



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



TESE DE DOUTORADO

**Estudo Teórico dos Estados de Valência e Rydberg de
Moléculas da Série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$).**

VANESSA CRISTINA DE MEDEIROS SILVA



JOÃO PESSOA – PB - BRASIL

JUNHO/2017



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



TESE DE DOUTORADO

Estudo Teórico dos Estados de Valência e Rydberg de Moléculas da Série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$).

Vanessa Cristina de Medeiros Silva*

**Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal da Paraíba como
requisito para obtenção do título de Doutor
em Química.**

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

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

* Bolsista CAPES

JOÃO PESSOA – PB - BRASIL

JUNHO/2017

S586e Silva, Vanessa Cristina de Medeiros.
Estudo Teórico dos Estados de Valência e Rydberg de Moléculas da Série
 $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$). / Vanessa Cristina de Medeiros Silva. – João Pessoa, 2017.
136 f. : il.

Orientador: Elizete Ventura do Monte.
Co-orientador: Silmar Andrade do Monte.
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN/PPGQ

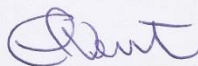
1. Química. 2. CFC. 3. Estados de Rydberg. 4. Canais fotodissociativos.
5. Métodos multiconfiguracionais. 6. Métodos computacionais. I. Título.

UFPB/BC

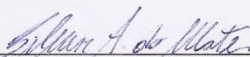
CDU - 54(043)

Estudo teórico dos estados de valência e Rydberg de moléculas da série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$).

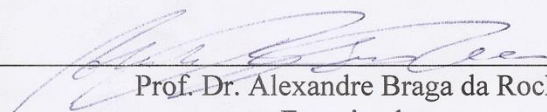
Tese de Doutorado apresentada pela aluna Vanessa Cristina de Medeiros Silva e aprovada pela banca examinadora em 28 de julho de 2017.



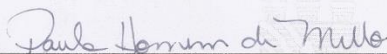
Profa. Dra. Elizete Ventura do Monte
Orientadora/Presidente



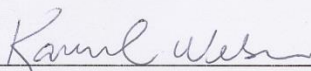
Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte
2º. Orientador



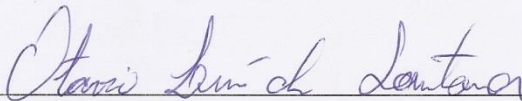
Prof. Dr. Alexandre Braga da Rocha
Examinador



Profa. Dra. Paula Homem de Mello
Examinadora



Profa. Dra. Karen Cacilda Weber
Examinadora



Prof. Dr. Otávio Luís de Santana
Examinador

Dedico esta Tese à minha família,
em especial ao meu esposo,
Guilherme, e filhos, Gustavo e
Lucas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente grata a Deus por tantos apelos atendidos.

Eternamente agradecida à professora Elizete por fazer papel de orientadora, guiando-me, ensinando-me ao longo desses anos, e principalmente por fazer papel de mãe, aliviando a barra quando necessário e dando puxões de orelha quando o desânimo me atingia.

Ao professor Silmar, toda gratidão possível pela paciência, ensinamentos e conversas. Os debates ocorridos foram de grande valia!

Agradecimentos também à minha família, especialmente ao meu marido e filhos, pela ausência e estresses vivenciados durante o doutorado.

Aos amigos Raílton, Ezequiel, Amauri e Gessenildo só me resta o muitíssimo obrigada! Obrigada pelo companheirismo, ajuda, conselhos e divertidas conversas que compartilhamos ao longo desses anos. Vocês fizeram tudo parecer mais fácil!

Imensamente grata aos demais colegas e professores do LMMRQ pelo convívio, estudos, discussões e amizade.

Meu muito obrigada a todos que contribuíram de forma direta e indireta para que mais esse sonho se concretizasse em minha vida.

SUMÁRIO

RESUMO	II
ABSTRACT	III
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE SIGLAS E NOTAÇÕES	VI
1. INTRODUÇÃO.....	2
2. OBJETIVOS	6
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
3.1 DESCRIÇÃO TEÓRICA DOS ESTADOS ELETRÔNICOS	8
3.2 NATUREZA DOS ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS	12
3.3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	15
3.3.1 Método Hartree-Fock	16
3.3.2 Métodos Pós-Hartree-Fock.....	18
3.3.2.1 Método de Interação de Configurações (CI)	20
3.3.2.2 Método Multiconfiguracional SCF (MCSCF)	22
3.3.2.3 Método Multi-Referência CI (MR-CI).....	25
3.4. ESCOLHA DO ESPAÇO ATIVO COMPLETO (CAS - COMPLETE ACTIVE SPACE).....	27
3.5. CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE	27
4. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	32
4.1. CF ₃ Cl	33
4.2. CH ₃ Cl.....	34
4.3. CF ₂ HCl	37
4.4. CFH ₂ Cl	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1. ENERGIA DE EXCITAÇÃO VERTICAL.....	42
5.1.1. CF ₃ Cl	42
5.1.2. CH ₃ Cl.....	50
5.1.3. CF ₂ HCl	68
5.1.4. CFH ₂ Cl	75
5.2 CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL	82
5.2.1. CF ₃ Cl	82
5.2.2. CH ₃ Cl.....	92
5.2.3. A Fotodissociação do CF ₃ Cl versus CH ₃ Cl	104
5.3 ESTADOS IÔNICOS	105
5.3.1. CF ₃ Cl	105
5.3.2. CH ₃ Cl.....	106
6. CONCLUSÕES.....	110
7. PERSPECTIVAS	115
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

RESUMO

Objetivando obter uma melhor compreensão acerca da natureza dos processos fotoquímicos que ocorrem na atmosfera, propôs-se no presente trabalho o uso de métodos computacionais altamente correlacionados (métodos MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q) para analisar geometrias, estados excitados, transições eletrônicas, canais de fotodissociação, dentre outros aspectos da série de moléculas $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$). Estas moléculas estão diretamente relacionadas ao consumo do ozônio atmosférico e ao aquecimento global. Os cálculos de energia de excitação forneceram resultados compatíveis com os dados experimentais. Para a molécula CF_3Cl foram encontrados cinco diferentes canais dissociativos: (1) CF_3 (1^2A_1) + Cl (^2P); (2) CF_3^+ ($1^1\text{A}_2''$) + Cl^- (^1S); (3) CF_3 (2^2A_1) + Cl (^2P); (4) CF_3 (1^2E) + Cl (^2P); (5) CF_3 (3^2A_1) + Cl (^2P). O mesmo número de canais também foi descoberto para a espécie CH_3Cl : (i) CH_3 ($\tilde{\text{X}}^2\text{A}_2''$) + Cl (^2P), (ii) CH_3 ($3\text{s}^2\text{A}_1'$) + Cl (^2P), (iii) CH_3^+ ($1^1\text{A}_1'$) + Cl^- (^1S), (iv) CH_3 ($3\text{p}^2\text{E}'$) + Cl (^2P) e (v) CH_3 ($3\text{p}^2\text{A}_2''$) + Cl (^2P). A partir do estudo das curvas de energia potencial, pode-se determinar como os eventos não-adiabáticos contribuem para o favorecimento do canal iônico na molécula CH_3Cl e a desativação desse mesmo canal na espécie CF_3Cl . O presente estudo serve como importante complemento aos estudos espectroscópicos experimentais, facilitando o assinalamento de transições eletrônicas.

Palavras Chaves: CFC, estados de Rydberg, canais fotodissociativos, métodos multiconfiguracionais.

ABSTRACT

In order to obtain a better understanding of the nature of photochemical processes occurring in the atmosphere, the present work proposed the use of highly correlated computational methods (MCSCF, MRCISD and MR-CISD + Q methods) to analyze geometries, excited states, electronic transitions, dissociation channels, among other aspects of the $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n = 0-3$) series of molecules, since they are directly related to atmospheric ozone depletion and global warming. The excitation energy calculations obtained with the above methodology provided results consistent with the experimental data. For the CF_3Cl molecule, five different dissociative channels were found: (1) CF_3 (1^2A_1) + Cl (^2P); (2) CF_3^+ ($1^1\text{A}_2''$) + Cl^- (^1S); (3) CF_3 (2^2A_1) + Cl (^2P); (4) CF_3 (1^2E) + Cl (^2P); (5) CF_3 (3^2A_1) + Cl (^2P). The same number of channels was also discovered for the CH_3Cl species: (i) CH_3 ($\tilde{\text{X}}^2\text{A}_2''$) + Cl (^2P), (ii) CH_3 ($3\text{s}^2\text{A}_1'$) + Cl (^2P), (iii) CH_3^+ ($1^1\text{A}_1'$) + Cl^- (^1S), (iv) CH_3 ($3\text{p}^2\text{E}'$) + Cl (^2P), e (v) CH_3 ($3\text{p}^2\text{A}_2''$) + Cl (^2P). From the study of the potential energy curves, it could be determined how the nonadiabatic events contribute to the ion channel favoring in the CH_3Cl molecule and the desactivation of the same channel in the CF_3Cl species. Thus, it is concluded that this type of study serves as an important complement to the experimental spectroscopic studies, facilitating in the signaling of electronic transitions.

Keywords: CFC, Rydberg states, photodissociation channels, multiconfiguration methods.

Lista de Figuras

Figura 1: Curva de energia potencial para espécies diatômicas.	10
Figura 2: Representação esquemática da transição eletrônica entre os estados m e n de uma molécula.	10
Figura 3: Descrição das transições eletrônicas moleculares a partir de (a) estados e (b) OM's, onde PI significa potencial de ionização.	13
Figura 4: Representação de orbitais excitados gerados a partir dos orbitais de Hartree-Fock.	19
Figura 5: Classificação dos orbitais no método CASSCF.	24
Figura 6: Ilustração das partições dos métodos CASSCF e RASSCF.	25
Figura 7: Orbitais utilizados no espaço ativo para o CF ₃ Cl.	33
Figura 8: Orbitais utilizados no espaço ativo para o CH ₃ Cl.	35
Figura 9: Orbitais Moleculares utilizados no espaço ativo da espécie CF ₂ HCl.	38
Figura 10: Orbitais moleculares utilizados no espaço ativo da espécie CFH ₂ Cl.	39
Figura 11: Imagem do espectro UVV da molécula CH ₃ Cl retirada da referência 83.	55
Figura 12: Energia (em eV) dos estados singletos e tripletos da molécula CH ₃ Cl, calculados com o método MR-CISD+Q.	64
Figura 13: Curvas de energia potencial ao longo da coordenada C-Cl, calculadas a nível MR-CISD+Q/d-aug-cc-pVDZ(C,Cl)/aug-cc-pVDZ (F). Os limites de dissociação são: (1) CF ₃ (1 ² A ₁) + Cl (2 ² P); (2) CF ₃ ⁺ (1 ¹ A ₂ '') + Cl ⁻ (1 ¹ S); (3) CF ₃ (2 ² A ₁) + Cl (2 ² P); (4) CF ₃ (1 ² E) + Cl (2 ² P); (5) CF ₃ (3 ² A ₁) + Cl (2 ² P).	84
Figura 14: Curvas de energia potencial relaxadas para estados ¹ E ao longo da coordenada C-Cl. (A) Visão geral. (B) Vista detalhada mostrando o cruzamento evitado.	86
Figura 15: Curvas de energia potencial relaxadas para estados ¹ A ₁ ao longo da coordenada CCl. (A) Visão geral. (B) Visão detalhada mostrando o cruzamento evitado.	88
Figura 16: Geometria da molécula CF ₃ Cl otimizada no estado n _e 4s.	89
Figura 17: Possíveis emissões de fluorescência (A) e prováveis interseções cônicas entre vários estados (B) da espécie CF ₃ Cl.	90
Figura 18: Curva de energia potencial obtidas com o método MR-CISD e conjunto de base aug-cc-pVDZ(Cl, H)/d-aug-cc-pVDZ(C).	94
Figura 19: Visão detalhada das curvas de energia potencial obtidas com o método MR-CISD e conjunto de base (a) aug-cc-pVDZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVDZ(C) e (b) aug-cc-pVTZ(Cl,H)/d"-aug'-cc-pVTZ(C).	95
Figura 20: Visão detalhada das curvas de energia potencial para os estados ¹ E, obtidas com o método MR-CISD e base aug-cc-pVDZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVDZ(C). Configurações envolvidas nos principais cruzamentos são indicadas.	96
Figura 21: Visão detalhada das curvas de energia potencial para os estados ¹ A ₁ , obtidas com o método MR-CISD e base aug-cc-pVDZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVDZ(C). O cruzamento evitado está indicado por linhas tracejadas. A linha pontilhada vertical é usada para indicar os estados ¹ A ₁ na distância C-Cl experimental.	99
Figura 22: Cruzamento evitado entre os estados 21A1 e 31A1. (A) visão geral. (B) Vista detalhada. Os canais de dissociação envolvendo esses dois estados também são mostrados. Antes do cruzamento evitado 21E é degenerado com 31A1, pouco depois se torna degenerado com 21A1.	100
Figura 23: Espectro experimental que representa a região limiar da produção de Cl ⁻ da série CH ₃ X (X=F, Cl e Br) retirada do artigo 65.	103
Figura 24: Estrutura do complexo do CH ₃ ⁺ ...Cl ⁻ obtida com MR-CISD e base aug-cc-pVTZ(Cl,F)/d-aug-cc-pVTZ(C).	106
Figura 25: Estruturas do estado fundamental do CH ₃ Cl (esquerda) e complexos do CH ₃ ⁺ ...Cl ⁻ (centro) e H ₂ CH ⁺ ...Cl ⁻ (direita), obtidas com MR-CISD e base aug-cc-pVTZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVTZ(C). Distância de ligação em Å.	107

Lista de Tabelas

Tabela 1. Resultados CASSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para a energia de excitação vertical da molécula CF_3Cl obtidos com o conjunto de base d'-aug'-cc-pVTZ e espaço de referência ref1.	44
Tabela 2. Resultados MR-CISD e MR-CISD+Q da molécula CF_3Cl obtidos com o conjunto de base d'-aug'-cc-pVTZ e espaço de referência ref2.	47
Tabela 3: Resultados para os estados fundamental e excitados da molécula CF_3Cl , obtidos com o método MR-CISD e base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ (F,Cl). Energias de Excitação Vertical (ΔE_{vert} , eV) a nível MR-CISD+Q também são incluídas.	49
Tabela 4. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados singleto da molécula CH_3Cl , calculados com o conjunto de base aug-cc-pVTZ(H,Cl)/d-aug-cc-pVTZ(C)	53
Tabela 5. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os primeiros sete estados singleto da molécula CH_3Cl , calculados com o conjunto de base aug-cc-pVTZ(H,Cl)/d-aug-cc-pVTZ.	58
Tabela 6. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados tripleto da molécula CH_3Cl , calculados com o conjunto de base aug-cc-pVTZ(H,Cl)/d-aug-cc-pVTZ.	61
Tabela 7. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os sete estados tripleto de mais baixa energia da molécula CH_3Cl , calculados com o conjunto de base aug-cc-pVTZ(H,Cl)/d-aug-cc-pVTZ.	63
Tabela 8. Pesos de configurações, energia de excitação vertical (em eV) e força do oscilador ^a obtidos com os métodos MR-CISD e MR-CISD+Q.	67
Tabela 9. Ordenamento de alguns estados em função da intensidade de f para os diversos níveis de cálculo.	69
Tabela 10. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula CF_2HCl , calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H, F e Cl)	72
Tabela 11. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula CF_2HCl , calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(Cl)/aug-cc-pVDZ(H, F e C)	73
Tabela 12. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula CF_2HCl , calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(C,Cl)/aug-cc-pVDZ(H, F)	74
Tabela 13. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados mais baixos da molécula CFH_2Cl , calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H, F, Cl)	79
Tabela 14. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados mais baixos da molécula CFH_2Cl , calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(Cl)/aug-cc-pVDZ(H, F, C)	80
Tabela 15. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados mais baixos da molécula CFH_2Cl , calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(C, Cl)/aug-cc-pVDZ(H, F)	81
Tabela 16. Correspondência entre as simetrias C_{3v} e C_s e o assinalamento dos diversos estados da molécula CF_3Cl para a geometria otimizada.	83
Tabela 17. Correspondência entre as simetrias C_{3v} e C_s e o assinalamento dos diversos estados da molécula CH_3Cl	93
Tabela 18. Limites de dissociação calculados com o método MR-CISD+Q e conjunto de base misto aug-cc-pvTZ(Cl,H)/d-aug-cc-pvTZ(C) ^a	102

Lista de Siglas e Notações

CASSCF: Espaço ativo completo do SCF.

CCSD: *coupled cluster* com excitações simples e duplas.

CFCs: Clorofluorcarbonos.

CGF: Funções gaussianas contraídas.

CISD: Interação de configuração com excitações simples e duplas.

CSF: Função de configuração do estado.

DS: Determinante de Slater.

DZ: Duplo-zeta.

GS: Estado fundamental (*Ground State*).

GTO: Orbitais atômicos do tipo gaussianos.

GWP: Potencial para o aquecimento global (do inglês *Global Warming Potentials*).

HCFCs: Hidroclorofluorcarbonos.

HF: Hartree-Fock.

HFCs: Hidrofluorcarbonos.

HP: Produto de Hartree.

JT: Jahn-Teller (efeito).

LCAO: Combinação linear de orbitais atômicos.

MCSCF: SCF Multi-configuracional.

MR-CISD: Multi-referência CI com excitações simples e duplas.

ODP: Capacidade de destruição da camada de ozônio (do inglês *Ozone Depletion Potential*).

OMs: Orbitais Moleculares.

RASSCF: Campo auto consistente de espaço restrito.

SCF: Campo auto-consistente (*Self Consistent Field*).

SEPs: Superfícies de energia potencial.

STO: Orbitais atômicos do tipo Slater.

TZ: Triplo-zeta.

UVB: Ultravioleta B.

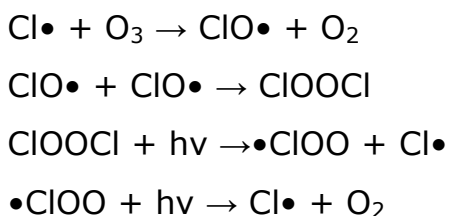
CAPÍTULO 1: **INTRODUÇÃO**

1. Introdução

Problemas ambientais oriundos de ações antropogênicas começaram a ser amplamente discutidos após a suspeita de que os clorofluorcarbonetos (CFC's ou freons) fossem uma importante fonte de cloro radicalar para a atmosfera e de que este composto industrial pudesse ameaçar a camada de ozônio^{1,2}.

Sintetizados por Thomas Midgley, em 1930, os CFCs, apresentaram grande utilidade tanto em aplicações industriais quanto domésticas devido à sua baixa toxicidade, baixa ou nula inflamabilidade, baixa condutividade térmica na fase gás, boa estabilidade química e baixa corrosividade. Esses gases foram amplamente usados como gases refrigerantes, propelentes de aerossóis, gases expansores para a produção de polímeros na forma de espumas, dentre outras aplicações³⁻⁵.

O alerta quanto ao perigo dos freons foi dado por Rowland e Molina ao comprovarem que os CFCs não podiam ser removidos do ambiente por mecanismos de limpeza comuns que operam na baixa atmosfera, já que estes eram praticamente insolúveis em água (não podiam ser removidos pela chuva) e inertes ao ataque do radical hidroxila (OH)². Os pesquisadores concluíram que essa estabilidade possibilita que a maior parte das moléculas alcance a estratosfera, onde ocorre absorção de radiação ultravioleta e consequentemente dissociação, com liberação de cloro radicalar. O cloro liberado fotoquimicamente inicia o ciclo de destruição da camada de ozônio, transformando ozônio (O₃) em oxigênio (O₂), como esquematizado nas reações abaixo.



Um ponto bastante preocupante é que o cloro radicalar liberado pelos CFC's atua como catalisador na degradação do O₃. Estima-se que um único átomo é capaz de destruir mais de 100.000 moléculas de ozônio atmosférico⁶.

Embora esse estudo tenha sido publicado em 1974, somente em 1985 foi comprovado um desgaste considerável de ozônio sobre a Antártida⁷. As consequências desse “buraco” na camada de ozônio vão desde o aumento de casos de câncer de pele a catarata nos humanos, bem como à inibição de crescimento de plantas e mortalidade de ecossistemas marinhos, além de contribuir para o aquecimento global⁸⁻¹⁰.

Buscando reverter esse desequilíbrio, em 1987 foi firmado o Protocolo de Montreal¹¹, onde países se comprometeram a substituir os CFCs, bem como hidrocarbonetos halogenados contendo bromo, por outros compostos igualmente eficazes, com a expectativa de que em 2080 a camada de ozônio na Antártida volte aos níveis de 1950¹². Momentaneamente, os hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs) foram cotados para substituir os freons, pois apresentam propriedades físicas semelhantes a estes e são menos estáveis na atmosfera⁶. Contudo, por conterem cloro em sua fórmula, também degradam o ozônio estratosférico e são citados no acordo internacional, que prevê sua produção somente até 2030 em países desenvolvidos e 2040 em países em desenvolvimento. Os hidrofluorcarbonetos (HFCs) também são substitutos dos freons, só que apresentam capacidade de destruir a camada de ozônio (ODP - *Ozone Depletion Potential*) igual a zero, ou seja, não geram impacto negativo na camada de ozônio.

Quase três décadas após o acordo internacional surgiram os primeiros resultados positivos em relação à recuperação da camada de ozônio. Segundo um estudo publicado no último mês de julho, o tamanho do buraco foi reduzido em cerca de quatro milhões de quilômetros quadrados desde o ano 2000. Para a realização do estudo foram combinados observações por balões e satélites com avançados modelos matemáticos¹³. A pesquisa dá indícios de que a principal causa da recuperação foi, de fato, o protocolo de Montreal, já que o aumento da concentração do ozônio estratosférico coincide com a diminuição/proibição da produção de compostos danosos à camada.

Embora não fosse o intuito, os acordos firmados no Protocolo de Montreal também serviram para diminuir emissões de gases com alto poder de

aquecimento global (GWP - *Global Warming Potential*). Os CFCs e HCFCs chegam a ser 14000 e 2000 vezes, respectivamente, mais potentes do que o dióxido de carbono (CO_2)¹⁴⁻¹⁶. Outros gases que também colaboram para a intensificação do fenômeno natural conhecido como *efeito estufa* são controlados pelo Protocolo de Quioto¹⁷. A produção dos HFCs, por exemplo, é regulada em virtude dos altos índices GWP destes compostos. O HFC-23, de fórmula molecular CHF_3 , possui um potencial de 14400 GWP e um tempo de vida considerado longo, de aproximadamente 270 anos¹⁵.

Em seu último relatório, o IPCC divulgou que não restam dúvidas quanto à influência humana sobre as mudanças climáticas globais, e que as recentes emissões antrópicas de gases do efeito estufa são as mais elevadas da história, o que vem ocasionando impactos generalizados no clima do planeta¹⁸. Tais afirmações reforçam o esforço global para o estabelecimento de acordos e tratados internacionais e impulsionam a busca pela compreensão da atuação desses compostos no meio ambiente.

As reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera envolvem estados eletronicamente excitados. Para caracterizar as reações envolvendo esses estados, a partir das propriedades eletrônicas e espectroscópicas, é necessário o uso de ferramentas computacionais de alta exatidão, como os métodos multiconfiguracionais e multireferenciais. Estudos dessa natureza servem como importante complemento aos estudos espectroscópicos experimentais, facilitando o assinalamento de transições vibracionais e/ou eletrônicas.

Os sistemas investigados nesta tese envolvem a série de moléculas $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$). Estes foram escolhidos devido a sua importância para a química da atmosfera. As transições eletrônicas e o mecanismo para a fotodegradação destas espécies ainda não foram completamente elucidados.

CAPÍTULO 2:

OBJETIVOS

2. Objetivos

Neste trabalho de tese é proposto o uso de métodos computacionais altamente correlacionados, como os métodos multiconfiguracionais e multireferência, para investigar detalhadamente a fotoquímica (geometrias, estados e transições eletrônicas envolvidas, fotodissociação, entre outros aspectos) da série de moléculas $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$).

Especificamente, pretende-se:

1. Descrever os estados verticalmente excitados, incluindo os de valência e Rydberg;
2. Mapear as curvas de fotodissociação com liberação de cloro para as moléculas de alta simetria (CF_3Cl e CH_3Cl);
3. Investigar cruzamentos entre os estados, incluindo a otimização das intersecções cônicas;
4. Correlacionar os possíveis cruzamentos com alguns resultados experimentais (liberação de Cl^* *versus* Cl^-).

CAPÍTULO 3:

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3. Fundamentação Teórica

3.1 Descrição Teórica dos Estados Eletrônicos

Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética na região do ultravioleta ou visível (UV/VIS) e raios-X ela passa de um estado eletrônico para outro de energia maior e estas transições geralmente são registradas como bandas largas em um espectro de absorção. Em casos particulares, como nos espectros de moléculas rígidas, essas bandas podem exibir estruturas vibracionais¹⁹.

Na Mecânica Quântica, os estados eletrônicos podem ser descritos pela parte da função de onda independente do tempo (Ψ), sendo, portanto, estacionários. Em princípio, conhecendo-se Ψ é possível calcular o valor médio de qualquer observável experimental, ou seja, determinar estrutura, energia e densidade de carga das moléculas. Essas funções de onda são soluções da equação de Schrödinger independente do tempo²⁰ (eq. 1):

$$\hat{H}\Psi\{\vec{r}_i\} = E\Psi\{\vec{r}_i\} \quad (1)$$

onde $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano (que contém termos de energia cinética e energia potencial, cuja forma depende do problema a ser tratado), e $\{\vec{r}_i\}$ é o conjunto de coordenadas das partículas i .

A forma exata de Ψ só é conhecida para sistemas físicos simples, tais como oscilador harmônico e rotor rígido, e para átomos hidrogenóides. Mesmo para o sistema molecular mais simples, como no caso do H_2 , são necessárias aproximações para obter as funções de onda²⁰.

Para moléculas, o operador hamiltoniano molecular é definido como sendo $\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_e$, no qual $\hat{T}_N$ é o operador energia cinética nuclear e $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$ é o hamiltoniano eletrônico. Este último depende das posições nucleares (via $\hat{V}_{Ne}$ e $\hat{V}_{NN}$), e não dos momentos²¹.

Uma aproximação fundamental consiste em assumir que seja possível resolver o problema molecular para coordenadas nucleares fixas, o que possibilita escrever a função de onda como produto de uma função puramente nuclear $\Psi_N(\{\vec{R}_i\})$ e outra puramente eletrônica $\Psi_e(\vec{R}; \vec{r})$, esta última parametricamente dependente das coordenadas nucleares. Assim, pode-se escrever a equação de Schrödinger no espaço das coordenadas eletrônicas, sendo as funções de onda resultantes funções explícitas apenas das coordenadas eletrônicas²¹, como segue:

$$\hat{H}_e \Psi_e^{(i)}(\{\vec{R}_i\}; \{\vec{r}_i\}) = \varepsilon_e^{(i)}(\{\vec{R}_i\}) \Psi_e^{(i)}(\{\vec{R}_i\}; \{\vec{r}_i\}) \quad (2)$$

Na equação (2) as coordenadas nucleares são parâmetros que devem ser especificados ao se definir o operador hamiltoniano, da mesma forma que são especificadas as cargas e as massas das partículas. Para cada conjunto de coordenadas nucleares fixas, que estarão relacionadas as geometrias, há, em princípio, infinitas soluções para as funções de onda eletrônicas $\Psi_e^{(i)}$ e suas respectivas energias $\varepsilon_e^{(i)}$, embora, em geral, o interesse resida nas soluções de menor energia²¹.

A Equação de Schrödinger para a molécula expressa em termos da base eletrônica, equação (2), é não relativística. Na expansão da energia surgem termos entre as funções eletrônicas e nucleares que são chamados de “termos de acoplamento não-adiabático”. Estes termos derivam da atuação do operador do momento nuclear nas funções de onda eletrônicas. A expansão da função de onda aplicada ao hamiltoniano molecular resulta em uma matriz que inclui estes acoplamentos tanto na diagonal quanto fora dela, e a magnitude dos mesmos depende do quanto as funções de onda eletrônicas mudam com as coordenadas nucleares. A aproximação adiabática consiste em ignorar todos os termos de acoplamento não-adiabáticos fora da diagonal. Já a aproximação de Born-Oppenheimer considera nulos todos os termos de acoplamento não-adiabáticos. Da aproximação Born-Oppenheimer é possível definir geometrias e superfícies de energia potencial (PES – *potential energy surface*) ou curvas de energia potencial no caso de moléculas diatômicas, como esquematizado na Figura 1²¹.

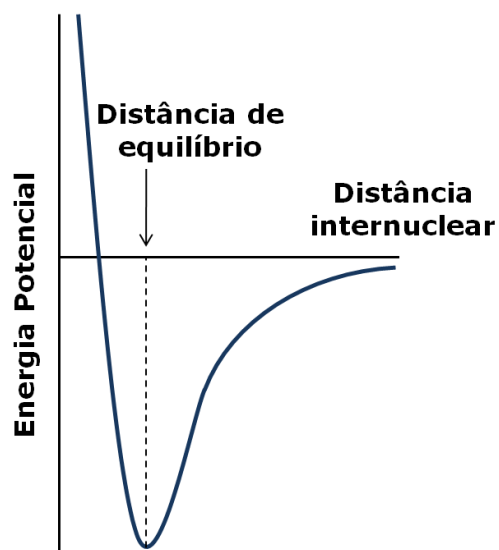


Figura 1: Curva de energia potencial para espécies diatômicas.

Cada estado eletrônico é descrito por uma PES e a transição eletrônica entre dois estados ($m \rightarrow n$) pode ser representada pela Figura 2. Vale ressaltar que existem níveis vibracionais acoplados a cada PES²².

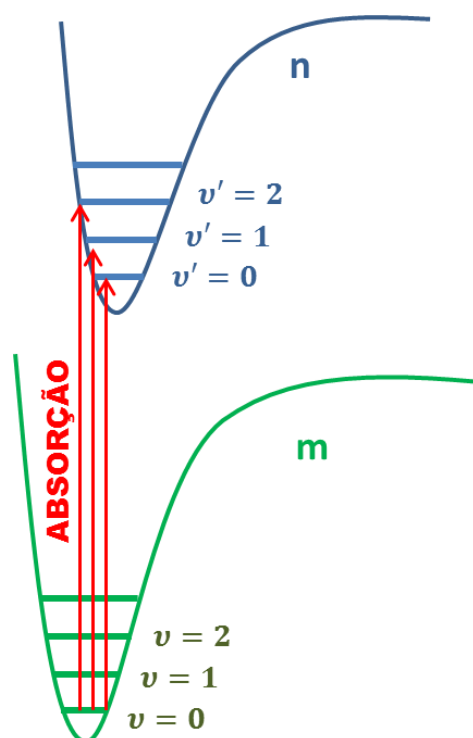


Figura 2: Representação esquemática da transição eletrônica entre os estados m e n de uma molécula.

A probabilidade de transição entre dois estados é proporcional ao quadrado da integral do momento de transição (M)²². Para uma transição eletrônica, M tem a forma da equação 3:

$$M = \int \Psi'^* \hat{\mu} \Psi d\tau \quad (3)$$

onde a função Ψ' se refere ao estado excitado e o operador momento de dipolo, $\hat{\mu}$, pode ser dividido em duas componentes, uma que só depende das coordenadas nucleares ($\hat{\mu}_n$) e outra que depende das coordenadas eletrônicas ($\hat{\mu}_e$). Como a função de onda pode ser escrita como o produto das funções eletrônica/spin (ψ_{es}) e nuclear/vibracional (ψ_v) a equação 3 se torna:

$$M = \int \psi_{e's'}^* \psi_v^* (\hat{\mu}_n + \hat{\mu}_e) \psi_{es} \psi_v d\tau \quad (4)$$

Levando em consideração que $\hat{\mu}_n$ e $\hat{\mu}_e$ só dependem das coordenadas nucleares e eletrônicas, respectivamente, pode-se manipular a equação 4 e reescrevê-la da seguinte maneira:

$$M = \int \psi_{e's'}^* \psi_{es} d\tau_{es} \int \psi_v^* \hat{\mu}_n \psi_v d\tau_n + \int \psi_v^* \psi_v d\tau_n \int \psi_{e's'}^* \hat{\mu}_e \psi_{es} d\tau_{es} \quad (5)$$

A primeira integral da equação é zero uma vez que as duas funções de onda eletrônicas são ortogonais. A terceira integral é denominada *integral de Franck-Condon*¹⁹, e se refere à sobreposição entre os estados vibracionais v (do estado eletrônico fundamental) e v' (do estado eletrônico excitado). Esta integral não é necessariamente zero porque as duas funções de onda vibracionais não pertencem ao mesmo estado eletrônico e, por isso, não são obrigatoriamente ortogonais. A diferença de energia desses estados, sem alteração nuclear, é conhecida como Energia de Excitação Vertical.

Tendo em mente que $\hat{\mu}_e$ não opera nas coordenadas de spin, pode-se rearranjar a equação 5 da seguinte forma:

$$M = \int \psi_v^* \psi_v d\tau_n \int \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e \int \psi_s^* \psi_s d\tau_s \quad (6)$$

A eq. 6 é a base das regras de seleção eletrônica. Se qualquer uma das integrais acima for zero, a transição é dita proibida. Isso não quer dizer que a transição não ocorrerá, e sim que sua probabilidade é muito baixa. Ou seja, em um espectro, a banda referente a uma transição eletrônica proibida pode ser detectada, mas com uma intensidade muito baixa. As duas últimas integrais da eq. 6 estão relacionadas às regras de seleção por simetria e por spin, respectivamente²³.

A integral $\int \psi_s^* \psi_s d\tau_s$ implica que as transições serão permitidas por spin se os dois estados possuírem mesma multiplicidade, ou seja, transições do tipo singleto $\rightarrow$ tripleto são proibidas e as do tipo singleto $\rightarrow$ singleto e dubleto $\rightarrow$ dubleto são permitidas. Já a integral $\int \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e$ será diferente de zero, ou seja, a transição será permitida por simetria, se o produto direto $\Gamma(\psi_{e'}) \times \Gamma(\hat{\mu}_e) \times \Gamma(\psi_e)$ contiver a representação irredutível totalmente simétrica do grupo pontual da molécula. Vale salientar que o operador momento de dipolo possui três componentes que se transformam como x, y e z. Assim, para uma molécula com simetria $D_{\infty h}$, por exemplo, a transição $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^+$ será permitida porque o produto direto mencionado contém σ_g^+ (eq. 3):

$$\Gamma(\psi_{e'}) \times \Gamma(\hat{\mu}_e) \times \Gamma(\psi_e) \sim \Sigma_g^+ \left(\begin{matrix} \sigma_u^+ \\ \pi_u \end{matrix} \right) \Sigma_u^+ = \sigma_g^+ \quad (7)$$

3.2 Natureza dos Estados Eletrônicos Excitados

A radiação eletromagnética com frequência na faixa do ultravioleta ou visível pode promover transições eletrônicas em moléculas. Ao absorver energia, o elétron passa de um estado estacionário de menor energia para um estado estacionário de maior energia. A diferença energética desses estados é registrada no espectro eletrônico de absorção.

Há duas maneiras de representar essas transições: (a) uma visão mais apropriada em termos de estados e (b) uma forma mais aproximada em função dos Orbitais Moleculares (OM), como esquematizado na Figura 3.

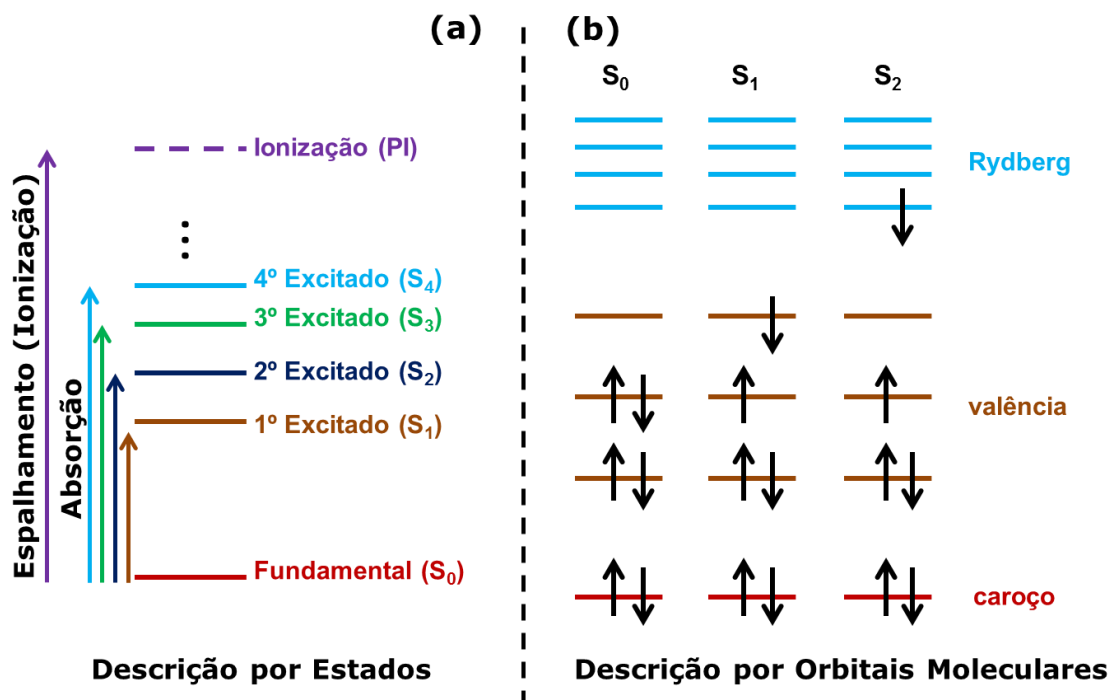


Figura 3: Descrição das transições eletrônicas moleculares a partir de (a) estados e (b) OM's, onde PI significa potencial de ionização.

