



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MAYZZA MÁRCIA ARAUJO DO NASCIMENTO

**ESTUDO TEÓRICO DA FOTODISSOCIAÇÃO DA
MOLÉCULA DICLORODIFLUOROMETANO (CFC 12)
APLICANDO MÉTODOS MULTICONFIGURACIONAIS DE
ESTRUTURA ELETRÔNICA**

João Pessoa – PB - Brasil

Fevereiro, 2021

MAYZZA MÁRCIA ARAUJO DO NASCIMENTO*

**ESTUDO TEÓRICO DA FOTODISSOCIAÇÃO DA MOLÉCULA
DICLORODIFLUOROMETANO (CFC 12) APLICANDO MÉTODOS
MULTICONFIGURACIONAIS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção
do título de Mestre em Química pela Universidade
Federal da Paraíba.

Orientador: Dr. Wagner de Mendonça Faustino

2ª Orientadora: Dra. Elizete Ventura do Monte

Coorientador: Dr. Silmar Andrade do Monte

***Bolsista CNPq**

João Pessoa – PB - Brasil

Fevereiro, 2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

N244e Nascimento, Mayzza Márcia Araujo do.

Estudo teórico da fotodissociação da molécula
diclorodifluorometano (CFC 12) aplicando métodos
multiconfiguracionais de estrutura eletrônica / Mayzza
Márcia Araujo do Nascimento. - João Pessoa, 2021.
109 f.

Orientação: Wagner de Mendonça Faustino, Elizete
Ventura do Monte.

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

1. Química. 2. CFC. 3. Estados excitados. 4. Estado
iônico. 5. Fotodissociação. 6. Métodos correlacionados.
I. Faustino, Wagner de Mendonça. II. Monte, Elizete
Ventura do. III. Monte, Silmar Andrade do. IV. Título.

UFPB/BC

CDU 54(043)

Estudo teórico da fotodissociação da molécula diclorodifluorometano (CFC12) aplicando métodos multiconfiguracionais de estrutura eletrônica.

Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Mayzza Márcia Araújo do Nascimento e aprovada pela banca examinadora em 19 de fevereiro de 2021.



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Departamento de Química - UFPB
Orientador/Presidente



Profa. Dra. Elizete Ventura do Monte
Departamento de Química - UFPB
2ª. Orientadora



Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte
Departamento de Química - UFPB
Coorientador



Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental - UFPE
Examinador



Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Departamento de Química - UFPB
Examinador

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência em 19/02/2021, digitalizadas e certificadas pelo Prof. Dr.

Wagner de Mendonça Faustino (SIAPE 1348826) em 19/02/2021__ 

Dedico este trabalho á minha amada avó Maria Iracema Andreza (*in memoriam*), pois mesmo nas adversidades perseverou, sem perder sua boa energia e vontade de viver. E principalmente por nunca perder a fé nas pessoas, e acreditar que a vida é bela em toda a sua plenitude. Será sempre meu exemplo de força e determinação. Te amo, vovó!

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos se iniciam com a minha família, pois perseveraram comigo neste período tão árduo e cheio de desafios, não me deixando desistir e nem fraquejar. Agradeço aos meus pais, Márcia e Glauco, por me darem o dom da vida. Especialmente a minha mãe que é minha maior fortaleza. Aos meus irmãos, Théo e Maria Clara, pela irmandade, e por todo o amor. Aos meus tios Júnior e Paloma, aos meus padrinhos Marcelo e Geisa, as minhas primas Naíma, Naiana e Amanda, por tanto incentivo, por todas as palavras de carinho e conforto, por todos os ensinamentos, por toda a paciência. A minha tia Glaucia que mesmo de longe consegue me passar tantas energias positivas. Aos meus cachorros Sharon, Skol e Sansa, por todas as noites de estudo e muito trabalho que passaram ao meu lado.

De forma toda especial, agradeço a Daniel por todo amor e cuidado, por toda a paciência, por estar ao meu lado em um dos momentos mais difíceis e delicados da minha vida. Aos meus amigos Jéssica e Lucas por todo carinho e amizade, palavras de conforto, e por me acolher nos melhores e piores momentos. A vocês agradeço por todas as vezes que me seguraram quando eu quis fraquejar. Aos meus amigos Andrei e Joselito por tantas conversas boas e ensinamentos.

Aos meus orientadores, Profa. Elizete Ventura e Prof. Silmar do Monte, agradeço por serem compreensivos nos momentos de dificuldades, pelos ensinamentos a mim proporcionados, pela paciência no início de tudo, pela orientação e confiança. Ao Prof. Wagner Faustino pelos ensinamentos e por contribuir significativamente na minha formação.

Agradeço especialmente a Railton por tantos ensinamentos e orientação principalmente no início, pelas palavras de incentivo, por compartilhar vivências e sabedorias, por ser sempre solícito, e pelas boas energias. O sentimento é de total gratidão. Sou grata também a Antônio e Filipe por toda a paciência e ensinamentos. Aos parceiros de laboratório Mariana e José Roberto, agradeço por estarem em muitos momentos difíceis, sempre me apoiando e me ensinando. A Albert por tanta energia boa e palavras de apoio. Agradeço ao Prof. Otávio Santana por compartilhar ensinamentos e vivências, com tanta simplicidade, humildade e animação. Ao Prof. Gerd Bruno pelas significativas contribuições.

Aos professores do PPGQ por contribuírem na minha formação. Aos funcionários do PPGQ. Ao LMMRQ. Ao CNPq pelo fomento. Por fim, a todos os que contribuíram direta ou indiretamente para essa jornada.

*“Este é um pequeno passo para um homem,
um grande salto para a Humanidade”.*

Neil Armstrong

RESUMO

Os clorofluorcarbonos (CFCs) são compostos sintéticos que foram amplamente utilizados em sistemas de refrigeração, devido a sua grande estabilidade química. Atualmente, esses compostos são reconhecidos por contribuírem significativamente na redução da concentração do ozônio estratosférico. Embora o uso dos CFCs tenha sido limitado pelo Protocolo de Montreal, a permanência dessas moléculas na atmosfera é da ordem secular, ou seja, reagirão por um longo período na atmosfera. Nesta conjuntura, a relevância desta pesquisa recai na necessidade de uma melhor compreensão dos processos fotodissociativos dessas substâncias em meio atmosférico. O diclorodifluorometano (CF_2Cl_2), também conhecido como CFC-12, foi a molécula escolhida neste estudo, por ser um dos CFCs mais abundantes e possuir uma vida útil de cerca de 112 anos. Além disso, possui um alto potencial de depleção do ozônio. Embora que a estrutura eletrônica da molécula já tenha sido previamente investigada, alguns mecanismos ainda não são bem compreendidos. Sendo assim, o objetivo dessa pesquisa foi investigar as propriedades de 25 estados excitados singletos de valência e Rydberg, através de cálculos de estrutura eletrônica, bem como a fotodissociação da molécula, a partir da caracterização das Curvas de Energia Potencial (CEP). Para tal, foram utilizadas ferramentas computacionais como os métodos altamente correlacionados MCSCF (CASSCF) e MR-CISD/MR-CISD+Q, realizados com o programa COLUMBUS 7.0. Uma geometria experimental foi utilizada como ponto de partida para os cálculos. Foram utilizados os espaços ativos CAS (12,8) e CAS (12,12), e os conjuntos de base aug-cc-pVDZ e d-aug-cc-pVDZ. Os resultados revelaram a importância dos estados de Rydberg para este sistema, pois a inclusão desses estados forneceu uma boa caracterização das transições eletrônicas. O método MR-CISD, com a correção de extensividade MR-CISD+Q, forneceu melhores resultados para os estados investigados. Os resultados teóricos obtidos para os valores das energias verticais dos estados de valência estiveram em boa concordância com o observado experimentalmente. As CEP revelaram a existência de um mínimo local dissociativo na curva do estado $3^1\text{A}'$ que favorece a formação do canal iônico $\text{CF}_2\text{Cl}^+ (1^1\text{A}') + \text{Cl}^- (1^1\text{S})$, a partir de eventos não adiabáticos. Cálculos de otimização e frequências confirmaram a estrutura do par $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$, com uma estabilidade de 3,64 eV. Pode-se concluir que o estudo alcançou os objetivos propostos no seu planejamento inicial. Espera-se que essa pesquisa possibilite um melhor entendimento da fotoquímica da molécula CF_2Cl_2 .

Palavras-chave: CFC, Estados Excitados, Estado Iônico, Fotodissociação, Métodos Correlacionados.

ABSTRACT

Chlorofluorocarbons (CFCs) are synthetic compounds that have been very used in refrigeration systems, due to their great chemical stability. Nowadays, these compounds are known because they have an important contribution to reducing the concentration of stratospheric ozone. Although the use of CFCs was limited by the Montreal Protocol, the presence of these molecules in the atmosphere is a secular concern, in other words, they will react for a long time in atmosphere. Based on these facts, the importance of this work relies on the need for a better understanding of the photodissociative processes involving these compounds in atmosphere. Dichlorodifluoromethane (CF_2Cl_2), also known as CFC-12, was chosen in this study because it is one of the most abundant CFCs and it has a long-term life around 112 years. In addition, it has a high ozone depletion potential. Although the electronic structure of the molecule has been previously investigated, some mechanisms are still not understood. Therefore, the objective of this research was to investigate how properties of 25 excited singlet states of valence and Rydberg, through calculations of electronic structure, as well as a photodissociation of the molecule, from the characterization of the Potential Energy Curves (PEC). For this, computational tools were used, such as the highly correlated methods MCSCF (CASSCF) and MR-CISD/MR-CISD+Q, performed with the COLUMBUS 7.0 program. An experimental geometry was used as a starting point for the calculations. The CAS (12,8) and CAS (12,12) active spaces were used, and the aug-cc-pVDZ and d-aug-cc-pVDZ base sets. The results showed the importance of Rydberg states for this system because the inclusion of these states provided a better characterization of electronic transitions. The MR-CISD method, with the MR-CISD+Q extensibility correction, provided better results for the investigated states. The theoretical results obtained for the values of the vertical energies of the valence states were in good agreement with that observed experimentally. PEC revealed the existence of a local dissociative minimum in the $3^1\text{A}'$ state curve that favors the formation of the CF_2Cl^+ ($1^1\text{A}'$) + Cl^- (1S) ion channel, based on non-adiabatic events. Optimization and frequency calculations confirmed the structure of the $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ pair, with a stability of 3.64 eV. It was possible to conclude that the study achieved the objectives proposed in its initial planning. It is hoped that this research will enable a better understanding of the photochemistry of the CF_2Cl_2 molecule.

Keywords: CFC, Excited States, Ionic State, Photodissociation, Correlated Methods.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação esquemática da transição eletrônica entre os estados m e n de uma molécula.	28
Figura 2: Particionamento dos Orbitais em Espaços Inativos, Ativos e Externos (virtuais).	39
Figura 3: Estrutura da molécula CF₂Cl₂.	44
Figura 4: Esquema dos Orbitais Moleculares para os métodos MCSCF e MRCI.	48
Figura 5: Orbitais Moleculares de valência e Rydberg obtidos no cálculo MCSCF na simetria C_{2v}.	56
Figura 6: Orbitais Moleculares de valência e Rydberg obtidos no cálculo MCSCF na simetria Cs.	57
Figura 7: Resultados obtidos para as (a) ΔE_{vert} e (b) Natureza dos estados, a nível MR-CISD+Q.	72
Figura 8: Curvas de Energia Potencial ao longo da coordenada C-Cl a nível MCSCF, com a base aug-cc-pVDZ e CAS (12,8).	78
Figura 9: Curvas de Energia Potencial ao longo da coordenada C-Cl para os 25 estados a nível MCSCF, com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl) e CAS (12,12).	78
Figura 10: Orbitais Moleculares no Estado Fundamental (1,81 Å) e suas mudanças no limite máximo de dissociação (3,81 Å), obtidos a nível MCSCF/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl).	80
Figura 11: Orbitais Moleculares utilizados no espaço ativo CAS (6,4) para o cálculo do Estado Iônico, obtidos a nível MCSCF/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl).	81
Figura 12: Estrutura de mínimo do Par Iônico [CF₂Cl]⁺Cl⁻, obtida a nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl) e CAS (6,4).	82
Figura 13: Orbitais Moleculares utilizados no espaço ativo CAS (8,6) para o cálculo do cátion CF₂Cl⁺, a nível MCSCF/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl).	84
Figura 14: Geometria otimizada para o cátion CF₂Cl⁺, a nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl) e CAS (8,6).	85
Figura 15: Geometria otimizada para o radical CF₂Cl•, a nível MR-CISD aug-cc-pVDZ (C, F, Cl) e CAS (9,6).	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros Estruturais da Molécula CF_2Cl_2	44
Tabela 2: Resumo das Etapas Computacionais.....	45
Tabela 3: Resultados MCSCF para as Energias de Excitação Vertical e Configurações, obtidos com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl) e CAS (12,8).	59
Tabela 4: Resultados MCSCF para as Energias de Excitação Vertical, Configurações, Momento de Dipolo e $\langle r^2 \rangle$ obtidos com as bases d-aug-cc-pVDZ e d-aug-cc-pVTZ (C), e aug-cc-pVDZ (F, Cl), CAS (12,12).	61
Tabela 5: Resultados MR-CISD e MR-CISD+Q para as Energias de Excitação Vertical, Configurações, Momento de Dipolo, $\langle r^2 \rangle$ e Forças do Oscilador obtidos com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl), CAS (12,12).	67
Tabela 6: Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para o Ordenamento das Energias de Excitação Vertical.....	69
Tabela 7: Classificação dos Estados Excitados para os Métodos MCSCF, MR-CISD (MR-CISD+Q).....	71
Tabela 8: Parâmetros Geométricos da estrutura do Estado Iônico, calculados no nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl) e CAS (6,4).....	82

LISTA DE ABREVIACÕES

AUX	<i>Auxiliary orbitals</i>
CAS	<i>Complete Active Space</i>
CASPT2	<i>Complete Active Space Perturbation Theory</i>
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
CEP	<i>Curvas de Energia Potencial</i>
CFC(s)	<i>Clorofluorcarbono(s)</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CIS	<i>Configuration Interaction with Singles Excitation</i>
CISD	<i>Configuration Interaction with Singles and Double Excitation</i>
CSF(s)	<i>Configurational State Functions</i>
DOCC	<i>Doubly Occupied Orbitals</i>
DQ	<i>Departamento de Química</i>
DZ	<i>Double-Zeta</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
EOM-CCSD	<i>Equation-of-motion coupled-cluster with Singles and Double Excitation</i>
FCI	<i>Full Configuration Interaction</i>
GTO(s)	<i>Gaussian Type Orbitals</i>
HCFC(s)	<i>Hidroclorofluorcarbono(s)</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbitals</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LMMRQ	<i>Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Químicas</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i>
MCSCF	<i>Multiconfiguration Self-Consistent Field</i>
MP2	<i>Møller-Plesset</i>
MQDO	<i>Molecular-adapted quantum defect orbital</i>
MR-CISD	<i>Multireference Configuration Interaction with Singles and Double Excitation</i>
MRD-CI	<i>Multireference with Double Excitation Configuration Interaction</i>
ODP	<i>Ozone Depletion Potential</i>
OM	<i>Orbitais Moleculares</i>
PEC	<i>Potential Energy Curve</i>
PES	<i>Potential Energy Surface</i>
RAS	<i>Restricted Active Space</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
STO(s)	<i>Slater Type Orbitals</i>
SV	<i>Split-Valence</i>
TD-DFT	<i>Time-dependent density-functional theory</i>
TZ	<i>Triple-Zeta</i>
UFPB	<i>Universidade Federal da Paraíba</i>
UMP2	<i>Unrestricted Møller-Plesset</i>
ZPE	<i>Zero Point Energy</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 ESTUDOS TEÓRICOS DE MOLÉCULAS CFCS E HCFCs: CONTRIBUIÇÕES DO GRUPO MODELAGEM COMPUTACIONAL DE REAÇÕES ATMOSFÉRICAS, ORGÂNICAS E DE INTERESSE BIOLÓGICO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
3.1 A MOLÉCULA DICLORODIFLUOROMETANO (CFC-12)	20
3.2 NATUREZA DOS ESTADOS EXCITADOS	25
3.3 MÉTODOS DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA	31
3.3.1 MÉTODO SCF MULTICONFIGURACIONAL (MCSCF)	37
3.3.2 MÉTODO CI MULTIRREFERÊNCIA (MR-CI)	41
4. PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS.....	43
4.1 LOCAL DA PESQUISA	43
4.2 PROGRAMAS, MÉTODOS E CONJUNTO DE BASE UTILIZADOS NOS CÁLCULOS	43
4.3 PARÂMETROS ESTRUTURAIS DA MOLÉCULA	44
4.4 ETAPAS COMPUTACIONAIS	45
4.4.1 ESCOLHA DO ESPAÇO ATIVO (CAS) E DEFINIÇÃO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS.....	46
4.4.2 CÁLCULO DAS ENERGIAS DE EXCITAÇÃO VERTICAL, FORÇAS DO OSCILADOR, MOMENTO DE DIPOLO, $\langle R^2 \rangle$	49
4.4.3 CÁLCULO DAS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL	50
4.4.4 CARACTERIZAÇÃO DO PONTO ESTACIONÁRIO	51
4.4.5 CARACTERIZAÇÃO DA GEOMETRIA DO ESTADO IÔNICO	51
4.4.6 CÁLCULO DA ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO	52
4.4.7 CÁLCULOS DAS ENERGIAS DE IONIZAÇÃO VERTICAL E ADIABÁTICA DO RADICAL $CF_2Cl\cdot$	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 ORBITAIS MOLECULARES MCSCF DE VALÊNCIA E RYDBERG DO ESPAÇO ATIVO COMPLETO (CAS).....	55
5.2 ENERGIAS DE EXCITAÇÃO VERTICAL, FORÇAS DO OSCILADOR, MOMENTO DE DIPOLO, $\langle R^2 \rangle$	58
5.2.1 RESULTADOS MCSCF PARA OS ESTADOS EXCITADOS DE VALÊNCIA	58

5.2.2 RESULTADOS MCSCF PARA OS ESTADOS EXCITADOS DE VALÊNCIA E RYDBERG	60
5.2.3 RESULTADOS MR-CISD PARA OS ESTADOS EXCITADOS DE VALÊNCIA E RYDBERG	66
5.3 CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL	77
5.4 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ESTADO IÔNICO	81
5.5 ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DO ESTADO IÔNICO	84
5.6 ENERGIAS DE IONIZAÇÃO VERTICAL E ADIABÁTICA DO RADICAL $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$...	85
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
7. PERSPECTIVAS.....	91
BIBLIOGRAFIA	92
APÊNDICE A - TABELA DE PRODUTOS DO GRUPO PONTUAL C_{2v}.....	98
APÊNDICE B - TABELA DE PRODUTOS DO GRUPO PONTUAL C_s.....	99
APÊNDICE C: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD NA SIMETRIA C_{2v}	100
APÊNDICE D: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD NA SIMETRIA C_s.....	101
APÊNDICE E: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF PARA O CÁLCULO DAS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL	102
APÊNDICE F: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD PARA O CÁLCULO DE OTIMIZAÇÃO E FREQUÊNCIA DO ESTADO IÔNICO	103
APÊNDICE G: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD PARA CÁLCULO <i>SINGLE POINT</i> DO ESTADO IÔNICO.....	104
APÊNDICE H: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD PARA OS CÁLCULOS DE OTIMIZAÇÃO E FREQUÊNCIA DO CÁTION.....	105
APÊNDICE I: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD PARA O CÁLCULO DE OTIMIZAÇÃO E FREQUÊNCIA DO RADICAL	106
APÊNDICE J: ENERGIAS VERTICAIS DA MOLÉCULA CF_2Cl_2 NA SIMETRIA C_s.	107
APÊNDICE K: ENERGIAS VERTICAIS OBTIDAS A PARTIR DAS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL.....	108

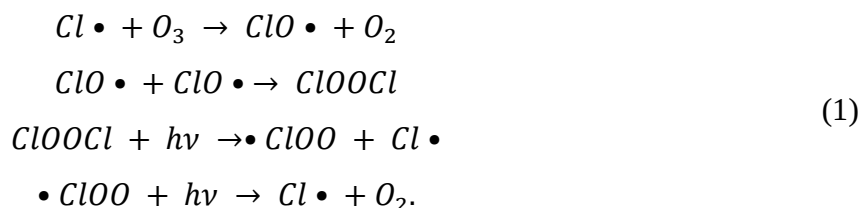
1. INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações que ainda perpetua nos dias atuais refere-se à depleção da camada de ozônio. Sabe-se que a camada de ozônio exerce a importante função de proteger a superfície terrestre da incidência direta da radiação ultravioleta emitida pelos raios solares, principalmente a radiação ultravioleta-B (comprimentos de onda entre 280 nm e 320 nm), a qual é extremamente nociva para os seres vivos. Além disso, exerce importante contribuição no equilíbrio térmico do planeta Terra. Estudos mostraram que compostos derivados do metano como os clorofluorcarbonos são os principais causadores da depleção do ozônio na atmosfera, trazendo importantes impactos ambientais. Esses compostos possuem origem essencialmente antropogênica e são quimicamente estáveis na atmosfera inferior.

Os clorofluorcarbonos ou clorofluorcarbonetos (CFCs) são hidrocarbonetos halogenados, compostos quimicamente por átomos de carbono, cloro e flúor, que foram sintetizados e comercializados na década de 30 como substitutos dos gases tóxicos até então utilizados em sistemas de refrigeração e aerossóis (BENHADID-DIB; BENZAOUI, 2012; HALIMIC et al., 2003). Devido às propriedades químicas, a saber, baixa toxicidade, pouca inflamabilidade, pouca reatividade, e alta estabilidade química (KIM et al., 2011), esses gases foram de grande utilidade na indústria, sendo amplamente utilizados em uma variedade de aplicações tecnológicas durante décadas, como por exemplo, em sistemas de refrigeração e em outros processos industriais, como propulsores e agentes de expansão de espuma, como propelente de aerossol, solventes, e outras aplicações. Os dois clorofluorcarbonos mais importantes e os primeiros a serem sintetizados foram o CFC-12 (CF_2Cl_2) e o CFC-11 (CFCl_3) (MOLINA, 1996).

No entanto, o uso em larga escala dos CFCs (CFC-11 e CFC-12) tanto por processos industriais como por seu uso doméstico resultou em um rápido aumento das suas concentrações na atmosfera no último século, devido a sua grande estabilidade (MARANI, 2003). Atualmente, esses compostos são reconhecidos por contribuírem significativamente na redução da concentração de ozônio estratosférico e na ampliação do fenômeno conhecido como “Buraco da Camada de Ozônio”. Molina e Rowland foram os primeiros pesquisadores a sugerirem que os CFCs eram responsáveis por interferirem no ciclo do ozônio. Seus estudos mostraram que tais compostos são quimicamente inertes na troposfera e, portanto, o transporte para a estratosfera e absorção da radiação ultravioleta de alta energia são os únicos sumidouros destas substâncias. Ao se difundirem na estratosfera são fotodissociados pela radiação ultravioleta solar liberando átomos de cloro radicalar, que reagem com o ozônio

estratosférico (MOLINA; ROWLAND, 1974; MOLINA, 1996; ROWLAND, 1990). O esquema das reações está descrito na Equação 1:



Conforme pode ser observado nas reações supramencionadas, o átomo de cloro radicalar liberado fotoquimicamente reage com o ozônio (O_3) transformando-o em oxigênio molecular (O_2), interrompendo assim o ciclo do ozônio, de tal maneira que apenas um átomo de cloro pode consumir milhares de moléculas de ozônio antes de ser removido do ciclo (ROWLAND, 1990).

Mediante esta problemática, foi firmado em 1987 o primeiro acordo internacional, Protocolo de Montreal, no qual estabeleceu que o uso dos CFCs na indústria deveria ser descontinuado e alternativas deveriam ser encontradas para minimizar os efeitos nocivos causados por esses compostos na atmosfera (BENEDICK, 1996; MOLINA, 1996). Essa iniciativa impulsionou o estabelecimento de outros acordos e tratados internacionais, trazendo resultados positivos no tocante à recuperação da camada de ozônio.

Embora a produção e consequentemente o uso dos CFCs tenha sido limitado, a permanência dessas moléculas na atmosfera é da ordem secular, o que implica dizer que reagirão por um longo período de tempo com o ozônio estratosférico (KIM et al., 2011; ROWLAND, 1990). Além disso, ainda existem incertezas quanto às emissões desses gases, o que pode interferir no tempo de residência na troposfera, seja por uma provável existência de produções ilícitas ou por emissões residuais esporádicas, derivadas dos diferentes usos dos CFCs (MONTZKA et al. 1996, 1999 *apud* MARANI, 2003). Cerca de 10-15% das moléculas de CFCs já fabricadas ainda não foram liberadas para a atmosfera por estarem armazenadas em sistemas de refrigeração, em isolamento de espuma, entre outros, o que representa uma quantidade significativa (ROWLAND, 1990).

Dentro deste contexto, a busca pelo entendimento da ação destes compostos no meio ambiente se faz deveras importante. Alguns mecanismos de fotodissociação de moléculas CFCs ainda não são bem compreendidos, sendo de extrema importância o estudo das suas reações fotoquímicas. Nesta conjuntura, a relevância desta pesquisa recai na necessidade de um melhor entendimento dos processos fotodissociativos que envolvem essas substâncias.

No presente estudo foi investigado um dos CFCs mais simples e um dos mais abundantes dos hidrocarbonetos clorados na estratosfera, o diclorodifluorometano, de fórmula

química CF_2Cl_2 , também conhecido como CFC-12 ou Freon-12 (VELASCO; MAYOR; MARTIN, 2003). O CFC-12 possui uma vida útil na atmosfera de aproximadamente 112 anos (HOFFMANN et al., 2014), e seu Potencial de Depleção do Ozônio, do inglês *Ozone Depletion Potential* (ODP), corresponde a 0,82. A medida do ODP de um halocarbono é calculada em relação ao CFC-11 cujo valor de referência corresponde a 1,0 (KIM et al., 2011). Em meados de 2008, as médias anuais das frações molares do CFC-12, em termos de concentração, de uma mistura da superfície global dos principais CFCs foram relatadas por redes de amostragem global e estavam entre 532,6-537,4 ppt (MONTZKA et al., 2011). Das moléculas de CFC-12 já existentes na atmosfera, estima-se que aproximadamente 37% ainda estarão presentes no ano de 2100 (ROWLAND, 1990). Todos esses aspectos elencados são motivos de grande preocupação para a depleção da camada de ozônio.

A estrutura eletrônica da molécula CF_2Cl_2 foi previamente estudada e continua sendo objeto de estudo de várias pesquisas experimentais e teóricas. No entanto, algumas propriedades eletrônicas e mecanismos de fotodissociação ainda não foram completamente descritos, o que oferece um interesse substancial em seu estudo. Deveras, as transições eletrônicas ocorridas nesta molécula pela absorção da radiação solar ainda não são bem compreendidas (VELASCO; MAYOR; MARTIN, 2003).

Como os processos fotodissociativos dos compostos CFCs que ocorrem na atmosfera envolvem estados eletronicamente excitados, o entendimento da estrutura eletrônica dessas substâncias, bem como os canais de dissociação referente à liberação do cloro são de extrema relevância para entender o comportamento desses compostos em meio atmosférico. A química quântica computacional pode ser uma ferramenta importante no estudo de problemas fotoquímicos e propriedades eletrônicas, uma vez que permite entender, em nível microscópico, o que acontece com uma molécula após a absorção de um fóton. Uma compreensão detalhada das propriedades das espécies de estado eletronicamente excitado e o conhecimento dos mecanismos moleculares, aumentam a capacidade de projetar reações fotoquímicas eficientes. De uma forma mais geral, a capacidade de simular eventos fotoinduzidos usando estratégias computacionais muitas vezes permite explorar áreas da química que a experiência poderia tocar apenas indiretamente (OLIVUCCI; SINICROPI, 2005).

Sendo assim, o objetivo da pesquisa foi estudar as propriedades de estados eletronicamente excitados da molécula CF_2Cl_2 , bem como investigar a fotodissociação em radicais CF_2Cl e Cl , através de cálculos de estrutura eletrônica, utilizando ferramentas computacionais para a descrição dos estados excitados, como o método SCF

Multiconfiguracional (MCSCF) e o método de Interação de Configurações Multirreferência, com excitações simples e duplas (MR-CISD). O método MCSCF forneceu as configurações de referência para as configurações utilizadas na expansão CI. As correções de extensividade também foram utilizadas nos cálculos multirreferência (MR-CISD+Q). Estes métodos mostraram-se bastante apropriados para uma melhor descrição de estados excitados de moléculas desta natureza (MEDEIROS et al., 2016; MEDEIROS et al., 2018; RODRIGUES et al., 2019).

Para os cálculos das propriedades eletrônicas foi utilizada uma geometria experimental como ponto de partida (DAVIS; GERRY; MARSDEN, 1983). As energias de excitação vertical e outras propriedades foram calculadas para 25 estados singletos eletrônicos da molécula. A investigação de propriedades eletrônicas fornece uma visão geral da estrutura dos estados excitados e transições eletrônicas. Também foram caracterizadas as Curvas de Energia Potencial no intuito de estudar a fotodissociação do átomo de cloro. Além disso, objetivou-se investigar a existência de um canal dissociativo que possa levar a formação de fragmentos iônicos CF_2Cl^+ e Cl^- ao longo da dissociação da ligação C-Cl, pois a literatura relata que para a molécula CF_2Cl_2 pode ocorrer à liberação fotoquímica de cloreto (SIMPSON; TUCKETT, 2011). A investigação da formação de um canal iônico a partir das reações fotoquímicas do CFC-12 torna-se uma importante ferramenta para o entendimento do impacto dessa molécula na atmosfera.

1.1 ESTUDOS TEÓRICOS DE MOLÉCULAS CFCS E HCFCS: CONTRIBUIÇÕES DO GRUPO MODELAGEM COMPUTACIONAL DE REAÇÕES ATMOSFÉRICAS, ORGÂNICAS E DE INTERESSE BIOLÓGICO

Como visto anteriormente, a busca pelo entendimento do comportamento de compostos CFCs na atmosfera é de fato substancial, tendo em vista os efeitos prejudiciais ao meio ambiente ocasionados pelo uso excessivo desta classe de moléculas, o que motivou vários estudos experimentais e teóricos.

Neste contexto, o grupo Modelagem Computacional de Reações Atmosféricas, Orgânicas e de Interesse Biológico vem atuando nos últimos anos no estudo de reações fotoquímicas dos CFCs, com o intuito de obter uma melhor compreensão dos processos fotoquímicos destas substâncias.

Entre os trabalhos desenvolvidos pelo grupo encontra-se o estudo de Medeiros, Monte e Ventura (2014). Neste estudo foram investigados os estados de valência e Rydberg da molécula CH_3Cl utilizando o método MR-CISD com a correção de extensividade MR-CISD+Q. Foram investigados dez estados excitados singletos e nove estados excitados tripletos para a molécula. As energias de excitação vertical, extensão espacial $\langle r^2 \rangle$, pesos de configuração e forças do oscilador foram calculadas. Pela primeira vez, os estados excitados nas quais as energias são maiores do que 9,5 eV foram calculados usando métodos altamente correlacionados. O estudo revelou que o estado excitado singleto de mais baixa energia encontra-se significativamente misturado, no qual se observaram configurações que correspondem às excitações de valência ($n\sigma^*$) e Rydberg ($n3p$ e $n3s$). Também se observou mistura valência-Rydberg para outros estados investigados. Este trabalho evidenciou a importância dos estados de Rydberg na descrição dos estados excitados para a molécula CH_3Cl e outros sistemas.

