissipadores troposféricos usuais de oxidação, fotodissociação, umidade e deposição são ineficazes com os CFCs. Como consequência, estes compostos poderiam se decompor através da incidência de radiação UV-C de alta energia ($\lambda < 220$ nm) na Estratosfera e liberar radicais Cl capazes de reagir cataliticamente com o ozônio estratosférico. A própria falta de reatividade química, devido a forte ligação C-X (X = Cl, F), que torna as moléculas dos CFCs tão intrinsecamente úteis também permitiram que elas sobrevivessem inalteradas na maioria das aplicações comerciais e, eventualmente, foram liberadas para a atmosfera em sua forma gasosa original. O único sumidouro importante para CFCl_3 e CF_2Cl_2 , por exemplo, é a fotodissociação na Estratosfera média (25-40 km). Com o passar dos anos, a hipótese de Rowland e Molina foi confirmada experimentalmente.

Um mecanismo atualmente aceito para a degradação do ozônio estratosférico é apresentado no esquema a seguir, no qual é iniciado pelo cloro radicalar proveniente da dissociação fotoquímica dos CFCs.

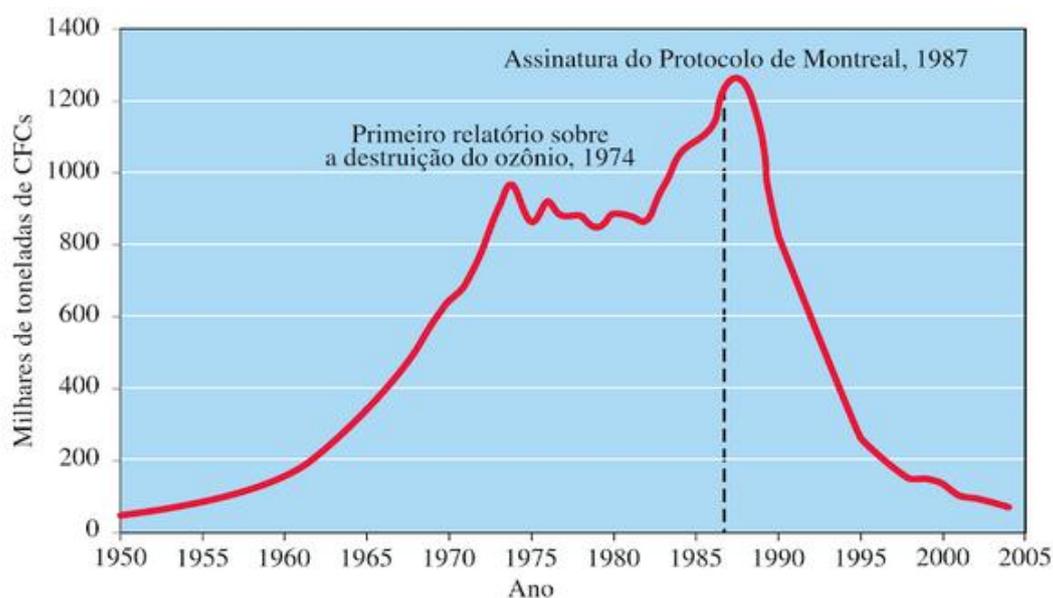


A compreensão da importância do papel dos CFCs na redução do ozônio levou diversas nações a reagirem e tomarem providências para minimizar o problema da Camada de Ozônio: a assinatura de um tratado, em 1987, que estabeleceu um cronograma para acabar com a produção dos CFCs, o Protocolo de Montreal sobre Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio. Este acordo internacional exigiu a eliminação progressiva da produção de substâncias que degradam o

ozônio (ODS – *ozone depleting substances*) e vem sofrendo alterações com a passar dos anos para se adequar às situações socioeconômicas e políticas das partes assinantes. (SOCIETY, 2016; CHO *et al.*, 1997; MONTREAL, 2000).

Inicialmente apenas os CFCs foram incluídos nesse Protocolo, e posteriormente, diversos outros derivados desses, como os HCFCs, que serão citados adiante. Pode-se observar na figura 1 a diminuição na produção global de CFCs. Em 2010, diversos estudos mostraram que todos os países eliminaram totalmente a produção desses compostos.

Figura 2 - Produção global de CFCs de 1950 a 2005.



Fonte: SOCIETY, 2016.

A preocupação com os impactos ambientais levou à substituição dos CFCs. Uma das classes de substâncias alternativas foram os hidro-cloro-fluorocarbonetos (HCFCs). Seu uso foi justificado devido a sua reação com os radicais OH• na Troposfera, tornando mais difícil sua difusão na camada seguinte (BALDACCI *et al.*, 1996; DI LONARDO; MASCIARELLI, 2000; RODRIGUES *et al.*, 2016). Porém, a adição de uma ligação C–H aumenta a flamabilidade, uma característica considerada indesejada industrialmente.

Embora possuam menores toxicidade e tempo de vida do que os CFCs, os HCFCs ainda são compostos com certo potencial de destruição do ozônio (valores altos de ODP – *ozone depleting potential*), uma vez que estas moléculas possuem átomos de cloro e podem reagir com um mecanismo semelhante aos CFCs (ABAS *et al.*, 2018; KELLER *et al.*, 2012). Outro aspecto muito prejudicial dos HCFCs é o fato de serem fortes absorvedores da radiação infravermelha e, portanto,

contribuírem para o aumento do efeito estufa e aquecimento global (BALDACCI *et al.*, 1996; BERA; FRANCISCO; LEE, 2009; DI LONARDO; MASCIARELLI, 2000).

Segundo a *Scientific Assessment of Ozone Depletion 2018*, que são relatórios quadrienais produzidos por diversos cientistas ao redor mundo e patrocinados por agências da ONU e NASA, o cloro total proveniente de HCFCs continuou a aumentar na atmosfera desde a última avaliação e atingiu 309 ppt em 2016. A taxa de crescimento médio anual de cloro de HCFCs diminuiu de $9,2 \pm 0,3$ ppt/ano no período de 2008 a 2012 para $5,9 \pm 1,3$ ppt/ano no período de 2012 a 2016. As emissões combinadas dos principais HCFCs diminuíram desde a última avaliação, o que sugere uma resposta eficaz ao ajuste realizado em 2007 no Protocolo de Montreal, que limitou ainda mais as emissões de HCFCs.

O estudo de problemas fotoquímicos por meio de simulações computacionais, utilizando ferramentas e *softwares* especializados, nos permite compreender, em nível molecular, o que acontece com uma espécie após a absorção de radiação. Uma compreensão detalhada das propriedades de estados eletronicamente excitados e o conhecimento dos mecanismos moleculares que controlam o destino da energia depositada em uma molécula após a absorção aumentam nossa capacidade de projetar reações fotoquímicas eficientes e sistemas fotossintéticos artificiais. De uma maneira mais geral, a capacidade de simular, usando estratégias computacionais complementares, os eventos fotoinduzidos muitas vezes permite explorar áreas da química que, em geral, experimentalmente são inviáveis ou impossíveis (OLIVUCCI, 2005).

1.1 A Molécula do 1-cloro-1-flúor-metano (HCFC-31)

O HCFC-31 ou Freon-31 ou R-31 (*refrigerant-31*) são os nomes industriais da molécula 1-cloro-1-flúor-metano, H_2CFCl . Possui temperaturas de fusão e ebulição de $-133,0$ °C e $-9,1$ °C, respectivamente, sendo, portanto, um gás à temperatura ambiente (*National Institute of Standards and Technology*, 2019). Em sua forma mais estável a molécula pertence ao grupo pontual C_s .

As preocupações crescentes sobre os efeitos ambientais adversos dos hidrocarbonetos halogenados têm motivado as inúmeras investigações experimentais e computacionais realizadas nas últimas décadas visando sua caracterização. Por se tratar de um hidro-cloro-fluorocarboneto, a liberação do HCFC-31 na atmosfera catalisa o consumo de moléculas de ozônio e amplia os efeitos do aquecimento global devido aos estiramentos das ligações C-F e C-Cl absorverem energia na faixa do infravermelho (8 a 12 μm). Contudo, o HCFC-31 possui a vantagem de poder ser removido

da atmosfera pela reação com os radicais $\text{OH}\cdot$, levando à formação principalmente de H_2O e $\text{HCFCI}\cdot$ (BHATNAGAR; CARR, 1996; CHARMET *et al.*, 2013).

Por outro lado, este HCFC não é produzido industrialmente em grande escala devido aos seus caracteres inflamável e carcinogênico, embora tenha sido usado em duas misturas de refrigerantes (R-505 e R-506) (BALSIGER; HOLLIGER; HÖHENER, 2005; HÖHENER *et al.*, 2003). Ainda assim, ele pode ser produzido como intermediário na síntese de outros hidrocarbonetos halogenados, como o H_2CF_2 (HFC-32), um gás refrigerante amplamente utilizado (RAO *et al.*, 2015). O H_2CFCl também tem origens não-antropogênicas, na qual é um produto conhecido da degradação anaeróbica do CFC-11 (CCl_3F) e foi encontrado nas emissões de aterros sanitários (SCHEUTZ *et al.*, 2007; SCHEUTZ *et al.*, 2010).

Schoenenberger *et al.* (2015) relataram os primeiros registros atmosféricos do 1-cloro-1-flúor-metano baseados em análises *in situ* utilizando cromatografia gasosa com espectrômetro de massas acoplado (GC-MS). Segundo eles, houve um aumento significativo na concentração desse gás entre 2000 e 2012, seguido por um pequeno declínio em 2014. Essa rápida diminuição da concentração do HCFC-31 pode ter sido causada por mudanças nos processos de manufatura nos quais este gás está envolvido, como por exemplo, na produção do H_2CF_2 . É necessário considerar que embora a contribuição isoladamente do HCFC-31 para a redução do ozônio estratosférico e para o efeito estufa seja pouco significativa, o efeito global de todos os compostos organoclorados deve ser levado em consideração, exigindo medições precisas de acordo com o Protocolo de Montreal e outras emendas.

Há diversos estudos computacionais na literatura sobre o HCFC-31. Dentre eles, Li *et al.* (2010) estudaram a reação em fase gasosa da Pt (^3D , ^1S) com H_2CFCl usando o funcional B3LYP com conjuntos de bases TZVP + LANL2TZ (f). Os resultados indicaram que as ligações C-F, C-Cl e C-H podem ser ativadas por átomos de Pt. A ativação da ligação C-F tem as barreiras de energia mais altas nas superfícies tripleto e singleto (154,6 e 58,5 kJ/mol, respectivamente). A ativação da ligação C-Cl tem menor barreira na superfície tripleto (98,3 kJ/mol), e é um processo sem barreira na superfície singleto. A ativação de C-H só foi encontrada na superfície tripleto com uma barreira de 92,3 kJ/mol. Em outro trabalho, Li *et al.* (2017) investigaram os espectros e propriedades de dissociação do HCFC-31 sob campo elétrico pela Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP/6-311G ++ (d, p)), incluindo o comprimento da ligação, energia, momento dipolar e energia HOMO-LUMO, espectros de infravermelho e energia potencial de dissociação. As principais conclusões deste trabalho foram: i) com o aumento do campo elétrico, há o aumento gradual do comprimento da ligação C-Cl e esta tende a se romper, e uma redução gradual do comprimento de ligação de C-F; ii) A energia diminui gradualmente com a mudança do campo elétrico, enquanto a mudança do

momento dipolar tem uma tendência oposta. O intervalo de energia reduz gradualmente conforme o campo elétrico muda. As transições de elétrons de HOMO para LUMO são mais prováveis de ocorrer; iii) A força do oscilador varia com o campo elétrico. À medida que o campo elétrico aumenta, a energia de excitação dos primeiros quatro estados excitados diminui, e as energias de excitação dos estados excitados seguintes (5° - 10°) primeiro aumentam e depois diminuem.

Favero e colaboradores (2019) obtiveram espectros rotacionais de dímeros do H_2CFCl utilizando o método MP2 e bases 6-311++G(d, p) e aug-cc-pVTZ, onde o conformero mais estável encontrado é quiral (simetria C_1) e apresenta fracas ligações de hidrogênio H-F e H-Cl. Já He e Wang (2009) calcularam as afinidades pelo próton de uma série de HCFCs, bem como as curvas de energia potencial desses compostos protonados utilizando o método Gaussian-3X. Enquanto, Teodoro e Haiduke (2014), usando o método CCSD (Coupled Cluster com excitações simples e duplas) e a base cc-pVQZ, estudaram os fluxos de carga eletrônica intramolecular em HCFCs, que ocorrem durante deslocamentos de alongamento atômico, e os analisaram em termos de descritores de caracteres de ligação.

Vanessa Silva, em seu trabalho de doutorado (SILVA, 2017), estudou os estados excitados de valência e de Rydberg da série de moléculas $\text{CF}_{n-3}\text{H}_n\text{Cl}$ (com $n = 0, 1, 2$ ou 3) e obteve as curvas de energia potencial para duas dessas moléculas. A investigação de um ponto estacionário das curvas de energia potencial da molécula CH_3Cl evidenciou a formação de um par iônico estabilizado por uma ligação de hidrogênio intramolecular. Esta estrutura foi caracterizada pela primeira vez e corresponde a um novo tipo de ligação de hidrogênio (MEDEIROS *et al.*, 2016). Outros trabalhos do grupo de pesquisa de Modelagem Computacional de Reações Atmosféricas, Orgânicas e de Interesse Biológico, estudaram a fotoquímica de outros HCFCs, como o HCFC-133a (1,1,1-triflúor-2-cloroetano) e o HCFC-133b (1,2-dicloro-1,1-diflúoreto) (RODRIGUES *et al.*, 2014; RODRIGUES *et al.* 2016; RODRIGUES *et al.* 2019).

Os principais resultados de Silva (2017) para o H_2CFCl foram as energias de excitação vertical e as transições eletrônicas dos 15 primeiros estados utilizando os métodos MCSCF e MR-CISD(+Q). Assim, neste trabalho de dissertação, será dada uma continuidade ao trabalho anterior para uma melhor análise da fotoquímica do HCFC-31, e serão apresentadas as curvas de energia potencial e a caracterização de alguns de seus pontos estacionários, como o estado iônico (correspondente ao par $\text{H}_2\text{CF}^+/\text{Cl}^-$), bem como as energias de transição vertical e as transições eletrônicas, porém aqui foram utilizados 19 estados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar detalhadamente a fotoquímica (geometrias, estados e transições eletrônicas envolvidas, fotodissociação, curvas de energia potencial) do 1-cloro-1-flúor-metano utilizando métodos computacionais altamente correlacionados MCSCF e MR-CISD(+Q).

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Descrever os estados verticalmente excitados, incluindo os de valência e Rydberg;
- ✓ Mapear as curvas de energia potencial referentes à dissociação da ligação carbono-cloro, bem como, alguns de seus pontos estacionários, como o estado iônico.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As reações fotoquímicas têm papel importante em diversas áreas da ciência. Na química atmosférica, por exemplo, são fundamentais na formação e degradação da camada de ozônio, *smog* fotoquímico, fotocatálise de corantes e pesticidas, entre outros (COX, 2003; MATSUMI, 2003). Sem contar os diversos processos biológicos envolvidos, como a fotossíntese, a produção de melanina, a química da visão, danos ao DNA pela radiação (MIDDLETON *et al.*, 2009) e utilizados no desenvolvimento de materiais luminescentes e fotovoltaicos (BAO, 2015). Dessa maneira, o estudo das propriedades dos estados eletronicamente excitados e das reações químicas que os envolvem é fundamental para o entendimento e controle de diversos processos guiados pela absorção ou emissão de luz. Logo, para a descrição desses estados no âmbito da Química Computacional, será apresentada inicialmente uma breve revisão de alguns dos temas importantes para a Mecânica Quântica, que rege a química computacional, seguido dos principais métodos abordados ao longo deste trabalho.

3.1 Equação de Schrödinger

Na modelagem de um sistema, a Mecânica Quântica postula que a função de estado está relacionada à Equação de Schrödinger:

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

na qual, E é a energia do sistema, Ψ é a função de onda, \hat{H} é o operador Hamiltoniano.

A Equação de Schrödinger descreve como um estado quântico muda com o tempo. O estado de um sistema, na Mecânica Quântica, é definido pela função Ψ (ou função de onda dependente do tempo). Esta é uma função dependente das coordenadas das partículas e do tempo, $\Psi = \psi(r, t)$, e o seu conhecimento permite determinar diversas propriedades do sistema.

O operador Hamiltoniano é definido pela soma dos operadores de energia cinética \hat{T} e potencial \hat{V} . Considerando um sistema isolado, a função de energia potencial têm suas forças atuantes independentes do tempo e dependentes apenas das coordenadas do sistema. Logo, a função de onda pode sofrer uma aproximação através de uma separação de variáveis:

$$\Psi(r, t) = \psi(r)f(t), \quad (2)$$

em que $f(t) = e^{-iEt/\hbar}$. Desta forma, a Equação de Schrödinger torna-se independente do tempo, como é mais conhecida:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r), \quad (3)$$

A Equação de Schrödinger independente do tempo é uma equação de autovalores, e suas soluções são chamadas de autofunções, nas quais estas estão relacionados à constantes, os autovalores. As autofunções e os autovalores representam os diferentes estados estacionários do sistema. É importante frisar que nem todas as funções ψ que satisfazem a equação 3 são permitidas como funções de onda para o sistema. Há alguns requisitos que ψ deve apresentar além de ser uma solução de (3): i) deve ter um único valor para cada ponto no espaço (deve ser unívoca); ii) deve ser contínua; e iii) tem que ser quadraticamente integrável, ou seja, $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi d\tau$ é um número finito (LEVINE, 2014).

A Equação de Schrödinger pode ser resolvida de forma exata para os átomos hidrogenoides e os seus resultados proporcionam as bases para a descrição dos átomos polieletrônicos e de moléculas. Solucionar a Equação de Schrödinger para estas espécies é muito complicado, uma vez que todos os elétrons interagem entre si. Graças a isso se deve recorrer a métodos de aproximação, nos quais alguns dos mais conhecidos são a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), o Método Variacional e a Teoria de Perturbação.

Os efeitos relativísticos podem ser incluídos na Equação de Schrödinger, que passa a ser conhecida como Equação de Dirac, porém essa inclusão leva a cálculos computacionais mais demorados e custosos. Esses efeitos são bem descritos na literatura no estudo de átomos lantanídeos, uma vez que nos elementos leves, os efeitos relativísticos podem ser negligenciados, mas para os elementos mais pesados, com elevados números atômicos, eles se tornam significativos (PYYKKÖ, 2012; YATSIMIRSKII, 1995).

3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como discutido anteriormente, é muito difícil a resolução exata da Equação de Schrödinger, principalmente quando se trata de problemas reais, como o estudo de moléculas e suas reações. Para

o tratamento da função de onda é necessário desconsiderar os movimentos referentes às interações entre os núcleos e elétrons. A aproximação de Born-Oppenheimer corresponde ao desacoplamento dos movimentos nuclear e eletrônico, justificada pela enorme diferença entre a dinâmica dos seus movimentos (KRYTOV, 2015). Dessa forma, pode-se considerar que a movimentação nuclear (vibração e rotação) é muito mais lenta que a dos elétrons e que estes se movimentam num campo central fixo, já que os núcleos estão quase parados em relação ao movimento eletrônico. Esta aproximação permite negligenciar o termo descritor da energia cinética dos núcleos e ainda considerar constante a repulsão eletrostática entre eles (TOSTES, 1998; SILVA; DE OLIVEIRA; CAMARGO, 2009).

Considerando uma molécula poliatômica, contendo M núcleos e N elétrons, a equação (3) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\hat{H}\psi(r; R) = E\psi(r; R), \quad (4)$$

onde r e R são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, sendo o operador Hamiltoniano descrito como:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (5)$$

onde:

M_A é a razão da massa do núcleo A em relação ao elétron i,

Z_A é o número atômico do átomo A,

r_{iA} é a distância entre os elétrons i e o núcleo A, $r_{iA} = |r_i - R_A|$,

R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B, $R_{AB} = |R_A - R_B|$,

r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j, $r_{ij} = |r_i - r_j|$.

Esta equação pode ser simplificada a:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_N + \hat{V}_e, \quad (6)$$

onde T_N é o operador energia cinética nuclear, T_e o operador energia cinética eletrônica, V_{Ne} o operador energia potencial núcleo-elétron, V_N o operador energia potencial núcleo-núcleo e V_e o operador energia potencial elétron-elétron.