A representação das transições eletrônicas via estados exige o conhecimento das funções de onda exatas, Ψ , o que é impossível. Portanto, a descrição dessas transições é dada via OM's. A partir dessa aproximação se pode dizer que, ao absorver energia, o elétron da molécula passa de um OM ocupado para outro OM desocupado de maior energia¹⁹.

De um modo geral, os orbitais moleculares podem ser classificados como orbitais internos (caroço), de valência ou do tipo de Rydberg, como ilustrado na Fig. 3b. A natureza dos estados eletrônicos excitados dependerá do tipo de orbital que acomodará o elétron após a absorção do fóton. Se houver uma transição de um orbital preenchido do estado fundamental para um vazio de valência, o estado eletrônico será do tipo de valência (V). Caso o orbital vazio seja do tipo de Rydberg, o estado em questão será do tipo de Rydberg (R)¹⁹.

De um modo geral, os estados de Rydberg podem ser entendidos como o resultado da excitação de um elétron de um OM ocupado a um orbital puramente atômico, de número quântico n maior, cuja natureza difusa situa a carga longe do resto dos elétrons da molécula, de tal forma que o elétron no orbital R “sentirá” a molécula como um cátion, que age como uma carga pontual. Estes estados se caracterizam por apresentarem níveis de energia bastante semelhantes aos de átomos hidrogenóides²³. Para moléculas pequenas, observou-se que as bandas de absorção desses estados podem ser ordenadas em uma série que converge para o potencial de ionização (I_p), cujo comportamento se ajusta a uma equação similar a dos átomos hidrogenóides (eq. 8):

$$E_n = I_p - \frac{R}{(n - \delta)^2} \quad (8)$$

onde E_n é a energia de ionização para qual a série converge, R é a constante de Rydberg, n é um número inteiro (correspondente ao número quântico principal no hidrogênio) e se relaciona com o número quântico principal do orbital R envolvido na transição e δ é a correção de Rydberg (ou defeito quântico), que quantifica o desvio do comportamento puramente hidrogenóide. Para átomos hidrogenóides (H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺, ...) $\delta=0$ ²⁴.

Os estados de Rydberg moleculares são nomeados utilizando o número quântico n seguido do símbolo (s, p, d,...) correspondente ao número quântico azimutal do estado atômico ao qual parece. O menor estado de Rydberg possui $n=3$. Assim, surgem os estados de Rydberg $3s$, $3d$, $4p$, etc, que diferem quanto aos valores de δ . Para os estados s , p , d e f esses valores são progressivamente menores e valem $\delta \geq 0,75$, $0,4-0,6$, $0,01-0,2$ e $0,0-0,1$, respectivamente^{24, 25, 26}. Os orbitais com menores valores de δ são menos penetrantes, ou seja, o núcleo, íon carregado positivamente, independentemente da sua estrutura, é visto como uma carga pontual²⁷.

Vale ressaltar que em transições eletrônicas típicas da camada de valência, o orbital para onde vai o elétron excitado é antiligante, enquanto que os orbitais

de Rydberg, devido ao seu tamanho, são, na maioria dos casos, essencialmente não-ligantes²⁶.

Infelizmente, na prática, a distinção entre estados V e R não é clara e a classificação de um espectro molecular em bandas do tipo de Valência ou Rydberg ainda é um grande desafio. Em regra, a posição do primeiro membro de uma dada série de Rydberg (por exemplo, $n=3$ em moléculas que contêm átomos do segundo período) pode se desviar significativamente dos valores obtidas pela equação 8, devido ao efeito de penetração na região de valência dos orbitais de Rydberg²⁶.

Quando os dois tipos de estados (V e R) se encontram na mesma região de energia e possuem a mesma simetria, essa classificação é ainda mais complexa e, como consequência, surgem estados misturados, ou seja, com características tanto de Valência quanto de Rydberg^{25,28}.

Para elucidar detalhes dos espectros eletrônicos de absorção, cálculos de química quântica estão sendo realizados e utilizados como ferramenta importante para auxiliar no assinalamento das bandas obtidas experimentalmente^{27,28, 29-32}.

A partir dos cálculos quânticos, os estados de Valência e Rydberg podem ser caracterizados por sua extensão espacial através da quantificação dos valores esperados de r^2 ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$). Os estados de Valência que envolvem transições do tipo $n-\pi^*$ ou $n-\sigma^*$ apresentam valores de r^2 similares ao do estado fundamental.

3.3 Métodos Computacionais

Cálculos de química quântica fornecem informações de estados excitados que permitem explicar e prever a espectroscopia de sistemas moleculares. Contudo, realizar estudos teóricos de estados excitados é uma tarefa muito mais complexa do que fazê-los para estados fundamentais, porque requerem métodos de maior demanda computacional, além de um conhecimento mais aprofundado do sistema em estudo, em especial quanto à configuração eletrônica molecular.

O método computacional mais fundamental, o qual serve como ponto de partida para os métodos mais apropriados na descrição de estados excitados, é o método Hartree-Fock, que será descrito na próxima seção.

3.3.1 Método Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (HF) se baseia em uma aproximação que proporciona uma descrição simples de elétrons ocupando orbitais, e, por esse motivo, constitui ponto de partida para qualquer tratamento de correlação eletrônica em métodos *ab initio*, como, por exemplo, o método de Interação de Configurações (CI) e método *Coupled Cluster* (CC)³³.

Resumidamente pode-se dizer que a função de onda HF polieletrônica (ψ_{HF}) descreve os N elétrons de uma molécula ocupando k funções monoeletrônicas (χ), na forma de um único determinante de Slater (DS) (eq. 9):

$$\psi_{\text{HF}}(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (9)$$

onde $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ é o fator de normalização e χ são spin-orbitais (funções monoeletrônicas formadas pelo produto de uma função espacial " φ "- orbital molecular- por uma função de spin " σ ").

O cálculo de spin-orbitais se resume à resolução de um conjunto de equações integro-diferenciais do tipo:

$$f_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (10)$$

$$f_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + v_i^{\text{HF}}\{i\} \quad (11)$$

onde f_i é o operador de Fock, um operador efetivo de um elétron, e $v_i^{\text{HF}}\{i\}$ é o potencial médio experimentado pelo elétron i devido a presença dos outros elétrons.

As equações de HF são muito complexas, especialmente para moléculas, devido à ausência de simetria central^{34,35} e a forma do potencial efetivo v_i^{HF} . Este último depende dos $N-1$ spin-orbitais χ_j para os quais $j \neq i$, de modo que a obtenção das soluções das equações descritas na eq. 11 exige o conhecimento prévio das funções χ_i . Este problema é resolvido pelo método auto-consistente (SCF - *Self Consistent Field*).

O SCF consiste em um procedimento no qual, a partir de um conjunto de funções iniciais, se obtém, via solução da eq. 10, um novo conjunto de funções, utilizadas para obter a energia. O valor desta propriedade (ou de outra propriedade, como a matriz de densidade) é comparado ao obtido na etapa anterior e o procedimento é repetido até que a convergência seja atingida, dentro de um critério previamente estabelecido.

Visando simplificar as equações, Roothaan sugeriu o uso de uma combinação linear de funções de base conhecidas para descrever a função de onda molecular (φ_n). Quando essas funções partem de orbitais atômicos (ϕ_μ), o processo é conhecido como “Combinação Linear de Orbitais Atômicos” (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*) e pode ser descrito como:

$$\varphi_n = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu n} \phi_\mu \quad n = 1, 2, \dots, K \quad (12)$$

onde $C_{\mu n}$ são os coeficientes da expansão.

A partir de um conjunto de K funções de base, pode-se obter K funções de onda espaciais linearmente independentes. Assim, ao invés de se calcular os orbitais moleculares (OM) de HF, calcula-se apenas o conjunto dos coeficientes de expansão $C_{\mu i}$. Se o conjunto ϕ_μ for completo, esta expansão será exata. Contudo, por razões práticas, usa-se sempre um conjunto finito de funções de base²¹.

Mesmo tratando a interação entre elétrons de forma média, o método HF é capaz de recuperar 99% da energia total de um sistema quando utilizada no cálculo uma base suficientemente grande. Contudo, o 1% da energia não recuperada é de grande importância na descrição de vários fenômenos químicos. Essa diferença energética é denominada “energia de correlação eletrônica”³⁶.

A energia de correlação eletrônica pode ser particionada em duas contribuições chamadas de estática e dinâmica^{37,38}. A energia de correlação estática é normalmente relacionada a degenerescência das configurações, que tem como consequência o fato de que mesmo o estado fundamental não é bem descrito por um único DS. Já a correlação dita dinâmica corresponde ao restante da energia de correlação.

Enquanto o efeito de correlação dinâmica é alto na maioria dos estados excitados de valência (devido à maior proximidade destes com os elétrons mais internos), este geralmente é pequeno para os do tipo de Rydberg. Por causa dos diferentes efeitos de correlação, a função de onda de referência do estado excitado de valência muitas vezes tem uma energia maior do que um ou vários estados de Rydberg. Isto pode, em alguns casos, dar origem a uma interação errônea e muito forte entre esses estados, ou seja, gerar estados excitados de natureza intermediária V-R³⁹. A experiência mostra que essa mistura encontrada nas transições verticais é, na maioria dos casos, falsa e desaparece progressivamente mediante o aumento do nível no tratamento de correlação dinâmica⁴⁰.

A seguir serão descritas formas de incluir correlação eletrônica nas funções de onda usando alguns métodos pós-Hartree-Fock.

3.3.2 Métodos Pós-Hartree-Fock

As equações do método HF determinam a “melhor” função de onda escrita com um único DS, para um determinado conjunto de base. Uma maneira de melhorar os resultados obtidos com as equações de HF seria utilizar uma função de onda escrita com vários DS. Como a função de onda HF (ψ_{HF}) fornece 99% da energia correta do sistema, normalmente se usa ψ_{HF} como ponto de partida para a melhoria do cálculo³⁷.

Uma função de onda multideterminantal genérica pode ser escrita como:

$$\Psi = a_0 \psi_{\text{HF}} + \sum_{i=1} a_i \Phi_i \quad (13)$$

onde o coeficiente a_0 é próximo de 1. Os métodos de correlação eletrônica pós-HF diferem na maneira de calcular os coeficientes dos DS, sendo a_0 determinado pelas condições de normalização⁴¹.

Para um sistema de camada fechada, com N elétrons e M funções de base, soluções das equações de HF fornecem $N/2$ orbitais ocupados e $M-N/2$ orbitais não-ocupados (virtuais). Ao substituir OMs que estão ocupados no determinante de HF por OMs que estão vazios, é gerado um conjunto de determinantes denotados de acordo com a quantidade de orbitais trocados - mono-excitados (S), duplamente excitados (D), triplamente excitados (T) e assim sucessivamente (Fig. 4).

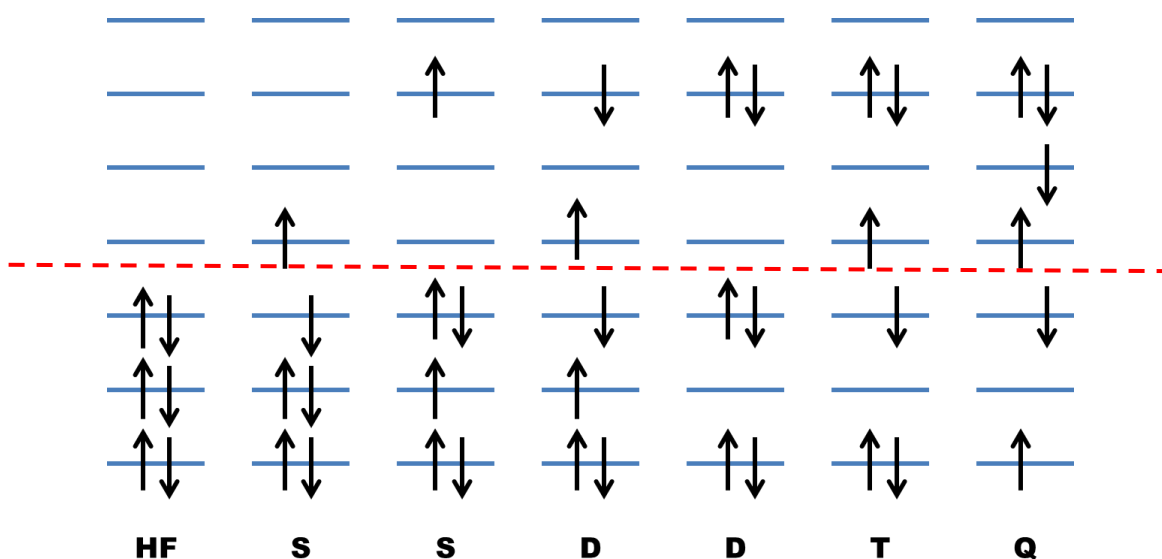


Figura 4: Representação de orbitais excitados gerados a partir dos orbitais de Hartree-Fock.

O número de determinantes que podem ser gerados a partir do DS de referência HF dependerá do tamanho do conjunto de base utilizado no cálculo. Quanto maior a base, mais OMs virtuais e mais determinantes excitados podem ser construídos. Se todos os determinantes possíveis para um conjunto base estão incluídos no cálculo, então toda a correlação eletrônica (para o conjunto de base) é recuperada.

3.3.2.1 Método de Interação de Configurações (CI)

O método de *Interação de Configurações* (CI - *Configuration Interaction*) é considerado conceitualmente (mas não computacionalmente) um dos mais simples. Da mesma forma que o método HF, o CI se baseia no teorema da expansão, segundo o qual, para obedecer ao princípio de exclusão de Pauli, a função de onda para um sistema de N elétrons pode ser escrita como uma combinação linear de todos os determinantes de Slater que podem ser construídos com um dado conjunto de spin-orbitais, incluindo configurações excitadas³⁷.

Os OMs utilizados para construir os DS excitados partem de cálculos HF e são mantidos fixos durante todo o cálculo. Se forem consideradas todas as configurações excitadas que podem ser geradas a partir do determinante de HF ($\Phi_0 = \Psi_{\text{HF}}$), produz-se uma função CI completa na base (FCI - *Full Configuration Interaction*), esquematizada na equação 14:

$$\psi_{CI} = a_0\Phi_0 + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots = \sum_i a_i\Phi_i \quad (14)$$

onde cada Φ_i é uma combinação linear de determinantes, adaptada por simetria, denominada *função de configuração de estado* (CSF - *Configuration State Function*), que são formados a partir de um conjunto de n spin-orbitais que, por sua vez, são construídos a partir de combinações lineares de orbitais atômicos. As CSFs se classificam como mono excitadas (S), duplamente excitadas (D), triplamente excitadas (T) e assim sucessivamente, segundo se excitem 1, 2, 3,... elétrons de orbitais ocupados para orbitais virtuais⁴².

O cálculo CI para a energia é realizado variando os coeficientes a_i de cada CSF de modo a minimizar a energia:

$$E_{CI} = \frac{\langle \psi_{CI} | \hat{H} | \psi_{CI} \rangle}{\langle \psi_{CI} | \psi_{CI} \rangle} = \sum_{ij} \frac{a_i^* a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle}{a_i^* a_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle} \quad (15)$$

Vale salientar que a função de onda CI (ψ_{CI}) só terá contribuições de CSFs (Φ_i) que possuam a mesma simetria espacial do estado em questão. Por exemplo, o estado fundamental do H_2 é um estado $^1\Sigma_g^+$, e um cálculo CI do estado fundamental do H_2 só incluiria CSFs que correspondem a termos $^1\Sigma_g^+$.

Apesar da simplicidade formal do método CI, para realizar cálculos dessa natureza é necessário dispor de recursos computacionais modernos com alta velocidade de processamento e ampla capacidade de armazenamento. Isso porque o número de determinantes excitados aumenta fatorialmente com o aumento do tamanho da base e do número de elétrons do sistema. Em um caso geral de N elétrons e M funções de base, o número total de CSFs singlete que podem ser gerados é dado por:

$$N^\circ \text{ de CSF} = \frac{M! (M+1)!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}+1\right)! \left(M-\frac{N}{2}\right)! \left(M-\frac{N}{2}+1\right)!} \quad (16)$$

Este crescimento fatorial de CSFs torna o cálculo *full* CI computacionalmente inviável para quase todos os sistemas, exceto para moléculas pequenas com funções de base pequenas. Porém, quando realizado, é capaz de recuperar completamente a energia de correlação eletrônica negligenciada no cálculo HF, com o conjunto de base empregado. A energia de correlação eletrônica é a diferença entre a energia do “limite HF” (base infinita) e a energia exata, de modo que ainda resta uma parte da correlação não recuperada no *full* CI com base finitas³⁷.

Na prática, inevitavelmente é necessário limitar o número de determinantes que serão incluídos na expansão. Dessa forma, ao invés de se ter o *full* CI, que é uma teoria exata para o problema de estrutura eletrônica não-relativística, tem-se um CI truncado (*truncated CI*). Esta limitação introduz uma aproximação na função de onda resultando em erros nas energias e em outras propriedades

relacionados ao fato de que o CI truncado, em qualquer nível de aproximação, não é extensivo nem consistente no tamanho. Consistência no tamanho é relacionada ao fato de que a energia de duas moléculas (ou fragmentos) não-interagentes (separadas de 100 Å, por exemplo) deve ser igual a duas vezes a energia de uma molécula individual (ou fragmento). Já a extensividade no tamanho é relacionada ao correto escalonamento com o número de partículas, de modo que a fração da energia de correlação que é recuperada deve ser proporcional ao aumento linear do tamanho do sistema³⁷.

Para garantir a recuperação da maior parte da energia de correlação eletrônica, é importante incluir no cálculo as funções de configuração que mais contribuem para a construção de ψ_{CI} . O método CI que considera na expansão apenas excitações simples e duplas (CISD) é o único aplicável a uma grande variedade de sistemas e é capaz de recuperar em média 80-90% da correlação eletrônica em sistemas pequenos. Neste método, o problema da extensividade/consistência da função de onda é parcialmente corrigido com a aproximação de Davidson (eq. 17), que consiste em corrigir a energia estimando as contribuições das excitações quádruplas⁴³:

$$\Delta E_Q = (1 - \alpha_0^2)(E_{CISD} - E_R) \quad (17)$$

onde E_{CISD} é a energia CISD do estado fundamental, E_R a energia de referência do estado fundamental (associada à Φ_0 , geralmente obtida de cálculos HF-SCF) e α_0 o coeficiente de Φ_0 (para a função de onda normalizada na equação 14). Posteriormente a eq. 17 foi estendida para o caso multi-referência⁴⁴.

3.3.2.2 Método Multiconfiguracional SCF (MCSCF)

Estados excitados apresentam configurações eletrônicas e geometrias diferentes das do estado fundamental. Com isso, a descrição desses estados utilizando a aproximação monodeterminantal é quantitativa e qualitativamente errada. Ou seja, a função de onda de referência fornecida pelo método HF não é

satisfatória, o que torna imprescindível a inclusão de caráter multiconfiguracional na função de onda^{42,45,46}.

A função *SCF multiconfiguracional* (MCSCF - *Multiconfiguration Self-Consistent Field*) possui flexibilidade suficiente para descrever satisfatoriamente os diferentes estados eletrônicos de uma molécula²⁷ e, da mesma forma que a função CI, é descrita como uma combinação linear de todos os determinantes de Slater que podem ser formados a partir de um conjunto de orbitais moleculares (eq. 14). Na expansão são incluídas somente CSFs (formados a partir de um conjunto de configurações previamente selecionadas) de mesma simetria espacial e de spin do sistema em estudo.

A flexibilidade da função MCSCF surge porque não só os coeficientes das CSFs são otimizados como também os coeficientes dos OMs utilizados para construir os DS excitados. No método CI os orbitais são determinados em um cálculo HF-SCF inicial e mantidos fixos durante os cálculos CI subsequentes sendo otimizados apenas os coeficientes das CSFs. A otimização de ambos os conjuntos de coeficientes ocorre simultaneamente em um processo iterativo e faz com que o MCSCF necessite de uma demanda computacional, em princípio, maior que o CI. Porém, devido à otimização dos OMs, resultados mais precisos podem ser obtidos com uma quantidade menor de CSFs.

Para fins práticos, o método MCSCF é reduzido para o denominado SCF de espaço ativo completo (CASSCF-*complete active space SCF*). Nele, o *full* CI é realizado apenas em uma janela de orbitais previamente escolhidos. Nesse caso, os orbitais se classificam em três tipos, dependendo do papel que desempenham na construção da função de onda multieletrônica (Fig. 5): i) *orbitais inativos*, formados por spins-orbitais de menor energia que estão duplamente ocupados em todos os determinantes incluídos na Equação 18; ii) *orbitais virtuais* (ou *secundários*), compostos de spins-orbitais de energia muito alta que estão desocupados em todos os determinantes e iii) *orbitais ativos*, que estão posicionados energeticamente entre os orbitais inativos e virtuais. Os elétrons que ocupam os orbitais ativos são denominados *elétrons ativos*.

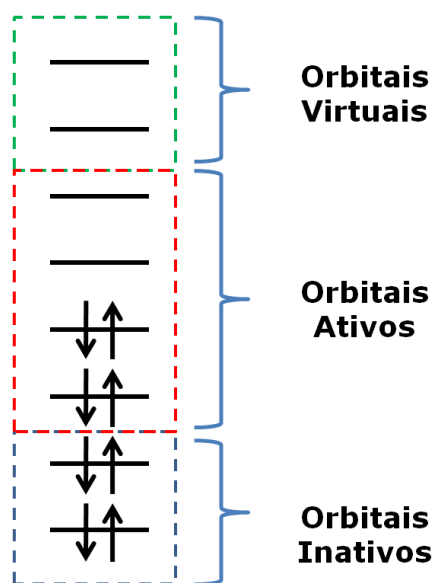


Figura 5: Classificação dos orbitais no método CASSCF.

A função de onda CASSCF se forma mediante uma combinação linear de todas as CSFs que podem ser construídas quando elétrons ativos são distribuídos de todas as formas possíveis nos orbitais ativos. Ou seja, realiza-se um *full* CI no espaço ativo e, em seguida, um cálculo MCSCF otimiza os conjuntos de coeficientes dos OMs e dos CSFs. Vale salientar que a energia de correlação eletrônica é recuperada apenas para os elétrons ativos, e por esse motivo a escolha dos orbitais é de grande importância para o sucesso do cálculo⁴⁷. O espaço ativo MCSCF escolhido geralmente é abreviado como (m,n) , onde m é o número de elétrons e n é o número de orbitais, incluídos no espaço ativo.

A principal desvantagem da abordagem CASSCF é que o número de CSFs cresce rapidamente com o número de orbitais ativos. Em um cálculo envolvendo, por exemplo, 12 elétrons e 12 orbitais ativos (CAS(12,12)), serão formados 226.512 CSFs singletos. Com a inclusão de apenas um orbital ativo, o número cresce para 736.164 CSFs⁴⁸.

Nos casos em que é necessário incluir muitos OMs ativos, o cálculo CASSCF pode se tornar inviável, sendo mais indicado utilizar uma variação do método, denominado RASSCF (*Restricted Active Space Self-consistent Field*). O conceito do RAS é uma extensão do formalismo CAS, onde os orbitais ativos são

particionados em três (3) subseções, cada uma com restrições no número de ocupação (excitação) permitida:

- a) RAS: formada por OMs que são duplamente ocupados no determinante de referência HF, e possui um número limitado de excitações;
- b) CAS: constituída tanto de OMs ocupados quanto vazios, onde todas as possíveis distribuições de elétrons são permitidas;
- c) AUX: consiste de OMs que estão vazios no determinante de HF e que restringe o número de elétrons que receberá.

A figura 6 ilustra as diferenças fundamentais que existem entre o espaço ativo do CASSCF e RASSCF.

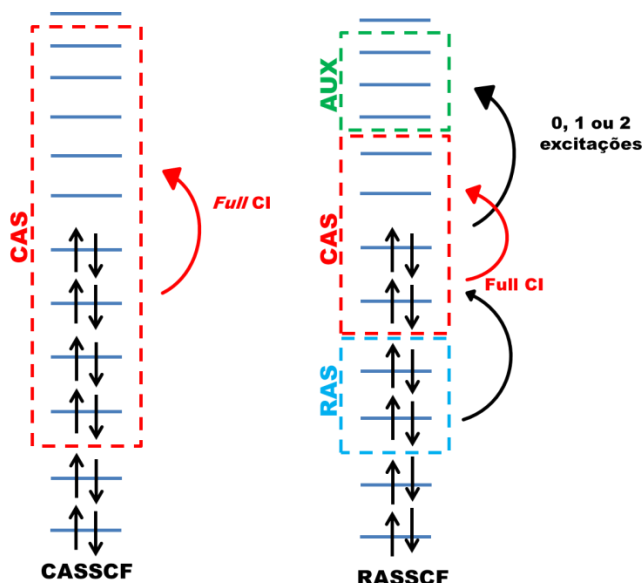


Figura 6: Ilustração das partições dos métodos CASSCF e RASSCF.

Uma importante vantagem da aproximação RASSCF é que ele reduz substancialmente o esforço computacional em comparação com um CASSCF completo, uma vez que os elétrons e orbitais ativos são distribuídos entre os três subespaços e o esforço computacional é quase independente do número de orbitais inativos⁴⁹.

3.3.2.3 Método Multi-Referência CI (MR-CI)

Com o método CASSCF é possível obter uma boa descrição das principais características da estrutura eletrônica e recuperar uma parte da energia de correlação, a chamada correlação estática. A correlação dinâmica corresponde, portanto, ao restante da energia de correlação do cálculo *full* CI no espaço de orbitais⁴⁸.

Uma forma de recuperar a energia de correlação e ainda contar com as vantagens do MCSCF é a partir da abordagem *Multi-Referência CI* (MRCI – *Multireference Configuration Interaction*). Este método é semelhante ao CI, só que, em vez de utilizar uma função de onda de referência com uma única configuração (função de onda HF), usa-se como ponto de partida uma função de onda multiconfiguracional (MCSCF).

Deste modo, a primeira etapa de um cálculo MRCI é construir uma função de onda do tipo CASSCF (ou RASSCF), escolhendo-se configurações que descrevam bem os estados eletrônicos envolvidos e suas PESs. Em seguida, os orbitais e configurações gerados (CFSs de referência) serão empregados para construir a função de onda MRCI. Vale salientar que a função de onda de referência contém todas as funções CAS geradas durante a etapa CASSCF e as outras configurações serão geradas a partir de excitações (simples, duplas, triplas, ...) deste espaço de referência⁵⁰.

Por motivos de limitação computacional, a maioria dos cálculos MRCI trunca a expansão para incluir somente excitações simples e duplas (MR-CISD). Assim, da mesma forma que o CI truncado, o MR-CI também não é extensivo no tamanho. Este erro pode ser atenuado realizando uma correção *a posteriori* (correção de Davidson). A única diferença é que a energia de referência, usada na equação 17, será a obtida no cálculo CASSCF.

Infelizmente não são muitos os programas que realizam cálculos de estados excitados pelo método multirreferencial, sendo necessária a utilização de programas como o GAUSSIAN⁵¹ ou GAMESS⁵², para a realização de cálculos preliminares. Os programas especialmente desenvolvidos para cálculos MR-CI são MOLCAS⁵³, MOLPRO⁵⁴ e COLUMBUS⁵⁵.

3.4. Escolha do Espaço Ativo Completo (CAS - *Complete Active Space*)

A escolha do espaço ativo, necessária para cálculos MCSCF e MRCI, não é uma tarefa trivial e pode ser considerada uma das partes mais importantes do cálculo. Para fazê-la de maneira correta é necessário conhecer bem a configuração eletrônica da molécula.

O CAS deve conter todos os orbitais e elétrons relevantes para o processo químico em estudo. O tamanho e a natureza do CAS definem os tipos de estados e processos que o método multiconfiguracional irá calcular. Como regra geral o espaço deverá conter aqueles orbitais cujos números de ocupação variem significativamente entre dois e zero durante o processo considerado⁴⁰.

Nos estudos envolvendo fotoquímica, essa escolha é ainda mais complexa, visto que o espaço ativo deve ser suficientemente flexível para incluir todos os OMs que participam do processo em todas as diferentes regiões da PES. Se o interesse, por exemplo, é na reatividade de algum estado excitado, entrarão no espaço ativo os orbitais responsáveis por esse estado. Geralmente participarão do CAS o HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) resultantes de um cálculo HF⁵⁶.

Quando os estados excitados envolvem orbitais de Rydberg, o CAS tem que incluir elétrons e orbitais de valência adequados, bem como os orbitais de Rydberg que contribuirão para a descrição dos diferentes estados eletrônicos.

A partir de uma escolha correta do CAS pode-se obter uma função de onda CASSCF adequada para se usar como função de referência para um tratamento posterior de correlação dinâmica (MRCI) e obter resultados excelentes para muitas aplicações espectroscópicas.

3.5. Conjunto de Funções de Base

Os métodos de estrutura eletrônica discutidos apresentam diferenças em seu formalismo, mas uma aproximação inerente a todos é o uso de um conjunto de base. Os conjuntos de base são funções matemáticas utilizadas para expressar orbitais moleculares desconhecidos em termos de um conjunto de funções conhecidas. Se a base for completa e a função de onda for um *full* CI, o resultado

é exato. Contudo, um conjunto de base completo significa que um número infinito de funções deve ser usado, o que é impossível na prática. Assim, utiliza-se uma base “truncada” (finita) para descrever o sistema.

A princípio, qualquer tipo de função pode ser utilizado: exponencial, gaussiana, polinomial, plana etc. Existem duas orientações para a escolha dessas funções: elas devem levar em consideração a facilidade de se ajustar ao sistema estudado e tornar mais fácil os cálculos de todas as integrais necessárias⁴².

Existem essencialmente dois tipos de funções de base (também denominadas orbitais atômicos, OA, embora não sejam soluções da equação de Schrödinger atômica) comumente utilizadas em cálculo de estrutura eletrônica: Slater (STO-*Slater Type Orbital*) e Gaussianas (GTO- *Gaussian Type Orbital*).

Uma das principais características das STOs está diretamente relacionada à semelhança destas funções com os orbitais atômicos hidrogenóides. No entanto, integrais de dois elétrons e de dois centros com orbitais STO são computacionalmente custosas. As GTOs são convenientes do ponto de vista computacional, mas apresentam descrições inadequadas de orbitais.

A solução é construir funções de base combinando linearmente as GTOs para representar o mais fielmente possível uma função STO (eq. 18). É necessário no mínimo 3 GTOs para representar adequadamente uma STO. O conjunto de todas as funções GTOs consideradas importantes para representar os OAs é denominado conjunto GTO primitivo. Tais combinações são denominadas de *contrações* e conduzem a funções gaussianas contraídas ϕ^{CGF} (CGF – *Contracted Gaussian Function*):

$$\phi^{CGF} = \sum_{a=1}^M c_a \phi_a^{GTO} \quad (18)$$

onde M corresponde ao número de gaussianas usadas na combinação linear. Os coeficientes $\{c_a\}$ são escolhidos de modo a ajustar a curva do somatório das funções de base para garantir a melhor semelhança destas com as STOs.

O número de CGFs utilizados para representar cada orbital atômico determina o tamanho da função de base. Quando o orbital atômico é descrito com o menor número de funções, a base é denominada como *mínima*. Para os

átomos de hidrogênio e hélio isto significa uma única função do tipo s . Para átomos do segundo período da tabela teremos duas funções s ($1s$ e $2s$) e um conjunto de funções p ($2p_x, 2p_y, 2p_z$). Lítio e berílio requerem duas funções s , contudo, geralmente é acrescentado um conjunto de funções p . Para elementos do terceiro período são usadas três funções s ($1s$, $2s$ e $3s$) e dois conjuntos de funções p ($2p$ e $3p$)⁴².

Uma base com um conjunto com duas funções contraídas para cada orbital é classificada como duplo-zeta (DZ - double zeta). Esta utiliza duas funções s para o H e He ($1s$ e $1s'$), quatro funções s ($1s$, $1s'$, $2s$ e $2s'$), duas funções p ($1p$ e $1p'$) para elementos do segundo período; seis funções s e quatro funções p para elementos terceiro período. Uma base com um conjunto com três funções contraídas para cada orbital é denominada triplo-zeta (TZ -triple-zeta), e assim sucessivamente.

Em fenômenos em que os orbitais atômicos são deformados (ou polarizados) por átomos adjacentes é necessário incluir no cálculo funções com um momento angular mais alto do que as já existentes, denominadas *funções de polarização*. Ou seja, adicionam-se orbitais do tipo p para o hidrogênio e do tipo d para os átomos pesados do segundo período da tabela periódica, por exemplo.

Os cálculos de estados excitados exigem a utilização de conjuntos de base mais flexíveis, com muitas funções capazes de descrever tanto os estados mais localizados, do tipo de valência, quanto os difusos, como os de Rydberg. Isso é feito introduzindo-se *funções difusas* na base. Neste procedimento são incluídas funções primitivas s adicionais para o átomo de hidrogênio e funções s e p para os demais átomos do segundo período, com expoentes menores do que os já existentes nas funções de mesma simetria. No conjunto de base cc-pVnZ (bases de Dunning), funções difusas em todos os átomos são indicadas pelo prefixo "aug" (augmented). Nelas, um conjunto de funções difusas é adicionado para cada momento angular já presente. Assim, aug-cc-pVTZ tem funções difusas f , d , p e s em átomos pesados e funções difusas d , p e s em átomos de H e He.

Uma dúvida que pode surgir é em relação a localização das funções difusas, já que neste tipo de cálculo se pode utilizar diferentes conjuntos de base para os

diferentes átomos da molécula. Para sistemas com poucos elétrons, esta escolha não é crítica. Ou seja, a localização das funções de base nos átomos ou entre dois átomos não resulta em diferenças significativas nas energias totais ou nos valores de densidade de carga. Porém, problemas podem ocorrer quando se pretende estudar uma curva de dissociação. Neste caso, é recomendável localizar os orbitais de Rydberg no centro da molécula^{25,28}.

CAPÍTULO 4: PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

4. Procedimento Computacional

No Quadro 1 é mostrado um resumo das principais etapas envolvidas nos cálculos de estrutura eletrônica realizados neste trabalho de tese. O detalhamento de algumas dessas etapas, particularmente no que diz respeito à escolha dos orbitais para o espaço ativo, para cada sistema estudado, será realizado nas próximas seções.

Quadro 1: Resumo das etapas do procedimento computacional.

Cálculos	Etapas
Preliminares	1. Caracterização da geometria de mínimo do estado fundamental (otimização e frequência), na simetria apropriada, utilizando um método ab-initio; 2. Análise da configuração eletrônica do estado fundamental e dos orbitais de valência mais externos (forma e tipo); 3. Cálculos da curva de energia potencial, ao longo da coordenada de interesse, no estado fundamental, e análise das mudanças nos orbitais de valência; 4. Definição dos orbitais mais internos (<i>frozen-core</i>). Programa utilizado: Gaussian.
CASSCF	1. Particionamento dos orbitais: - Duplamente ocupados - Ativos: valência e Rydberg; 2. Definição das configurações e estados eletrônicos a serem incluídos na média (<i>state average</i>); 3. Caracterização da geometria de mínimo do estado fundamental (otimização e frequência); 4. Cálculo das curvas de energia potencial e análise do perfil, continuidade, mudanças na forma dos orbitais e nas configurações dos estados eletrônicos. Programa utilizado: COLUMBUS.
MR-CISD	1. Particionamento dos orbitais: - <i>Frozen core</i> - Duplamente ocupados - Ativos: valência e Rydberg; 2. Etapas 2, 3 e 4 do CASSCF. Programa utilizado: COLUMBUS

4.1. CF₃Cl

A molécula CF₃Cl possui, em seu estado fundamental, a configuração eletrônica $(core)(6a_1)^2(3e)^4(7a_1)^2(8a_1)^2(4e)^4(9a_1)^2(5e)^4(6e)^4(1a_2)^2(10a_1)^2(7e)^4(11a_1)^0$, onde $10a_1$, $7e$ e $11a_1$ correspondem aos orbitais ligante σ_{C-Cl} , não-ligante n_{Cl} ($n_x, n_y \equiv n_e$) e antiligante σ_{C-Cl}^* .

A simetria do CF₃Cl é C_{3v}, mas os cálculos foram realizados na simetria C_s, com o plano de simetria correspondendo ao plano yz, com a ligação C-Cl no eixo z. A redução na simetria do grupo pontual é necessária uma vez que os programas de Química Quântica não são capazes de descrever grupos pontuais não-abelianos, no caso, a simetria C_{3v}. Desta forma, o orbital $3p_z$ do átomo de cloro, juntamente com o orbital híbrido *quasi-sp*³ do radical CF₃ estão envolvidos na formação dos orbitais moleculares σ e σ^* . O par não-ligante degenerado (n_x, n_y) do cloro é designado $3p_e$ ou n e é responsável pela configuração $n\sigma^*$. Assim, os estados de configuração $n\sigma^*$ são duplamente degenerados e tem simetria E . Os orbitais de Rydberg $4s$ e $4p_e$ ($4p_x, 4p_y$) também foram incluídos no presente estudo. Esses orbitais são mostrados na Figura 7.

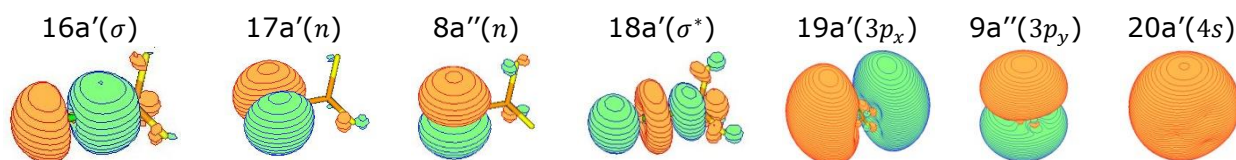


Figura 7. Orbitais utilizados no espaço ativo para o CF₃Cl.