Ainda para a molécula CH_3Cl , Medeiros e colaboradores (2016) investigaram cinco canais de dissociação ao longo da coordenada C–Cl, os quais foram obtidos a partir das curvas de energia potencial, calculadas no nível MR-CISD. Vale destacar que o estudo revelou a existência do par de íons $\text{CH}_3^+ + \text{Cl}^-$ no terceiro canal de dissociação, acessado por meio dos estados n_e3p_e , e estabilizado por uma ligação de hidrogênio, sendo a estrutura iônica caracterizada pela primeira vez. Essa descoberta foi extremamente relevante para investigações futuras dos mecanismos de fotodissociação envolvendo compostos CFCs. Este trabalho recebeu destaque pela *American Chemical Society*.

A fotoquímica da molécula CF_3Cl (CFC-13) também foi investigada pelo grupo, e os resultados foram publicados nos trabalhos de Medeiros, Ventura e Monte (2012) e Medeiros et al. (2018). Os estados de valência e Rydberg foram caracterizados tanto para a molécula CF_3Cl como para o radical CF_3 , respectivamente, utilizando métodos multiconfiguracionais como os MCSCF e MR-CISD. Nesses trabalhos foram caracterizadas as energias de excitação vertical, a extensão espacial $\langle r^2 \rangle$, os pesos de configuração e as forças do oscilador. Em mais um trabalho desenvolvido por Medeiros e colaboradores (2018) foram realizados cálculos de estrutura eletrônica multirreferência de alto nível para o estudo da fotoquímica do CF_3Cl . Foram investigados os principais canais de dissociação da molécula, e esses canais se correlacionam com o Cl ou Cl^- no estado fundamental. Os resultados mostraram que o par de íons $\text{CF}_3^+ \cdots \text{Cl}^-$ sofre uma conversão interna para o estado fundamental, produzindo fragmentos neutros de CF_3 e Cl.

Outra classe de moléculas investigada pelo grupo corresponde aos HCFCs (hidroclorofluorcarbonos). Esses compostos possuem propriedades semelhantes aos CFCs, no entanto, pelo menos uma ligação C-H está presente. Entre os estudos realizados para essas moléculas encontra-se o de Rodrigues e colaboradores (2013), no qual foi realizada uma combinação de estudo computacional e experimental para a molécula HCFC-133a. As bandas de absorção experimentais foram atribuídas a partir de cálculos de estrutura eletrônica. A energia de excitação vertical foi caracterizada para onze estados eletrônicos utilizando métodos de estrutura altamente correlacionados (CASSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q). Foram realizados estudos do processo de desativação fotoquímica das moléculas do HCFC-133a - $C_2H_2F_3Cl$ (RODRIGUES et al., 2014) e HCFC-132b - CF_2ClCH_2Cl (RODRIGUES et al., 2016), utilizando diversos métodos de estrutura eletrônica. Os cálculos de dinâmica não adiabática na fase gasosa foram realizados para catorze estados eletrônicos com o método TD-DFT, do inglês *time-dependent density functional theory* (teoria funcional da densidade dependente do tempo) para o HCFC-133a e 25 estados eletrônicos no nível TD-DF para o HCFC-132b. Os principais canais fotoquímicos observados correspondem às eliminações de Cl, $Cl + H$ e $Cl + F$ para a molécula HCFC-133a. Já para a molécula HCFC-132b, as principais vias fotoquímicas na região de baixa excitação são $2Cl$, quebra da ligação C-Cl e HCl, enquanto que a quebra da ligação HCl, HF e C-Cl são as principais vias de reação na região de maior excitação.

Similarmente ao CH_3Cl , também foi observada a existência de um canal iônico para a molécula do HCFC-133a. Em um estudo mais recente (RODRIGUES et al., 2019), foram realizados cálculos de estrutura eletrônica multirreferência para estudar o rendimento de Cl^- do HCFC-133a fotoexcitado. Os resultados mostraram uma estrutura de pares de íons de contato altamente polar, $CF_3HCH^+ \cdots Cl^-$, cujo processo de fotodissociação para produzir Cl^- ocorre de forma análoga ao processo do CH_3Cl . Os autores ainda afirmaram que esta hipótese encontra-se suportada por simulações de dinâmica não adiabática, na qual mostra a formação do complexo de pares de íons na escala de tempo de subpico segundos.

No contexto da química computacional, estudos de compostos halogenados ainda é um desafio significativo. No entanto, muitas metodologias têm sido desenvolvidas e aprimoradas no tocante a modelagem computacional de sistemas em fase gasosa como os CFCs, para melhor compreender a ação dessas moléculas na atmosfera. O presente estudo se insere na linha de pesquisa dos trabalhos supracitados.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a fotodissociação da molécula do diclorodifluorometano utilizando métodos computacionais altamente correlacionados de estrutura eletrônica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Descrever as propriedades eletrônicas dos estados excitados, incluindo os estados de valência e Rydberg;
- Caracterizar as transições eletrônicas dos estados excitados;
- Comparar o efeito dos métodos multiconfiguracionais nas propriedades eletrônicas dos estados excitados;
- Investigar a fotodissociação do cloro da molécula através das curvas de energia potencial (CEP);
- Investigar a existência de um mínimo local dissociativo que possa explicar a formação de fragmentos iônicos CF_2Cl^+ e Cl^- , como previsto em resultados experimentais;
- Caracterizar a geometria de mínimo correspondente ao par iônico;
- Calcular a energia de estabilização do par iônico;
- Calcular as energias de ionização vertical e adiabática do radical $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$;
- Determinar o limite de dissociação do canal iônico.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção foram descritos os fundamentos teóricos que orientaram o curso desta pesquisa. A princípio, uma descrição do Estado da Arte da molécula em estudo foi realizada. Em seguida, uma breve descrição da Natureza dos Estados Excitados. Por fim, alguns aspectos importantes sobre os Métodos de Correlação Eletrônica utilizados na pesquisa, a saber, MCSCF e MR-CI.

3.1 A MOLÉCULA DICLORODIFLUOROMETANO (CFC-12)

O diclorodifluorometano (CF_2Cl_2) ou CFC-12 como é mais conhecido, é um dos mais simples compostos da classe dos clorofluorcarbonos (CFCs). De origem exclusivamente antropogênica, é um gás incolor, não é inflamável, não é tóxico, e não é corrosivo para qualquer um dos metais normalmente utilizados na construção de unidades de refrigeração (HALIMIC et al., 2003; MOLINA, 1996).

Devido as suas propriedades químicas, o CFC-12 foi usado extensivamente em diversas aplicações industriais e domésticas no século passado, principalmente em sistemas de refrigeração, como agente de expansão de espuma e como propelente de aerossol. Atualmente, esse composto também desempenha um papel importante na indústria de gravação de plasma, para o ataque iônico reativo de GaSb, uma vez que pode ser facilmente dissociado para produzir radicais Cl e F. Além disso, foi descoberto recentemente que o CFC-12 pode ser utilizado como gás de isolamento alternativo (VELASCO; MAYOR; MARTIN, 2003; VIEIRA et al., 2002).

Em 1929, o cientista americano Thomas Migdley e sua equipe produziram as primeiras moléculas de diclorodifluorometano como substitutos de gases usados em sistemas de refrigeração na época, como o dióxido de enxofre (SO_2), o clorometano (CH_3Cl), o dióxido de carbono (CO_2), o cloroetano ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) e a amônia (NH_3). Esse composto foi produzido industrialmente em grande escala a partir de 1932 sob o nome de Freon-12 (BENHADID-DIB; BENZAOU, 2012).

Apesar de suas aplicações práticas, o uso excessivo desse composto trouxe consideráveis efeitos ecologicamente prejudiciais devido a sua abundância na atmosfera terrestre. Embora sua produção tenha sido cessada e controlada pelo Protocolo de Montreal, seu tempo de residência na atmosfera é extremamente longo (MOLINA; ROWLAND, 1974; HOFFMANN et al., 2014).

O CFC-12 por ser fotoquimicamente estável na troposfera, se propaga mais alto na estratosfera, onde pode ser fotolisado em átomos de Cl radicalar e esses átomos podem catalisar a redução da concentração de ozônio estratosférico. Como é quimicamente inerte e insolúvel em água, quando esse composto é liberado na atmosfera a falta de sumidouros troposféricos resulta em sua difusão na atmosfera superior onde a fotólise pode ocorrer (GRIFFITHST; HARRIS; BARTON, 1989; MOLINA, 1996; ROWLAND, 1990). Em baixas altitudes da atmosfera (10-20 km), a falta de fluxo actínico solar nos comprimentos de onda de absorção dessa molécula leva a uma vida útil extremamente longa. No entanto, a taxa de fotólise é bastante substancial em altitudes mais altas (40-50 km), levando a uma vida útil correspondentemente curta de alguns dias, o que indica que a molécula pode ser quebrada com bastante facilidade, levando à liberação dos halogênios constituintes, que podem participar na depleção do ozônio nas regiões estratosféricas (VIEIRA et al., 2002).

Devido aos importantes impactos ambientais adversos do diclorodifluorometano várias investigações experimentais e computacionais têm sido realizadas nas últimas décadas, visando uma melhor compreensão da sua fotoquímica. Para o entendimento das reações fotoquímicas de compostos CFCs, como o CF_2Cl_2 , se faz necessário o conhecimento de seus espectros. Estudos de fotodissociação do CFC-12 na região ultravioleta são de extrema relevância, uma vez que excitações nessa região resultam na dissociação imediata ao longo da ligação C-Cl, devido à forte natureza repulsiva dos estados excitados de valência (VIEIRA et al., 2002).

A estrutura eletrônica molecular tem sido objeto de muitos estudos experimentais. Os espectros de absorção ultravioleta a vácuo da molécula CF_2Cl_2 na região de 6,00 eV a 10,00 eV foram primeiramente registrados por Zobel e Duncan (1955 *apud* VIEIRA et al., 2002), e posteriormente discutido por Doucet, Sauvageau e Sanforfy (1973) em relação ao espectro fotoeletrônico de He I registrado pelos autores, e por Gilbert, Sauvageau e Sandorfy (1974). Mais recentemente, o espectro foi registrado por Seccombe et al. (2001) na faixa de energia de 8,00-22,00 eV, e por Vieira et al. (2002) na faixa de 5,50-11,00 eV. Espectros fotoeletrônicos em baixa e alta resolução usando as excitações He I e He II também foram registrados por Cvitas, Gusten e Klasinc (1977), com o intuito de atribuir bandas as energias de ionização abaixo de 25,00 eV.

Os espectros de absorção, fotoíon e fotoeletrônico de ressonância foram medidos na faixa de energia de 9,00 eV a 25,00 eV por Jochims, Lohr e Baumgartel (1976). O espectro de perda de energia eletrônica também foi registrado por Ying e Leung (1994), e Au, Burton e Brion (1997) relataram o espectro absoluto de fotoabsorção de 5,00 eV a 60,00 eV por

espectroscopia de dipolo de alta resolução. A fotodissociação do CF_2Cl_2 também foi investigada por Yen, Jonhson e Whitea (1993) na região de 125,00 nm usando técnicas de geração harmônica ultravioleta a vácuo e detecção de ionização multifotônica ressonantemente aprimorada para os estados fundamental e excitado dos fragmentos do átomo de Cl. Um estudo experimental de dissociações de pares de íons foi realizado por Chen et al. (2011) no qual utilizaram a espectroscopia de absorção ultravioleta a vácuo. O espectro de fotoíons do CF_2Cl_2 foi registrado por Simpson e Tuckett (2011), usando radiação síncrotron na faixa de 10,00 eV a 35,00 eV. Os ânions formados foram detectados por espectrometria de massa.

As energias de ionização mais baixas da molécula CF_2Cl_2 foram relatadas previamente por Doucet, Sauvageau e Sanforfy (1973) por espectroscopia fotoeletrônica, e as bandas em 12,30 eV, 12,60 eV, 13,20 eV e 13,50 eV foram atribuídas aos orbitais moleculares formados a partir das combinações dos pares 3p não ligantes do átomo de cloro. Nos espectros de absorção, esses autores concluíram que as bandas de frequência mais baixas são devidas as transições do tipo valência $n\sigma^*$: as bandas de absorção nas regiões de 56.460 cm^{-1} e 65.400 cm^{-1} foram atribuídas às transições dos orbitais não ligantes do cloro para os orbitais antiligantes da ligação C-Cl (σ^*). Em frequências mais altas, bandas do tipo Rydberg muito mais fortes foram registradas relacionadas à primeira energia de ionização (12,30 eV): bandas acima de 70.000 cm^{-1} foram atribuídas às transições de Rydberg para o orbital 3s.

Mediante as observações, os autores concluíram que os primeiros estados excitados singleto-singleto levam as transições dos orbitais não ligantes do cloro para os orbitais antiligantes da ligação C-Cl ($n\sigma^*$) e, portanto, espera-se que sejam liberados átomos de cloro em seus estados excitados. Nos estados de Rydberg que se seguem a frequências mais altas, as moléculas provavelmente se comportarão de maneira semelhante ao íon molecular.

As primeiras energias de ionização da molécula CF_2Cl_2 também foram determinadas por Cvitas, Gusten e Klasinc (1977) através de espectroscopia fotoeletrônica usando excitação He I e He II. Os espectros foram atribuídos até 25,00 eV com base em comparação mútua e por correlação com as atribuições para cloro e fluorometanos. Os pares não ligantes do átomo de cloro foram atribuídos às quatro primeiras bandas no espectro. Os valores encontrados para os potenciais foram 12,26 eV, 12,53 eV, 13,11 eV e 13,45 eV, e correspondem aos estados de íons $^2\text{B}_2$, $^2\text{B}_1$, $^2\text{A}_2$ e $^2\text{A}_1$, respectivamente. A partir da análise dos resultados da estrutura vibracional da primeira banda $^2\text{B}_2$ foi possível concluir que a mesma é consistente com o modo de baixa frequência em $280,00\text{ cm}^{-1}$, em que é mais provável que este modo seja excitado pela ionização dos elétrons do orbital molecular não ligante do átomo de cloro.

Os espectros de absorção do CF_2Cl_2 caracterizados por Yen, Jonhson e Whitea (1993) possuem bandas fracas muito amplas, correspondentes às transições de valência ($n\sigma^*$). Essas transições apareceram em cerca de 56.460 a 65.400 cm^{-1} (177,00-153,00 nm) para a molécula. Como essas transições ocorrem para os orbitais σ^* , concluiu-se que as moléculas excitadas pelas bandas de valência se dissociam em radicais Cl e CF_2Cl , estando em conformidade com o observado por Doucet, Sauvageau e Sanforfy (1973). Em comprimentos de onda mais curtos, foi observado que os espectros de absorção são dominados por bandas mais nítidas e muito mais fortes, atribuídas às transições eletrônicas dos pares não ligantes para as séries ns e np de Rydberg. A falta de estrutura vibracional bem definida nas bandas de absorção de Rydberg sugere que esses estados superiores são dissociativos ou rapidamente pré-dissociados. Concluiu-se também que a fotodissociação primária de CF_2Cl_2 na baixa região do espectro, entre 147,00 nm e 213,90 nm, envolve a perda de um ou dois átomos de halogênio. No entanto, observou-se que em 213,90 nm a perda de um átomo de Cl é o principal canal de dissociação.

Ying e Leung (1994) em seu estudo determinaram as probabilidades de transição absolutas ou forças generalizadas do oscilador de transições eletrônicas de camada de valência da molécula como funções de perda de energia e transferência de momento, usando espectroscopia de perda de energia de elétrons. Os perfis das forças generalizadas do oscilador resultantes mostraram características de excitação eletrônica na região de baixa energia correspondendo aos picos em 6,80 eV e 8,10 eV, nos quais foram atribuídas às transições de valência dos orbitais 3p não ligantes do átomo de cloro para os orbitais antiligantes (σ^*).

O espectro total da seção de choque de fotoabsorção ultravioleta da molécula foi registrado mais recentemente por Viera et al. (2002). As bandas de absorção do espectro na região de 5,50 eV a 8,50 eV foram atribuídas às transições de valência $n\sigma^*$. A excitação molecular na região de 8,50 eV a 11,00 eV decorre das transições dos orbitais não ligantes para orbitais de Rydberg, em relação às quatro menores energias de ionização (CVITAS; GUSTEN; KLASINC, 1977).

Simpson e Tuckett (2011) em seu estudo descreveram mecanismos de formação de pares de íons e suas diferentes características, e as propriedades necessárias para a formação de ânions por ligação dissociativa de elétrons. A partir dos dados foram feitas tentativas para racionalizar as circunstâncias necessárias para a formação favorável de ânions e quais ânions têm a maior seção transversal para sua formação. Como a maioria dos ânions se forma indiretamente via pré-dissociação de um estado de Rydberg inicialmente excitado da molécula

parental por um *continuum* de pares de íons, esses autores concluíram que a dinâmica do cruzamento de curvas é o processo dominante que determina quais ânions serão formados preferencialmente. No tocante a molécula CF_2Cl_2 , foram detectados ânions Cl^- , F^- e CF^- no espectro ultravioleta a vácuo após sua fotoexcitação, cujo maior rendimento foi obtido para o ânion cloreto.

Algumas pesquisas computacionais também foram relatadas na literatura sobre a molécula do CFC-12, embora poucas pesquisas sobre a molécula e suas reações foram realizadas com base em cálculos quânticos. Estudos desta natureza são importantes subsídios para as investigações experimentais de propriedades eletrônicas e espectroscópicas.

No estudo desenvolvido por Takeshita (1990) foram realizados cálculos *ab initio* (SCF) para estudar a estrutura de equilíbrio molecular e a frequência vibracional harmônica dos quatro estados iônicos mais baixos $^2\text{B}_2$, $^2\text{A}_2$, $^2\text{B}_1$ e $^2\text{A}_1$. Velasco, Mayor e Martín (2003) relataram as forças do oscilador de absorção e as seções de choque de fotoionização da molécula calculadas com a abordagem orbital de defeito quântico (MQDO) para as diferentes séries de Rydberg. Ying e Leung (1994) caracterizaram as transições de valência $n\sigma^*$ do espectro de perda de elétrons usando cálculos *ab initio* com o método de interação da configuração de excitação única (CIS) com base nos valores das energias de ionização (CVITAS; GUSTEN; KLASINC, 1977).

Um estudo teórico também foi desenvolvido por Lewerenz et al. (1985), em que foram realizados cálculos *ab initio* utilizando o método MRD-CI para vários estados eletrônicos de valência e Rydberg. O primeiro estado de Rydberg calculado por estes autores ocorreu em torno de 9,20 eV. As curvas de energia potencial para a remoção do cloro também foram caracterizadas para o estado fundamental e os primeiros estados excitados, a fim de obter mais informações sobre a fotodecomposição e a liberação de átomos de cloro e cloro molecular. Os cálculos mostraram que as bandas em 7,00 eV, 7,20 eV, 8,10 eV e 8,60 eV do espectro de absorção podem ser atribuídas como transições $n\sigma^*$, e o pico em 9,20 eV como a primeira excitação de Rydberg do tipo $n4s$. Esses autores também concluíram que em maiores energias de excitação podem ser encontrados estados de valência e Rydberg. Além disso, os cálculos das curvas de energia potencial mostraram que os primeiros estados excitados são todos repulsivos em relação à ligação C-Cl e, portanto, explica-se a grande probabilidade de liberação fotoquímica de cloro radicalar.

Um estudo análogo foi realizado entre os sistemas CF_2Cl_2 e CF_2Br_2 por Cameron e Bacskay (2000) a fim de calcular o calor de formação destas moléculas a nível MP2, bem como investigar a dissociação radicalar e molecular destas moléculas no estado eletrônico

fundamental, usando os métodos SCF no espaço ativo completo (CASSCF) e a teoria de perturbação de segunda ordem no espaço ativo completo (CASPT2). Foi realizado também um estudo teórico de vários estados eletronicamente excitados do CF_2Cl_2 usando uma variedade de métodos, incluindo CASPT2, equações de movimento *coupled-cluster* com excitações duplas (EOM-CCSD) e a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT). A investigação da dissociação se deu através das superfícies de energia potencial, e mostrou que o canal de decomposição radical é mais favorecido do que o canal de dissociação molecular, em conformidade com o observado pela referência (LEWERENZ et al., 1985).

Conforme observado, a grande preocupação por compostos CFCs como o CF_2Cl_2 serem responsáveis por consumir o ozônio estratosférico motivou várias pesquisas experimentais e teóricas no tocante ao estudo das propriedades eletrônicas e espectroscópicas da molécula. No entanto, como as transições eletrônicas ainda não são completamente compreendidas bem como os mecanismos de fotodissociação, se faz deveras importante o estudo destas propriedades, e neste contexto a química quântica computacional pode ser um importante instrumento de investigação para descrever os estados eletrônicos, por meio de métodos computacionais correlacionados.

3.2 NATUREZA DOS ESTADOS EXCITADOS

Como visto na seção anterior, as reações fotoquímicas da molécula CF_2Cl_2 envolvem estados excitados principalmente de valência, cujas excitações ocorrem dos orbitais 3p não ligantes dos átomos de cloro para os orbitais antiligantes da ligação C-Cl. Excitações para orbitais de Rydberg também foram observadas nos resultados dos espectros de absorção ultravioleta.

O espectro eletrônico de absorção na região ultravioleta, em moléculas orgânicas, surge a partir de transições entre estados eletrônicos estacionários de diferentes números quânticos, induzidas pela radiação eletromagnética com luz ultravioleta, e essas transições geralmente são registradas como bandas largas no espectro de absorção. O termo espectro eletrônico implica na imagem de Born-Oppenheimer de moléculas, cujos graus de liberdade eletrônicos e nucleares são separados. As transições eletrônicas ocorrem entre níveis vibracionais de dois estados eletrônicos m e n . A diferença entre as energias de dois níveis dado pela posição espectral da transição denomina-se energia de excitação (GRIMME, 2004).

A excitação eletrônica nos comprimentos de onda ultravioleta ocorre de modo que a molécula é promovida para um estado de não equilíbrio, no qual desencadeia uma sequência de processos de relaxamento. Estes processos podem corresponder a um relaxamento vibracional em uma única superfície de energia potencial, ou pode envolver cruzamentos não radiativos para outros estados adiabáticos com a mesma multiplicidade de spin (conversão interna) ou diferentes multiplicidades de spin (cruzamento inter-sistemas) (PLASSER et al., 2012).

Os estados eletrônicos estacionários podem ser descritos pela função de onda independente do tempo (Ψ) da equação de Schrödinger para estados estacionários, $\hat{H}\Psi = E\Psi$. O operador Hamiltoniano, $\hat{H}$, está associado à energia total de um sistema físico sendo a soma dos operadores de energia cinética e de energia potencial, associados aos elétrons e núcleos ($\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$). Este é um problema de autovalor, em que as funções de onda Ψ são as autofunções de $\hat{H}$, e os autovalores correspondentes são as energias, representados por E (ALCÁCER, 2007; LEVINE, 2001; SERRANO-ANDRÉS; SERRANO-PÉREZ, 2012).

A determinação das energias dos estados eletrônicos requer o conhecimento das funções de onda estacionárias dos estados inicial (estado fundamental) e final (estado excitado). Em geral, não se conhece a forma exata dessas funções de onda. Mesmo com o ferramental teórico existente, ainda não é possível obter a solução exata analítica da equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico, sendo necessário aplicar aproximações para obter essas funções (BEZERRA, 2014; KLESSINAER; MICHL, 1994).

Cada estado eletrônico pode ser descrito por uma Superfície de Energia Potencial (PES), do inglês *Potential Energy Surface*, ou por uma Curva de Energia Potencial (PEC) do inglês *Potential Energy Curve*, como no caso de moléculas diatômicas ou pequenas. O conceito de PES vem da aproximação de Born–Oppenheimer, na qual se baseia na separação dos movimentos eletrônico e nuclear, em que os núcleos são considerados fixos. Portanto, uma função de onda eletrônica e uma nuclear podem ser definidas, a partir dessa aproximação, o que possibilita escrever a função de onda total como produto de uma função puramente nuclear Ψ_N e outra puramente eletrônica Ψ_e , esta última parametricamente dependente das coordenadas nucleares. Assim, pode-se escrever a equação de Schrödinger no espaço das coordenadas eletrônicas, $\hat{H}_e\Psi_e = E_e\Psi_e$, sendo as funções de onda resultantes funções explícitas apenas das coordenadas eletrônicas. O Hamiltoniano molecular é dado por

$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{NN}$, onde $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$ (CRAMER, 2004; JENSEN, 2017; SERRANO-ANDRÉS; SERRANO-PÉREZ, 2012; ROOS et al., 2016).

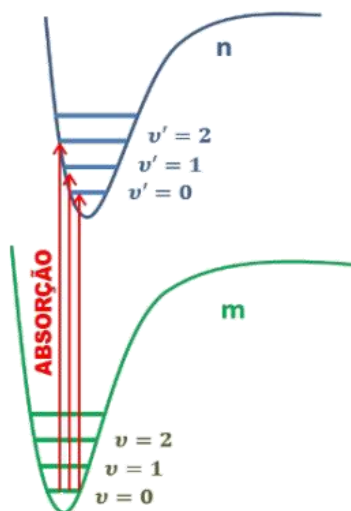
A resolução da equação de Schrödinger independente do tempo fornece uma descrição do movimento dos elétrons. A solução da equação eletrônica de Schrödinger é a energia de uma configuração nuclear específica. A energia total para núcleos fixos também deve incluir o potencial de repulsão nuclear constante (dentro dessa aproximação) (SERRANO-ANDRÉS; SERRANO-PÉREZ, 2012).

Uma Superfície de Energia Potencial (PES) normalmente refere-se a um conjunto de pontos que representa as geometrias e as energias correspondentes aos núcleos atômicos de um sistema; os elétrons são levados em consideração nos cálculos conforme necessário para atribuir carga e multiplicidade (LEWARS, 2016). As PESs são geralmente caracterizadas por mínimos e máximos posicionados em coordenadas nucleares que podem ser diferentes para diferentes estados. Portanto, as superfícies de dois estados eletrônicos podem estar distantes ou muito próximas, e até mesmo se cruzarem em uma determinada coordenada nuclear. O cruzamento, no entanto, pode ocorrer apenas entre estados não interagentes, como por exemplo, entre estados de multiplicidade diferente. Caso contrário, o cruzamento será evitado. Nas regiões de cruzamentos evitados a aproximação de Born–Oppenheimer falha. Uma superfície onde interseções reais são substituídas pelos cruzamentos evitados é denominada como superfície não adiabática (BALZANI; CERONI; JURIS, 2014).

As investigações teóricas de estados excitados moleculares geralmente começam com a determinação do espectro de excitação vertical para a geometria de equilíbrio do estado fundamental e continua com a determinação de geometrias e energias de estruturas estacionárias de estados excitados, de termos de acoplamento para passagens de estado e de caminhos de reação que conectam todas essas estruturas (PLASSER et al., 2012).

De acordo com o princípio de Franck-Condon, a absorção da luz é um processo "vertical". Consequentemente, imediatamente após uma breve excitação, a geometria do sistema será idêntica à do momento anterior à excitação, o que implica dizer que uma transição eletrônica entre estados m e n de uma molécula ocorre mais rapidamente que o movimento vibracional, em um arranjo nuclear fixo (Figura 1) (KLESSINAER; MICHL, 1994; BALZANI; CERONI; JURIS, 2014).

Figura 1: Representação esquemática da transição eletrônica entre os estados m e n de uma molécula.



FONTE: Silva (2017).

Em relação à probabilidade de transição entre dois estados m e n, a mesma é proporcional ao quadrado da integral do momento de transição, representada por $\langle \Psi^n | \mu | \Psi^m \rangle$, para transições permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico. O operador momento de dipolo (μ) pode ser separado nas componentes μ_N e μ_e , que dependem das coordenadas nucleares e das coordenadas eletrônicas, respectivamente. Sendo assim, a função de onda pode ser descrita como o produto das funções eletrônica e vibracional, conforme Equação 2, em que Ψ_e^n e Ψ_e^m são as funções de onda eletrônicas final e inicial, e $\Psi_{v'}$ e Ψ_v as funções de onda vibracionais final e inicial (BALZANI; CERONI; JURIS, 2014; GRIMME, 2004):

$$\langle \Psi_e^n \Psi_{v'} | (\mu_e + \mu_N) | \Psi_e^m \Psi_v \rangle. \quad (2)$$

Essa equação pode ser rearranjada e representada pela Equação 3:

$$\langle \Psi_{v'} | \Psi_v \rangle \langle \Psi_e^n | \mu_e | \Psi_e^m \rangle. \quad (3)$$

A primeira integral, denominada fator de Franck-Condon, faz referência à sobreposição entre os estados vibracionais inicial, v (estado eletrônico fundamental), e final, v' (estado eletrônico excitado). Com base em considerações de simetria, as regras de seleção para transições eletrônicas foram desenvolvidas, porque apenas os elementos da matriz totalmente simétricos produzem probabilidades diferentes de zero (de primeira ordem). Se algum elemento das integrais for nulo, a transição é dita proibida, uma vez que a probabilidade da transição ocorrer entre dois estados é baixa (BALZANI; CERONI; JURIS, 2014; SERRANO-ANDRÉS; SERRANO-PÉREZ, 2012).

Utilizando o elemento $\langle \Psi^n | \mu | \Psi^m \rangle$ é possível estimar a força de oscilador da transição (Equação 4), em que ΔE_{nm} é a diferença de energia vertical

(m_e = massa do elétron). A força de oscilador é uma magnitude que representa a área relativa da banda de transição eletrônica e que pode ser comparada com a estimativa experimental baseada em formas e larguras de banda (SERRANO-ANDRÉS; SERRANO-PÉREZ, 2012). A partir da força de oscilador é possível obter uma descrição da intensidade de transição, e assim definir a natureza de uma transição e as formas das bandas de absorção. Esse tratamento está associado probabilidade de transição.

$$f = \frac{8\pi^2 m_e}{3h^2 e^2} \Delta E_{nm} |\langle \Psi^n | \mu | \Psi^m \rangle|^2. \quad (4)$$

As transições eletrônicas do espectro de absorção ultravioleta podem ser representadas em termos de estados ou em função dos Orbitais Moleculares de forma mais aproximada. Dentro do modelo orbital molecular, a maneira mais simples de descrever os estados excitados de uma molécula consiste em alterar a ocupação dos orbitais moleculares ocupados para os orbitais moleculares virtuais de maneira adequada para assim gerar o estado final de interesse. Sendo assim, na representação por orbitais moleculares, essa alteração ocorre dos orbitais ocupados da camada de valência para os orbitais desocupados de valência ou Rydberg.

Em moléculas orgânicas os orbitais moleculares de valência são os orbitais ligantes, os pares não ligantes e os antiligantes. Um orbital molecular do tipo Rydberg possui natureza de um orbital atômico. Normalmente, a extensão do orbital de Rydberg é bem maior em comparação com os orbitais moleculares de valência, o que permite identificar um orbital do tipo Rydberg. Os orbitais de Rydberg são, por natureza, difusos em comparação com os orbitais de valência. Além disso, possui maior energia que os orbitais de valência (CRAMER, 2004; IUPAC, 2019; KLESSINAER; MICHL, 1994). O orbital de Rydberg possui número quântico principal maior que o orbital atômico de valência.