Logo, considerando os preceitos da aproximação de Born-Oppenheimer, é possível desprezar

o segundo termo do segundo membro da equação 6, e o quarto termo, a repulsão entre os núcleos, pode ser considerada constante. Em razão disso, a equação passa a ser escrita como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N, \quad (7)$$

$$\hat{H}_T = H_{ele} + \hat{V}_N, \quad (8)$$

na qual, \hat{H}_T é conhecido como Hamiltoniano total, e H_{ele} o Hamiltoniano eletrônico. E todas essas implicações tornam possível reescrever a Eq. de Schrodinger:

$$\hat{H}_{ele}\psi_{ele}(r_i, \{R_A\}) = E_{ele}\{R_A\}\psi_{ele}(r_i, \{R_A\}), \quad (9)$$

nas quais, ψ_{ele} e E_{ele} dependem das posições dos elétrons e parametricamente das posições nucleares. Como consequência, a energia total pode ser obtida como a soma da energia eletrônica com o potencial eletrostático nuclear:

$$E_{Total} = E_{ele}\{R_A\} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (10)$$

Dessa forma, a aproximação de Born-Oppenheimer reduz o problemas de muitos corpos representado na equação 7. Por outro lado, o problema apresentado pela equação 9 ainda é de difícil solução. Assim, são necessárias mais aproximações.

A aproximação apresentada neste tópico é tão amplamente aplicada que está presente em praticamente todos os cálculos quânticos que envolvem a determinação de uma função de onda molecular. Mesmo em cálculos fora da aproximação ela é utilizada como ponto de partida (JENSEN, 2017; SILVA; DE OLIVEIRA; CAMARGO, 2009).

3.3 Cálculos *ab-initio*

Atualmente, métodos de estrutura eletrônica são rotineiramente usados para otimizar estruturas moleculares, calcular energias de reação, explicar medidas espectroscópicas e assim por diante (FANG, 2011). Nos tópicos subsequentes a atenção é voltada aos métodos de estrutura eletrônica para a descrição de estados eletronicamente excitados, com a aproximação de Hartree-Fock como ponto de partida, seguido pelos métodos Interação de Configuração e MCSCF, e por

último, a abordagem MR-CI.

3.3.1 Método de Hartree-Fock

A metodologia de partida para o desenvolvimento dos métodos utilizados nesta dissertação é o método de Hartree-Fock (HF). Método este que possui uma descrição razoável da estrutura eletrônica de átomos polieletrônicos e moléculas. Em face do problema de muitos corpos (eq. 7), é necessário o uso de aproximações para uma boa resolução da Equação de Schrödinger.

Desconsiderando os efeitos relativísticos e utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, pode-se introduzir o momento angular de spin na função de estado eletrônica. Desta forma, as funções que correspondem aos dois estados desse momento angular serão $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, sendo ω a variável de spin. Essas duas funções devem ser ortonormais, logo,

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

neste caso, o elétron é representado por uma função de onda de quatro coordenadas, nas quais três são espaciais (x, y, z) e a outra de spin (ω).

A função de onda de uma molécula multieletrônica é dependente das posições de todos os elétrons, $\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots) = \Psi(r_1, r_2, \dots)$. Para a formulação deste método (HF), utiliza-se a aproximação orbital, na qual se supõe que cada elétron ocupa um orbital e que Ψ pode ser dado como $\Psi = \psi(r_1)\psi(r_2)\dots$

Chamando $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, respectivamente, de $\alpha(1)$ e $\beta(2)$ e $\psi(r_1)$, $\psi(r_2)$,... de $\psi(1)$, $\psi(2)$,... para fins de simplificação e considerando uma molécula de camada fechada no estado fundamental cujos elétrons estão no mesmo orbital, ψ_a , porém com spins opostos, a função de onda total será $\Psi = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)$, onde:

$$\begin{aligned} \psi_a^\alpha &= \psi_a(1)\alpha(1) e \\ \psi_a^\beta &= \psi_a(2)\beta(2). \end{aligned} \quad (12)$$

Esta notação é conhecida como spin-orbital.

Além disso, outro aspecto deve ser atendido: O Princípio de Pauli (antissimetria), já que uma função de onda de N partículas idênticas deve ser antissimétrica em relação à troca de coordenadas espaciais e de spin de duas delas caso o momento angular de spin seja semi-inteiro (HARTREE,

1947; PAULI, 1940). Para que isso aconteça, deve-se escrever a função de onda como uma soma de todas as permutações possíveis:

$$\Psi = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2) \cdots \psi_z^\beta(N) - \psi_a^\alpha(2)\psi_a^\beta(1) \cdots \psi_z^\beta(N) + \cdots, \quad (13)$$

e todos os termos desta soma podem ser representados pelo Determinante de Slater (DS) (SLATER, 1929):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_a^\alpha(1) & \psi_a^\beta(1) & \cdots & \cdots & \psi_z^\beta(1) \\ \psi_a^\alpha(2) & \psi_a^\beta(2) & \cdots & \cdots & \psi_z^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \psi_a^\alpha(N) & \psi_a^\beta(N) & \cdots & \cdots & \psi_z^\beta(N) \end{vmatrix}. \quad (14)$$

Se os orbitais moleculares estiverem normalizados, o fator $(N!)^{-1/2}$ garante a normalização.

O método de HF obedece ao Princípio Variacional, segundo o qual, para um dado sistema, a função de onda que minimiza a energia é a melhor possível no limite de um conjunto de base infinito (limite de HF). Assim, são necessárias funções de onda que minimizem a integral $\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$. Em contraste, encontrar estas funções de onda não é um trabalho trivial. Porém D. R. Hartree e V. Fock mostraram que isso é possível através de uma técnica de multiplicadores de Lagrange, usando um conjunto de equações diferenciais aparentemente simples, que ficaram conhecidas como equações de Hartree-Fock (JENSEN, 2017; SZABO; OSTLUND, 1996):

$$f_1 \psi_a(1) = \varepsilon_a \psi_a(1), \quad (15)$$

onde f é conhecido como operador de Fock (ou de HF), ε é o autovalor correspondente ao spin-orbital ψ_a . Essas equações podem ser aplicadas para os outros orbitais ocupados. E por serem equações não-lineares, suas soluções ocorrem através de procedimentos iterativos, que, por sua vez, passaram a ser conhecidos como método do campo autoconsistente (*self-consistent field* – SCF) de Hartree. As representações da eq. 15 são mais complicadas quando a função de onda de HF contém dois ou mais determinantes de Slater. (LEVINE, 2014).

Dada a complexa solução das equações de HF através de métodos numéricos (por exemplo, o método de Numerov, veja CUSTÓDIO *et al.*, 2002) em 1951, foi proposto por Roothaan e Hall, independentemente, uma aproximação adicional dos orbitais moleculares ψ_m a partir de combinações lineares de orbitais atômicos, aproximação esta que ficou conhecida como combinação linear dos orbitais atômicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals* –

LCAO)(ROOTHAAN, 1951; HALL, 1951):

$$\psi_m = \sum_{o=1}^{N_b} c_{om}\chi_o, \quad (16)$$

onde χ_o são as chamadas funções de base e N_b é número de funções do conjunto de base. Um conjunto de bases é grupo de funções de base, p.e., aug-cc-pVDZ (JENSEN, 2010). Enquanto c_{om} são os coeficientes que indicam o quanto cada função de base contribui em cada orbital molecular (OM) e são obtidos mediante o procedimento iterativo SCF. O objetivo é então encontrar um conjunto de orbitais moleculares que minimizem a energia do sistema, com a restrição de que eles permaneçam ortonormais. Isso é feito otimizando variacionalmente os expoentes e coeficientes das funções de base.

A substituição da equação 16 nas equações de HF e o uso de algumas manipulações leva às equações de Roothaan:

$$FC = SC\varepsilon, \quad (17)$$

em que F é a matriz de Fock, S é a matriz sobreposição, C é a matriz dos coeficientes a serem obtidos, por fim, ε é a matriz diagonal das energias dos orbitais $\varepsilon_A, \varepsilon_B, \dots$; As contribuições de Roothaan permitiram encontrar as funções de estado de HF utilizando álgebra matricial, facilitando, assim, esses cálculos em computadores.

3.3.2 Funções de base

Um conjunto de base é um conjunto de funções matemáticas usadas para a construção das funções de onda HF. A maioria dos métodos de estrutura eletrônica iniciam cálculos com a escolha de um conjunto de funções de base, χ_o . Essa abordagem foi proposta por Roothaan em 1951 e facilitou a solução dos cálculos HF através de uma expansão da parte espacial dos OM's com o uso da combinação linear das funções de base (ou orbitais atômicos, LCAO).

As funções de base não são necessariamente orbitais atômicos convencionais: elas podem ser qualquer conjunto de funções matemáticas que sejam convenientes para que as manipulações das combinações lineares forneçam representações úteis de OM's. Teoricamente, a representação exata dos orbitais é dada com o uso de um número infinito de funções de base, porém, na prática, isso é impossível, assim, utiliza-se uma base finita e suficientemente grande e flexível para a melhor

definição do sistema.

Em geral, as várias funções de base descrevem a distribuição dos elétrons em torno de um átomo e a combinação de funções de base atômica leva à distribuição de elétrons na molécula como um todo (LEWARS, 2016). Como esperado, os orbitais hidrogenoides foram os primeiros a serem utilizados amplamente como funções de base para encontrar as soluções da Equação de Schrödinger. Há diversas formas de representar a distribuição eletrônica em torno de um átomo ou molécula. Algumas destas são as funções de Slater e gaussianas, que são consideradas as mais simples matematicamente. Atualmente, elas são usadas como funções básicas nos cálculos de estruturas moleculares.

Os orbitais do tipo Slater (*Slater Type Orbitals* – STO) são caracterizados por um conjunto único de valores, n , l , m_l e ζ e têm a seguinte forma:

$$\chi^{STO}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^{m_l}(\theta, \varphi), \quad (18)$$

onde N é uma constante de normalização, ζ é um parâmetro ajustável não negativo e $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$ é um harmônico esférico. Muitas dessas funções são centradas em um átomo. Para a molécula H_2 , por exemplo, há um STO centrado em cada núcleo. Estas funções simulam corretamente o comportamento do orbital 1s sobre o núcleo. Em um cálculo HF-SCF de moléculas com mais de dois núcleos, o uso de uma função STO requer a avaliação de muitas integrais de dois elétrons, tornando o cálculo extremamente custoso computacionalmente.

Para contornar este problema, foi proposta a substituição dos STO's pelos orbitais do tipo gaussiano (*Gaussian Type Orbitals* – GTO), nos quais a exponencial da parte radial das primeiras foram trocadas por $e^{-\alpha r^2}$:

$$\chi^{STO}(r, \theta, \varphi) = N r^{2n-l-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^{m_l}(\theta, \varphi), \quad (19)$$

que pode ser reescrita em coordenadas cartesianas:

$$\chi^{STO}(x, y, z) = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}, \quad (20)$$

em que (x, y, z) são as coordenadas do elétron a uma distância r do núcleo, (i, j, k) são números naturais, e α é uma constante positiva. Quando $i = j = k = 0$, tem-se uma função gaussiana do tipo s; uma gaussiana do tipo p ocorre quando $i + j + k = 1$; quando $i + j + k = 2$, a gaussiana é do tipo d etc. As muitas combinações lineares de funções gaussianas apresentam o comportamento de diversos orbitais atômicos.

A maior vantagem do uso de GTO's é que o produto de duas funções gaussianas em centros diferentes equivale a uma única função gaussiana localizada em um ponto entre os dois núcleos. Graças a isso as integrais de dois elétrons para três ou quatro centros podem ser reduzidas a integrais sobre dois centros diferentes.

Apesar dessa vantagem as GTO's ainda apresentam erros na descrição dos orbitais. Outro ponto importante é que o cuspide existente nas STO's quando tende a zero faz com que essas funções sejam aceitáveis, o que não acontece com as GTO's. Assim, a solução proposta para combinar as vantagens de ambas as funções foi a construção de novas funções de base a partir da combinação linear de GTO's para reproduzir o máximo possível uma função STO.

$$\varphi^{CGF} = \sum_{a=1}^M c_a \varphi_a^{GTO}, \quad (21)$$

na qual M corresponde ao número de gaussianas, c_a são os coeficientes ajustados para melhor reproduzir as STO's, e φ^{CGF} corresponde as GTO's contraídas.

O termo base mínima é usado quando apenas uma função de base é utilizada para representar cada orbital do caroço e da valência de um átomo da molécula, ou seja, no caso de uma molécula de NH_3 , por exemplo, seriam necessárias oito funções de base. Logo, uma base mínima consiste no uso de uma STO para cada orbital do caroço e da valência de um átomo.

Uma vez que os resultados teóricos devem reproduzir o mais possível fielmente os resultados experimentais, é possível obter uma melhora significativa nessa concordância aumentando-se o número de funções de base, procedimento este conhecido como XZ ($X = 2, 3, 4, \dots$; *double-zeta, triple-zeta, quadruple-zeta, ...*). Em uma base *double-zeta* (DZ) o número de funções de uma base mínima é dobrado, ou seja, para o caso da amônia, haverá 16 funções de base (3 x (H: 1s, 1s'); N: 1s 1s', 2s, 2s', 2p_x, 2p_x', 2p_y, 2p_y', 2p_z, 2p_z'). Já para a *triple-zeta* (TZ), haverá 24 funções para descrever a camada interna e a valência dos hidrogênios e do nitrogênio. Existe também a abordagem adotada pelas bases *split-valence* (SV), onde cada orbital do caroço é descrito por uma função, enquanto os orbitais da valência são descritos por duas (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2009).

Os OM's são distorcidos (polarizados) pelos átomos adjacentes quando formam as ligações químicas nas moléculas, como consequência, não há uma exatidão na descrição dos orbitais. Para minimizar este problema é feita a inclusão das bases (ou funções) de polarização. As funções de polarização representam os orbitais atômicos em um nível acima do número quântico l do momento angular orbital. Logo, para átomos do segundo período, são inclusas funções que representam os orbitais d, além daquelas que já descrevem os orbitais atômicos da valência e do caroço. Para o

hidrogênio são inclusas funções dos orbitais p mais as funções da base mínima.

Outro problema interfere na exatidão das funções de base quanto à descrição dos estados (estruturas) das moléculas. Os elétrons mais distantes do núcleo são atraídos mais fracamente por ele, e isso gera uma nuvem eletrônica difusa, como no caso de ânions e estados excitados. Para uma melhor simulação desse comportamento, são usadas as funções difusas. Estas são gaussianas com pequenos valores de α , o que leva à lenta diminuição do valor da exponencial $e^{-\alpha r^2}$ com a distância r do núcleo. Deste modo, o processo SCF pode gerar densidade eletrônica significativa a distâncias relativamente grandes do núcleo (LEWARS, 2016).

Um conjunto de bases amplamente utilizado em cálculos *ab-initio* são as bases de Dunning. Estas são funções construídas de forma a recuperar a energia de correlação eletrônica, conhecidas como “consistente com a correlação” (*correlation consistent – cc*). O tamanho desse conjunto é feita com base no número final de funções contraídas. Sua representação se dá pela simbologia cc-pVXZ, onde VXZ significa que a valência sofre os efeitos de uma base duplo-zeta (DZ), triplo-zeta (TZ), quádruplo-zeta (QZ), ..., respectivamente. A inclusão das funções difusas também ocorre aqui, quando o termo “aug” é incluído, aug-cc-pVXZ. Graças a esses benefícios, as bases de Dunning foram as escolhidas para o tratamento de todos os cálculos desta dissertação.

3.3.3 A correlação eletrônica

A essência do método HF é transformar o problema multieletrônico em um monoelétrônico cuja repulsão elétron-elétron é tratada através de um potencial médio efetivo (LEWARS, 2016; SZABO; OSTLUND, 1996). Entretanto, sabe-se que os movimentos eletrônicos são totalmente dependentes das interações instantâneas, ou seja, são correlacionados. Além disso, na prática o conjunto de bases empregado é finito e interfere no erro do cálculo da energia. Conforme o número de funções de base aumenta, o erro associado à aproximação LCAO diminui. Desta maneira, ao utilizar-se um conjunto de bases suficientemente grande, o cálculo HF pode fornecer quase 100% da energia eletrônica total fornecida pela equação de Schrödinger não relativística. Contudo, a energia eletrônica restante é essencial na descrição de muitos fenômenos químicos.

A energia de correlação eletrônica é definida como a diferença entre a energia exata não relativista, E_{exata} , e a energia de Hartree-Fock, E_{HF} (não relativista) (LEVINE, 2014):

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}. \quad (22)$$

É importante frisar que, de certa forma, a aproximação de HF considera parte da correlação eletrônica ao utilizar o princípio da Antissimetria na função de estado e correlacionando os elétrons de spin paralelos, evitando que dois elétrons de spins paralelos ocupem o mesmo orbital (JENSEN, 2017; LEWARS, 2016).

Há uma distinção entre os tipos de correlação elétron-elétron, que pode ser dinâmica ou não-dinâmica (ou estática). A contribuição dinâmica está associada à movimentação “instantânea” entre os elétrons, como, por exemplo, entre aqueles que ocupam o mesmo orbital espacial. Por outro lado, a correlação estática está associada a elétrons que evitam um ao outro de forma mais “permanente”, como aqueles que ocupam diferentes orbitais espaciais. Este último também é chamado de efeito de quase degeneração, pois se torna importante para sistemas em que diferentes orbitais (configurações) têm energias similares. Neste caso, diz-se que a função de estado possui um caráter multiconfiguracional (LEWARS, 2016).

Uma das maneiras de descrever a correlação dinâmica é usando métodos baseados na função de onda HF, como o método Interação de Configuração (CI), já para a descrição da correlação estática são necessários métodos com uma descrição multideterminantal da função de onda, no qual se pode citar o método *Multi-Configurational Self-Consistent Field* (MCSCF). Um dos principais objetivos dos métodos citados, adotados neste trabalho, é recuperar ao máximo a energia de correlação. Eles serão abordados nas seções seguintes.

Podem-se citar alguns casos em que há maiores contribuições de um desses tipos de correlação. No caso de um átomo de hélio, a correlação é quase inteiramente dinâmica, enquanto para a molécula de H₂ no limite de dissociação é puramente não-dinâmica (neste caso, os OM's ligantes e antiligantes se tornam degenerados). Na distância de equilíbrio para o H₂, a correlação é principalmente dinâmica (assemelhando-se ao caso do He), mas isso muda gradualmente para correlação não-dinâmica à medida que a distância de ligação aumenta (JENSEN, 2017).

Não há, portanto, uma maneira clara de separar os dois tipos de correlação, embora ambas formem uma maneira conceitualmente útil de pensar sobre os efeitos da interação eletrônica.

3.3.4 O Método de Interação de Configuração

Os orbitais atômicos (OA's) ou moleculares são escritos como combinações lineares de funções de base. Os orbitais ocupados de energia mais baixa estão relacionados ao estado fundamental, e os outros não ocupados são denominados orbitais virtuais. A partir desse conjunto

de orbitais ocupados e vazios pode-se construir funções polieletrônicas antissimétricas com diferentes distribuições de todas as maneiras possíveis, obedecendo às regras de simetria e multiplicidade. Essas funções são conhecidas como funções de configuração de estado (*Configuration State Function* – CSF) e em geral, também são escritas como uma combinação linear, porém de DS adaptadas por simetrias espacial e de spin. A inclusão de CSFs para melhorar a função de estado desta forma é chamada Interação de Configuração (*Configuration Interaction* – CI). Logo, ao contrário do método HF, as funções de onda CI são baseadas em mais de um DS. O número de configurações de estado (CSF) singletos a serem otimizados neste método é dependente dos números de funções de base (m) e de elétrons (n), e dado pela equação 23 (CRAMER, 2008).

$$n^{\circ} \text{ de CSF} = \frac{m!(m+1)!}{\left(\frac{n}{2}\right)! \left(\frac{n}{2}+1\right)! \left(m-\frac{n}{2}\right)! \left(m-\frac{n}{2}+1\right)!} \quad (23)$$

A adaptação à simetria permite diminuir a dimensão das matrizes CI, no qual o ordenamento segundo as representações irredutíveis (espécies de simetria) leva à uma redução significativa da demanda computacional. A função de onda CI é dada pela expansão:

$$\Psi_{CI} = a_0\Phi_{HF} + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots = \sum_i a_i\Phi_i, \quad (24)$$

onde Φ_{HF} corresponde ao DS de HF, enquanto as CSFs Φ_S , Φ_D , Φ_T são os DS simples, dupla e triplamente excitados. A energia CI é obtida através da variação dos coeficientes a de cada DS:

$$E_{CI} = \frac{\langle \Psi_{CI} | \hat{H} | \Psi_{CI} \rangle}{\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle} = \sum_{ij} \frac{a_i^* a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle}{a_i^* a_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle} \quad (25)$$

A aplicação da combinação linear de todas as excitações múltiplas para os orbitais virtuais, considerando todas as excitações possíveis, é chamada *full CI* (*Full Configuration Interaction* – FCI). Observa-se que o menor valor de energia para a função de onda CI corresponde à energia do estado fundamental, enquanto os demais autovalores de energia correspondem às energias dos estados excitados.