Inicialmente foi realizado um cálculo *state-averaged* CASSCF, onde o mesmo peso é dado a todos os estados considerados no cálculo, ou seja, ao estado fundamental, ao estado $n\sigma^*$, e aos estados de Rydberg $n4s$ e np_e . Esta notação se refere às configurações principais envolvidas nos oito primeiros estados excitados. Por exemplo, o estado $n - 4s$ representa o estado de Rydberg cuja configuração principal corresponde a excitação simples $n \rightarrow 4s$. Devido à equivalência entre os orbitais p_x e p_y e por causa das principais configurações obtidas, o estado $n-4p_e$ tem degenerescência quádrupla, enquanto os estados

$n - 4s$ são duplamente degenerados (simetria E). Na verdade, o estado $n-4p_e$ é composto de quatro estados *quasi*-degenerados, E, A_1 e A_2 (na notação C_{3v}). A *quasi*-degenerescência vem do fato de que parte de camada aberta das principais configurações para esses quatro estados (dois de simetria A' e dois de simetria A'' , em notação C_s) têm pesos muito semelhantes e são do mesmo tipo, ou seja, $(n_x)^1(4p_x)^1 + (n_y)^1(4p_y)^1$ no caso dos dois estados de maior energia na simetria A' e $(n_x)^1(4p_y)^1 + (n_y)^1(4p_x)^1$ no caso dos dois estados de maior energia de simetria A'' . Um par (A' , A'') corresponde ao estado duplamente degenerado E na simetria C_{3v} . O outro estado A' se torna o estado A_1 , enquanto o outro estado A'' se torna o estado A_2 na simetria C_{3v} .

O espaço ativo para os cálculos CASSCF consistiu de seis elétrons, distribuídos de todas as formas possíveis (consistente com simetria espacial e spin) entre os orbitais de valência σ_{C-Cl} , σ^*_{C-Cl} e n_e (pares solitários do Cl) e os orbitais de Rydberg $4s$ e $4p_e$. Estes orbitais têm, em notação C_{3v} , simetrias " a_1 ", " a_1 ", " e ", " a_1 " e " e ", respectivamente. Para os cálculos singleto (S) foram utilizados cinco estados A' e quatro estados A'' , enquanto que para o tripleto (T) quatro A' e quatro estados A'' . A fim de gerar as CSFs que são utilizadas como funções de referência para os cálculos MR-CISD, os orbitais σ , σ^* e n_e foram incluídos no CAS, enquanto os orbitais Rydberg $4s$ e $4p_e$ foram incluídos no espaço auxiliar (AUX), com a restrição de que apenas excitações simples entre CAS→AUX fossem permitidas.

4.2. CH₃Cl

No estado fundamental, a molécula CH₃Cl neutra possui simetria C_{3v} e configuração eletrônica representada por: $(core)(5a_1)^2(6a_1)^2(1e)^4(7a_1)^2(2e)^4(8a_1)^0$, onde $7a_1$, $2e$ e $8a_1$ correspondem aos orbitais ligante σ_{C-Cl} , não-ligante $n(Cl, n_x, n_y \equiv n_e)$ e antiligante σ^*_{C-Cl} .

Os cálculos foram realizados na simetria C_s , com o plano de simetria correspondendo ao plano yz. O par isolado $3p$ do átomo de Cl, localizado ao longo da ligação C-Cl, foi nomeado n_σ . Este interage com o orbital $2p_\sigma$ do fragmento

CH_3 , formando os orbitais $\sigma_{\text{C-Cl}}$ e $\sigma_{\text{C-Cl}}^*$. Para simplificar a nomenclatura, estes orbitais foram chamados apenas de σ e σ^* . O par degenerado (n_x, n_y) do Cl é designado n_e ou n , dando origem a configuração $n\sigma^*$. Os orbitais de Rydberg $3s(\text{C})$, $3p_z(\text{C})$ e $3p_e(\text{C})$ também foram incluídos no estudo. Embora haja um átomo do terceiro período (Cl) na molécula, a notação $n = 3$ foi escolhida com base na localização dos orbitais de Rydberg do fragmento CH_3 e estão em concordância com o proposto por Rogers e colaboradores⁵⁷. Além disso, as formas dos orbitais de Rydberg são semelhantes aos do formaldeído protonado obtidas por Antol e colaboradores⁵⁸.

Para os cálculos MCSCF foi utilizado um CAS com seis elétrons (quatro oriundos dos dois pares isolados do Cl e dois do orbital ligante σ) e quatro orbitais ($n_e(\text{Cl})$, σ e σ^*). Quatro orbitais de Rydberg ($3s(\text{C})$, $3p_z(\text{C})$ e $3p_e(\text{C})$) adicionais foram incluídos no espaço auxiliar (AUX), onde excitações de até três elétrons foram permitidas do CAS para os orbitais AUX. Os orbitais são mostrados na Figura 8.

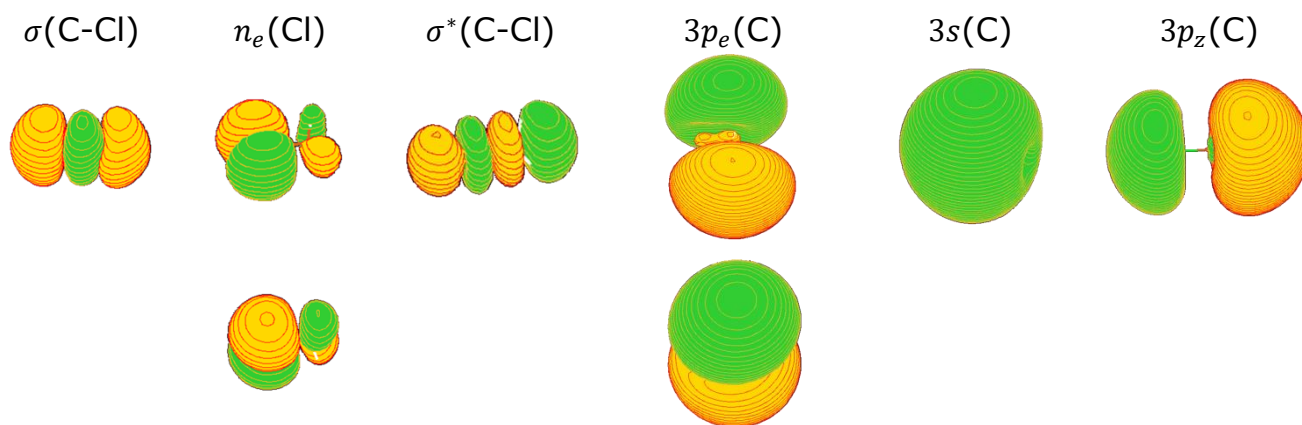


Figura 8. Orbitais utilizados no espaço ativo para o CH_3Cl .

Ao todo foram calculados dez níveis de energia singletos na simetria C_{3v} , que correspondem na simetria C_s a 9 estados de simetria A' e 6 A'' . Quanto aos estados tripletos, foram calculados nove níveis de energia (C_{3v}), que correspondem a 14 estados na simetria C_s (8 A' e 6 A''). A correspondência entre os estados A' e A'' para a simetria C_{3v} (E , A_1 e A_2) foi realizada calculando a energia média dos pares corretos dos estados (A' e A'') para obter as energias

dos estados duplamente degenerados E . O mesmo é válido para os valores de $\langle r^2 \rangle$, enquanto que no caso da força do oscilador os valores individuais de cada par (A' e A'') foram somados. Os estados 1^1E , 2^1E , 3^1E , 4^1E e 5^1E correspondem aos pares de estados $2^1A'/1^1A''$, $3^1A'/2^1A''$, $5^1A'/3^1A''$, $6^1A'/5^1A''$ e $9^1A'/6^1A''$, respectivamente (o mesmo é válido para os estados tripletos). Os estados 1^1A_1 , 2^1A_1 , 1^1A_2 , 3^1A_1 e 4^1A_1 correspondem, respectivamente, a $1^1A'$, $4^1A'$, $4^1A''$, $7^1A'$, e $8^1A'$, enquanto os estados 1^3A_1 , 1^3A_2 , 2^3A_1 e 3^3A_1 estão associados às raízes $3^3A'$, $4^3A''$, $6^3A'$ e $7^3A'$ na simetria C_s .

A fim de verificar como a inclusão de estados de alta energia (ou seja, os estados cujas energias são maiores do que 10 eV) afeta as propriedades dos de energias mais baixas, os cálculos foram repetidos incluindo apenas sete estados, tanto para estados singletos quanto tripletos. Esses testes se basearam no fato de que os estados de Rydberg adicionais (não incluídos nesses cálculos com número menor de estados) são previstos acima do sétimo estado singlete (4^1E) aqui considerado, como será discutido adiante.

Nos cálculos MR-CISD, as CSFs foram geradas da mesma forma que nos cálculos MCSCF, porém somente monoexcitações $CAS \rightarrow AUX$ foram permitidas. As CSFs totais foram construídas aplicando excitações simples e duplas de todos os orbitais internos (ativos mais duplamente ocupados) para todos os orbitais virtuais. Em virtude dos resultados obtidos para a molécula CF_3Cl , os orbitais das camadas $K + L$ do átomo de Cl, juntamente com os orbitais da camada K do C foram mantidos congelados (*frozen*) em todos os cálculos.

As correções do erro de extensividade no tamanho (*size-extensivity*) foram consideradas por meio do método de Davidson (MR-CISD+Q).

Para a realização dos cálculos foram usadas as bases aug-cc-pVTZ para os átomos H e Cl^{59,60} e d-aug-cc-pVTZ no C^{61,62}. A escolha da função difusa d-aug (*double-augmented*) centrada no átomo de C foi baseada em cálculos preliminares das curvas de energia potencial de estados de Rydberg ao longo da quebra da ligação C-Cl: curvas suaves e contínuas são obtidas se o conjunto de base d-aug é centrada no C ou em ambos os átomos C e Cl. Nos dois casos os orbitais de Rydberg se tornam mais localizados no fragmento CH_3 com o aumento

da distância C-Cl, o que explica as curvas descontínuas obtidas quando o conjunto de base d-aug é centrado apenas no átomo de Cl. Além disso, os orbitais de Rydberg da molécula dissociada são muito semelhantes aos do fragmento isolado CH₃. Estes resultados indicam que os estados de Rydberg são efetivamente localizados no fragmento metila.

4.3. CF₂HCl

No estado fundamental a molécula neutra CF₂HCl possui configuração eletrônica da camada de valência mais externa dada por: (...)(12a')²(13a')²(7a'')²(14a')² (15a')⁰. Os orbitais 7a'' e 14a' são dominados por orbitais não-ligantes 3p do átomo de cloro e serão nomeados no estudo como 3p_x e 3p_y, respectivamente. O OM 13a' tem, principalmente, caráter ligante σ_{C-Cl} e o LUMO (15a'), antiligante σ^*_{C-Cl} . No estudo, o plano de simetria corresponde ao plano yz e a ligação C-Cl quase coincide com o eixo z e os OMs A' são simétricos em relação ao plano, e os A'', antissimétricos.

Os dois pares isolados do Cl (n_x , n_y), bem como os OMs σ_{C-Cl} e σ^*_{C-Cl} foram incluídos no CAS e quatro orbitais de Rydberg (4s(Cl), 4p_z(Cl), 4p_x(Cl) e 4p_y(Cl)) no espaço AUX, onde foram permitidas excitações simples dos 6 elétrons do CAS para o espaço AUX, tanto para gerar as CSFs da função de onda de referência MCSCF quanto MR-CISD. O orbital de Rydberg 4p_x(Cl) possui simetria a'' enquanto que os orbitais 4p_y(Cl) e 4p_z(Cl) possuem simetria a'. A notação n=4 para os orbitais R foi escolhida com base nos resultados obtidos por Gilbert *et al.*^{63,64}, Ying e Leung^{65, 66} e Limão-Vieira *et al.*⁶⁷. Os orbitais utilizados no espaço ativo são mostrados na figura 9.

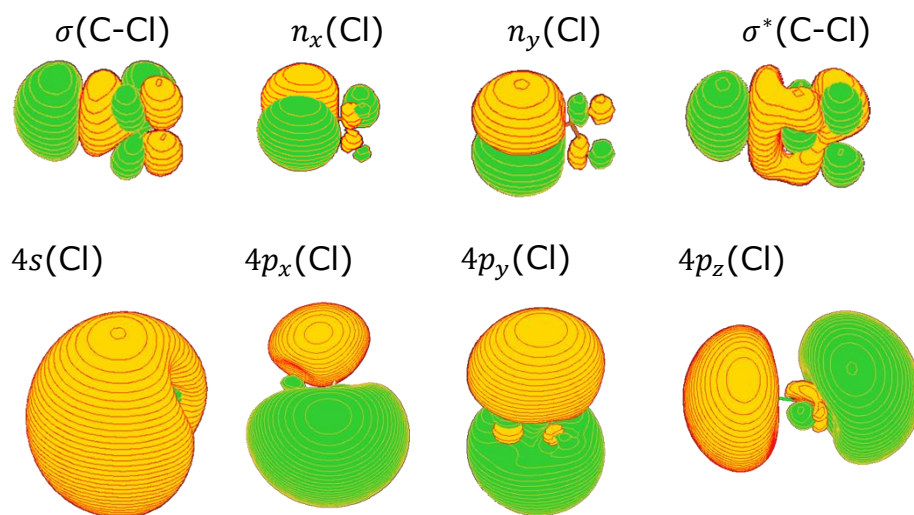


Figura 9. Orbitais Moleculares utilizados no espaço ativo da espécie CF_2HCl .

A fim de avaliar o efeito das funções difusas em diferentes átomos da molécula na descrição dos orbitais de Rydberg, realizou-se uma comparação dos resultados obtidos com os conjuntos de bases mistas^{60,61,63,68}: i) d-aug-ccpVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (H, F e Cl); ii) d-aug-cc-pVDZ (Cl)/aug-cc-pVDZ(H, F e Cl) e iii) d-aug-ccpVDZ (C e Cl)/aug-ccpVDZ (H e F). Ou seja, no primeiro caso, as funções difusas foram localizadas apenas no átomo de carbono, em seguida apenas no átomo de Cl. Por fim, localizou-se a função difusa em ambos os átomos, C e Cl. Embora a localização da função difusa não seja de extrema importância na região de mínimo do estado fundamental, sua posição deve ser importante nos cálculos das curvas de energia potencial.

Vale salientar que, embora se tenha utilizado o mesmo conjunto de orbitais no espaço ativo e o mesmo número de estados que o cálculo para a molécula CH_3Cl , o número de níveis de energia gerados para a espécie CF_2HCl foi maior, já que os orbitais não-ligantes do Cl (n_x e n_y) e os de Rydberg ($4p_x$ e $4p_y$) não são degenerados como na simetria C_{3v} . Dessa forma, haverá dois estados com energias próximas e configuração principal $n-\sigma^*$ ($n_x\sigma^*$ e $n_y\sigma^*$), seis estados com configuração principal $n-4p$ e energias distintas (n_x4p_x , n_y4p_y , n_x4p_y , n_y4p_x , n_x4p_z e n_y4p_z) e dois com configuração $\sigma-4p$ ($\sigma4p_x$ e $\sigma4p_y$).

As correções de extensividade no tamanho (*size-extensivity*) foram consideradas por meio do método de Davidson (MR-CISD+Q).

4.4. CFH₂Cl

A configuração eletrônica da molécula CFH₂Cl no estado fundamental é $(...)(11a')^2(3a'')^2(12a')^2(13a')^2(4a'')^2(14a')^0$. Os orbitais 13a' e 4a'' têm fortes características de orbitais não-ligantes 3p do átomo de cloro e serão nomeados no estudo como n_y (simétrico em relação ao plano de simetria) e n_x (antissimétrico), respectivamente. Os OMs 12a' e 14a' possuem, principalmente, caráter ligante σ_{C-Cl} e antiligante σ^*_{C-Cl} , respectivamente.

O espaço ativo utilizado para gerar as CSFs dos métodos MCSCF e MR-CISD é formado por um CAS e um espaço AUX. No primeiro foram incluídos os dois pares isolados do Cl (n_x , n_y), bem como os OMs σ_{C-Cl} e σ^*_{C-Cl} e no segundo estão os quatro orbitais de Rydberg ($4s(Cl)$, $4p_z(Cl)$, $4p_x(Cl)$ e $4p_y(Cl)$). Foram permitidas excitações simples dos 6 elétrons do CAS para o espaço AUX. O orbital de Rydberg $4p_x(Cl)$ possui simetria a'' enquanto que os orbitais $4p_y(Cl)$ e $4p_z(Cl)$ possuem simetria a' . A notação $n=4$, para os orbitais de Rydberg, foi escolhida com base nos resultados obtidos por Gilbert *et al.*⁶⁴. Os orbitais são mostrados na Figura 10.

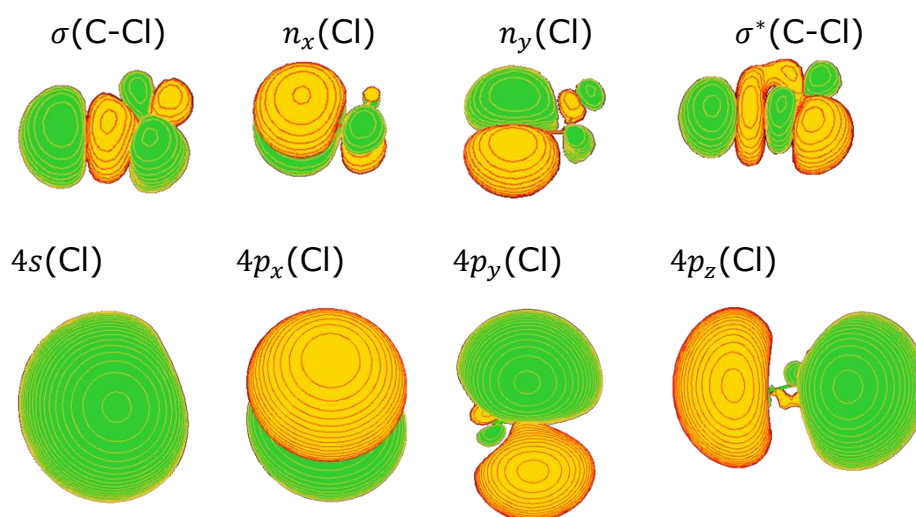


Figura 10. Orbitais moleculares utilizados no espaço ativo da espécie CFH₂Cl.

Semelhantemente ao que ocorreu para a molécula CF_2HCl , foi analisado o efeito da inclusão de funções difusas e a sua localização nas energias de excitação vertical. Esse efeito é importante para o cálculo das curvas de energia potencial referente a saída do cloro. Deste modo, realizou-se uma comparação dos resultados obtidos com os conjuntos de bases mistas^{60,61,63,69}: i) d-aug-ccpVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (H, F e Cl); ii) d-aug-cc-pVDZ (Cl)/aug-cc-pVDZ(H, F e Cl) e iii) d-aug-ccpVDZ (C e Cl)/aug-ccpVDZ (H e F). Ou seja, no primeiro caso, as funções difusas foram localizadas apenas no átomo de carbono, em seguida apenas no átomo de Cl. Por fim, localizou-se a função difusa em ambos os átomos, C e Cl.

Vale salientar que, do mesmo modo como ocorre para a molécula CF_2HCl , os orbitais não-ligantes do Cl ($3p_x$ e $3p_y$) e os de Rydberg ($4p_x$ e $4p_y$) não são degenerados como são nas moléculas que possuem simetria C_{3v} , CF_3Cl e CH_3Cl , por exemplo. Dessa forma, haverá dois estados distintos com configuração principal $n-\sigma^*$ ($n_x\sigma^*$ e $n_y\sigma^*$), seis estados com configuração principal $n-4p$ (n_x4p_x , n_y4p_y , n_x4p_y , n_y4p_x , n_x4p_z e n_y4p_z) e dois com configuração $\sigma-4p$ ($\sigma4p_x$ e $\sigma4p_y$).

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e Discussão

5.1. Energia de Excitação Vertical

5.1.1. CF₃Cl

Nessa parte do estudo foram testadas duas opções para os orbitais *frozen core* (FC) da molécula. Na primeira opção as camadas *K* dos átomos de C e F, juntamente com as camadas *K+L* do átomo de Cl, foram incluídas no espaço FC, enquanto que na segunda opção apenas as camadas *K* dos átomos de C, F e Cl foram incluídas nesse espaço. Neste último caso, a camada *L* do átomo de Cl foi incluída no espaço duplamente ocupado. O conjunto de CSFs de referência gerados a partir da primeira opção é chamado ref1, enquanto que o da segunda opção, ref2. As expansões finais para as funções de onda MR-CISD são construídas a partir das CSFs de referência e todas as excitações simples e duplas destas para os orbitais virtuais.

Para a realização dos cálculos foi utilizado o conjunto de base combinado aug'-cc-pVTZ para os átomos de C e F e d'-aug-cc-pVTZ no Cl, dando a base d'-aug'-ccpVTZ. O aug'-cc-pVTZ é construído a partir do conjunto de base aug-cc-pVTZ⁶² removendo da função *f* do conjunto aug e, do mesmo modo, a base d'-aug-cc-pVTZ para Cl é construída a partir do conjunto de base d-aug-cc-pVTZ⁶³ através da remoção da função adicional *f* do conjunto *d* (*doubly augmented*) definido. Uma vez que os orbitais de Rydberg da molécula CF₃Cl são muito semelhantes aos do átomo de Cl isolado^{64, 69}, as funções difusas, *doubly augmented* (as quais são usadas para descrever os orbitais de Rydberg), foram centradas no átomo de Cl, em vez de no centro de massa. A mesma abordagem foi usada por Pitarch-Ruiz *et al*⁷⁰.

Correções de extensividade no tamanho foram consideradas no estudo por meio do método generalizado de Davidson (MR-CISD+Q).

A geometria experimental⁷¹ da espécie CF₃Cl foi utilizada em todos os cálculos de energia de excitação vertical, visto que, cálculos preliminares MR-

CISD e MCSCF forneceram geometrias com distâncias de ligação C-Cl superestimadas, ocasionando menores energias de excitação vertical.

Na Tabela 1 são mostrados os resultados para as energias de excitação vertical para os estados singletos e tripletos de Rydberg, juntamente com os valores para força do oscilador (f) (para os estados S), pesos das principais configurações e valores de $\langle r^2 \rangle$ ($(\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle)$) é calculado em relação ao centro de massa da molécula) com os métodos CASSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q e base d'-aug'-cc-pVTZ. Estes resultados foram obtidos com o espaço de referência ref1.

Tabela 1. Resultados CASSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para a energia de excitação vertical da molécula CF₃Cl obtidos com o conjunto de base d'-aug'-cc-pVTZ e espaço de referência ref1.

Estados	CASSCF				MR-CISD				MR-CISD+Q
	ΔE_{vert}^a	$\langle r^2 \rangle^b$	Pesos ^c	f ($\times 10^3$)	ΔE_{vert}^a	$\langle r^2 \rangle^b$	Pesos ^c	f ($\times 10^3$)	ΔE_{vert}^a
GS	0,00	71,1	0,96	-	0,00	72,30	0,83	-	0,00
$n - 4s(S)$	9,09	97,4	0,54($n4s$)+ 0,43($n\sigma^*$)	115,8	9,45	114,8	0,79($n4s$)	106,1	9,58
$n - 4p_e(S)$	9,85	147,3	0,98($n4p_e$)	0,171	10,42	146,3	0,85($n4p_e$)	7,66	10,58
$n - 4s(T)$	9,03	113,1	0,96($n4s$)	-	9,26	113,2	0,84($n4s$)	-	9,42
$n - 4p_e(T)$	9,99	141,5	0,99($n4p_e$)	-	10,30	140,6	0,85($n4p_e$)	-	10,49

GS: estado fundamental; (S): singleto; (T): tripleto. ^aEm eV. ^bValores em u.a. ^cApenas pesos de CSFs maiores que 0,1 são mostrados.

Observa-se, a partir da Tabela 1, que a energia do estado $n4p_e$ (T), a nível CASSCF, é ligeiramente maior do que a correspondente energia S. Nota-se, também, que as energias de todos os estados de Rydberg S e T são muito próximas, independente do método utilizado. Os orbitais moleculares otimizados obtidos a nível CASSCF para o estado S são ligeiramente diferentes dos correspondentes orbitais moleculares otimizados para o estado T, uma vez que no cálculo, para uma determinada multiplicidade de spin, apenas estados dessa multiplicidade são considerados. As diferenças não são visualmente perceptíveis, sendo observadas apenas na composição dos mesmos. Consequentemente, numa situação de quase-degenerescência entre estados S e T, pode-se obter energias ligeiramente inferiores para os estados S. Apenas se o mesmo conjunto de orbitais moleculares for usado para ambos estados S e T a nível CASSCF é que se deve obter energias mais baixas para estados T em uma situação de quase-degenerescência. Os resultados mostram que, após a inclusão de correlação eletrônica dinâmica, esse comportamento artificial é eliminado.

Os valores de $\langle r^2 \rangle$ com o método CASSCF já mostram o quanto os estados de Rydberg são muito mais difusos em comparação com o estado fundamental. Porém o estado singleto $n - 4s$ não apresenta um valor tão alto de $\langle r^2 \rangle$ quanto o correspondente estado tripleto, porque é formado por uma mistura de configurações de Rydberg ($n4s$) e valência ($n\sigma^*$). No nível MR-CISD esta mistura é praticamente eliminada. Por outro lado, o peso das CSFs $n - 4s$ para o estado T é consideravelmente maior do que o peso correspondente para o estado S, a nível CASSCF (ver Tabela 1). Assim, a este nível o estado $n - 4s$ singleto tem um carácter multiconfigurational muito maior do que o estado T correspondente.

A partir da Tabela 1, nota-se, também, que as energias de excitação de todos os seis estados de Rydberg mudam, pelo menos, 0,23 eV e, no máximo, 0,57 eV mediante inclusão de correlação de eletrônica dinâmica a nível MR-CISD. Assim, o efeito é muito importante para a descrição destes estados de Rydberg. A inclusão de correções de extensividade ao nível MR-CISD+Q leva a um aumento de, no máximo, 0,19 eV para as energias de excitação, e o efeito é semelhante para todos os seis estados. Observa-se também que o efeito de

correlação eletrônica dinâmica nos valores da força do oscilador é muito maior para os estados $n - 4p_e$ do que para os $n - 4s$.

Na Tabela 2 são mostrados os resultados obtidos com o espaço de referência ref2. Comparando as duas tabelas (Tabelas 1 e 2), é possível ver que a inclusão da camada L do átomo de Cl nos orbitais duplamente ocupados (e não nos orbitais FC) para gerar as CSFs de referência (em níveis pós-CASSCF) tem um efeito muito pequeno, em todos os níveis computacionais. Portanto, ambos os estados S e T foram bem descritos mesmo com um menor espaço de referência (ref1). Para as outras propriedades o efeito também é muito pequeno. Este resultado é muito importante para reduzir o número de CSFs para os cálculos das superfícies de energia potencial para esta molécula.

Há uma boa concordância entre os resultados obtidos neste estudo (com ambos os espaços de referência a nível MR-CISD) e os obtidos por Pitchard-Ruiz e colaboradores⁷¹ (obtidas com o método MQDO usando energias CCSD(3)), para a força do oscilador relativa a transição do estado fundamental (GS) ao estado $n - 4s$. Há também uma boa concordância dos valores de f iguais a 0,1158, 0,1061 e 0,1065 (obtida nos níveis CASSCF, MR-CISD/ref1 e MR-CISD/ref2, respectivamente) com o valor experimental de $0,1625 \pm 0,032$ obtido por Au *et al.*⁷² através da técnica de dipolo de alta resolução (e,e). Este resultado reforça a confiança nos valores de $0,766 \times 10^{-2}$ e $0,764 \times 10^{-2}$ obtidos para a transição do GS ao estado $n - 4p_e$ com os níveis MR-CISD/ref1 e MR-CISD/ref2, respectivamente.

As energias de excitação vertical obtidas por Pitchard-Ruiz *et al.*⁷¹ estão em boa concordância com os resultados obtidos neste trabalho ao nível MR-CISD+Q para os estados $n - 4s$ e $n - 4p_e$, apresentando uma diferença de apenas 0,09 e 0,14 eV, respectivamente. Os resultados experimentais mais recentes são 9,69 e 10,64 eV⁷³ e também estão em bom acordo com os resultados deste trabalho.

O *gap* singleto-triplete é de 0,19 e 0,12 eV para os estados $n - 4s$ e $n - 4p_e$, respectivamente, ao nível MR-CISD/ref1. A inclusão de correções de extensividade ao nível MR-CISD+Q/ref1 diminuiu ligeiramente esses valores para 0,16 e 0,09 eV. Através da comparação das Tabelas 1 e 2, observa-se que o efeito da inclusão da camada L do cloro nos orbitais duplamente

ocupados para gerar as CSFs de referência é praticamente desprezível para o *gap* singleto-triplete em ambos os níveis de cálculo, MR-CISD e MR-CISD+Q.

Tabela 2. Resultados MR-CISD e MR-CISD+Q da molécula CF₃Cl obtidos com o conjunto de base d'-aug'-cc-pVTZ e espaço de referência ref2.

Estados	MR-CISD				MR-CISD+Q
	ΔE_{vert}^a	$\langle r^2 \rangle^b$	Pesos ^c	$f(\times 10^3)$	ΔE_{vert}^a
GS	0,00	72,3	0,84	-	0,00
$n - 4s(S)$	9,45	114,8	0,79($n4s$)	106,5(128,6) ^d	9,58 (9,67) ^d
$n - 4p_e(S)$	10,42	146,3	0,85($n4p_e$)	7,64	10,58 (10,72) ^d
$n - 4s(T)$	9,26	112,6	0,84($n4s$)	-	9,42
$n - 4p_e(T)$	10,30	139,8	0,85($n4p_e$)	-	10,49

GS: estado fundamental; (S): singleto; (T): tripleto. ^aEm eV. ^bValores em u.a. ^cApenas pesos de CSFs maiores que 0,1 são mostrados. ^dRef. 71.

Visando o estudo da dissociação da molécula CF₃Cl e levando em consideração os resultados de Suto e Washida⁷³, que encontraram um estado excitado de valência interceptando alguns estados de Rydberg no fragmento CF₃, foram realizados novos cálculos de energia de excitação vertical para a molécula incluindo também, no espaço ativo, um orbital do tipo n_F . A inclusão de apenas um orbital n_F proporciona um espaço ocupado suficientemente flexível a um custo computacional gerenciável e, ao mesmo tempo, mantém a forma correta dos orbitais de Rydberg $3p(C)$ nos cálculos das curvas de energia potencial após a dissociação da molécula. Dessa forma, nesta parte do estudo foi verificado o efeito da inclusão do orbital n_F nas atribuições dos estados já estudados. Sendo assim, além dos orbitais $\sigma(C - Cl)$, $\sigma^*(C - Cl)$, $n_e(Cl, n_x, n_y)$ e os de Rydberg $4s$ e $4p_e$, foi incluído o orbital de valência n_F . Em virtude do número de estados estudados, também foi incluído no espaço ativo o orbital de Rydberg $4p_\sigma$ (assim denominado porque é o orbital $4p$ que está na mesma direção do orbital σ_{C-Cl}). Para os cálculos MCSCF, os orbitais de valência foram incluídos no CAS e os de Rydberg no espaço AUX, sendo permitidas apenas excitações simples CAS $\rightarrow$ AUX. Onze níveis de energia singletos (na simetria C_{3v}) com pesos iguais foram incluídos nos cálculos. No grupo C_s, este conjunto de estados corresponde a um total de 10 raízes com simetria A' e 6 A". Na

geometria de equilíbrio a correspondência é a seguinte: $1^1A_1 - 1^1A'$; $1^1E - (2^1A' + 1^1A'')$; $2^1E - (3^1A' + 2^1A'')$; $2^1A_1 - 4^1A'$; $3^1E - (5^1A' + 3^1A'')$; $1^1A_2 - 4^1A''$; $4^1E - (6^1A' + 5^1A'')$; $3^1A_1 - 7^1A'$; $4^1A_1 - 8^1A'$; $5^1E - (9^1A' + 6^1A'')$; $5^1A_1 - 10^1A'$.

Para os cálculos MR-CISD o seguinte esquema foi usado para gerar as CSFs de referência: o orbital n_F foi incluído no espaço restrito (RAS) enquanto que os orbitais n_e , σ e σ^* foram incluídos no espaço CAS. Os quatro orbitais de Rydberg foram incluídos no espaço AUX. Somente excitações simples RAS $\rightarrow$ CAS e CAS $\rightarrow$ AUX foram permitidas.

Como os resultados anteriores levam à conclusão de que o espaço FC formado apenas pela camada K ou pelas camadas $K + L$ do átomo Cl (ambos juntamente com a camada K do átomo C) produz praticamente os mesmos resultados, nesta parte do estudo optou-se por utilizar a segunda opção nos cálculos MR-CISD, uma vez que esta é computacionalmente muito menos exigente.

Os 16 estados ($10A' + 6A''$) que foram calculados na simetria C_s correspondem a 11 níveis na simetria C_{3v} , incluindo o estado fundamental. Esses estados verticalmente excitados são atribuídos às seguintes excitações: $n_e \rightarrow \sigma^*$ (1^1E); $n_e \rightarrow 4s(Cl)$ (2^1E); $n_e \rightarrow (4p_e(Cl))$ (3^1E); $n_e \rightarrow 4p_e(Cl)$ (2^1A_1); $n_e \rightarrow 4p_e(Cl)$ (1^1A_2); $n_e \rightarrow 4p_\sigma/4s(Cl)$ (4^1E); $\sigma \rightarrow 4s/4p_\sigma(Cl)$ (3^1A_1); $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (4^1A_1); $\sigma \rightarrow 4p_e(Cl)$ (5^1E); $\sigma \rightarrow 4p_\sigma/4s(Cl)$ (5^1A_1). As notações $4s/4p_\sigma(Cl)$ e $4p_\sigma/4s(Cl)$ representam uma mistura dos orbitais $4s$ e $4p_\sigma$. Uma descrição detalhada dos estados verticalmente excitados é dada na Tabela 3, incluindo as energias de excitação vertical, os assinalamentos e os pesos (maiores que 0,1) de cada estado, as forças dos osciladores e os valores esperados $\langle r^2 \rangle$ calculados a nível MR-CISD /d-aug-cc -pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, Cl).

Tabela 3: Resultados para os estados fundamental e excitados da molécula CF_3Cl , obtidos com o método MR-CISD e base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ (F,Cl). Energias de Excitação Vertical (ΔE_{vert} , eV) a nível MR-CISD+Q também são incluídas.

Estados	Pesos	$\langle r^2 \rangle$	ΔE_{vert} (eV)			$f \times 10^3$
			CI	CI+Q	Exp	
1^1A_1	0,81 GS	73,0	-	-	-	-
1^1E	$0,79(n_e\sigma^*)$	77,7	8,49	8,44	7,7 ^a	98,0
2^1E	$0,51(n_e4s)+0,31(n_e4p_\sigma)$	119,5	9,80	9,64	9,7 ^b	98,2
3^1E	$0,85(n_e4p_e)$	149,8	10,75	10,61		27,8
1^1A_2	$0,84(n_e4p_e)$	150,0	10,81	10,67	10,7 ^b	0,0
2^1A_1	$0,83(n_e4p_e)$	149,2	10,86	10,68		0,1
4^1E	$0,58(n_e4p_\sigma)+0,29(n_e4s)$	152,0	10,95	10,76	-	445,4
3^1A_1	$0,45(\sigma4s)+0,19(\sigma4p_\sigma)+0,17(\sigma\sigma^*)$	110,9	12,97	12,26	11,6 ^b	256,1
4^1A_1	$0,41(\sigma\sigma^*)+0,37(\sigma4p_\sigma)$	97,0	13,41	12,61	-	5,3
5^1E	$0,82(\sigma4p_e)$	150,3	14,06	13,43	-	10,8
5^1A_1	$0,36(\sigma4s)+0,27(\sigma4p_\sigma)+0,17(\sigma\sigma^*)$	-	14,22	13,48	-	141,0

(a) Ref. 74; (b) Refs. 73 e 75.

Os estados excitados descritos na Tabela 3 foram dispostos em ordem crescente de energia de excitação. Embora os dois níveis de cálculo (MR-CISD e MR-CISD+Q) concordem com esse ordenamento, a inclusão da correção de Davidson reduz o valor da energia em até 0,8 eV (para o estado 4^1A_1). Observa-se também que os estados classificados como de Rydberg são bem mais difusos (maiores valores de $\langle r^2 \rangle$) do que o estado fundamental. Nota-se, ainda, que vários estados possuem um carácter multiconfiguracional significativo, principalmente aqueles envolvendo transições para os orbitais $4s$ e $4p_\sigma$.

Em comparação com os dados anteriormente relatados (Tabela 1), os resultados apresentados na Tabela 3 representam uma imagem mais detalhada e melhorada dos estados de excitação vertical da espécie CF_3Cl . O estado $n\sigma^*$ foi previamente investigado por métodos experimentais e teóricos. O trabalho experimental sugere uma banda com máximo em aproximadamente 7,7 eV, e o mesmo valor foi predito ao nível MR-CISD+Q/d-aug-cc-pVTZ com correção de energia de ponto zero incluída⁷⁶. Aqui, este

estado é relatado como 1^1E e apresenta uma energia de excitação vertical de 8,44 eV.

As energias de excitação vertical calculadas com a metodologia MR-CISD+Q/d'-aug'-cc-pVTZ foram relatadas anteriormente (Tabela 1) para os estados singletos $n4s$ e $n4p_e$ como 9,58 e 10,58 eV, respectivamente. Estes estados são reportados aqui como 2^1E e os estados quádruplos *quasi*-degenerados 3^1E , 2^1A_1 e 1^1A_2 , e as seguintes energias de excitação vertical são preditas: 9,64, 10,61, 10,68 e 10,67 eV, respectivamente. Estes resultados estão em concordância com os dados anteriores e com a literatura, que sugere uma banda máxima em 9,7 eV referente ao estado $n4s$ e 10,7 eV referente ao estado $n4p_e$ ^{73,76}. O conjunto completo de estados aqui relatados melhora a descrição teórica do espectro de estados verticalmente excitados de CF_3Cl , embora vários estados de Rydberg ainda estejam faltando⁷¹. No entanto, a descrição completa dos estados verticalmente excitados, incluindo estes e estados de Rydberg superiores, está além dos objetivos.