Dentro desse esquema, a diferença de energia entre os orbitais pode ser relacionada à energia de excitação vertical absorvida por um sistema molecular. Geralmente, a menor diferença de energia ocorre entre o orbital molecular desocupado de mais baixa energia, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) e o orbital molecular ocupado de mais alta energia, do inglês *highest occupied molecular orbital* (HOMO). O estado excitado pode ser descrito pela mudança na ocupação do orbital HOMO para o orbital LUMO. No entanto, nem sempre corresponde à transição de energia mais baixa, e isso é fortemente apoiado por resultados *ab initio* de alto nível, bem como por evidências experimentais.

Neste contexto, a natureza dos estados eletrônicos excitados será caracterizada a partir da representação dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas. Um

estado eletrônico que surge a partir de transições eletrônicas ocorridas dos orbitais ocupados para orbitais desocupados de valência é denominado Estado de Valência. Geralmente, o espectro de absorção é definido por estados de valência. Em contrapartida, o estado eletrônico que surge de excitações dos orbitais ocupados de valência para um orbital difuso do tipo Rydberg, o estado será de Rydberg. Um chamado estado de Rydberg é aquele em que o estado excitado tem uma energia muito próxima do nível do contínuo, ou seja, está quase separado. Tais estados podem ser convenientemente pensados como um ânion interage com um cátion molecular, da mesma forma que um núcleo atua como um atrator central em um átomo. Isso porque um orbital de Rydberg é bem mais difuso, de tal forma que a interação entre os elétrons se torna mais fraca (CRAMER, 2004; ROOS, 2005).

Para definir os estados em sistemas simétricos é conveniente usar as representações irredutíveis do grupo. Um estado é então descrito em termos do comportamento da função de onda eletrônica sob as operações de simetria do grupo pontual a qual a molécula pertence, incluindo a ordenação de energia, multiplicidade e simetria (SERRANO-ANDRÉS; SERRANO-PÉREZ, 2012). Nomenclaturas clássicas como $\sigma\text{-}\sigma^*$, $\pi\text{-}\pi^*$, $n\text{-}\sigma^*$, $n\text{-}\pi^*$ são usualmente utilizadas destacando o tipo de orbital implícito na excitação. Quanto aos estados de Rydberg a nomenclatura utilizada depende do número quântico n ao qual o orbital atômico pertence, seguido dos símbolos s , p , d , f , etc. correspondente ao número quântico secundário do estado atômico ao qual se assemelha. Assim, as representações das excitações serão $n\text{-}3s$, $n\text{-}3p$, $n\text{-}3d$, etc. (CRAMER, 2004; SILVA, 2017).

A identificação de estados de valência e Rydberg no espectro de absorção não é uma tarefa trivial, e, portanto, podem ser aplicados parâmetros teóricos que auxiliem nesta distinção. Esses estados podem ser classificados a partir da sua extensão espacial através da quantificação dos valores de $\langle r^2 \rangle$, que corresponde ao somatório das coordenadas espaciais $x^2 + y^2 + z^2$. Espera-se que o valor para $\langle r^2 \rangle$ seja maior para os estados de Rydberg quando comparados aos de valência, devido ao maior tamanho dos orbitais difusos de Rydberg (GRIMME, 2004; MERCHAN; SERRANO-ANDRES, 2005).

De um modo geral, a determinação de estados excitados não é uma tarefa fácil. No cálculo de estados excitados para moléculas orgânicas, os estados excitados de valência são geralmente intercalados entre vários estados de Rydberg (MERCHAN; SERRANO-ANDRES, 2005). Portanto, para uma investigação teórica dos estados de valência e Rydberg nesses sistemas se faz necessário utilizar um número muito grande de estados e o método deve ser suficientemente flexível para descrever corretamente os vários tipos de estados pertencentes à molécula investigada.

Tendo em vista que a equação de Schrödinger não fornece soluções analíticas para sistemas moleculares, os métodos químico-quânticos buscam soluções aproximadas da equação, empregando métodos computacionais de aproximação baseados no princípio variacional e na teoria da perturbação (SERRANO-ANDRÉS; SERRANO-PÉREZ, 2012). Considerando as diferentes situações de estrutura eletrônica que podem ocorrer nas superfícies de energia potencial de sistemas moleculares excitados, os métodos computacionais geralmente aplicáveis a todos esses sistemas são aqueles que possuem as abordagens multiconfiguracionais e multirreferências.

3.3 MÉTODOS DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

Como visto anteriormente, a partir da aproximação de Born-Oppenheimer foi possível desacoplar os movimentos eletrônico e nuclear o que permitiu expressar a função de onda total como o produto da função de onda nuclear e da função de onda eletrônica. No entanto, não há como determinar exatamente a função de onda eletrônica para sistemas de muitos elétrons, apenas para os átomos hidrogenóides, de modo que devem ser aplicadas aproximações para obter as funções de onda, a exemplo da Aproximação Orbital, Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (LCAO), Campo Autoconsistente (SCF) e Interação de Configurações (CI) (KLESSINAER; MICHL, 1994).

Os métodos computacionais de estrutura eletrônica, como por exemplo, métodos *ab initio*, foram desenvolvidos com o intuito de resolver a equação de Schrödinger eletrônica, de forma aproximada, para sistemas multieletrônicos. O método mais fundamental é o método Hartree-Fock (HF), no qual foi o ponto de partida para o desenvolvimento e expansão de outros métodos químico-quânticos (FANG, 2011).

O método Hartree-Fock é um método iterativo aplicado para sistemas multieletrônicos. Entretanto, para sistemas de camada aberta também é aplicável. Na formulação desse método cada elétron é descrito por um spin-orbital e a função de onda total é dada como um produto de orbitais. A função de onda aproximada para um sistema de N elétrons pode ser descrita por um único determinante de Slater, um produto antissimétrico de funções de onda monoelétrônicas, cuja solução da equação HF fornece a energia do sistema (JENSEN, 2017; LEVINE, 2001; ROOS et al., 2016).

O HF se baseia na utilização do método variacional para obter a função de onda que minimiza a energia total. O princípio variacional afirma que para um dado determinante o valor esperado para o Hamiltoniano eletrônico será um limite superior em relação à energia

exata do estado fundamental. A partir disso, ao construir uma função de onda de teste contendo uma série de parâmetros, pode-se gerar a “melhor” função de teste da forma dada, minimizando a energia em função desses parâmetros (JENSEN, 2017; LEWARS, 2016).

A formulação do método HF pode ser descrita como $\hat{F}_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$, sendo $\hat{F}$ o operador de Fock. O operador Fock é um operador de energia de um elétron eficaz, descrevendo a energia cinética de um elétron e a atração por todos os núcleos ($\hat{h}_i$), bem como a repulsão a todos os outros elétrons, representada pelos operadores $\hat{J}$ e $\hat{K}$. O operador de Coulomb ($\hat{J}$) define a energia de repulsão entre os elétrons, enquanto que o operador de Troca ($\hat{K}$) define a energia de troca dos elétrons devido à antissimetização da função de onda. Assim, o operador de Fock pode ser representado pela Equação 5 (JENSEN, 2017):

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j^{Nelec} (\hat{J}_j - \hat{K}_j). \quad (5)$$

Uma contribuição ao método de HF foi fornecida por Roothaan (ROOTHAAN, 1951) na qual sugeriu a utilização de um conjunto de funções de base já conhecidas para descrever a função de onda eletrônica. Diante disto, define-se um conjunto de base como sendo um conjunto de funções matemáticas utilizadas para representar a função de onda objetivando transformar as equações diferenciais do modelo HF em equações algébricas. Este conjunto de base pode ser composto por orbitais atômicos. Na formulação de Roothaan, os orbitais moleculares são então representados como combinações lineares de um determinado conjunto de funções de base, dando origem a aproximação LCAO do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals* (Combinação Linear dos Orbitais Atômicos), na qual os orbitais moleculares (φ_i) são formados a partir da combinação linear dos orbitais atômicos (χ_α). Essa combinação pode ser escrita conforme Equação 6 (JENSEN, 2017; LEVINE, 2001; LEWARS, 2016; ROOS et al., 2016):

$$\varphi_i = \sum_{\alpha}^{Mbases} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, M), \quad (6)$$

em que $c_{\alpha i}$ é o coeficiente da expansão. Para um sistema com n elétrons e N orbitais atômicos as soluções das equações de HF fornecem M orbitais moleculares (M bases). Sendo assim, a equação de HF pode ser reescrita conforme a Equação 7 (JENSEN, 2017):

$$\hat{F}_i \sum_{\alpha}^{Mbases} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} = \varepsilon_i \sum_{\alpha}^{Mbases} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}. \quad (7)$$

O método de HF também é conhecido como método de Campo Autoconsistente, do inglês *Self-Consistent Field* (SCF), pois as equações de HF podem ser resolvidas por um método SCF iterativo até convergirem em um mínimo de energia. No processo autoconsistente a partir de um conjunto de base inicial é possível obter uma função de onda tentativa que fornecerá a energia do sistema. Ao obter essa energia novos coeficientes serão definidos e o cálculo irá fornecer uma nova energia. Ao obter esta propriedade, o valor será comparado com o fornecido na etapa anterior e assim sucessivamente, até que o cálculo seja convergido, ou seja, até que os valores para as energias sejam iguais dentro de um intervalo que pode ser previamente determinado (CRAMER, 2004; JENSEN, 2017; LEVINE, 2001).

Na formulação do método HF a interação eletrônica é substituída por uma interação média entre os elétrons do sistema, na qual a repulsão intereletrônica é considerada implicitamente (via operadores $\hat{J}$ e $\hat{K}$). Nesse contexto, o método negligencia a correlação eletrônica de tal modo que a energia total do sistema não é fornecida, levando ao limite HF. A diferença entre a energia exata da equação de Schrödinger referente ao problema eletrônico e a energia obtida no limite de HF pode ser definida como energia de correlação eletrônica (CRAMER, 2004; JENSEN, 2017; ROOS et al., 2016).

A energia de correlação eletrônica pode ser dividida em duas contribuições: estática e dinâmica. A contribuição dinâmica está associada à correlação “instantânea” entre elétrons, como entre aqueles que ocupam o mesmo orbital espacial. A contribuição estática está associada aos elétrons que se evitam mais “permanentemente”, como aqueles que ocupam diferentes orbitais espaciais. Em outras palavras está relacionada com a degenerescência das configurações, nas quais são descritas por vários determinantes de Slater (JENSEN, 2017).

Em um tratamento de estados excitados, a interação da configuração geralmente deve ser levada em consideração. O método HF falha na descrição de estados excitados, uma vez que não fornece uma função de onda satisfatória como referência por não considerar o efeito de correlação (PLASSER et al., 2012; ROOS, 2005). Nesse contexto, o uso de métodos que considerem a correlação eletrônica se faz deveras importante para uma melhor descrição da função de onda eletrônica.

Os métodos de correlação eletrônica normalmente usam a função de onda HF como ponto de partida para melhorias. Entretanto, a função de onda é descrita a partir da combinação de vários determinantes de Slater diferentemente do modelo HF. Uma combinação linear de determinantes de Slater é chamada de função de configuração de estado, do inglês *Configuration State Functions* (CSF). Essa combinação linear de determinantes para uma espécie de camada aberta representa uma configuração idealizada no sentido de

contribuir para a distribuição real de elétrons. Um CSF é uma combinação linear para estados equivalentes, estados que diferem apenas pelo fato de um elétron α ou β ter sido promovido (JENSEN, 2017; LEWARS, 2016).

Na aplicação dos métodos de correlação eletrônica um conjunto de base deve ser previamente determinado para a descrição correta dos orbitais moleculares. A qualidade do cálculo tem dependência direta com o conjunto de funções de base escolhido. O número de determinantes de Slater gerados a partir da função HF dependerá do tamanho da base (JENSEN, 2017; MONTE, 2004).

As funções de base do tipo Slater, do inglês *Slater Type Orbitals* (STO), e do tipo Gaussianas, do inglês *Gaussian Type Orbitals* (GTO), são geralmente utilizadas para descrever os orbitais atômicos e a partir destes construir os orbitais moleculares. As funções de Slater são aquelas que se assemelham as funções hidrogenóides. No entanto, essas funções são computacionalmente mais custosas devido à dificuldade de integração na região perto do núcleo. Uma solução prática é construir funções de base combinando linearmente as funções gaussianas para representar uma função do tipo Slater. A combinação de funções gaussianas dá origem as GTOs primitivas, nas quais se definem como sendo as funções necessárias para representar uma função STO. Sendo assim, o tamanho da base será definido pelo número de GTOs primitivas utilizadas na combinação (ALCÁCER, 2007; CRAMER, 2004; LEVINE, 2001). A utilização de funções gaussianas não apresenta soluções naturais do problema, pois são aproximações. No entanto, o uso dessas funções é computacionalmente viável em cálculos quânticos (BEZERRA, 2014).

O conjunto de base mínimo será aquele no qual o menor número de funções é usado na descrição do orbital atômico. Porém, considera-se que um conjunto de base mínimo não é suficiente para descrever um sistema de muitos elétrons, podendo levar a resultados insatisfatórios. Uma melhoria significativa pode ser obtida se todas as funções da base forem duplicadas, produzindo uma base do tipo *Double-Zeta* (DZ), ou ainda triplicadas produzindo uma base *Triple-Zeta* (TZ). Outra melhoria pode surgir da chamada base *Split-Valence* (SV), na qual o orbital atômico da camada interna pode ser representado por um conjunto de funções e o orbital atômico de valência por outro conjunto (ALCÁCER, 2007; LEVINE, 2001; LEWARS, 2016).

As funções de polarização na base também podem ser incluídas em sistemas nos quais os orbitais atômicos são distorcidos ou polarizados por átomos adjacentes. Essas funções auxiliam na descrição das distorções da nuvem eletrônica em ambiente molecular.

Nesse caso são incluídas funções com momento angular diferente dos orbitais atômicos considerados na base original (MORGON; CUSTÓDIO, 2001).

Para sistemas cujo objetivo é descrever estados excitados se faz necessário o uso de funções de base difusa (KLESSINAER; MICHL, 1994). Ao contrário das funções de polarização que alteram diversas propriedades moleculares, este conjunto é normalmente utilizado para o cálculo de propriedades de ânions e estados excitados. Neste caso são adicionadas funções primitivas a base existente (LEVINE, 2001; MORGON; CUSTÓDIO, 2001).

Um conjunto de funções de base aplicável para sistemas que envolvem estados excitados são as bases de Dunning, que são ditas “bases consistentes com a correlação” por terem parâmetros obtidos a partir de cálculos de estrutura eletrônica. No conjunto cc-pVnZ, como é representada a base de Dunning, o “cc” significa que a base é consistente com a correlação, o “p” refere-se às funções de polarização em todos os átomos e “VnZ” à valência *n* zeta, em que os orbitais da camada de valência são descritos por *n* primitivas. As funções difusas também podem ser incluídas na base para todos os átomos, e o conjunto de base é representado com o prefixo “aug”, a exemplo de aug-cc-pVnZ (ARRUDA, 2014; LEVINE, 2001; LEWARS, 2016).

Um esquema amplamente utilizado para cálculos nos quais descrevem estados excitados considerando os efeitos de correlação eletrônica é o método de Interação de Configuração, do inglês *Configuration Interaction* (CI). Esse método se baseia no método variacional para obter as soluções aproximadas da equação de Schrödinger, no qual a função de onda de um estado eletrônico é escrita como uma expansão linear de determinantes de Slater ou funções de configurações de estado nos quais são incluídas configurações provenientes das excitações (simples, duplas, triplas, quádruplas, etc.) dos orbitais ocupados para os orbitais virtuais conforme formulação da Equação 8 (JENSEN, 2017; LEWARS, 2016; LISCHKA et al., 2018):

$$\Psi_{CI} = a_o \Phi_{HF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \dots = \sum_i a_i \Phi_i . \quad (8)$$

Os índices S (simples), D (duplas), T (triplas) indicam o grau de excitação dos elétrons, a_i o coeficiente da expansão e Φ_{HF} a função inicial de HF. Os orbitais moleculares de referência para a construção das CSFs na expansão CI geralmente são obtidos de um cálculo SCF. Por este motivo, o método é dito CI de referência única ou monoreferência (LISCHKA et al., 2018).

Os orbitais moleculares de referência são mantidos fixos ao longo do cálculo e apenas os coeficientes da expansão CI são otimizados. A expansão CI depende da qualidade dos orbitais moleculares. Neste contexto, o tamanho da base a ser utilizada deve ser considerado. A construção das CSFs adequadas podem envolver vários determinantes para estados excitados mais elevados. Entretanto, se o interesse está em um estado de simetria específica, apenas os determinantes que têm a simetria correta podem contribuir na construção da função de onda CI (JENSEN, 2017; MONTE, 2004).

O número de CSFs aumenta de forma fatorial com o número de elétrons e funções de base. No caso mais geral de N elétrons e M funções de base, o número total de CSFs singletos que podem ser gerados é dado pela Equação 9 (JENSEN, 2017):

$$\text{Número de CFS} = \frac{M!(M+1)!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}+1\right)! \left(M-\frac{N}{2}\right)! \left(M-\frac{N}{2}+1\right)!}. \quad (9)$$

Se todas as configurações estiverem incluídas na expansão CI, então este procedimento é chamado de CI completo, do inglês *full CI* (FCI), que corresponde às soluções exatas da equação de Schrödinger em um determinado conjunto de base (CRAMER, 2004; LEWARS, 2016). A extrapolação dos resultados do FCI para o conjunto de base completo levará ao limite do FCI. No entanto, os limites de FCI podem ser alcançados apenas para moléculas pequenas (LISCHKA et al., 2018). Como todas as configurações que contribuem para a função de onda do estado de interesse são tomadas como configurações de referência, a dimensão do problema CI pode aumentar drasticamente e, portanto, o CI é truncado por critérios de seleção apropriados e extrapolações de energia são usadas para aproximar as contribuições das configurações omitidas (KLESSINAER; MICHL, 1994).

De um modo geral, para um conjunto de base flexível, a inclusão de excitações simples e duplas (CISD) reduz consideravelmente o número de configurações e recupera boa parte da energia de correlação. Esse é o método de CI mais aplicável a uma grande variedade de sistemas. Para sistemas computacionalmente viáveis ele normalmente recupera 80-90% da energia de correlação disponível (JENSEN, 2017; MONTE, 2004).

Embora o truncamento da expansão CI seja uma estratégia viável para reduzir o número de configurações, essa limitação resulta em uma função de onda aproximada, levando a erros nos valores das energias e em outras propriedades, uma vez que o CI truncado não é extensivo e nem consistente no tamanho como acontece no FCI. A consistência do tamanho (do inglês *Size Consistency*) só pode ser definida quando dois fragmentos não estiverem interagindo. Neste caso, a soma das energias dos fragmentos interagentes deverá ser igual à

soma das energias dos fragmentos quando calculadas separadamente. A extensividade do tamanho (do inglês *Size Extensivity*) implica que o método é dimensionado adequadamente com o número de partículas, ou seja, a energia deve ser proporcional ao aumento linear do tamanho do sistema. A falta de extensividade de tamanho é a razão pela qual o CISD recupera cada vez menos a correlação de elétrons à medida que os sistemas crescem. Nesse sentido, os problemas da extensividade e consistência no tamanho da função de onda podem ser corrigidos com a aproximação de Davidson, estimando as contribuições das excitações quádruplas a partir da contribuição do determinante HF na função de onda CISD, conforme descrito por $\Delta E_Q = (1 - a_o^2) \Delta E_{CISD}$, em que ΔE_{CISD} indica a diferença entre a energia obtida no cálculo CISD e o cálculo HF, com a_o^2 representando o peso da configuração inicial de HF (JENSEN, 2017; LEWARS, 2016; LISCHKA et al., 2018).

Uma metodologia que tem sido bastante utilizada nos cálculos com o intuito de recuperar boa parte da correlação eletrônica de sistemas envolvendo estados excitados é a combinação dos métodos MCSCF e MR-CI, os quais podem ser considerados métodos derivados do CI. Nessa metodologia, o cálculo MCSCF fornece as configurações de referência que serão utilizadas no cálculo MR-CI. Assim, com o primeiro método é possível recuperar a correlação eletrônica estática, e com o segundo a correlação eletrônica dinâmica. Esta metodologia é bastante utilizada na descrição das PESs e estados excitados de valência e Rydberg (LISCHKA et al., 2018; MEDEIROS et al., 2016; MEDEIROS et al., 2018; RODRIGUES et al., 2019). Geralmente a combinação desses métodos leva a uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais.

3.3.1 MÉTODO SCF MULTICONFIGURACIONAL (MCSCF)

O método SCF multiconfiguracional, do inglês *Multiconfiguration Self-Consistent Field* (MCSCF), é um procedimento variacional e multideterminantal que compartilha muitos recursos com a abordagem CI. Similarmente ao procedimento CI, a função MCSCF é descrita a partir da combinação linear de determinantes de Slater ou CSFs, nas quais são incluídas apenas configurações seguindo o critério de simetria do sistema investigado. No entanto, na versão MCSCF, não apenas os coeficientes da expansão são otimizados, mas os orbitais moleculares usados para construir as configurações, que são mantidos fixos no método CI, também são otimizados (JENSEN, 2017; LEWARS, 2016; LISCHKA et al., 2018; ROOS et al., 2016; SZALAY et al., 2012).

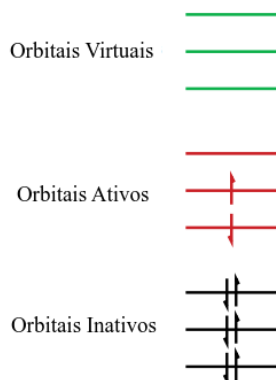
A otimização MCSCF acontece de forma iterativa, e por isso considera-se uma ampliação do método SCF. No entanto, a função SCF possui dependência direta apenas dos orbitais ocupados, de tal maneira que na aproximação SCF os orbitais virtuais não são tão bem descritos quanto os ocupados. No MCSCF os orbitais virtuais são melhores descritos, pois tanto os coeficientes da expansão como os orbitais moleculares são otimizados diminuindo a deficiência dos orbitais que anteriormente eram virtuais no SCF (MONTE, 2004).

Como o número de iterações MCSCF necessárias para alcançar a convergência tende a aumentar com o número de configurações incluídas, o tamanho das funções de onda MCSCF que podem ser tratadas é um pouco menor do que para o CI (JENSEN, 2017). Devido à otimização dos orbitais moleculares, a função MCSCF torna-se bastante flexível na descrição de estados excitados, uma vez que pode ser capaz de fornecer melhores resultados com um número menor de configurações (FANG, 2011; SILVA, 2017).

Uma versão amplamente utilizada do método MCSCF é o método CASSCF, do inglês *Complete Active Space Self-Consistent Field*. Nesse método os orbitais são cuidadosamente escolhidos para serem utilizados na formação dos vários determinantes CI. Todas as configurações possíveis em um determinado espaço orbital e para um determinado número de elétrons são construídas (JENSEN, 2017; LEWARS, 2016; LISCHKA et al., 2018; ROOS, 2005; ROOS et al., 2016).

A seleção de configurações é feita particionando os orbitais em espaços inativos, ativos e externos (virtuais), conforme Figura 2. Os orbitais inativos são os orbitais de caroço (ou internos) nos quais estão duplamente ocupados em todas as CSFs; os orbitais ativos correspondem àqueles que possuem números de ocupação zero, um ou dois nas CSFs; os orbitais virtuais são os orbitais desocupados em todas as CSFs. Os orbitais virtuais não são otimizados, pois possuem ocupação igual à zero. Os mesmos são definidos a partir do conjunto de base usado para construir os orbitais moleculares (JENSEN, 2017; LEWARS, 2016; LISCHKA et al., 2018; ROOS, 2005; ROOS et al., 2016). Por sua vez, o espaço ativo CAS (*Complete Active Space*) pode ainda ser dividido em três categorias, cada uma com um número restrito de ocupação/excitação permitida: orbitais com um número limitado de vacâncias (RAS - *Restricted Active Space*), orbitais completamente ativos (CAS) e orbitais com um número restrito de elétrons (AUX - *Auxiliary*) (MONTE, 2004).

Figura 2: Particionamento dos Orbitais em Espaços Inativos, Ativos e Externos (virtuais).



FONTE: Roos et al. (2016).

No processo de determinação dos coeficientes de expansão que definem uma função de onda CASSCF, os cálculos CI são realizados no espaço dos orbitais que estão ativos. Essencialmente, dentro do espaço limitado de orbitais e elétrons ativos é realizado um FCI e todas as configurações possíveis são construídas considerando a simetria espacial e de spin (CRAMER, 2004; JENSEN, 2017; LISCHKA et al., 2018; MERCHAN; SERRANO-ANDRES, 2005).

O aumento fatorial no número de CSFs limita efetivamente o espaço ativo para as funções de onda CASSCF a cerca de 16 elétrons ativos e 16 orbitais ativos. Embora cálculos MCSCF ainda maiores sejam possíveis, é extremamente difícil fazer qualquer tipo de cálculo subsequente com base nesses espaços de expansão de referência. Por consequência, restrições adicionais de ocupação orbital são tipicamente impostas a fim de reduzir o número de configurações (SZALAY et al., 2012).

Nesta conjuntura, a seleção do espaço ativo para um cálculo MCSCF do tipo CASSCF requer alguns “*insights*” sobre o problema. Desafortunadamente não existe uma regra de como determinar esses espaços. Não obstante, as escolhas podem ser feitas com base na experiência com cálculos anteriores, que podem ser testados empiricamente, investigando a sensibilidade dos resultados calculados para diferentes escolhas de espaços ativos. Geralmente constituem o espaço ativo os orbitais mais importantes para o processo em estudo. Se vários pontos na superfície de energia potencial forem desejados, o espaço ativo CASSCF deve incluir todos os orbitais que mudam significativamente, ou para os quais se espera que a correlação de elétrons mude. Em suma, a flexibilidade da função de onda CASSCF é determinada pelo espaço ativo (JENSEN, 2017; LISCHKA et al., 2018; MERCHAN; SERRANO-ANDRES, 2005).

Uma notação comum utilizada no CASSCF é $[n, m]$, na qual indica que n elétrons são distribuídos de todas as maneiras possíveis em m orbitais no CAS. Para cada orbital ocupado, normalmente haverá um orbital virtual correspondente. Isso leva naturalmente a funções de onda CASSCF $[n, m]$ onde n e m são idênticos ou quase idênticos (JENSEN, 2017).

Os cálculos CASSCF são bastante utilizados para estudar reações químicas e calcular espectros eletrônicos (LEWARS, 2016). Estados excitados são gerados por excitações eletrônicas dentro do espaço ativo CAS. No tratamento de estados excitados eletrônicos nos quais pertencem a uma mesma simetria, geralmente se emprega um cálculo CASSCF de média dos estados, do inglês *State-Average* (SA), no qual a energia pode ser definida como a média de um número de estados. Para uma dada simetria espacial e de spin, o tratamento dos estados excitados é preferencialmente realizado usando cálculos SA-CASSCF (MERCHAN; SERRANO-ANDRES, 2005; SHU; HOHENSTEIN; LEVINE, 2015).

Cálculos dessa natureza são necessários em casos em que vários estados estão próximos em energia ou quando envolve vários estados, como por exemplo, em espectroscopia óptica, fotoquímica e fotofísica. Normalmente, esses processos incluem cruzamentos evitados ou interseções cônicas ao longo de uma coordenada de reação. Outro caso típico é na espectroscopia eletrônica, quando os estados de valência e os estados de Rydberg têm energias próximas (ROOS et al., 2016).

No caso de estados excitados para sistemas moleculares em que os estados excitados de valência se intercalam entre vários estados de Rydberg, o conjunto de base deve ser flexível o suficiente para calcular os estados de valência e Rydberg. Consequentemente, o espaço ativo deve incluir a valência necessária e os orbitais moleculares de Rydberg (MERCHAN; SERRANO-ANDRES, 2005). Nesse contexto, geralmente participarão do espaço ativo os orbitais HOMO e orbitais LUMO resultantes de um cálculo HF (JENSEN, 2017), e os orbitais de Rydberg que contribuirão para a descrição dos estados eletrônicos.

Deve-se ressaltar que o espaço de configuração dentro da estrutura do método CASSCF é relativamente pequeno. Com isso, não é possível recuperar a energia de correlação dinâmica através de cálculos CASSCF. No entanto, as funções de onda CASSCF fornecem uma estrutura flexível para o tratamento da correlação estática de configurações eletrônicas quase degeneradas (FANG, 2011).

De um modo geral, o método MCSCF pode ser usado como uma abordagem própria para calcular vários estados eletrônicos de uma molécula, e para o cálculo de PES de estado fundamental e excitado, ou seja, a busca por mínimos de energia e estados de transição

(OLIVUCCI; SINICROPI, 2005). Entretanto, também pode ser utilizado como um procedimento que serve apenas para criar configurações necessárias para gerar mais configurações nos cálculos multirreferência correlacionados para definir as funções de expansão de muitos elétrons. Nesse contexto, se faz necessária uma escolha correta do espaço ativo para obter uma função de onda MCSCF de referência, como no caso da função de onda CASSCF, para cálculos MR-CI. Desta forma, será possível obter previsões teóricas precisas do processo químico investigado (LEWARS, 2016; LISCHKA et al., 2018).

3.3.2 MÉTODO CI MULTIRREFERÊNCIA (MR-CI)

O método CI multirreferência, do inglês *Multireference Configuration Interaction* (MR-CI), surge como uma generalização da abordagem CI monoreferência. No entanto, ao invés de utilizar a função de onda HF como referência na construção das configurações, utiliza-se uma função de onda MCSCF, revelando assim o caráter multirreferência do método. Em outras palavras, as CSFs da função MR-CI são geradas a partir das CSFs da função MCSCF. Embora seja computacionalmente mais difícil construir a função MCSCF inicial do que uma função HF, a melhoria significativa dos orbitais virtuais no primeiro caso pode tornar o próprio CI convergente mais rapidamente. Porém, devido ao elevado número de elementos da matriz que requerem avaliação nos cálculos do MR-CI, geralmente são realizados apenas para sistemas pequenos (CRAMER, 2004; JENSEN, 2017; ROOS et al., 2016).

A abordagem de CI multirreferência tornou-se uma ferramenta bastante viável para aplicações em grande escala com o desenvolvimento da metodologia direta de CI. Possivelmente, esse método é um dos métodos mais precisos disponíveis para estudos gerais de estados excitados. Atualmente, tem-se a possibilidade de usar mais de 10^8 configurações na expansão CI. Pode-se dizer que uma implementação bastante eficiente do protocolo MR-CI, certamente, é o código COLUMBUS (LISCHKA et al., 2011; LISCHKA et al., 2017; LISCHKA et al., 2020) desenvolvido por Lischka e colaboradores (ROOS, 2005).

Tal como ocorre no CI monoreferência, a maioria dos cálculos MR-CI trunca a expansão CI para incluir apenas excitações simples e duplas. Nesse caso, a expansão abrange todas as CSFs que podem ser geradas por excitações simples e duplas em cada uma das configurações de referência, resultando na abordagem MR-CISD, do inglês *Multireference Configuration Interaction with Singles and Double Excitation*. As excitações ocorridas nos orbitais dessas referências são construídas para melhorar a flexibilidade da função de onda (CRAMER, 2004; LISCHKA et al., 2018; ROOS, 2005; ROOS et al., 2016).