No FCI, a dependência com as funções de base fica clara, uma vez que o número de orbitais virtuais é limitado à base utilizada. Além disso, o grande número de configurações incluso no cálculo aumenta o custo computacional. Desta forma, a expansão CI precisa ser truncada, limitada a certas excitações. Em geral, são inclusas apenas as excitações simples (CIS) e/ou duplas (CISD). Graças a essa aproximação, reduz-se a demanda computacional e recupera-se boa parte da

correlação eletrônica.

A restrição de truncar a expansão CI introduz erros nas energias e em outras propriedades do sistema dependentes de Ψ_{CI} , e leva à falta de consistência e de extensividade no tamanho. Estes problemas são derivados da ausência de excitações desconectadas, ou seja, excitações obtidas como produtos de excitações mais baixas (BARTLETT, 1981).

A consistência no tamanho (*size consistence*) está associada à diferença de energia obtida para um sistema cujos fragmentos estão separados infinitamente quando comparada com a energia dos fragmentos unidos. Enquanto a extensividade no tamanho (*size extensive*) está relacionada ao sentido dado as propriedades extensivas em Termodinâmica, isto é, se o método fornece um correto escalonamento linear com o número de partículas (energia proporcional ao tamanho do sistema). A falta de extensividade no tamanho é a razão pela qual o CISD recupera cada vez menos correlação eletrônica à medida que os sistemas crescem (JENSEN, 2017).

Há diversas maneiras de tratar os problemas citados acima, uma delas é através de um conjunto de abordagens conhecida como ‘correções de Davidson’. Estas correções são aplicadas após a finalização dos cálculos CI e são uma estimativa da contribuição de excitações quádruplas ou de ordens superiores obtida a partir da energia de correlação calculada com excitações simples e duplas (LANGHOFF, DAVIDSON, 1974). A equação para a energia corrigida é dada por:

$$\Delta E_{CD} = (1 - c_0^2)(E_{CISD} - E_{HF}), \quad (26)$$

onde c_0 é o coeficiente da configuração SCF em Ψ_{CISD} normalizada e E_{CISD} e E_{HF} são as energias CISD e HF, ambas do estado fundamental. O símbolo +Q é usualmente acrescido para representar os métodos com correção de Davidson, por exemplo, CISD+Q (LISCHKA *et al.*, 2018).

3.3.5 Método SCF multiconfiguracional (MCSCF - Multi-Configurational Self-Consistent Field)

O *Multi-Configurational Self-Consistent Field* (MCSCF) é um método da química quântica usado para gerar funções de onda de referência qualitativamente corretas de moléculas nos casos em que o método de Hartree-Fock não é adequado (por exemplo, para estados fundamentais que são quase degenerados com estados mais energéticos ou em situações de quebra de ligação). Como visto anteriormente, a aproximação de Hartree-Fock envolve apenas um determinante, mas os orbitais moleculares são otimizados. Já para a expansão da função de onda CI, os orbitais moleculares não são otimizados. O método MCSCF faz uso das vantagens da CI e da aproximação

Hartree-Fock e usa uma combinação linear de funções de configuração de estado ou determinantes de configuração (DS) para construir a função de onda eletrônica exata de um átomo ou molécula (FANG, 2011).

As metodologias multiconfiguracionais podem ser entendidas (expressas) através de uma simples divisão da função de onda: uma parte grande (Ψ_g), que compreende as configurações eletrônicas mais importantes na expansão de CI completa e uma parte pequena (Ψ_p):

$$\Psi = \sum_g C_g \Psi_g + \sum_p C_p \Psi_p, \quad (27)$$

na qual C_g deve, portanto, ser $\sim 1,0$. Quase todas as funções de onda moleculares podem ser particionadas dessa maneira. Ψ_g é construído a partir de um número limitado de orbitais moleculares (um exemplo simples é a função de onda para o H_2 , onde o orbital σ ligante corresponde a Ψ_g). Veremos adiante que esse conjunto limitado de orbitais moleculares é chamado de espaço ativo (LINDH *et al.*, 2016).

O método MCSCF adota um procedimento variacional, assim como o método CI, baseado na expansão da função de onda mostrada na Eq. 22. Enquanto no procedimento CI o foco é a otimização dos coeficientes a_i da expansão linear, na abordagem MCSCF ambos os coeficientes CI e os OM's são otimizados. Logo, o método MCSCF compartilha muitos fundamentos com a abordagem CI, resultando em um problema de autovalor de matriz, mas também requer etapas de otimização não linear para a parte orbital da função de onda. Outro ponto importante é que as otimizações que aqui ocorrem são iterativas, da mesma forma que o procedimento SCF (LISCHKA *et al.*, 2018). Assim, a função de estado MCSCF é descrita como:

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_i a_i \Phi_i \quad (28)$$

onde, a_i são os coeficientes CI e Φ_i são os DS ou CSFs.

O uso de múltiplas configurações para a descrição da função de onda referência leva a uma flexibilidade suficiente que permite que os orbitais sejam semipreenchidos, ao invés de forçar uma ocupação dupla. Graças a isso, boa parte da energia de correlação estática é minimizada, porém negligencia a correlação dinâmica. Enquanto a correlação estática é proveniente da presença de configurações degeneradas ou muito próximas em energia, a correlação dinâmica tem origem da posição relativa simultânea de dois elétrons (BORIN; ARAÚJO, 2015). Esta última pode ser incluída nos cálculos aumentando o número de determinantes de Slater, até o limite *full* CI,

mantendo os orbitais moleculares fixos. Contudo, isso implica em um grande aumento do custo computacional.

O tamanho das funções de onda MCSCF que podem ser tratadas é um pouco menor do que para os métodos de Interação de Configuração, considerando que o número de iterações MCSCF necessárias para alcançar a convergência tende a aumentar com o número de configurações incluídas (JENSEN, 2017).

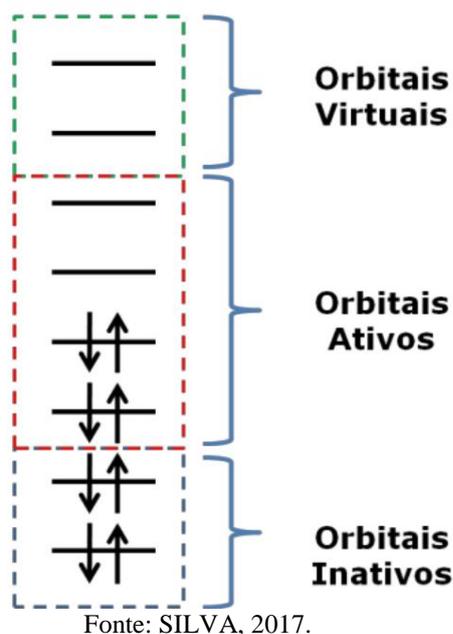
A abordagem MCSCF pode ser usada para calcular vários estados eletrônicos de uma molécula, mas também como um procedimento que serve apenas para gerar os OM's necessários para os cálculos multirreferência correlacionados para definir as funções de base na expansão CI (Φ_i) usadas na Eq. 24. (LISCHKA *et al.*, 2018)

O particionamento da função de onda em componentes (expansões) grande e pequeno é aparentemente simples, mas está longe de ser trivial na prática. O espaço de configurações mais importantes que corresponde ao número limitado de OM's (expansão de Ψ_g na eq. 27) é chamado espaço ativo.

É extremamente importante definir os orbitais a serem incluídos neste espaço e a sua ocupação básica. Isso requer conhecimento sobre a estrutura eletrônica geral do sistema que se quer estudar. É preciso lembrar que o espaço ativo deve ser grande o suficiente para incluir todas as situações e configurações eletrônicas que ocorrerão nas curvas de energia potencial de interesse. Para a análise de uma molécula em seu estado fundamental próximo ao equilíbrio, muitas vezes é suficiente usar apenas uma CSF em Ψ_g , a configuração de Hartree-Fock (LINDH *et al.*, 2016). No entanto, o foco deste trabalho é o estudo dos estados fundamental e excitados e a avaliação de suas curvas de energia potencial em relação à dissociação da ligação carbono-cloro. Então, é necessário um espaço ativo que possa descrever bem as diversas configurações eletrônicas simultaneamente.

O mais comum método MCSCF é o *Complete Active Space SCF* (CASSCF), no qual o conjunto total de OM's é dividido em três subespaços (figura 2): i) inativo: permanecem duplamente ocupados, mas serão otimizados; ii) ativo: a ocupação é variável; aqui ocorre um *full CI*, na qual gera todos os determinantes possíveis, ou todas as CSFs. Aqui todos os orbitais são otimizados; e iii) virtual: não possuem nenhum elétron. A notação CAS (m, n) é utilizada para descrever os números de elétrons e orbitais no espaço ativo, no qual m = número de elétrons e n = número de orbitais.

Figura 3 – Ilustração dos espaços de orbitais moleculares empregados no método CASSCF.



Diversas situações exigem um tratamento multiconfiguracional, como a quebra de uma (H_2) ou mais ligações simples (N_3), seja completamente em um processo de dissociação, ou parcialmente em um estado de transição em uma superfície de energia para uma reação química, em moléculas com estruturas de valência competitivas (O_3). O processo completo de dissociação leva à formação de configurações de camada aberta, enquanto que, em reações químicas combinadas, uma camada fechada é quebrada e transformada em outra camada fechada. Em ambos os casos, a mistura multiconfiguracional ocorre como resultado do desacoplamento de elétrons emparelhados (LINDH *et al.*, 2016).

No cálculo dos estados excitados, por exemplo, para sistemas moleculares pequenos e médios, os estados excitados de valência são usualmente misturados com estados de Rydberg. Portanto, o conjunto de base de um elétron deve ser flexível o suficiente para computar os estados de valência e de Rydberg. Consequentemente, o espaço ativo deve incluir os OM's de valência e Rydberg necessários. Nessas situações, a função de onda CASSCF leva em conta ambas as correlações eletrônicas.

3.3.6 Método multireferência CI – MR-CI

Os efeitos da correlação eletrônica precisam ser incluídos para se obter uma correta descrição dos orbitais, estados e transições eletrônicas. Isso é essencial para o estudo de reações fotoquímicas

e na espectroscopia UV, nas quais envolvem estados excitados. O CASSCF recupera grande parte da correlação estática, mas seu espaço de configurações é pequeno, isto é, não é possível obter a energia de correlação dinâmica, exceto para sistemas pequenos. Logo, para uma descrição adequada dos estados excitados são necessários métodos que minimizem a correlação dinâmica.

Um desses métodos amplamente conhecido é o *Multireference CI* (MR-CI), que combina o MCSCF com a Interação de Configuração. Em geral, a abordagem CI inicia com função de onda de referência HF-SCF Φ_0 , mas no método MR-CI a função de referência vem de um cálculo MCSCF. Dessa maneira, a expansão MR-CI é dada pela combinação linear de diversas CSFs $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$. Na qual os elétrons vão dos orbitais ocupados para os orbitais virtuais, gerando as CSFs $\Phi_{m+1}, \dots, \Phi_n$.

Assim como no procedimento CI, a expansão MR-CI é truncada nas excitações simples e/ou duplas, levando aos MR-CIS e MR-CISD, respectivamente. Tipicamente, as próprias CSFs de referência já contém CSFs mono e duplamente excitadas e a função de estado final irá incluir algumas excitações simples e duplas das funções de referência. Logo, a função MR-CI terá algumas excitações triplas e quádruplas. Também é comum que sejam utilizadas funções CASSCF como ponto de partida para os cálculos MR-CI. Nestes casos, o número de CSFs para calcular podem se tornar extremamente elevados, aumentando os custos computacionais (LEVINE, 2014).

Os problemas de consistência e extensividade no tamanho também são encontrados no MR-CISD e as diversas correções existentes para reduzir estes problemas podem ser aplicadas. Assim, a correção de Davidson, discutida anteriormente, é utilizada aqui com uma abordagem um pouco diferente, já que a função de referência vem de um cálculo MCSCF:

$$\Delta E_{CD} = \left(1 - \sum_{p \in P} c_p^2 \right) (E_{MRCISD} - E_0) \quad (29)$$

Em que c_p são os coeficientes do espaço de referência (P), enquanto E_{MRCISD} e E_0 são as energias dos estados fundamentais do MR-CISD e HF/MCSCF (SZALAY *et al.*, 2012).

Para o tratamento de geometrias de moléculas pequenas longe de mínimos, como quando se lida com superfícies de energia potencial, onde ocorrem mudanças significativas nas ligações químicas (e assim, na energia de correlação) o MR-CI é muito útil para prever precisamente as energias de correlação.

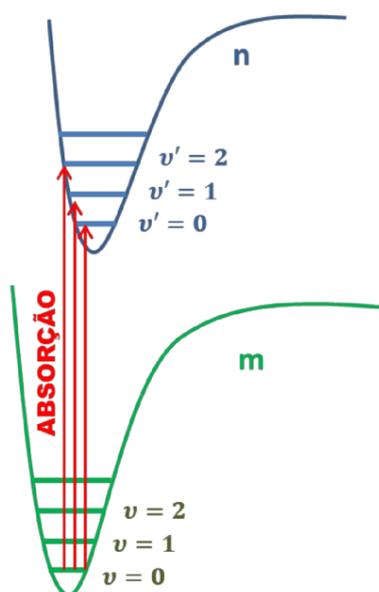
3.4 Breve revisão da fotoquímica

Ao absorver luz, uma molécula pode sofrer diversos processos. Compostos orgânicos pouco conjugados absorvem radiação ultravioleta e apresentam uma configuração eletrônica de camada fechada no estado fundamental (S_0), isto é, com todos os orbitais duplamente ocupados. A absorção de um fóton promove a molécula para níveis vibracionais mais elevados presentes num estado excitado simpleto. Processo este no qual é extremamente rápido (na ordem de 1 fs a 1 as), (HENTSCHEL *et al.*, 2001).

As transições vibracionais podem ser explicadas pelo Princípio de Franck-Condon (FC) (WARDLE, 2009) que é fundamentado na aproximação de Born-Oppenheimer (BO). Dessa forma, os elétrons se adaptam quase instantaneamente às posições dos núcleos fixos e, por este motivo, as transições eletrônicas são ditas verticais (KLÁN; WIRZ, 2009; WARDLE, 2009). A diferença de energia entre esses estados, cujo núcleo é considerado estacionário, é chamada de Energia de Excitação Vertical.

Ainda segundo o Princípio de FC, as maiores probabilidades de transições eletrônicas ocorrem quando há uma maior sobreposição das funções de onda vibracionais dos estados eletrônicos final n e inicial m , e estão relacionadas com o fator de Franck-Condon $\int \Psi_{v'} \Psi_v d\tau_n$, que indica a probabilidade da transição ocorrer entre dois estados vibracionais $v \rightarrow v'$. (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2009; KLESSINGER; MICHL, 1995). A figura 3 representa esquematicamente uma transição eletrônica entre os estados m e n .

Figura 4 – Esquema representativo de uma transição entre os estados m e n .



Estados excitados eletronicamente, permitidos pelo Princípio de FC, têm altos valores de energia e, portanto, devem sofrer desativação em um curto período de tempo. Assim, podem ocorrer dois tipos de processos: se novas espécies são formadas através de reações químicas, o processo é chamado fotoquímico, por outro lado, se a molécula retorna ao estado fundamental original sem converter-se em outra espécie, a dissipação de energia é um processo fotofísico (BALZANI; CERONI; JURIS, 2014). Apesar disso, os processos fotoquímicos não se tratam apenas do estudo das reações químicas provocadas pela absorção de luz, segundo Newmann e Quina (2002), “*a fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua criação até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental*”.

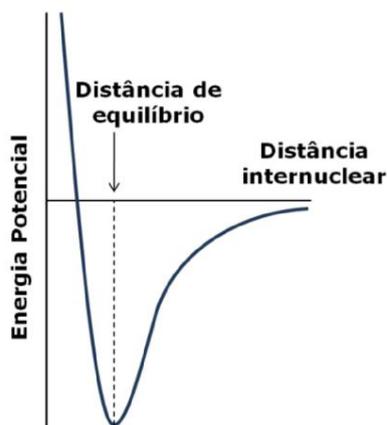
Moléculas eletronicamente excitadas podem sofrer certo número de processos fotoquímicos primários de desativação: rearranjo, formação de radicais, isomerização, ionização etc. Vários exemplos são encontrados na literatura (RODRIGUES *et al.*, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2019; TUNA; SOBOLEWSKI; DOMCKE, 2014). Os produtos desses processos geralmente são formados com um excesso de energia: eletrônica (produto intermediário em seu estado excitado), vibracional, e translacional. Há casos em que os produtos finais das reações fotoquímicas são resultados de processos secundários térmicos ou reações que não necessitam de luz para ocorrer, os quais são resultados de produtos primários.

Outro caso de reações fotoquímicas está relacionado aos radicais livres cujos mecanismos de formação destes é iniciado por uma interação de fótons de nível de energia apropriado para algumas espécies de moleculares presentes numa solução, com ou sem a presença de catalisador. Estas reações químicas são conhecidas como reações foto-ativadas ou foto-iniciadas e o processo é dito fotólise (GOGATE; PANDIT, 2004; WARDLE, 2009).

A aproximação de BO e o Princípio de FC levam à base do entendimento da fotoquímica: as Superfícies de Energia Potencial (PES, do inglês *Potential Energy Surface*). As PES's relacionam a energia do sistema com as coordenadas nucleares da molécula, em geral, distâncias e ângulos de ligação. É necessário considerar apenas a energia potencial, porque a energia cinética dos núcleos estacionários é nula. Embora apresente uma relação com diversos graus de liberdade do sistema, uma PES pode ser simplificada no caso de moléculas diatômicas ou pequenas. É possível relacionar a energia potencial com uma distância de ligação, gerando uma Curva de Energia Potencial (PEC, do inglês *Potential Energy Curve*). Desta forma, pode-se explorar como a energia de uma molécula varia com o comprimento de uma ligação. Uma vez que esta curva tenha sido calculada ou determinada experimentalmente (p.e., por técnicas espectroscópicas como a de micro-ondas para estrutura etc.), pode-se determinar o comprimento de ligação no equilíbrio, a separação internuclear no mínimo da curva, e a energia de dissociação da ligação, que está intimamente relacionada com a

profundidade do mínimo da curva, em relação à energia dos átomos estacionários infinitamente distantes uns dos outros, conforme mostrado na figura 4 (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2009).

Figura 5 – Curva de energia potencial para moléculas diatômicas.



Fonte: SILVA (2017).

Sem dúvida, os processos fotoquímicos são difíceis de tratar computacionalmente por serem muito complicados, logo, é indispensável entender a natureza dos estados fundamental e excitados. Para isso, as superfícies de energia potencial representam um recurso essencial. Para moléculas pequenas, essas superfícies podem ser avaliadas em função de algumas coordenadas específicas que definem a coordenada de reação, usualmente uma ou duas coordenadas, e podem ser calculadas utilizando métodos de estrutura eletrônica, como os métodos multiconfiguracionais.

4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

4.1 O Radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$

A seleção do espaço ativo deve ser realizada de acordo com a aplicação em questão. Não é um procedimento simples, embora esteja longe de ser impossível porque há um grande volume de informações acumuladas que auxiliam em sua busca. Como em qualquer pesquisa científica, é preciso familiarizar-se com a literatura disponível sobre o assunto antes que o cálculo propriamente dito seja iniciado. O esforço é recompensador porque, quando uma função de onda de referência apropriada é empregada para um tratamento subsequente de correlação dinâmica (MR-CI), os resultados são precisos dentro de 0,1-0,2 eV, o que é uma faixa de erro suficientemente aceitável para muitas aplicações espectroscópicas (OLIVUCCI, 2005).