5.1.2. CH_3Cl

Para a realização dos cálculos de energia de excitação vertical foi utilizada a geometria experimental⁷⁷. Na Tabela 4 são mostrados os valores obtidos para energia, $\langle r^2 \rangle$ ($\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$) e força do oscilador (f , a nível MR-CISD) para os estados singletos estudados, bem como os pesos das principais configurações que apresentaram valores maiores do que 0,1.

Observa-se que os valores de $\langle r^2 \rangle$ são bem maiores para os estados de Rydberg quando comparados ao estado fundamental, revelando um caráter difuso significativo desses estados. No entanto, a natureza dos estados 1^1E , 2^1E , 4^1E e 4^1A_1 muda com a inclusão da correlação dinâmica. Assim, consequentemente, os assinalamentos também mudam. Por exemplo, com o método MCSCF o estado 1^1E é classificado como um estado $n3s$, enquanto que a nível MR-CISD é classificado como um estado $n\sigma^*$ misturado com $n3p_{a1}$ e $n3s$. Por outro lado, o estado 2^1E é classificado como um estado $n3p_{a1} + n\sigma^*$ a nível MCSCF, enquanto que a nível MR-CISD é tido como um estado $n3s$. Essas alterações na ordenação dos estados estão relacionadas a mistura Rydberg-

Valência. Como o efeito de correlação dinâmica é maior para os componentes de valência (devido à maior proximidade destes com os elétrons mais internos) do que para os de Rydberg, a função de onda de referência do estado excitado V pode ter uma energia maior do que um ou vários estados R , ocasionando essa mistura. Uma mudança semelhante da natureza para esses estados tem sido observada por Nachtigallova *et al.* com os métodos CASSCF e CASPT2⁷⁸. Apenas o estado 4^1E tem as mesmas configurações principais nos dois métodos. Contudo, os pesos dessas configurações mudam relativamente (ver Tabela 4). Por outro lado, para o estado 1^1E , as configurações $n\sigma^*$ e $n3p_{a1}$ são importantes apenas a nível MR-CISD. O mesmo ocorre com as configurações $n3s$ e $\sigma\sigma^*$ nos estados 2^1E e 4^1A_1 , respectivamente.

Analisando a Tabela 4, nota-se também que as funções de onda de vários estados têm um caráter multiconfiguracional significativo, mesmo a nível MR-CISD. Os maiores caracteres multiconfiguracionais foram obtidos para os estados 1^1E e 4^1A_1 , com uma grande mistura Valência-Rydberg. Em contrapartida, os três estados resultantes da configuração $n3p_e$, isto é, 2^1A_1 , 3^1E e 1^1A_2 , têm caráter multiconfiguracional insignificante nos dois níveis de cálculo.

Os valores do defeito quântico (δ), estimados a partir da equação 12, juntamente com os valores de energia de excitação de alto nível (MR-CISD+Q), são $\sim 1,01$ e $0,62$ (valor médio obtido a partir dos estados 2^1A_1 , 3^1E e 1^1A_2) para os estados $n3s$ e $n3p_e$, respectivamente, e podem ser comparados aos valores correspondentes de $0,98$ e $0,58$ dos estados $3s$ e $3p$ do átomo de C. O valor de δ previsto para o estado 4^1E ($\sim 0,40$) desvia significativamente do que é esperado para um estado $3p$ do átomo de C, o que pode ser devido à mistura entre as configurações $n3p_{a1}$ (Rydberg) e $n\sigma^*$ (valência) e ao peso não-negligenciável (embora pequeno) do orbital σ no orbital $3p_{a1}$.

Para os estados restantes a energia de ionização experimental de $13,40$ eV⁷⁹ (associada com a ionização do orbital σ_{C-Cl}) foi usada para estimar os valores do δ . Para o estado 3^1A_1 o valor de δ previsto foi de $0,64$ e é um pouco maior do que o anterior ($0,62$), o que pode ser devido a uma pequena contribuição do estado $3p$. Por outro lado, para o estado 4^1A_1 a significativa

mistura entre os estados V e R resultaram em um valor do defeito quântico de $\sim 0,39$, o que difere consideravelmente do valor de 0,58 para um estado $3p$.

Tabela 4. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados singlete da molécula CH₃Cl, calculados com o conjunto de base aug-cc-pVTZ(H,Cl)/d-aug-cc-pVTZ(C)

Estado	MCSCF		MR-CISD			Energia de Excitação Vertical ^a					
	Peso ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	Peso ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)^g$	MCSCF	MR-CISD	MR-CISD+Q	Exp ^d	Resultados teóricos anteriores	
										CASPT2 ^e	MCCEPA ^f
1^1A_1	0,97gs	39,24	0,86gs	42,04	-	0,00	0,00	0,00	-	-	-
1^1E	0,92($n3s$)	84,19	0,56($n\sigma^*$) + 0,17($n3p_{a1}$) + 0,15($n3s$)	66,05	1,85 (5,74-7,77) ^h	6,72	7,49	7,51	7,25 ⁱ	7,61	7,80
2^1E	0,58($n3p_{a1}$) + 0,35($n\sigma^*$)	94,29	0,73($n3s$) + 0,13($n\sigma^*$)	77,04	60,41 (45,93-62,13) ^h [56] ^f	7,13	7,74	7,89	7,75 ⁱ	7,69	8,88
2^1A_1	0,98($n3p_e$)	116,33	0,88($n3p_e$)	113,83	4,29 [25] ^f	7,58	8,66	8,88	8,82 ⁱ	8,79	8,11
3^1E	0,98($n3p_e$)	115,98	0,89($n3p_e$)	113,88	22,09 [110] ^f	7,60	8,67	8,90	8,89 ⁱ	8,92	9,00
1^1A_2	0,98($n3p_e$)	116,34	0,88($n3p_e$)	114,26	0,00 [0] ^f	7,63	8,72	8,95	-	8,98	9,47
4^1E	0,61($n\sigma^*$) + 0,38($n3p_{a1}$)	76,31	0,69($n3p_{a1}$) + 0,18($n\sigma^*$)	112,21	40,88 (86,11-116,50) ^h [18] ^f	8,94	9,21	9,31	9,20 ⁱ	9,13	-
3^1A_1	0,85($\sigma 3s$) + 0,12($\sigma 3p_{a1}$)	87,89	0,71($\sigma 3s$) + 0,12($\sigma 3p_{a1}$)	84,15	30,75	10,15	10,86	10,96	-	-	-
4^1A_1	0,74($\sigma 3p_{a1}$) + 0,14($\sigma 3s$)	110,77	0,48($\sigma 3p_{a1}$) + 0,22($\sigma\sigma^*$) + 0,17($\sigma 3s$)	92,59	340,28	10,75	11,39	11,40	11,64 ^j	-	-
5^1E	0,99($\sigma 3p_e$)	115,85	0,88($\sigma 3p_e$)	113,20	34,57	10,97	11,83	11,98	11,75 ^j	-	-

^aEm eV. ^bConfigurações com pesos menor que 0,1 não foram incluídas. ^c $\langle r^2 \rangle$ em u.a. ^dResultados experimentais. ^eRef. 79. ^fRef. 80. ^gForça do Oscilador (f) calculada com MR-CISD. ^hFaixa experimental modificada a partir da ref. 81. ⁱRef. 82. ^jRef. 80.

O resultado obtido para a energia de excitação do estado 5^1E (11,98 eV) não concorda com o valor previsto pela fórmula do Rydberg para um estado $3p$ ($\sim 11,08$ eV). No entanto, o valor calculado é relativamente próximo do valor previsto para um estado $4p$ ($\sim 12,24$ eV). Assim, esta discrepância pode ser explicada por uma possível contribuição de um estado $4p$, não incluída nos nossos cálculos.

Nos estados em que a inclusão da correlação eletrônica dinâmica não afetou a natureza dos estados, o efeito causou aumentos consideráveis na energia de excitação eletrônica, de 0,64-1,09 eV. Esse tipo de efeito também é grande a nível CASPT2, mas nesse caso as energias de excitação diminuem⁷⁹. Com a inclusão da correção de extensividade a nível MR-CISD+Q todas as energias de excitação aumentam em não mais de 0,23 eV. O aumento maior foi obtido para os estados 3^1E e 1^1A_2 . Um efeito similar foi obtido para a molécula CF_3Cl , embora, neste caso, o aumento máximo foi de 0,16 eV para o estado singleto.

A partir da Tabela 4, observa-se que os valores das energias de excitação a nível MR-CISD+Q estão de acordo com os obtidos pelo método CASPT2⁷⁹, com uma diferença máxima de $\sim 0,2$ eV obtida para o estado 2^1E . No entanto, há uma discrepância entre os resultados deste trabalho e os de Cossart-Magos *et al.* a nível MCCEPA (*Multiconfiguration Coupled Electron Pair Approximation*)⁸¹, que apresenta o estado 3^1E com energia menor do que o 2^1A_1 . Para este estado, o resultado obtido para a energia com MR-CISD+Q é $\sim 0,77$ eV maior do que o valor calculado com o MCCEPA.

Nota-se também uma boa concordância entre os resultados MR-CISD+Q e os valores experimentais^{80, 83}, com uma diferença máxima de 0,26 eV, obtida para o estado 1^1E . Contudo, no caso do pico em 8,90 eV sugere-se, neste trabalho, uma atribuição diferente da obtida no trabalho anterior⁸³ (Figura 11b).

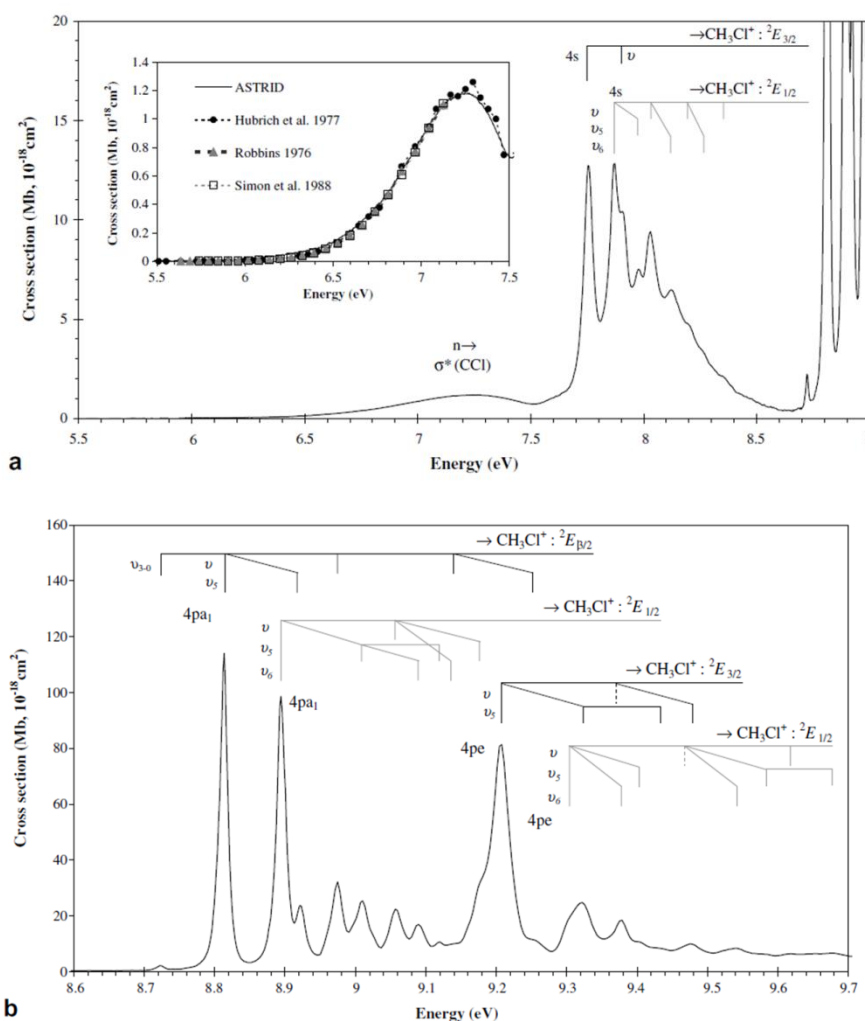


Figura 11. Imagem do espectro UVV da molécula CH_3Cl retirada da referência 83.

Enquanto os autores o assinalam como um estado $n4p_{a1}$, cuja série de Rydberg converge para o estado $^2E_{1/2}$ do cátion, no presente trabalho assinalou-se como um estado 3^1E (ver Tabela 4), visto que as intensidades relativas dos dois picos (a 8,82 e 8,89 eV) não são compatíveis com um pequeno acoplamento spin-órbita esperado para esta molécula. Além disso, se forem comparadas as intensidades do par de picos em 9,2 e 9,32 eV (assinalados como estados $n4p_e$ pelos autores), que convergem, respectivamente, aos estados $^2E_{3/2}$ e $^2E_{1/2}$ do cátion, fica evidente que a intensidade deste último é muito menor do que a do primeiro, o que é compatível com um acoplamento spin-órbita pequeno. A largura da banda referente ao par de picos em aproximadamente 7,8 eV (correspondentes as transições $n4s$) impede uma comparação qualitativa entre as intensidades dos dois picos (ver Figura 11a). Como há uma grande densidade de estados

próximos a 11 eV⁸⁰, não é possível comparar o estado calculado em 10,96 eV a um pico experimental. O estado 4^1A_1 (em 11,40 eV) foi comparado com um máximo de banda muito larga, enquanto que o próximo estado (5^1E) foi comparado a um leve ombro localizado em 11,75 eV (ver Tabela 4).

Outras diferenças importantes entre os resultados obtidos neste estudo e os demais são as seguintes:

- (i) Os estados 2^1E e 3^1E (ref. 81) são altamente acoplados (o que pode ser explicado pelas suas energias próximas) e compostos, principalmente, de configurações $2e^34s^1$ e $2e^34p_{a1}^1$. Neste trabalho, além da diferente notação escolhida para os orbitais Rydberg ($n=3$), os dois estados em questão não são acoplados. Em vez disso, os estados 1^1E e 2^1E são acoplados através das configurações $n3s$ e $n\sigma^*$;
- (ii) A configuração $n\sigma^*$ não é descrita nos resultados da ref. 79;
- (iii) A tendência para os valores da força do oscilador (f) obtida no presente estudo é significativamente diferente da dos outros autores, embora exista uma boa concordância entre os valores de f dos estados 2^1E e 1^1A_2 com os da ref. 81 (ver Tabela 4). Neste caso a tendência obtida para os estados de Rydberg é $3^1E > 2^1E > 2^1A_1 > 4^1E > 1^1A_2$, enquanto que no presente estudo é $2^1E > 4^1E > 3^1E > 2^1A_1 > 1^1A_2$;
- (iv) A configuração principal obtida para o estado 4^1E é $2e^35s^1$ (ref. 81), enquanto que no presente caso as configurações principais são $n3p_{a1}$ e $n\sigma^*$. No entanto, orbitais de Rydberg com maiores valores de n não foram incluídos no presente estudo.

Como pode ser visto na Tabela 4, há uma concordância razoavelmente boa entre os valores de f para os estados $n\sigma^*$ (1^1E) e $n3s$ (2^1E) e os obtidos experimentalmente na ref. 82. É importante mencionar que um fator incorreto de $1,3 \times 10^{-8}$ foi utilizado nesta última referência, em vez de $4,39 \times 10^{-9}$, que deve ser usado para o coeficiente de absorção molar (ϵ) em $L mol^{-1} cm^{-1}$ (ref. 83). Assim, os valores de f experimentais mostrados na Tabela 1 foram retirados da ref. 82 e multiplicados pela relação de $4,39 \times 10^{-9} / 1,3 \times 10^{-8}$.

O maior valor de f , dentre os dez estados estudados, foi obtido para o estado 4^1A_1 , que é compatível com uma banda bem larga e intensa, com um

máximo em 11,64 eV⁸⁰. Se compararmos os valores da força do oscilador obtidos para os estados 3^1A_1 e 4^1A_1 , fica claro que a intensidade muito elevada desta última banda é devida à configuração $\sigma\sigma^*$ (ver Tabela 4).

A Tabela 5 mostra os correspondentes resultados (para os estados singletos) MCSCF e MR-CISD obtidos a partir dos cálculos em que apenas os sete estados de menor energia são considerados no processo *state-averaging* a nível MCSCF. Como pode ser visto, as energias de excitação mudam por, no máximo, 0,15, 0,04 e 0,01 eV nos níveis MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q, respectivamente, em comparação com os valores correspondentes da Tabela 4. As alterações nos valores $\langle r^2 \rangle$ são praticamente negligenciáveis (comparar Tabelas 4 e 5). Embora os valores de f das duas transições permitidas mais fracas (isto é, $gs \rightarrow 1^1E$ e $gs \rightarrow 2^1A_1$) alterem significativamente, a tendência geral é mantida.

Tabela 5. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os primeiros sete estados singlete da molécula CH₃Cl, calculados com o conjunto de base aug-cc-pVTZ(H,Cl)/d-aug-cc-pVTZ.

Estado	MCSCF		MR-CISD			Energia de Excitação Vertical ^a		
	Peso ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	Peso ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	f ($\times 10^3$) ^d	MCSCF	MR-CISD	MR-CISD+Q
1^1A_1	0,96 gs	39,86	0,86gs	42,21	-	0,00	0,00	0,00
1^1E	0,95($n3s$)	84,04	0,58($n\sigma^*$) + 0,23($n3s$)	66,74	2,43	6,85	7,52	7,52
2^1E	0,58($n3p_{a1}$) + 0,41($n\sigma^*$)	96,33	0,60($n3s$) + 0,14($n3p_{a1}$) + 0,14($n\sigma^*$)	76,16	63,79	7,28	7,76	7,88
2^1A_1	0,98($n3p_e$)	116,07	0,88($n3p_e$)	113,26	2,78	7,71	8,70	8,88
3^1E	0,98($n3p_e$)	115,68	0,88($n3p_e$)	113,32	24,16	7,74	8,71	8,90
1^1A_2	0,98($n3p_e$)	116,08	0,89($n3p_e$)	113,69	0,00	7,77	8,75	8,95
4^1E	0,56($n\sigma^*$) + 0,39($n3p_{a1}$)	82,90	0,68($n3p_{a1}$) + 0,15($n\sigma^*$)	119,75	35,66	8,87	9,21	9,31

^aEm eV. ^bConfigurações com pesos menor que 0,1 não foram incluídas. ^cValores de $\langle r^2 \rangle$ em u.a. ^dForça do Oscilador (f) calculada com MR-CISD.

A principal diferença entre os resultados das duas tabelas é a ausência da configuração $n3p_{a1}$ no estado 1^1E ($n\sigma^*$) a nível MR-CISD, apesar de que na Tabela 4 o seu peso seja de apenas 0,17. Quando é calculado um número menor de estados, essa configuração muda para o estado 2^1E ($n3s$) (Tabela 5), com o método MR-CISD. Como consequência, o peso da configuração $n3s$ aumenta no estado 1^1E e diminui no estado 2^1E . Em resumo, os estados de energia mais elevados têm um pequeno efeito sobre as propriedades dos sete primeiros estados singletos, nos níveis MR-CISD e MR-CISD+Q.

Na Tabela 6 são mostrados os resultados para os nove estados tripletos estudados no presente trabalho. Observa-se que apenas a natureza de dois estados muda (1^3E e 2^3E) com a inclusão da correlação eletrônica dinâmica, enquanto que nos estados singletos a natureza do 4^1E também muda. (ver Tabela 4). Outra diferença importante entre os resultados dos estados nas duas multiplicidades é a redução do caráter multiconfiguracional para os estados tripletos a nível MR-CISD. Por exemplo, enquanto os pesos das configurações $n3p_{a1}$ e $n3s$ são negligenciáveis na função de onda do estado 1^3E , eles não podem ser desconsiderados na função de onda do estado 1^1E (compare Tabelas 4 e 6). Além disso, a mistura valência-Rydberg é reduzida drasticamente nos estados 1^3E , 2^3E , e 4^3E , que correspondem a estados tripletos cujos correspondentes estados singletos possuem caráter multiconfiguracional significativo (compare Tabelas 4 e 6). Consequentemente, existe uma clara distinção entre os valores médios $\langle r^2 \rangle$ para os estados de valência (~ 50 ua), $3s$ de Rydberg (~ 78 ua) e $3p$ de Rydberg (~ 112 ua). Para a maioria dos estados T o efeito de correlação eletrônica dinâmica nas energias de excitação é grande, como no caso dos estados singletos, exceto para o estado 2^3A_1 ($\sigma\sigma^*$) (Tabela 6).

O efeito da correção da extensividade a nível MR-CISD+Q é semelhante ao obtido para os estados singletos, com um aumento máximo de 0,24 eV para os estados 3^3E e 1^3A_2 . Através da comparação entre as energias de excitação dos estados singletos e tripletos fica evidente que as maiores diferenças foram obtidas para os pares de estados cujas funções de onda diferem mais, isto é, $2^3E/2^1E$ e $4^3E/4^1E$, tanto nos resultados MCSCF, quanto MR-CISD (Tabelas 4 e 6). É importante mencionar que o estado 2^3A_1 ($\sigma\sigma^*$) não tem o seu homólogo

singleto, a configuração $\sigma\sigma^*$ apenas apresenta uma importância secundária no estado 4^1A_1 . De modo semelhante ao que foi obtido para os estados singletos, os valores de energia MR-CISD+Q estão em boa concordância com os resultados correspondentes CASPT2, embora neste caso a diferença máxima seja ligeiramente maior, $\sim 0,33$ eV, obtido para o estado 4^3E .

Tabela 6. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados tripleto da molécula CH₃Cl, calculados com o conjunto de base aug-cc-pVTZ(H,Cl)/d-aug-cc-pVTZ.

Estado	MCSCF		MR-CISD		Energia de Excitação Vertical ^a			
	Peso ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	Peso ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	MCSCF	MR-CISD	MR-CISD+Q	CASPT2 ^d
1^3E	0,70($n3s$)+ 0,25($n\sigma^*$)	77,35	0,79($n\sigma^*$)	53,68	6,55	6,95	6,97	6,70
2^3E	0,42($n\sigma^*$)+ 0,30($n3p_{a1}$) +0,27($n3s$)	73,89	0,85($n3s$)	77,52	6,75	7,59	7,79	7,68
1^3A_1	0,98($n3p_e$)	112,96	0,88($n3p_e$)	110,05	7,45	8,55	8,78	8,70
3^3E	0,98($n3p_e$)	112,95	0,88($n3p_e$)	110,82	7,54	8,63	8,87	8,81
1^3A_2	0,98($n3p_e$)	112,97	0,88($n3p_e$)	111,51	7,62	8,71	8,95	8,90
4^3E	0,64($n3p_{a1}$) + 0,33($n\sigma^*$)	100,02	0,79($n3p_{a1}$)	119,62	8,26	8,99	9,18	8,85
2^3A_1	0,90($\sigma\sigma^*$)	50,67	0,84($\sigma\sigma^*$)	48,13	9,06	9,33	9,37	9,15
3^3A_1	0,96($\sigma 3s$)	79,94	0,87($\sigma 3s$)	78,58	10,10	10,78	10,87	-
5^3E	0,99($\sigma 3p_e$)	112,59	0,88($\sigma 3p_e$)	110,20	10,97	11,81	11,95	-

^aEm eV. ^bConfigurações com pesos menor que 0,1 não foram incluídas. ^cValores de $\langle r^2 \rangle$ em u.a. ^dRef. 79.

Uma diferença importante entre os resultados deste trabalho e os do CASPT2 se refere à ordenação de energia para os estados 1^3A_2 e 4^3E . Os resultados MR-CISD (MR-CISD+Q) mostram que $1^3A_2 < 4^3E$, com uma diferença de 0,28 (0,23) eV, enquanto que a nível CASPT2 tem-se $4^3E < 1^3A_2$, com uma diferença energética de apenas 0,05 eV. Tal como na reportado por Nachtigallova⁷⁹, esse ordenamento não muda com a inclusão da correlação eletrônica dinâmica (Tabela 6).

A fim de verificar como a inclusão de estados adicionais a nível MCSCF afetam os resultados MR-CISD e MR-CISD+Q dos sete estados T de mais baixa energia, foram calculados um número menor (sete) de estados tripletos. Algumas pequenas diferenças foram observadas, quando comparado os resultados mostrados na Tabela 7 com os correspondentes na Tabela 6, a nível MCSCF. Por uma questão de coerência as energias de excitação na Tabela 7 são calculadas usando a energia do estado fundamental singlete da Tabela 5.

Comparando as duas tabelas dos estados tripletos (Tabelas 6 e 7), observa-se que o caráter de valência do estado 1^3E aumenta ligeiramente. Este efeito é acompanhado por um aumento do carácter multiconfigurational da função de onda MCSCF.

Por outro lado, o peso da configuração $n\sigma^*$ no estado 2^3E diminui ligeiramente, enquanto que o peso da configuração $n3s$ aumenta substancialmente, de tal modo que este estado pode ser claramente classificado como um estado de Rydberg $n3s$ a nível MCSCF. Com o método MR-CISD, apenas os estados 2^3E e 4^3E apresentaram pequenas mudanças nos pesos das suas configurações, de tal forma que esses estados estão, agora, um pouco misturados (compare Tabelas 6 e 7).

Tabela 7. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os sete estados tripletos de mais baixa energia da molécula CH_3Cl , calculados com o conjunto de base aug-cc-pVTZ(H,Cl)/d-aug-cc-pVTZ.

Estado	MCSCF		MR-CISD		Energia de Excitação Vertical ^a		
	Peso ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	Peso ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	MCSCF	MR-CISD	MR-CISD+Q
1^3E	$0,36(n\sigma^*)+0,36(n3p_{a1})+0,27(n3s)$	75,06	$0,78(n\sigma^*)$	53,31	6,68	6,95	6,96
2^3E	$0,64(n3s)+0,33(n\sigma^*)$	73,01	$0,77(n3s)+0,10(n3p_{a1})$	77,44	6,84	7,62	7,78
1^3A_1	$0,98(n3p_e)$	111,96	$0,88(n3p_e)$	108,96	7,59	8,58	8,78
3^3E	$0,98(n3p_e)$	111,95	$0,88(n3p_e)$	109,76	7,69	8,67	8,87
1^3A_2	$0,98(n3p_e)$	111,96	$0,88(n3p_e)$	110,48	7,78	8,76	8,95
4^3E	$0,62(n3p_{a1})+0,30(n\sigma^*)$	104,93	$0,69(n3p_{a1})+0,11(n3s)$	12,88	8,34	9,02	9,18
2^3A_1	$0,92(\sigma\sigma^*)$	48,90	$0,84(\sigma\sigma^*)$	47,87	9,19	9,36	9,35

^aEm eV. ^bConfigurações com pesos menor que 0,1 não foram incluídas. ^cValores de $\langle r^2 \rangle$ em u.a.

A partir da Tabela 7, observa-se também que houve pequenas mudanças nos valores de $\langle r^2 \rangle$ dos sete estados tripletos quando comparados aos respectivos valores com os da Tabela 6. As energias de excitação mudaram por, no máximo, 0,16 e 0,05 eV para o estado 1^3A_2 nos níveis MCSCF, MR-CISD e 0,02 eV com o método MR-CISD+Q e estado 2^3A_1 , quando comparado aos valores da Tabela 6. Portanto, pode-se concluir que a inclusão de estados adicionais a nível MCSCF não altera significativamente as principais características dos primeiros sete estados tripleto nos níveis MR-CISD e MR-CISD+Q.

A Figura 12 resume os melhores resultados obtidos para as energias dos estados singletos e tripletos estudados para a molécula de CH_3Cl .

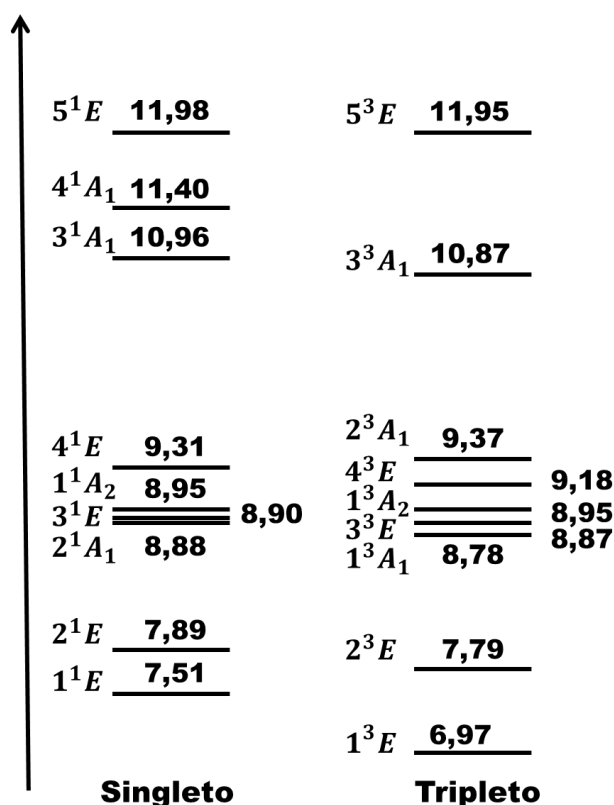


Figura 12. Energia (em eV) dos estados singletos e tripletos da molécula CH_3Cl , calculados com o método MR-CISD+Q.

Baseando-se nos resultados de Mebel e Lin⁸⁴, que relataram um estado de valência entre os dois estados de Rydberg $3p$ do fragmento CH_3 , foram realizados novos cálculos de energia de excitação vertical, incluindo no espaço ativo os orbitais σ_{CH} da molécula CH_3Cl . Esta inclusão fez-se necessária para garantir um espaço ocupado flexível e manter as formas corretas dos orbitais de Rydberg $3p(\text{C})$ de mais alta energia no estudo de dissociação da molécula. Dessa forma, foi verificado o efeito da inclusão dos orbitais σ_{CH} nas atribuições dos estados. Portanto, além dos orbitais $\sigma(\text{C} - \text{Cl})$, $\sigma^*(\text{C} - \text{Cl})$, $n_e(\text{Cl}, 3p_x, 3p_y \equiv 3p_e)$ e os de Rydberg $3s(\text{C})$, $3p_e(\text{C})$ e $3p_\sigma(\text{C})$, foram incluídos os três orbitais de valência $\sigma(\text{C} - \text{H})$. Os quatro orbitais de Rydberg foram incluídos no espaço auxiliar (AUX) e apenas monoexcitações $\text{CAS} \rightarrow \text{AUX}$ foram permitidas. Dezesesseis estados singletos (onze níveis de energia) com pesos iguais foram incluídos nos cálculos MCSCF. São eles: 1^1A_1 , 1^1E , 2^1E , 2^1A_1 , 3^1E , 1^1A_2 , 4^1E , 3^1A_1 , 4^1A_1 , 5^1E e 5^1A_1 .

Para os cálculos MR-CISD, foi utilizado um esquema de orbitais ligeiramente diferente para gerar as CSFs. Neste caso, os três orbitais σ_{CH}

foram incluídos no espaço ativo restrito (RAS). Os orbitais n_e , σ e σ^* foram incluídos no espaço CAS, enquanto que os orbitais de Rydberg $3s(C)$, $3p_e(C)$ e $3p_\sigma(C)$ compuseram o espaço auxiliar (AUX). Somente foram permitidas excitações simples RAS $\rightarrow$ CAS e CAS $\rightarrow$ AUX. O espaço CSF total foi construído através de excitações simples e duplas de todos os orbitais internos (ativo + duplamente ocupado) para todos os orbitais virtuais.

As energias de excitação vertical, obtidos com os métodos MR-CISD e MR-CISD+Q e com os conjuntos de base aug-cc-pVXZ (H,Cl)/d-aug-cc-pVXZ(C) (X = D, T) são mostradas na Tabela 8.

Os estados excitados são verticalmente assinalados às seguintes excitações (apenas as excitações dominantes são informadas; uma completa descrição das configurações e dos pesos de cada estado é dada na Tabela 8): 1^1E ($n_e \rightarrow \sigma^*$); 2^1E ($n_e \rightarrow 3s(C)$); 2^1A_1 ($n_e \rightarrow 3p_e(C)$); 3^1E ($n_e \rightarrow 3p_e(C)$); 1^1A_2 ($n_e \rightarrow 3p_e(C)$); 4^1E ($n_e \rightarrow 3p_e(C)$); 3^1A_1 ($\sigma \rightarrow 3s(C)$); 4^1A_1 ($\sigma \rightarrow 3p_\sigma(C)$); 5^1E ($\sigma \rightarrow 3p_e(C)$) e 5^1A_1 ($\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*$).

Os valores da energia vertical MR-CISD e MR-CISD+Q geralmente concordam entre si dentro de uma faixa de 0,2 eV, exceto para o estado 5^1A_1 , para o qual uma correção Davidson é maior que 1 eV. Excluindo o estado 5^1A_1 , o desvio quadrático médio (RMSD - *root-mean-square deviation*) entre os dois níveis é de aproximadamente 0,1 eV, para ambos os conjuntos de base. Por conseguinte, diferentemente do MR-CISD, o estado 5^1A_1 descrito a nível MR-CISD+Q aparece abaixo do 5^1E . Este resultado é provavelmente um artefato, já que uma alta densidade de estados é esperada na região acima de 10,0 eV⁸⁰ e apenas alguns do número total de estados dessa região foram incluídos no cálculos em virtude da alta demanda computacional.

As energias de excitação vertical dos últimos três estados são mais elevadas do que o limiar de ionização de 11,29 eV⁸⁰.

Os resultados obtidos com ambos os conjuntos de base diferem em menos que 0,3 eV, sugerindo que o conjunto de base aug-cc-pVDZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVDZ(C) é satisfatório para descrever o perfil de excitação vertical. Incluindo o estado 5^1A_1 , o RMSD entre os resultados MR-CISD com ambos os conjuntos de base é de apenas 0,04 eV e para MR-CISD+Q, é de 0,1 eV. Este

resultado suporta os cálculos subsequentes das curvas de energia potencial com o conjunto de base aug-cc-pVDZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVDZ(C).

Na Tabela 8, observa-se uma boa concordância entre os resultados obtidos com os métodos MR-CISD e MR-CISD+Q e os respectivos valores experimentais. Nota-se também uma excelente concordância entre esses resultados e os obtidos com um número menor de estados (Tabela 4). De fato, todas as modificações introduzidas no espaço ativo (aumento no número de elétrons ativos e orbitais ativos) e procedimentos computacionais gerais não afetaram os resultados teóricos significativamente.

Tabela 8. Pesos de configurações, energia de excitação vertical (em eV) e força do oscilador^a obtidos com os métodos MR-CISD e MR-CISD+Q.

Estados	Pesos ^b	Energia de Excitação Vertical				Resultados anteriores ^c	Experimental ^d
		MR-CISD	MR-CISD+Q	MR-CISD	MR-CISD+Q		
		d-aug-DZ ^e		d-aug-TZ ^f			
1 ¹ A ₁	0,86gs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1 ¹ E	0,54(nσ*)+0,24(n3s)	7,53	7,56	7,52(0,002) ^a	7,51	7,51	7,25
2 ¹ E	0,46(n3s)+0,36(n3p _σ)	7,75	7,84	7,80 (0,060)	7,90	7,89	7,75
2 ¹ A ₁	0,86(n3p _e)	8,64	8,84	8,70 (0,004)	8,90	8,88	8,82
3 ¹ E	0,88(n3p _e)	8,65	8,85	8,71 (0,022)	8,92	8,90	8,89
1 ¹ A ₂	0,88(n3p _e)	8,70	8,90	8,76 (0,000)	8,96	8,95	-
4 ¹ E	0,44(n3p _σ)+0,27(nσ*)+0,17(n3s)	9,33	9,32	9,32 (0,041)	9,32	9,31	9,20
3 ¹ A ₁	0,81(σ3s)	10,91	10,99	10,90 (0,031)	10,97	10,96	-
4 ¹ A ₁	0,71(σ3p _σ)+0,15(σσ*)	11,42	11,42	11,43 (0,340)	11,42	11,40	11,64
5 ¹ E	0,86(σ3p _e)	11,87	12,01	11,87 (0,035)	12,00	11,98	11,75
5 ¹ A ₁	0,73(σ _{CH} σ*)	12,83	11,57	12,90	11,87	-	-

^aValores em parênteses. ^bNível MR-CISD/d-aug-DZ. ^cMR-CISD+Q dos cálculos com um número menor de estados (Tabela 4). ^dRef. 80. ^eaug-cc-pVDZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVDZ(C). ^faug-cc-pVTZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVTZ(C).

5.1.3. CF₂HCl

A energia de excitação vertical para a molécula do CF₂HCl foi calculada considerando os 15 estados excitados de menor energia, sendo nove deles com simetria A' e seis com simetria A''. Foram utilizados os dados para geometria experimental da Ref. 85 na simetria da molécula, C_s.

Nas Tabelas 10, 11 e 12 são mostrados os resultados obtidos com as bases d-aug-ccpVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl), d-aug-cc-pVDZ(Cl)/aug-cc-pVDZ(H,F,C) e d-aug-ccpVDZ(C,Cl)/aug-ccpVDZ(H,F), respectivamente, e métodos MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para as energias de excitação vertical dos 15 estados singletos de mais baixa energia da molécula CF₂HCl, bem como os correspondentes valores de $\langle r^2 \rangle$ e força do oscilador.