Os cálculos MR-CISD com grandes conjuntos de base podem oferecer melhores resultados do que cálculos de CI completos com conjuntos de base menores, ilustrando que a maior parte da energia de correlação pode ser capturada incluindo apenas excitações limitadas (CRAMER, 2004). Em comparação com o CISD monoreferência, o número de configurações é aumentado por um fator aproximadamente igual ao número de configurações incluídas no MCSCF. As funções de onda MR-CI em grande escala podem gerar funções de onda muito precisas, mas também são computacionalmente muito intensas (JENSEN, 2017).

Como o método MR-CI trunca a expansão CI, o mesmo apresenta erros de extensividade de tamanho derivados da ausência de excitações superiores. Erros de extensividade de tamanho podem ser explicados de várias maneiras. Considerando dois sistemas não interagentes, a função de onda total será o produto das funções de onda dos sistemas. Se as funções de onda possuem apenas configurações do tipo MR-CISD, a função de onda total incluirá então excitações quádruplas em relação ao produto das duas funções de referência. Nesse contexto, o MR-CISD não descreverá o sistema total com a mesma precisão dos subsistemas e a energia não será a soma das energias para cada subsistema. Sendo assim, vários métodos foram desenvolvidos, os quais descrevem aproximadamente as excitações superiores ausentes, que são produtos das excitações duplas. Essa deficiência pode ser corrigida pela aproximação de Davidson. Essas correções são aplicadas após o término do cálculo CI. A aplicação da correção de Davidson no método MR-CI geralmente é indicada adicionando o rótulo +Q, como por exemplo, MR-CISD+Q (LISCHKA et al., 2018; ROOS, 2005; ROOS et al., 2016).

Conforme visto, as abordagens MCSCF (CASSCF) e MR-CI podem ser adotadas para a obtenção das funções de onda para estados excitados, ainda que de forma aproximada, mas que possibilita descrever a estrutura eletrônica de estados excitados de uma maneira qualitativamente correta. Enfaticamente, esses métodos, com um espaço ativo adequadamente escolhido, podem ser utilizados não apenas na região de Frank-Condon em torno da geometria de equilíbrio da molécula, mas também para mapear superfícies de energia potencial, nas quais são substanciais na investigação de sistemas dissociativos, podendo, portanto, prever com precisão as energias de correlação estática e dinâmica.

4. PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

Nesta seção foram descritas as etapas metodológicas deste estudo, bem como os detalhes computacionais. Em princípio, foram descritos o Local da Pesquisa, os Programas, os Métodos de Estrutura Eletrônica e o Conjunto de Base utilizados nos cálculos, e em seguida, foram descritas as Etapas Computacionais desta pesquisa.

4.1 LOCAL DA PESQUISA

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Químicas (LMMRQ), localizado no Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Campus I, localizada na cidade de João Pessoa-PB. Nesse laboratório o grupo de pesquisa de Modelagem Computacional de Reações Atmosféricas, Orgânicas e de Interesse Biológico vem atuando nos últimos anos no estudo de reações fotoquímicas das classes de compostos CFCs e HCFCs. Para a realização dos cálculos foram utilizados computadores com as seguintes configurações:

- Intel(R) Xeon(R) W-2133, 3,6 GHz, 12 processadores, memória RAM de 32 GB, rodando em ambiente LINUX;
- Intel 62, 1,2 GHz, 40 processadores, memória RAM de 64 GB, rodando em ambiente LINUX.

4.2 PROGRAMAS, MÉTODOS E CONJUNTO DE BASE UTILIZADOS NOS CÁLCULOS

Os cálculos de estrutura eletrônica para a molécula CF_2Cl_2 foram realizados com o programa COLUMBUS 7.0 (LISCHKA et al., 2017). O COLUMBUS é uma coleção de programas para cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica molecular de alto nível. Os programas foram projetados principalmente para cálculos multirreferências estendidos no estado fundamental e estados excitados de átomos e moléculas (LISCHKA et al., 2020).

Os métodos utilizados foram o MCSCF e MR-CISD. As correções de extensividade foram consideradas no estudo por meio do método de Davidson (MR-CISD+Q). Para a visualização gráfica dos *outputs* do COLUMBUS 7.0 utilizou-se o programa MOLDEN 5.0. Cálculos preliminares a nível HF, com a base 3-21G, e MP2, com a base aug-cc-pVDZ, foram

realizados com o programa GAUSSIAN 09 (FRISCH et al., 2016). Para visualização gráfica dos *outputs* do GAUSSIAN 09 utilizou-se o programa GAUSSVIEW 5.

O conjunto de função de base utilizado nos cálculos corresponde ao cc-pVDZ com a inclusão das funções difusas aug e d-aug (DUNNING JUNIOR, 1989; KENDALL; DUNNING JUNIOR, 1992; WOON; DUNNING JUNIOR, 1994). Para a descrição dos estados de Valência foi utilizada a base aug-cc-pVDZ para todos os átomos (C, F, Cl). Para descrever os estados de Valência e Rydberg utilizou-se a base d-aug-cc-pVDZ para o átomo de C, e a base aug-cc-pVDZ para os demais átomos. A escolha da função difusa d-aug centrada no átomo de carbono foi baseada em estudos anteriores (LIMA, 2018; SILVA, 2017), em que os resultados comprovaram que com o aumento da distância C-Cl os orbitais de Rydberg são mais localizados no fragmento metila.

4.3 PARÂMETROS ESTRUTURAIS DA MOLÉCULA

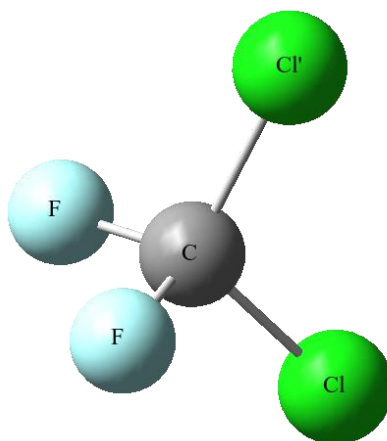
Para a realização dos cálculos foi utilizada a geometria experimental (DAVIS; GERRY; MARSDEN, 1983) como ponto de partida, cujos parâmetros estruturais estão descritos na Tabela 1. A estrutura da molécula CF_2Cl_2 pode ser visualizada na Figura 3.

Tabela 1: Parâmetros Estruturais da Molécula CF_2Cl_2 .

Comprimento de ligação (Å)		Ângulo (°)	
R(CF)	1,347	<FCF	106,2
R(CCl)	1,744	<ClCCl	112,6

FONTE: Davis, Gerry e Marsden (1983).

Figura 3: Estrutura da molécula CF_2Cl_2 .



FONTE: Autoria Própria (2020).

Os parâmetros estruturais foram estimados a partir das constantes rotacionais e vibracionais do espectro de micro-ondas de três isótopos da molécula, combinados com cálculos teóricos do campo de força harmônica. Além disso, foi realizada a avaliação de três estruturas: uma estrutura efetiva do estado fundamental, uma estrutura de substituição e uma estrutura média do estado fundamental (DAVIS; GERRY; MARSDEN, 1983).

4.4 ETAPAS COMPUTACIONAIS

A priori, realizou-se um cálculo *single point* a nível HF na geometria experimental para descrever a configuração eletrônica da molécula, levando em consideração a sua simetria. Em seguida, determinou-se o espaço ativo que seria incluído nos cálculos, e consequentemente os estados eletronicamente excitados que seriam investigados. Os estados eletrônicos da molécula foram determinados com base na Teoria de Grupo e Simetria Molecular.

O resumo das principais etapas dos cálculos de estrutura eletrônica encontra-se descrito na Tabela 2. O detalhamento dessas etapas será realizado nas próximas subseções.

Tabela 2: Resumo das Etapas Computacionais.

Método	Etapas
MCSCF	1. Particionamento dos orbitais; 2. Cálculo das Energias de Excitação Vertical, Momento de Dipolo, $\langle r^2 \rangle$; 3. Cálculo das Curvas de Energia Potencial ao longo da coordenada de interesse; 4. Caracterização da geometria de mínimo do estado fundamental (otimização e frequência); 5. Caracterização da geometria do Estado Iônico (otimização e frequência); 6. Cálculo da Energia de Estabilização do Estado Iônico; 7. Cálculos das Energias de Ionização Vertical e Adiabática do radical CF₂Cl.
MR-CISD	1. Particionamento dos orbitais; 2. Cálculo das Energias de Excitação Vertical, Forças do Oscilador, Momento de Dipolo, $\langle r^2 \rangle$; 3. Caracterização da geometria de mínimo do estado fundamental (otimização e frequência); 4. Caracterização da geometria do Estado Iônico (otimização e frequência); 5. Cálculo <i>single point</i> do Estado Iônico; 6. Cálculo da Energia de Estabilização do Estado Iônico; 7. Cálculos das Energias de Ionização Vertical e Adiabática do radical CF₂Cl.

FONTE: Autoria Própria (2020).

4.4.1 ESCOLHA DO ESPAÇO ATIVO (CAS) E DEFINIÇÃO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS

A escolha do espaço ativo é uma etapa muito importante para a realização de cálculos de estrutura eletrônica. Tendo em vista que se pretendeu estudar a fotodissociação da molécula, e os estados excitados de valência e de Rydberg, considerando as informações experimentais (CVITAS; GUSTEN; KLASINC, 1977; DOUCET; SAUVAGEAU; SANDORFY, 1973) os orbitais moleculares relevantes para esta investigação foram os orbitais de valência ligante σ (C-Cl), os orbitais 3p não ligantes (Cl) e o antiligante σ^* (C-Cl), além dos orbitais de Rydberg localizados no carbono: 3s (C), 3p_x (C), 3p_y (C) e 3p_z (C). O orbital molecular HOMO possui um forte caráter de orbital 3p não ligante do cloro e o orbital molecular LUMO possui caráter de orbital antiligante da ligação C-Cl (YING; LEUNG, 1994).

A distribuição dos orbitais de interesse no espaço ativo requer conhecimento sobre a configuração eletrônica da molécula considerando a simetria e suas representações irredutíveis. O CF₂Cl₂ é uma molécula de camada fechada e possui 58 elétrons nos quais 32 elétrons estão na valência. Possui simetria C_{2v}, e de acordo com o cálculo HF sua configuração eletrônica no estado fundamental pode ser representada por: (core) (7a₁)² (3b₁)² (8a₁)² (5b₂)² (9a₁)² (4b₁)² (10a₁)² (6b₂)² (2a₂)² (5b₁)² (11a₁)² (7b₂)² (12a₁)² (6b₁)² (3a₂)² (8b₂)² (13a₁)⁰ (9b₂)⁰, onde 11a₁ e 7b₂ possuem um forte caráter de orbitais do tipo σ (C-Cl); 12a₁, 6b₁, 3a₂ e 8b₂ possuem caráter de orbitais 3p não ligantes (Cl); 13a₁ e 9b₂ de orbitais σ^* (C-Cl) (DOUCET; SAUVAGEAU; SANDORFY, 1973; YING; LEUNG, 1994). Os orbitais de Rydberg 3s (C), 3p_x (C), 3p_y (C) e 3p_z (C) possuem simetria a₁, b₁, b₂, a₁, respectivamente. Neste estudo, os orbitais não ligantes do cloro podem ser identificados como n₁ (simétrico ao plano de simetria) e n₂ (antissimétrico ao plano de simetria).

O espaço ativo utilizado nos cálculos se encontra formado pelo CAS e pelo espaço auxiliar (AUX). No CAS foram incluídos os orbitais de valência, e os orbitais de Rydberg foram incluídos no espaço AUX, em que foram permitidas apenas excitações simples dos elétrons localizados no CAS para o AUX. Considerando os estados excitados a serem investigados foram construídos dois espaços ativos que serviram de referência para o estudo, diferenciados pela inclusão dos orbitais de Rydberg. À medida que foram realizados outros cálculos complementares, concernentes com os objetivos desta pesquisa, esses espaços foram modificados considerando os orbitais e elétrons de interesse.

O primeiro CAS de referência foi construído apenas com os orbitais de valência. Uma vez que a molécula possui dois pares σ/σ^* , e dois pares não ligantes (n) por átomo de

cloro, a combinação gerou um espaço ativo de doze elétrons distribuídos em oito orbitais, σ (C-Cl') (11a₁), σ (C-Cl) (7b₂), n₁ (C-Cl') (12a₁), n₂ (C-Cl') (6b₁), n₂ (C-Cl') (3a₂), n₁ (C-Cl) (8b₂), σ^* (C-Cl') (13a₁), σ^* (C-Cl) (9b₂), formando o CAS (12,8). Ao incluir os orbitais de Rydberg tem-se o segundo CAS de referência com doze elétrons distribuídos nos oito orbitais de valência, descritos anteriormente, e nos quatro orbitais de Rydberg, 3s (15a₁), 3p_x (7b₁), 3p_y (10b₂), 3p_z (14a₁), gerando um CAS (12,12). Ambos os espaços ativos foram utilizados nos cálculos MCSCF e MR-CISD.

Em concernência aos estados, existem oito estados excitados de valência e 16 estados excitados de Rydberg possíveis, considerando apenas excitações dos orbitais não ligantes para os orbitais virtuais (valência e Rydberg). Vale ressaltar que foram calculados apenas estados singletos da molécula. A configuração principal $n\sigma^*$ será utilizada para representar os estados de valência, e significa uma excitação simples do orbital 3p não ligante do cloro (n₁ e n₂) para um orbital antiligante σ^* . Para representar os estados excitados de Rydberg, as configurações n3s e n3p serão utilizadas, e representa uma excitação simples do orbital 3p não ligante do cloro (n₁ e n₂) para os orbitais de Rydberg (3s, 3p_x, 3p_y e 3p_z).

Considerando a Teoria de Grupo e Simetria Molecular, para determinar os estados a serem investigados, utilizou-se o produto direto das representações irredutíveis dos orbitais na simetria C_{2v}. As simetrias dos estados foram determinadas pelo produto direto entre os orbitais ocupados n₁ e n₂ dos átomos de cloro, e os orbitais virtuais σ^* das ligações C-Cl e 3s e 3p do átomo de carbono envolvidos nas transições, resultando em 25 estados (Apêndice A) de valência e Rydberg (8 $n\sigma^*$, 4 n3s (C), e 12 n3p (C)), a saber $7^1A_1 + 6^1B_1 + 6^1B_2 + 6^1A_2$, no qual o estado fundamental corresponde ao estado 1^1A_1 .

Os cálculos da Etapa 2 foram realizados na própria simetria da molécula. No entanto, nas demais etapas, os cálculos foram realizados na simetria C_s, pois quando a molécula é distorcida pelo alongamento da ligação C-Cl assume a simetria C_s. Segundo a Teoria de Grupos, o grupo pontual C_s é um subgrupo de C_{2v}, porém ao invés de quatro representações irredutíveis possui apenas duas: A' e A''.

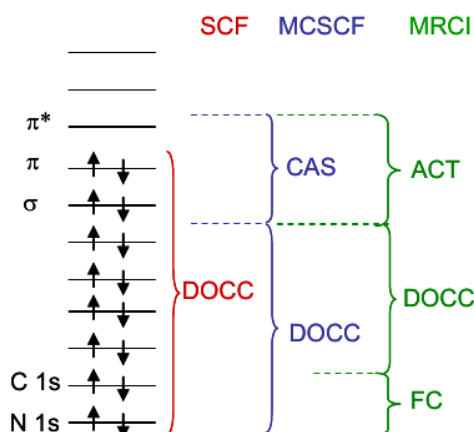
Para reduzir a simetria se fez necessário distorcer a ligação C-Cl de uma das coordenadas da geometria experimental para 1,80 Å mantendo as ligações C-Cl no plano de simetria xy. Para isso, foi utilizado o programa Gaussview. Em seguida, foi realizado um cálculo de otimização a nível MP2 e base aug-cc-pVDZ através do programa Gaussian 09. Para a obtenção dos orbitais moleculares de referência fez-se um *single point* a nível MCSCF, com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl) na geometria otimizada.

De acordo com o cálculo HF a configuração eletrônica no estado fundamental na simetria C_s pode ser representada por: $(core) (11a')^2 (4a'')^2 (12a')^2 (13a')^2 (14a')^2 (5a'')^2 (15a')^2 (16a')^2 (6a'')^2 (17a')^2 (7a'')^2 (18a')^2 (19a')^2 (8a'')^2 (9a'')^2 (20a')^2 (21a')^0 (22a')^0$. Os orbitais com características a_1 e b_2 se reduzem em orbitais com simetria a' , e os orbitais com características b_1 e a_2 se reduzem em orbitais com simetria a'' . Sendo assim, os orbitais $11a_1$ e $7b_2$ do tipo σ (C-Cl) se convertem em $17a'$ e $18a'$, os orbitais n_1 (Cl) $12a_1$ e $8b_2$ em $19a'$ e $20a'$, os orbitais n_2 (Cl) $6b_1$ e $3a_2$ em $8a''$ e $9a''$, e os orbitais σ^* (C-Cl) $13a_1$ e $9b_2$ se convertem em $21a'$ e $22a'$. Os orbitais de Rydberg $3s$ ($15a_1$), $3p_x$ ($7b_1$), $3p_y$ ($10b_2$) e $3p_z$ ($14a_1$) se convertem em $25a'$, $24a'$, $23a'$, $10a''$, respectivamente.

Quanto aos estados, o mesmo princípio do produto direto foi aplicado considerando as espécies de simetria dos orbitais do grupo C_s (Apêndice B). Os estados de caráter A_1 e B_2 da simetria C_{2v} se tornam A' na simetria C_s , enquanto os estados B_1 e A_2 se tornam A'' . Sendo assim, os estados de valência e Rydberg $7^1A_1 + 6^1B_1 + 6^1B_2 + 6^1A_2$ na simetria C_{2v} passam a ser representados por $13^1A' + 12^1A''$, e o estado fundamental passa a ser $1^1A'$.

Após a escolha do espaço ativo e dos estados eletrônicos a serem investigados, foi necessário particionar os orbitais para serem utilizados nos cálculos em Duplamente Ocupados (DOCC) e Orbitais Ativos para o MCSCF, e em *Frozen Core* (Orbitais Internos), Duplamente Ocupados (DOCC) e Orbitais Ativos para o MR-CISD, seguindo o esquema da Figura 4. Os orbitais *Frozen Core* representam os orbitais de caroço e não são incluídos na construção das configurações na expansão MR-CISD, mantendo-se duplamente ocupados. Os orbitais Duplamente Ocupados são mantidos duplamente ocupados na construção das configurações MCSCF, e participam na expansão MR-CISD. Os orbitais ativos são utilizados na construção das configurações de referência MCSCF e participam da expansão MR-CISD.

Figura 4: Esquema dos Orbitais Moleculares para os métodos MCSCF e MRCl.



FONTE: Sellner, Szymczak e Barbatti (2008).

Para este sistema os orbitais estão particionados da seguinte forma:

1. MCSCF:

- a. Duplamente Ocupados: os orbitais 1s (C), 1s, 1s', 2s, 2s', os dois pares não ligantes 2p, 2p' (F), os dois orbitais moleculares da ligação σ (C-F), e os orbitais 1s, 1s', 2s, 2s', 2p, 2p', 3s, 3s' (Cl);
- b. Orbitais Ativos: os orbitais de valência e Rydberg incluídos no CAS e AUX.

2. MR-CISD:

- a. *Frozen Core*: 1s (C), 1s, 1s' (F) e 1s, 1s', 2s, 2s', 2p, 2p' (Cl);
- b. Duplamente Ocupados: os orbitais 2s, 2s' (F), os dois pares não ligantes 2p, 2p' (F), os orbitais moleculares da ligação σ (C-F), 3s, 3s' (Cl);
- c. Orbitais Ativos: os orbitais de valência e Rydberg incluídos no CAS e AUX.

Os esquemas do espaço ativo utilizados como *input* nos principais cálculos após o particionamento dos orbitais moleculares, estão dispostos nos Apêndices C e D, por simetria. As configurações de referência foram obtidas com o método MCSCF, e a partir dessas foram construídas as CSFs da expansão MR-CISD, aplicando excitações simples e duplas de todos os orbitais ativos, o par σ (C-Cl) e os dois pares n_1 e n_2 (Cl), para todos os orbitais virtuais, o par σ^* (C-Cl) e o 3s, 3p (C), considerando as transições permitidas por simetria e por spin.

4.4.2 CÁLCULO DAS ENERGIAS DE EXCITAÇÃO VERTICAL, FORÇAS DO OSCILADOR, MOMENTO DE DIPOLO, $\langle R^2 \rangle$

Para obter as Energias de Excitação Vertical (ΔE_{vert}), Forças do Oscilador, Momento de Dipolo e $\langle r^2 \rangle$ foram realizados cálculos *single points*, a partir da geometria experimental (DAVIS; GERRY; MARSDEN, 1983), nos diferentes níveis de teorias (MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q). O esquema do espaço ativo utilizado nos cálculos está disposto no Apêndice C.

Em princípio, os cálculos foram realizados apenas para os estados $n\sigma^*$ ($3^1A_1 + 2^1B_1 + 2^1B_2 + 2^1A_2$), com o CAS (12,8) e conjunto de base d-aug-cc-pVDZ para o átomo de C e aug-cc-pVDZ para os demais átomos (F, Cl), a nível MCSCF. Nessa etapa, apenas cálculos das energias de excitação vertical foram realizados. Esta estratégia teve por objetivo verificar se haviam diferenças consideráveis nas energias dos estados $n\sigma^*$ que justificassem a inclusão dos estados de Rydberg.

Posteriormente, foram incluídos no espaço ativo os orbitais de Rydberg, e os cálculos das propriedades ΔE_{vert} , Momento de Dipolo e $\langle r^2 \rangle$ foram realizados para todos os estados $n\sigma^*$, $n3s$ e $n3p$ ($7^1A_1 + 6^1B_1 + 6^1B_2 + 6^1A_2$), utilizando o CAS (12,12) e conjunto de base d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl), no mesmo nível de teoria. A fim de verificar a eficiência e a flexibilidade do conjunto de base na descrição dos estados de valência e Rydberg, um cálculo MCSCF das propriedades supracitadas foi realizado com a base d-aug-cc-pVTZ centrada no átomo de carbono, mantendo-se a base aug-cc-pVDZ nos demais átomos. Vale ressaltar que a escolha por utilizar a base d-aug-cc-pVTZ apenas no átomo de carbono justifica-se pelo fato de que aumentar a base em todos os átomos aumenta a demanda computacional, mesmo para um cálculo a nível MCSCF, e, por este motivo, o aumento da base foi realizado apenas no átomo de carbono para uma melhor descrição dos estados de Rydberg, mantendo-se o efeito DZ nos demais átomos.

Uma vez comprovada a flexibilidade do conjunto de base na descrição dos estados excitados foram realizados cálculos das ΔE_{vert} , Forças do Oscilador, Momento de Dipolo e $\langle r^2 \rangle$ nos níveis MR-CISD e MR-CISD+Q para os 25 estados, com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl). As CSFs MR-CISD foram construídas a partir das configurações de referência obtidas com o método MCSCF, com todas as combinações simétricas possíveis incluídas no cálculo, gerando um total de configurações que ultrapassa os 400 milhões.

Após obter as propriedades de interesse foi realizada uma caracterização dos estados eletrônicos excitados no tocante às configurações e transições eletrônicas, bem como uma comparação entre os resultados MCSCF e MR-CISD quanto às mudanças das propriedades com a inclusão da correlação dinâmica.

4.4.3 CÁLCULO DAS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL

Para investigar a dissociação do cloro na molécula CF_2Cl_2 foi realizada uma otimização parcial da geometria no estado fundamental, e em seguida, realizou-se um *scan* relaxado ao longo da coordenada de interesse (C-Cl) dos estados excitados, a nível MCSCF, considerando os estados com pesos iguais, a fim de obter as Curvas de Energia Potencial. Um *scan* significa uma varredura de variáveis utilizada para a construção de superfícies de energia potencial. Esse *scan* pode ser realizado de forma rígida ou relaxada. Na forma relaxada, a varredura deve ser realizada ao longo de uma coordenada de interesse, seja uma ligação, um ângulo ou diedro. Nesse caso, apenas essa coordenada ficará fixa. No caso de uma ligação, deve-se variar a distância, definindo-se a quantidade de passos. Em cada passo, uma

otimização de geometria é realizada, relaxando apenas a geometria referente às outras coordenadas.

Para o *scan* relaxado foram utilizados apenas os estados de valência ($n\sigma^*$), $5^1A' + 4^1A''$, incluindo o estado fundamental, com o CAS (12,8) e o conjunto de base aug-cc-pVDZ para todos os átomos (C, F, Cl). Para a construção das curvas fixou-se uma das coordenadas C-Cl, considerando uma variação na distância de 2,00 Å, dentro de um intervalo de 1,80 a 3,80 Å, com passos de 0,1 Å, totalizando 21 pontos. As geometrias de cada ponto da curva foram parcialmente otimizadas. O esquema do cálculo está disposto no Apêndice E.

Uma vez obtidas às curvas de energia potencial para os estados $n\sigma^*$ foram realizados cálculos *single points* nas geometrias relaxadas, incluindo os orbitais de Rydberg, com o espaço ativo CAS (12,12), seguindo o esquema do Apêndice D, somando os 25 estados singletos ($13^1A' + 12^1A''$), no mesmo nível de teoria supramencionado. As bases utilizadas foram d-aug-cc-pVDZ (C), aug-cc-pVDZ (F, Cl). Finalizados os cálculos, foi realizada uma análise do perfil das curvas, da mudança dos orbitais e nas configurações dos estados eletrônicos ao longo da coordenada C-Cl.

4.4.4 CARACTERIZAÇÃO DO PONTO ESTACIONÁRIO

Ao analisar o perfil das Curvas de Energia Potencial observou-se a existência de um ponto estacionário de mínimo ao longo da dissociação do C-Cl, aproximadamente em 3,20 Å, na curva correspondente ao estado $3^1A'$. A fim de caracterizar esse ponto foi realizado um cálculo de otimização completa da geometria obtida a partir do *scan relaxado*, seguido de cálculos de frequências, a nível MCSCF, dos nove estados de valência, com o CAS (12,8) e base aug-cc-pVDZ (C, F, Cl), seguindo os esquemas do Apêndice E. Também foi realizado um cálculo de otimização e cálculos de frequência no mesmo nível de teoria para o estado fundamental $1^1A'$, considerando todos os orbitais de ambas as ligações C-Cl, com o CAS (12,8) (APÊNDICE E). Os orbitais de Rydberg não foram incluídos devido às altas energias dos estados. Os cálculos de frequências foram realizados sem simetria (C_1), pois apresentaram problemas de convergência na simetria C_s , e os estados $5^1A' + 4^1A'$ reduziram-se a 9^1A .

4.4.5 CARACTERIZAÇÃO DA GEOMETRIA DO ESTADO IÔNICO

O ponto estacionário de mínimo encontrado na curva que corresponde ao estado $3^1A'$ sugere a formação de uma estrutura de pares de íons. Essa estrutura pode explicar a liberação

de cloreto, em vez de cloro radicalar no processo de fotodissociação da molécula. Trabalhos anteriores (MEDEIROS et al., 2016; MEDEIROS et al. 2018; RODRIGUES et al., 2019) mostraram comportamento similar em moléculas CFCs e HCFCs nesse mesmo estado. Portanto, a fim de investigar este estado iônico da molécula, foi realizado um cálculo de otimização completa da geometria nos níveis MCSCF e MR-CISD e com a base aug-cc-pVDZ para os átomos, seguido de cálculos de frequência na simetria C_1 na geometria otimizada. O método MR-CISD+Q também foi utilizado para amenizar erros de extensividade no tamanho do método MR-CISD.

Para a otimização de geometria do estado $3^1A'$ utilizou-se um espaço ativo reduzido considerando apenas os orbitais de valência da coordenada C-Cl dissociada. Sabe-se que à medida que a molécula se dissocia os orbitais que antes possuíam caráter σ (C-Cl)/ σ^* (C-Cl) passam a ter caráter de 3p (nCl) e 2p (C), respectivamente, uma vez que esses átomos não formam mais a ligação do tipo σ . Portanto, os orbitais utilizados no espaço ativo correspondem aos orbitais 2p do átomo de C e os três pares não ligantes do átomo de Cl dissociado, com os seis elétrons distribuídos nos quatro orbitais, gerando um CAS (6,4). Esses orbitais foram nomeados no estudo por $2p_\sigma$ e n_σ por estarem na direção da ligação σ . Os orbitais σ (C-Cl'), n_1 e n_2 (Cl') do cloro não dissociado foram mantidos duplamente ocupados, e o orbital σ^* (C-Cl') foi retirado do espaço ativo. Para o cálculo MCSCF foi considerada uma média dos estados $3^1A' + 1^1A''$. Para o cálculo MR-CISD (MR-CISD+Q) foram incluídas três raízes, uma vez que o estado iônico corresponde ao $3^1A'$. Os esquemas do espaço ativo estão dispostos no Apêndice F.

Após a caracterização da geometria do estado iônico, foi realizado um cálculo *single point* com todos os nove estados de valência ($n\sigma^*$), $5^1A' + 4^1A'$, incluídos na média MCSCF, e no estado $3^1A'$ no nível MR-CISD (MR-CISD+Q). Os esquemas do espaço ativo estão no Apêndice G. Cálculos de otimização e frequência para o estado fundamental $1^1A'$ também foram realizados no nível MR-CISD (MR-CISD+Q), considerando todos os orbitais de ambas as ligações C-Cl, com o CAS (12,8), conforme esquema do Apêndice E.

4.4.6 CÁLCULO DA ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO

Uma vez caracterizada a estrutura do par iônico da molécula, pretendeu-se investigar a sua estabilidade no limite de dissociação do canal iônico através do cálculo da Energia de Estabilização. Essa energia foi obtida pela diferença das energias entre as estruturas do estado iônico de mínimo e da molécula dissociada cujos fragmentos estão separados a uma distância

C-Cl de 50,00 Å, nomeada no estudo como supermolécula. Essa separação nos fragmentos foi utilizada para garantir uma interação desprezível entre as espécies, o que é relevante para a dissociação iônica devido ao potencial atrativo de Coulomb. A energia relativa da supermolécula foi corrigida pela energia residual de Coulomb que entre espécies carregadas equivale a 0,29 eV a uma distância de 50,00 Å (MEDEIROS et al., 2016).