Uma vez que a justificativa deste trabalho se baseia na liberação do cloro, através da dissociação fotoquímica do H_2CFCl , os estudos se iniciaram pelo fragmento referente à cissão homolítica C-Cl, o $\text{H}_2\text{CF}\cdot$. Esta metodologia foi escolhida a fim de obter informações importantes que levarão a uma escolha adequada do espaço ativo, da forma dos orbitais e do número de estados do H_2CFCl . Após uma pesquisa bibliográfica, foi encontrado um artigo com dados sobre energias de excitação vertical, transições eletrônicas e simetria dos estados do radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ (LEVCHENKO; KRYLOV, 2001).

Inicialmente foi realizado um cálculo exploratório (otimização e frequência) do fragmento utilizando DFT, com o funcional B3LYP e base aug-cc-pVDZ (C, F, H). Foi obtida uma geometria de mínimo (simetria C_s) e esta serviu de referência para comparação com os resultados encontrados por Levchenko e Krylov (2001), nos quais estes utilizaram o método EOM-CCSD.

Em seguida, realizaram-se cálculos *single-points*, a nível MCSCF nas bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H), com diferentes conjuntos de orbitais no espaço ativo e diferentes quantidades de estados. Os principais parâmetros analisados foram as energias de excitação vertical, o número de estados, a forma e a localização dos orbitais. Após as análises, um grupo de três esquemas foi escolhido para a comparação com os resultados obtidos no artigo da literatura (AL).

Os esquemas apresentam diferentes quantidades de estados e diferentes orbitais no CAS, e foram nomeados como Esquemas A, B e C, respectivamente. Esses esquemas se diferenciam quanto ao número de estados e quanto à presença dos OM's não-ligantes do flúor n_{F_x} , n_{F^+} e n_{F^-} no espaço ativo. O esquema A possui todos os orbitais n_F , enquanto no esquema B incluiu-se apenas um OM n_F (o orbital n_{F^-}) e no último não foi incluído nenhum dos orbitais n_F . Em seguida, foram realizados

cálculos *single-points* utilizando esses esquemas com os métodos MCSCF e MR-CISD (com e sem correção de Davidson), nas bases: i) d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H) e ii) d-aug-cc-pVTZ (C) e aug-cc-pVTZ (F, H).

A comparação com os resultados do artigo da literatura se deu principalmente na presença de estados de valência entre os de Rydberg, nas grandes variações das energias de excitação vertical e nas transições eletrônicas.

4.2 A Molécula do H₂CFCl

A configuração eletrônica da molécula H₂CFCl no estado fundamental é (1a')² (2a')² (3a')² (4a')² (5a')² (1a'')² (6a')² (7a')² (8a')² (9a')² (10a')² (2a'')² (11a')² (3a'')² (12a')² (13a')² (4a'')² (14a')⁰. Os OM's 13a' e 4a'' têm fortes caracteres de orbitais não-ligantes 3p do átomo de cloro e serão nomeados no estudo como n₁ (simétrico em relação ao plano de simetria) e n₂ (antissimétrico). Os orbitais 12a' e 14a' tem caracteres de orbitais σ_{CCl} e σ_{CCl}^{*}, respectivamente. A grandes distâncias C-Cl estes orbitais tornam-se n_σ e 2p_σ, ambos nomeados assim por estarem na direção da ligação carbono-cloro.

O espaço ativo utilizado para gerar as CSFs dos métodos MCSCF e MR-CISD é formado por um CAS e um espaço AUX. Foram permitidas excitações simples dos 6 elétrons do CAS para o espaço AUX, reservado para os orbitais de Rydberg. Os orbitais de Rydberg 3s, 3p₁ e 3p_σ possuem simetria A', e este último foi nomeado assim por estar na direção da ligação C-Cl, já o orbital 3p₂ possui simetria A''. Na tabela 1 é mostrado o esquema da organização dos orbitais em cada um dos métodos estudados.

Tabela 1 - Esquema dos orbitais da molécula H₂CFCl utilizados para os métodos MCSCF e MR-CISD.

| Método | Orbitais | a' | a'' |
|---------|----------|----|-----|
| MCSCF | DOOC | 10 | 2 |
| | CAS | 5 | 2 |
| | AUX | 3 | 1 |
| MR-CISD | FC | 6 | 1 |
| | DOOC | 4 | 1 |
| | CAS | 5 | 2 |
| | AUX | 3 | 1 |
| | INT | 12 | 4 |

Foi realizada uma otimização da geometria do HCFC-31 no estado fundamental com os métodos MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q, e funções de base d-aug-cc-pVDZ(C) e aug-cc-pVDZ (Cl, F, H), com três estados, sendo 2 de simetria A' e o terceiro de simetria A'', na qual apenas os orbitais da valência (σ_{CCl} , σ_{CCl}^* , n_1 e n_2 do Cl) foram inclusos nos CAS. A partir da geometria obtida foram feitos *scans* relaxados na coordenada C-Cl com os mesmos métodos e bases nas seguintes variações: 1,8-6,8 Å (em intervalos de 0,2 Å), 6,8-10,0 Å (intervalos de 0,4 Å) e 11,1-39,6 Å (em intervalos de 1,5 Å)

Os cálculos das curvas de energia potencial para H₂CFCl foram realizados a partir de *single-points* das geometrias parcialmente otimizadas para o estado fundamental, com os métodos MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q. O espaço ativo foi baseado naquele do esquema B descrito para o radical H₂CF• (no qual há apenas um orbital não-ligante do flúor, n_{F}) com a adição dos orbitais n_1 e n_2 (não-ligantes do cloro) e do σ_{CCl}^* ($\approx n_{\sigma}$). Além disso, foram utilizados o triplo dos seis estados do esquema B, acrescido o estado iônico (de simetria A'), num total de 19 estados (sendo 11 destes de simetria A' e os outros de simetria A'') uma vez que a ligação C-Cl a grandes distâncias leva à degenerescência tripla dos orbitais n_{Cl} (n_1 , n_{σ} e n_2).

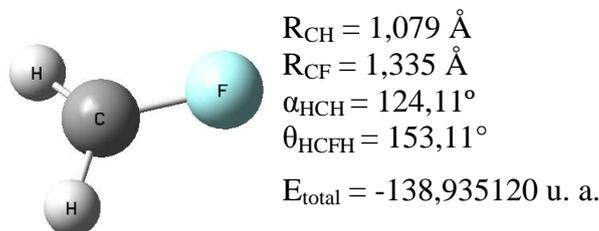
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Para o Radical H₂CF•

5.1.1 Resultados da Literatura

Os resultados obtidos para os parâmetros geométricos (simetria C_s) e as energias de excitação vertical para o radical H₂CF• obtidos por Levchenko e Krylov (2001) a nível EOM-CCSD/6-311(3+,3+), G(3df,3pd) são mostrados na Figura 5 e Tabela 2, respectivamente.

Figura 6 - Parâmetros geométricos para o radical H₂CF• obtidos por Levchenko e Krylov (2001).



Fonte: Próprio autor, 2019.

Tabela 2 - Energias de excitação para o H₂CF• obtidos por Levchenko e Krylov (2001) (EOM-CCSD/6-311(3+,3+), G(3df,3pd)).

| Estados | $\Delta E_{vertical}$ (eV) | Configuração |
|---|----------------------------|---|
| 2 ² A' (3s R) | 5,74 | 2p _σ (C)-3s(C) |
| 3 ² A' (σ _{CF} * V) | 6,05 | 2p _σ (C)-σ _{CF} * |
| 1 ² A" (2p _σ V) | 6,64 | n _z (F)-2p _σ (C) |
| 2 ² A" (3p ₂ R) | 6,81 | 2p _σ (C)-3p ₂ (C) |
| 4 ² A' (3p _σ R) | 7,05 | 2p _σ (C)-3p _σ (C) |
| 5 ² A' (3p ₁ R) | 7,64 | 2p _σ (C)-3p ₁ (C) |

Observou-se dentre os estados de mais baixa energia já aparece um estado de Rydberg (3s). Além disso, a diferença de energia entre o estado de valência 2p_σ (V) e o Rydberg (3p₂) é muito pequena. Esse exemplo demonstra a importância dos estados de Rydberg para esse sistema. O desafio a partir disso foi verificar o comportamento dos métodos multiconfiguracionais MCSCF e MR-CISD na descrição dos estados excitados do radical H₂CF.

5.1.2 Escolha do espaço ativo

Para os cálculos MCSCF e MR-CISD foram utilizadas as funções de base mistas d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H), e em seguida as bases d-aug-cc-pVTZ (C) e aug-cc-pVTZ (F, H), estas para observar se há grandes divergências na base proposta (DZ). Nesta etapa, uma série de testes foi realizada para auxiliar na escolha dos melhores conjuntos de orbitais (localização e forma) e dos valores de energias para as configurações. Três esquemas diferentes foram investigados para a comparação com os resultados obtidos por Levchenko e Krylov (2001). Estes esquemas (A, B e C), conforme mostrado na Tabela 3, se diferenciam quanto ao número de estados e quanto à presença dos OM's não-ligantes do flúor n_{F_x} , n_{F^+} e n_F . (todos com um pequeno caráter de orbitais atômicos 2p devido à mistura com outros orbitais) no espaço ativo. O esquema A possui todos os orbitais n_F , enquanto no esquema B incluiu-se apenas um OM n_F (o orbital n_{F^-}) e no último não foi incluído nenhum dos orbitais n_F .

Tabela 3 – Esquemas para a escolha do espaço ativo para o radical $H_2CF\cdot$.

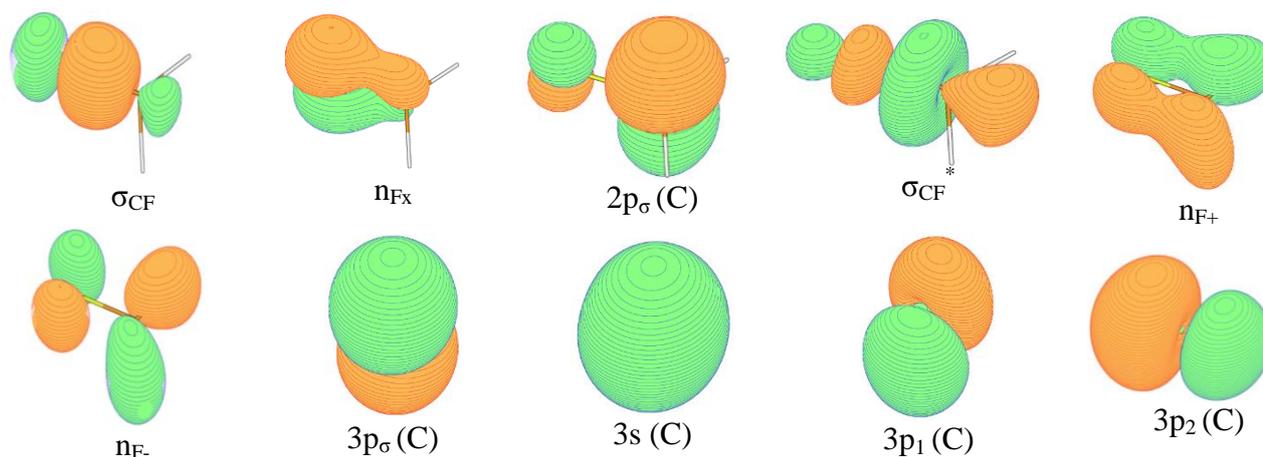
| Método | Orbitais | Esquema A (8 estados - $6A'+2A''$) | | Esquema B (6 estados: $4A'+2A''$) | | Esquema C (5 estados: $4A'+1A''$) | |
|---------|----------|--|-----|---------------------------------------|-----|---------------------------------------|-----|
| | | a' | a'' | a' | a'' | a' | a'' |
| MCSCF | DOOC | 4 | 0 | 5 | 1 | 5 | 2 |
| | CAS | 4 | 2 | 3 | 1 | 3 | 0 |
| | AUX | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 |
| MR-CISD | FC | 2 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 |
| | DOOC | 2 | 0 | 3 | 1 | 3 | 2 |
| | CAS | 4 | 2 | 3 | 1 | 3 | 0 |
| | AUX | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 |
| | INT | 9 | 3 | 9 | 3 | 9 | 3 |

5.1.3 Resultados MCSCF

Esquema A.

A forma dos orbitais, considerando a inclusão de todos os orbitais do flúor (esquema A), é mostrada na figura 6.

Figura 7 – Orbitais moleculares do radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ obtidos com o método MCSCF/d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H), utilizando o esquema A.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Os resultados para as energias de excitação vertical obtidas com o espaço ativo do Esquema A com o método MCSCF e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H) são mostrados na tabela 4. Observou-se que não há estados de valência (V) entre estados de Rydberg (R), ao contrário dos resultados de Levchenko e Krylov (2001). O primeiro estado excitado é um $3s$ R e está em conformidade com a referência, mesma simetria (A') e alto peso na configuração ($> 90\%$). Além disso, observa-se que o segundo estado excitado é um $3p_1$ R com um baixo peso da transição $2p_\sigma$ - σ_{CF}^* , e esta transição é referente ao 1º estado de V do trabalho de referência. Outro ponto importante é a ausência de transições envolvendo o orbital n_{F+} e a presença de dois estados altamente energéticos (9,10 e 9,28 eV) envolvendo o orbital n_{Fx} . Conclui-se que transições para este orbital devem ocorrer em níveis altos de energia e isso torna mais difícil sua caracterização uma vez que devem existir outras transições com energias menores que não estão sendo representadas.

Tabela 4 – Energias de excitação vertical (eV) obtidas para o radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ com o esquema A para o método MCSCF e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H).

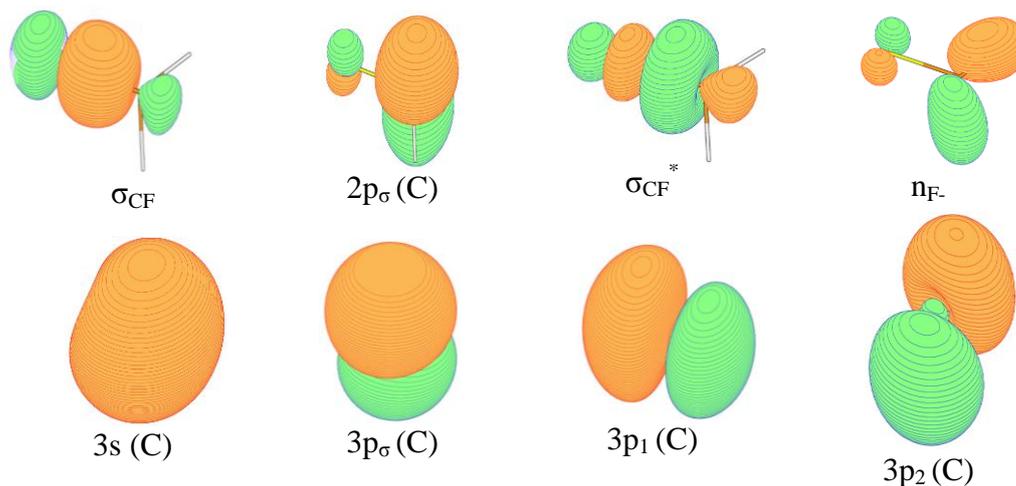
| Estados | $\Delta E_{\text{vertical}}(\text{eV})^*$ | Configuração |
|------------------------------|---|--|
| $1^2A'$ (GS) | 0,00 | — |
| $2^2A'$ ($3s$ R) | 4,85 | 0,96 ($2p_\sigma$ - $3s$) |
| $3^2A'$ ($3p_1$ R) | 5,59 | 0,85 ($2p_\sigma$ - $3p_1$) + 0,10 ($2p_\sigma$ - σ_{CF}^*) |
| $1^2A''$ ($3p_2$ R) | 6,07 | 0,95 ($2p_\sigma$ - $3p_2$) |
| $4^2A'$ ($3p_\sigma$ R) | 6,23 | 0,93 ($2p_\sigma$ - $3p_\sigma$) |
| $2^2A''$ ($2p_\sigma$ V) | 6,82 | 0,80 (n_{F-} - $2p_\sigma$) |
| $5^2A'$ ($2p_\sigma$ V) | 9,10 | 0,59 (n_{Fx} - $2p_\sigma$) + 0,17 ($2p_\sigma$ - σ_{CF}^*) |
| $6^2A'$ (σ_{CF}^* V) | 9,28 | 0,62 ($2p_\sigma$ - σ_{CF}^*) + 0,16 (n_{Fx} - $2p_\sigma$) |

*Energia total = -138,429196175 u. a.

Esquema B.

Na figura 7 são mostradas as formas dos orbitais do radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ otimizados com o método MCSCF/d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H) utilizando o esquema B. Neste esquema, foram excluídos do cálculo os orbitais $n_{\text{F}x}$ e $n_{\text{F}+}$ do espaço ativo.

Figura 8 – Orbitais moleculares do radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ obtidos com o método MCSCF/d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H), utilizando o esquema B.



Fonte: Próprio autor, 2019.

As energias de excitação vertical e as transições eletrônicas para o esquema B são mostradas na tabela 5. Conforme pode ser observado, o primeiro estado excitado é o $3s$ R o que se encontra em concordância com o AL. Um ponto importante é que não há estados de valência entre os de Rydberg. Contudo, o segundo estado excitado ($3p_1$ R) possui uma contribuição, ainda que pequena (peso 0,14), do estado de valência ($3^2A'$) do trabalho de Levchenko e Krylov (2001). Portanto, o método EOM-CCSD por ser *single-reference*, não é capaz de prever tal mistura e pode estar superestimando o peso da configuração $2p_{\sigma}-\sigma_{\text{CF}}^*$. Observou-se também que houve uma redução significativa nos valores para as energias de excitação vertical do último estado (7,54 eV; $2A''$) em relação ao Esquema A. A partir disso é possível concluir que a ausência dos orbitais $n_{\text{F}x}$ e $n_{\text{F}+}$ no espaço ativo foi a responsável por essa redução.

Tabela 5 – Energias de excitação vertical (eV) obtidas para o radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ com o esquema B para o método MCSCF e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H).

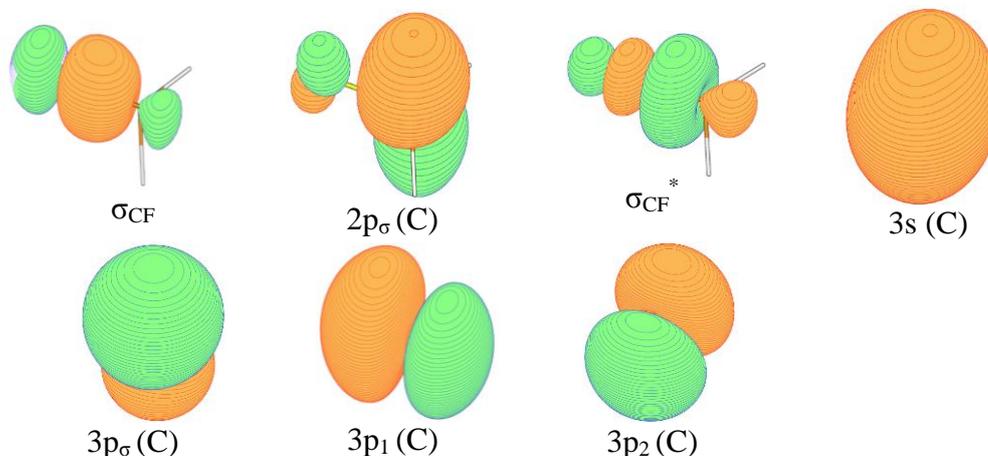
| Estados | $\Delta E_{\text{vertical}}$ (eV)* | Configuração |
|---|------------------------------------|--|
| $1^2\text{A}'$ (GS) | 0,00 | — |
| $2^2\text{A}'$ (3s R) | 5,25 | 0,96 ($2\text{p}_\sigma\text{-}3\text{s}$) |
| $3^2\text{A}'$ (3p_1 R) | 5,80 | 0,83 ($2\text{p}_\sigma\text{-}3\text{p}_1$) + 0,14 ($2\text{p}_\sigma\text{-}\sigma_{\text{CF}}^*$) |
| $1^2\text{A}''$ (3p_2 R) | 6,25 | 0,98 ($2\text{p}_\sigma\text{-}3\text{p}_2$) |
| $4^2\text{A}'$ (3p_σ R) | 6,52 | 0,96 ($2\text{p}_\sigma\text{-}3\text{p}_\sigma$) |
| $2^2\text{A}''$ (2p_σ V) | 7,54 | 0,90 ($\text{n}_\text{F}\text{-}2\text{p}_\sigma$) |

* Energia total = -138,427619664 u. a.