Nas Tabelas 10-12, os estados foram ordenados segundo as energias obtidas a nível MR-CISD. Os resultados MCSCF apresentam um ordenamento diferente para alguns estados. Resultados MR-CISD mostram que o estado 4A' possui energia maior que o 3A'', já o resultado MCSCF é 3A'' > 4A', independente do conjunto de base utilizado.

Ao comparar as três tabelas (Tabelas 10-12), observa-se que os valores das propriedades estudadas praticamente não variam com a mudança da localização da função difusa, o que era esperado. Em termos de energia, as maiores variações ocorrem quando se muda a localização da função difusa do carbono para o cloro e são de 0,10 eV (para o estado 5A''), 0,08 eV (para o estado 6A'') e 0,09 eV (para os estados 6A''), com os métodos MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q, respectivamente.

Com relação a dependência do valor de $\langle r^2 \rangle$, verificou-se que a mudança da localização da função difusa do C para C e Cl ocasionou uma variação no valor dessa propriedade de no máximo 4,6% a nível MCSCF para o estado 6A'. Já para o método MR-CISD, a maior variação (4,2%) ocorreu no estado 5A'' quando se passa da base d-aug-ccpVDZ(C) para d-aug-ccpVDZ(Cl).

Quanto a força do oscilador, observa-se algumas mudanças significativas com a variação da base. Na Tabela 9 é possível observar o ordenamento de alguns estados em função de f . Apenas as bases d-aug-cc-pvDZ(C)/aug-cc-

pVDZ(H,F,Cl) e d-aug-cc-pVDZ(C,Cl)/aug-cc-pVDZ(H,F) a nível MCSCF, concordam no ordenamento.

Tabela 9. Ordenamento de alguns estados em função da intensidade de f para os diversos níveis de cálculo.

	Base	Ordenamento em função da intensidade de f
MCSCF	d-aug-cc-pVDZ(C)/ aug-cc-pVDZ(H,F,Cl)	$6A'' < 5A'' < 9A' < 4A'' < 6A'$
	d-aug-cc-pVDZ(Cl)/ aug-cc-pVDZ(H,F,C)	$5A'' < 6A' < 6A'' < 9A' < 4A''$
	d-aug-cc-pVDZ(C,Cl)/ aug-cc-pVDZ(H,F)	$6A'' < 5A'' < 9A' < 4A'' < 6A'$
MR-CISD	d-aug-cc-pVDZ(C)/ aug-cc-pVDZ(H,F,Cl)	$5A' < 3A'' < 1A'' < 6A'' < 6A' < 2A' < 4A'' < 9A' < 4A' < 7A'$
	d-aug-cc-pVDZ(Cl)/ aug-cc-pVDZ(H,F,C)	$6A' < 1A'' < 5A' < 3A'' < 2A' < 4A'' < 6A'' < 9A' < 7A' < 4A'$
	d-aug-cc-pVDZ(C,Cl)/ aug-cc-pVDZ(H,F)	$1A'' < 3A'' < 5A' < 6A' < 2A' < 6A'' < 4A'' < 9A' < 7A' < 4A'$

Observa-se também que os valores de $\langle r^2 \rangle$ são bem maiores para os estados que possuem maior contribuição de caráter de Rydberg quando comparados ao estado fundamental, revelando um caráter difuso significativo desses estados. No entanto, a natureza e, conseqüentemente, os assinalamentos de vários estados mudam com a inclusão da correlação dinâmica. Por exemplo, com o método MCSCF os estados $2A'$ e $1A''$ são classificados como estados $n3s$, enquanto que a nível MR-CISD são classificados como estados do tipo $n\sigma^*$ misturado com $n4p_z$. Por outro lado, os estados $3A'$ e $2A''$ são classificados como estados $n4p_z + n\sigma^*$ a nível MCSCF, enquanto que a nível MR-CISD são tidos como estados $n3s$. Esse efeito é independente do conjunto de base utilizado. Como mencionado anteriormente, essas alterações na ordenação dos estados estão relacionadas a mistura Rydberg-Valência e também foi observada para a molécula CH_3Cl . Observa-se apenas para a base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl) que o estado $6A'$

muda com a inclusão da correlação eletrônica e deixa de ter uma mistura Valência-Rydberg $n_y 4p_z + n_y \sigma^*$ para ter uma mistura entre estados de Rydberg $n_y 4p_y + n_y 4p_z$. Apenas para a base d-aug-cc-pVDZ(C,Cl)/aug-cc-pVDZ(H,F) as configurações principais do estado 5A" mudam de pesos com o acréscimo de correlação eletrônica. No método MCSCF, a configuração $n_x \sigma^*$ deste estado tem um peso ligeiramente maior que $n_x 4p_z$, enquanto que a nível MR-CISD o peso da primeira configuração cai bruscamente, o da segunda aumenta ligeiramente, e o estado ganha uma contribuição significativa da configuração $n_x 4p_y$.

Analisando as três tabelas (10-12), nota-se que, para a maioria dos casos, as funções de onda de vários estados a nível MR-CISD têm um caráter multiconfiguracional maior em relação aos mesmos estados a nível MCSCF, e que essa propriedade variou de acordo com a base utilizada. Com o método MR-CISD, os maiores caracteres multiconfiguracionais foram obtidos para os estados 4A' e 4A", com a base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl), 5A" e 8A' com o conjunto d-aug-cc-pVDZ(Cl)/aug-cc-pVDZ(H,F,C) e 4A', 4A", 5A" e 8A' com d-aug-cc-pVDZ(C,Cl)/aug-cc-pVDZ(H,F). Em contrapartida, os estados 6A" e 9A' possuem caráter multiconfiguracional insignificante nos dois níveis de cálculo.

A inclusão de correlação eletrônica dinâmica não só afetou a natureza dos estados como causou aumentos consideráveis na energia de excitação eletrônica, principalmente nos estados com configurações do tipo n-4p, com uma diferença máxima de 0,71 eV para o estado 3A", quando comparados os valores obtidos com os métodos MCSCF e MR-CISD. Correções de extensividade a nível MR-CISD+Q causaram uma variação pequena nas energias estudadas, de no máximo 0,20 eV. Esse efeito foi observado em todas as bases utilizadas.

Embora a simetria da molécula cause a perda da degenerescência dos orbitais n do cloro na simetria C_{3v} , a diferença na energia é pequena. Segundo Ying e Leung⁶⁶, esses orbitais diferem em apenas 0,10 eV (a nível SCF/6-31G) e condiz com os resultados apresentados por Gilbert *et al.*⁶⁴ a partir do espectro fotoeletrônico. O espectro obtido fornece apenas uma banda assimétrica, cujo potencial de ionização é de 12,6 eV para ambos os n do Cl.

Analisando as tabelas 10-12, vê-se que os estados que seriam degenerados na simetria C_{3v} também diferem ligeiramente. Os estados $n-\sigma^*$, por exemplo, apresentam uma diferença de 0,10 eV em todos os conjuntos de base utilizados. Para o restante dos estados *quasi*-degenerados a diferença máxima é de 0,14 eV.

Como existem vários estados com energias próximas representados pela mesma configuração, fez-se necessário escolher apenas um estado do tipo $n-\sigma^*$, $n-4s$ e $n-4p$ para realizar a comparação com seus respectivos valores experimentais. Os estados escolhidos são aqueles que possuem a maior força do oscilador quando comparados aos estados de mesma configuração. Este critério foi baseado no fato de que o valor de f é proporcional à altura do pico experimental. Deste modo, para os estados do tipo $n-\sigma^*$, $n-4s$ e $n-4p$ os valores que serão comparados com os respectivos dados experimentais são 8,51 eV, 9,13 eV e 9,93 eV (a nível MR-CIS+Q e base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl)).

Os resultados experimentais para as energias de excitação vertical são 8,21 eV⁶⁶, 8,00 eV⁶⁷ e mais recentemente de 8,15 eV⁶⁸, todos assinalados como $n-\sigma^*$. Para este estado, o valor obtido no presente trabalho foi de 8,51 eV. Com relação a força do oscilador, observou-se uma boa concordância com o resultado experimental. Neste estudo f equivale a 0,0086 para o estado $n_y\sigma^*$ e 0,0044 para o estado $n_x\sigma^*$, enquanto que o valor experimental obtido por Ying e Leung⁷⁹ é de 0,0043. Para o estado $n-4s$ a diferença entre a energia calculada (a nível MR-CISD+Q e base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl)) e a experimental é de apenas 0,11 eV⁶⁸. Estes mesmos autores reportam uma energia de excitação de 10,00 eV e 9,91 eV, respectivamente, para o estado $n-4p$. No presente trabalho foi obtido o valor de 9,93 eV, que se encontra em excelente concordância com os resultados experimentais. O mesmo ocorre para o estado $\sigma-4s$ (a nível MR-CISD+Q e base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl)), com um erro de apenas 0,04 eV em relação a energia obtida por Gilbert *et al.*⁶⁴, e de 0,27 eV, em comparação com a obtida por Ying e Leung⁶⁶.

Tabela 10. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula CF_2HCl , calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H, F e Cl)

Estados	MCSCF				MR-CISD				MR-CISD+Q
	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	ΔE^a
1A'	0,00	0,97(gs)	61,09		0,00	0,84(gs)	63,26		0,00
2A'	8,13	0,98($n_y 4s$)	108,18	69,72	8,52	0,67($n_y \sigma^*$)+0,16($n_y 4p_z$)	74,37	8,57	8,51
1A''	8,25	0,98($n_x 4s$)	108,69	88,53	8,63	0,67($n_x \sigma^*$)+0,17($n_x 4p_z$)	74,19	4,43	8,61
3A'	8,39	0,49($n_y 4p_z$)+0,44($n_y \sigma^*$)	95,11	7,78	8,82	0,84($n_y 4s$)	108,48	52,23	9,01
2A''	8,49	0,49($n_x 4p_z$)+0,45($n_x \sigma^*$)	94,33	0,19	8,94	0,84($n_x 4s$)	108,91	67,75	9,13
4A'	9,20	0,61($n_y 4p_y$)+0,30($n_x 4p_x$)	130,59	30,38	9,77	0,45($n_y 4p_y$)+0,28($n_x 4p_x$)+0,12($n_y \sigma^*$)	119,28	37,47	9,93
3A''	9,11	0,95($n_y 4p_x$)	134,77	2,68	9,81	0,73($n_y 4p_x$)	132,13	4,26	10,01
4A''	9,31	0,86($n_x 4p_y$)	130,16	17,56	9,90	0,43($n_x 4p_y$)+0,20($n_x 4p_z$)+0,13($n_y 4p_x$)	122,69	11,55	10,07
5A'	9,31	0,64($n_x 4p_x$)+0,20($n_y 4p_y$)	126,05	4,69	9,95	0,77($n_x 4p_x$)	133,16	1,95	10,14
6A'	9,62	0,47($n_y 4p_z$)+0,37($n_y \sigma^*$)	113,45	25,66	10,11	0,36($n_y 4p_y$)+0,36($n_y 4p_z$)	136,63	6,82	10,27
5A''	9,72	0,49($n_x 4p_z$)+0,44($n_x \sigma^*$)	107,68	9,18	10,18	0,45($n_x 4p_z$)+0,34($n_x 4p_x$)	136,21	0,70	10,34
7A'	11,09	0,81($\sigma 4s$)+0,16($\sigma 4p_z$)	106,07	45,34	11,11	0,63($\sigma 4s$)+0,18($\sigma 4p_z$)	104,05	38,03	10,93
8A'	11,66	0,70($\sigma 4p_z$)+0,15($\sigma 4s$)	123,64	148,16	11,69	0,50($\sigma 4p_z$)+0,18($\sigma 4s$)	116,68	233,51	11,51
6A''	11,95	0,99($\sigma 4p_x$)	135,29	7,90	12,05	0,85($\sigma 4p_x$)	133,48	5,99	11,91
9A'	12,05	0,90($\sigma 4p_y$)	141,15	10,49	12,13	0,79($\sigma 4p_y$)	137,99	15,35	11,96

^aEm eV. ^bConfigurações com pesos menor que 0,1 não foram incluídas. ^c $\langle r^2 \rangle$ em u.a.

Tabela 11. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula CF_2HCl , calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(Cl)/aug-cc-pVDZ(H, F e C)

Estados	MCSCF				MR-CISD				MR-CISD+Q
	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	ΔE^a
1A'	0,00	0,97(gs)	61,26		0,00	0,85(gs)	63,33		0,00
2A'	8,14	0,98($n_y 4s$)	107,30	77,09	8,51	0,65($n_y \sigma^*$)+0,18($n_y 4p_z$)	75,36	7,15	8,49
1A''	8,26	0,98($n_x 4s$)	108,10	91,68	8,61	0,65($n_x \sigma^*$)+0,19($n_x 4p_z$)	75,33	3,56	8,60
3A'	8,35	0,49($n_y 4p_z$)+0,43($n_y \sigma^*$)	94,89	5,98	8,82	0,85($n_y 4s$)	106,72	57,47	9,01
2A''	8,45	0,50($n_x 4p_z$)+0,43($n_x \sigma^*$)	94,04	0,73	8,94	0,84($n_x 4s$)	107,16	70,85	9,13
4A'	9,14	0,62($n_y 4p_y$)+0,22($n_x 4p_x$)	127,00	28,67	9,74	0,60($n_y 4p_y$)+0,15($n_y 4p_z$)	118,55	39,25	9,91
3A''	9,09	0,93($n_y 4p_x$)	133,20	3,16	9,80	0,60($n_y 4p_x$)+0,20($n_x 4p_y$)	129,02	6,99	10,00
4A''	9,23	0,84($n_x 4p_y$)	127,39	19,33	9,87	0,46($n_x 4p_y$)+0,26($n_y 4p_x$)	124,03	9,76	10,05
5A'	9,30	0,74($n_x 4p_x$)+0,17($n_y 4p_y$)	127,44	5,48	9,94	0,79($n_x 4p_x$)	131,12	6,04	10,13
6A'	9,70	0,48($n_y 4p_z$)+0,43($n_y \sigma^*$)	108,29	12,27	10,14	0,48($n_y 4p_z$)+0,23($n_y 4p_y$)	132,39	2,20	10,29
5A''	9,82	0,48($n_x 4p_z$)+0,47($n_x \sigma^*$)	104,38	10,93	10,22	0,56($n_x 4p_z$)+0,18($n_x 4p_y$)+ 0,12($n_x \sigma^*$)	130,42	1,33	10,37
7A'	11,13	0,83($\sigma 4s$)+0,15($\sigma 4p_z$)	102,40	42,75	11,14	0,63($\sigma 4s$)+0,18($\sigma 4p_z$)	100,06	36,63	10,95
8A'	11,66	0,67($\sigma 4p_z$)+0,14($\sigma 4s$)+0,13($\sigma 4p_y$)	123,63	172,65	11,69	0,46($\sigma 4p_z$)+0,19($\sigma 4s$)+0,10($\sigma \sigma^*$)	116,40	251,15	11,50
6A''	12,02	0,99($\sigma 4p_x$)	133,96	14,92	12,13	0,85($\sigma 4p_x$)	132,32	10,82	12,00
9A'	12,10	0,86($\sigma 4p_y$)+0,10($\sigma 4p_z$)	137,19	18,49	12,18	0,77($\sigma 4p_y$)	133,54	23,83	12,01

^aEm eV. ^bConfigurações com pesos menor que 0,1 não foram incluídas. ^c $\langle r^2 \rangle$ em u.a.

Tabela 12. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados eletrônicos de mais baixa energia da molécula CF_2HCl , calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(C,Cl)/aug-cc-pVDZ(H, F)

Estados	MCSCF				MR-CISD				MR-CISD+Q
	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	ΔE^a
1A'	0,00	0,97(gs)	61,19		0,00	0,84(gs)	63,30		0,00
2A'	8,13	0,98($n_y 4s$)	109,08	78,77	8,51	0,66($n_y \sigma^*$)+0,18($n_y 4p_z$)	75,35	7,73	8,50
1A''	8,25	0,98($n_x 4s$)	109,76	91,68	8,61	0,66($n_x \sigma^*$)+0,18($n_x 4p_z$)	75,26	3,46	8,60
3A'	8,36	0,51($n_y 4p_z$)+0,42($n_y \sigma^*$)	96,20	8,60	8,81	0,85($n_y 4s$)	108,90	57,83	9,00
2A''	8,46	0,51($n_x 4p_z$)+0,43($n_x \sigma^*$)	95,34	0,40	8,93	0,84($n_x 4s$)	109,36	70,31	9,13
4A'	9,14	0,63($n_y 4p_y$)+0,30($n_x 4p_x$)	129,21	24,72	9,74	0,53($n_y 4p_y$)+0,21($n_x 4p_z$)+0,10($n_y \sigma^*$)	119,46	38,50	9,90
3A''	9,07	0,94($n_y 4p_y$)	133,07	2,22	9,78	0,72($n_y 4p_x$)+0,10($n_x 4p_y$)	130,52	4,14	9,98
4A''	9,24	0,87($n_x 4p_y$)	128,92	16,01	9,87	0,50($n_x 4p_y$)+0,15($n_y 4p_x$)+0,13($n_x 4p_z$)	123,03	11,21	10,04
5A'	9,28	0,66($n_x 4p_x$)+0,22($n_y 4p_y$)	126,00	2,28	9,91	0,76($n_x 4p_x$)	131,00	4,66	10,11
6A'	9,63	0,46($n_y 4p_z$)+0,42($n_y \sigma^*$)	108,21	22,61	10,09	0,40($n_y 4p_z$)+0,30($n_y 4p_y$)	133,05	5,30	10,25
5A''	9,74	0,48($n_x \sigma^*$)+0,47($n_x 4p_z$)	103,82	12,86	10,16	0,51($n_x 4p_z$)+0,24($n_x 4p_y$)+0,10($n_x \sigma^*$)	131,47	1,92	10,31
7A'	11,10	0,82($\sigma 4s$)+0,16($\sigma 4p_z$)	105,71	42,21	11,12	0,63($\sigma 4s$)+0,18($\sigma 4p_z$)	103,54	35,80	10,94
8A'	11,65	0,70($\sigma 4p_z$)+0,14($\sigma 4s$)	124,76	158,29	11,68	0,49($\sigma 4p_z$)+0,18($\sigma 4s$)+0,10($\sigma \sigma^*$)	117,60	239,95	11,49
6A''	11,97	0,99($\sigma 4p_x$)	133,60	11,34	12,08	0,85($\sigma 4p_x$)	131,94	8,30	11,94
9A'	12,06	0,90($\sigma 4p_y$)	137,52	15,74	12,15	0,78($\sigma 4p_y$)	134,50	19,14	11,99

^aEm eV. ^bConfigurações com pesos menor que 0,1 não foram incluídas. ^c $\langle r^2 \rangle$ em u.a.

5.1.4. CFH₂Cl

Para a molécula do CFH₂Cl foram calculados os primeiros 15 estados excitados, sendo nove com simetria A' e seis com simetria A''. Da mesma forma que nos casos anteriores, o plano de simetria corresponde ao plano yz, sendo os OMs A' simétricos em relação ao plano, e os A'', antissimétricos.

Para a realização dos cálculos foram utilizados os parâmetros geométricos experimentais fornecidos por Blanco *et al.*⁸⁶ na simetria C_s.

Os resultados obtidos para as energias de excitação vertical dos primeiros 15 estados da molécula CF₂HCl, bem como seus correspondentes valores de $\langle r^2 \rangle$ e força do oscilador são mostrados nas Tabelas 13, 14 e 15, para as bases d-aug-ccpVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl), d-aug-cc-pVDZ(Cl)/aug-cc-pVDZ(H,F,C) e d-aug-ccpVDZ(C,Cl)/aug-ccpVDZ(H,F), respectivamente.

Nas Tabelas, os estados foram ordenados segundo suas energias calculadas com o método MR-CISD+Q. Observa-se algumas diferenças no ordenamento dos estados com os métodos. Resultados MR-CISD e MR-CISD+Q mostram que $2A'' > 2A'$, enquanto que o método MCSCF ordena esses estados como $2A' > 2A''$, independente do conjunto de base utilizado. Outra variação no ordenamento ocorre para os estados com configuração principal n-4p. Os métodos MCSCF e MR-CISD, independentemente da base usada, concordam que o ordenamento dos estados n-4p seja dada na forma $4A' < 3A'' < 4A'' < 5A' < 5A'' < 6A'$, enquanto que a nível MR-CISD+Q esse ordenamento varia com a base. Para d-aug-ccpVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl) a energia dos estados cresce na sequência $3A'' < 4A' < 5A'' < 4A'' < 5A' < 6A'$ e para as bases d-aug-cc-pVDZ(Cl)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl) e d-aug-ccpVDZ(C,Cl)/aug-ccpVDZ(H,F) a ordem é $4A' < 3A'' < 5A'' < 4A'' < 5A' < 6A'$.

Comparando as Tabelas 13-15, observa-se que os valores das propriedades estudadas praticamente não variam conforme muda a localização da função difusa, embora as diferenças encontradas para essa molécula sejam ligeiramente maiores do que para a espécie CF₂HCl. Analisando as energias, nota-se que as maiores variações oriundas da mudança de base são de 0,10 eV (para o estado 6A') a nível MCSCF e de 0,09 eV (para o estado 9A') a nível MR-CISD, quando se comparam os valores obtidos com as bases em que a

função difusa se localiza apenas no carbono e apenas no cloro. Para o método MR-CISD+Q, a maior variação (0,08 eV) ocorre no estado 9A', quando a função difusa deixa de ser localizada apenas no C e passa a ser no C e Cl.

Quanto à dimensão dos estados, a mudança do conjunto de base ocasionou uma variação no valor de $\langle r^2 \rangle$ de no máximo 5,52% a nível MCSCF e 6,70% a nível MR-CISD, ambos para o estado 6A', quando se comparam as Tabelas 13 e 14.

Analisando as Tabelas 13-15, observa-se que a mudança de base causa um ordenamento diferente para os estados em termos de força do oscilador. A nível MCSCF, por exemplo, os resultados com as três bases só concordam que os estados que apresentaram maiores valores de f são $8A' > 2A' > 1A'' > 6A''$ e que o menor valor é atribuído ao estado 4A''. A nível MR-CISD a concordância entre as três bases é que f diminui na sequência $8A' > 3A' > 2A'' > 7A' > 6A'' > 5A''$.

Observa-se também que a natureza e, por conseguinte, os assinalamentos de vários estados, mudam com a inclusão da correlação dinâmica. Da mesma forma como ocorreu com a molécula CF_2HCl , o método MCSCF classifica os estados 2A' e 1A'' como estados $n3s$. Porém, a nível MR-CISD esses estados possuem um maior caráter multiconfiguracional, e são classificados como $n\sigma^*$ misturado com $n4p_z$ e $n3s$. Por outro lado, os estados 3A' e 2A'' são classificados como estados $n4p_z+n\sigma^*$ a nível MCSCF, enquanto que a nível MR-CISD são tidos como estados $n3s$. Esse efeito é independente do conjunto de base utilizado. Nota-se também que as configurações principais dos estados 5A'' e 6A' mudam de pesos com o acréscimo de correlação eletrônica. Deste modo, ao passar do método MCSCF para o MR-CISD, o peso da configuração $n\sigma^*$ diminui, enquanto que o da configuração $n4p_z$ aumenta.

Das Tabelas 13-15, nota-se que quatro dos estados do tipo n-4p apresentam caráter multiconfiguracional desprezível nos dois níveis de cálculo, algo não observado para a molécula CF_2HCl .

Além de afetar a natureza de alguns estados, a inclusão de correlação eletrônica dinâmica a nível MR-CISD ocasionou aumentos consideráveis na energia de excitação eletrônica, principalmente nos estados com configurações do tipo n-4p de caráter multiconfiguracional desprezível, com uma diferença

máxima de 0,84 eV para o estado 4A". Correções de extensividade a nível MR-CISD+Q aumentaram ligeiramente as energias dos estados envolvendo as transições dos orbitais não-ligantes do Cl em no máximo 0,23 eV (estado 4A"), e ocasionou uma diminuição de no máximo 0,19 eV para estados que envolvem transições do orbital σ_{C-Cl} . Esse efeito foi observado em todas as bases utilizadas.

A simetria C_s da molécula estudada causa a perda da degenerescência dos orbitais n do cloro em relação ao observado para a simetria C_{3v} , e embora a diferença energética dos orbitais n_x e n_y seja pequena na molécula CF_2HCl , os resultados para a espécie CFH_2Cl mostram que essa diferença é significativa. Segundo Doucet *et al.*⁶⁵, a diferença entre os potenciais de ionização (PI) dos orbitais n do Cl (n_x e n_y) pode chegar a 0,59 eV. A incerteza da informação é devida à incerteza no assinalamento da banda experimental para o primeiro potencial de ionização da molécula. O segundo PI, que equivale a ionização do orbital n_y , é bem estabelecido com o valor de 12,3 eV. Uma diferença significativa nos PIs geram picos distintos de estados de mesma configuração nos espectros experimentais. Ao analisar as Tabelas 13-15, observa-se que a inclusão da correlação eletrônica favorece a diferença energética entre os estados que seriam degenerados na simetria C_{3v} e que envolvem excitações dos orbitais n do Cl. A menor diferença ocorre para os estados de configuração principal $n\sigma^*$ e é de 0,31 eV, 0,37 eV e 0,40 eV a nível MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q, respectivamente, independente da base utilizada.

Diferentes PIs experimentais foram obtidos para os orbitais não-ligantes do Cl realizado por Doucet *et al.*⁶⁵. Contudo, os mesmos autores atribuem apenas uma banda ao estado $n - \sigma^*$ com energia de transição de 7,75 eV. Também é atribuído três bandas de absorção aos estados do tipo $n - 4s$, com picos máximos em 8,10 eV, 8,38 eV e 8,82 eV, sendo este último associado ao segundo potencial de ionização, ou seja, ao estado n_y4s (ver Ref. 64). Comparando os dados obtidos por Doucet e os calculados neste estudo, propõe-se um assinalamento diferente para a banda em 8,38 eV. Ao invés de atribuí-la ao estado n_x4s , associou-se esta transição ao estado $n_y\sigma^*$. Dessa forma, a banda encontrada em 7,75 eV equivaleria apenas ao estado $n_x\sigma^*$.

Essa nova atribuição se baseia no fato de que os cálculos aqui realizados indicam que os dois estados de menor energia da molécula CFH_2Cl possuem configuração $n - \sigma^*$ e $n - 4s$, relativos ao orbital não-ligante n_x (aquele com menor PI). O estado seguinte seria o de configuração $n_y\sigma^*$, seguido por n_y4s . Com esse novo assinalamento, encontra-se um erro de 0,18 eV, 0,19 eV, 0,05 eV e 0,12 para os estados $n_x\sigma^*$, n_x4s , $n_y\sigma^*$ e n_y4s , respectivamente (a nível MR-CISD+Q e base d-aug-ccpVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl)). Uma banda de absorção com máximo em 10,04 eV foi atribuída por Doucet⁶⁵ ao estado do tipo n-4p, associada a transição do orbital n_x . Ou seja, o estado em questão tem simetria A'' . A partir da Tabela 13, nota-se que o estado do tipo n-4p de simetria A'' que mais se aproxima desse valor é o $4A''$, com energia de excitação vertical igual a 9,59 eV, diferindo em 0,45 eV do valor experimental. Contudo, se for comparado o valor da banda ao estado $6A'$, que também é do tipo n-4p, esse erro diminui para 0,10 eV. Em contrapartida, a energia calculada a nível MR-CISD+Q para o estado $\sigma4s$ (10,64 eV) está em excelente acordo com o valor experimental de 10,64 eV⁶⁴.

Tabela 13. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados mais baixos da molécula CFH₂Cl, calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H, F, Cl)

Estados	MCSCF				MR-CISD				MR-CISD+Q
	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	ΔE^a
1A'	0,00	0,96(gs)	50,66		0,00	0,85(gs)	53,23		0,00
1A''	7,36	0,92($n_x 4s$)	95,65	38,69	7,91	0,50($n_x \sigma^*$)+0,23($n_x 4p_z$)+0,13($n_x 4s$)	72,47	2,29	7,93
2A''	7,73	0,59($n_x 4p_z$)+0,31($n_x \sigma^*$)	95,71	5,09	8,14	0,74($n_x 4s$)+0,10($n_x \sigma^*$)	92,61	30,62	8,29
2A'	7,67	0,92($n_y 4s$)	95,55	84,51	8,27	0,51($n_y \sigma^*$)+0,22($n_y 4p_z$)+0,14($n_y 4s$)	72,23	16,19	8,33
3A'	8,04	0,61($n_y 4p_z$)+0,31($n_y \sigma^*$)	96,67	6,70	8,52	0,74($n_y 4s$)	93,93	54,44	8,70
3A''	8,32	0,96($n_x 4p_y$)	112,34	4,28	9,01	0,87($n_x 4p_y$)	110,99	1,81	9,17
4A'	8,20	0,98($n_x 4p_x$)	119,12	5,30	8,98	0,87($n_x 4p_x$)	117,66	14,27	9,18
5A''	9,17	0,64($n_x \sigma^*$)+0,34($n_x 4p_z$)	86,44	21,34	9,44	0,58($n_x 4p_z$)+0,24($n_x \sigma^*$)	113,41	20,33	9,54
4A''	8,52	0,98($n_y 4p_x$)	119,48	0,60	9,36	0,82($n_y 4p_x$)	117,80	3,36	9,59
5A'	8,71	0,95($n_y 4p_y$)	110,69	14,31	9,42	0,84($n_y 4p_y$)	110,45	2,15	9,60
6A'	9,53	0,63($n_y \sigma^*$)+0,34($n_y 4p_z$)	86,45	20,13	9,82	0,60($n_y 4p_z$)+0,25($n_y \sigma^*$)	112,37	18,24	9,94
7A'	10,62	0,80($\sigma 4s$)+0,17($\sigma 4p_z$)	97,30	23,15	10,81	0,62($\sigma 4s$)+0,19($\sigma 4p_z$)	94,00	30,22	10,64
8A'	11,23	0,76($\sigma 4p_z$)+0,18($\sigma 4s$)	117,57	158,78	11,41	0,52($\sigma 4p_z$)+0,23($\sigma 4s$)+0,10($\sigma \sigma^*$)	106,69	256,08	11,24
9A'	11,39	0,99($\sigma 4p_y$)	113,05	6,05	11,57	0,84($\sigma 4p_y$)	110,21	15,03	11,38
6A''	11,36	0,99($\sigma 4p_x$)	119,15	36,08	11,66	0,86($\sigma 4p_x$)	117,22	25,40	11,56

^aValores em eV. ^bConfigurações com pesos menor que 0,1 não foram incluídas. ^c $\langle r^2 \rangle$ em u.a.

Tabela 14. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados mais baixos da molécula CFH₂Cl, calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(Cl)/aug-cc-pVDZ(H, F, C)

Estados	MCSCF				MR-CISD				MR-CISD+Q
	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	ΔE^a
1A'	0,00	0,96(gs)	50,82		0,00	0,85(gs)	53,29		0,00
1A''	7,38	0,92($n_x 4s$)	92,95	44,07	7,90	0,50($n_x \sigma^*$)+0,25($n_x 4p_z$)+0,10($n_x 4s$)	71,42	1,98	7,91
2A''	7,70	0,59($n_x 4p_z$)+0,31($n_x \sigma^*$)	94,39	4,89	8,14	0,77($n_x 4s$)	91,97	33,64	8,29
2A'	7,69	0,92($n_y 4s$)	92,91	91,00	8,26	0,51($n_y \sigma^*$)+0,25($n_y 4p_z$)+0,11($n_y 4s$)	71,33	14,01	8,31
3A'	8,01	0,61($n_y 4p_z$)+0,30($n_y \sigma^*$)	95,35	7,43	8,52	0,77($n_y 4s$)	93,51	60,44	8,70
4A'	8,20	0,98($n_x 4p_x$)	114,22	8,90	8,97	0,87($n_x 4p_x$)	112,91	17,60	9,16
3A''	8,36	0,94($n_x 4p_y$)	110,68	5,61	9,05	0,87($n_x 4p_y$)	109,79	3,39	9,22
5A''	9,25	0,64($n_x \sigma^*$)+0,34($n_x 4p_z$)	81,87	20,08	9,48	0,59($n_x 4p_z$)+0,27($n_x \sigma^*$)	106,01	19,76	9,57
4A''	8,51	0,96($n_y 4p_x$)	114,62	0,01	9,35	0,86($n_y 4p_x$)	113,22	0,74	9,57
5A'	8,75	0,94($n_y 4p_y$)	109,11	2,70	9,45	0,84($n_y 4p_y$)	109,23	1,17	9,63
6A'	9,63	0,64($n_y \sigma^*$)+0,34($n_y 4p_z$)	81,67	20,70	9,88	0,58($n_y 4p_z$)+0,27($n_y \sigma^*$)	104,83	15,77	9,98
7A'	10,66	0,81($\sigma 4s$)+0,17($\sigma 4p_z$)	92,85	22,32	10,83	0,61($\sigma 4s$)+0,19($\sigma 4p_z$)	89,75	30,38	10,64
8A'	11,25	0,76($\sigma 4p_z$)+0,17($\sigma 4s$)	114,61	194,19	11,42	0,50($\sigma 4p_z$)+0,23($\sigma 4s$)+0,11($\sigma \sigma^*$)	104,39	280,07	11,24
9A'	11,48	0,99($\sigma 4p_y$)	111,64	9,38	11,67	0,84($\sigma 4p_y$)	109,13	15,62	11,47
6A''	11,40	0,99($\sigma 4p_x$)	114,28	36,89	11,69	0,86($\sigma 4p_x$)	112,41	25,84	11,58

^aValores em eV. ^bConfigurações com pesos menor que 0,1 não foram incluídas. ^c $\langle r^2 \rangle$ em u.a.

Tabela 15. Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para os estados mais baixos da molécula CFH₂Cl, calculados com o conjunto de base d-aug-cc-pVDZ(C, Cl)/aug-cc-pVDZ(H, F)

Estados	MCSCF				CI				MR-CISD+Q
	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	ΔE^a	Assinalamento ^b	$\langle r^2 \rangle^c$	$f(\times 10^3)$	
1A'	0,00	0,96(gs)	50,72		0,00	0,85(gs)	53,25		0,00
1A''	7,36	0,92($n_x 4s$)	95,59	42,87	7,90	0,51($n_x \sigma^*$)+0,24($n_x 4p_z$)+0,11($n_x 4s$)	72,43	1,98	7,91
2A''	7,70	0,60($n_x 4p_z$)+0,31($n_x \sigma^*$)	96,30	5,74	8,13	0,76($n_x 4s$)	93,57	33,13	8,28
2A'	7,67	0,92($n_y 4s$)	95,49	89,09	8,27	0,51($n_y \sigma^*$)+0,24($n_y 4p_z$)+0,12($n_y 4s$)	72,28	14,97	8,31
3A'	8,01	0,62($n_y 4p_z$)+0,30($n_y \sigma^*$)	97,28	7,49	8,51	0,76($n_y 4s$)	94,89	58,07	8,69
4A'	8,18	0,98($n_x 4p_x$)	116,52	8,85	8,95	0,87($n_x 4p_x$)	115,17	17,10	9,15
3A''	8,31	0,96($n_x 4p_y$)	111,80	4,35	9,00	0,87($n_x 4p_y$)	110,54	1,94	9,17
5A''	9,19	0,65($n_x \sigma^*$)+0,33($n_x 4p_z$)	83,92	22,25	9,43	0,58($n_x 4p_z$)+0,25($n_x \sigma^*$)	110,32	21,54	9,53
4A''	8,49	0,97($n_y 4p_x$)	116,92	0,31	9,33	0,84($n_y 4p_x$)	115,42	1,89	9,56
5A'	8,70	0,95($n_y 4p_y$)	110,16	6,44	9,41	0,84($n_y 4p_y$)	110,00	0,52	9,59
6A'	9,55	0,64($n_y \sigma^*$)+0,33($n_y 4p_z$)	83,90	22,22	9,82	0,59($n_y 4p_z$)+0,37($n_y \sigma^*$)	109,38	18,67	9,93
7A'	10,62	0,80($\sigma 4s$)+0,17($\sigma 4p_z$)	96,93	21,33	10,81	0,62($\sigma 4s$)+0,19($\sigma 4p_z$)	93,72	29,03	10,64
8A'	11,22	0,76($\sigma 4p_z$)+0,18($\sigma 4s$)	116,83	170,29	11,40	0,51($\sigma 4p_z$)+0,23($\sigma 4s$)+0,10($\sigma \sigma^*$)	106,28	264,37	11,23
9A'	11,40	0,99($\sigma 4p_y$)	112,53	6,94	11,59	0,84($\sigma 4p_y$)	109,82	13,70	11,41
6A''	11,37	0,99($\sigma 4p_x$)	116,58	36,64	11,67	0,86($\sigma 4p_x$)	114,74	25,74	11,57

^aValores em eV. ^bConfigurações com pesos menor que 0,1 não foram incluídas. ^c $\langle r^2 \rangle$ em u.a.

5.2 Curvas de Energia Potencial

A energia de excitação vertical discutida anteriormente é, na aproximação Franck-Condon, apenas o primeiro passo na descrição da fotodissociação dinâmica. Logo após a excitação vertical, o pacote de ondas irá evoluir na superfície da energia potencial (PES) de acordo com sua topografia, que controla a dinâmica da fotodissociação.

5.2.1. CF₃Cl

Os cálculos MCSCF das curvas de energia potencial foram realizados a partir de um espaço CAS contendo 8 elétrons (dois do orbital n_F , quatro dos orbitais n_e e dois do orbital ligante σ_{C-Cl}) e cinco orbitais (n_F , n_e , σ_{C-Cl} e σ^*_{C-Cl}). Os quatro orbitais de Rydberg $ns(C)$, $np_\sigma(C)$ e $np_e(C)$ foram incluídos no espaço auxiliar (AUX) e apenas monoexcitações CAS $\rightarrow$ AUX foram permitidas. Esses orbitais R possuem $n=3$ ou 4 caso se localizem no C ou Cl, respectivamente. A localização desses orbitais dependerá da distância C-Cl, como será detalhado posteriormente.