Para obter a Energia de Estabilização do canal iônico se fez necessário calcular a energia do estado iônico da supermolécula. Para tal, foi necessário otimizar a geometria do fragmento referente à formação do cátion $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+$ ($1^1\text{A}'$), usando um espaço ativo com seis orbitais. Os orbitais incluídos no espaço ativo foram o 3s (Cl'), o par σ/σ^* (Cl'), os não ligantes n_1 e n_2 (Cl') da coordenada C-Cl' não dissociada, e o $2p_\sigma$ do carbono, com oito elétrons distribuídos nos seis orbitais, CAS (8,6). Em seguida, foram realizados cálculos de frequências (simetria C_1) para obter a Energia de Correção do Ponto Zero (ZPE), utilizada no cálculo da energia de estabilização. O Apêndice H traz os esquemas do espaço ativo utilizado nos cálculos de otimização e frequência do cátion. Os cálculos foram realizados nos níveis MCSCF e MR-CISD, com as correções de extensividade MR-CISD+Q, com a base aug-cc-pVDZ para os átomos. Uma vez obtida a estrutura do cátion otimizada, realizou-se um cálculo *single point* da supermolécula com a inclusão do $[\text{Cl}]^-$ a uma distância de 50,00 Å do centro de carga do fragmento $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+$, com os oito orbitais de valência da molécula, CAS (12,8), nos mesmos níveis de teoria. Para o *single point* a nível MCSCF foram incluídos sete estados singletos ($5^1\text{A}' + 2^1\text{A}''$) na média. Para o *single point* a nível MR-CISD foram incluídas 5 raízes no cálculo, pois o estado iônico na supermolécula corresponde ao $5^1\text{A}'$. Os esquemas do espaço ativo estão dispostos no Apêndice G. Vale salientar que o método MCSCF nesta etapa foi utilizado para a construção das configurações de referência para o método MR-CISD. Com esta estratégia, é possível obter os orbitais que serão utilizados no método multirreferência.

4.4.7 CÁLCULOS DAS ENERGIAS DE IONIZAÇÃO VERTICAL E ADIABÁTICA DO RADICAL $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$

Após encontrar a Energia de Estabilização do par iônico, foram realizados cálculos a fim de caracterizar as Energias de Ionização Vertical e Adiabática do Radical $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$. Para isso, inicialmente se fez necessário realizar cálculos de otimização e frequência da estrutura que corresponde ao fragmento radicalar da molécula dissociada $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$ ($1^1\text{A}'$), no nível UMP2, com a base aug-cc-pVDZ no programa GAUSSIAN 09. Essa geometria foi utilizada como *input* para os cálculos no programa COLUMBUS 7.0. Foi realizado um cálculo de

otimização da estrutura, e em seguida realizaram-se cálculos de frequências (simetria C_1) para obter a energia ZPE utilizada nos cálculos das energias de ionização. Os mesmos orbitais utilizados no cálculo de otimização do cátion foram incluídos no espaço ativo: o $3s$ (Cl'), o par σ/σ^* (Cl'), os não ligantes n_1 e n_2 (Cl') da coordenada C- Cl' não dissociada, e o $2p_\sigma$ do carbono, com nove elétrons distribuídos nestes orbitais, gerando o CAS (9,6), conforme esquema disposto no Apêndice I. Os cálculos foram realizados nos níveis MCSCF e MR-CISD (MR-CISD+Q) com a base aug-cc-pVDZ para os átomos. Similarmente a etapa anterior, o método MCSCF foi utilizado para a construção das configurações de referência para o método MR-CISD.

Ao obter a estrutura do radical otimizada, adicionou-se o Cl a uma distância de 50,00 Å do fragmento, e em seguida um cálculo single point foi realizado com os oito orbitais de valência da molécula, CAS (12,8), nos mesmos níveis de teoria supracitados, a fim de obter a energia da supermolécula no limite de dissociação do canal neutro. Por questões de consistência com o canal iônico, para o cálculo *single point* a nível MCSCF foram incluídos sete estados singletos ($5^1A' + 2^1A''$) na média. Para o cálculo *single point* MR-CISD foi realizada uma média entre as três raízes ($2^1A' + 1^1A''$) do estado fundamental. Os esquemas utilizados no espaço ativo são equivalentes ao cálculo da seção anterior (APÊNDICE G).

A Energia de Ionização Vertical foi obtida pela diferença das energias das estruturas da supermolécula do canal iônico, caracterizada na seção anterior, e da supermolécula do canal neutro, somado a este resultado a afinidade eletrônica do Cl, e corrigida pela energia residual de Coulomb (0,29 eV a 50,00 Å). A Energia de Ionização Adiabática foi obtida pela diferença entre as energias das estruturas otimizadas do cátion e do radical, com a inclusão da correção ZPE.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

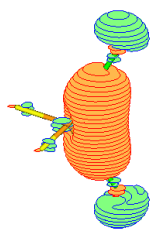
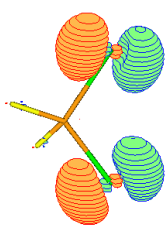
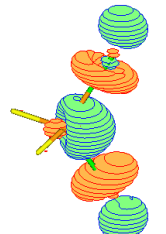
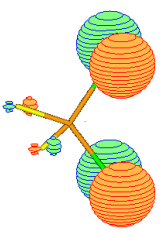
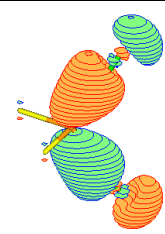
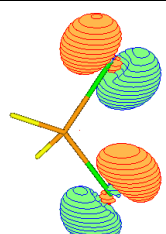
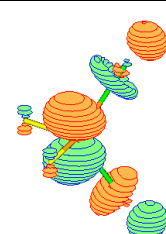
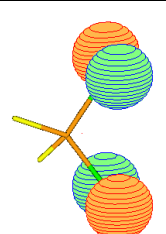
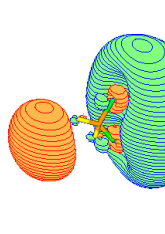
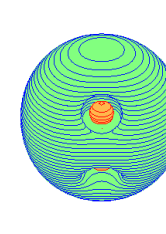
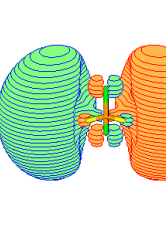
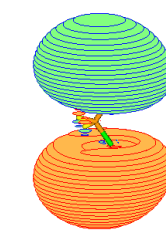
Nesta seção foram apresentados os resultados obtidos através dos cálculos anteriormente descritos, bem como as discussões dos principais aspectos, a saber, Descrição dos Estados Excitados, Curvas de Energia Potencial, Caracterização do Estado Iônico, a Energia de Estabilização do Canal Iônico e as Energias de Ionização do Radical CF_2Cl .

5.1 ORBITAIS MOLECULARES MCSCF DE VALÊNCIA E RYDBERG DO ESPAÇO ATIVO COMPLETO (CAS)

Para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica com métodos altamente correlacionados, como por exemplo, MCSCF e MR-CISD, a escolha do espaço ativo é de suma importância, pois nele deve conter os orbitais e elétrons relevantes para o estudo. Além disso, a partir do espaço ativo definem-se os estados que serão incluídos nos cálculos. Se o espaço ativo não for construído corretamente, os resultados não serão corretos (BORIN; ARAÚJO, 2015). Os orbitais moleculares de referência foram obtidos com o método MCSCF nas simetrias C_{2v} e C_s , utilizando os dois espaços ativos de referência, CAS (12,8) e CAS (12,12), nas duas simetrias.

A Figura 5 mostra os orbitais moleculares de valência e Rydberg obtidos no cálculo MCSCF na simetria C_{2v} , com as duas ligações C-Cl no plano de simetria yz. Nota-se que há uma mistura dos orbitais de valência, uma vez que há dois átomos de cloro na molécula, porém os caracteres simétrico e antissimétrico de cada orbital foram mantidos. Percebe-se também que os orbitais $12a_1$, $6b_1$, $8b_2$ e $3a_2$ possuem forte caráter de orbitais não ligantes, os orbitais $11a_1$ e $7b_2$ de orbitais ligantes e os orbitais $13a_1$ e $9b_2$ de orbitais antiligantes. Além disso, os orbitais n_1 de ambas as ligações C-Cl são simétricos ao plano yz, enquanto que os orbitais n_2 de ambas as ligações C-Cl são antissimétricos ao plano yz. Já o par de orbitais σ/σ^* (C-Cl) são simétricos ao plano yz. Observa-se também que os orbitais de Rydberg possuem um forte caráter de orbital atômico do tipo 3s e 3p do cloro, sendo bem mais difuso que os orbitais de valência.

Figura 5: Orbitais Moleculares de valência e Rydberg obtidos no cálculo MCSCF na simetria C_{2v} .

$\sigma_{(C-Cl')} + \sigma_{(C-Cl)}$ (11a ₁)	$n_{1(Cl')} + n_{1(Cl)}$ (12a ₁)	$\sigma^*_{(C-Cl')} + \sigma^*_{(C-Cl)}$ (13a ₁)	$n_{2(Cl')} + n_{2(Cl)}$ (6b ₁)
			
$\sigma_{(C-Cl')} - \sigma_{(C-Cl)}$ (7b ₂)	$n_{1(Cl')} - n_{1(Cl)}$ (8b ₂)	$\sigma^*_{(C-Cl')} - \sigma^*_{(C-Cl)}$ (9b ₂)	$n_{2(Cl')} - n_{2(Cl)}$ (3a ₂)
			
$3p_z (C)$ (14a ₁)	$3s (C)$ (15a ₁)	$3p_x (C)$ (7b ₁)	$3p_y (C)$ (10b ₂)
			

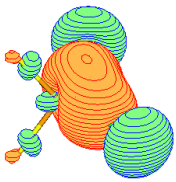
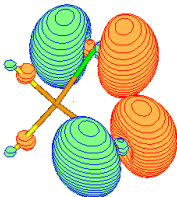
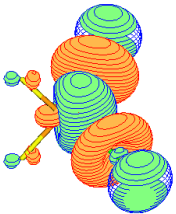
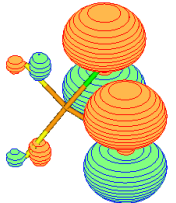
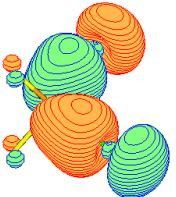
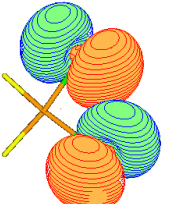
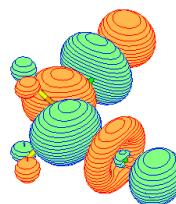
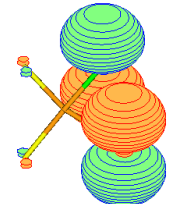
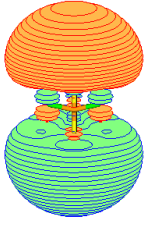
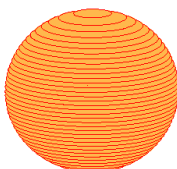
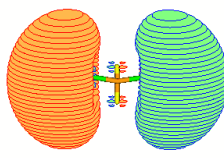
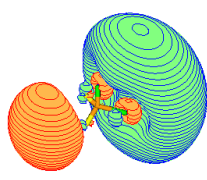
FONTE: Autoria Própria (2020).

Com o intuito de simplificar a notação dos Orbitais Moleculares serão atribuídas as seguintes representações na simetria C_{2v} para descrever a configuração dos estados excitados: $\sigma_{(C-Cl')} + \sigma_{(C-Cl)} \rightarrow 11a_1(\sigma)$; $\sigma^*_{(C-Cl')} - \sigma^*_{(C-Cl)} \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$; $n_{1(Cl')} + n_{1(Cl)} \rightarrow 12a_1(n_1)$; $n_{2(Cl')} - n_{2(Cl)} \rightarrow 3a_2(n_2)$; $\sigma^*_{(C-Cl')} + \sigma^*_{(C-Cl)} \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$; $n_{2(Cl')} + n_{2(Cl)} \rightarrow 6b_1(n_2)$; $\sigma_{(C-Cl')} - \sigma_{(C-Cl)} \rightarrow 7b_2(\sigma)$; $n_{1(Cl')} - n_{1(Cl)} \rightarrow 8b_2(n_1)$; $3p_z \rightarrow 14a_1(3p_z)$; $3s \rightarrow 15a_1(3s)$; $3p_y \rightarrow 10b_2(3p_y)$; $3p_x \rightarrow 7b_1(3p_x)$.

Os orbitais moleculares de valência e Rydberg também foram obtidos na simetria C_s a nível MCSCF, com as duas ligações C-Cl no plano de simetria xy (Figura 6). Os orbitais estão distribuídos fazendo analogia à simetria C_{2v} . Percebe-se que não houve uma mudança

quanto à forma destes orbitais quando comparados com os orbitais na simetria C_{2v} , apenas na orientação dos mesmos, pois o plano principal se difere na simetria C_s .

Figura 6: Orbitais Moleculares de valência e Rydberg obtidos no cálculo MCSCF na simetria C_s .

$\sigma_{(C-Cl')} + \sigma_{(C-Cl)}$ (17a')	$n_{1(Cl')} + n_{1(Cl)}$ (19a')	$\sigma^*_{(C-Cl')} + \sigma^*_{(C-Cl)}$ (21a')	$n_{2(Cl')} + n_{2(Cl)}$ (8a'')
			
$\sigma_{(C-Cl')} - \sigma_{(C-Cl)}$ (18a')	$n_{1(Cl')} - n_{1(Cl)}$ (20a')	$\sigma^*_{(C-Cl')} - \sigma^*_{(C-Cl)}$ (22a')	$n_{2(Cl')} - n_{2(Cl)}$ (9a'')
			
$3p_z(C)$ (10a'')	$3s(C)$ (25a')	$3p_x(C)$ (24a')	$3p_y(C)$ (23a')
			

FONTE: Autoria Própria (2020).

A notação simplificada para as representações dos Orbitais Moleculares na simetria C_s para descrever a configuração dos estados excitados está disposta na sequência: $\sigma(C-Cl') + \sigma(C-Cl) \rightarrow 17a'(\sigma)$; $\sigma(C-Cl') - \sigma(C-Cl) \rightarrow 18a'(\sigma)$; $n_1(Cl') + n_1(Cl) \rightarrow 19a'(n_1)$; $n_1(Cl') - n_1(Cl) \rightarrow 20a'(n_1)$; $\sigma^*(C-Cl') + \sigma^*(C-Cl) \rightarrow 21a'(\sigma^*)$; $\sigma^*(C-Cl') - \sigma^*(C-Cl) \rightarrow 22a'(\sigma^*)$; $n_2(Cl') + n_2(Cl) \rightarrow 8a''(n_2)$; $n_2(Cl') - n_2(Cl) \rightarrow 9a''(n_2)$; $3p_z \rightarrow 10a''(3p_z)$; $3s \rightarrow 25a'(3s)$; $3p_x \rightarrow 24a'(3p_x)$; $3p_y \rightarrow 23a'(3p_y)$.

Percebe-se que os orbitais incluídos no espaço ativo foram bem representados pela função MCSCF, uma vez que os orbitais gerados no cálculo encontram-se no espaço ativo,

sendo, portanto, adequados para a caracterização da estrutura eletrônica da molécula. A partir desses orbitais MCSCF foram construídas as configurações de referência a serem utilizadas nos cálculos MR-CISD.

5.2 ENERGIAS DE EXCITAÇÃO VERTICAL, FORÇAS DO OSCILADOR, MOMENTO DE DIPOLO, $\langle r^2 \rangle$

Para obter uma boa caracterização dos estados excitados da molécula CF_2Cl_2 algumas propriedades foram consideradas essenciais, como por exemplo, Energias Verticais, Força do Oscilador e o fator $\langle r^2 \rangle$. A Energia de Excitação Vertical (ΔE_{vert}) corresponde à energia necessária para excitar um elétron de um nível eletrônico de menor energia para um de maior energia, sem alterar a sua geometria. Em outras palavras, essa energia descreve uma transição vertical de um elétron que, ao absorver um fóton, passa do estado fundamental para um estado excitado (IUPAC, 2019; RODRIGUES, 2012). A intensidade no qual essa transição eletrônica acontece pode ser medida pela Força do Oscilador, uma propriedade adimensional (IUPAC, 2019; MEDEIROS, 2011). Os valores do Momento de Dipolo geralmente se diferem em moléculas eletronicamente excitadas em relação ao seu estado fundamental, nos quais podem contribuir para a descrição dos estados (KLESSINAER; MICHL, 1994). Outra propriedade no qual é possível caracterizar a natureza dos estados excitados a partir de sua extensão espacial é o segundo momento cartesiano $\langle r^2 \rangle$, que é a soma dos valores de x^2 , y^2 e z^2 . Através desta propriedade torna-se possível caracterizar os estados de Rydberg, pois quanto maior o valor de $\langle r^2 \rangle$, mais difuso o estado quando comparado ao estado fundamental (SILVA, 2017; SOUZA, 2008). A obtenção dessas propriedades de estados eletrônicos torna-se necessária para a simulação de espectros de absorção e emissão.

Como dito anteriormente, os estados eletrônicos investigados neste estudo correspondem aos estados de valência e de Rydberg, e as excitações envolvem transições do tipo $n\sigma^*$, $n3s$, $n3p_x$, $n3p_y$ e $n3p_z$. Nesse sentido, foram calculados 25 estados excitados singletos, na simetria C_{2v} , utilizando a geometria experimental.

5.2.1 RESULTADOS MCSCF PARA OS ESTADOS EXCITADOS DE VALÊNCIA

A priori, foi realizado o cálculo para obter as energias verticais apenas para os estados de valência. Os resultados obtidos para as energias de excitação vertical para os nove

estados singletos, bem como a natureza das transições eletrônicas e os pesos das configurações estão apresentados na Tabela 3. Os cálculos foram realizados com as bases d-aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ e CAS (12,8).

Tabela 3: Resultados MCSCF para as Energias de Excitação Vertical e Configurações, obtidos com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, CI) e CAS (12,8).

MCSCF			
d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, CI)			
	ΔE_{vert}^a	Peso Configuracional ^b	Natureza dos Estados
1^1A_1	0,00 ¹	94,74	Estado Fundamental
2^1A_1	8,86	52,12	$12a_1(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$
		43,68	$8b_2(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$
3^1A_1	10,95	50,11	$8b_2(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$
		40,82	$12a_1(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$
1^1B_1	8,75	67,73	$6b_1(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$
		28,75	$3a_2(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$
2^1B_1	11,33	64,75	$3a_2(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$
		26,93	$6b_1(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$
1^1B_2	8,07	82,02	$8b_2(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$
		14,29	$12a_1(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$
2^1B_2	12,01	76,96	$12a_1(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$
		12,21	$8b_2(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$
1^1A_2	8,40	80,05	$3a_2(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$
		16,55	$6b_1(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$
2^1A_2	11,60	76,18	$6b_1(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$
		15,28	$3a_2(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$

FONTE: Autoria Própria (2020).

¹Energia Total: -1155,789600476 hartree.

^aValores em eV. ^bPeso das configurações em %. Configurações com peso menor que 10% não foram incluídas.

Segundo os dados da Tabela 3, a ordem crescente de energia dos estados corresponde a 1^1B_2 , 1^1A_2 , 1^1B_1 , 2^1A_1 , 3^1A_1 , 2^1B_1 , 2^1A_2 , 2^1B_2 . Percebe-se que os quatro primeiros estados de menor energia possuem energias bem próximas, sendo quase degenerados, porém os quatro últimos estados possuem um alto valor energético, com energias próximas entre si. Ao comparar as energias do estado 2^1A_1 e o próximo estado de menor energia 3^1A_1 verifica-se

uma diferença significativa de 2,09 eV, o que sugere que podem haver outros estados entre esses dois que não foram descritos.

Com relação às configurações, observa-se que os estados possuem certo caráter multiconfiguracional, e cada estado representa duas transições $n\sigma^*$ possíveis para este sistema. Para os estados de mais baixa energia 1^1B_2 , 1^1A_2 , 1^1B_1 , 2^1A_1 as configurações de maior peso correspondem às transições dos orbitais $8b_2(n_1)$, $3a_2(n_2)$, $6b_1(n_2)$, $12a_1(n_1)$, respectivamente, para o orbital $13a_1(\sigma^*)$. Para os estados 3^1A_1 , 2^1B_1 , 2^1A_2 , 2^1B_2 as configurações de maior peso correspondem às transições dos quatro orbitais não ligantes para o orbital $9b_2(\sigma^*)$. Percebe-se que transições para este orbital ocorrem em níveis elevados de energia. No entanto, devido à diferença de energia entre os primeiros e últimos estados, essas transições não estão bem caracterizadas, o que confirma a necessidade de incluir mais estados nos cálculos.

5.2.2 RESULTADOS MCSCF PARA OS ESTADOS EXCITADOS DE VALÊNCIA E RYDBERG

Com o intuito de representar os estados de valência e Rydberg, utilizou-se o segundo espaço de referência, CAS (12,12), para calcular as energias verticais dos 25 estados singletos da molécula. O momento de dipolo e a extensão espacial $\langle r^2 \rangle$ também foram obtidos nos cálculos. Os cálculos foram realizados com as bases d-aug-cc-pVDZ e d-aug-cc-pVTZ para o átomo de carbono, e aug-cc-pVDZ para os demais átomos. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 4.

A priori, os resultados obtidos para os conjuntos de base d-aug-cc-pVDZ e d-aug-cc-pVTZ apresentaram tendências similares para as propriedades investigadas, não havendo mudanças significativas que justifiquem o aumento da base. Nota-se que o efeito da base d-aug-cc-pVTZ para as energias foi praticamente desprezível e os valores, de uma forma geral, foram ligeiramente menores. Quanto ao ordenamento, não se observaram grandes mudanças. Em relação às configurações, o aumento da base não modificou a natureza das transições mantendo-se as mesmas configurações, com exceção dos estados 2^1A_1 e 7^1A_1 . No estado 2^1A_1 , com o aumento da base, configura uma transição que anteriormente não havia sido caracterizada, enquanto que no estado 7^1A_1 a configuração de menor peso desaparece com o aumento da base. Quanto ao assinalamento observaram-se alterações, porém essas diferenças não foram substanciais. Em suma, infere-se que a base menor foi suficiente para caracterizar as propriedades dos estados investigados.

Tabela 4: Resultados MCSCF para as Energias de Excitação Vertical, Configurações, Momento de Dipolo e $\langle r^2 \rangle$ obtidos com as bases d-aug-cc-pVDZ e d-aug-cc-pVTZ (C), e aug-cc-pVDZ (F, Cl), CAS (12,12).

MCSCF										
d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, Cl)						d-aug-cc-pVTZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, Cl)				
	ΔE_{vert}^a	Peso Config. ^b	Natureza dos Estados	Momento de Dipolo ^c	$\langle r^2 \rangle^d$	ΔE_{vert}^a	Peso Config. ^b	Natureza dos Estados	Momento de Dipolo ^c	$\langle r^2 \rangle^d$
1^1A_1	0,00 ¹	95,61	Estado Fundamental	0,57	87,78	0,00 ²	95,61	Estado Fundamental	0,56	87,67
2^1A_1	9,13	34,65	$8b_2(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	0,80	108,79	9,14	33,01	$8b_2(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	0,72	112,44
		33,69	$12a_1(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$				31,10	$12a_1(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$		
							23,80	$8b_2(n_1) \rightarrow 10b_2(3p_y)$		
3^1A_1	9,57	58,22	$8b_2(n_1) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	2,54	147,56	9,56	54,41	$8b_2(n_1) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	2,07	143,96
		18,43	$12a_1(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$				20,82	$12a_1(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$		
4^1A_1	10,41	40,86	$12a_1(n_1) \rightarrow 15a_1(3s)$	3,20	143,90	10,40	40,42	$12a_1(n_1) \rightarrow 15a_1(3s)$	3,55	143,10
		34,43	$12a_1(n_1) \rightarrow 14a_1(3p_z)$				35,13	$12a_1(n_1) \rightarrow 14a_1(3p_z)$		
		12,33	$8b_2(n_1) \rightarrow 10b_2(3p_y)$				12,61	$8b_2(n_1) \rightarrow 10b_2(3p_y)$		
5^1A_1	10,80	88,87	$6b_1(n_2) \rightarrow 7b_1(3p_x)$	2,18	169,31	10,77	88,95	$6b_1(n_2) \rightarrow 7b_1(3p_x)$	0,78	166,40
6^1A_1	11,16	41,24	$12a_1(n_1) \rightarrow 14a_1(3p_z)$	10,33	167,09	11,15	45,62	$12a_1(n_1) \rightarrow 14a_1(3p_z)$	8,98	169,10
		39,10	$12a_1(n_1) \rightarrow 15a_1(3s)$				39,99	$12a_1(n_1) \rightarrow 15a_1(3s)$		
7^1A_1	11,44	38,09	$8b_2(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	1,39	106,46	11,45	41,73	$8b_2(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	0,89	99,93
		32,58	$12a_1(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$				35,01	$12a_1(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$		
		12,02	$12a_1(n_1) \rightarrow 14a_1(3p_z)$							
1^1B_1	9,12	58,42	$6b_1(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$	0,48	94,20	9,15	57,08	$6b_1(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$	0,48	95,14
		28,02	$3a_2(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$				27,89	$3a_2(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$		
2^1B_1	9,68	35,56	$3a_2(n_2) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	0,42	148,42	9,67	35,02	$3a_2(n_2) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	0,13	146,81
		34,12	$6b_1(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$				33,65	$6b_1(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$		
		16,06	$6b_1(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$				15,67	$6b_1(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$		

Tabela 4: continuação

3^1B_1	10,39	48,76	$3a_2(n_2) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	1,77	159,67	10,38	47,91	$3a_2(n_2) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	2,55	159,43
		27,25	$6b_1(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$				29,46	$6b_1(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$		
		13,45	$6b_1(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$				12,38	$6b_1(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$		
4^1B_1	10,85	47,25	$6b_1(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$	11,00	177,40	10,83	45,47	$6b_1(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$	9,41	173,72
		42,19	$6b_1(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$				42,98	$6b_1(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$		
5^1B_1	11,09	92,20	$12a_1(n_1) \rightarrow 7b_1(3p_x)$	2,25	171,96	11,05	92,00	$12a_1(n_1) \rightarrow 7b_1(3p_x)$	0,78	168,66
6^1B_1	11,75	59,72	$3a_2(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	1,24	93,48	11,79	59,71	$3a_2(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	1,17	93,19
		25,48	$6b_1(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$				25,64	$6b_1(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$		
1^1B_2	8,47	77,81	$8b_2(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$	0,64	89,32	8,51	77,77	$8b_2(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$	0,66	89,23
		14,36	$12a_1(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$				14,40	$12a_1(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$		
2^1B_2	8,88	54,33	$8b_2(n_1) \rightarrow 15a_1(3s)$	3,04	140,86	8,86	54,40	$8b_2(n_1) \rightarrow 15a_1(3s)$	3,24	139,50
		35,89	$8b_2(n_1) \rightarrow 14a_1(3p_z)$				36,07	$8b_2(n_1) \rightarrow 14a_1(3p_z)$		
3^1B_2	9,84	57,53	$8b_2(n_1) \rightarrow 14a_1(3p_z)$	9,69	177,79	9,81	57,45	$8b_2(n_1) \rightarrow 14a_1(3p_z)$	7,85	174,04
		35,63	$8b_2(n_1) \rightarrow 15a_1(3s)$				35,35	$8b_2(n_1) \rightarrow 15a_1(3s)$		
4^1B_2	10,24	91,57	$3a_2(n_2) \rightarrow 7b_1(3p_x)$	2,11	170,18	10,21	91,63	$3a_2(n_2) \rightarrow 7b_1(3p_x)$	0,66	166,97
5^1B_2	10,99	86,34	$12a_1(n_1) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	3,04	171,39	10,97	86,26	$12a_1(n_1) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	2,42	171,93
6^1B_2	12,44	71,07	$12a_1(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	1,40	93,76	12,47	70,98	$12a_1(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	1,32	93,55
		10,54	$8b_2(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$				10,61	$8b_2(n_1) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$		
1^1A_2	8,80	75,40	$3a_2(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$	0,45	90,41	8,84	75,18	$3a_2(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$	0,47	90,34
		16,29	$6b_1(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$				16,36	$6b_1(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$		
2^1A_2	9,31	52,57	$3a_2(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$	2,09	141,53	9,30	52,45	$3a_2(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$	2,29	140,10
		30,58	$3a_2(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$				30,61	$3a_2(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$		
3^1A_2	9,79	94,09	$8b_2(n_1) \rightarrow 7b_1(3p_x)$	2,21	171,60	9,75	94,03	$8b_2(n_1) \rightarrow 7b_1(3p_x)$	0,73	168,27
4^1A_2	10,31	61,72	$3a_2(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$	7,72	178,39	10,28	61,88	$3a_2(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$	5,84	175,02
		26,84	$3a_2(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$				26,22	$3a_2(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$		

Tabela 4: continuação

5^1A_2	10,73	75,93	$6b_1(n_2) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	3,97	168,39	10,72	75,54	$6b_1(n_2) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	3,40	168,73
		12,57	$3a_2(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$				13,04	$3a_2(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$		
6^1A_2	12,03	70,83	$6b_1(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	1,45	94,34	12,07	70,93	$6b_1(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	1,36	94,02
		13,62	$3a_2(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$				13,68	$3a_2(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$		

FONTE: Autoria Própria (2020).

¹Energia Total: -1155,7898382 hartree; ²Energia Total: -1155,808266853 hartree.

^aValores em eV. ^bPeso das configurações em %. Configurações com peso menor que 10% não foram incluídas. ^cValores em Debye (D). ^dValores em u.a.

No tocante a inclusão dos orbitais de Rydberg, de uma forma geral, percebe-se que houveram mudanças significativas nos estados, tanto no que diz respeito às energias, quanto ao ordenamento dos estados, peso das configurações e natureza da transição, quando comparados com os resultados da seção anterior.

Em princípio, nota-se que para os estados 1^1B_2 , 1^1A_2 , 1^1B_1 , 2^1A_1 houve um aumento nos valores das energias, com variações de 0,40 eV, para os dois primeiros, e 0,37 eV e 0,27 eV para os dois últimos, respectivamente, em relação aos valores anteriormente calculados para os estados apenas valência. Em contrapartida, para os estados 3^1A_1 , 2^1B_1 , 2^1A_2 , 2^1B_2 houve uma diminuição significativa nas energias, com variações de 1,38 eV, 1,65 eV, 2,29 eV e 3,13 eV, respectivamente. Resulta que essas mudanças afetaram o ordenamento desses estados. Embora que os estados 1^1B_2 , 1^1A_2 , 1^1B_1 , 2^1A_1 , 3^1A_1 , 2^1B_1 , 2^1A_2 , 2^1B_2 permaneceram com as energias mais baixas do sistema, os estados 2^1A_2 e 2^1B_2 apresentaram um ordenamento diferente, e a ordem energética passou a ser 1^1B_2 , 1^1A_2 , 2^1B_2 , 1^1B_1 , 2^1A_1 , 2^1A_2 , 3^1A_1 , 2^1B_1 .

Outro aspecto importante refere-se ao peso configuracional e consequentemente à natureza dos estados. Observa-se uma diminuição nos assinalamentos dos estados 1^1B_2 , 1^1A_2 , 1^1B_1 e 2^1A_1 , porém não houve alteração quanto à natureza das transições. Apenas para o estado 2^1A_1 observa-se uma inversão na configuração de maior peso. No entanto, essas configurações possuem valores semelhantes com uma diferença de 0,96% entre os pesos configuracionais, tornando difícil sua caracterização.

Para os estados 2^1B_2 , 2^1A_2 , 3^1A_1 , 2^1B_1 , também foi observada uma mudança nos pesos das configurações, sobretudo na natureza das transições. Esses estados que antes possuíam um forte caráter de transições de valência, passam a caracterizar transições do tipo Rydberg, com exceção do estado 3^1A_1 que possui uma mistura valência-Rydberg com a transição de valência de menor peso configuracional. Outras alterações também foram observadas em relação a esses estados. Por exemplo, para o estado 2^1B_2 a transição de maior peso ocorria do orbital $12a_1(n_1)$ para o orbital $9b_2(\sigma^*)$. No entanto, transições providas deste orbital não foram caracterizadas para esse estado, e as excitações ocorrem do orbital $8b_2(n_1)$ para os orbitais $15a_1(3s)$ e $14a_1(3p_z)$. O mesmo comportamento foi observado para o estado 2^1A_2 , cuja transição provinda do orbital $6b_1(n_2)$ não foi caracterizada para esse estado, e as excitações observadas ocorrem do orbital $3a_2(n_2)$ para os orbitais $15a_1(3s)$ e $14a_1(3p_z)$. Para o estado 2^1B_1 nota-se que o caráter multiconfiguracional aumentou em relação ao resultado anterior, pois uma transição a mais está sendo caracterizada.