Esquema C.

Para o Esquema C foram excluídos todos os orbitais não-ligantes do átomo de flúor. A forma dos orbitais do radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ otimizados com esse esquema utilizando o método MCSCF/d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H) é mostrada na figura 8.

Figura 9 – Orbitais moleculares do radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ obtidos com o método MCSCF/d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H), utilizando o esquema C.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Analisando os resultados para as energias de excitação vertical obtidas com o esquema C (tabela 6) em que não foi incluído nenhum dos orbitais n_F no CAS, observou-se que todos os estados excitados obtidos são de Rydberg, com uma pequena contribuição (peso 0,14) do estado de valência referente a transição $2\text{p}_\sigma\text{-}\sigma_{\text{CF}}^*$ no estado $3^2\text{A}'$ (3p_1 R).

Tabela 6 – Energias de excitação vertical (eV) obtidas para o radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ com o esquema C para o método MCSCF e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H).

| Estados | $\Delta E_{\text{vertical}}$ (eV)* | Configuração |
|---|------------------------------------|--|
| $1^2\text{A}'$ (GS) | 0,00 | — |
| $2^2\text{A}'$ (3s R) | 5,01 | 0,96 ($2p_{\sigma}$ -3s) |
| $3^2\text{A}'$ (3p ₁ R) | 5,59 | 0,83 ($2p_{\sigma}$ -3p ₁) + 0,14 ($2p_{\sigma}$ - σ_{CF} *) |
| $1^2\text{A}''$ (3p ₂ R) | 5,99 | 0,98 ($2p_{\sigma}$ -3p ₂) |
| $4^2\text{A}''$ (3p _{σ} R) | 6,28 | 0,96 ($2p_{\sigma}$ -3p _{σ}) |

* Energia total = -138,419887988 u. a.

Assim, os resultados MCSCF mostram que nenhum dos esquemas utilizados foi capaz de reproduzir as configurações eletrônicas obtidas por Levchenko e Krylov (2001) para o radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$. A próxima etapa foi realizar cálculos com os métodos MR-CISD e MR-CISD+Q, que incluem a correlação dinâmica, com os esquemas anteriormente descritos.

5.1.2 Resultados MR-CISD e MR-CISD+Q

Esquema A.

Na tabela 7 são mostrados os resultados MR-CISD(+Q) para as energias de excitação vertical para o radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$. Para estes resultados, como é esperada, a configuração dos estados é bem mais misturada do que no caso dos estados a nível MCSCF. Além disso, há uma mudança bastante significativa quanto à natureza e ordenamento dos estados eletrônicos. O terceiro estado excitado do resultado MR-CISD corresponde predominantemente a transição n_{F_x} - $2p_{\sigma}$, sendo, portanto, um estado de valência. Os resultados MCSCF mostraram esse estado como sendo o quinto estado excitado. Observa-se ainda a presença de configurações altamente energéticas, σ_{CF} (V) com 7,78 eV (CI+Q) e $2p_{\sigma}$ (V) com 9,12 eV (CI+Q).

Tabela 7 – Energia de excitação vertical (eV) obtidas para o radical H₂CF• com o esquema A para o método MR-CISD e MR-CISD+Q e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H).

| Estados | ¹ ΔE _{vert} (CI/eV) | ² ΔE _{vert} (CI+Q/eV) | Configuração |
|--|---|---|--|
| 1 ² A' (GS) | 0,00 | 0,00 | — |
| 2 ² A' (3s R) | 5,56 | 5,71 | 0,88 (2p _σ -3s) |
| 3 ² A' (3p ₁ R) | 6,02 | 5,92 | 0,57 (2p _σ -3p ₁) + 0,29 (2p _σ -σ _{CF} [*]) |
| 1 ² A" (2p _σ V) | 6,58 | 6,53 | 0,58 (n _{Fx} -2p _σ) + 0,23 (2p _σ -3p ₂) |
| 2 ² A" (3p ₂ R) | 6,73 | 6,77 | 0,65 (2p _σ -3p ₂) + 0,20 (n _{F-} -2p _σ) |
| 4 ² A' (3p _σ R) | 6,93 | 7,06 | 0,87 (2p _σ -3p _σ) |
| 5 ² A' (σ _{CF} [*] V) | 8,35 | 7,78 | 0,50 (2p _σ -σ _{CF} [*]) + 0,31 (2p _σ -3p ₁) |
| 6 ² A' (2p _σ V) | 9,21 | 9,12 | 0,73 (n _{Fx} -2p _σ) |

Energias totais: ¹MR-CISD = -138,754372585528 u. a.; ²MR-CISD+Q = -138,784838754143 u. a.

Esquema B.

Conforme mostrado na tabela 8, os resultados MR-CISD com o esquema B são consistentes com os observados no trabalho de Levchenko e Krylov (2001) no qual se observa a presença do estado 2p_σ V entre os estados 3p R. Observa-se também a presença da transição 2p_σ-σ_{CF}^{*} com um baixo peso na configuração do estado 3p₁ R, o que pode explicar a presença do estado σ_{CF}^{*} V entre os estados de Rydberg do trabalho do Levchenko e Krylov (2001). Outro aspecto importante diz respeito às diferenças pequenas entre as energias dos estados, o que indica que no intervalo de energia de até 7,0 eV os estados e configurações estão descritos corretamente.

Tabela 8 – Energias de excitação vertical (eV) obtidas para o radical H₂CF• com o esquema B para o método MR-CISD e MR-CISD+Q e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H).

| Estados | ¹ ΔE _{vert} (CI/eV) | ² ΔE _{vert} (CI+Q/eV) | Configuração |
|---------------------------------------|---|---|--|
| 1 ² A' (GS) | 0,00 | 0,00 | — |
| 2 ² A' (3s R) | 5,64 | 5,65 | 0,89 (2p _σ -3s) |
| 3 ² A' (3p ₁ R) | 5,92 | 5,82 | 0,70 (2p _σ -3p ₁) + 0,19 (2p _σ -σ _{CF} [*]) |
| 2 ² A" (2p _σ V) | 6,91 | 6,61 | 0,75 (n _{F-} -2p _σ) |
| 1 ² A" (3p ₂ R) | 6,67 | 6,68 | 0,82 (2p _σ -3p ₂) |
| 4 ² A' (3p _σ R) | 6,97 | 6,98 | 0,88 (2p _σ -3p _σ) |

Energias totais: ¹MR-CISD = -138,751245242895 u. a.; ²MR-CISD+Q = -138,780268115891 u. a.

Esquema C.

Os resultados obtidos para as energias de excitação vertical e para as configurações com o método MR-CISD e MR-CISD+Q com o esquema C são mostrados na tabela 9. Conforme pode ser visto, todos os estados excitados deste esquema são de Rydberg.

Tabela 9 – Energias de excitação vertical (eV) obtidas para o radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ com o esquema C para o método MR-CISD e MR-CISD+Q e bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H).

| Estados | $^1\Delta E_{\text{vert}}$ (CI/eV) | $^2\Delta E_{\text{vert}}$ (CI+Q/eV) | Configuração |
|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---|
| $1^2\text{A}'$ (GS) | 0,00 | 0,00 | — |
| $2^2\text{A}'$ (3s R) | 5,62 | 5,70 | 0,78 ($2p_\sigma$ -3s) + 0,11 ($2p_\sigma$ - $3p_\sigma$) |
| $3^2\text{A}'$ ($3p_1$ R) | 5,90 | 5,84 | 0,72 ($2p_\sigma$ - $3p_1$) + 0,15 ($2p_\sigma$ - σ_{CF}^*) |
| $1^2\text{A}''$ ($3p_2$ R) | 6,68 | 6,78 | 0,90 ($2p_\sigma$ - $3p_2$) |
| $4^2\text{A}'$ ($3p_\sigma$ R) | 6,95 | 7,03 | 0,77 ($2p_\sigma$ - $3p_\sigma$) + 0,11 ($2p_\sigma$ -3s) |

Energias totais: $^1\text{MR-CISD} = -138,750714932228$ u. a.; $^2\text{MR-CISD+Q} = -138,781909621985$ u. a.

Pode-se, portanto, concluir desta parte do trabalho que o esquema B apresenta a melhor concordância com os resultados do trabalho do Levchenko e Krylov (2001). Assim, o ordenamento dos estados para o radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ é: $3s$ (R) < $3p_1$ (R) < $2p_\sigma$ (V) < $3p_2$ (R) < $3p_\sigma$ (R).

5.1.3 Efeito da base nas Energias de Excitação Vertical

O efeito do aumento do tamanho da base é necessário para verificar se a base menor é suficientemente flexível na descrição dos estados e suas propriedades (energia de excitação vertical e configuração). Foi realizado o estudo deste efeito para os esquemas A, B e C. Considerando que o esquema B apresentou a melhor concordância com os resultados do artigo da literatura, apenas os resultados do efeito da mudança de base serão apresentados aqui. Na tabela 10 são apresentados os valores obtidos com os métodos MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para ambas as bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H) e d-aug-cc-pVTZ (C)/aug-cc-pVTZ (F, H) com o conjunto de orbitais do esquema B. Nota-se que o efeito do tamanho da base na energia de excitação vertical é pequeno. Para o método MCSCF esse efeito é de no máximo 0,04 eV, sendo os valores da base TZ menores do que os correspondes DZ para todos os estados. Para o método MR-CISD, a maior

diferença entre os valores para as energias de excitação vertical, foi obtida para os estados $2^2A'$ e $4^2A'$ sendo de apenas 0,07 eV. Já para o estado $2^2A''$, cujo valor TZ é menor do que o corresponde DZ, apresenta uma diferença de apenas 0,03 eV, enquanto os valores TZ para as energias dos demais estados são maiores do que o correspondente DZ.

Quanto às configurações dos estados, observa-se que há algumas mudanças tanto com o tamanho da base, quanto entre os métodos MCSCF e MR-CISD. Mesmo com a base menor, já é possível observar que o ordenamento dos estados do MR-CISD muda em relação aos resultados MCSCF. Para este último, o estado $2^2A''$ que corresponde a transição n_F-2p_σ é o quinto estado excitado, já o resultado MR-CISD essa transição corresponde ao quarto estado excitado, embora com uma diferença de apenas 0,06 eV em relação ao próximo estado. Resultados MR-CISD+Q indicam que a transição n_F-2p_σ tem energia de excitação vertical ainda menor do que o resultado MR-CISD e corresponde ao segundo estado excitado de simetria A'' , sendo, portanto, o quarto estado excitado. Para a base TZ observa-se que a transição n_F-2p_σ aparece misturada com a transição $2p_\sigma-3p_2$ para ambos os estados $1^2A''$ e $2^2A''$, alternando apenas os pesos dessas transições para a composição principal do estado. Esse efeito só pode ser bem descrito pelo MR-CISD, o que pode explicar o ordenamento errado do MCSCF.

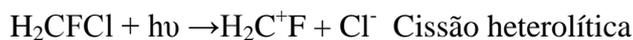
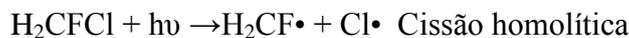
Tabela 10 – Energias de excitação vertical (eV) obtidas com o esquema B para o radical H₂CF• com os métodos MSCFC, MR-CISD e MR-CISD+Q e as bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H) e d-aug-cc-pVTZ (C)/aug-cc-pVTZ (F, H).

| d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, H) | | | | | | d-aug-cc-pVTZ (C)/aug-cc-pVTZ (F, H) | | | | | |
|--------------------------------------|-----------------|---|---------------------|-------------------|---|--------------------------------------|-----------------|---|---------------------|-------------------|---|
| MCSCF | | | MR-CISD (MR-CISD+Q) | | | MCSCF | | | MR-CISD (MR-CISD+Q) | | |
| Estados | ¹ ΔE | Configuração | Estados | ^{2,3} ΔE | Configuração | Estados | ⁴ ΔE | Configuração | Estados | ^{5,6} ΔE | Configuração |
| 1 ² A' | 0,00 | — | 1 ² A' | 0,00 (0,00) | — | 1 ² A' | 0,00 | — | 1 ² A' | 0,00 (0,00) | — |
| 2 ² A' | 5,25 | 0,96 (2p _σ -3s) | 2 ² A' | 5,64 (5,65) | 0,89 (2p _σ -3s) | 2 ² A' | 5,22 | 0,97 (2p _σ -3s) | 2 ² A' | 5,71 (5,72) | 0,89 (2p _σ -3s) |
| 3 ² A' | 5,80 | 0,83 (2p _σ -3p ₁) + 0,14 (2p _σ -σ _{CF} [*]) | 3 ² A' | 5,92 (5,82) | 0,70 (2p _σ -3p ₁) + 0,19 (2p _σ -σ _{CF} [*]) | 3 ² A' | 5,78 | 0,84 (2p _σ -3p ₁) + 0,13 (2p _σ -σ _{CF} [*]) | 3 ² A' | 5,97 (5,85) | 0,70 (2p _σ -3p ₁) + 0,18 (2p _σ -σ _{CF} [*]) |
| 1 ² A'' | 6,25 | 0,98 (2p _σ -3p ₂) | 1 ² A'' | 6,67 (6,68) | 0,82 (2p _σ -3p ₂) | 1 ² A'' | 6,23 | 0,98 (2p _σ -3p ₂) | 1 ² A'' | 6,72 (6,67) | 0,67 (2p _σ -3p ₂) + 0,20 (n _F -2p _σ) |
| 4 ² A' | 6,52 | 0,96 (2p _σ -3p _σ) | 2 ² A'' | 6,91 (6,61) | 0,75 (n _F -2p _σ) | 4 ² A' | 6,48 | 0,96 (2p _σ -3p _σ) | 2 ² A'' | 6,88 (6,59) | 0,62 (n _F -2p _σ) + 0,22 (2p _σ -3p ₂) |
| 2 ² A'' | 7,54 | 0,90 (n _F -2p _σ) | 4 ² A' | 6,97 (6,98) | 0,88 (2p _σ -3p _σ) | 2 ² A'' | 7,54 | 0,90 (n _F -2p _σ) | 4 ² A' | 7,04 (7,05) | 0,88 (2p _σ -3p _σ) |

Energias totais: ¹MCSCF = -138,427619664 u. a.; ²MR-CISD = -138,751245242895; ³MR-CISD+Q = -138,780268115891 u. a.; ⁴MCSCF = -138,465672630 u. a.; ⁵MR-CISD = -138,861721890199 u. a.; ⁶MR-CIS+Q = -138,897724539892 u. a.

5.2 Para a Molécula H₂CFCl (HCFC-31)

A fotodissociação da molécula H₂CFCl envolvendo a saída do átomo de cloro pode ser homolítica ou heterolítica:



A configuração eletrônica do HCFC-31 no estado fundamental é ... (3a'')² (12a')² (13a')² (4a'')² (14a')⁰. Neste caso, o 4a'' é orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) e o 14a' é o orbital desocupado de menor energia (LUMO) e ambos correspondem, respectivamente, aos n₂ e σ_{CCl}*.

5.2.1 Escolha do Espaço Ativo

Para encontrar o espaço ativo do HCFC-31 foi necessário um estudo preliminar que teve como ponto de partida o espaço ativo do radical H₂CF, a partir dos orbitais que foram utilizados no esquema B. Essa etapa foi importante para garantir que após a dissociação completa, os orbitais dos fragmentos estejam corretamente descritos. Para tanto é necessário que uma parte do CAS do H₂CFCl corresponda ao CAS do radical. Uma vez mapeados os orbitais e estados excitados do radical, o CAS do H₂CFCl deve ter ainda os orbitais moleculares não-ligantes do cloro (n_{Cl}) que têm caráter principalmente de orbitais atômicos 3p.

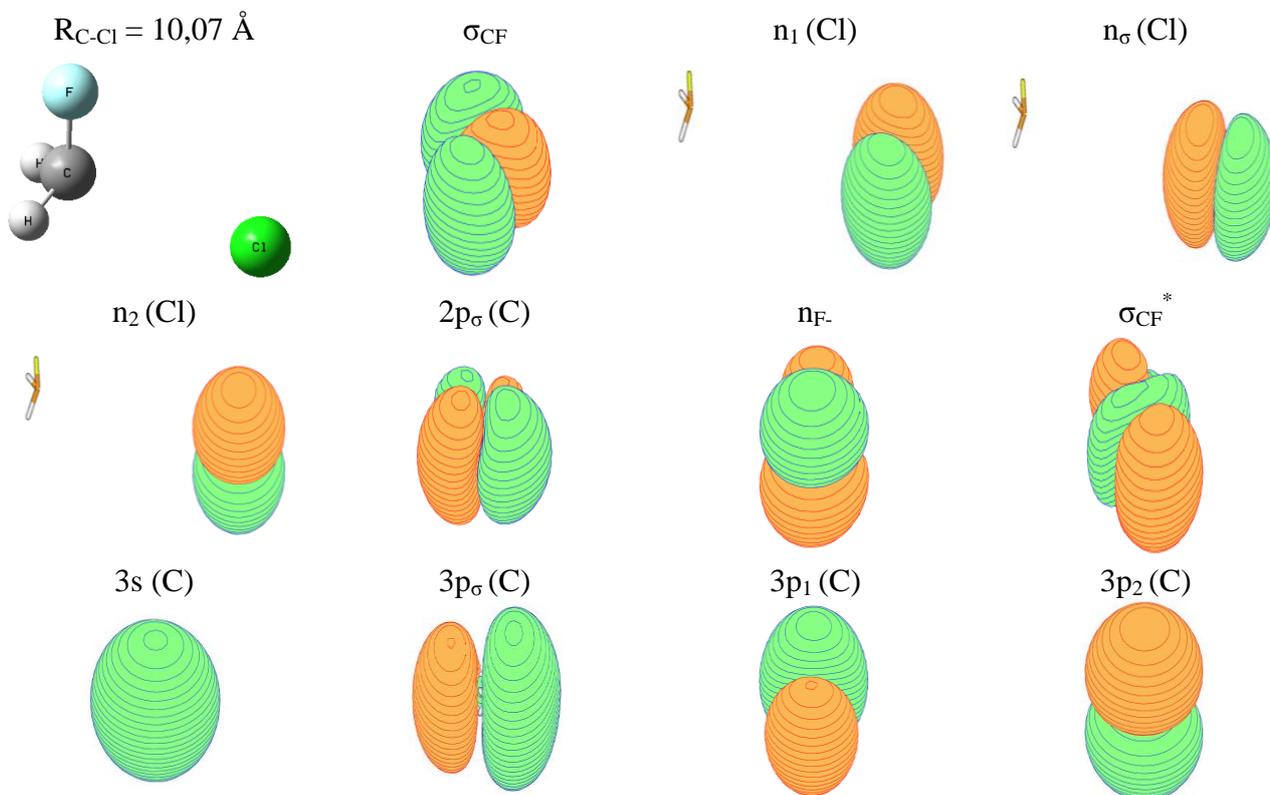
Um detalhe importante é a degenerescência dos três orbitais n_{Cl} para grandes distâncias C-Cl. Assim, como foram utilizados 6 estados eletrônicos (4A' + 2A'') para descrição da estrutura eletrônica do radical, e considerando que cada um deles será triplamente degenerado a grandes distâncias C-Cl, o número de estados eletrônicos na molécula do H₂CFCl deverá ser de 18 estados. Considerando ainda a existência da fotodissociação heterolítica, que leva a formação do estado iônico (EI), tem-se um total de 19 estados eletrônicos.

Uma vez definida a quantidade total de estados eletrônicos, a próxima etapa é saber a simetria de cada estado. Para essa etapa, é necessário utilizar técnicas de Teoria de Grupo e Simetria Molecular, relacionadas ao produto direto. Considerando que a simetria dos orbitais n_{Cl}, no grupo pontual C_s, são a', a' e a'' para os orbitais n₁, n_σ e n₂, respectivamente, e ainda considerando que o produto direto a' ⊗ a' (ou a'' ⊗ a'') é a', enquanto o produto a' ⊗ a'' (ou a'' ⊗ a') = a'', a quantidade total de estados serão 10 de simetria a' e 8 a''. Já o estado iônico de simetria a' deve ser acrescido a

este resultado, totalizando os 19 estados (11 estados A' e 8 A'').

Na figura 9 são mostrados os orbitais que serão utilizados no espaço ativo para a molécula do H₂CFCl. Para facilitar a visualização, foi utilizada uma distância C-Cl de 10,07Å.