Ao todo, foram incluídos nos cálculos com simetria C_s 16 estados singletos com pesos iguais, sendo 10 com simetria A' e 6 A'' . Como a simetria real ao longo das curvas de energia potencial é C_{3v} e os cálculos foram realizados usando a simetria C_s , é necessário calcular as energias médias usando os pares corretos de raízes A' e A'' para obter as energias dos estados E. Na geometria de equilíbrio a correspondência entre as diferentes simetrias, bem como o assinalamento dos estados, podem ser visualizados na Tabela 16.

Tabela 16. Correspondência entre as simetrias C_{3v} e C_s e o assinalamento dos diversos estados da molécula CF_3Cl para a geometria otimizada.

Simetria C_{3v}	Simetria C_s	Assinalamento
1^1A_1	$1^1A'$	Estado fundamental
1^1E	$2^1A' + 1^1A''$	$n_e \rightarrow \sigma^*$
2^1E	$3^1A' + 2^1A''$	$n_e \rightarrow 4s(Cl)$
2^1A_1	$4^1A'$	$n_e \rightarrow 4p_e(Cl)$
3^1E	$5^1A' + 3^1A''$	$n_e \rightarrow 4p_e(Cl)$
1^1A_2	$4^1A''$	$n_e \rightarrow 4p_e(Cl)$
4^1E	$6^1A' + 5^1A''$	$n_e \rightarrow 4p_\sigma(Cl)$
3^1A_1	$7^1A'$	$\sigma \rightarrow 4s(Cl)$
4^1A_1	$8^1A'$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
5^1E	$9^1A' + 6^1A''$	$\sigma \rightarrow 4p_e(Cl)$
5^1A_1	$10^1A'$	$\sigma \rightarrow 4p_\sigma(Cl)$

Nos cálculos MR-CISD o esquema foi um pouco diferente em relação ao MCSCF. O orbital n_F foi incluído no espaço RAS, os orbitais n_e , σ_{C-Cl} e σ^*_{C-Cl} permaneceram no CAS e os de Rydberg no espaço AUX. Apenas mono excitações RAS $\rightarrow$ CAS e CAS $\rightarrow$ AUX foram permitidas. As CSFs totais foram formadas por excitações simples e duplas dos orbitais ativos e duplamente ocupados (isto é, do espaço interno) em todos os orbitais virtuais.

As geometrias utilizadas nas curvas de energia potencial foram calculadas a partir de um *scan* relaxado ao longo da coordenada C-Cl para o estado fundamental com o método MR-CISD, usando apenas os orbitais n_e , σ e σ^* no espaço CAS nos níveis MCSCF e MR-CISD. Para cada geometria parcialmente otimizada, os cálculos *single-point* foram realizados usando os esquemas de orbitais CAS $\rightarrow$ AUX e RAS $\rightarrow$ CAS $\rightarrow$ AUX mencionados acima nos níveis MCSCF e MR-CISD, respectivamente, para estados $10A'$ e $6A''$. Como a localização dos orbitais de Rydberg nos átomos de Cl ou C depende da distância de C-Cl, as curvas de energia potencial foram computadas com o conjunto de base mista aug-cc-pVDZ(F)/d-aug-cc-pVDZ(C,Cl).

O método MR-CISD+Q foi usado para amenizar erros de extensividade no tamanho do método MR-CISD.

As curvas de energia potencial de todos os estados eletrônicos calculadas sob restrição de simetria C_s ao longo da coordenada C-Cl, podem ser visualizadas na Figura 13, para os estados C_{3v} correspondentes.

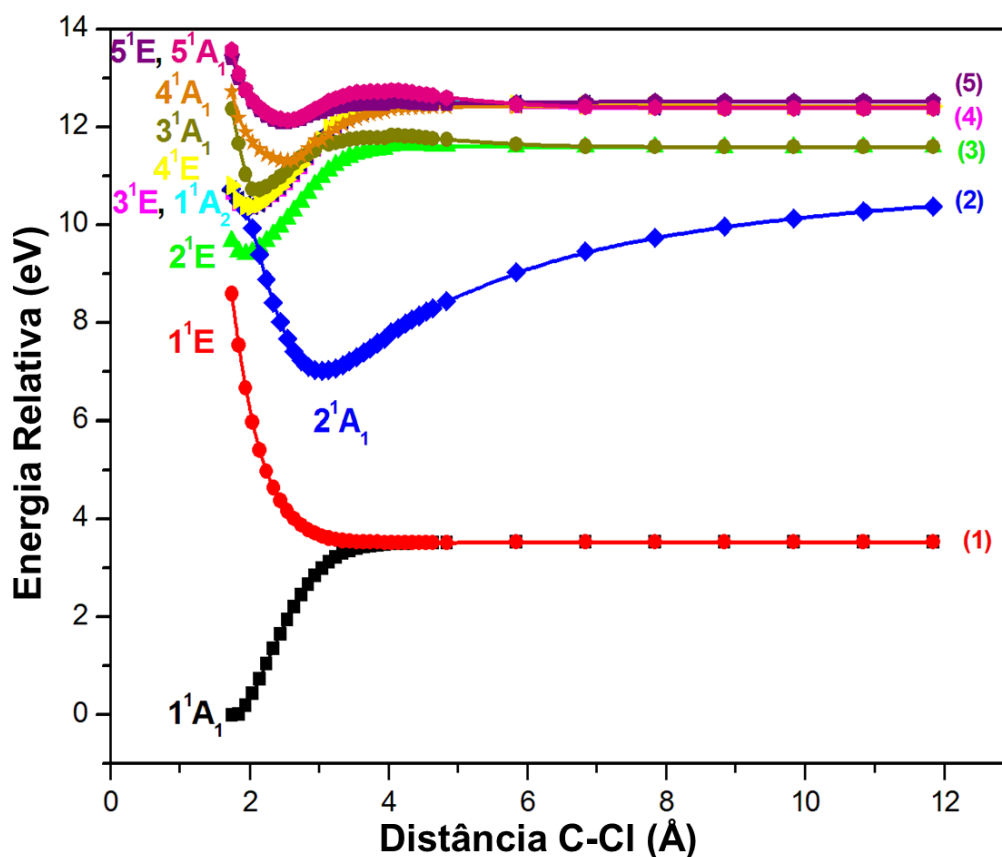


Figura 13: Curvas de energia potencial ao longo da coordenada C-Cl, calculadas a nível MR-CISD+Q/d-aug-cc-pVDZ(C,Cl)/aug-cc-pVDZ (F). Os limites de dissociação são: (1) CF_3 (1^2A_1) + Cl (^2P); (2) CF_3^+ ($1^1A_2''$) + Cl^- (1^1S); (3) CF_3 (2^2A_1) + Cl (^2P); (4) CF_3 (1^2E) + Cl (^2P); (5) CF_3 (3^2A_1) + Cl (^2P).

A dissociação ao longo das duas curvas de energia potencial mais baixas (1^1A_1 e 1^1E) leva aos fragmentos CF_3 e Cl no estado eletrônico fundamental - $CF_3(1^2A_1) + Cl(^2P)$. O caráter dos orbitais moleculares envolvidos nessas PES muda suavemente à medida que aumenta a distância interatômica C-Cl, a partir do conjunto inicial de MOs descrito acima para os orbitais esperados pertencentes aos fragmentos isolados. Ao longo da dissociação, a mudança mais significativa

ocorre nos orbitais moleculares σ e σ^* , em CF_3Cl , que se transformam em n_σ (Cl) e $2p_\sigma$ (CF_3), no limite de dissociação, e é acompanhado pela seguinte mudança de configuração do estado fundamental: $(\sigma)^2(\sigma^*)^0$ no mínimo e $(n_\sigma)^1(2p_\sigma)^1$ no limite de dissociação. Os cruzamentos evitados são também responsáveis pelas alterações de caráter da função de onda, que garantem o limite de dissociação correto, como será discutido mais adiante. A curva potencial ao longo do primeiro estado excitado (1^1E), verticalmente assinalada como $(n_e)^1(\sigma^*)^1$, evolui para a configuração $(n_e)^1(2p_\sigma)^1$ ao longo de uma típica curva repulsiva, conduzindo também ao limite de dissociação do estado fundamental (Figura 13).

À medida que a distância interatômica C-Cl aumenta para aproximadamente 2,5 Å, o caráter dos orbitais de Rydberg também muda suavemente de um orbital 4s (centrado no átomo de Cl, na geometria de equilíbrio) a um 3s (centrado no átomo de C, no fragmento CF_3). Os orbitais de Rydberg $4p_\sigma$ (Cl) e $4p_e$ (Cl) sofrem alterações semelhantes, tornando-se $3p_\sigma$ (C) e $3p_e$ (C), respectivamente. Essas mudanças justificam a conexão (ao longo da curva 2^1E) entre a configuração assinalada verticalmente $(n_e)^1(4s)^1$ e a configuração $(n_e)^1(3s)^1$, esta última observada no limite de dissociação CF_3 (2^2A_1) + Cl (2^2P).

5.2.1.1. As Curvas de Energia Potencial na Simetria 1^1E

Os perfis das energias potenciais com ênfase nas curvas 1^1E são mostrados na Figura 14. A análise das curvas potenciais $2^1\text{E} - 5^1\text{E}$ sugere que as geometrias de energias mínimas locais podem ser encontradas próximas a 1,9 Å (2^1E , 3^1E e 4^1E) e 2,4 Å (5^1E). Aqui, a otimização da geometria foi realizada para localizar a geometria mínima de energia somente ao longo da curva potencial 2^1E (n_e4s), e esse resultado será discutido no tópico “fluorescência”. É importante ressaltar que as otimizações totais de geometria dos outros mínimos ao longo das curvas 3^1E , 4^1E e 5^1E não são viáveis devido à presença de estados degenerados nessas regiões (Figura 14A).

Análises das PES mostram que as configurações $(n_e)^1(4p_e)^1$ e $(n_e)^1(3p_e)^1$ são conectadas ao longo da curva 3^1E , dando origem ao limite de dissociação CF_3

(1^2E) + Cl ($2P$). A configuração $(n_e)^1(4p_e)^1$ é dominante na curva 1^1A_2 e também está ligada à configuração $(n_e)^1(3p_e)^1$, observada a maiores distâncias, contribuindo para o limite de dissociação CF_3 (1^2E) + Cl ($2P$).

Ao longo das curvas 4^1E e 5^1E , as configurações $(n_e)^1(4p_\sigma)^1$ e $(\sigma)^1(4p_e)^1$ são atreladas às configurações $(n_e)^1(3p_\sigma)^1$ e $(n_\sigma)^1(3p_e)^1$, respectivamente, devido às mudanças nas configurações dos orbitais. Um cruzamento evitado em aproximadamente 4,0 Å, entre as curvas 4^1E e 5^1E (Figura 14B) transfere o carácter $(n_\sigma)^1(3p_e)^1$ do estado superior para o estado inferior, originando o limite de dissociação CF_3 (3^2A_1) + Cl ($2P$), ao longo da curva 5^1E . Este é o único cruzamento evitado importante ao longo das curvas 1^1E , nesta região, justificando o aparecimento dos diferentes estados excitados do fragmento CF_3 e limites de dissociação.

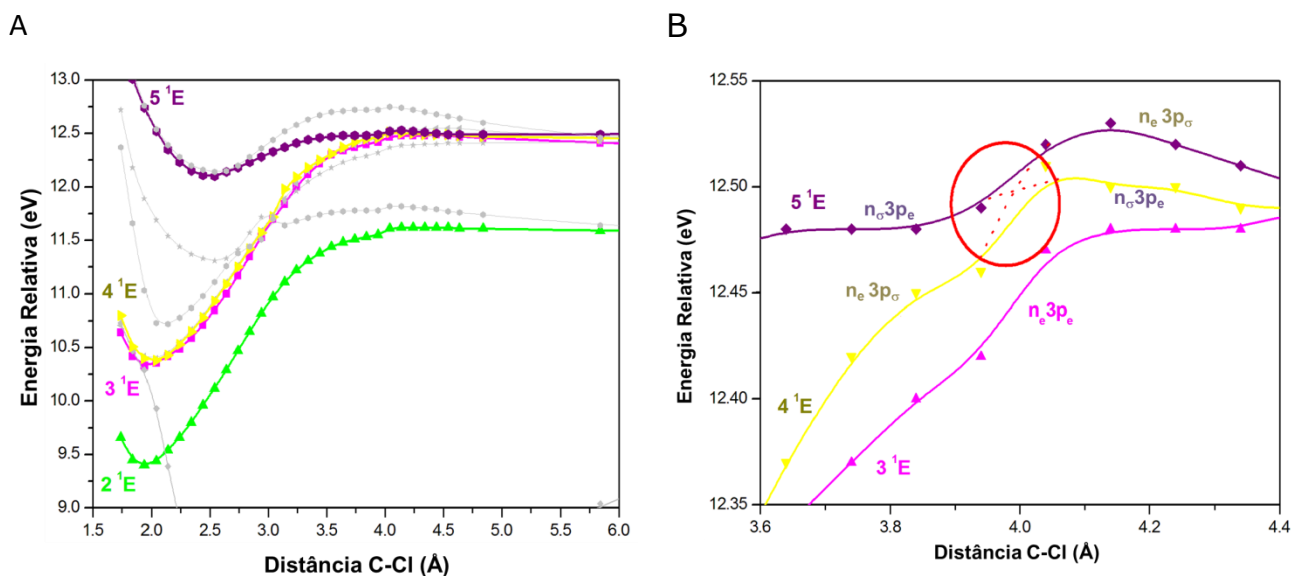


Figura 14: Curvas de energia potencial relaxadas para estados 1^1E ao longo da coordenada C-Cl. (A) Visão geral. (B) Vista detalhada mostrando o cruzamento evitado.

5.2.1.2. As Curvas de Energia Potencial na Simetria $^1A_1$

Ao longo da dissociação, alguns cruzamentos evitados podem ser observados entre as curvas $^1A_1$, como exemplifica a Figura 15. O primeiro está localizado em aproximadamente 1,8 Å, e ocorre entre os estados 3^1A_1 e 4^1A_1 com a troca das configurações $\sigma 4s$ e $\sigma\sigma^*$. O segundo cruzamento evitado, em torno de 2,1 Å, permite a transferência do carácter $\sigma\sigma^*$ do estado 3^1A_1 para o estado 2^1A_1 , enquanto que o primeiro adquire o carácter $n_e 4p_e$. À medida que a distância C-Cl aumenta, os orbitais moleculares mudam e, em torno de 2,5 Å, as configurações dominantes dos estados 2^1A_1 e 3^1A_1 são mais bem descritas como $n_\sigma 2p_\sigma$ e $n_e 3p_e$, respectivamente, enquanto que a configuração dominante do estado fundamental se torna $(n_\sigma)^2(2p_\sigma)^0$ (Fig. 15B).

Outro cruzamento evitado ocorre entre os estados 2^1A_1 e 1^1A_1 e conduz a configuração $(n_\sigma)^2(2p_\sigma)^0$ para o estado 2^1A_1 , enquanto que a configuração do estado eletrônico de menor energia se torna $(n_\sigma)^2(2p_\sigma)^1$, permitindo uma dissociação homolítica no estado fundamental. Em aproximadamente 3,0 Å, observa-se o quarto cruzamento evitado entre os estados 3^1A_1 e 4^1A_1 , promovendo a permuta das configurações $n_\sigma 3s$ e $n_e 3p_e$, o último descrevendo o estado 4^1A_1 . Os estados 4^1A_1 , 1^1A_2 , 3^1E e 4^1E são, neste ponto, quase degenerados e descritos como configuração $n_e 3p_e$ (Fig. 15A).

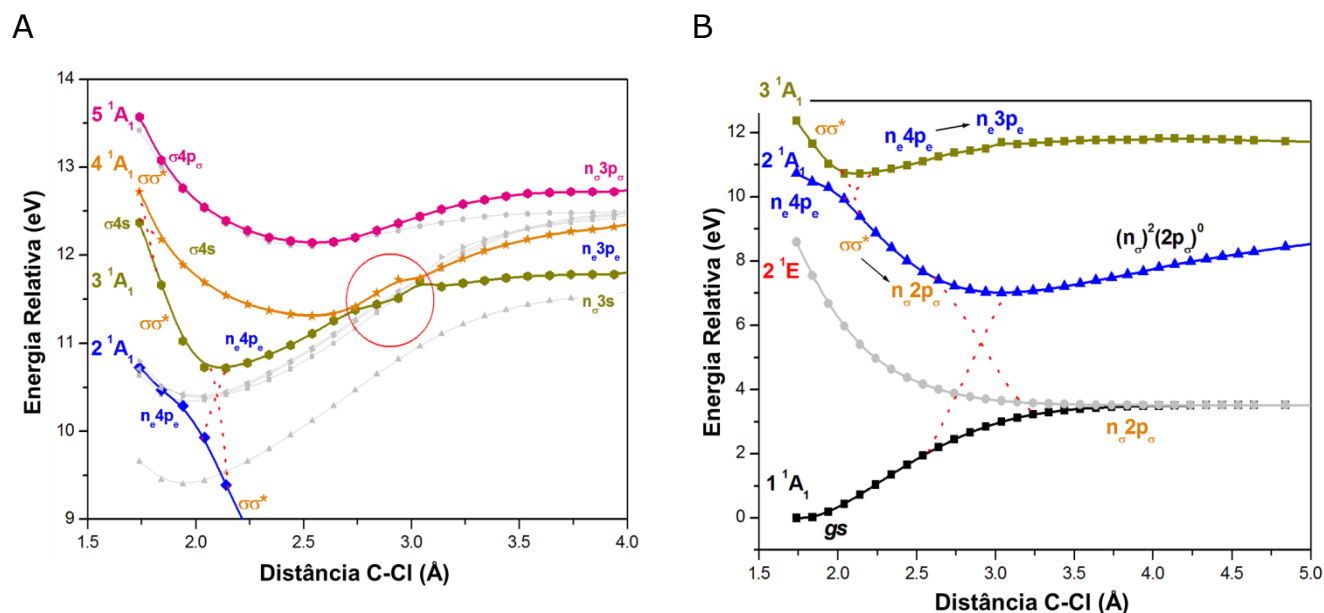


Figura 15. Curvas de energia potencial relaxadas para estados $1A_1$ ao longo da coordenada CCl. (A) Visão geral. (B) Visão detalhada mostrando o cruzamento evitado.

Outros cruzamentos evitados, entre 15–20 Å, são observados entre os estados 5^1E e 4^1E , 4^1E e 3^1E e 4^1A_1 e 5^1A_1 , ocasionando a transferência da configuração $(n_e)^1(3p_e)^1$ para as curvas superiores, 5^1A_1 , 5^1E e 4^1E . A curva 3^1E se separa da curva 4^1E e se degenera com a curva 4^1A_1 , convergindo ambas para a configuração $(n_e)^1(3p_\sigma)^1$ e para o limite de dissociação CF_3 (3^2A_1) + Cl (^2P). Consequentemente, as curvas 4^1E , 5^1E , 1^1A_2 e 5^1A_1 tornam-se degeneradas e convergem para o limite de dissociação CF_3 (1^2E) + Cl (^2P), com a configuração $(n_e)^1(3p_e)^1$.

5.2.1.3. Uma Proposta para o Mecanismo de Fluorescência

A análise da curva 2^1E (estados $3^1A'$ e $2^1A''$ na simetria C_s) sugere uma geometria com energia mínima local em aproximadamente 1,9 Å. Para verificar se o ponto em questão realmente se trata de um mínimo, foi realizada uma otimização completa na raiz $3^1A'$ (espera-se que a otimização na raiz $2^1A''$ leve à mesma geometria) e, em seguida, com a nova geometria, realizou-se um cálculo *single-point* envolvendo os estados 1^1A_1 , 1^1E e 2^1E . Nestes cálculos os orbitais

n_F , n_e , σ e σ^* foram incluídos no espaço CAS, a nível MCSCF, enquanto que a nível MR-CISD o orbital n_F permaneceu no espaço duplamente ocupado e os outros três no CAS. Em ambos os níveis de cálculo o orbital de Rydberg 4s (Cl) foi incluído no espaço AUX e apenas excitações simples CAS $\rightarrow$ AUX foram permitidas. Com os resultados foi possível concluir que quando a molécula é excitada ao estado n_e4s o sistema é submetido ao efeito Jahn-Teller (JT) e conduzido a uma redução de simetria de C_{3v} para C_s , onde as raízes $3^1A'$ e $2^1A''$ deixam de ter energias iguais. Contudo, o efeito JT sofrido é pequeno, uma vez que a saída da simetria C_{3v} é pequena. Nesta geometria de mínima energia, a distância interatômica C-Cl é de 2,036 Å, como mostra a Figura 16.

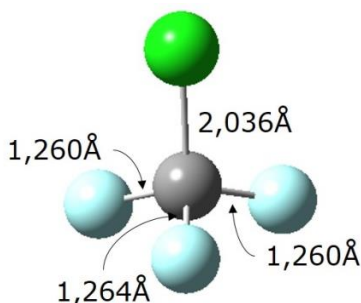


Figura 16. Geometria da molécula CF_3Cl otimizada no estado n_e4s .

Como o cálculo de frequência confirma que esta geometria é um mínimo, a fluorescência do estado 2^1E para o estado inferior seguinte, 1^1E , pode ocorrer na região visível (com uma diferença de energia de $\sim 2,7$ eV, ou seja, 460 nm, calculada com o método MR-CISD+Q). Além disso, a fluorescência pode, também, ser devida à transição do 2^1E para o estado fundamental, em aproximadamente 148 nm (8,4 eV, no nível MR-CISD+Q). As transições acompanhadas por possíveis emissões de fluorescência estão representadas na Figura 17A.

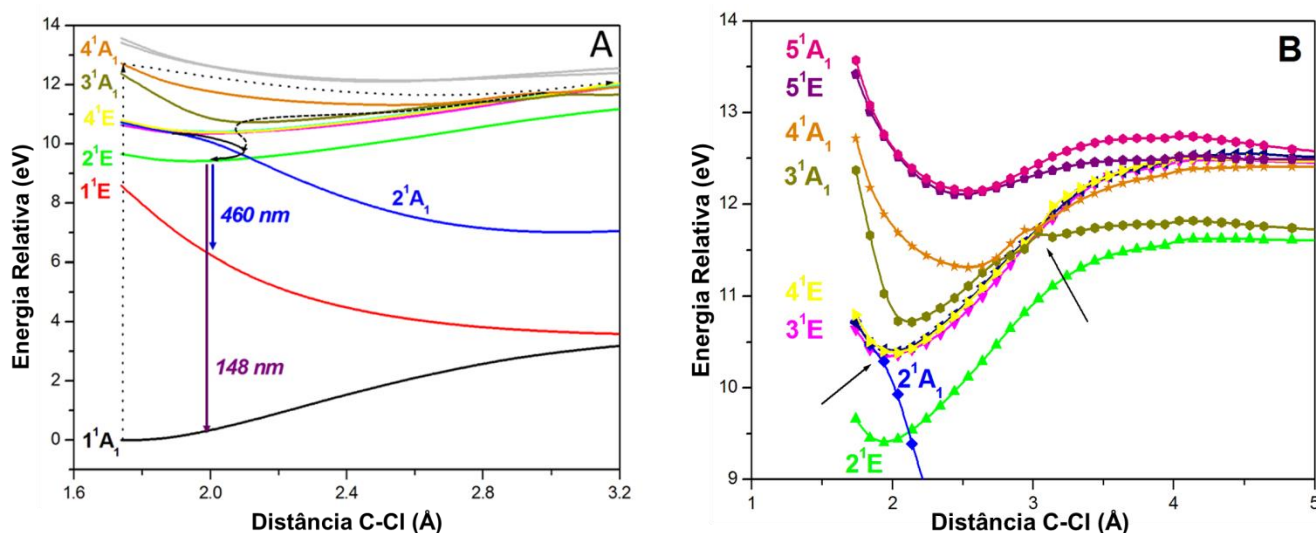


Figura 17: Possíveis emissões de fluorescência (A) e prováveis interseções cônicas entre vários estados (B) da espécie CF_3Cl .

Alternativamente, quando o sistema relaxa até o mínimo de 2^1E , ele pode evoluir (após uma redução de simetria adicional) para uma interseção cônica de três estados, em aproximadamente 2,2 Å. Na simetria C_s , estes correspondem aos estados $3^1\text{A}'$, $2^1\text{A}''$ (ambos caracterizados pela configuração n_e4s na simetria C_{3v}) e o $4^1\text{A}'$ ($\sigma\sigma^*$). Múltiplos cruzamentos associados com esta e outras possíveis interseções cônicas de multi-estados são indicados por setas na Figura 17B, que também fornece uma visão detalhada das curvas potenciais dos estados 1^1A_1 e 1^1E . Tentativas de localizar uma geometria otimizada para esta intersecção cônica de três estados não tiveram êxito devido às dificuldades intrínsecas relativas ao problema. À medida que o estado $\sigma\sigma^*$ se torna o estado iônico para maiores distâncias de ligação, ele pode, por sua vez, atingir uma interseção cônica com o estado $2p_\sigma^1n_\sigma^1$ (na simetria A'), produzindo o $\text{CF}_3(1^2\text{A}_1) + \text{Cl}(^2\text{P})$ no limite de dissociação.

Observa-se na figura 17A que, uma vez no estado 4^1E , o sistema pode: (i) seguir diretamente a via descendente de 2^1A_1 até finalmente encontrar seu mínimo (o estado iônico), a partir do qual pode facilmente encontrar uma intersecção cônica com o estado 1^1E (Fig. 15B), produzindo ambos os fragmentos no estado fundamental; (ii) decair para 2^1E via 2^1A_1 , conduzindo a fluorescência; ou (iii) decair para 2^1E via 2^1A_1 , retornar a 2^1A_1 , e então seguir sua via

descendente, como em (i). Estas três vias são conduzidas pelos cruzamentos múltiplos entre 4^1E , 3^1E , $1A_2$ e 2^1A_1 (Figura 17B). Portanto, o relaxamento para 2^1A_1 , seguido por dissociação (vias (i) e (iii) acima), pode competir com a fluorescência de 2^1E (via (ii)). Este mecanismo é consistente com a diminuição dos rendimentos quânticos de fluorescência máxima para as moléculas CF_3X ($X = H, Cl, Br$) à medida que a ligação C-X se enfraquece⁷⁶.

Como foi relatado que a fluorescência de CF_3Cl é devida à geração de radicais CF_3 , a queda acentuada dos rendimentos quânticos de fluorescência, para energias de excitação maiores do que $\sim 11,5$ eV⁷⁶, é consistente com a dissociação direta com $CF_3^* + ^*Cl$ (Fig. 14) em estados excitados não emissores.

5.2.1.4. A Relaxação Não-Adiabática e a Formação de Cloreto

Segundo artigo publicado por Simpson *et al.*⁸⁷, na escala de energia utilizada no estudo, os resultados experimentais não detectaram íons negativos por espectrometria de massa após uma fotoexcitação por vácuo-UV do CF_3Cl . Na verdade, o início relatado para a produção de Cl^- oriundos do CF_3Cl é 16,1 eV⁸⁸. As curvas obtidas nesta tese sugerem uma explicação para este fato.

As curvas de energia potencial mostradas nas Figuras 15-19 indicam que as excitações na região de energia de $\sim 9,6$ a 13,5 eV podem produzir fragmento excitado (CF_3^*) ou fragmentos no estado fundamental. CF_3^* pode provir de dissociação direta de estados de Rydberg mais elevados ou de cruzamentos entre estes e outros estados de Rydberg próximos.

Excitação para o 4^1E , estado com maior força do oscilador (f igual a 0,445) e energia vertical de $\sim 10,76$ eV (nível de MR-CISD+Q, Tab. 3), pode levar o sistema a relaxar rapidamente para o estado 2^1A_1 , já que a distância de ligação C-Cl $\sim 1,75$ Å já é compatível com uma região de múltiplos cruzamentos, como indicado na Figura 17B.

No caso de excitação para o estado 3^1A_1 (a 12,26 eV), aquele com a segunda maior força do oscilador (0,256), espera-se que o sistema relaxe rapidamente, aumentando a distância C-Cl para $\sim 2,9$ Å, a partir da qual uma

cascata de processos não-adiabáticos pode ser responsável por trazer a molécula para estados excitados inferiores.

Os dois pontos principais mostrados na Figura 17B são compatíveis com esta cascata não-adiabática: (1) os cruzamentos múltiplos entre os estados 4^1A_1 , 3^1A_1 , 4^1E , 3^1E e 1^1A_2 próximos a 2,8 Å; e (2) os múltiplos cruzamentos entre os estados 4^1E , 3^1E , 1^1A_2 e 2^1A_1 na região próxima a 1,8 Å. Como o único estado (2^1A_1) que pode levar à formação de Cl^- (e CF_3^+) forma uma interseção cônica com o estado $(n_\sigma)^1(2p_\sigma)^1$, o estado 2^1A_1 é facilmente desativado, levando à formação dos fragmentos neutros CF_3 e Cl (ver Fig. 15B). Desta forma, pode-se supor que a relaxação não-adiabática previne a formação de Cl^- .

5.2.2. CH_3Cl

Para os cálculos das curvas de energia potencial da molécula CH_3Cl foi utilizado um espaço ativo contendo 12 elétrons (quatro dos orbitais n_e , dois da ligação σ , e seis dos orbitais σ_{CH}), sete orbitais no CAS (os orbitais n_e , σ e σ^* , e os três orbitais de valência σ_{CH}) e quatro orbitais de Rydberg ($3s(C)$, $3p_\sigma(C)$, $3p_e(C)$) no espaço auxiliar (AUX). Os orbitais σ_{CH} foram incluídos nesta parte do estudo uma vez que, de acordo com os resultados obtidos por Mebel e Lin⁸⁵, há um estado de valência entre os dois estados $3p$ do fragmento CH_3 . Além disso, a inclusão destes orbitais é crucial para garantir um espaço ativo flexível e, também, para manter as formas corretas dos orbitais de Rydberg $3p(C)$ de mais alta energia após a dissociação. Apenas monoexcitações $CAS \rightarrow AUX$ foram permitidas. Dezesesseis estados singletos com pesos iguais foram incluídos nos cálculos MCSCF.

Como a simetria real da molécula é C_{3v} , fez-se necessário calcular as energias médias dos pares corretos das raízes A' e A'' (na simetria C_s) para obter as energias dos estados E . Na geometria de equilíbrio, a correspondência entre as diferentes simetrias, bem como o assinalamento dos estados, são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Correspondência entre as simetrias C_{3v} e C_s e o assinalamento dos diversos estados da molécula CH_3Cl .

Simetria C_{3v}	Simetria C_s	Assinalamento
1^1A_1	$1^1A'$	Estado fundamental
1^1E	$2^1A' + 1^1A''$	$n_e \rightarrow \sigma^*$
2^1E	$3^1A' + 2^1A''$	$n_e \rightarrow 3s(C)$
2^1A_1	$4^1A'$	$n_e \rightarrow 3p_e(C)$
3^1E	$5^1A' + 3^1A''$	$n_e \rightarrow 3p_e(C)$
1^1A_2	$4^1A''$	$n_e \rightarrow 3p_e(C)$
4^1E	$6^1A' + 5^1A''$	$n_e \rightarrow 3p_\sigma(C)$
3^1A_1	$7^1A'$	$\sigma \rightarrow 3s(C)$
4^1A_1	$8^1A'$	$\sigma \rightarrow 3p_\sigma(C)$
5^1E	$9^1A' + 6^1A''$	$\sigma \rightarrow 3p_e(Cl)$
5^1A_1	$10^1A'$	$\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*$

Para os cálculos MR-CISD, os três orbitais σ_{CH} foram incluídos no espaço ativo restrito (RAS), enquanto que os orbitais n_e , σ e σ^* foram incluídos no espaço CAS, e os orbitais de Rydberg $3s(C)$, $3p_e(C)$ e $3p_\sigma(C)$ incluídos no espaço auxiliar (AUX). Somente foram permitidas excitações simples RAS $\rightarrow$ CAS e CAS $\rightarrow$ AUX. Assim, as CSFs foram geradas através de excitações simples e duplas de todos os orbitais internos (ativo + duplamente ocupado) para todos os orbitais virtuais. Correções de extensividade foram realizadas através do método generalizado de Davidson (MR-CISD+Q).

Nos cálculos foram utilizados os conjuntos de base aug-cc-pVXZ ($X = D, T$) para H e Cl e d-aug-cc-pVXZ ($X = D, T$) para o C. Como no caso do CF_3Cl , a função de base difusa foi centrada no átomo de C porque os orbitais de Rydberg se tornam mais localizados no fragmento CH_3 conforme a distância C-Cl aumenta.

As curvas de energia potencial em função da distância de ligação C-Cl foram obtidas a partir das geometrias parcialmente otimizadas para o estado fundamental (*scan* relaxado ao longo da distância C-Cl) com o método MR-CISD utilizando apenas os orbitais n_e , σ e σ^* no CAS em ambos os níveis MCSCF e MR-

CISD. Para cada geometria, foram realizados cálculos *single-point* utilizando o esquema CAS $\rightarrow$ AUX e RAS $\rightarrow$ CAS $\rightarrow$ AUX nos níveis MCSCF e MR-CISD, respectivamente. As curvas de energia potencial foram calculadas com os conjuntos de base mista aug-cc-pVDZ (H, Cl)/d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVTZ (H, Cl)/d"-aug'-cc-pVTZ (C), em que d"-aug' se refere a *double augmentation* da base cc-pVTZ definido para átomos de carbono, sem a função *f* no conjunto-aug e sem uma função *d* e uma função *f* no conjunto-d. Os resultados com a base aug-cc-pVDZ (H, Cl)/d-aug-cc-pVDZ (C) são mostrados na Figura 18.

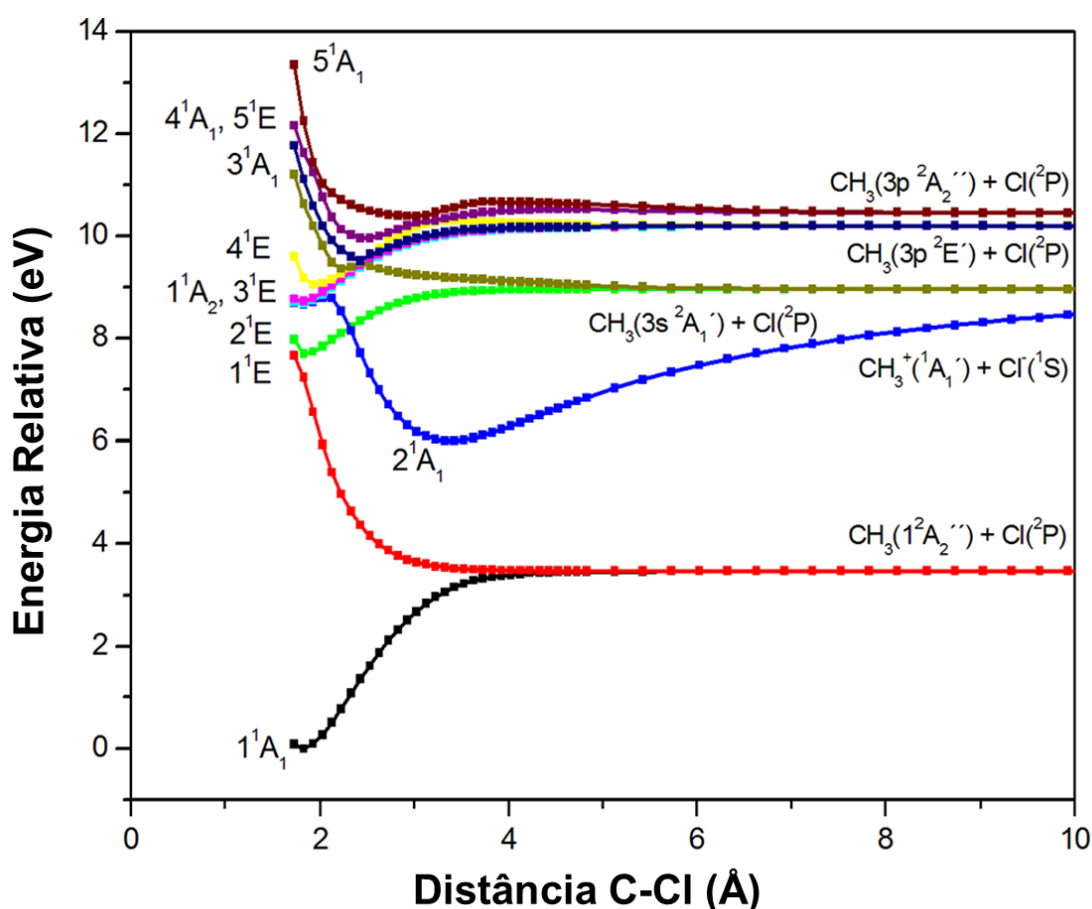


Figura 18: Curva de energia potencial obtidas com o método MR-CISD e conjunto de base aug-cc-pVDZ(Cl, H)/d-aug-cc-pVDZ(C).

Comparações entre os resultados obtidos com as bases aug-cc-pVDZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVDZ(C) e aug-cc-pVTZ(Cl,H)/d"-aug'-cc-pVTZ(C) mostram algumas diferenças nos perfis das curvas de energia potencial, conforme

mostrado na Figura 19. As menores diferenças são observadas para o cruzamento evitado entre os estados 3^1A_1 e 4^1A_1 , que é ligeiramente maior para a base TZ e deslocado de $\sim 2,4 \text{ \AA}$ a $3,0 \text{ \AA}$. Os perfis TZ também mostram um efeito artificial na curva 1^1A_2 . Desvios da ordem de $\sim 0,25 \text{ eV}$ são obtidos nas bordas das curvas, calculadas a nível MR-CISD com o conjunto de base aug-ccpVDZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVDZ(C) e o aug-cc-pVTZ(Cl,H)/d"-aug'-cc-pVTZ(C), como pode ser visto na Figura 19.