Em resumo, considerando as configurações de maior peso, observa-se que as transições para o orbital $13a_1(\sigma^*)$ seguem sendo representadas pelos estados 1^1B_2 , 1^1A_2 , 1^1B_1 ,

e continuam a ocorrer em níveis baixos de energia. As transições para o orbital $9b_2(\sigma^*)$ antes representadas pelos estados 2^1B_2 , 2^1A_2 , 3^1A_1 , 2^1B_1 , agora configuram os estados 2^1A_1 , 7^1A_1 , 6^1B_1 , 6^1B_2 e 6^1A_2 , e continuam a ocorrer em altos níveis de energia, com exceção para o estado 2^1A_1 , cuja energia corresponde a 9,13 eV. Nota-se que uma transição a mais para o orbital $9b_2(\sigma^*)$ foi caracterizada, e uma a menos para o orbital $13a_1(\sigma^*)$, sendo este resultado não condizente com o número de transições esperadas para os estados $n\sigma^*$. Este comportamento pode estar relacionado com o nível de teoria utilizado, não sendo, portanto, suficiente para caracterizar corretamente as transições $n\sigma^*$.

Em relação aos demais estados, observa-se que todos possuem natureza puramente de Rydberg, com misturas entre os estados $n3s$ e $n3p$, não havendo mistura de valência-Rydberg nas configurações. Percebe-se que os estados 4^1A_1 , 2^1B_1 e 3^1B_1 possuem um forte caráter multiconfiguracional, pois três configurações foram caracterizadas, enquanto que os estados 5^1A_1 , 5^1B_1 , 4^1B_2 , 5^1B_2 e 3^1A_2 não apresentam caráter multiconfiguracional, com apenas uma transição caracterizada.

No tocante as transições e considerando as configurações de maior peso, percebe-se que apenas três transições para o orbital $15a_1(3s)$ foram observadas, enquanto que para o orbital $10b_2(3p_y)$ foram observadas cinco transições. Esta incoerência se torna mais clara quando se observam as configurações principais dos estados 2^1B_1 e 3^1B_1 , em que a transição $3a_2(n_2) \rightarrow 10b_2(3p_y)$ se repete. As diferenças observadas nos resultados para o ordenamento enérgico e para as transições esperadas para estes estados ressaltam a importância de incluir a correlação dinâmica nos cálculos. As transições para os orbitais $7b_1(3p_x)$ e $14a_1(3p_z)$ foram descritas corretamente. Os estados 5^1A_1 , 5^1B_1 , 4^1B_2 e 3^1A_2 representam as quatro transições $n3p_x$ esperadas e são monoconfiguracionais, enquanto os estados 6^1A_1 , 4^1B_1 , 3^1B_2 e 4^1A_2 representam as quatro transições $n3p_z$, considerando as configurações de maior assinalamento.

Com relação à propriedade $\langle r^2 \rangle$, observa-se uma diferença considerável nos valores, principalmente para os estados que possuem maior contribuição de transição de Rydberg. Quando comparados com o estado fundamental, esses estados possuem valores bem maiores, revelando um caráter difuso bastante significativo. Os três estados de maior valor de $\langle r^2 \rangle$, 4^1A_2 , 3^1B_2 e 4^1B_1 , e correspondem a transições para os orbitais $14a_1(3p_z)$ (maior peso) e $15a_1(3s)$ (menor peso).

Em relação à propriedade Momento de Dipolo, nota-se uma variação significativa nos valores em relação ao estado fundamental. Quando uma molécula se encontra no seu estado excitado suas propriedades se diferem do estado fundamental e como resultado da excitação eletrônica pode ocorrer uma mudança do momento dipolar da molécula

(KLESSINAER e MICHL, 1994). Neste contexto, observa-se que os valores calculados para os estados de valência e Rydberg foram superiores em relação ao estado fundamental, com exceção dos estados 1^1B_1 , 2^1B_1 e 1^1A_2 . No entanto, os estados puramente de Rydberg apresentaram valores superiores em relação ao estado fundamental quando comparados aos estados de valência, principalmente os estados nos quais as excitações ocorrem para os orbitais do tipo $3p_z$. Esse resultado pode estar relacionado com a extensão espacial destes estados, uma vez que possuem valores significativamente maiores. Os resultados para os estados de valência não foram tão significativos em relação ao estado fundamental.

De um modo geral, observa-se que com a inclusão dos orbitais de Rydberg os valores para as energias dos estados estiveram relativamente próximos, o que de fato comprova a assertividade na escolha do espaço ativo. Outro ponto importante refere-se à existência de estados de valência de alta energia, com valores superiores aos estados de Rydberg, e a existência de um estado de Rydberg entre os estados de mais baixa energia. Este comportamento revela a importância dos estados de Rydberg para esse sistema. Percebe-se também que variar o conjunto de base não forneceu grandes mudanças, sendo a base d-aug-cc-pVDZ razoavelmente flexível para representar todos estes estados. Portanto, visando obter o menor número de CSFs e consequentemente um menor custo computacional, sem comprometer a qualidade dos resultados, os cálculos nos níveis MR-CISD e MR-CISD+Q foram realizados com a base d-aug-cc-pVDZ centrada no átomo de carbono.

5.2.3 RESULTADOS MR-CISD PARA OS ESTADOS EXCITADOS DE VALÊNCIA E RYDBERG

Após obter as energias verticais para os 25 estados com o método MCSCF, foram realizados cálculos das ΔE_{vert} , Forças do Oscilador, Momento de Dipolo e $\langle r^2 \rangle$ nos níveis MR-CISD e MR-CISD+Q, com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl), e CAS (12,12). Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados MR-CISD e MR-CISD+Q para as Energias de Excitação Vertical, Configurações, Momento de Dipolo, $\langle r^2 \rangle$ e Forças do Oscilador obtidos com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl), CAS (12,12).

MR-CISD							
d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, Cl)							
	ΔE_{vert}^a		Peso Config. ^b	Natureza dos Estados	Momento de Dipolo ^c	$\langle r^2 \rangle^d$	Forças do Oscilador
	MR-CISD	MR-CISD (+Q)					
1 ¹ A ₁	0,00 ¹	0,00 ²	82,07	Estado Fundamental	0,64	89,69	
2 ¹ A ₁	8,84	8,65	41,34	12a ₁ (n ₁) → 13a ₁ (σ*)	0,85	94,53	0,0002
			34,32	8b ₂ (n ₁) → 9b ₂ (σ*)			
3 ¹ A ₁	9,69	9,67	62,25	8b ₂ (n ₁) → 10b ₂ (3p _y)	2,08	160,01	0,0475
4 ¹ A ₁	10,40	10,18	25,21	8b ₂ (n ₁) → 9b ₂ (σ*)	1,31	115,51	0,0497
			20,69	12a ₁ (n ₁) → 15a ₁ (3s)			
			15,42	12a ₁ (n ₁) → 13a ₁ (σ*)			
			14,96	12a ₁ (n ₁) → 14a ₁ (3p _z)			
5 ¹ A ₁	10,72	10,51	20,23	12a ₁ (n ₁) → 15a ₁ (3s)	0,61	127,72	0,0177
			17,44	8b ₂ (n ₁) → 9b ₂ (σ*)			
			12,99	8b ₂ (n ₁) → 10b ₂ (3p _y)			
			12,91	12a ₁ (n ₁) → 13a ₁ (σ*)			
6 ¹ A ₁	11,00	10,95	10,64	12a ₁ (n ₁) → 14a ₁ (3p _z)	2,09	168,42	0,0038
			74,64	6b ₁ (n ₂) → 7b ₁ (3p _x)			
7 ¹ A ₁	11,37	11,34	50,57	12a ₁ (n ₁) → 14a ₁ (3p _z)	8,66	177,07	0,0001
			27,89	12a ₁ (n ₁) → 15a ₁ (3s)			
1 ¹ B ₁	8,73	8,51	58,27	6b ₁ (n ₂) → 13a ₁ (σ*)	0,71	92,22	0,0011
			21,09	3a ₂ (n ₂) → 9b ₂ (σ*)			
2 ¹ B ₁	9,81	9,78	33,31	6b ₁ (n ₂) → 15a ₁ (3s)	0,03	149,13	0,1310
			30,49	3a ₂ (n ₂) → 10b ₂ (3p _y)			
			14,62	6b ₁ (n ₂) → 14a ₁ (3p _z)			
3 ¹ B ₁	10,47	10,36	35,50	3a ₂ (n ₂) → 10b ₂ (3p _y)	0,99	146,20	0,0125
			14,44	6b ₁ (n ₂) → 15a ₁ (3s)			
			14,35	6b ₁ (n ₂) → 14a ₁ (3p _z)			
			10,33	3a ₂ (n ₂) → 9b ₂ (σ*)			
4 ¹ B ₁	10,96	10,64	37,09	3a ₂ (n ₂) → 9b ₂ (σ*)	1,94	122,26	0,0018
			18,24	6b ₁ (n ₂) → 14a ₁ (3p _z)			
			12,06	6b ₁ (n ₂) → 13a ₁ (σ*)			
5 ¹ B ₁	11,02	10,92	32,08	6b ₁ (n ₂) → 14a ₁ (3p _z)	8,94	163,12	0,0000
			29,55	6b ₁ (n ₂) → 15a ₁ (3s)			
6 ¹ B ₁	11,30	11,29	79,52	12a ₁ (n ₁) → 7b ₁ (3p _x)	1,95	171,08	0,0018
1 ¹ B ₂	8,04	7,79	70,41	8b ₂ (n ₁) → 13a ₁ (σ*)	0,71	90,99	0,0248

Tabela 5: continuação

2^1B_2	9,03	9,00	50,41	$8b_2(n_1) \rightarrow 15a_1(3s)$	2,43	139,11	0,0282
			27,72	$8b_2(n_1) \rightarrow 14a_1(3p_z)$			
3^1B_2	10,04	10,02	52,22	$8b_2(n_1) \rightarrow 14a_1(3p_z)$	8,46	176,63	0,0107
			27,88	$8b_2(n_1) \rightarrow 15a_1(3s)$			
4^1B_2	10,41	10,38	78,21	$3a_2(n_2) \rightarrow 7b_1(3p_x)$	1,82	168,84	0,0105
5^1B_2	11,11	11,02	63,76	$12a_1(n_1) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	1,81	157,95	0,0104
			10,06	$12a_1(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$			
6^1B_2	11,68	11,30	55,08	$12a_1(n_1) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	2,35	107,51	0,0702
			12,87	$12a_1(n_1) \rightarrow 10b_2(3p_y)$			
1^1A_2	8,35	8,10	69,57	$3a_2(n_2) \rightarrow 13a_1(\sigma^*)$	0,71	91,44	0,0000
			10,51	$6b_1(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$			
2^1A_2	9,43	9,38	48,86	$3a_2(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$	1,89	140,26	0,0000
			25,23	$3a_2(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$			
3^1A_2	10,00	9,99	80,78	$8b_2(n_1) \rightarrow 7b_1(3p_x)$	1,87	170,75	0,0000
4^1A_2	10,48	10,45	54,79	$3a_2(n_2) \rightarrow 14a_1(3p_z)$	7,23	177,11	0,0000
			22,98	$3a_2(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$			
5^1A_2	10,79	10,66	51,89	$6b_1(n_2) \rightarrow 10b_2(3p_y)$	2,22	149,38	0,0000
			16,74	$6b_1(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$			
6^1A_2	11,33	11,00	50,47	$6b_1(n_2) \rightarrow 9b_2(\sigma^*)$	2,49	114,38	0,0000
			19,45	$6b_1(n_2) \rightarrow 10b_2(3p_y)$			

FONTE: Autoria Própria (2020).

¹Energia Total: -1156,501068871413 hartree; ²Energia Total: -1156,607922901892 hartree.

^aValores em eV. ^bPeso das configurações em %. Configurações com peso menor que 10% não foram incluídas. ^cValores em Debye (D). ^dValores em u.a.

Analisando previamente os dados, observam-se variações sistemáticas tanto na descrição das ΔE_{vert} como das demais propriedades, quando comparados aos resultados MCSCF. Ao comparar os resultados MR-CISD para as energias de excitação vertical com os resultados MCSCF, observa-se que os valores das energias foram sistematicamente maiores apenas para os estados 3^1A_1 , 2^1B_1 , 3^1B_1 , 4^1B_1 , 2^1B_2 , 3^1B_2 , 4^1B_2 , 5^1B_2 , 2^1A_2 , 3^1A_2 , 4^1A_2 , 5^1A_2 , com uma faixa de variação entre 0,06 eV e 0,21 eV. A correção de Davidson do MR-CISD+Q tende a diminuir o valor das ΔE_{vert} em relação ao MR-CISD, porém em comparação com os resultados MCSCF, alguns estados apresentaram valores maiores de energias, a saber, os estados 3^1A_1 , 2^1B_1 , 2^1B_2 , 3^1B_2 , 4^1B_2 , 5^1B_2 , 2^1A_2 , 3^1A_2 , 4^1A_2 , com uma faixa de variação entre 0,03 eV e 0,21 eV. Em relação aos demais estados, os valores para ΔE_{vert} foram significativamente menores em relação aos correspondentes no MCSCF, com uma diferença

máxima observada para o estado 6^1B_2 cujos valores correspondem a 0,75 eV e 1,14 eV para o MR-CISD e MR-CISD+Q, respectivamente.

Quanto ao ordenamento dos estados, os resultados MR-CISD mostraram alterações para alguns estados em relação aos resultados MCSCF. O mesmo pode ser observado para os resultados MR-CISD+Q. Na Tabela 6 está descrito o ordenamento em função das energias para cada método utilizado.

Tabela 6: Resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q para o Ordenamento das Energias de Excitação Vertical.

Método	Ordenamento em função das Energias de Excitação Vertical
MCSCF	$1^1B_2 < 1^1A_2 < 2^1B_2 < 1^1B_1 < 2^1A_1 < 2^1A_2 < 3^1A_1 < 2^1B_1 < 3^1A_2 < 3^1B_2 < 4^1B_2 < 4^1A_2 < 3^1B_1 < 4^1A_1 < 5^1A_2 < 5^1A_1 < 4^1B_1 < 5^1B_2 < 5^1B_1 < 6^1A_1 < 7^1A_1 < 6^1B_1 < 6^1A_2 < 6^1B_2$
MR-CISD	$1^1B_2 < 1^1A_2 < 1^1B_1 < 2^1A_1 < 2^1B_2 < 2^1A_2 < 3^1A_1 < 2^1B_1 < 3^1A_2 < 3^1B_2 < 4^1A_1 < 4^1B_2 < 3^1B_1 < 4^1A_2 < 5^1A_1 < 5^1A_2 < 4^1B_1 < 6^1A_1 < 5^1B_1 < 5^1B_2 < 6^1B_1 < 6^1A_2 < 7^1A_1 < 6^1B_2$
MR-CISD+Q	$1^1B_2 < 1^1A_2 < 1^1B_1 < 2^1A_1 < 2^1B_2 < 2^1A_2 < 3^1A_1 < 2^1B_1 < 3^1A_2 < 3^1B_2 < 4^1A_1 < 3^1B_1 < 4^1B_2 < 4^1A_2 < 5^1A_1 < 4^1B_1 < 5^1A_2 < 5^1B_1 < 6^1A_1 < 6^1A_2 < 5^1B_2 < 6^1B_1 < 6^1B_2 < 7^1A_1$

FONTE: Autoria Própria (2020).

Observa-se que o MCSCF ordena os estados $2^1B_2 < 1^1B_1 < 2^1A_1$, enquanto que o MR-CISD ordena como $1^1B_1 < 2^1A_1 < 2^1B_2$. Esses estados são próximos em energia, sendo a diferença de apenas 0,01 eV para os estados 2^1A_1 e 1^1B_1 a nível MCSCF. Na faixa de 10,24 eV e 12,44 eV (resultado MCSCF), janela que concentra um total de 14 estados, observam-se diferenças no ordenamento dos estados. Apenas 4 estados (3^1B_1 , 4^1B_1 , 5^1B_1 e 6^1B_2) apresentam o mesmo assinalamento em ambos os métodos MCSCF e MR-CISD.

A inclusão da correlação dinâmica nos cálculos não só alterou os valores das energias, mas também a natureza das transições e, sobretudo seus assinalamentos. Nesse contexto, observam-se importantes mudanças nos resultados MR-CISD. Com o método MR-CISD, os estados 4^1A_1 , 5^1A_1 , 3^1B_1 e 4^1B_1 apresentaram um caráter multiconfiguracional mais acentuado em relação aos mesmos estados a nível MCSCF. Por exemplo, o estado 5^1A_1 nos resultados MCSCF possuía apenas uma transição do tipo $n3p_x$. No entanto, no MR-CISD encontra-se fortemente misturado com cinco transições caracterizadas, e possui natureza de estados $n\sigma^*$, $n3s$, $n3p_y$ e $n3p_z$. Transições para o orbital $7b_1(3p_x)$ não foram caracterizadas para este estado. Em contrapartida, os estados 3^1A_1 , 6^1A_1 , 6^1B_1 , 1^1B_2 , possuem um menor caráter multiconfiguracional sendo, portanto, monoconfiguracionais. Esses estados foram

anteriormente caracterizados com duas transições nas suas configurações. O estado 3^1A_1 , por exemplo, no MCSCF possuía duas transições caracterizadas, porém nos resultados MR-CISD a transição para o orbital $13a_1(\sigma^*)$ de menor peso configuracional não ocorre.

Percebe-se também a existência de um maior número de estados com misturas valência-Rydberg em suas configurações. Especificamente, essa característica foi observada nos estados 4^1A_1 , 5^1A_1 , 3^1B_1 , 4^1B_1 , 5^1B_2 , 6^1B_2 , 5^1A_2 e 6^1A_2 . Nos resultados MR-CISD, transições para orbitais de valência passam a ocorrer nestes estados, além das transições de Rydberg, com exceção dos estados 6^1B_2 e 6^1A_2 , cuja transição de Rydberg aparece apenas no MR-CISD. Para os estados 4^1A_1 e 4^1B_1 , a ocorrência de excitações para os orbitais de valência resultou na inversão das configurações, onde as transições $n\sigma^*$ possuem maior peso. Outras alterações também foram observadas para estes estados, como por exemplo, transições para os orbitais $10b_2(3p_y)$ e $15a_1(3s)$, respectivamente, não foram observadas nos resultados MR-CISD. Já os estados 3^1A_1 e 7^1A_1 , nos resultados MCSCF, possuíam em suas configurações misturas de estados valência-Rydberg, e passaram a ter apenas transições do tipo Rydberg no MR-CISD.

No tocante à natureza dos estados, observa-se que para os estados 2^1A_1 , 1^1B_1 , 2^1B_1 , 2^1B_2 , 3^1B_2 , 4^1B_2 , 1^1A_2 , 2^1A_2 , 3^1A_2 e 4^1A_2 não houve alteração quanto ao tipo de transição, porém houve uma diminuição nos pesos das configurações. Apenas para os estados 2^1A_1 e 2^1B_1 observa-se uma inversão na configuração de maior peso no MR-CISD. No entanto, para os estados 6^1A_1 , 5^1B_1 e 6^1B_1 foi observada uma mudança na natureza das transições, assim como nos pesos das configurações. Por exemplo, para o estado 6^1A_1 a transição de maior peso ocorria do orbital $12a_1(n_1)$ para o orbital $14a_1(3p_z)$, porém transições para este orbital não foram caracterizadas no MR-CISD. O mesmo comportamento foi observado no estado 5^1B_1 , cuja transição provinda do orbital $12a_1(n_1)$ para $7b_1(3p_x)$ não foi caracterizada, ocorrendo apenas excitações do orbital $6b_1(n_2)$ para os orbitais $14a_1(3p_z)$ e $15a_1(3s)$. O estado 6^1B_1 , no MCSCF, possui em suas configurações transições para os orbitais de valência $9b_2(\sigma^*)$ e $13a_1(\sigma^*)$, porém no MR-CISD ocorre apenas uma transição para o orbital de Rydberg $7b_1(3p_x)$.

Em resumo, pode-se afirmar que todas as transições esperadas para os 25 estados singletos da molécula foram bem caracterizadas nos resultados MR-CISD, diferentemente dos resultados obtidos nos cálculos MCSCF, em que havia certa inconsistência na caracterização dos estados $n\sigma^*$, $n3s$ e $n3p$. No entanto, observaram-se algumas variações quanto à classificação destes estados ao passar de um método para outro. Considerando as

configurações de maior assinalamento, na Tabela 7 é possível observar a classificação dos estados $n\sigma^*$, $n3s$ e $n3p_x$, $n3p_y$ e $n3p_z$ para os métodos MCSCF e MR-CISD/MR-CISD+Q.

Tabela 7: Classificação dos Estados Excitados para os Métodos MCSCF, MR-CISD (MR-CISD+Q).

Natureza das Transições	MCSCF	MR-CISD/MR-CISD+Q
$n\sigma^*$	$2^1A_1, 7^1A_1, 1^1B_1, 6^1B_1, 1^1B_2, 6^1B_2, 1^1A_2, 6^1A_2$	$2^1A_1, 4^1A_1, 1^1B_1, 4^1B_1, 1^1B_2, 6^1B_2, 1^1A_2, 6^1A_2$
$n3s$	$4^1A_1, 2^1B_2, 2^1A_2$	$5^1A_1, 2^1B_1, 2^1B_2, 2^1A_2$
$n3p_x$	$5^1A_1, 5^1B_1, 4^1B_2, 3^1A_2$	$6^1A_1, 6^1B_1, 4^1B_2, 3^1A_2$
$n3p_y$	$3^1A_1, 2^1B_1, 3^1B_1, 5^1B_2, 5^1A_2$	$3^1A_1, 3^1B_1, 5^1B_2, 5^1A_2$
$n3p_z$	$6^1A_1, 4^1B_1, 3^1B_2, 4^1A_2$	$7^1A_1, 5^1B_1, 3^1B_2, 4^1A_2$

FONTE: Autoria Própria (2020).

Para os resultados MR-CISD, as transições $n\sigma^*$ ocorrem nos estados 2^1A_1 , 1^1B_1 , 1^1B_2 , 1^1A_2 , 4^1A_1 , 4^1B_1 , 6^1B_2 e 6^1A_2 . Nota-se que os estados 4^1A_1 e 4^1B_1 , nos resultados MCSCF, representavam transições do tipo $n3s$ e $n3p_z$, respectivamente, porém no MR-CISD representam as transições de valência de mais alta energia. Por outro lado, os estados 7^1A_1 e 6^1B_1 que nos resultados MCSCF representavam transições de valência, foram classificados como estados $n3p_z$ e $n3p_x$, respectivamente, no MR-CISD. Outra alteração importante corresponde ao estado 2^1B_1 , pois nos resultados MCSCF não estava bem caracterizado. No entanto, com a inclusão da correlação dinâmica sua configuração possui caráter de estado $n3s$. O estado 5^1A_1 tinha forte caráter de estado $n3p_x$ no MCSCF, contudo no MR-CISD classifica-se como estado $n3s$. Os melhores resultados obtidos para as energias verticais dos estados investigados, bem como a natureza destes estados estão resumidos na Figura 7.

Figura 7: Resultados obtidos para as (a) ΔE_{vert} e (b) Natureza dos estados, a nível MR-CISD+Q.

↑	7 ¹ A ₁	11,34	12a ₁ (n ₁)→14a ₁ (3p _z)
	6 ¹ B ₂	11,30	12a ₁ (n ₁)→9b ₂ (σ*)
	6 ¹ B ₁	11,29	12a ₁ (n ₁)→7b ₁ (3p _x)
	5 ¹ B ₂	11,02	12a ₁ (n ₁)→10b ₂ (3p _y)
	6 ¹ A ₂	11,00	6b ₁ (n ₂)→9b ₂ (σ*)
	6 ¹ A ₁	10,95	6b ₁ (n ₂)→7b ₁ (3p _x)
	5 ¹ B ₁	10,92	6b ₁ (n ₂)→14a ₁ (3p _z)
	5 ¹ A ₂	10,66	6b ₁ (n ₂)→10b ₂ (3p _y)
	4 ¹ B ₁	10,64	3a ₂ (n ₂)→9b ₂ (σ*)
	5 ¹ A ₁	10,51	12a ₁ (n ₁)→15a ₁ (3s)
	4 ¹ A ₂	10,45	3a ₂ (n ₂)→14a ₁ (3p _z)
	4 ¹ B ₂	10,38	3a ₂ (n ₂)→7b ₁ (3p _x)
	3 ¹ B ₁	10,36	3a ₂ (n ₂)→10b ₂ (3p _y)
	4 ¹ A ₁	10,18	8b ₂ (n ₁)→9b ₂ (σ*)
	3 ¹ B ₂	10,02	8b ₂ (n ₁)→14a ₁ (3p _z)
	3 ¹ A ₂	9,99	8b ₂ (n ₁)→7b ₁ (3p _x)
	2 ¹ B ₁	9,78	6b ₁ (n ₂)→15a ₁ (3s)
	3 ¹ A ₁	9,67	8b ₂ (n ₁)→10b ₂ (3p _y)
	2 ¹ A ₂	9,38	3a ₂ (n ₂)→15a ₁ (3s)
	2 ¹ B ₂	9,00	8b ₂ (n ₁)→15a ₁ (3s)
	2 ¹ A ₁	8,65	12a ₁ (n ₁)→13a ₁ (σ*)
	1 ¹ B ₁	8,51	6b ₁ (n ₂)→13a ₁ (σ*)
	1 ¹ A ₂	8,10	3a ₂ (n ₂)→13a ₁ (σ*)
	1 ¹ B ₂	7,79	8b ₂ (n ₁)→13a ₁ (σ*)
		(a)	(b)

FONTE: Autoria Própria (2020).

Os resultados MR-CISD+Q mostraram que os estados 1¹B₂, 1¹A₂, 1¹B₁ e 2¹A₁, os quais possuem as menores energias do sistema, equivalem a estados de valência (nσ*), cujas configurações principais correspondem às transições dos orbitais não ligantes do cloro 8b₂(n₁), 3a₂(n₂), 6b₁(n₂) e 12a₁(n₁) para o orbital 13a₁(σ*), respectivamente, e os respectivos valores das energias são 7,79 eV, 8,10 eV, 8,51 eV e 8,65 eV.

No estudo teórico realizado por Lewerenz et al. (1985) foram realizados cálculos *ab initio* utilizando o método MRD-CI para obter as energias verticais dos primeiros estados singletos de valência 1¹B₂, 1¹A₂, 1¹B₁ e 2¹A₁, e os valores calculados para as energias correspondem a 7,44 eV, 7,76 eV, 8,19 eV e 8,39 eV. As transições observadas correspondem às excitações dos orbitais 8b₂(n₁), 3a₂(n₂), 6b₁(n₂) e 12a₁(n₁) para o orbital σ* da ligação C-Cl.

As energias de excitação vertical destes estados (1¹B₂, 1¹A₂, 1¹B₁ e 2¹A₁) também foram relatadas anteriormente por Ying e Leung (1994). Esses autores calcularam as energias de excitação para estes estados com o método *single reference* CIS usando um conjunto de base 6-31G e obtiveram os valores teóricos 7,69 eV (1¹B₂), 7,93 eV (1¹A₂), 8,23 eV (1¹B₁) 8,41 eV (1¹A₁). As transições do espectro de absorção atribuídas para estes estados pelos autores

também correspondem às excitações dos orbitais não ligantes do cloro, $8b_2(n_1)$, $3a_2(n_2)$, $6b_1(n_2)$ e $12a_1(n_1)$, para o orbital antiligante, $13a_1(\sigma^*)$, respectivamente.

Nota-se que os resultados obtidos neste estudo para os primeiros estados $n\sigma^*$ possuem similaridade com os calculados pelas referências supracitadas, tanto no que diz respeito às transições observadas como nas energias e o ordenamento destes estados, embora os valores das energias estejam em melhor acordo com os relatados por Ying e Leung (1994). No entanto, percebe-se que as energias verticais são sistematicamente maiores no MR-CISD+Q devido ao caráter multirreferência do método.

Não obstante, um dos objetivos dos cálculos teóricos é tentar reproduzir ou pelo menos explicar os resultados experimentais, e, como visto na seção 3.1, para a molécula CF_2Cl_2 existem valores experimentais obtidos por diferentes técnicas espectroscópicas, tanto para as transições de valência como para de Rydberg. Sendo assim, se faz necessário comparar os resultados teóricos com os valores experimentais encontrados na literatura para as energias verticais.

Conforme observado nos resultados MR-CISD/MR-CISD+Q, transições dos orbitais σ (C-Cl) para os orbitais virtuais de valência e Rydberg não foram caracterizadas, isso porque no espectro de absorção na região ultravioleta da molécula investigada, as excitações eletrônicas mais relevantes envolvem transferência de elétrons dos orbitais moleculares não ligantes do cloro para os orbitais virtuais.

Como citado anteriormente, as primeiras energias de ionização da molécula CF_2Cl_2 relatadas por Cvitas, Gusten e Klasinc (1977) obtidas a partir de espectroscopia fotoeletrônica são atribuídas aos orbitais moleculares dos pares 3p não ligantes do átomo de cloro, e correspondem a 12,26 eV, 12,53 eV, 13,11 eV e 13,45 eV para os estados de íons 2B_2 , 2B_1 , 2A_2 e 2A_1 , respectivamente. Conforme observado na referência, o modo vibracional de 2B_2 demonstra que é mais provável que este modo seja excitado pela ionização dos elétrons do orbital molecular b_2 do cloro.

Ao analisar a Figura 7, percebe-se que o ordenamento teórico dos estados 1^1B_2 , 1^1A_2 , 1^1B_1 , 2^1A_1 obtido com os métodos utilizados neste estudo, bem como a ordem obtida pelas referências Lewerenz et al. (1985) e Ying e Leung (1994) não concordam com os resultados experimentais observados pela referência (CVITAS; GUSTEN; KLASINC, 1977) para as primeiras ionizações, especificamente para as posições das bandas 1^1B_1 e 1^1A_2 . Embora seja um parâmetro importante na análise dos estados, essa comparação deve ser considerada com ressalvas, uma vez que propriedades diferentes estão sendo comparadas.

Outra observação que pode ser realizada na Figura 7 refere-se ao fato de que as primeiras excitações dos estados de valência e Rydberg $n\sigma^*$, $n3s$ e $n3p$, 1^1B_2 , 2^1B_2 , 3^1A_1 , 3^1A_2 , 3^1B_2 e 4^1A_1 , ocorrem do orbital molecular $8b_2(n_1)$ para os orbitais moleculares $13a_1(\sigma^*)$, $15a_1(3s)$, $10b_2(3p_y)$, $7b_1(3p_x)$, $14a_1(3p_z)$ e $9b_2(\sigma^*)$, respectivamente, o que demonstra ter uma boa concordância com o observado pela referência Cvitas, Gusten e Klasinc (1977).