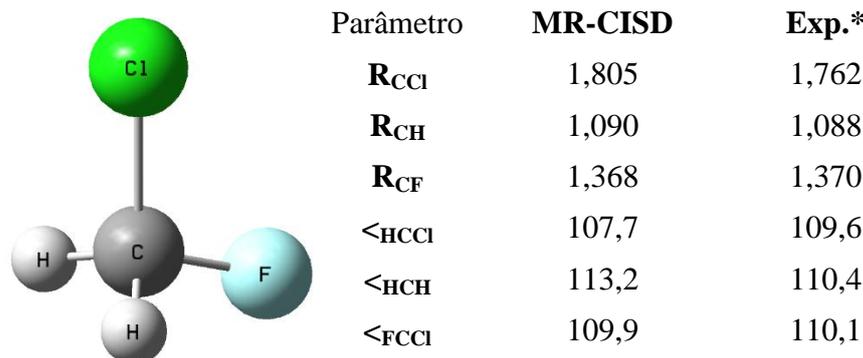
Figura 10 – Orbitais escolhidos para o espaço ativo da molécula do H₂CFCl.



Fonte: Próprio autor, 2019.

5.2.2 Parâmetros Geométricos

A estrutura do H₂CFCl, bem como os parâmetros geométricos obtidos com o método MR-CISD e as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H), são apresentados na figura 10. Os resultados foram comparados com uma geometria experimental obtida a partir de constantes espectroscópicas rotacionais e vibracionais (*ver BLANCO *et al.*, 1995).

Figura 11 – Estrutura e parâmetros geométricos para a molécula do H₂CFCl obtidos com o método MR-CISD/d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) na simetria C_s. Distâncias em Angstrom (Å) e ângulos em grau (°).

Fonte: Próprio autor, 2019.

Observa-se que as distâncias C-Cl e C-H calculadas são maiores do que os resultados experimentais, nos quais os erros relativos são de 0,043 Å e 0,002 Å, respectivamente. Por outro lado, o valor de R_{CF} é maior na geometria experimental, apesar da pequena diferença de 0,002 Å. Quanto a análise dos ângulos de ligação, observou-se que <HCCl e <FCCl a nível MR-CISD são menores do que os respectivos valores experimentais, apresentando os respectivos erros relativos de 1,923° e 0,170°. Entretanto, o valor de <HCH é maior na geometria calculada teoricamente cujo erro relativo foi de quase 3,0°. No geral, os resultados encontrados foram de boa concordância com os experimentais.

5.2.3 Energias de Excitação Vertical

A partir da geometria otimizada para o estado fundamental com o método MR-CISD e base d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (Cl, F, H), foram realizados calculados *single-points* com os métodos MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para 19 estados na simetria C_s, sendo onze A' e oito A". Na tabela 11 são mostrados os resultados para as energias de excitação vertical e a natureza dos estados. Os dados estão ordenados por simetria.

Observa-se que os resultados MR-CISD e MR-CISD+Q mostram que 2A'' > 2A', enquanto que o método MCSCF ordena esses estados como 2A' > 2A''. Outra variação no ordenamento ocorre para os estados com configuração principal n-3p. O método MCSCF ordena os estados n-3p na forma 5A' > 4A'' > 3A'' > 4A' > 3A' > 2A'', por outro lado a nível MR-CISD o ordenamento é 6A' > 5A' > 5A'' > 4A'' > 4A' > 3A'' > 3A', já o método MR-CISD+Q pouco difere do ordenamento anterior 6A' > 5A'' > 5A' > 4A'' > 4A' > 3A'' > 3A'.

Observa-se também que a natureza e, por conseguinte, os assinalamentos de vários estados, mudam com a inclusão da correlação dinâmica. O método MCSCF classifica os estados 2A' e 1A'' como estados n-3s, porém, a nível MR-CISD esses estados são classificados como n- σ^* misturado com n-3s. Por outro lado, os estados 6A' e 5A'' são classificados como estados n- σ^* a nível MCSCF, enquanto que a nível MR-CISD são tidos como estados n-3p. Além disso, os estados 10A' e 11A' têm suas configurações principais trocadas com a mudança dos métodos, enquanto no MCSCF eles são representados por n_F-3p e $\sigma\text{-}\sigma^*$, respectivamente, e a nível MR-CISD eles são classificados como $\sigma\text{-}\sigma^*$ e n_F-3p. Nota-se também que as configurações principais n-3p dos estados 3A', 4A', 5A' e 3A'' mudam de pesos com o acréscimo de correlação eletrônica. Deste modo, ao passar do método MCSCF para o MR-CISD, os pesos n- σ^* diminuem.

Outra observação importante quanto à inclusão da correlação eletrônica é o aumento das energias de excitação dos estados a nível MR-CISD. Observa-se que todas as CSFs a nível MCSCF sofreram esse aumento, com exceção de 11A', 6A'' e 8A'', nos quais sofreram redução nas energias. Sendo a maior diferença de 2,60 eV para o estado 11A' e a menor de 0,03 eV para o estado 8A'. Um efeito semelhante pode ser visto ao comparar os métodos MCSCF e MR-CISD+Q, porém uma quantidade considerável de estados sofreu redução, que são os mais enérgicos de cada simetria, 7A' a 11A' e 6A'' a 8A''. Além disso, é interessante frisar que as transições envolvendo os orbitais n_F são as mais energéticas independentemente dos métodos.

Tabela 11 – Energias de excitação vertical (eV) para a molécula do radical H₂CFCl obtidas com os métodos MSCFC, MR-CISD e MR-CISD+Q e a base d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (Cl, F, H).

| Estados | MCSCF | | MR-CISD (MR-CISD+Q) | |
|--------------------|-------|---|---------------------|---|
| | ΔE | Configurações | ΔE | Configurações |
| 1 ¹ A' | 0,00 | 0,96 gs | 0,00 | 0,85 gs |
| 2 ¹ A' | 7,77 | 0,66 (n ₁ -3s) + 0,17 (n ₁ -3p _σ) + 0,11 (n ₁ -σ _{CCl} [*]) | 7,99 (7,92) | 0,67 (n ₁ -σ _{CCl} [*]) + 0,13 (n ₁ -3s) |
| 3 ¹ A' | 8,05 | 0,51 (n ₁ -3p _σ) + 0,38 (n ₁ -σ _{CCl} [*]) | 8,50 (8,65) | 0,43 (n ₁ -3p _σ) + 0,40 (n ₁ -3s) |
| 4 ¹ A' | 8,33 | 0,96 (n ₂ -3p ₂) | 9,00 (9,15) | 0,85 (n ₂ -3p ₂) |
| 5 ¹ A' | 8,79 | 0,80 (n ₁ -3p ₁) | 9,37 (9,48) | 0,70 (n ₁ -3p ₁) |
| 6 ¹ A' | 9,35 | 0,46 (n ₁ -σ _{CCl} [*]) + 0,24 (n ₁ -3s) + 0,24 (n ₁ -3p _σ) | 9,69 (9,81) | 0,36 (n ₁ -3p _σ) + 0,28 (n ₁ -3s) + 0,15 (n ₁ -σ _{CCl} [*]) |
| 7 ¹ A' | 10,49 | 0,83 (σ _{CCl} -3s) + 0,12 (σ _{CCl} -3p _σ) | 10,57 (10,23) | 0,73 (σ _{CCl} -3s) |
| 8 ¹ A' | 11,13 | 0,73 (σ _{CCl} -3p _σ) + 0,12 (σ _{CCl} -3p ₁) | 11,16 (10,78) | 0,58 (σ _{CCl} -3p _σ) + 0,15 (σ _{CCl} -σ _{CCl} [*]) |
| 9 ¹ A' | 11,25 | 0,80 (σ _{CCl} -3p ₁) | 11,29 (10,90) | 0,66 (σ _{CCl} -3p ₁) |
| 10 ¹ A' | 11,85 | 0,88 (n _F -3p ₂) | 12,56 (11,27) | 0,49 (σ _{CCl} -σ _{CCl} [*]) + 0,11 (σ _{CCl} -3p _σ) |
| 11 ¹ A' | 14,37 | 0,87 (σ _{CCl} -σ _{CCl} [*]) | 11,77 (11,64) | 0,78 (n _F -3p ₂) |
| 1 ¹ A'' | 7,47 | 0,68 (n ₂ -3s) + 0,16 (n ₂ -3p _σ) | 7,64 (7,55) | 0,66 (n ₂ -σ _{CCl} [*]) + 0,14 (n ₂ -3s) |
| 2 ¹ A'' | 7,76 | 0,48 (n ₂ -3p _σ) + 0,38 (n ₂ -σ _{CCl} [*]) + 0,10 (n ₂ -3p ₁) | 8,13 (8,25) | 0,43 (n ₂ -3s) + 0,39 (n ₂ -3p _σ) |
| 3 ¹ A'' | 8,44 | 0,74 (n ₂ -3p ₁) | 8,98 (9,07) | 0,62 (n ₂ -3p ₁) + 0,10 (n ₂ -3p _σ) |
| 4 ¹ A'' | 8,66 | 0,96 (n ₁ -3p ₂) | 9,31 (9,41) | 0,33 (n ₂ -3p _σ) + 0,19 (n ₂ -3s) + 0,14 (n ₂ -σ _{CCl} [*]) + 0,14 (n ₂ -3p ₁) |
| 5 ¹ A'' | 9,02 | 0,48 (n ₂ -σ _{CCl} [*]) + 0,22 (n ₂ -3p _σ) + 0,19 (n ₂ -3s) | 9,39 (9,57) | 0,82 (n ₁ -3p ₂) |
| 6 ¹ A'' | 10,88 | 0,88 (n _F -3s) | 10,65 (10,39) | 0,59 (n _F -3s) + 0,17 (n _F -σ _{CCl} [*]) |
| 7 ¹ A'' | 11,25 | 0,96 (σ _{CCl} -3p ₂) | 11,45 (11,21) | 0,83 (σ _{CCl} -3p ₂) |
| 8 ¹ A'' | 11,69 | 0,79 (n _F -3p ₁) | 11,54 (11,28) | 0,37 (n _F -3p ₁) + 0,26 (n _F -3p _σ) |

Silva (2017), em sua tese de doutorado, calculou as energias de excitação vertical para os 15 primeiros estados singletos do HCFC em estudo ($9A'$ e $6A''$), no qual foi utilizada a geometria experimental fornecida por Blanco *et al.* (1995). Além disso, em seu estudo não foram incluídos no espaço ativo os orbitais σ_{CF} , σ_{CF}^* e n_F e os orbitais de Rydberg foram o $4s$, $4p_\sigma$, $4p_1$ e $4p_2$ do cloro. Nesta dissertação, contudo, foram utilizados 19 estados uma vez que o ponto de partida foram os estudos do fragmento $H_2CF\bullet$. Assim, foram calculadas a nível MCSCF as mesmas propriedades para os 19 estados com a estrutura experimental citada anteriormente como *input*.

A tabela a seguir apresenta os resultados obtidos com o método MCSCF e as bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (Cl, F, H) para as energias de excitação vertical da molécula H_2CFCl na geometria experimental e as transições eletrônicas envolvidas. No CAS utilizado no trabalho de SILVA (2017) não foram incluídos os orbitais relacionados ao flúor, logo, não há transições envolvendo esses orbitais. Observa-se que para todos os estados, as principais transições permaneceram as mesmas, mas nos estados de Rydberg os orbitais envolvidos são $3s$ e $3p$ do carbono, enquanto que no trabalho de Vanessa Medeiros estes orbitais são $4s$ e $4p$ do cloro.

As energias de excitação vertical obtidas por Silva (2017) foram menores do que as encontradas nesta dissertação, com exceção do estado $6A''$, que apresenta uma maior energia em comparação ao seu correspondente por simetria. Contudo, nos resultados de Vanessa Medeiros esse mesmo estado apresenta configuração σ_{CCl-4p_2} , enquanto nos dados atuais o seu correspondente é o estado $7A''$ com transição σ_{CCl-3p_2} . No tocante a força do oscilador (f), não foram obtidos valores para essa grandeza, provavelmente devido ao alto número de estados usados no cálculo (19). Por outro lado, o maior valor de f encontrado por Vanessa Medeiros (158,78; estado $8A'$) é uma evidencia de que a transição σ_{CCl-4p_σ} (σ_{CCl-3p_σ}) seja muito provável de ocorrer.

Tabela 12 – Estados, transições eletrônicas e energias de excitação para a molécula H₂CFCl /MCSCF/d-aug-cc-pVDZ (C)/ aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) no estado fundamental da geometria experimental (ver BLANCO *et al.*, 1995).

| Resultados atuais | | | Resultados da ref. (SILVA, 2017) | | |
|--------------------|-----------------|---|----------------------------------|---|--------------------------|
| Estados | ΔE (eV) | Transição | ΔE (eV) | Transição | f ($\times 10^3$) |
| 1 ¹ A' | 0,00 | 0,96 ($\sigma_{CF}^2 n_1^2 \sigma_{CCl}^2 \sigma_{CF}^{*2} \sigma_{CCl}^{*0}$ $n_F^2 n_2^2$) | 0,00 | 0,96 ($n_1^2 \sigma_{CCl}^2 \sigma_{CCl}^{*0} n_2^2$) | |
| 2 ¹ A' | 7,88 | 0,68 (n_1 -3s) + 0,25 (n_1 -3p $_{\sigma}$) | 7,67 | 0,92 (n_1 -4s) | 84,51 |
| 3 ¹ A' | 8,27 | 0,50 (n_1 -3p $_{\sigma}$) + 0,32 (n_1 - σ_{CCl}^*) | 8,04 | 0,61 (n_1 -4p $_{\sigma}$) + 0,31 (n_1 - σ_{CCl}^*) | 6,70 |
| 4 ¹ A' | 8,36 | 0,96 (n_2 -3p $_2$) | 8,20 | 0,98 (n_2 -4p $_2$) | 5,30 |
| 5 ¹ A' | 8,89 | 0,87 (n_1 -3p $_1$) | 8,71 | 0,95 (n_1 -4p $_1$) | 14,31 |
| 6 ¹ A' | 9,61 | 0,58 (n_1 - σ_{CCl}^*) + 0,19 (n_1 -3s) + 0,19 (n_1 -3p $_{\sigma}$) | 9,53 | 0,63 (n_1 - σ_{CCl}^*) + 0,34 (n_1 -4p $_{\sigma}$) | 20,13 |
| 7 ¹ A' | 10,72 | 0,86 (σ_{CCl} -3s) + 0,10 (σ_{CCl} -3p $_{\sigma}$) | 10,62 | 0,80 (σ_{CCl} -4s) + 0,17 (σ_{CCl} -4p $_{\sigma}$) | 23,15 |
| 8 ¹ A' | 11,36 | 0,79 (σ_{CCl} -3p $_{\sigma}$) | 11,23 | 0,76 (σ_{CCl} -4p $_{\sigma}$) + 0,18 (σ_{CCl} -4s) | 158,78 |
| 9 ¹ A' | 11,48 | 0,89 (σ_{CCl} -3p $_1$) | 11,39 | 0,99 (σ_{CCl} -4p $_1$) | 6,05 |
| 10 ¹ A' | 11,80 | 0,89 (n_F -3p $_2$) | | | |
| 11 ¹ A' | 14,62 | 0,88 (σ_{CCl} - σ_{CCl}^*) | | | |
| 1 ¹ A'' | 7,51 | 0,71 (n_2 -3s) + 0,22 (n_2 -3p $_{\sigma}$) | 7,36 | 0,92 (n_2 -4s) | 38,69 |
| 2 ¹ A'' | 7,92 | 0,52 (n_2 -3p $_{\sigma}$) + 0,31 (n_2 - σ_{CCl}^*) | 7,73 | 0,59 (n_2 -4p $_{\sigma}$) + 0,31 (n_2 - σ_{CCl}^*) | 5,09 |
| 3 ¹ A'' | 8,48 | 0,85 (n_2 -3p $_1$) | 8,32 | 0,96 (n_2 -4p $_1$) | 4,28 |
| 4 ¹ A'' | 8,74 | 0,96 (n_1 -3p $_2$) | 8,52 | 0,98 (n_1 -4p $_2$) | 0,60 |
| 5 ¹ A'' | 9,23 | 0,61 (n_2 - σ_{CCl}^*) + 0,18 (n_2 -3p $_{\sigma}$) + 0,16 (n_2 -3s) | 9,17 | 0,64 (n_2 - σ_{CCl}^*) + 0,34 (n_2 -4p $_{\sigma}$) | 21,34 |
| 6 ¹ A'' | 10,85 | 0,78 (n_F -3s) | 11,36 | 0,99 (σ_{CCl} -4p $_2$) | 36,08 |
| 7 ¹ A'' | 11,47 | 0,96 (σ_{CCl} -3p $_2$) | | | |
| 8 ¹ A'' | 11,66 | 0,75 (n_F -3p $_1$) | | | |

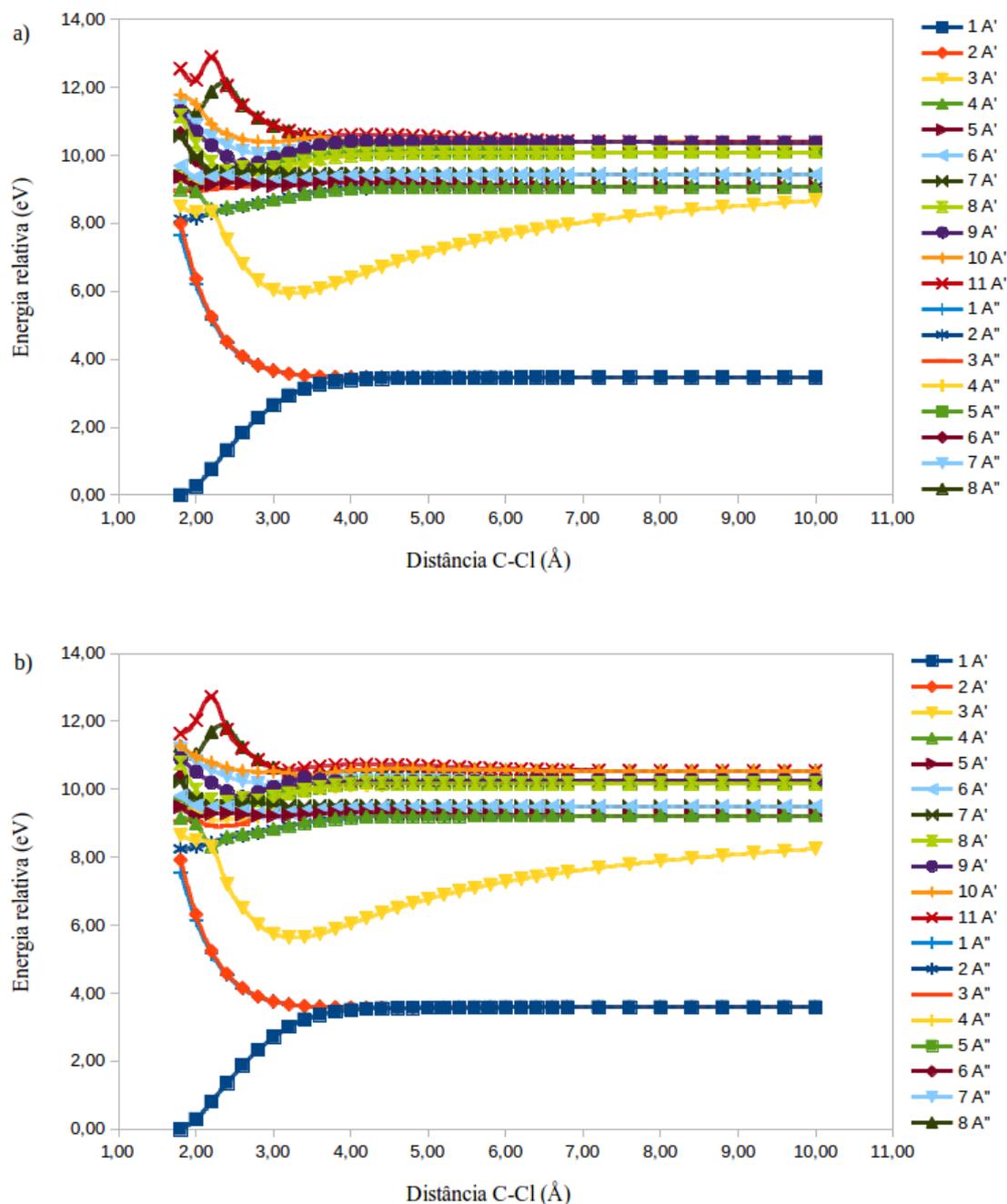
5.2.4 Curvas de Energia Potencial

A partir da geometria otimizada do H₂CFCl foi realizado um *scan* relaxado na coordenada C-

Cl com os métodos MCSCF e MR-CISD, ambos com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) para a obtenção das geometrias das curvas de energia potencial. Esses cálculos foram realizados a partir de um espaço CAS (6,4), contendo os quatro orbitais n_1 , n_σ , n_2 e $2p_\sigma$, no qual cinco elétrons estão distribuídos nos orbitais n_{Cl} (n_1 , n_σ e n_2) e um no orbital $2p_\sigma$. Após a obtenção das geometrias, foram realizados cálculos *single-points* nos quais foram utilizados os mesmos espaço ativo e número de estados daqueles usados para a geração das energias de excitação vertical. Os quatro orbitais de Rydberg 3s (C) e 3p (C) foram incluídos no espaço auxiliar (AUX) e apenas excitações simples CAS→AUX foram permitidas.