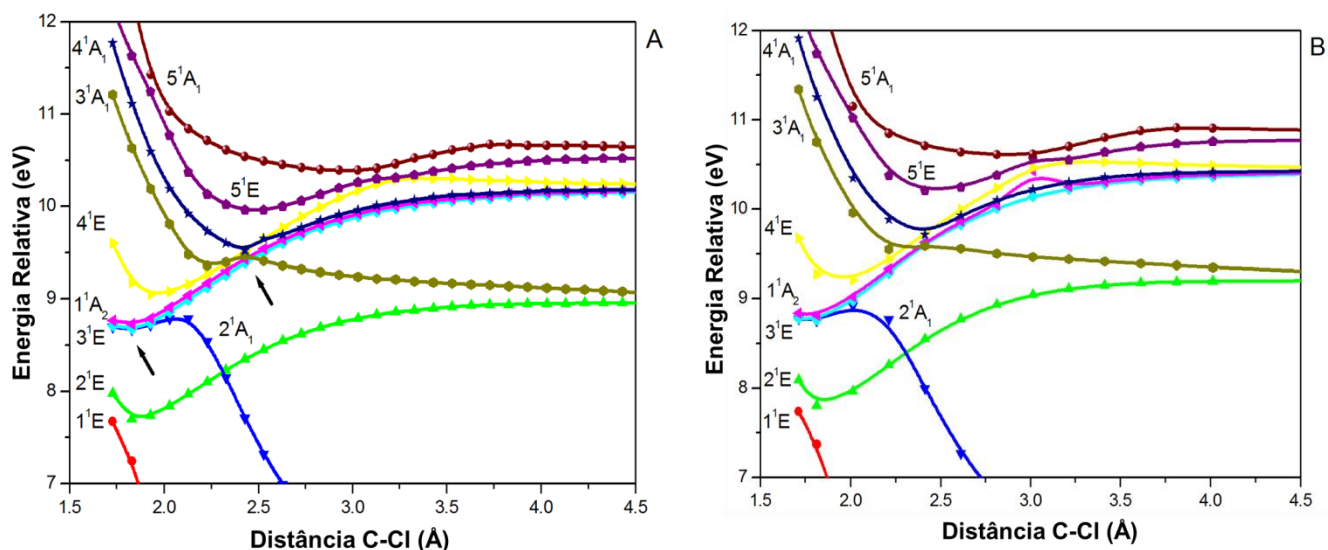


Figura 19: Visão detalhada das curvas de energia potencial obtidas com o método MR-CISD e conjunto de base (a) aug-cc-pVDZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVDZ(C) e (b) aug-cc-pVTZ(Cl,H)/d"-aug'-cc-pVTZ(C).

Alguns cruzamentos evitados são observados nestas curvas, produzindo alterações nas configurações dos estados e levando a diferentes canais de fotodissociação. Uma discussão detalhada destes cruzamentos é feita a seguir, a partir dos resultados obtidos com o conjunto de base aug-cc-pVDZ (Cl, H)/d-aug-cc-pVDZ(C), para a qual mais pontos foram calculados.

Ao longo da curva 2^1E a configuração principal é $n_e 3s$, evoluindo para uma configuração $(n_e(Cl))^1(3s(C))^1$ em deslocamentos maiores que $5 \text{ \AA}$, e assintoticamente levando ao limite de dissociação $CH_3(3s^2A'_1) + Cl(^2P)$. A curva potencial 3^1A_1 , para a qual o caráter $\sigma 3s$ muda para o $(n_\sigma(Cl))^1(3s(C))^1$ quando a

distância C-Cl aumenta, também tende para o mesmo limite de dissociação. O estado 4^1A_1 muda do $\sigma 3p_\sigma$ para a configuração $(n_e(Cl))^1(3p_e(C))^1$ em deslocamentos maiores, enquanto que os estados 3^1E e 1^1A_2 passam da configuração $n_e 3p_e$ à $(n_e(Cl))^1(2p_e(C))^1$, e o estado 4^1E muda de $n_e 3p_\sigma$ para $(n_\sigma(Cl))^1(3p_e(C))^1$. Todos os quatro estados evoluem assintoticamente ao limite de dissociação $CH_3(3p^2E') + Cl(^2P)$. Finalmente, os estados 5^1A_1 ($\sigma_{CH}\sigma^*$) e 5^1E ($\sigma 3p_e$) mudam, respectivamente, para as configurações $(n_\sigma(Cl))^1(3p_\sigma(C))^1$ e $(n_e(Cl))^1(3p_\sigma(C))^1$ a grandes distâncias, dando o limite de dissociação $CH_3(3p^2A_2'') + Cl(^2P)$.

5.2.2.1. As Curvas de Energia Potencial na Simetria ^1E

Os perfis das energias potenciais com ênfase nas curvas ^1E são mostrados na Figura 20. Três cruzamentos principais são observados, entre os estados 1^1E e 2^1E próximo a 1,8 Å, entre 2^1E e 4^1E em 2,0 Å, e entre os estados 4^1E e 5^1E em 3,3 Å. Trocas de configuração são indicadas para dois destes cruzamentos como mostra a figura.

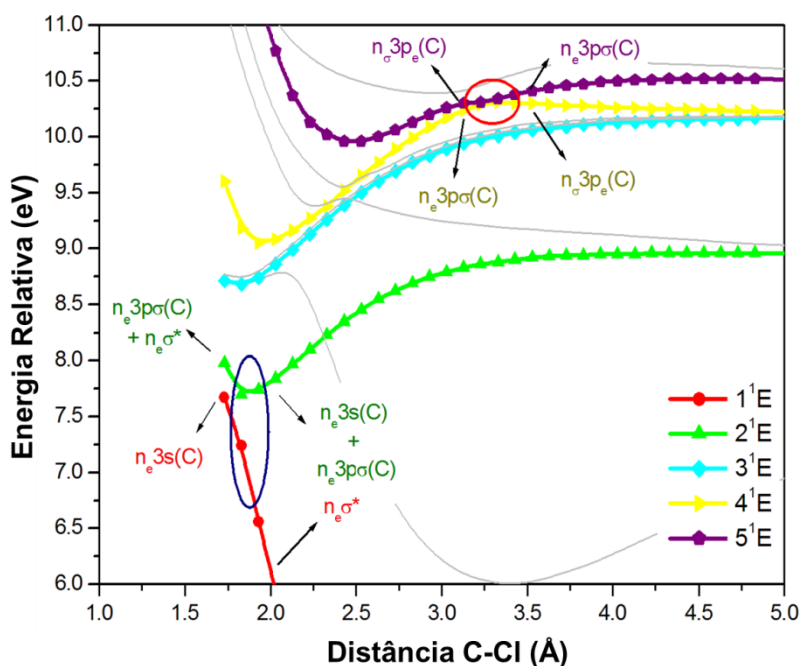


Figura 20: Visão detalhada das curvas de energia potencial para os estados ^1E , obtidas com o método MR-CISD e base aug-cc-pVDZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVDZ(C). Configurações envolvidas nos principais cruzamentos são indicadas.

O cruzamento evitado entre os estados 1^1E e 2^1E é caracterizado pela troca entre as configurações $n_e\sigma^*$ e $n_e3s(C)$, com uma pequena influência da configuração $n_e3p_\sigma(C)$. Com o aumento da distância C-Cl o peso da configuração $n_e3p_\sigma(C)$ diminui no estado 2^1E , o qual é dominado pela configuração $n_e3s(C)$ a partir de 2,2 Å.

Um cruzamento evitado de grande *gap* (não explicitamente indicado na Figura 20) ocorre entre os estados 2^1E e 4^1E em 2,0 Å, ocasionando a troca entre as configurações $n_e3p_\sigma(C)$ e $n_e3s(C)$. Para deslocamentos maiores que 2,2 Å, o estado 4^1E é melhor representado pela configuração $n_e3p_\sigma(C)$. Esta configuração pode ser vista como uma configuração contaminante nos estados 1^1E e 2^1E , o que pode ser justificado por razões de simetria. As configurações finais $n_e\sigma^*$ e $n_e3s(C)$ para os estados 1^1E e 2^1E são responsáveis pelos canais dissociativos $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'') + \text{Cl}(^2P)$ e $\text{CH}_3(3s^2A_1') + \text{Cl}(^2P)$ (Figura 18).

No cruzamento evitado entre os estados 4^1E e 5^1E , as configurações dominantes (n_e3p_σ) e ($n_\sigma3p_e$) são invertidas. Após esse cruzamento, a curva 4^1E (agora com a configuração dominante n_e3p_σ) dissocia como $\text{CH}_3(3p^2E') + \text{Cl}(^2P)$ e a curva 5^1E (n_e3p_σ) dá (juntamente com o estado 5^1A_1) o canal $\text{CH}_3(3p^2A_2'') + \text{Cl}(^2P)$ (Figura 18).

5.2.2.2. O Efeito Jahn-Teller

Como discutido acima, um cruzamento evitado entre os estados 1^1E e 2^1E ocorre em 1,8 Å, ligeiramente antes da distância de equilíbrio, que é aproximadamente 1,77 Å. Como ambos os estados têm representação E, eles estão sujeitos ao efeito *Jahn-Teller*. Excitação ao estado 1^1E , que na geometria de equilíbrio corresponde a um estado $n\sigma^*$, deve induzir movimentos vibratórios de quebra de simetria, reduzindo a simetria de C_{3v} para C_s ⁸⁰. No entanto, ambos os estados $2^1A'$ e $1^1A''$ são altamente repulsivos ao longo da coordenada C-Cl. Assim, a saída da simetria C_{3v} praticamente não afeta o canal de dissociação $\text{CH}_3 + \text{Cl}$, e em longas distâncias a degenerescência é recuperada. Além disso, a Figura 18 deixa evidente que os estados $2^1A'$ e $1^1A''$ também se tornam degenerados com o estado do $1^1A'$, devido à equivalência entre os três pares solitários do Cl.

Por outro lado, o efeito *Jahn-Teller* no estado 2^1E ($n3s$) pode desempenhar um papel diferente no aparecimento do canal de dissociação $\text{CH}_3 + \text{Cl}$. Tal como no caso do estado 1^1E , excitação vertical para 2^1E também leva a uma simetria C_s . Consequentemente, uma divisão de energia dos componentes $^1A'$ e $^1A''$ de ambos os estados 1^1E e 2^1E pode produzir um cruzamento entre os estados $3^1A'$ e $1^1A''$. Na simetria C_{3v} a diferença energética entre os estados 1^1E e 2^1E já é pequena ($\sim 0,3$ eV) (Figura 20).

5.2.2.3. As Curvas de Energia Potencial na Simetria 1^1A_1

Na Figura 21 é mostrada uma visão detalhada das curvas de energia potencial 1^1A_1 . Cruzamentos evitados entre os estados 2^1A_1 e 3^1A_1 e entre o 3^1A_1 e 4^1A_1 são observados em aproximadamente 2,1 e 2,4 Å, respectivamente.

Em 1,7 Å, as configurações dominantes dos estados 4^1A_1 , 3^1A_1 e 2^1A_1 são $\sigma 3p_\sigma$, $\sigma 3s$ e $n_e 3p_e$, respectivamente, embora o primeiro também apresente uma menor contribuição da excitação $\sigma\sigma^*$. A primeira mudança de configuração observada é entre os estados 4^1A_1 e 3^1A_1 (próximo a 1,9 Å), onde o peso das excitações $\sigma\sigma^*$ aumenta na função de onda do estado 3^1A_1 . Um cruzamento evitado é então observado entre os estados 3^1A_1 e 2^1A_1 em cerca de 2,1 Å, a partir do qual o carácter $\sigma\sigma^*$ é transferido para o estado 2^1A_1 . Além disso, em cerca de 2,4 Å, os estados 3^1A_1 e 4^1A_1 trocam de configuração novamente, o primeiro adquire configuração $(n_\sigma(\text{Cl}))^1(3s(\text{C}))^1$, ao passo que o último torna-se um estado $n_e 3p_e$, que originalmente era o componente principal do estado 2^1A_1 .

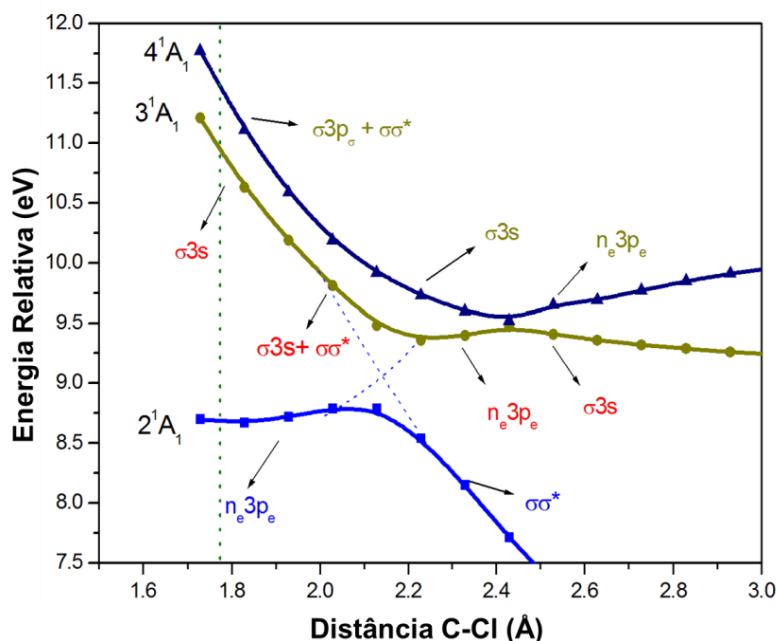


Figura 21: Visão detalhada das curvas de energia potencial para os estados $^1A_1$, obtidas com o método MR-CISD e base aug-cc-pVDZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVDZ(C). O cruzamento evitado está indicado por linhas tracejadas. A linha pontilhada vertical é usada para indicar os estados $^1A_1$ na distância C-Cl experimental.

A configuração $\sigma\sigma^*$ permanece dominante no estado 2^1A_1 até aproximadamente 2,6 Å (não mostrado na Figura 21), onde a configuração de camada fechada, observada anteriormente no 1^1A_1 (estado fundamental), mistura com a excitação $\sigma\sigma^*$. Um cruzamento evitado largo é observado entre esses estados. Na região de 2,7 - 3,0 Å, as formas e configurações dos orbitais também passam por mudanças, e os orbitais moleculares σ e σ^* se transformam nos orbitais $n_\sigma(3p_\sigma(Cl))$ e $2p_\sigma(CH_3)$, respectivamente. As configurações $\sigma\sigma^*$ e a de camada fechada, nesta região, é melhor caracterizada como $(n_\sigma(Cl))^1(2p_\sigma(CH_3))^1$ e $(n_\sigma(Cl))^2(2p_\sigma(CH_3))^0$, respectivamente. Após o cruzamento evitado, estas são as configurações dominantes nos estados 1^1A_1 e 2^1A_1 , levando a dissociação homolítica no estado fundamental (curva 1^1A_1 na Figura 19) e a formação do complexo $CH_3^+\cdots Cl^-$, que posteriormente se dissociará em íons CH_3^+ e Cl^- (curva 2^1A_1 na Figura 18).

Em grandes distâncias (~ 15 Å) há um cruzamento evitado entre os estados 2^1A_1 e 3^1A_1 . Assim, depois de 15 Å, tem-se 2^1E e 2^1A_1 se dissociando como

$\text{CH}_3(3s^2A'_1) + \text{Cl}(^2P)$, enquanto 3^1A_1 se correlaciona com o canal de dissociação $\text{CH}_3^+(^1A_1') + \text{Cl}(^1S)$ (Figura 22).

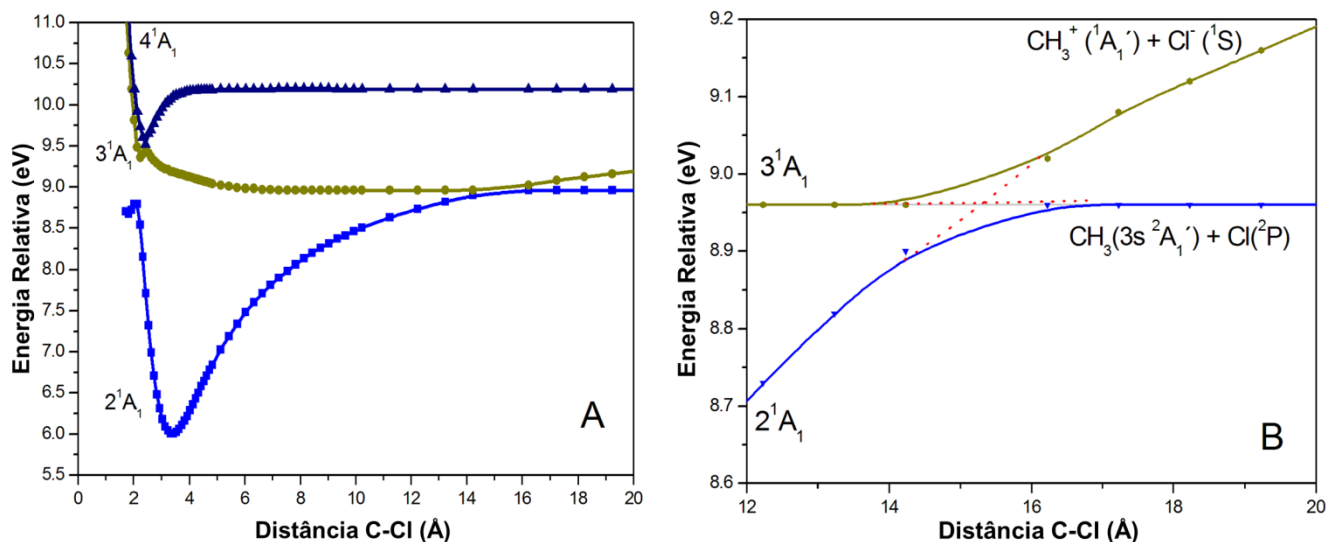


Figura 22. Cruzamento evitado entre os estados 2^1A_1 e 3^1A_1 . (A) visão geral. (B) Vista detalhada. Os canais de dissociação envolvendo esses dois estados também são mostrados. Antes do cruzamento evitado 2^1E é degenerado com 3^1A_1 , pouco depois se torna degenerado com 2^1A_1 .

5.2.2.4. Os Limites de dissociação

Os limites de dissociação foram determinados a partir das curvas de energia potencial para uma distância C-Cl de 50 Å, em relação à energia do estado fundamental, calculada na geometria experimental. Esta distância foi utilizada para garantir uma interação insignificante entre os fragmentos, o que é especialmente importante para o limite de dissociação iônico devido ao potencial atrativo de Coulomb. No entanto, a energia relativa para este último (feita a partir da curva de energia potencial) foi posteriormente corrigida pelo termo de Coulomb R^{-1} (que é 0,29 eV a 50 Å). Os limites de dissociação calculados podem ser visualizados na Tabela 18.

A energia de dissociação do estado fundamental foi estimada empiricamente (a partir de alguns dados experimentais) por Chen e colaboradores como sendo 3,59 eV⁸⁹. Adicionando-se a este valor a diferença de energias do ponto zero vibracional (ZPE – *Zero Point Energy*) da molécula CH_3Cl (8544 cm^{-1}) e fragmento CH_3 (6529 cm^{-1}), calculadas com o método MR-CISD e

conjunto de base mista aug-cc-pvTZ(Cl,H)/d-aug-cc-pvTZ(C), tem-se uma estimativa de 3,84 eV (valor de referência) para o limite de dissociação do estado fundamental. O limite de dissociação calculado neste trabalho, a nível MR-CISD+Q e base aug-cc-pVTZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVTZ(C), é 3,70 eV, e está em boa concordância com o valor de 3,84 eV.

As energias dos canais de dissociação $\text{CH}_3(3s^2A_1') + \text{Cl}(^2\text{P})$, $\text{CH}_3(3p^2E') + \text{Cl}(^2\text{P})$ e $\text{CH}_3(3p^2A_2'') + \text{Cl}(^2\text{P})$ podem ser obtidas a partir das energias de excitação vertical do radical CH_3 . Estas últimas energias foram calculadas por Mebel e Lin como 5,86, 6,95 e 7,37 eV ($\tilde{\chi}^2A_2'' \rightarrow 3s^2A_1'$, $\tilde{\chi}^2A_2'' \rightarrow 3p^2E'$, e $\tilde{\chi}^2A_2'' \rightarrow 3p^2A_2''$, respectivamente)⁸⁵. Bauerfeldt e Lischka reportaram os valores de 5,81 e 7,07 eV, a nível MR-CISD+Q/d-aug-cc-pVDZ, para as excitações $\tilde{\chi}^2A_2'' \rightarrow 3s^2A_1'$ e $\tilde{\chi}^2A_2'' \rightarrow 3p^2A_2''$ ⁹⁰, o que se encontra em boa concordância com os resultados acima mencionados. Considerando que os resultados reportados por Mebel e Lin são mais completos, estes foram utilizados para efeitos de comparação. Assim, considerando os valores de referência para a energia de dissociação do estado fundamental corrigido (3,84 eV), os limites de dissociação dos canais $\text{CH}_3(3s^2A_1') + \text{Cl}(^2\text{P})$, $\text{CH}_3(3p^2E') + \text{Cl}(^2\text{P})$ e $\text{CH}_3(3p^2A_2'') + \text{Cl}(^2\text{P})$ podem ser previstos como 9,70, 10,79, e 11,21 eV, respectivamente. A nível MR-CISD+Q, os valores calculados neste trabalho para os limites de dissociação correspondentes são 9,50, 10,76 e 11,01 eV, e estão em boa concordância com os valores de referência.

Os dados da literatura para a energia de ionização vertical da espécie CH_3 e para a afinidade eletrônica do átomo de cloro foram utilizados para prever o valor de referência para o limite de dissociação $\text{CH}_3^+(^1A_1') + \text{Cl}^-(^1\text{S})$. A energia de ionização vertical do CH_3 foi determinada por Houle e Beauchamp como 9,84 eV⁹¹. A afinidade eletrônica do Cl, 3,61 eV, foi retirada do NIST⁹². Usando esses valores, juntamente com a energia de dissociação corrigida do estado fundamental (3,84 eV), o limite de dissociação iônico é previsto como 10,07 eV, enquanto que o valor calculado no nível MR-CISD+Q e base aug-cc-pVTZ (Cl,H)/d-aug-cc-pVTZ(C) é 10,08 eV. Os resultados para os limites de dissociação

calculados e os dados da literatura encontram-se resumidos na Tabela 18, e estão em bom acordo com os valores de referência.

Tabela 18. Limites de dissociação calculados com o método MR-CISD+Q e conjunto de base misto aug-cc-pvTZ(Cl,H)/d-aug-cc-pvTZ(C)^a.

Estados Ligados	Canal de dissociação	Limites de dissociação	
		MR-CISD+Q	Valor de referência ^b
$1^1A_1, 1^1E$	$CH_3(\tilde{X}^2A_2'') + Cl(^2P)$	3,70	3,84
$2^1E, 2^1A_1$	$CH_3(3s^2A_1') + Cl(^2P)$	9,50	9,70
3^1A_1	$CH_3^+(^1A_1') + Cl(^1S)$	10,08	10,07
$1^1A_2, 3^1E, 4^1E, 4^1A_1$	$CH_3(3p^2E') + Cl(^2P)$	10,76	10,79
$5^1E, 5^1A_1$	$CH_3(3p^2A_2'') + Cl(^2P)$	11,01	11,21

^aTodos os valores expressos em eV. ^bVer texto para mais detalhes.

5.2.2.5. A Relaxação Não-Adiabática e a Formação de Cloreto

A ligação entre resultados experimentais relacionados ao canal de dissociação iônica e os resultados teóricos obtidos neste trabalho merece atenção. A seção transversal de Cl^- tem seu máximo na região de 10,5-11,9 eV⁵⁸. Além disso, o canal que forma cloreto mostrou prevalecer sobre o aparecimento de outros possíveis ânions. Com base nos resultados teóricos, pode-se propor o seguinte mecanismo de formação para Cl^- .

A eliminação de Cl^- deve começar com a fotoexcitação de CH_3Cl ao estado 4^1A_1 , cuja força de oscilador é 0,340 e excitação vertical de 11,42 eV, de acordo com os resultados obtidos com MRCISD+Q (Tabela 8). O sistema deve então relaxar rapidamente aumentando a distância C-Cl para 2,5 Å (Figura 18). Nesse ponto, uma série de processos não-adiabáticos se inicia, resultando em decaimentos para estados excitados mais baixos. Conforme mostrado na Figura 18, observa-se que há dois pontos principais para esta série não-adiabática: (1) os cruzamentos múltiplos entre os estados 4^1A_1 , 3^1A_1 , 4^1E , 1^1A_2 e 3^1E , ocorrendo em $\sim 2,4$ Å; e (2) os cruzamentos múltiplos entre 1^1A_2 , 3^1E e 2^1A_1 estados a $\sim 1,8$ Å. Estes dois pontos são indicados por setas na Figura 19A.

Após o processo de desativação, todos os cinco canais de dissociação podem ser populados. A fração da população que termina no estado 2^1A_1 pode

formar o complexo eletrostático $\text{CH}_3^+ \cdots \text{Cl}^-$ e, finalmente, se dissociar ao longo do canal $\text{CH}_3^+ + \text{Cl}^-$. O complexo $\text{H}_2\text{CH}^+ \cdots \text{Cl}^-$ não deve ser formado devido ao excesso de energia vibracional no estado 2^1A_1 .

A origem da seção de choque em 10 eV (Figura 23b) corresponde muito bem ao limite de dissociação para o estado do par iônico 2^1A_1 (10,08 eV, Tabela 17), previsto no presente trabalho. A estrutura vibracional nesta banda experimental também indica que os estados ligados são preenchidos durante a pré-dissociação. Estes estados ligados devem ser principalmente o estado 4^1A_1 (que é inicialmente fotoexcitado), juntamente com os estados 3^1A_1 e 5^1E . Todos estes três estados têm poços bem definidos, com mínimos acima de 9,3 eV (Figura 18). O desvanecimento da estrutura vibracional em ~ 11 eV também corrobora esta atribuição, correspondendo ao limite de dissociação, calculado neste trabalho, a 10,76 eV (Tabela 17). Se o estado ligado fosse o 4^1E , o espectro começaria em ~ 9 eV; se fosse o 2^1E , não haveria progressão vibracional por causa do limite de dissociação em 9,5 eV.

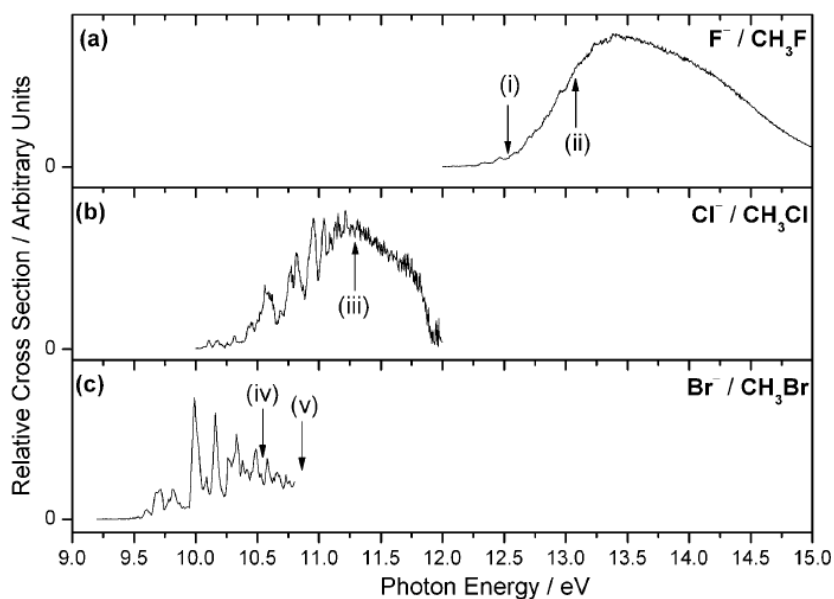


Figura 23. Espectro experimental que representa a região limiar da produção de Cl^- da série CH_3X ($\text{X}=\text{F}$, Cl e Br) retirada do artigo 65.

5.2.3. A Fotodissociação do CF_3Cl versus CH_3Cl

Uma importante diferença entre as moléculas CF_3Cl e CH_3Cl é a quase ausência de fluorescência desta última⁸⁹, e uma diferença aparentemente sutil entre seus perfis energéticos potenciais pode ser responsável por essa diferença. Para a espécie CH_3Cl , a diferença de energia entre os estados 1^1E e 2^1E é de aproximadamente 0,4 eV (no nível MR-CISD+Q/d-aug-cc-pVTZ(C)/aug-cc-pVTZ(H, Cl)), na geometria do estado fundamental (Tabela 8), enquanto que para CF_3Cl , essa diferença é $\sim 1,2$ eV, no mesmo nível de cálculo (Tabela 3). A menor diferença de energia para a molécula de CH_3Cl é tal que, quando se tenta otimizar a geometria do estado $3^1\text{A}'$ (resultante da divisão de energia do estado 2^1E , como consequência da redução da simetria devido ao efeito JT), o sistema atinge uma intersecção cônica com $1^1\text{A}''$, proveniente da correspondente divisão de energia do próximo estado inferior, 1^1E . Por outro lado, para a espécie CF_3Cl , a otimização do estado $3^1\text{A}'$ proporciona um mínimo ($\sim 2,7$ eV mais elevado do que o estado inferior seguinte) a partir do qual a fluorescência pode ter lugar.

O limiar de fluorescência para CF_3Cl é ~ 120 nm ($\sim 10,3$ eV)⁷⁶, que, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, é consistente com a excitação aos níveis vibracionais excitados do estado 2^1E ($n_e4s + n_e4p_\sigma$). O rendimento quântico de fluorescência aumenta acentuadamente, com um máximo (20%) para ~ 113 nm ($\sim 10,97$ eV), o que é consistente com a excitação para estados de alta vibração do 4^1E ($n_e4p_\sigma + n_e4s$), o estado com a maior força do oscilador. Como o rendimento quântico de fluorescência é definido como a razão de secção transversal de fluorescência e secção transversal de absorção, significa que a fluorescência é altamente favorecida para este estado, em comparação com os restantes estudados neste trabalho. De acordo com a Figura 13, a dissociação direta em $\text{CF}_3^* + \text{Cl}$ é proibitiva na região entre 10 e 11 eV. Portanto, os resultados deste trabalho parecem indicar que a fluorescência não é devida aos radicais CF_3^* . Contudo, não se pode excluir a formação indireta de CF_3^* a partir de outras vias de fotodissociação⁷⁴.

5.3 Estados Iônicos

5.3.1. CF₃Cl

Analisando o perfil da curva do estado 2^1A_1 na Figura 13, observa-se a ocorrência de um ponto estacionário que se relaciona com o canal de dissociação $CF_3^+ + Cl^-$, em aproximadamente 3 Å. Um cálculo *single point* (no nível MR-CISD/aug-cc-pVTZ) realizado na geometria correspondente ao mínimo (parcial) da curva 2^1A_1 ($3^1A'$ na simetria C_s) indica um valor não-negligenciável (~15 %) da configuração $(n_F)^1(2p_\sigma)^2$ neste estado, que é dominado (~53%) pela configuração iônica $(n_\sigma)^2(n_e)^4(2p_\sigma)^0$. Assim, foi realizada uma tentativa de otimização completa da geometria incluindo o orbital n_F no espaço CAS, tanto no nível MCSCF quanto no MR-CISD. No entanto, durante as etapas de otimização, várias raízes alternaram de posição, provavelmente devido a grandes mudanças obtidas nas configurações das funções de onda durante essas etapas, impedindo a obtenção de uma geometria totalmente otimizada. Por outro lado, se o orbital n_F é mantido duplamente ocupado em ambos os níveis, obtém-se uma geometria otimizada com uma função de onda descrita principalmente pelas duas configurações a seguir: $0,67(n_\sigma)^2(n_e)^4(2p_\sigma)^0 + 0,18(n_e)^4(n_\sigma)^1(2p_\sigma)^1$. Um novo cálculo *single point* (incluindo o orbital n_F no espaço CAS, novamente em ambos os níveis) indica agora um peso desprezível da configuração $(n_F)^1(2p_\sigma)^2$. Esta nova função de onda é dominada pela configuração iônica de camada fechada $(n_\sigma)^2(n_e)^4(2p_\sigma)^0$, com um peso de ~82%, que se compara a ~67% no caso da função de onda obtida a partir da otimização em que o orbital n_F permanece duplamente ocupado durante o cálculo. Portanto, foi assumido que este orbital deve estar ausente do espaço CAS.

Após a otimização completa da geometria, usando o mínimo parcial da curva como entrada, obteve-se a estrutura do complexo eletrostático $CF_3^+ \cdots Cl^-$,

mostrado na Figura 24. O complexo é um mínimo, tem simetria C_{3v} e uma distância de ligação C-Cl próximo a 1,316 Å. Encontra-se a 5,38 eV (no nível de MR-CISD+Q/aug-cc-pVTZ) acima do mínimo do estado fundamental em relação aos limites de dissociação, incluindo as correções ZPE.

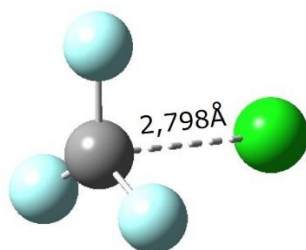


Figura 24. Estrutura do complexo do $\text{CH}_3^+\cdots\text{Cl}^-$ obtida com MR-CISD e base aug-cc-pVTZ(Cl,F)/d-aug-cc-pVTZ(C).

O par $\text{CF}_3^+\cdots\text{Cl}^-$ possui momento dipolar igual a 9,74 D (nível MR-CISD) e uma grande separação de carga (de $\text{CF}_3^{+\delta}\cdots\text{Cl}^{-\delta}$), com $\delta=0,81$ (a partir da análise populacional de Mulliken).

5.3.2. CH_3Cl

A análise da curva 2^1A_1 na Figura 18 sugere que um ponto estacionário relacionado com a dissociação $\text{CH}_3^+ + \text{Cl}^-$ se encontra em aproximadamente 3,4 Å. Para avaliar sua estrutura, uma otimização de geometria completa sob restrições de simetria C_s foi realizada no nível MR-CISD, bem como cálculo de frequência. Para tal fim, os orbitais σ_{CH} foram deixados no espaço duplamente ocupado, enquanto que o espaço CAS é o mesmo utilizado para gerar as geometrias no *scan* relaxado. Vale salientar que, para este cálculo, nenhum orbital de Rydberg foi utilizado em virtude das altas energias relativas dos estados remanescentes a essas geometrias.

O cálculo de otimização resultou num complexo eletrostático $\text{CH}_3^+\cdots\text{Cl}^-$ com geometria C_{3v} , na qual o eixo C-Cl está perpendicular ao plano contendo o fragmento CH_3 (a distância C-Cl é de 3,298 Å), como mostrado na Figura 25

(centro). Este complexo está fortemente ligado, por 3,69 eV (MR-CI+Q; ZPE corrigida) com respeito ao limite de dissociação $\text{CH}_3^+({}^1\text{A}_1') + \text{Cl}^-({}^1\text{S})$.

Uma análise do modo normal mostrou que este complexo eletrostático não é um mínimo e tem duas frequências imaginárias ($322i$ e $321i \text{ cm}^{-1}$). Após seguir os modos normais correspondentes a essas frequências imaginárias, uma nova otimização da geometria revelou o mínimo verdadeiro, um complexo $\text{H}_2\text{CH}^+\cdots\text{Cl}^-$ (2^1A_1). Este último complexo tem simetria C_{2v} e também é mostrado na Figura 25 (direita). Foi observado um complexo semelhante para a molécula CH_3F , tal como relatado por Bauerfeldt e Lischka⁹¹.

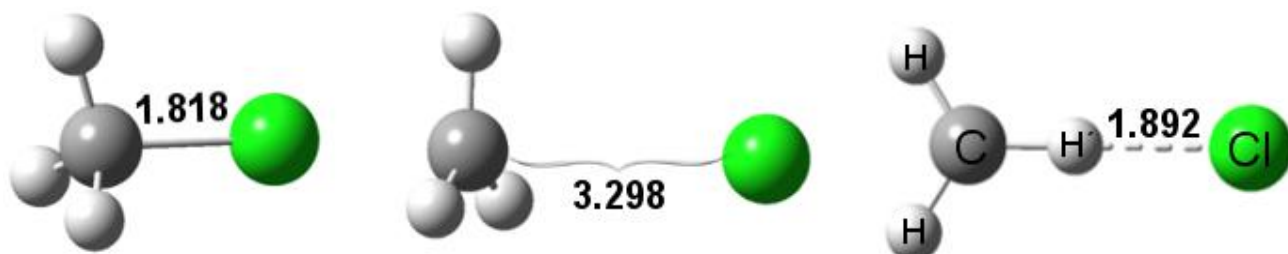


Figura 25. Estruturas do estado fundamental do CH_3Cl (esquerda) e complexos do $\text{CH}_3^+\cdots\text{Cl}^-$ (centro) e $\text{H}_2\text{CH}^+\cdots\text{Cl}^-$ (direita), obtidas com MR-CISD e base aug-cc-pVTZ(Cl,H)/d-aug-cc-pVTZ(C). Distância de ligação em Å.

No complexo $\text{H}_2\text{CH}^+\cdots\text{Cl}^-$, as distâncias C-Cl e C-H' medem 3,044 e 1,152 Å, respectivamente. As distâncias C-H são 1,082 Å e os ângulos HCH e HCH' são $116,5^\circ$ e $121,7^\circ$, respectivamente. Obtiveram-se os seguintes números de onda vibracionais para o complexo $\text{H}_2\text{CH}^+\cdots\text{Cl}^-$: 3330, 3251, 2346, 1536, 1481, 1425, 796, 434 e 277 cm^{-1} . A distância Cl-H' de 1,892 Å no complexo é muito mais longa do que a 1,275 Å do HCl ligado⁹³, porém muito mais curta do que 2,95 Å, a soma dos raios de Van der Waals do H e Cl.