As primeiras energias de ionização experimentais da molécula atribuídas por Doucet, Sauvageau e Sandorfy (1973) através de espectroscopia fotoeletrônica cujos valores correspondem a 12,30 eV, 12,60 eV, 13,20 eV, e 13,50 eV, também foram atribuídas aos pares não ligantes do cloro. Esses autores também investigaram o espectro ultravioleta e observaram quatro bandas de absorção: duas foram atribuídas às transições de valência $n\sigma^*$, cujas energias de excitação correspondem a 7,00 eV e 8,11 eV; duas foram atribuídas às transições de Rydberg do tipo $n3s$, cujos picos máximos correspondem a 9,19 eV e 9,66 eV, correspondendo às energias de ionização mais baixas (12,30 eV e 12,60 eV).

Os valores experimentais para as energias de excitação dos estados $n\sigma^*$ também foram obtidos por Ying e Leung (1994), através de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS – *electron energy loss spectroscopy*). Os resultados obtidos para as energias de transição das bandas de valência foram 6,90 eV e 8,10 eV. A primeira energia foi atribuída pelos autores para os estados 1^1B_2 e 1^1A_2 , e a segunda para os estados 1^1B_1 e 1^1A_1 .

Os resultados experimentais mais recentes do espectro de absorção ultravioleta do CF_2Cl_2 foram obtidos por Vieira et al. (2002). Estes autores observaram duas bandas de absorção cujas energias correspondem a 6,98 eV e 8,14 eV, nas quais resultam em transições de valência $n\sigma^*$. A característica de absorção centrada em 6,98 eV é um resultado da excitação do orbital $8b_2(n_1)$ para o orbital σ^* . Em 8,14 eV existe uma estrutura semelhante de menor intensidade que foi atribuída como uma das excitações de intervalo $8b_2(n_1) \rightarrow \sigma^*$. Observaram-se também bandas de absorção na região entre 8,50 eV e 11,00 eV, que resultam em transições do tipo Rydberg. Um conjunto de duas bandas largas aparece em 9,36 eV e 9,64 eV e foi atribuído a uma transição $n4s$, e um pico acentuado em 9,80 eV foi atribuído a uma transição $n4p$.

Considerando os resultados experimentais e o assinalamento teórico deste estudo, a saber, peso e natureza das transições e os valores de forças de oscilador para os estados $n\sigma^*$ de menor energia, será realizada uma comparação das energias de excitação experimentais com os valores calculados para os estados 1^1B_2 e 1^1B_1 . Propõe-se que a primeira banda pode ser atribuída ao estado 1^1B_2 e a segunda ao estado 1^1B_1 , embora possam existir contribuições das transições dos demais estados (1^1A_2 e 2^1A_1). Sendo assim, a diferença obtida entre os

valores experimentais e os valores teóricos para os respectivos estados equivalem a -0,79 eV e -0,40 eV (DOUCET, SAUVAGEAU; SANDORFY, 1973), -0,89 eV e -0,41 eV (YING; LEUNG, 1994), -0,81 eV e -0,37 eV (VIEIRA et al., 2002). Percebe-se que os valores teóricos se encontram superestimados em relação aos valores experimentais. De uma forma geral, pode-se considerar que os valores teóricos estão em razoável acordo com os observados experimentalmente. Não obstante, uma melhor investigação desse comportamento deve ser realizada.

Em relação ao estado de Rydberg $n3s$, e considerando os dados experimentais e teóricos, as bandas de absorção observadas para o estado $n3s$ pela referência (DOUCET, SAUVAGEAU; SANDORFY, 1973) podem ser atribuídas aos estados 2^1B_2 e 2^1B_1 . Portanto, as diferenças entre os valores experimentais e as energias calculadas correspondem a 0,19 eV e -0,12 eV. Pode-se afirmar que esses resultados estão em boa concordância com o esperado para as energias de ionização, uma vez que as transições ocorrem dos orbitais $8b_2(n_1)$ e $6b_1(n_2)$ para o orbital $15a_1(3s)$ (CVITAS; GUSTEN; KLASINC, 1977). Embora no presente trabalho a notação para os orbitais de Rydberg seja $n=3$, percebe-se uma similaridade dos resultados obtidos para os estados $n3s$ 2^1B_2 (9,00 eV), 2^1B_1 (9,78 eV) e $n3p$ 3^1A_1 (9,67 eV) com os observados pela referência (VIEIRA et al., 2002) para os estados $n4s$ e $n4p$.

No que se refere aos resultados obtidos para o Momento de Dipolo, similarmente aos resultados MCSCF, nota-se que os valores calculados para os estados de valência e Rydberg foram superiores em relação ao estado fundamental, com exceção do estado 2^1B_1 . No entanto, observa-se que os valores para os estados excitados que possuem em suas configurações apenas excitações de Rydberg, foram muito superiores ao valor do estado fundamental, principalmente os que apresentam transição para o orbital do tipo $3p_z$. Nos estados que apresentam misturas de valência e Rydberg os valores foram relativamente maiores. Em contrapartida, os estados de valência não apresentaram uma mudança significativa nos valores para esta propriedade em relação ao estado fundamental.

Com relação aos valores de $\langle r^2 \rangle$, os resultados MCSCF mostraram que os estados com maior contribuição de estado de Rydberg são bem mais difusos em relação ao estado fundamental. Nos resultados MR-CISD percebe-se a mesma tendência para estes estados. Observa-se que os estados monoconfiguracionais 6^1A_1 , 6^1B_1 , 4^1B_2 e 3^1A_2 (168,42, 171,08, 168,84 e 170,75) possuem um caráter difuso bem significativo, uma vez que configuram apenas o estado $n3p_x$. Para os estados 7^1A_1 , 5^1B_1 , 3^1B_2 e 4^1A_2 também se pode observar essa característica, pois são formados por uma mistura de estados $n3p_z$ e $n3s$ e possuem altos valores para $\langle r^2 \rangle$ (177,07, 163,12, 176,63 e 177,11). No entanto, os valores de $\langle r^2 \rangle$ foram

menores para os estados que possuem em suas configurações misturas de valência e Rydberg. Por exemplo, os estados 4^1A_1 e 5^1A_1 apresentaram valores maiores nos resultados MCSCF (143,90 e 169,31), pois não estavam misturados com estados $n\sigma^*$. Já nos resultados MR-CISD, esses valores diminuíram (115,51 e 127,72) com o acréscimo dos estados de valência.

No tocante aos resultados obtidos para a Força do Oscilador, observa-se que o maior valor para esta propriedade, entre os estados estudados, foi obtido para o estado 2^1B_1 , e corresponde a um estado de Rydberg do tipo $n3s$, considerando a configuração de maior assinalamento. Isso implica em dizer que a transição $6b_1(n_2) \rightarrow 15a_1(3s)$ seja a mais provável de ocorrer. Não obstante, o estado de valência com maior força do oscilador equivale ao 1^1B_2 . Outra observação bastante relevante refere-se ao fato que não foram obtidos valores de f para os estados com simetria A_2 , pois essas transições são proibidas no grupo C_{2v} , uma vez que não há componente do operador momento de transição dipolar nessa simetria, embora se tenha observado experimentalmente transições para esse estado, ainda que com baixa intensidade (LEWERENZ, NESTMANN, et al., 1985). Considerando os resultados para f , o ordenamento dos estados pode ser descrito como: $2^1B_1(n3s) > 6^1B_2(n\sigma^*) > 4^1A_1(n\sigma^*) > 3^1A_1(n3p_y) > 2^1B_2(n3s) > 1^1B_2(n\sigma^*) > 5^1A_1(n3s) > 3^1B_1(n3p_y) > 3^1B_2(n3p_z) > 4^1B_2(n3p_x) > 5^1B_2(n3p_y) > 6^1A_1(n3p_x) > 6^1B_1(n3p_x) > 4^1B_1(n\sigma^*) > 1^1B_1(n\sigma^*) > 2^1A_1(n\sigma^*) > 7^1A_1(n3p_z)$.

Os valores experimentais para força do oscilador foram obtidos por Ying e Leung (1994) para os primeiros estados $n\sigma^*$, 1^1B_2 e 1^1B_1 , cujos valores correspondem a 0,0227 e 0,0103, respectivamente. Os resultados MR-CISD do presente trabalho para essa propriedade para esses respectivos estados foram 0,0248 e 0,0011. Nota-se que o valor que mais se aproxima do experimental corresponde ao estado 1^1B_2 (0,0248). Vieira et al. (2002) observaram que a banda mais intensa no espectro de absorção ultravioleta e visível corresponde a este mesmo estado. Portanto, pode-se dizer que há certa concordância nos resultados.

De uma forma geral, observa-se que a metodologia MR-CISD forneceu melhores resultados no que diz respeito à caracterização dos estados excitados. No entanto, a metodologia MR-CISD+Q fornece valores ligeiramente menores das energias de excitação vertical em relação ao MR-CISD. Vale ressaltar que as energias dos estados investigados estão relativamente próximas, independentemente do método utilizado, o que revela a efetividade na escolha dos orbitais incluídos nos cálculos. Outro aspecto interessante refere-se ao fato de que as energias dos estados $n\sigma^*$, nos resultados MR-CISD, foram sistematicamente menores do que os correspondentes no MCSCF.

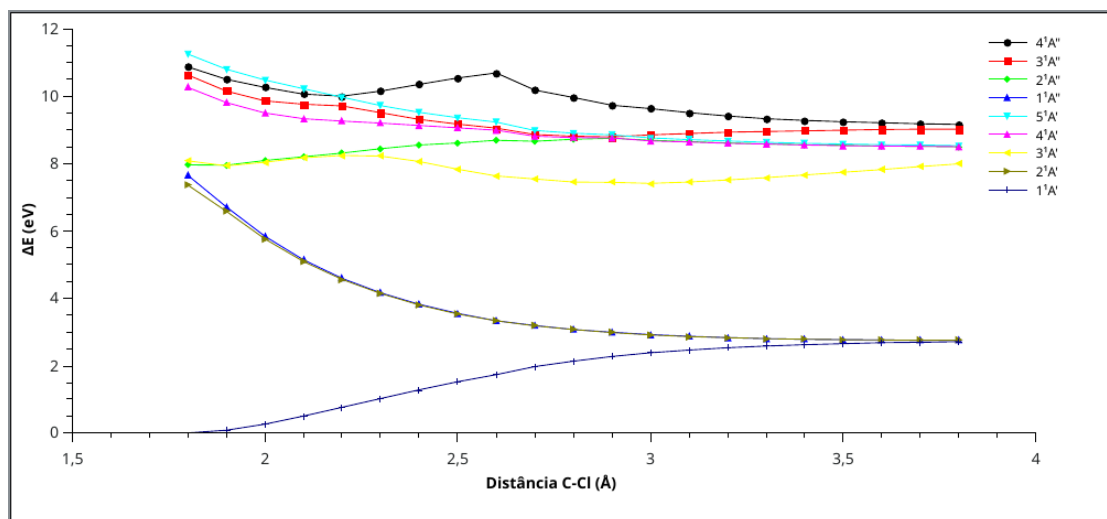
Assim como nos cálculos MCSCF, percebe-se também que há estados de valência com altos valores de energia, porém estes estados estão entre os estados de Rydberg. No MR-CISD não foi observado estados de Rydberg entre os estados de mais baixa energia, porém os resultados revelaram a importância dos estados de Rydberg para uma melhor descrição da estrutura eletrônica da molécula. As energias calculadas para os estados de Rydberg estiveram abaixo do limiar de ionização experimental. Outro ponto que vale destacar refere-se às transições dos orbitais σ (C-Cl) para os orbitais virtuais que não foram observadas. Para isso, um número maior de estados deveria ser incluído nos cálculos. Embora existam diferenças nos resultados experimentais, de um modo geral, pode-se concluir que há uma boa concordância entre os resultados obtidos com os métodos MR-CISD e MR-CISD+Q e os respectivos valores experimentais.

5.3 CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL

Visando uma melhor compreensão do processo de fotodissociação da molécula CF_2Cl_2 , foram caracterizadas as Curvas de Energia Potencial (CEP) ¹ para os estados singletos investigados neste estudo. No que tange o estudo de sistemas fotodissociativos, a caracterização das curvas de energia potencial se torna uma ferramenta importante para o entendimento do processo de dissociação ao longo das coordenadas de reação (RODRIGUES, 2012). A Figura 8 mostra os resultados obtidos a partir do *scan* relaxado realizado ao longo da coordenada C-Cl a nível MCSCF/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl) e CAS (12,8), para os estados $n\sigma^*$ da molécula, na simetria C_s .

¹ Os resultados obtidos nesta seção encontram-se no artigo *The generality of the GUGA MRCI approach in COLUMBUS for treating complex quantum chemistry* (2020) publicado no *The Journal of Chemical Physics* (doi: 10.1063/1.5144267).

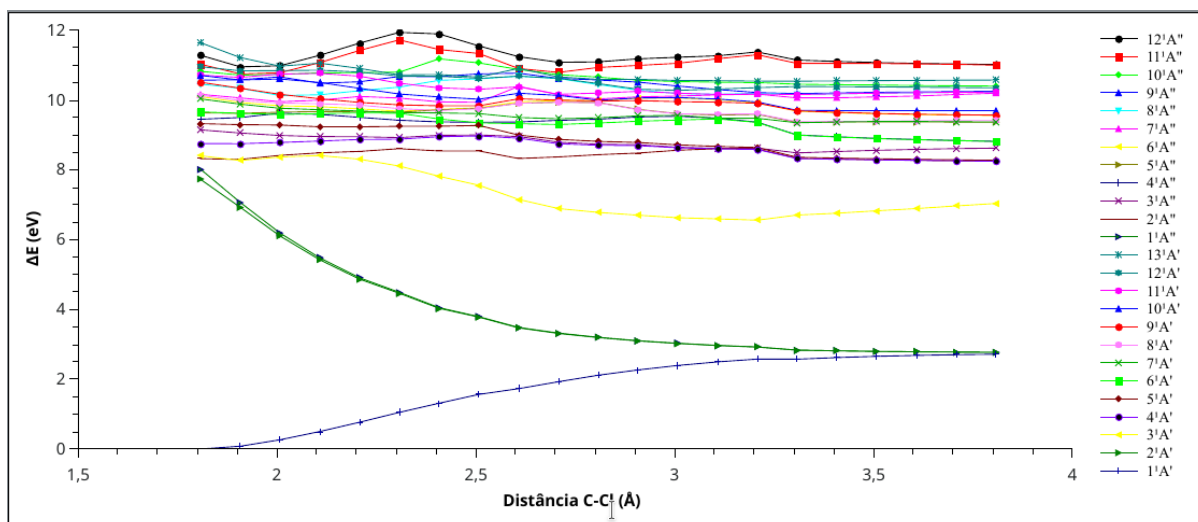
Figura 8: Curvas de Energia Potencial ao longo da coordenada C-Cl a nível MCSCF, com a base aug-cc-pVDZ e CAS (12,8).



FONTE: Autoria Própria (2020).

A partir das geometrias parcialmente otimizadas em cada ponto da curva de energia potencial obtidas para os estados $n\sigma^*$ foram realizados cálculos *single points* incluindo os orbitais de Rydberg e os 25 estados singletos ($n\sigma^*$, $n3s$, $n3p$). Os resultados podem ser visualizados na Figura 9, no nível MCSCF, com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl), e com o espaço ativo completo CAS (12,12). O Apêndice J mostra os valores das energias para os estados de valência e Rydberg do estado fundamental na simetria C_s , bem como as transições eletrônicas considerando as configurações de maior peso. A Tabela completa com os valores das energias de todos os estados ao longo da dissociação está disposta no Apêndice K.

Figura 9: Curvas de Energia Potencial ao longo da coordenada C-Cl para os 25 estados a nível MCSCF, com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl) e CAS (12,12).



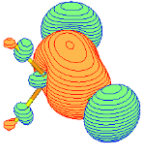
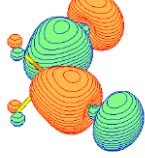
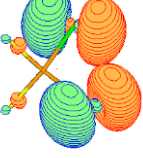
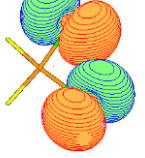
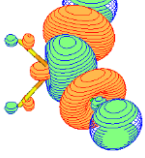
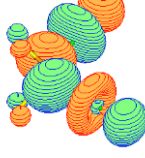
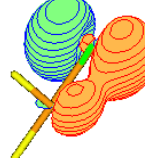
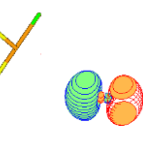
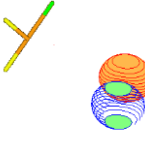
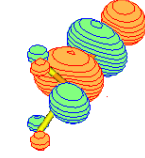
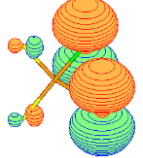
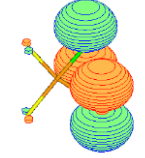
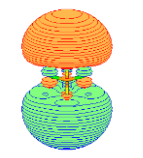
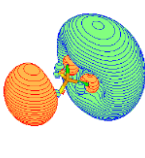
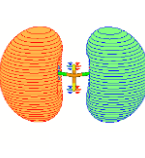
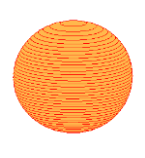
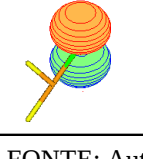
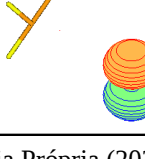
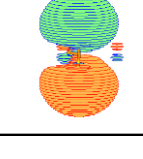
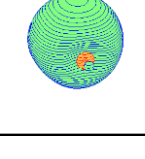
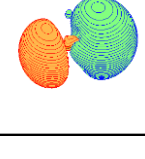
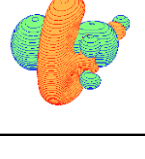
FONTE: Autoria Própria (2020).

Ao realizar uma breve análise das curvas na Figura 10, percebe-se que os estados de valência $1^1A'$, $2^1A'$ e $1^1A''$ ao longo da dissociação da ligação C-Cl possuem energias bem próximas, levando a quase degenerescência dos estados $2^1A'$ e $1^1A''$ com o estado fundamental, e gerando o canal de dissociação CF_2Cl ($1^2A'$) + Cl (2P) para os fragmentos CF_2Cl e Cl . Outra observação importante refere-se à existência de um possível ponto estacionário de mínimo na curva $3^1A'$ em aproximadamente 3,20 Å. Observa-se também que a curva $3^1A'$ se encontra mais separada das demais curvas a partir de 2,50 Å, sendo o quarto estado de energia mais baixa. Quanto às demais curvas, observam-se alguns cruzamentos evitados entre os estados, tornando-se praticamente degenerados nos limites de dissociação.

Outro ponto que merece atenção refere-se à forma dos orbitais moleculares. Nota-se que à medida que a distância da ligação C-Cl aumenta, ocorre uma mudança no caráter dos orbitais dos fragmentos CF_2Cl e Cl . A Figura 10 mostra os orbitais utilizados nos cálculos das curvas e as principais alterações na forma destes orbitais no limite máximo calculado (3,81 Å). A mudança mais significativa pode ser observada nos orbitais $18a'(\sigma)$, $19a'(n_1)$, $20a'(n_1)$ e $21a'(\sigma^*)$, os quais se tornam $18a'(n_{1Cl'})$, $19a'(n_\sigma)$, $20a'(n_1)$ e $21a'(2p_\sigma)$ ao longo da dissociação.

Além das mudanças nos orbitais, observam-se alterações nas configurações principais dos estados $1^1A'$, $2^1A'$, $1^1A''$ e $3^1A'$, nos quais possuem as menores energias. O estado fundamental $1^1A'$ no ponto de mínimo (1,81 Å) possui configuração $18a'(\sigma)^2 19a'(n_1)^2 20a'(n_1)^2 21a'(\sigma^*)^0$, enquanto no limite de dissociação (3,81 Å) possui configuração $18a'(n_{1Cl'})^2 19a'(n_\sigma)^2 20a'(n_1)^1 21a'(2p_\sigma)^1$. O primeiro estado excitado $2^1A'$ possui em 1,81 Å configuração $18a'(\sigma)^2 19a'(n_1)^2 20a'(n_1)^1 21a'(\sigma^*)^1$, porém no limite de dissociação passa para a configuração $18a'(n_{1Cl'})^2 19a'(n_\sigma)^1 20a'(n_1)^2 21a'(2p_\sigma)^1$. Em contrapartida, o estado $1^1A''$ possui configuração $18a'(\sigma)^2 19a'(n_1)^2 20a'(n_1)^2 21a'(\sigma^*)^1 9a''(n_2)^1$ e ao longo da dissociação passa a ter $18a'(n_{1Cl'})^2 19a'(n_\sigma)^2 20a'(n_1)^2 21a'(2p_\sigma)^1 9a''(n_2)^1$. Já o estado $3^1A'$ possui inicialmente a configuração $18a'(\sigma)^2 19a'(n_1)^1 20a'(n_1)^2 21a'(\sigma^*)^1$ e ao longo da curva sua configuração muda para $18a'(n_{1Cl'})^2 19a'(n_\sigma)^2 20a'(n_1)^2 21a'(2p_\sigma)^0$, dando origem ao canal de dissociação CF_2Cl^+ ($1^1A'$) + Cl^- (1S). Para os demais estados esta análise se torna complicada, uma vez que se observam muitas interações entre os mesmos. No entanto, pode-se afirmar que os estados $4A'$ - $13A'$ e os estados $2A''$ - $12A''$ que possuem caráter de $n\sigma^*$, $n3s$ e $n3p$, levam a diferentes canais de dissociação.

Figura 10: Orbitais Moleculares no Estado Fundamental (1,81 Å) e suas mudanças no limite máximo de dissociação (3,81 Å), obtidos a nível MCSCF/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl).

1,81 Å (C-Cl)					
17a'(σ)	18a'(σ)	19a'(n ₁)	20a'(n ₁)	21a'(σ*)	22a'(σ*)
					
3,81 Å (C-Cl)					
17a'(σ _{Cl'})	18a'(n _{1Cl'})	19a'(n _σ)	20a'(n ₁)	21a'(2p _σ)	22a'(σ* _{Cl'})
					
1,81 Å (C-Cl)					
8a''(n ₂)	9a''(n ₂)	10a''(3p _z)	23a'(3p _y)	24a'(3p _x)	25a'(3s)
					
3,81 Å (C-Cl)					
8a''(n _{2Cl'})	9a''(n ₂)	10a''(3p _z)	23a'(3s)	24a'(3p _x)	25a'(3p _y)
					

FONTE: Autoria Própria (2020).

O cálculo das curvas de energia potencial mostrou que as curvas dos primeiros estados excitados de valência são repulsivas ao longo da ligação C-Cl e, portanto, evidencia a grande probabilidade de liberação fotoquímica do cloro. Além disso, o perfil da curva $3^1A'$ indica um possível canal para a dissociação fotoquímica da molécula em fragmentos CF_2Cl^+ e Cl^- .

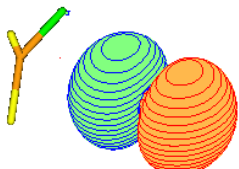
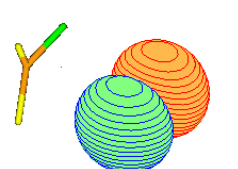
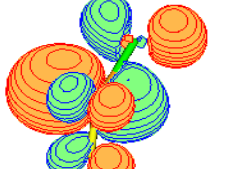
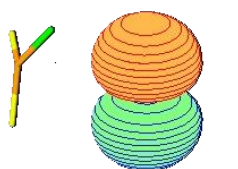
5.4 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ESTADO IÔNICO

Como pôde ser observado na seção anterior, existe um possível ponto estacionário de mínimo em aproximadamente em 3,20 Å na curva correspondente ao estado $3^1A'$, e sua configuração sugere a formação dos fragmentos CF_2Cl^+ e Cl^- . Os cálculos de otimização completa e frequências realizados na geometria deste ponto estimado, a nível MCSCF/CAS (12,8), confirmam a existência de um mínimo local dissociativo no qual corresponde a uma estrutura de par de íons $CF_2Cl^+ + Cl^-$ que se encontra a 5,33 eV acima do estado fundamental de mínimo (com as correções ZPE incluídas).

Vale salientar que não foram incluídos nesse cálculo os orbitais de Rydberg devido às elevadas energias dos estados de Rydberg nessa geometria. Além disso, percebe-se que há uma diferença de energia considerável entre a curva do estado $3^1A'$ e a curva do primeiro estado de Rydberg $4^1A'$, o que inviabiliza a inclusão destes orbitais. Outro ponto a ser considerado refere-se ao fato de que configurações de Rydberg não foram observadas para o estado $3^1A'$.

A fim de investigar o estado iônico² da molécula, na curva $3^1A'$, foram realizados cálculos de otimização e frequências a partir da estrutura obtida no cálculo anterior nos níveis MCSCF e MR-CISD, com a base aug-cc-pVDZ para todos os átomos. No entanto, foram considerados neste cálculo apenas os quatro orbitais de valência da coordenada C-Cl dissociada, a saber, o orbital 2p do átomo de C e os três orbitais não ligantes do átomo de Cl (Figura 11), sendo utilizado um espaço ativo reduzido CAS (6,4).

Figura 11: Orbitais Moleculares utilizados no espaço ativo CAS (6,4) para o cálculo do Estado Iônico, obtidos a nível MCSCF/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl).

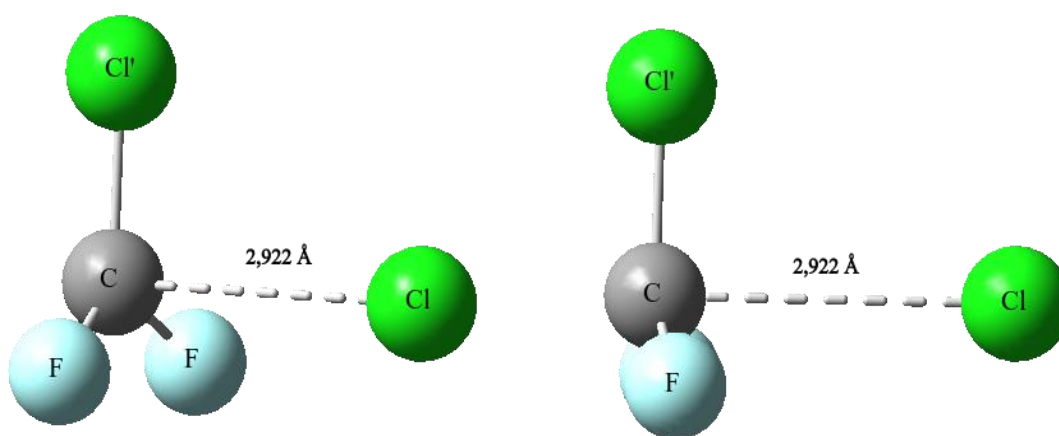
19a'(n _σ)	20a'(n ₁)	21a'(2p _σ)	9a''(n ₂)
			

FONTE: Autoria Própria (2020).

² Os resultados obtidos para o Estado Iônico encontram-se no artigo *The generality of the GUGA MRCI approach in COLUMBUS for treating complex quantum chemistry* (2020) publicado no *The Journal of Chemical Physics* (doi: 10.1063/1.5144267).

Os cálculos de otimização e frequência confirmaram que se trata de uma estrutura de mínimo do par iônico $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$, com simetria C_s , cuja distância de ligação C-Cl corresponde a 2,922 Å, e esse mesmo eixo se encontra a 89,34° ($\angle\text{ClCCl}'$) do fragmento CF_2Cl . Os cálculos de frequências forneceram os seguintes números de ondas vibracionais para a estrutura: 105,21 cm^{-1} , 109,11 cm^{-1} , 178,07 cm^{-1} , 458,82 cm^{-1} , 560,63 cm^{-1} , 886,47 cm^{-1} , 1371,41 cm^{-1} , 1663,36 cm^{-1} , 1692,80 cm^{-1} . A Figura 12 mostra a estrutura do estado iônico em diferentes perspectivas e a Tabela 8 mostra todos os parâmetros geométricos da molécula.

Figura 12: Estrutura de mínimo do Par Iônico $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$, obtida a nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl) e CAS (6,4).



FONTE: Autoria Própria (2020).

Tabela 8: Parâmetros Geométricos da estrutura do Estado Iônico, calculados no nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl) e CAS (6,4).

Comprimento de ligação (Å)			Ângulo (°)			
R(C-Cl)	R(C-Cl')	R(C-F)	$\angle\text{ClCCl}'$	$\angle\text{FCCl}'$	$\angle\text{FCF}$	$\angle\text{FCCl}$
2,922	1,616	1,247	89,34	121,03	115,67	82,69
Frequências vibracionais (cm^{-1})						
105,21, 109,11, 178,07, 458,82, 560,63, 886,47, 1371,41, 1663,36, 1692,80						

Fonte: Autoria Própria (2020).

Após a caracterização da geometria do par iônico, foi realizado um cálculo *single point* nos níveis MCSCF e MR-CISD (MR-CISD+Q) com todos os orbitais de valência, CAS (12,8) e base aug-cc-pVDZ. As cargas de Mulliken (δ) e o momento dipolar para a estrutura $[\text{CF}_2\text{Cl}]^{+\delta}\text{Cl}^{-\delta}$ foram de 0,60e e 7,51 D, respectivamente, calculados no nível MR-CISD+Q. Essa estrutura encontra-se a 4,52 eV (MR-CISD+Q) acima do estado fundamental CF_2Cl_2 ($1^1\text{A}'$), com as correções ZPE incluídas: 3083,15 cm^{-1} (estado fundamental) e 3512,94 cm^{-1} (estado iônico). O cálculo *single point* MR-CISD forneceu as seguintes configurações:

$19a'(n_\sigma)^2 20a'(n_1)^2 21a'(2p_\sigma)^0 + 19a'(n_\sigma)^2 20a'(n_1)^1 21a'(2p_\sigma)^1 + 19a'(n_\sigma)^1 20a'(n_1)^2 21a'(2p_\sigma)^1$, cujos pesos configuracionais correspondem a aproximadamente 47,00%, 18,00% e 15,00%, respectivamente.

Segundo o estudo publicado por Simpson e Tuckett (2011), os resultados experimentais mostraram o surgimento de ânions F^- , Cl^- e CF^- , observados no espectro ultravioleta após a fotoexcitação da molécula CF_2Cl_2 , cujo maior rendimento obtido foi para o ânion cloreto. A seção transversal de Cl^- encontra-se nas regiões de 10,00 a 12,50 eV e 13,90 a 32,00 eV. O que implica dizer que a produção de Cl^- da molécula inicia-se em 10,00 eV, e os picos encontram-se nas regiões de 11,33 eV e entre 19,20 e 20,00 eV.

Conforme mostrado na Figura 9, as curvas de energia potencial indicam que as excitações na região de energia entre 7,73 eV a 11,65 eV podem produzir fragmentos iônicos $[CF_2Cl]^+ Cl^-$ a partir da dissociação direta de estados de Rydberg, ou até mesmo provindos de cruzamentos evitados entre os estados de valência de alta energia e estados de Rydberg próximos. Sendo assim, uma explicação plausível para o surgimento destes fragmentos pode estar atribuída a uma cascata de transições não adiabáticas, observada na Figura 9, no qual pode desativar estados mais altos, resultando em decaimentos para estados excitados de menor energia, até atingir o estado iônico ($3^1A'$) a distâncias relativamente longas de C-Cl. Esse processo de desativação pode gerar íons cloreto, até que a estrutura do par iônico da curva $3^1A'$ seja alcançada. Os processos não adiabáticos observados podem explicar os rendimentos de Cl^- na faixa de energia mais baixa (aproximadamente 10,35 eV) do espectro da referência (SIMPSON; TUCKETT, 2011).