O método MR-CISD+Q foi usado para amenizar erros de extensividade no tamanho no método MR-CISD. As curvas de energia potencial de todos os estados eletrônicos singletos calculadas na simetria C_S ao longo da coordenada C-Cl podem ser visualizadas na Figura 11.

Figura 12 – Curvas de energia potencial para a molécula H_2CFCl a níveis MR-CISD (a) e MR-CISD+Q (b) com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H).

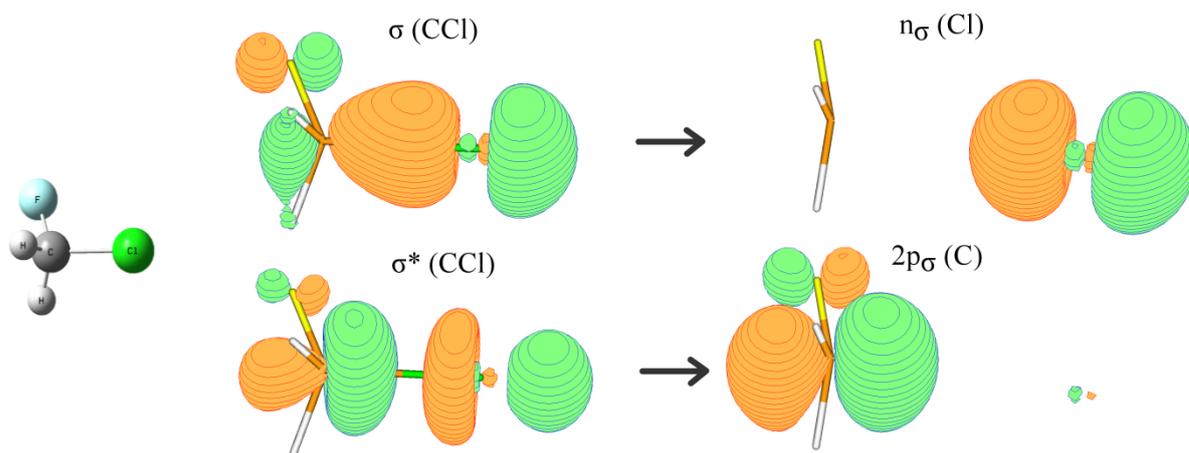


Fonte: Próprio autor, 2019.

A dissociação ao longo das três curvas de energias potenciais mais baixas ($1^1A'$, $2^1A'$ e $1^1A''$) leva aos fragmentos H_2CF e Cl no estado eletrônico fundamental – H_2CF ($1^2A'$) e Cl (2P). O caráter dos orbitais moleculares envolvidos nessas curvas muda suavemente à medida que aumenta a distância interatômica C-Cl, a partir do conjunto inicial de OM's descrito acima para os orbitais esperados pertencentes aos fragmentos isolados. Ao longo da dissociação, a principal mudança na

forma dos orbitais ocorre nos orbitais σ_{CCl} e σ_{CCl}^* , os quais se tornam n_σ e $2p_\sigma$, respectivamente, no limite de dissociação. Além disso, esta mudança é acompanhada pela troca de configuração no estado fundamental: $(\sigma_{\text{CCl}})^2 (\sigma_{\text{CCl}}^*)^0$ no mínimo e $(n_\sigma)^1 (2p_\sigma)^1$ no limite de dissociação. Isso ocorreu conforme o esperado e pode ser observado na figura 12.

Figura 13 – Mudança nos orbitais de valência σ_{CCl} e σ_{CCl}^* com o aumento da distância C-Cl.



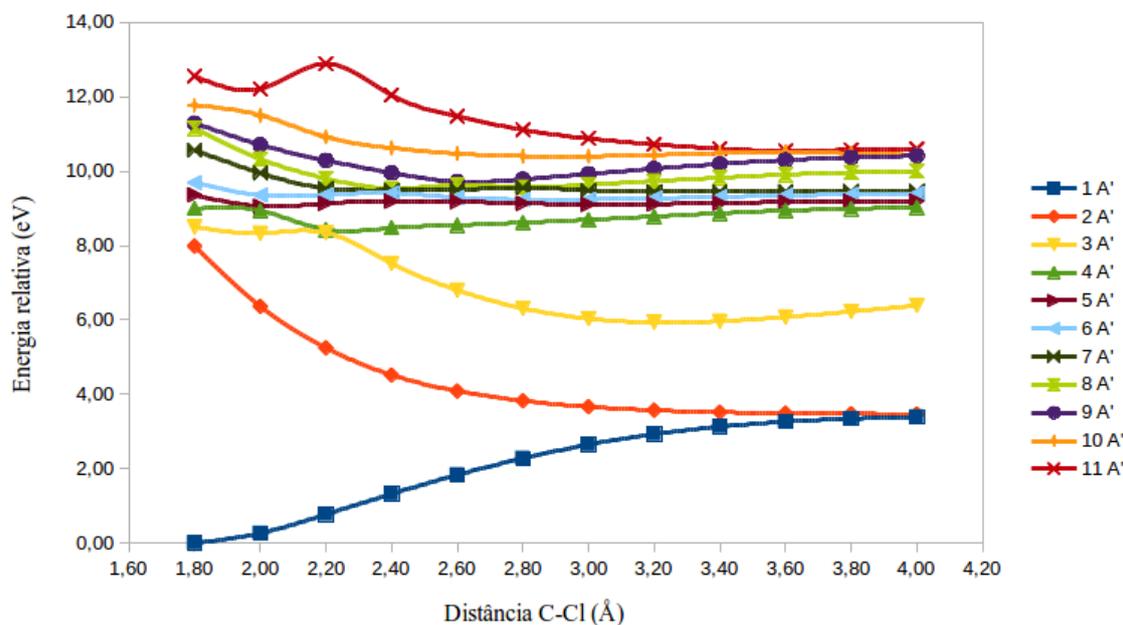
Fonte: Próprio autor, 2019.

As curvas ao longo dos dois primeiros estados excitados, $1^1A'$ e $2^1A''$, apresentam inicialmente as configurações $(n_{\text{Cl}})^1 (\sigma_{\text{CCl}}^*)^1$, que evoluem para $(n_{\text{Cl}})^1 (2p_\sigma)^1$ ao longo de uma curva repulsiva, conduzindo, como dito anteriormente ao limite de dissociação do estado fundamental.

5.2.4.1 Curvas de Energia Potencial na simetria $1^1A'$

Os perfis das energias potenciais com ênfase nas curvas $1^1A'$ são mostrados na figura 13. A análise da curva potencial $3^1A'$ sugere a presença de pelo menos um mínimo local próximo a 3,2 Å. Este estado apresenta inicialmente a configuração $(n_1 n_2 \sigma_{\text{CCl}})^6 (\sigma_{\text{CCl}}^*)^0$ e ao longo da curva, sua configuração se torna $(n_1 n_2 n_\sigma)^6 (2p_\sigma)^0$, dando origem ao limite de dissociação $\text{H}_2\text{CF}^+ (^1A') + \text{Cl}^- (^1S)$. Para a maioria dos outros estados essa análise se torna complicada, uma vez que muitos deles são quasi-degenerados, havendo muitas interações entre os mesmos.

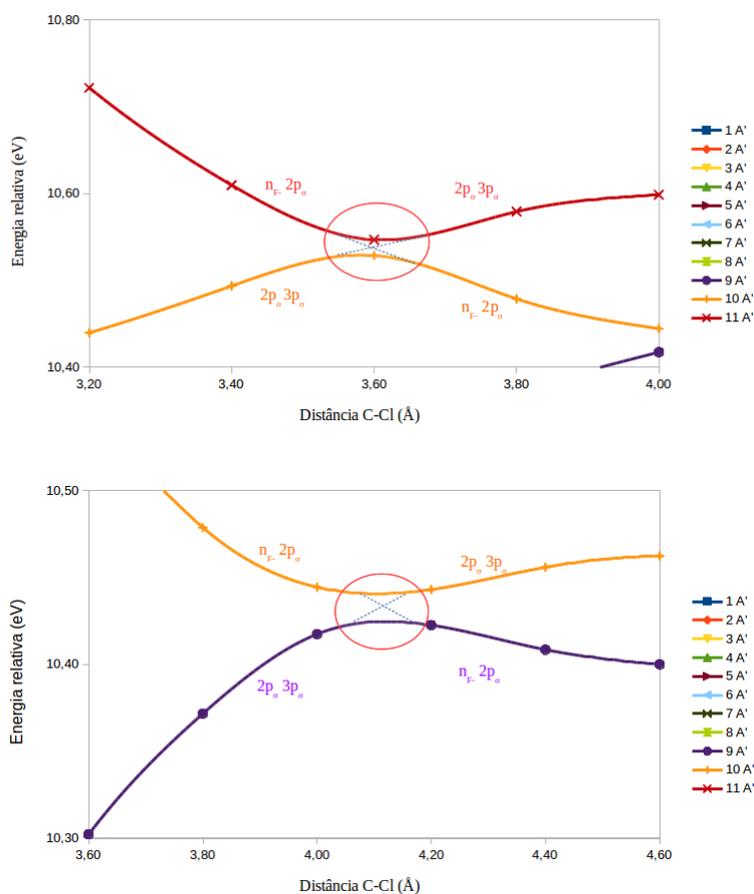
Figura 14 – Curvas de energia potencial relaxadas a nível MR-CISD calculadas com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) para os estados $^1A'$ ao longo da coordenada C-Cl.



Fonte: Próprio autor, 2019.

A figura 14 apresenta os cruzamentos evitados observados nas curvas $^1A'$. Um cruzamento evitado em aproximadamente 3,6 Å entre as curvas $10^1A'$ e $11^1A'$ transfere o caráter $2p_\sigma$ - $3p_\sigma$ do estado inferior para o superior, originando o limite de dissociação $H_2CF(^2A') + Cl(^2P)$. Mais adiante, por volta de 4,2 Å, ocorre outro cruzamento evitado entre as curvas $9^1A'$ e $10^1A'$, transferindo novamente a configuração $2p_\sigma$ - $3p_\sigma$ para o estado $10^1A'$.

Figura 14 – Cruzamentos evitados observados nas curvas de energia potencial relaxadas a nível MR-CISD calculadas com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) para os estados $^1A'$ ao longo da coordenada C-Cl.

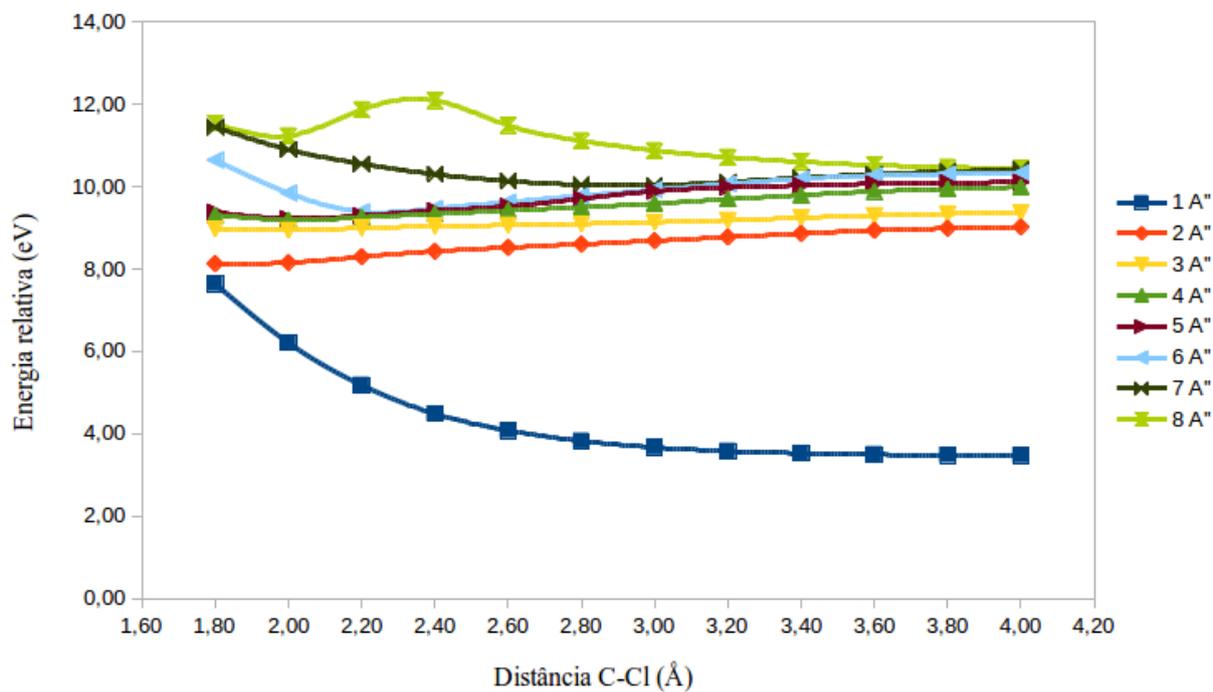


Fonte: Próprio autor, 2019.

5.2.4.2 Curvas de Energia Potencial na simetria $^1A''$

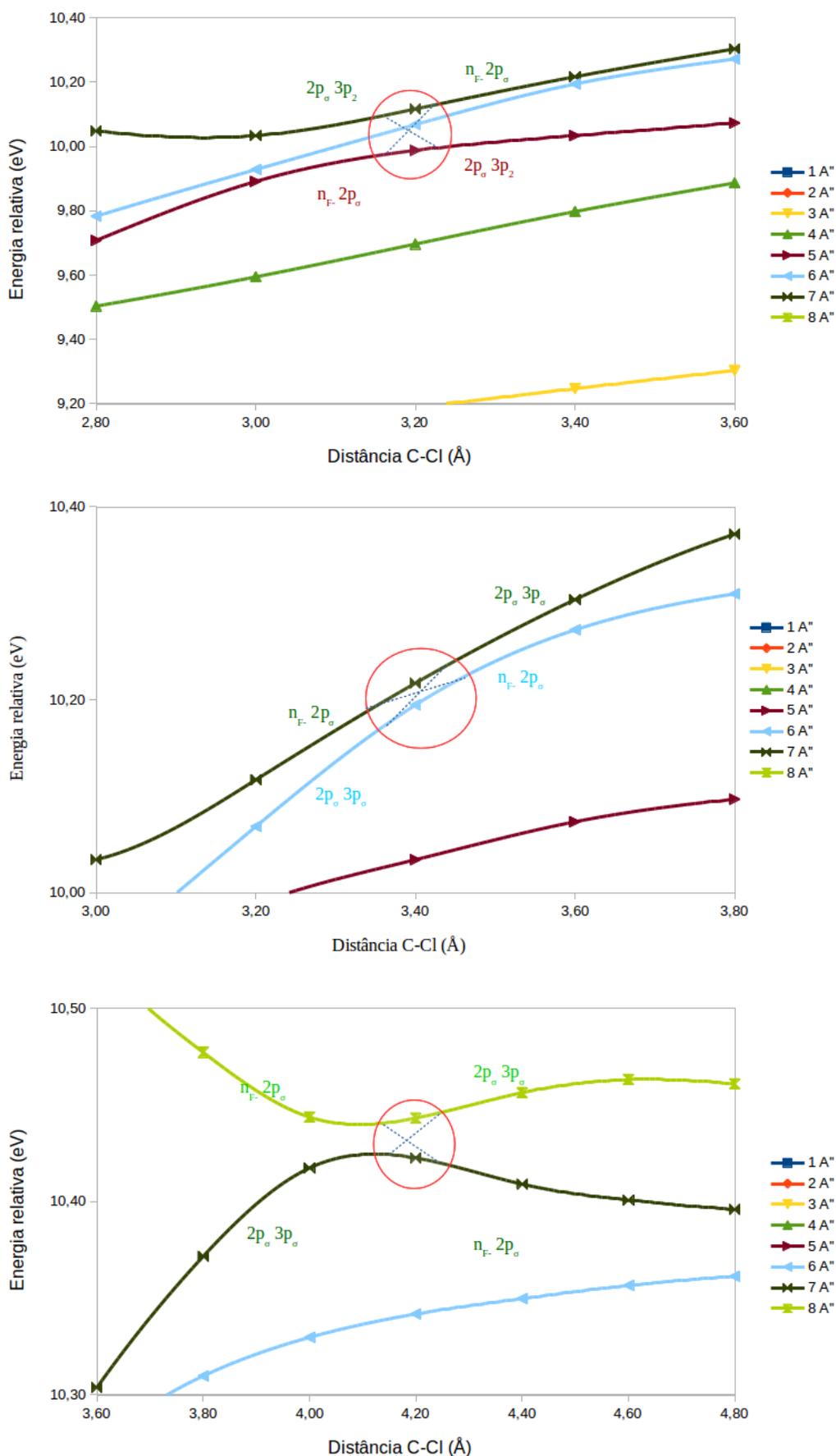
A figura 15 apresenta as curvas de energia potencial na simetria $^1A''$. Ao longo da dissociação, alguns cruzamentos evitados podem ser observados entre as curvas $^1A''$, como mostra a figura 16. No primeiro cruzamento evitado em aproximadamente 3,2 Å, no qual os estados $5^1A''$ e $7^1A''$ trocam suas configurações n_F-2p_σ e $2p_\sigma-3p_\sigma$. O segundo ocorre entre os estados $6^1A''$ e $7^1A''$ com a troca das configurações $2p_\sigma-3p_\sigma$ e n_F-2p_σ , em aproximadamente 3,4 Å. Outro cruzamento evitado ocorre em torno de 4,2 Å, no qual há novamente a troca das configurações $2p_\sigma-3p_\sigma$ e n_F-2p_σ , mas agora entre os estados $7^1A''$ e $8^1A''$.

Figura 15 – Curvas de energia potencial relaxadas a nível MR-CISD calculadas com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) para os estados $^1A''$ ao longo da coordenada C-Cl.



Fonte: Próprio autor, 2019.

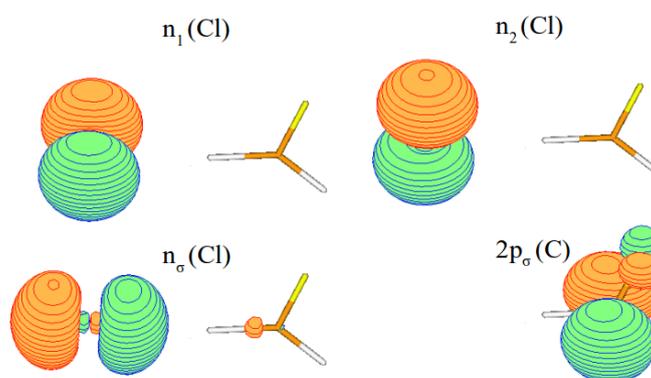
Figura 16 – Cruzamentos evitados observados nas curvas de energia potencial relaxadas a nível MR-CISD calculadas com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl, H) para os estados $^1A''$ ao longo da coordenada C-Cl.



5.2.5 Caracterização do Estado Iônico

A análise da curva $3^1A'$ na figura 13 sugere que há um ponto estacionário de mínimo referente ao par iônico H_2CF^+/Cl^- , que se encontra em aproximadamente $3,2\text{\AA}$. A geometria deste ponto foi utilizada como *input* para o cálculo de otimização completa de geometria, seguido de um cálculo de frequência, ambos a nível MR-CISD com a base aug-cc-pVTZ. Considerando que o estado $3^1A'$ é caracterizado por transições que envolvem apenas os orbitais de valência, foi utilizado um espaço ativo reduzido na otimização de geometria deste estado. Esses orbitais são mostrados na Figura 17.