Na geometria correspondente ao complexo eletrostático $\text{CH}_3^+\cdots\text{Cl}^-$ (o mínimo da curva 2^1A_1 na Figura 18), foi obtida uma mistura razoavelmente alta entre a configuração de camada fechada iônica e a configuração $\sigma\sigma^*$: $0,59 (n_\sigma(\text{Cl}))^2 + 0,25\sigma\sigma^*$. No entanto, para o complexo $\text{H}_2\text{CH}^+\cdots\text{Cl}^-$ (que é um mínimo na superfície $3^1\text{A}'$), tal adição é significativamente reduzida: $0,75 (n_\sigma(\text{Cl}))^2 + 0,11\sigma\sigma^*$. Ambas as espécies são muito polares. Em particular, o complexo

$\text{H}_2\text{CH}^+\cdots\text{Cl}^-$ tem momento dipolar de 10,41 D (nível MR-CISD) e grande separação de carga. Ele pode ser descrito como $(\text{H}_2\text{CH})^{+\delta}\cdots\text{Cl}^{-\delta}$, com $\delta = 0,88$ (a partir da análise de população de Mulliken).

O complexo $\text{H}_2\text{CH}^+\cdots\text{Cl}^-$ situa-se 4,88 eV acima do estado fundamental (CH_3Cl (1^1A_1)) e está fortemente ligado por 4,65 eV (MR-CISD+ Q; ZPE corrigida) em relação ao limite de dissociação $\text{CH}_3^+(1^1\text{A}_1') + \text{Cl}^-(1^1\text{S})$.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

6. Conclusões

No presente trabalho foram investigados alguns estados de valência e Rydberg da série de moléculas $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$), bem como possíveis canais de fotodissociação para as espécies mais simétricas CF_3Cl e CH_3Cl , utilizando métodos de estrutura eletrônica altamente correlacionados. A seguir serão mostradas as principais conclusões para cada sistema.

- Para a molécula do CF_3Cl

Foi obtida uma descrição teórica detalhada do espectro dos estados verticalmente excitados para a molécula CF_3Cl , a partir de 16 estados com simetria C_{3v} , com os métodos MR-CISD e MR-CISD+Q e base d-aug-ccpVTZ(C)/aug-cc-pVTZ(F,Cl). A sequência energética dos estados excitados obtidos é a seguinte: $n\text{-}\sigma^*(1^1\text{E})$, $n\text{-}4s(2^1\text{E})$, $n\text{-}4p_e(3^1\text{E}, 2^1\text{A}_1 \text{ e } 1^1\text{A}_2)$, $n4p_\sigma(4^1\text{E})$, $\sigma 4s(3^1\text{A}_1)$, $\sigma\sigma^*(4^1\text{A}_1)$, $\sigma 4p_e/\sigma 4p_\sigma(5^1\text{E})$ e $\sigma 4p_\sigma/\sigma 4p_e(5^1\text{A}_1)$. De um modo geral os resultados obtidos estão condizentes com os dados experimentais. Para o estado $n\text{-}4s(2^1\text{E})$ a diferença entre a energia experimental e a calculada com o método MR-CISD+Q é de apenas 0,06 eV. Quando se compara essa mesma propriedade para o estado $n4p_e$, essa diferença cai para 0,02 eV (2^1A_1 , MR-CISD+Q).

Com o estudo das curvas de energia potencial da espécie CF_3Cl foi possível identificar vários cruzamentos entre os estados excitados, além de caracterizar cinco canais de dissociação ao longo da coordenada C-Cl. Os canais dissociativos encontrados foram: (1) $\text{CF}_3(1^2\text{A}_1) + \text{Cl}(^2\text{P})$; (2) $\text{CF}_3^+(1^1\text{A}_2'') + \text{Cl}^-(^1\text{S})$; (3) $\text{CF}_3(2^2\text{A}_1) + \text{Cl}(^2\text{P})$; (4) $\text{CF}_3(1^2\text{E}) + \text{Cl}(^2\text{P})$; (5) $\text{CF}_3(3^2\text{A}_1) + \text{Cl}(^2\text{P})$. A partir da análise das curvas também foi possível explicar como relaxações não-adiabáticas conseguem prevenir a formação de Cl^- após a molécula CF_3Cl ser fotoexcitada, corroborando os resultados obtidos por Simpson et. al.⁸⁸. Foi possível identificar dois principais pontos onde há múltiplos cruzamentos entre estados ($\sim 2,8 \text{ \AA}$ e $\sim 1,8 \text{ \AA}$) que resultam em eventos não-adiabáticos e que levam a molécula a estados excitados inferiores, desativando o canal que liberaria o cloreto.

Também foi caracterizado um mínimo na curva de energia potencial para o estado iônico. A estrutura desta espécie corresponde a um par iônico $\text{CF}_3^+\cdots\text{Cl}^-$ extremamente estável.

- Para a molécula do CH_3Cl

As energias de excitação vertical, as extensões espaciais ($\langle r^2 \rangle$), os pesos de configurações e as forças de oscilador (f) para dez níveis singletos e nove tripletos da molécula de CH_3Cl também foram estudadas com os métodos MR-CIS e MR-CISD+Q. No nível MR-CISD+Q as energias dos estados excitados singletos variaram de $\sim 7,51$ a $11,98$ eV e aparecem na ordem: $n\text{-}\sigma^*(1^1\text{E})$, $n\text{-}3s(2^1\text{E})$, $n\text{-}3p_e(2^1\text{A}_1, 3^1\text{E}, 1^1\text{A}_2)$, $n3p_{a1}(4^1\text{E})$, $\sigma 3s(3^1\text{A}_1)$, $\sigma 3p_{a1}(4^1\text{A}_1)$ e $\sigma 3p_e(5^1\text{E})$. De acordo com os valores de f , a transição mais intensa é para o estado 4^1A_1 , um estado de Rydberg $\sigma 3p_{a1}$ significativamente misturado com as conexões $\sigma\sigma^*$ e $\sigma 3s$. A mistura valência/Rydberg é grandemente reduzida nos estados tripletos cujos contratipos singletos têm caráter multiconfiguracional significativo.

Foram identificados e caracterizados cinco canais de dissociação ao longo da coordenada C-Cl: (i) $\text{CH}_3(\tilde{x}^2\text{A}_2'') + \text{Cl}(^2\text{P})$, (ii) $\text{CH}_3(3s^2\text{A}_1') + \text{Cl}(^2\text{P})$, (iii) $\text{CH}_3^+(^1\text{A}_1') + \text{Cl}^-(^1\text{S})$, (iv) $\text{CH}_3(3p^2\text{E}') + \text{Cl}(^2\text{P})$, e (v) $\text{CH}_3(3p^2\text{A}_2'') + \text{Cl}(^2\text{P})$. O primeiro canal pode ser acessado através dos estados $n\sigma^*$ e $n3s$, enquanto o segundo canal pode ser acessado através dos estados n_e3s , n_e3p_σ e $\sigma 3s$. O terceiro canal, correspondente à formação do par de íons, é acessado através dos estados n_e3p_e . O quarto é acessado através do n_e3p_e , n_e3p_σ e $\sigma 3p_\sigma$, enquanto o quinto através dos estados $\sigma 3p_e$ e $\sigma_{\text{CH}}\sigma^*$. Foi realizado também uma racionalização completa para o relaxamento não-adiabático do CH_3Cl e, em particular, o mecanismo de formação de Cl^- após fotoexcitação. Os resultados confirmam a suposição feita por Rogers *et al.*⁵⁸ de que Cl^- é formado indiretamente pelo cruzamento dos estados de Rydberg da molécula no estado fundamental até atingir a superfície do par iônico.

Foi mostrado que ao longo do estado do par iônico (2^1A_1) é formado um complexo eletrostático $\text{CH}_3^+\cdots\text{Cl}^-$ fortemente ligado à distância C-Cl de $3,3$ Å. Após o relaxamento rotacional, este complexo é estabilizado adicionalmente por

uma ligação de hidrogênio $\text{CH}\cdots\text{Cl}$ de carga dupla, dando origem a um complexo $\text{H}_2\text{CH}^+\cdots\text{Cl}^-$.

- Para a molécula do CF_2HCl

A energia vertical da molécula CF_2HCl foi obtida a partir de 15 estados excitados de menor energia, sendo nove deles com simetria A' e seis com simetria A'' . O efeito da localização da função difusa nos diferentes átomos da molécula foi avaliado e, como era de se esperar, na geometria de mínimo, os resultados dos cálculos onde a função d se localiza apenas no átomo de C, apenas no Cl ou no C e Cl ao mesmo tempo pouco variaram em relação à energia de excitação vertical, f , $\langle r^2 \rangle$ e composição dos estados.

O ordenamento energético para os estados excitados obtidos a nível MR-CISD é o seguinte: $n_y\sigma^*(2A')$, $n_x\sigma^*(1A'')$, $n_y4s(3A')$, $n_x4s(2A'')$, $n_y4p_y(4A')$, $n_y4p_x(3A'')$, $n_x4p_y(4A'')$, $n_x4p_x(5A')$, $n_y4p_y/n_y4p_z(6A')$, $n_x4p_z(5A'')$, $\sigma4s(7A')$, $\sigma4p_z(8A')$, $\sigma4p_x(6A'')$ e $\sigma4p_y(9A')$. Embora a simetria da molécula cause a perda da degenerescência dos orbitais n do cloro que havia na simetria C_{3v} , a diferença energética entre os orbitais n (Cl) é pequena e, segundo Ying e Leung⁶⁷, equivale a 0,10 eV (a nível SCF/6-31G) e condiz com os resultados apresentados por Gilbert *et al.*⁶⁴ a partir do espectro fotoeletrônico.

A energia de excitação vertical experimental para estado $n-\sigma^*$ é $\sim 8,15$ eV⁶⁸ enquanto que o valor obtido neste trabalho é de 8,51 eV (MR-CISD+Q e d-aug-cc-pVTZ(C)/aug-cc-pVTZ(H,F,Cl)). Para os estados $n-4s$ e $n-4p$, a diferença entre as energias calculadas (a nível MR-CISD+Q e base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl)) e as experimentais⁶⁸ é de apenas 0,11 e 0,02 eV, respectivamente. Já para o estado $\sigma-4s$ (a nível MR-CISD+Q e base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl)) se obteve um erro de apenas 0,04 eV, em relação a energia obtida por Gilbert *et al.*⁶⁴, e de 0,27 eV, em comparação com a obtida por Ying e Leung⁶⁵.

- Para a molécula do CFH_2Cl

A energia de excitação vertical da molécula CFH₂Cl foi calculada considerando 15 estados excitados, sendo nove deles com simetria A' e seis com simetria A''. Da mesma forma que ocorre na espécie CF₂HCl, a simetria C_s causa a perda da degenerescência dos orbitais n do cloro que há em moléculas com simetria C_{3v}, e embora a diferença energética dos orbitais n_x e n_y seja pequena em CF₂HCl, os resultados mostram que essa diferença é significativa para a espécie CFH₂Cl. Experimentalmente, a diferença entre os potenciais de ionização (PI) dos orbitais n do Cl (n_x e n_y) pode chegar a 0,59 eV⁶⁵, resultando em picos distintos de estados de mesma configuração nos espectros experimentais. Teoricamente, foi observado que a inclusão da correlação eletrônica no cálculo promove o desdobramento energético entre os estados que seriam degenerados na simetria C_{3v} e que envolvem excitações dos orbitais n do Cl.

Neste estudo, propõem-se um assinalamento diferente para a banda com máximo em 8,38 eV no espectro registrado por Doucet *et al.*⁶⁵. Enquanto o autor atribui a banda ao estado n_x4s , associou-se esta transição ao estado $n_y\sigma^*$. Levando em conta esse novo assinalamento, encontrou-se um erro de 0,18 eV, 0,19 eV, 0,05 eV e 0,12 eV para os estados $n_x\sigma^*$, n_x4s , $n_y\sigma^*$ e n_y4s , respectivamente, quando comparados os valores experimentais⁷⁸ e teóricos (a nível MR-CISD+Q e base d-aug-ccpVDZ(C)/aug-cc-pVDZ(H,F,Cl)).

CAPÍTULO 7: PERSPECTIVAS

7. Perspectivas

A continuidade dessa linha de pesquisa envolvendo moléculas da série $\text{CF}_{3-n}\text{H}_n\text{Cl}$ ($n=0-3$) pode envolver as seguintes etapas:

- ❖ Cálculo das curvas de energia potencial, cruzamentos e caracterização dos pontos estacionários para as moléculas do CF_2HCl e CFH_2Cl . Esses cálculos já foram parcialmente concluídos, faltando a análise das mudanças das conformações ao longo da curva, bem como os limites de dissociação.
- ❖ Cálculo de dinâmica quântica para explorar outros canais de fotodissociação, bem como as proporções dos fotoprodutos formados. Para tanto, é necessário obter uma metodologia baseada no TDFT que seja capaz de reproduzir os resultados obtidos neste trabalho com o método MR-CISD.

Uma outra vertente do presente trabalho diz respeito à linha de pesquisa do grupo envolvendo moléculas derivadas do CFC e HCFC. Neste caso, é importante verificar se ocorre a formação de uma estrutura estável no estado iônico em outras moléculas desses sistemas.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. Referências Bibliográficas

-
- ¹STOLARSKI, R.S.; CICERONE, R.J. Stratospheric Chlorine: a possible sink for ozone. *Can. J. Chem.*, v.52, p. 1610-1615, 1974.
- ²MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atomic-catalysed destruction of ozone. *Nature*, v. 249, p. 810-812, 1974.
- ³KIM, K.; SHON, Z.; NGUYEN, H. T.; JEON, E. A review of major chlorofluorocarbons and their halocarbon alternatives in the air. *Atmospheric Environment*. V. 45, p. 1369-1382, 2011.
- ⁴POWELL, R. L. CFC phase-out: have we met the challenge? *J. Fluorine Chem.*, v. 114, p. 237-250, 2002.
- ⁵MOLINA, M. J. Role of chlorine in stratospheric chemistry. *Pure & Appl. Chem.*, v. 68, p. 1749-1756, 1996.
- ⁶QING-BIN LU. *New Theories and predictions on the ozone hole and climate change*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2015.
- ⁷FARMAN, J. C.; GARDINER, B. G.; SHANKLIN, J. D. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, v. 315, p. 207-210, 1985.
- ⁸ARMSTRONG, B. K.; KRICKER, A. The epidemiology of UV induced skin cancer. *J. Photochem Photobiol B*, v. 63, p. 8-18, 2001.
- ⁹HÄDER, D. P.; KUMAR, H. D.; SMITH, R. C.; WORREST, R. C. Effects of solar UV radiation on aquatic ecosystems and interactions with climate change. *Photochem. Photobiol. Sci.*, v. 6, p. 267-285, 2007.
- ¹⁰ROBERTS, J. E. Ocular phototoxicity. *J. Photochem. Photobiol. B*, v.64 , p. 136-143, 2001.
- ¹¹THE MONTREAL PROTOCOL ON SUBSTANCES THAT DEplete THE OZONE LAYER, United Nations Environment Programme, 2000.
- ¹²SHANKLIN, J. Reflections on the ozone hole. *Nature*, v.465 , p. 34-35, 2010.
- ¹³SOLOMONS, S.; IVY, D. J.; KINNISON, D.; MILLS, M. J.; NEELY, R. R.; SCHMIDT, A. Emergence of healing in the Antarctic ozone layer. *Science*, v.353 , p. 269-274, 2016.

- ¹⁴POWELL, R. L. CFC phase-out: have we met the challenge? *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 114, p. 237-250, 2002.
- ¹⁵CALM, J. M.; WUEBBLES, D. J.; JAIN, A. K. Impacts on Global Ozone and Climate from use and emission of 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane (HCFC-123). *Climate change*, v. 42, p. 439-474, 1999.
- ¹⁶BERA, P. P.; FRANCISCO, J. S.; LEE, T. J. Identifying the Molecular Origin of Global Warming. *J. Phys. Chem. A*, v. 113, p. 12694-12699, 2009.
- ¹⁷Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, United Nations, 1998.
- ¹⁸MASTRANDREA, M.D.; FIELD, C.B.; STOCKER, T.F.; EDENHOFER, O.; EBI, K.L.; FRAME, D. J.; HELD, H.; KRIEGLER, E.; MACH, K. J.; MATSCHOSS, P. R.; PLATTNER, G. K.; YOHE, G. W.; ZWIERS, F. W. Fifth Assessment Report on Consistent Treatment of Uncertainties. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Geneva, Switzerland, 2014.
- ¹⁹KLEYSSINGER, M.; MICHL, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. New York: VCH Publishers, 1995.
- ²⁰LEVINE, I. N., *Química Cuántica*. Pearson Educacion, Madrid, 2001.
- ²¹SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, 1996.
- ²²HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. New York: Oxford University Press, 1978.
- ²³SANDORFY, C. *The Role of Rydberg States in Spectroscopy and Photochemistry*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, p. 1-20, 1999.
- ²⁴SANDORFY, C. Absorption Spectra of Organic Molecules: Valence-Shell and Rydberg Transitions. *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, v. 86, p. 92-138, 1979.
- ²⁵PALMER, M. H. et al. The electronic states of pyridine-N-oxide studied by VUV photoabsorption and ab initio configuration computations. *J Chem Phys*, v. 138, p. 214317, 2013.
- ²⁶SÉRIO, S. et al. Electronic State Spectroscopy of 1,4-Pentadiene As Studied by VUV Photoabsorption Spectroscopy and ab Initio Calculations. *J Phys Chem A*, v. 116, p. 8176-8184, 2012.

- ²⁷MERKT, F. Molecules in High Rydberg States. *Annu. Rev. Phys. Chem*, v. 48, p. 675–709, 1997.
- ²⁸LAVÍN, C. et al. Electronic spectrum of F2CO: theoretical calculations of vertical excitation energies and intensities. *Theor Chem Acc*, v. 129, p. 53–61, 2011.
- ²⁹HIYAMA, M. et al. Theoretical study for absorption spectra of oxyluciferin in aqueous solutions. *Chem Phys Letters*, v. 577, p. 121–126, 2013.
- ³⁰MEDEIROS, V. C.; VENTURA, E.; MONTE, S. A. CASSCF and MR-CISD study of the n–4s and n–4pe Rydberg states of the CF₃Cl. *Chem Phys Letters*, v. 546, p. 30–33, 2012.
- ³¹SINGLA, N. et al. Excited state behavior of Pyrrole 2-carboxyldehyde: Theoretical and experimental study. *Spectrochim Acta A*, v. 112, p. 125–131, 2013.
- ³²SOUZA, M. A. F. et al. CASSCF and multireference CI with singles and doubles study of low-lying valence and Rydberg states of 2H-tetrazole. *J Comput Chem*, v. 30, p. 1075–1081, 2009.
- ³³ACABALLOL, R.; SOLÁ, M. Métodos de la química cuántica. Química Teórica y Computacional, ed. IV, Títol, p.80–141, 2000.
- ³⁴ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*; Oxford, 2005.
- ³⁵ROOTHAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.* v.23, p. 69–89, 1951.
- ³⁶JENSEN, F. Introduction to Computational Chemistry. Chichester: WILEY, 2001.
- ³⁷BAUERNSCHMITT, R.; AHLRICHS, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chem Phys Letters*, v. 256, p. 454–464, 1996.
- ³⁸MORI, T.; GLOVER, W. J.; SCHUURMAN, M. S.; MARTINEZ, T. J. Role of Rydberg States in the Photochemical Dynamics of Ethylene. *J Phys Chem A*, v. 116, p. 2808–2818, 2012.
- ³⁹ANDRÉS, L. S.; MERCHAN, M.; NEBOT-GIL, I. Towards an accurate molecular orbital theory for excited states: Ethene, butadiene, and hexatriene. *J. Chern. Phys.* v. 98, p. 3151–3162, 1993.

- ⁴⁰CRESPO, R.; MERCHAN, M.; MICHL, J. Electronic excitation in a saturated chain: An MS-CASPT2 treatment of the anti conformer of n-tetrasilane. *J Phys Chem A*, v. 104, p. 8593-8599, 2000.
- ⁴¹MERCHÁN, M. Espectroscopia II: Introducción al Cálculo Teórico de Estados Excitados Electrónicos mediante Métodos Multiconfiguracionales. *Química Teórica y Computacional*, ed. IV, Títol, p.381-416, 2000.
- ⁴²CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Chichester: WILEY, 2004.
- ⁴³LANGHOFF, S. R.; DAVIDSON, E. R. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 8, p. 61, 1974.
- ⁴⁴BRUNA, P. J.; PEYERINHOFF, S. D.; BUENKER, R. J. *Chem. Phys. Lett.*, v. 72, p. 278, 1980.
- ⁴⁵ANDRÉS, L. S.; PÉREZ, J. J. S. Calculation of Excited States: Molecular Photophysics and Photochemistry on Display. *Handbook of Computational Chemistry*. Ed. Springer, p. 483-560, 2012.
- ⁴⁶PLASSER, F.; BARBATTI, M.; AQUINO, A. J.; LISCHKA, H. Electronically excited states and photodynamics: a continuing challenge. *Theor Chem Acc*, v. 131, p. 1073-1087, 2012.
- ⁴⁷SCHIMIDT, M. W; GORDON, M. S. The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions. *Ann Rev Phys Chem*, v. 49, p. 233-266, 1998.
- ⁴⁸MALMQVIST, P.-B.; RENDELL, A.; ROOS, B. The restricted active space self-consistent field method, implemented with a split graph unitary group approach. *J. Phys. Chem.*, v. 94, n. 14, p. 5477-5491, 1990.
- ⁴⁹GORDON, M. S.; ROSKOP, L.; DEVARAJAN, A. Perspective on "The Restricted Active Space Self-Consistent-Field Method, Implemented with a Split-Graph Unitary Group Approach". *Int J of Quantum Chem*, v. 111, p. 3280-3283, 2011.
- ⁵⁰BORIN, A. C. Métodos multiconfiguracionais para o estudo de estrutura eletrônica. In: SANTOS, H. F. et al. (Ed.). *Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*. São Paulo: Livraria da Física, 2002.
- ⁵¹FRISCH, M. J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H. B. et al., GAUSSIAN-03W, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- ⁵²GUEST, M. F. The GAMESS-UK electronic structure package: algorithms, developments and applications. *Mol Phys*, v. 103, p. 719, 2005.

- ⁵³ AQUILANTE, F. et al. MOLCAS: A software for Multiconfigurational quantum chemistry calculations. *WIREs Comput Mol Sci*, v. 3, p. 143-149, 2013.
- ⁵⁴ WERNER, H.J.; KNOWLES, P. J.; KNIZIA, G.; MANBY F. R.; AND M. SCHUTZ, et al., MOLPRO, version 1, a package of ab initio programs, 2010.
- ⁵⁵ LISCHKA, H. et al. COLUMBUS, an ab initio electronic structure program, release 7.0, 2012: p. <http://www.univie.ac.at/columbus>.
- ⁵⁶ OLIVUCCI, M. *Computational Photochemistry: Theoretical and Computational Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, v. 16, 2005.
- ⁵⁷ ROGERS, N. J.; SIMPSON, M. J.; TUCKETT, P. R.; DUNN K. F.; LATIMER, C. J. Vacuum-UV negative photoion spectroscopy of CH₃F, CH₃Cl and CH₃Br. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 12, p. 10971, 2010.
- ⁵⁸ ANTOL, I.; ECKERT-MAKSIC, M.; MULLER, T.; DALLOS, M.; LISCHKA, H. Valence and Rydberg states of protonated formaldehyde. *Chem. Phys. Lett.*, v. 374, p. 587, 2003.
- ⁵⁹ DUNNING JR, T. H. J. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *Chem. Phys.*, v. 90, p. 1007, 1989.
- ⁶⁰ WOON, D. E.; DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 1358, 1993.
- ⁶¹ KENDALL, R.A.; DUNNING JR., T.H.; HARRISON, R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions *J. Chem. Phys.*, v. 96, p. 6796, 1992.
- ⁶² WOON, D.E.; DUNNING Jr., T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 2975, 1994.
- ⁶³ GILBET, R.; SAUVAGEAU, P.; SANDORFY, C. Vacuum ultraviolet absorption spectra of chlorofluoromethanes from 120 to 65 nm. *J. Chem. Phys.*, v. 60, p. 4820, 1974.
- ⁶⁴ DOUCET, J.; SAUVAGEAU, P.; SANDORFY, C. Vacuum ultraviolet and photoelectron spectra of fluoro-chloro derivatives of methane. *J. Chem. Phys.*, v. 58, p. 3708, 1973.

- ⁶⁵ YING, J. F.; LEUNG, K. T. Electron-impact excitation of low-lying preionization-edge $n \rightarrow \sigma^*$ and Rydberg transitions of CHF_2Cl and CHFCl_2 : Absolute generalized oscillator strength measurement. *J. Chem. Phys.*, v. 105, p. 2188-2198, 1996.
- ⁶⁶ YING, J. F.; LEUNG, K. T. Excited state spectroscopy of CHF_2Cl . *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 1011-1020, 1994.
- ⁶⁷ LIMÃO-VIEIRA, P.; VASCKOVA, E.; RAJA SEKHAR, B. N.; MASON, N. J. HOFFMANN, S. V. VUV electronic state spectroscopy of 1,1-difluoroethene and difluorochloromethane by high resolution synchrotron radiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 8, p. 4766-4772, 2006.
- ⁶⁸ DUNNING JR., T.H.; PETERSON, K. A.; WILSON, A. K. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited. *J. Chem. Phys.* v. 114, p. 9244, 2001.
- ⁶⁹ MARTÍN, I.; MAYOR, E.; LAVÍN, C.; VELASCO, A.M. Similarities in the Intensities of Analogous Rydberg–Rydberg Transitions in the Molecular Series CF_xCl_y ($x=3, 2, 1$; $y=1, 2, 3$). *Theor. Chem. Acc.*, v. 116, p. 614, 2006.
- ⁷⁰ PITARCH-RUIZ, J.; MERÁS, A.S. ; SANCHEZ-MARIN, J.; MAYOR, E.; VELASCO, A.M.; MARTIN, I. Excitation Energies and Photoabsorption Oscillator Strengths of the Rydberg Series in CF_3Cl . A Linear Response and Quantum Defect Study. *J. Phys. Chem. A*, v. 111, p. 3321, 2007.
- ⁷¹ BARTELL, L.S.; BROCKWAY, L.O. Structures of CF_3Cl and CH_3Cl . *J. Chem. Phys.*, v. 23, p. 1860, 1955.
- ⁷² AU, J.W.; BURTON, G.R.; BRION, C.E. Quantitative spectroscopic studies of the valence-shell electronic excitation of freons (CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , and CF_4) in the VUV and soft X-ray regions. *Chem. Phys.*, v. 221, p. 151, 1997.
- ⁷³ SUTO, M.; WASHIDA, N. Emission spectra of CF_3 radicals. II. Analysis of the UV emission spectrum of CF_3 radicals radicals. *J. Chem. Phys.*, v. 78, p. 1012, 1983.
- ⁷⁴ YING, J. F.; MATHERS, C. P.; LEUNG, K. T.; PRITCHARD, H. P.; WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Observation of a “new” quadrupole transition at 7.7 eV in CF_3Cl by momentum-transfer-resolved electron energy loss spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, v. 212, p. 289, 1993.
- ⁷⁵ SUTO, M.; LEE, L. C. Emission spectra of CF_3 radicals. V. Photodissociation of CF_3H , CF_3Cl , and CF_3Br by vacuum ultraviolet. *J. Chem. Phys.*, v. 79, p. 1127, 1983.

- ⁷⁶ LUCENA, J. R.; VENTURA, E.; MONTE, S. A.; ARAÚJO, R. C.; RAMOS, M. N.; FAUSTO, R. Dissociation of ground and $n\sigma^*$ states of CF_3Cl using multireference configuration interaction with singles and doubles and with multireference average quadratic coupled cluster extensivity corrections. *J Chem Phys*, v. 127, p. 164320, 2007.
- ⁷⁷ P. JENSEN, S. BRODERSEN AND G. GUELACHVILI, *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, 88, 378 JENSEN, P.; BRODERSEN, S.; GUELACHVILI, G. Determination of A_0 for $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ and $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ from the ν_4 infrared and Raman bands. *J. Mol. Spectrosc.*, v. 88, p. 378, 1981.
- ⁷⁸ NACHTIGALLOVA, D.; LOVE, D. E.; JORDAN, K. D. Low-Lying Electronically Excited States of CH_3Cl : Comparison of Theory and Experiment. *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 5642, 1996.
- ⁷⁹ LOCHT, R.; LEYH, B.; HOXHA, A.; JOCHIM, H. W.; BAUMGARTEL, H. The vacuum UV photoabsorption spectrum of methyl chloride (CH_3Cl) and its perdeuterated isotopomer CD_3Cl I. A Rydberg series analysis. *Chem. Phys.*, v. 272, p. 259, 2001.
- ⁸⁰ COSSART-MAGOS, C.; JUNGEN M.; STALDER, J. High-resolution absorption spectrum of jet-cooled $\text{CH}_3\text{ClCH}_3\text{Cl}$ between 70 000 and 85000 cm^{-1} –185000 cm^{-1} : New assignments. *J. Chem. Phys.*, v. 123, p. 104302, 2005.
- ⁸¹ RAYMONDA, J. W.; EDWARDS, L. O.; RUSSELL, B. R. Vacuum ultraviolet absorption spectra of some chloroalkanes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 96, p. 1708, 1974.
- ⁸² EDEN, S.; LIMÃO-VIEIRA, P.; HOFFMANN, S. V.; MASON, N. J. VUV spectroscopy of CH_3Cl and CH_3I . *Chem. Phys.*, v. 331, p. 232, 2007.
- ⁸³ VERHOEVEN, J. W. Glossary of terms used in photochemistry. *Pure Appl. Chem.*, v. 68, p. 2223, 1996.
- ⁸⁴ MEBEL, A. M.; LIN, S. Excited electronic states of the methyl radical. Ab initio molecular orbital study of geometries, excitation energies and vibronic spectra. *Chem. Phys.*, v. 215, p. 329–341, 1997.
- ⁸⁵ CRAMB, D.T.; BOS, Y.; JEMSON, H. M.; GERRY, M.C.L.; MARSDEN, C. J. The microwave-spectrum, harmonic force-field and structure of chlorodifluoromethane, CHF_2Cl . *J. Mol. Struc.* v. 190, p. 387, 1988.
- ⁸⁶ BLANCO, S.; LESARRI, A.; LÓPEZ, J.C.; ALONSO, J. L.; GUARNIERI, A. The rotational spectrum of chlorofluoromethane. *J. Mol. Spectrosc.* v. 174, p. 397, 1995.

- ⁸⁷ SIMPSON, M. J.; TUCKETT, R. P.; DUNN, K. F.; HUNNIFORD, C. A.; LATIMER, C. J. Vacuum-UV negative photoion spectroscopy of CF₃Cl, CF₃Br and CF₃I. *J. Chem. Phys.*, v. 130, p. 194302, 2009.
- ⁸⁸ SUTO, LEE. Fluorescence yields from photodissociative excitation of chloromethanes by vacuum ultraviolet radiation. *Chem Phys*, v. 114, p. 423-429, 1987.
- ⁸⁹ CHEN, E. C. M.; ALBYN, K.; DUSSACK, L.; WENTWORTH, W. E. Determination of bond dissociation energies from dissociative thermal electron attachment. *J. Phys. Chem.*, v. 93, p. 6827, 1989.
- ⁹⁰ BAUERFELDT, G. F.; LISCHKA, H. Multireference CI Study of Excitation Energies and Potential Energy Surfaces of CH₃F. *J. Phys. Chem. A*, v. 108, p. 3111, 2004.
- ⁹¹ HOULE, F. A.; BEAUCHAMP, J. L. Photoelectron spectroscopy of methyl, ethyl, isopropyl, and tert-butyl radicals. Implications for the thermochemistry and structures of the radicals and their corresponding carbonium ions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 101, p. 4067, 1979.
- ⁹² NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database NIST Standard Reference Database Number 101 Release 16a, August 2013, Editor: Russell D. Johnson III. <http://cccbdb.nist.gov/> acessado em 16 de Dezembro de 2015.
- ⁹³ Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. IV. Constants of Diatomic Molecules. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979.

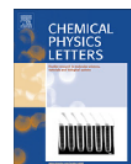
8.1. Artigos Publicados na Tese

Chemical Physics Letters 546 (2012) 30–33



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

CASSCF and MR-CISD study of the $n-4s$ and $n-4pe$ Rydberg states of the CF_3Cl

Vanessa C. de Medeiros, Elizete Ventura, Silmar A. do Monte*

Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa 58059-900, PB, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 May 2012

In final form 18 July 2012

Available online 26 July 2012

ABSTRACT

The low-lying $n-4s$ (S_2 and T_2) and $n-4pe$ (S_3 and T_3) Rydberg states of the CF_3Cl have been studied at the CASSCF, MR-CISD, MR-CISD + Q and MR-AQCC levels using the mixed aug-cc-pVDZ/d-aug-cc-pVDZ and aug'-cc-pVTZ/d'-aug'-cc-pVTZ basis sets. Spin-orbit corrections for the singlet energies, vertical excitation energies and oscillator strengths have been computed. The effect of the inclusion of $K+L$ or only the K inner shell chlorine orbitals in the frozen core space at the post-CASSCF levels has also been discussed. Good agreement with available experimental and with previous high-level theoretical results has been achieved.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

RSC Advances



PAPER

View Article Online

View Journal | View Issue

Cite this: *RSC Adv.*, 2014, 4, 64085

Valence and Rydberg states of CH_3Cl : a MR-CISD study

Vanessa C. de Medeiros, Silmar A. do Monte and Elizete Ventura*

In this work ten singlet and nine triplet states are studied through multi-reference configuration interactions with singles and doubles (MR-CISD), including Davidson extensivity correction (MR-CISD+Q). For the first time the excited states whose energies are larger than ~ 9.5 eV have been calculated using highly correlated methods. The energies, spatial extent ($\langle r^2 \rangle$), configurations weights and oscillator strengths (f) have been computed. At the MR-CISD+Q level the excited states energies vary from ~ 7.51 to 11.98 eV. The lowest ($n\sigma^*$) excited singlet state is significantly mixed with the $n3p_{a1}$ and $n3s$ Rydberg states, while the next ($n3s$) has a non-negligible mixture with the $n\sigma^*$ state. The next three singlet states obtained result from the $(n_c)_1^3(3p_a)^1$ configuration and are almost degenerate. The next ($n3p_{a1}$) singlet state is significantly mixed with the $n\sigma^*$ state, while the last three have $\sigma_{C-Cl} \rightarrow$ Rydberg ($3s$ or $3p$) as the main configurations. According to the f values the most intense transition is to the 4^1A_1 state, a $\sigma3p_{a1}$ Rydberg state mixed with the $\sigma\sigma^*$ and $\sigma3s$ configurations. Our results indicate that the $\sigma\sigma^*$ configuration is responsible for the high f value of the $gs \rightarrow 4^1A_1$ transition. The Rydberg-valence mixing is greatly reduced in the triplet states whose singlet counterparts have significant multiconfigurational character. The 2^3A_1 state ($\sigma\sigma^*$) does not have its singlet counterpart, while the 4^1A_1 state ($\sigma3p_{a1} + \sigma\sigma^* + \sigma3s$) does not have its triplet counterpart. The obtained results are in good agreement with experimental results and with previous CASPT2 results.

Received 16th September 2014
Accepted 17th November 2014

DOI: 10.1039/c4ra10567b

www.rsc.org/advances

Photochemistry of CH₃Cl: Dissociation and CH⁺...Cl Hydrogen Bond Formation

Vanessa C. de Medeiros,[†] Railton B. de Andrade,[†] Ezequiel F. V. Leitão,[†] Elizete Ventura,[†] Glauco F. Bauerfeldt,[‡] Mario Barbatti,^{*,§} and Silmar A. do Monte^{*,†}

[†]Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB 58059-900, Brazil

[‡]Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFRRJ, Pavilhão Roberto Alvahydo (PQ), sala 44. km 7, Rodovia Br 465, Seropédica, RJ 23890-000, Brazil

[§]Aix Marseille Université, CNRS, ICR UMR7273, 13397 Marseille, France

Supporting Information

ABSTRACT: State-of-the-art electronic structure calculations (MR-CISD) are used to map five different dissociation channels of CH₃Cl along the C–Cl coordinate: (i) CH₃($\tilde{X}^2A_2''$) + Cl(^2P), (ii) CH₃($3s^2A_1'$) + Cl(^2P), (iii) CH₃($^1A_1'$) + Cl(^1S), (iv) CH₃($3p^2E'$) + Cl(^2P), and (v) CH₃($3p^2A_2''$) + Cl(^2P). By the first time these latter four dissociation channels, accessible upon VUV absorption, are described. The corresponding dissociation limits, obtained at the MR-CISD+Q level, are 3.70, 9.50, 10.08, 10.76, and 11.01 eV. The first channel can be accessed through $n\sigma^*$ and $n3s$ states, while the second channel can be accessed through n_e3s , n_e3p_σ , and $\sigma3s$ states. The third channel, corresponding to the CH₃⁺ + Cl[−] ion-pair, is accessed through n_e3p_e states. The fourth is accessed through n_e3p_e , n_e3p_σ , and $\sigma3p_\sigma$, while the fifth through $\sigma3p_e$ and $\sigma_{CH}\sigma^*$ states. The population of the diverse channels is controlled by two geometrical spots, where intersections between multiple states allow a cascade of nonadiabatic events. The ion-pair dissociation occurs through formation of CH₃⁺...Cl[−] and H₂CH⁺...Cl[−] intermediate complexes bound by 3.69 and 4.65 eV. The enhanced stability of the H₂CH⁺...Cl[−] complex is due to a CH⁺...Cl hydrogen bond. A time-resolved spectroscopic setup is proposed to detect those complexes.