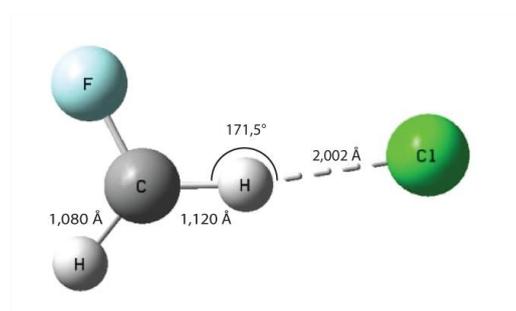
Figura 17 – Orbitais moleculares utilizados na obtenção da geometria de mínimo do estado iônico.



Fonte: Próprio autor, 2019.

De acordo com a experiência obtida nos casos do CH_3Cl (MEDEIROS *et al.*, 2016) e do HCFC-133a (RODRIGUES *et al.*, 2019), espera-se que na estrutura de mínimo do par iônico do CH_2FCl a colinearidade (ou quase-colinearidade) entre os três átomos que participam da ligação, $C^+H\cdots Cl^-$, seja mantida. Outro aspecto importante diz respeito ao espaço ativo deste sistema, o qual foi escolhido como contendo apenas o orbital de valência mais externo do radical H_2FC ($2p_\sigma(C)$) e os não-ligantes do Cl (tanto a nível MR-CISD quanto CASSCF), uma vez que, de acordo com a figura 13, configurações envolvendo os orbitais de Rydberg devem ter pouquíssima influência na função de onda do par iônico, devido à grande diferença de energia entre a curva do estado $3^1A'$ e a do próximo estado mais alto $4^1A'$, na região próxima do mínimo local (ver figura 13). A figura também sugere a utilização de uma média entre quatro estados, a nível CASSCF: $1 - 3^1A' + 1^1A''$.

A otimização completa de geometria, a nível MR-CISD com a base aug-cc-pVTZ e sem simetria, resultou na estrutura plana de mínimo mostrada na figura 18:

Figura 18 – Estrutura de mínimo obtida para o estado iônico a nível MR-CISD.

Fonte: Próprio autor, 2019.

Podemos observar, a partir da figura 18, uma similaridade com os resultados obtidos para o CH_3Cl , também a nível MR-CISD, mas com as bases d-aug-cc-pVTZ (C) e aug-cc-pVTZ (Cl,H): HCl (1,892 Å) e CH (1,152 Å e 1,082 Å, sendo a primeira a da ligação de H) (MEDEIROS *et al.*, 2016). A maior diferença ocorre para a ligação de hidrogênio, mas ainda assim esta é de apenas 0,11 Å, devido à influência do átomo de F.

A energia de ligação do par iônico $\text{HFC}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ é igual a 4,34 eV, e é apenas 0,14 eV maior que a do $\text{H}_2\text{C}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$, a nível MR-CISD+Q com a base aug-cc-pVTZ. Os pesos das principais configurações nos dois sistemas são: 0,66 iônica + 0,20 $(n_\sigma)^1(2p_\sigma)^1$ ($\text{HFC}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$) e 0,75 iônica + 0,11 $(n_\sigma)^1(2p_\sigma)^1$ ($\text{H}_2\text{C}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$), a nível MR-CISD. O maior peso da configuração $(n_\sigma)^1(2p_\sigma)^1$ no par iônico $\text{HFC}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ se deve à menor diferença de energia vertical entre este estado e o próximo mais baixo no caso deste sistema (0,73 em comparação com 1,32 eV para o $\text{H}_2\text{C}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$). Vale ressaltar que no caso do $\text{H}_2\text{C}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ o estado mais próximo ao qual nos referimos é o mais próximo de mesma simetria (A'), enquanto que no caso do $\text{HFC}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ o mais próximo é simplesmente o mais próximo em energia, uma vez que o cálculo deste último sistema foi feito sem simetria. Na geometria do par iônico este próximo estado tem a configuração $(n_\sigma)^1(2p_\sigma)^1$ como a sua principal.

O momento de dipolo do $\text{HFC}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ (9,635 D) é ligeiramente menor que o do $\text{H}_2\text{C}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ (10,411D), e em ambos a separação de cargas (de Mulliken) é quase completa (nas estruturas $\text{RC}^{+\delta}\text{H}\cdots\text{Cl}^{-\delta}$), com $\delta=0,72$ e 0,88 para $\text{R}=\text{HF}$ e H_2 , respectivamente (MEDEIROS *et al.*, 2016). Estes resultados foram obtidos a nível MR-CISD com a base aug-cc-pVTZ, com a diferença de que para o CH_3Cl , foi utilizada a base d-aug-cc-pVTZ no átomo de carbono.

6 CONCLUSÕES

Nesta dissertação foram realizados diversos estudos da fotoquímica da molécula H_2CFCl (HCFC-31), como os estados de valência e de Rydberg, as transições eletrônicas, bem como as curvas de energia potencial utilizando métodos altamente correlacionados. Os estudos iniciaram pelo radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ para auxiliar na busca por um espaço ativo para a o H_2CFCl .

6.1 Para o radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$

Os cálculos *single-points* (MCSCF e MR-CISD) dos esquemas A, B e C nas bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, H) levaram à conclusão que o esquema B apresentou mais semelhanças com a literatura. Os estudos da mudança da base d-aug-cc-pVDZ para a d-aug-cc-pVTZ levaram a conclusão que a base menor (DZ) é suficientemente flexível na descrição dos estados, uma vez que não houve diferenças significativas com essa troca. O esquema B foi o mais adequado para auxiliar na descrição do conjunto de orbitais ativos do H_2CFCl por apresentar os estados de valência $2p_\sigma$ e σ_{CF}^* (onde este apareceu misturado com um estado $3p_1$ R, porém com um menor peso na configuração) entre estados de Rydberg $3p$. Além disso, esse esquema apresentou pequenas diferenças entre as energias dos estados num intervalo de até 7,0 eV.

6.2 Para a molécula H_2CFCl

A adição dos orbitais não-ligantes do átomo de cloro aos orbitais ativos do esquema B levou a um adequado conjunto de orbitais para os estudos do HCFC-31. Além disso, os dezenove estados ($11A'$ e $8A''$) utilizados nos cálculos desta molécula foram justificados também com o auxílio do esquema B.

A otimização a nível MR-CISD do estado fundamental do H_2CFCl gerou uma geometria similar a uma estrutura experimental, confirmando que esse método e o conjunto de bases usado estão em boa concordância com a estrutura experimental.

Na análise das energias de excitação vertical, observou-se que os resultados MR-CISD e

MR-CISD+Q mostraram que $2A'' > 2A'$, enquanto os resultados com método MCSCF levaram ao ordenamento dos estados como $2A' > 2A''$. Outra variação no ordenamento ocorreu para os estados com configuração principal n-3p. Para o método MCSCF o ordenamento dos estados n-3p segue a ordem $5A' > 4A'' > 3A'' > 4A' > 3A' > 2A''$, por outro lado, a nível MR-CISD o ordenamento foi $6A' > 5A' > 5A'' > 4A'' > 4A' > 3A'' > 3A'$, já o método MR-CISD+Q pouco diferiu do ordenamento anterior $6A' > 5A'' > 5A' > 4A'' > 4A' > 3A'' > 3A'$.

Houve uma degenerescência tripla da maioria dos estados ao longo da coordenada C-Cl, na qual seis conjuntos de três orbitais apresentaram as configurações de estados de valência (estado fundamental e $2p_\sigma$) e estados de Rydberg ($3s$, $3p_1$, $3p_2$ e $3p_\sigma$).

A análise da curva de energia potencial $3^1A'$ sugeriu a presença de uma geometria de energia mínima local próxima a $3,2 \text{ \AA}$. Este estado apresentou inicialmente a configuração $(n_1 n_2 \sigma_{\text{CCl}})^6 (\sigma_{\text{CCl}}^*)^0$ e ao longo da curva, sua configuração mudou para $(n_1 n_2 n_\sigma)^6 (2p_\sigma)^0$, dando origem ao limite de dissociação $\text{H}_2\text{CF}^+ (^1A') + \text{Cl}^- (^1S)$. A partir da otimização completa desta estrutura foi possível obter uma estrutura de mínimo relacionada a um complexo iônico estabilizado por ligação de hidrogênio, $\text{HFC}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$. Esta estrutura apresentou similaridades com o par iônico do CH_3Cl , $\text{H}_2\text{C}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$, tanto em estrutura quanto em distribuição de cargas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS, N. *et al.* Natural and synthetic refrigerants, global warming: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 90, p. 557-569, 2018.

ATKINS, P.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. *Quanta, Matter and Change: A molecular approach to physical chemistry*. W. H. Freeman and Company: New York, 2009.

AUDRAN, G.; MARQUE, R. A.; SANTELLI, M. Ozone, Chemical reactivity and biological functions. *Tetrahedron onndredon.*, v. 74, p. 6221-6261, 2018.

BALDACCI, A. *et al.* Measurements and Rotovibrational Study of the CH₂FCl v₄ Band by Tunable Diode Laser Spectrometer. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 177, p. 106-114, 1996.

BALSIGER, C.; HOLLIGER, C.; HÖHENER, P. Reductive dechlorination of chlorofluorocarbons and hydrochlorofluorocarbons in sewage sludge and aquifer sediment microcosms. *Chemosphere*, v. 61, p. 361-373, 2005.

BAO, C. *et al.* Building Biomedical Materials using Photochemical Bond Clivage. *Advanced Materials*, v. 27, p. 1647-1662, 2015.

BALZANI, V.; CERONI, P.; JURIS, A. *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*. Wiley-VCH: Weinheim, 2014.

BARTLETT, R. J. Many Body Pertubation Theory and Couple Cluster Theory for Electron Correlation in Molecules. *Annual Review of Physical Chemsitry*, v. 32, p. 359-401, 1981.

BERA, P. P.; FRANCISCO, J. S.; LEE, T. J. Identifying the Molecular Origin of Global Warming. *The Journal Physical Chemistry A*, v. 113, p. 12694-12699, 2009.

BHATNAGAR, A.; CARR, R. W. HCFC-31: the CHClFO₂ + NO → CHClFO + NO₂ reaction and Cl atom elimination from CHClFO. *Chemical Physics Letters*, v. 258, p. 651-656, 1996.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Quantum Theory of the Molecules. *Annalen der Physik*, v. 84, p. 457-484, 1927.

BORIN, A. C.; ARAÚJO, A. V. S. Dicas sobre a Construção do Espaço Ativo em Cálculos Multiconfiguracionais: Um Estudo de Casos. *Química Nova*, v. 38, n. 5, p. 738-748, 2015.

CHAMERT, A. P. *et al.* An integrated experimental and quantum- chemical investigation on the vibrational spectra of chlorofluoromethane. *The Journal of Chemical Physics*, v. 139, n. 164302, 2013.

CHO, D. H. *et al.* Catalytic Fluorination of HCFC-133a (1,1,1-trifluoro-2-chloroethane). *Korean J. Chem. Eng.*, v. 14, p. 502-506, 1997.

COX, R. A. Chemical Kinetics and Atmospheric Chemistry: Role the Data Evaluation. *Chemical Reviews*, v. 102, p. 4533-4548, 2003.

CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. John Wiley: Hoboken, 2 ed, 2008.

CRUTZEN, P. A Review of Upper Atmospheric Photochemistry. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 52, 1973.

CUSTÓDIO, R. *et al.* Quatro Alternativas para Resolver a Equação de Schrödinger para o Átomo de Hidrogênio. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 159-170, 2002.

DI LONARDO, G.; MASCIARELLI, G. Infrared absorption cross-sections and integrated absorption intensities of HCFC-125 and HFC-143a. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, v. 66, p. 129-142, 2000.

FANG, Qiu. *Mechanistic photodissociation of small molecules explored by electronic structure calculation and dynamics simulation*. 2011. 57 f. Tese (Doutorado) - Department Of Theoretical Chemistry And Biology, Royal Institute Of Technology, Stockholm, 2011. Cap. 2.

FAVERO, L. B.; MARIS, A.; CAMINATI, W. Non covalent interactions stabilizing the chiral dimer of CH₂ClF: a rotational study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, p. 3695-3700, 2019.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501–551, 2004.

HE, YI-LIANG; WANG, L. Potential energy surfaces for protonation of hydrochlorofluoromethanes. *Journal of Molecular Structure*, v. 913, p. 240-246, 2009.

HARTREE, D. R. The calculation of atomic structures. *Reports on Progress in Physics*, v. 11, p. 113-146, 1947.

- HALL, G. G. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. *Proceedings of the Royal Society*, v. 205, p. 541-552, 1951.
- HENTSCHEL, M. *et al.* Attosecond metrology. *Nature*, v. 414, p. 509-513, 2001.
- HÖHENER, P. *et al.* Worldwide Occurrence and Fate of Chlorofluorocarbons in Groundwater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 33, p. 1-29, 2003.
- JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons: New York, 3 ed., 2017.
- JENSEN, J. H. *Molecular Modeling Basics*. CRC Press: New York, 2010.
- KELLER, C. A. *et al.* European Emissions of Halogenated Greenhouse Gases Inferred from Atmospheric Measurements. *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 217-225, 2012.
- KLÁN, P.; WIRZ, J. *Photochemistry of Organic Compounds*. John Wiley & Sons: Chippenham, 2009.
- KLESSINGER, M. MICHL, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. VCH: New York, 1995.
- KRYTOV, A. An Essay on Numerology of the Proton to Electron Mass Ratio. *Progress in Physics*, v. 11, p. 10-13, 2015.
- LANGHOFF, S. R.; DAVIDSON, E. R. Configurations Interactions Calculations on the Nitrogen Molecule. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 8, p. 61-72, 1974.
- LEVCHENKO, S.; KRYLOV, A. Electronic structure of halogen-substituted methyl radicals: Excited States of CH₂Cl• and CH₂F•. *Journal of Chemical Physics*, v. 115, n. 16, p. 7485-7494, 2001.
- LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. Pearson education: [s.l.], 7 ed., 2014.
- LEWARS, E. G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer: [s. l.], 3 ed., 2016.
- LI, T. H. *et al.* Competitive activation of C–H and C–X bonds in gas phase reaction of Pt with CH₂FCI: A DFT study. *Journal of Molecular Structure*, v. 959, p. 8-14, 2010.
- LI, J. *et al.* Spectra and dissociation properties of Freon 31 under electric field. *Spectroscopy Letters*,

v. 50, n. 10, p. 572-578, 2017.

LINDH, R. *et al.* *Multiconfigurational Quantum Chemistry*. John Wiley and Sons: Hoboken, 2016.

LISCHKA, H. *et al.* Multireference Approaches for Excited States of Molecules. *Chemical Reviews*, v. 118, p. 7293-7361, 2018.

MANZER, L. E. The CFC-Ozone Issue: Progress on the Development of Alternatives to CFCs. *Science*, v. 249, p. 31-35, 1990.

MATSUMI, Y. Photolysis of Atmospheric Ozone in the Ultraviolet Region. *Chemical Reviews*, v. 103, p. 4767-4781, 2003.

MIDDLETON, C. T. *et al.* DNA Excited-State Dynamics: From Single Bases to the Double Helix. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 60, p. 217-239, 2009.

MEDEIROS, V. C. *et al.* Photochemistry of CH₃Cl: Dissociation and CH \cdots Cl Hydrogen Bond Formation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 138, p. 272-280, 2016.

MOLINA, M. J. Role of chlorine in stratospheric chemistry. *Pure & Applied Chemistry*, v. 68, p. 1749-1756, 1996.

MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atomic-catalysed destruction of ozone. *Nature*, v. 249, p. 810-812, 1974.

NEWMANN, M. G.; QUINA, F. H. A Fotoquímica no Brasil. *Química Nova*, v. 25, p. 34-38, 2002.

OLIVUCCI, M. *Computational Photochemistry: Theoretical and Computational Chemistry*. Elsevier: [s. l.], 5 ed. ,2005.

PAULI, W. The Connection Between Spin and Statistics. *Physical Reviews*, v. 58, p. 716-722, 1940.

PITARCH-RUIZ, J.; MERÁS, A. S.; SÁNCHEZ-MARÍN, J. Excitations Energies and Photoabsorption Oscillator Strengths of the Rydberg Series in CF₃Cl. A Linear Response and Quantum Defect Study. *The Journal Physical Chemistry A*, v. 111, p. 3321-3325, 2007.

PYYKKÖ, P. Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 63, p. 45-64, 2012.

RAO, S. *et al.* Catalytic processes for fluorochemicals: Sustainable alternatives. *In*: RAGHAVAN,

- K. V.; REDDY, B. M. *Industrial Catalysis and Separation: Innovations for Process Intensification*. Toronto: Apple Acad. Press, 2015. p. 407–435.
- RODRIGUES, G. P. *et al.* Photochemical Deactivation Process of HCFC-133a (C₂H₂F₃Cl): A Nonadiabatic Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, p. 12041-12049, 2014.
- RODRIGUES, G. P. *et al.* UV-Photoexcitation and Ultrafast Dynamics of HCFC-132b (CF₂CICH₂Cl). *Journal of Computational Chemistry*, v. 37, p. 675-683, 2016.
- RODRIGUES, G. P. *et al.* Photoinduced Formation H-Bonded Ion Par in HCFC-133a. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 123, p. 1953-1961, 2019.
- ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 23, n. 2, p. 69-89, 1951.
- SCHEUTZ, C. *et al.* Attenuation of Fluorocarbons Released from Foam Insulation in Landfills. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 22, 2007.
- SCHEUTZ, C. *et al.* Release and fate of fluorocarbons in a shredder residue landfill cell: 1. Laboratory experiments. *Waste Management*, v. 30, p. 2153-2162, 2010.
- SCHOENENBERGER, F. *et al.* First observations, trends, and emissions of HCFC-31 (CH₂ClF) in the global atmosphere. *Geophysical Research Letters*, v. 42, p. 7817- 7824, 2015.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From the Air Pollution to Climate Change*. Wiley: [s. l.], 2 ed.; 2006
- SILVA, V. C. de M. *Estudo Teórico dos Estados de Valência e Rydberg de Moléculas da Série CF_{3-n}H_nCl (n=0-3)*. 2017. 136 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.
- SILVA, V. H. C.; DE OLIVEIRA, H. C. B.; CAMARGO, A. J. Aproximações da Mecânica Quântica no Estudo de Propriedades Moleculares. *Revista Processos Químicos*, n. 3, p. 9-16, 2009.
- SHANKLIN, J. Reflections on the ozone hole. *Nature*, v. 465, p. 34-35, 2010.
- SLATER, J. C. The Theory of Complex Spectra. *The Physical Review*, v. 34, n. 10, p. 1293-1322, 1929.
- SOCIETY, A. C. *Química para um futuro sustentável*. AMGH: [s.l.], 8 ed., 2016.

STOLARSKI, R. S.; CICERONE, R. J. Stratospheric Chlorine: a possible sink for ozone. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 52, p. 1610-1615, 1974.

SZABO, A.O.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. New York: McGraw-Hill, 1996.

SZALAY, P. G.; MÜLLER, T.; GIDOFALVI, G.; LISCHKA, H. Multiconfigurational Self-Consistent Field and Multireference Configuration Interaction Methods and Applications. *Chemical Reviews*, v. 112, p. 108-181, 2012.

TECHNOLOGY, National Institute of Standards and. *Methane, chlorofluoro-*. 2019. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=chlorofluoromethane&Units=SI>. Acesso em: 07 maio 2019.

TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A. A theoretical analysis of atomic charge fluxes in chlorofluoromethanes and relationship with bonding character descriptors. *RSC Advances*, v. 4, p. 39853-39859, 2014.

THE MONTREAL PROTOCOL ON SUBSTANCES THAT DEplete THE OZONE LAYER, United Nations environment Programme, 2000.

TOSTES, J. G. Estrutura Molecular: o conceito fundamental da química. *Química Nova na Escola*, n. 7, 1998.

TUNA, D.; SOBOLEWSKI, A. L.; DOMCKE, W. Photochemical Mechanisms of Radiationless Deactivation Process in Urocanic Acid. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 118, p. 976-985, 2014.

YATSIMIRSKII, K. B. Relativistic Effects in Chemistry. *Theoretical and Experimental Chemistry*, n. 3, v. 31, p. 153-168, 1995.

WARDLE, B. *Principles and Applications of Photochemistry*. John Wiley & Sons: Padstow, 2009.

World Meteorological Organization (WMO), *Executive Summary: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018*, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report n. 58, 67 p., Geneva, Switzerland, 2018.