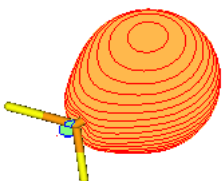
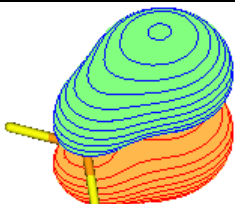
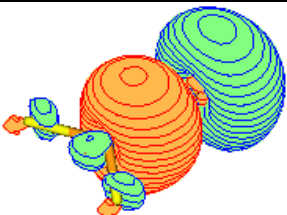
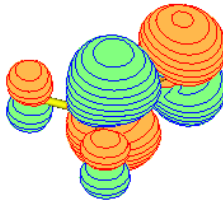
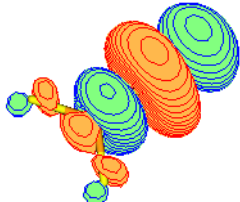
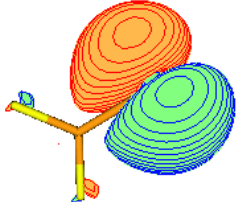
A formação de íons Cl^- também foi estudada por Chen et al. (2011) através de espectroscopia de fotoionização por ultravioleta a vácuo da molécula CF_2Cl_2 . As curvas de eficiência da produção de íons Cl^- e F^- foram registradas na ampla faixa de energia de fótons de 8,00 a 20,50 (eV). A produção de Cl^- foi registrada abaixo do primeiro limiar de ionização da molécula (12,26 eV), sendo atribuída às transições valência-Rydberg. Além disso, o limiar mais baixo de energia para a produção do cloreto através da dissociação dos fragmentos $CF_2Cl^+ + Cl^-$ foi determinado em 8,20 eV. Percebe-se que os resultados teóricos observados a partir das curvas, no presente estudo, estão em boa concordância com os resultados experimentais da referência, uma vez que estados de Rydberg foram observados acima do limiar energético experimental, e a partir de processos não adiabáticos podem formar os fragmentos iônicos.

5.5 ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO DO ESTADO IÔNICO

Para obter a Energia de Estabilização do par iônico $[\text{CF}_2\text{Cl}]^{+\delta}\text{Cl}^{-\delta}$ foi necessário calcular a energia relativa da supermolécula com os fragmentos separados a uma distância C-Cl de 50,00 Å. A fim de obter tal energia, foram realizados, inicialmente, cálculos de otimização e frequências para obter a energia ZPE na geometria do fragmento referente ao cátion $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+$. Vale ressaltar que ao realizar os cálculos de frequência a sequência dos orbitais moleculares não estava correta, pois o orbital n_2 (Cl') não se encontrava no espaço ativo. A solução para este problema foi alterar a posição do orbital, que na simetria C_1 correspondia ao orbital molecular 16a, para a posição 17a, conforme esquema do Apêndice H.

Os orbitais moleculares utilizados no espaço ativo CAS (8,6) para o cálculo do fragmento podem ser visualizados na Figura 13.

Figura 13: Orbitais Moleculares utilizados no espaço ativo CAS (8,6) para o cálculo do cátion CF_2Cl^+ , a nível MCSCF/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl).

11a'(3s _{Cl'})	12a'(n _{1Cl'})	13a'(σ _{C-Cl'})
		
14a'(2p _σ)	15a'(σ* _{C-Cl'})	7a''(n _{2Cl'})
		

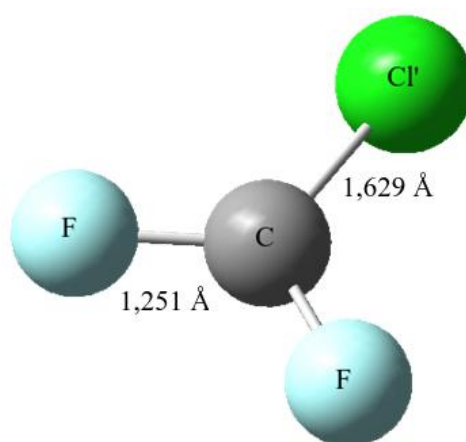
FONTE: Autoria Própria (2020).

A geometria otimizada para o cátion é mostrada na Figura 14. Na geometria do cátion as distâncias C-Cl' e C-F correspondem a 1,629 Å e 1,251 Å, respectivamente, e os ângulos $\angle \text{FCCl}'$ e $\angle \text{FCF}$ correspondem a 121,98° e 116,03°, respectivamente. Após obter a estrutura do cátion otimizada, realizou-se o cálculo *single point* da supermolécula com a inclusão do $[\text{Cl}]^-$ na distância C-Cl de 50,00 Å do fragmento $[\text{CClF}_2]^+$, com o CAS (12,8), nos níveis MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q, e base aug-cc-pVDZ (C, F, Cl). É importante ressaltar que em cálculos para fragmentos não interagentes, o método escolhido deve ser extensivo. No entanto, como o método MR-CISD trunca a expansão CI em excitações simples

e duplas, o mesmo apresenta erros de extensividade de tamanho derivados da ausência de excitações superiores. Por isso, a correção é obtida pela aproximação de Davidson (MR-CISD+Q), estimando as contribuições das excitações quádruplas após o cálculo MR-CISD.

A energia de estabilização para o par $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ obtida a partir da diferença entre as energias das estruturas do estado iônico de mínimo e da supermolécula corresponde a 3,64 eV (MR-CISD+Q), com a inclusão da correção ZPE, que para o cátion corresponde a 2863,31 cm^{-1} , e para a molécula do estado iônico corresponde a 3512,94 cm^{-1} .

Figura 14: Geometria otimizada para o cátion CF_2Cl^+ , a nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ (C, F, Cl) e CAS (8,6).



FONTE: Autoria Própria (2020).

Comparando este resultado com o valor obtido para o par $[\text{CF}_3]^+\text{Cl}^-$ da referência Medeiros et al. (2018), pode-se concluir que o par $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ é relativamente menos estável, sendo 0,36 eV menor que o da referência, o que pode ser devido a maior distância C-Cl (0,123 Å) obtida para os fragmentos CF_2Cl^+ e Cl^- em relação aos fragmentos CF_3^+ e Cl^- . Além disso, a molécula CF_2Cl_2 possui um átomo de flúor a menos em relação à molécula CF_3Cl o que também pode influenciar na estabilização do par iônico.

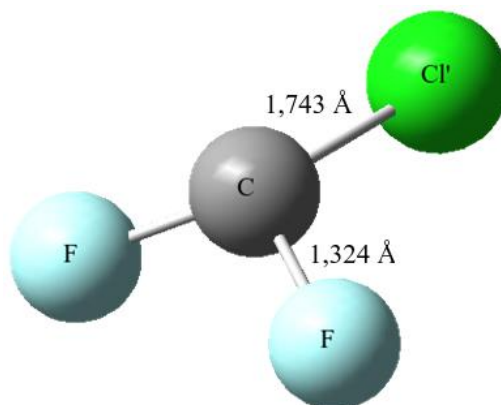
5.6 ENERGIAS DE IONIZAÇÃO VERTICAL E ADIABÁTICA DO RADICAL $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$

A fotoionização de radicais de compostos clorofluorcarbonos como o CF_2Cl_2 pode ser uma parte importante para o entendimento dos mecanismos de reação de íons/moléculas na atmosfera superior e, portanto, o conhecimento de suas energias de ionização possui grande relevância (GRIFFITHST; HARRIS; BARTON, 1989). Pensando nisso, foram

realizados cálculos a fim de caracterizar as Energias de Ionização Vertical e Adiabática do Radical $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$.

Para tal, foram realizados, inicialmente, cálculos de otimização e frequências na geometria do fragmento referente ao radical para obter a energia ZPE. Os orbitais moleculares utilizados no espaço ativo CAS (9,6) foram os mesmos utilizados no cálculo do fragmento referente ao cátion (FIGURA 13). A geometria otimizada para o radical pode ser visualizada na Figura 15. Na geometria do radical as distâncias C-Cl' e C-F correspondem a 1,743 Å e 1,324 Å, respectivamente, e os ângulos $\angle\text{FCCl}'$ e $\angle\text{FCF}$ correspondem a 113,80° e 110,22°, respectivamente.

Figura 15: Geometria otimizada para o radical $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$, a nível MR-CISD aug-cc-pVDZ (C, F, Cl) e CAS (9,6).



FONTE: Autoria Própria (2020).

Uma vez obtida a estrutura otimizada para o radical, realizou-se o cálculo *single point* da molécula com a inclusão do Cl na distância C-Cl de 50,00 Å do fragmento $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$, com o CAS (12,8), nos níveis MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q, e base aug-cc-pVDZ (C, F, Cl). A Energia de Ionização Vertical obtida pela diferença das energias das estruturas da supermolécula do canal iônico e do canal neutro, juntamente com a afinidade eletrônica do Cl cujo valor corresponde a 3,71 eV (NIST, 2013), equivale a 8,71 eV (MR-CISD+Q), com a correção ZPE. A energia do ponto zero do radical corresponde a 2426,98 cm^{-1} . A energia de ionização da espécie CF_2Cl foi determinada experimentalmente por Griffithst, Harris e Barton (1989) por espectrometria de massa como sendo 9,00 eV. O valor encontrado neste estudo encontra-se em boa concordância com o experimental. A Energia de Ionização Adiabática calculada pela diferença entre as energias das estruturas otimizadas do cátion e do radical, com a inclusão da correção ZPE, corresponde a 8,51 eV (MR-CISD+Q).

Percebe-se que o valor encontrado para a energia de ionização vertical corresponde a um valor superior para a adiabática, embora a diferença seja de apenas 0,20 eV. O menor

valor para a energia de ionização adiabática pode ser justificado pelo fato de que após a ionização ocorre a relaxação da geometria do cátion, sendo, portanto, diferente da geometria do radical.

A partir dos dados obtidos nos cálculos para as estruturas da supermolécula dos canais iônico e neutro, e para a energia de ionização vertical do radical CF_2Cl , foi possível estimar o limite de dissociação do canal iônico. Para isso, foi necessário calcular a energia de dissociação do estado fundamental. Esta energia foi obtida a partir da diferença entre a estrutura da supermolécula canal neutro e a estrutura de mínimo do estado fundamental, corrigida pelo termo de Coulomb (0,29 eV a 50,00 Å). A energia de dissociação calculada para o estado fundamental CF_2Cl_2 ($1^1\text{A}'$) corresponde a 2,87 eV (MR-CISD+Q), com as correções ZPE incluídas: 3083,15 cm^{-1} (estado fundamental) e 2426,98 cm^{-1} (supermolécula).

Uma vez obtida a energia de dissociação do estado fundamental, foi possível determinar o limite de dissociação do canal CF_2Cl^+ ($1^1\text{A}'$) + Cl^- (1^1S). O valor calculado para a energia de ionização vertical para a espécie CF_2Cl , obtida a nível MR-CISD+Q, e o valor experimental da afinidade eletrônica do Cl foram utilizados no cálculo. Somando a energia de ionização vertical do radical, 8,71 eV, com a afinidade eletrônica do Cl, 3,71 eV, e a energia de dissociação do estado fundamental, 2,87 eV, o limite de dissociação do canal iônico calculado corresponde a 15,29 eV. A seção de corte transversal em aproximadamente 15,90 eV para a produção do fragmento Cl^- da referência (SIMPSON; TUCKETT, 2011) pode justificar o limite previsto neste trabalho.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa buscou-se estudar a fotodissociação da molécula diclorodifluorometano (CFC-12) através de cálculos de estrutura eletrônica, bem como caracterizar os estados excitados de valência e Rydberg, e investigar a formação de fragmentos iônicos CF_2Cl^+ e Cl^- no processo de dissociação por meio das curvas de energia potencial. Dentro dessa perspectiva, pode-se afirmar que este estudo alcançou os objetivos propostos no seu planejamento inicial, embora não tenha sido uma tarefa trivial.

A partir dos resultados para as propriedades estudadas, obtidos para os 25 estados singletos investigados para esta molécula, observou-se a importância dos estados de Rydberg para este sistema, uma vez que os valores encontrados para as energias de excitação vertical dos correspondentes estados estiveram relativamente próximos, independente do método utilizado, o que confirma a assertividade na escolha dos orbitais incluídos no espaço ativo. Ademais, os resultados revelaram que o estado com maior força do oscilador corresponde a um estado de Rydberg com caráter de estado $n3s$. Vale frisar que a construção do espaço ativo não é uma etapa trivial. Em alguns sistemas essa escolha requer vários testes, até que o melhor conjunto de orbitais seja obtido no espaço ativo. No entanto, a partir das informações experimentais para o sistema escolhido foi possível confirmar o espaço ativo com eficácia e eficiência.

Em relação à metodologia escolhida para o cálculo das energias verticais e demais propriedades, pode-se dizer que o método MR-CISD com a inclusão da correção de extensividade MR-CISD+Q, forneceu melhores resultados para os estados investigados, pois todas as transições eletrônicas esperadas foram bem caracterizadas, diferentemente dos resultados obtidos nos cálculos MCSCF, em que foram observadas inconsistências na caracterização dos estados $n\sigma^*$, $n3s$ e $n3p$. No entanto, a metodologia MR-CISD+Q forneceu valores ligeiramente menores das energias em relação ao MR-CISD. De uma forma geral, o método MR-CISD fornece uma maior confiabilidade nos resultados em comparação com o método MCSCF. No que diz respeito à escolha do conjunto de base, percebeu-se que as bases d-aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ foram suficientemente flexíveis na representação das energias de excitação vertical e das configurações eletrônicas, o que foi um fator de extrema relevância para os demais cálculos.

Algumas variações no ordenamento energético dos estados foram observadas quando se comparam os resultados MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q. Outro aspecto interessante refere-se ao fato de que as energias calculadas para os estados $n\sigma^*$ foram sistematicamente

menores do que os correspondentes no MCSCF, bem como a existência de estados de valência com altos valores de energia.

A partir dos resultados teóricos obtidos neste estudo para os valores das energias verticais pode-se concluir que estão em razoável concordância com os resultados experimentais encontrados na literatura para os estados de valência de mais baixa energia. Os valores calculados para as energias dos estados $n\sigma^*$ obtidos com o método MR-CISD+Q estiveram superestimados em relação aos valores experimentais. Portanto, se faz necessária uma melhor investigação desse comportamento, a fim de explicar as diferenças de 0,8 eV para a transição com menor energia. Para isso, pode-se variar o método e/ou aumentar o conjunto de base utilizado nos cálculos. As transições destes estados estão consistentes com os dados experimentais disponíveis. As energias calculadas para os estados de Rydberg estão em concordância razoável com os valores experimentais, embora a nomenclatura utilizada neste estudo se difira dos investigados experimentalmente. Não foi possível realizar uma boa comparação dos valores obtidos para a força o oscilador com os valores experimentais disponíveis na literatura, pois não foram encontrados resultados experimentais para estados $n3s$ e $n3p$.

No tocante aos resultados obtidos para as curvas de energia potencial em função da distância C-Cl, uma importante descoberta refere-se ao fato da existência de um canal na curva do estado $3^1A'$ que torna possível a fotodissociação da molécula em fragmentos iônicos. Este estado apresentou inicialmente a configuração $18a'(\sigma)^2 19a'(n_1)^1 20a'(n_1)^2 21a'(\sigma^*)^1$ e ao longo da curva sua configuração passou para $18a'(n_{1Cl})^2 19a'(n_\sigma)^2 20a'(n_1)^2 21a'(2p_\sigma)^0$, originado o canal de dissociação $CF_2Cl^+ (1^1A') + Cl^- (1^1S)$. Ao longo da curva $3^1A'$ foi observada a existência de um ponto estacionário de mínimo. Cálculos de otimização completa de geometria a partir deste ponto estimado, seguidos de cálculos de frequências nos diferentes níveis MCSCF e MR-CISD, corroboraram a existência de um mínimo local dissociativo no qual corresponde a uma estrutura de par de íons $CF_2Cl^+ + Cl^-$.

As curvas de energia potencial mostraram a estrutura do par de íons na curva que corresponde ao estado $3^1A'$ pode ser alcançada a partir de uma cascata de transições não adiabáticas, que podem desativar estados mais altos, até atingir a curva $3^1A'$, explicando assim os rendimentos obtidos experimentalmente para a formação de cloreto após a fotoexcitação da molécula CF_2Cl_2 . Vale ressaltar que essa estrutura foi caracterizada pela primeira vez. Assim como em outros sistemas em que foi encontrada uma estrutura iônica, a curva do estado iônico encontra-se bem separada das outras em distâncias relativamente grandes para a ligação C-Cl. Pode-se concluir que a estrutura do par $[CF_2Cl]^+ Cl^-$ é bastante estável, cuja

energia de estabilização corresponde a 3,64 eV, porém é menos estável que o par iônico $[\text{CF}_3]^+\text{Cl}^-$. A partir dos valores calculados para os canais iônico e neutro, e para as energias de ionização vertical e adiabática do radical foi possível estimar o limite de dissociação do canal iônico no qual corresponde a 15,29 eV.

Devido à alta simetria da molécula os cálculos foram convergidos relativamente rápidos. No entanto, indubitavelmente, o método MR-CISD possui um custo computacional significativamente maior do que o método MCSCF devido à abordagem multirreferência, o que leva a um maior número de configurações. O cálculo para obter as energias verticais no nível MR-CISD foi a etapa mais longa do processo, devido ao elevado número de estados investigados. Algumas dificuldades também surgiram na etapa de caracterização das curvas, pois os cálculos foram realizados na simetria C_s .

Apesar das dificuldades, este estudo mostrou-se extremamente relevante, pois até o presente momento não havia na literatura investigações teóricas de estados excitados com um número tão significativo de estados para a molécula CF_2Cl_2 . Ressalta-se também que neste estudo foi investigada a fotodissociação de apenas um dos átomos de cloro da molécula, cabendo ainda realizar estudos sobre uma possível dissociação simultânea das duas ligações C-Cl.

Diante dos aspectos apresentados, espera-se que este estudo possa possibilitar um melhor entendimento da fotoquímica da molécula CF_2Cl_2 e facilite a interpretação dos resultados experimentais dos estados eletrônicos, bem como uma melhor compreensão do comportamento do processo de fotodissociação em meio atmosférico, a fim de minimizar os efeitos nocivos causados por reações químicas de moléculas clorofluorcarbonos.

7. PERSPECTIVAS

Algumas perspectivas de continuidade deste estudo estão descritas a seguir:

- I. Descrever os canais de dissociação referentes à liberação dos fragmentos neutros CF_2Cl e Cl da molécula CF_2Cl_2 através das curvas de energia potencial;
- II. Investigar outros canais fotodissociativos referentes à liberação de fragmentos F e CF da molécula CF_2Cl_2 ;
- III. Investigar a fotodissociação dos átomos de cloro das ligações C-Cl de forma síncrona e assíncrona;
- IV. Realizar estudos de dinâmica quântica não adiabática a nível CASSCF e MR-CISD na superfície de energia potencial envolvendo os estados de valência e de Rydberg;
- V. Realizar cálculos de dinâmica não adiabática para investigar a formação do canal iônico;
- VI. Investigar o mecanismo da Fluorescência da molécula CF_2Cl_2 .

BIBLIOGRAFIA

ALCÁCER, L. **Introdução à química quântica computacional**. Lisboa: IST Press, 2007.

ARRUDA, P. M. **Bases gaussianas geradas em ambientes atômico e molecular**. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas. Universidade Federal do Espírito Santo. (UFES). Vitória, p. 153. 2014.

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 CF_3Cl , VUV and soft X-ray regions. **Chemical Physics**, n. 221, p. 151-168, 1997.

BALZANI, V.; CERONI, P.; JURIS, A. **Photochemistry and photophysics**. Weinheim: Wiley-VCH, 2014.

BENEDICK, R. E. **Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer**. International Negotiation. [S.l.], p. 231–246. 1996.

BENHADID-DIB, S.; BENZAOU, A. Refrigerants and their environmental impact Substitution of hydrochlorofluorocarbon HCFC and HFC hydrofluorocarbon. Search for an adequate refrigerant. **Energy Procedia**, n. 18, p. 807-816, 2012.

BEZERRA, I. S. D. O. **Investigação de um modelo ab initio para cálculos de estrutura eletrônica de átomos por Algoritmos Evolutivos, Wavelets e Polinômios de Laguerre**. Tese (doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica. Rio de Janeiro, p. 147. 2014.

BORIN, A. C.; ARAÚJO, A. V. S. D. Dicas sobre a construção do espaço ativo em cálculos multiconfiguracionais: um estudo de casos. **Quim. Nova**, v. 38, n. 5, p. 738-748, 2015.

CAMERON, M. R.; BACSKAY, G. B. Stabilities, excitation energies, and dissociation reactions of CF_2Cl_2 and CF_2Br_2 : Quantum chemical computations of heats of formation of fluorinated methanes, methyls, and carbenes. **J. Phys. Chem**, v. 104, n. 47, p. 11212-11219, 2000.

CHEN, L.-L. et al. Vacuum ultraviolet negative photoion spectroscopy of dichlorodifluoromethane. **International Journal of Mass Spectrometry**, n. 305, p. 20-25, Abril 2011.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. 2. ed. Chichester: Wiley, 2004.

CVITAS, T.; GUSTEN, H.; KLASINC, L. Photoelectron spectra of chlorofluoromethanes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 67, n. 6, p. 2687-2691, Setembro 1977.

DAVIS, R. W.; GERRY, M. C. L.; MARSDEN, C. J. The microwave spectrum, harmonic force field, and structure of difluorodichloromethane. **Journal of Molecular Spectroscopy**, p. 167-179, 1983.

DOUCET, J.; SAUVAGEAU, P.; SANDORFY, C. Vacuum ultraviolet and photoelectron spectra of fluoro-chloro derivatives of methane. **The Journal of Chemical Physics**, 58, Maio 1973. 3708-3716.

DUNNING JUNIOR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms Gaussian basis sets for use in correlaboron through neon and hydrogen. **J. Chem. Phys.**, n. 90, p. 1007-1023, Janeiro 1989.

FANG, Q. **Mechanistic photodissociation of small molecules explored by electronic structure calculation and dynamics simulation**. Tese (doutorado). Department of Theoretical Chemistry and Biology. School of Biotechnology. Royal Institute of Technology. Stockholm, p. 65. 2011.

GILBERT, R.; SAUVAGEAU, P.; SANDORFY, C. Vacuum ultraviolet absorption spectra of chlorofluoromethanes from 120 to 65 nm. **The Journal of Chemical Physics**, v. 60, n. 12, p. 4820-4824, Junho 1974.

GRIFFITHST, W. J.; HARRIS, F. M.; BARTON, J. D. Experimental determination of the single-ionization energies of two environmentally important free radicals, CF₂Cl and CFC12. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 3, n. 9, 1989.

GRIMME, S. Calculation of the electronic spectra of large molecules. In: LIPKOWITZ, K. B.; AL, E. **Reviews in Computational Chemistry**. New Jersey: MILEY-VHC, v. 20, 2004. Cap. 3.

HALIMIC, E. et al. A comparison of the operating performance of alternative refrigerants. **Applied Thermal Engineering**, n. 23, p. 1441–1451, 2003.

HOFFMANN, L. et al. Stratospheric lifetime ratio of CFC-11 and CFC-12 from satellite and model climatologies. **Atmos. Chem. Phys**, v. 14, p. 12479–12497, 2014.

IUPAC. **Compendium of chemical terminology**, 2019. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/>>. Acesso em: Abril 2020.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. 3. ed. Chichester: Wiley, 2017.

JOCHIMS, H. W.; LOHR, W.; BAUMGARTEL, H. Photoreactions of small organic molecules V. Absorption-, photoion- and resonancephotoelectron- spectra of CF₃Cl, CF₂Cl₂, CFCl, in the energy range 10 - 25 eV. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft**, n. 2, 1976.

KENDALL, R. A.; DUNNING JUNIOR, T. H. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. **J. Chern. Phys**, n. 96, p. 6796-6806, Maio 1992.

KIM, K.-H. et al. A review of major chlorofluorocarbons and their halocarbon alternatives in the air. **Atmospheric Environment**, n. 45, p. 1369e1382, 2011.

KLESSINAER, M.; MICHL, J. **Excited states and photochemistry of organic molecules**. Única. ed. New York: VCH Publishers, v. I, 1994. ISBN ISBN 1-56081-588-4.

LEVINE, I. N. **Química cuántica**. 5. ed. Madrid: Pearson Educación, 2001.

LEWARS, E. G. **Computational Chemistry**: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. 3. ed. Switzerland: Springer, 2016.

LEWERENZ, M. et al. The electronic spectrum, photodecomposition and dissociative electron attachment of CF₂Cl₂: an ab initio configuration interaction study. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, Amsterdam, n. 123, p. 329-342, 1985.

LIMA, T. M. L. D. **Estudo teórico do estado iônico da molécula do 1,1,1-trifluor-2-cloroetano (HCFC-133a)**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba. (UFPB). João Pessoa, p. 71. 2018.

LISCHKA, H. et al. Columbus—a program system for advanced multireference theory calculations. **WIREs Comput Mol Sci**, p. 191–199, 2011.

LISCHKA, H. et al. COLUMBUS, an ab initio electronic structure program, release 7.0. **The Columbus Quantum Chemistry Programs**, 2017. Disponível em: <<https://www.univie.ac.at/columbus/>>. Acesso em: 10 junho 2020.

LISCHKA, H. et al. Multireference approaches for excited states of molecules. **Chem. Rev.**, v. 118, p. 7293–7361, Julho 2018.

LISCHKA, H. et al. The generality of the GUGA MRCI approach in COLUMBUS for treating complex quantum chemistry. **The Journal of Chemical Physics**, n. 152, Abril 2020.

MARANI, L. **Estudo das concentrações dos clorofluorcarbonetos CFC-11 e CFC-12 na baixa atmosfera em regiões remotas, rurais e urbanas no Brasil**. Dissertação de Mestrado em Geofísica Espacial. INPE. São José dos Campos, p. 81. 2003.

MEDEIROS, V. C. D. **Estudo da dissociação das moléculas da série CF₃-nHnCl (n=0-3) nos estados fundamental e excitados n-?***. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba. (UFPB). João Pessoa - PB, p. 85. 2011.

MEDEIROS, V. C.; VENTURA, E.; MONTE, S. A. CASSCF and MR–CISD study of the n-4s and n-4pe Rydberg states of the CF₃Cl. **Chemical Physics Letters**, 546, p. 30-33, 2012.

MEDEIROS, V. C.; MONTE, S. A.; VENTURA, E. Valence and Rydberg states of CH₃Cl: a MR-CISD study. **RSC Adv.**, 4, p. 64085–64092, 2014.

MEDEIROS, V. C. D. et al. Photochemistry of CH₃Cl: Dissociation and CH···Cl hydrogen bond formation. **Journal of the American Chemical Society**, n. 138, p. 272-280, 2016.

MEDEIROS, V. C. et al. A multi-reference CI study of the low-lying valence and Rydberg states of CF₃ radical. **Molecular Physics**. 2018.

MEDEIROS, V. C. D. et al. Photochemistry of CF₃Cl: Quenching of charged fragments is caused by nonadiabatic effects. **Journal of Chemical Theory and Computation**, p. 42, Agosto 2018.

MERCHAN, M.; SERRANO-ANDRES, L. Ab initio methods for excited states. **Theoretical and Computational Chemistry**, v. 16, p. 35-91, 2005.

MOLINA, M. J. Role of chlorine in stratospheric chemistry. **Pure & App/. Cher**, v. 68, n. 9, p. 1749-1756, 1996.

MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atomcatalysed destruction of ozone. **Nature**, v. 249, n. 28, Junho 1974.

MONTE, S. A. D. **Aplicação de métodos correlacionados de estrutura eletrônica ao estudo de estados excitados de moléculas em fase gasosa e em solução**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. Departamento de Química Fundamental. Programa de Pós-Graduação em Química. (UFPE). Recife-PE, p. 218. 2004.

MONTZKA, S. A. et al. Ozone-depleting substances (ODSs) and related chemicals. In: ORGANIZATION, W. M. **Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010**. Global Ozone Research and Monitoring Project-Report. 52. Geneva, Suíça: World Meteorological Organization, 2011. Cap. 1, p. 516.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Funções de base: O ajuste variacional. **Chemkeys - Liberdade para aprender**, Fevereiro 2001. 1-17.

NIST, C. C. C. A. B. Number 101 Release 16a, August 2013, Editor: Russell D. Johnson III. **NIST Standard Reference Database**, 2013. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 13 Junho 2020.

OLIVUCCI, M.; SINICROPI, A. Computational photochemistry. **Theoretical and Computational Chemistry**, v. 16, p. 1-33, 2005.

PLASSER, F. et al. Electronically excited states and photodynamics: a continuing challenge. **Theor Chem Acc**, n. 131, 2012.

RODRIGUES, G. P. **Estudo teórico de alguns canais fotodissociativos do HCFC-133a (C₂H₂F₃Cl)**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba. (UFPB). João Pessoa-PB, p. 120. 2012.

RODRIGUES, G. P. et al. Matrix isolation infrared spectroscopic and theoretical study of 1,1,1-trifluoro-2-chloroethane (HCFC-133a). **J. Chem. Phys.**, 139, 204302, 2013.

RODRIGUES, G. P. et al. Photochemical deactivation process of HCFC-133a (C₂H₂F₃Cl): A nonadiabatic dynamics study. **J. Phys. Chem.**, 118, p. 12041–12049, 2014.

RODRIGUES, G. P. et al. UV-Photoexcitation and ultrafast dynamics of HCFC-132b (CF₂ClCH₂Cl). **Journal of Computational Chemistry**, 37, p. 675–683, 2016.

RODRIGUES, G. P. et al. Photoinduced formation of H-Bonded ion pair in HCFC-133a. **The Journal of Physical Chemistry**, n. 123, p. 1953-1961, 2019.

ROOS, B. O. Perspectives in calculations on excited state in molecular systems. **Theoretical and Computational Chemistry**, v. 16, p. 317-348, 2005.

ROOS, P. B. O. et al. **Multiconfigurational quantum chemistry**. [S.l.]: Wiley, 2016.

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, abril 1951.

ROWLAND, F. S. Stratospheric ozone depletion by chlorofluorocarbons. **Ambio**, v. 19, n. 6-7, p. 281-292, 1990.

SECCOMBE, D. P. et al. Vacuum-ultraviolet absorption and fluorescence spectroscopy of CF₂H₂, CF₂Cl₂, and CF₂Br₂ in the range 8–22 eV. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 9, p. 4058-4073, Março 2001.

SELLNER, B.; SZYMCZAK, J.; BARBATTI, M. **A tutorial for Columbus**. Institute for Theoretical Chemistry – University of Vienna. Vienna, p. 38. 2008.

SERRANO-ANDRÉS, L.; SERRANO-PÉREZ, J. J. Calculation of excited states: Molecular photophysics and photochemistry on display. In: (ED.), J. L. **Handbook of Computational Chemistry**. [S.l.]: Springer Science+Business Media B.V, 2012.

SHU, Y.; HOHENSTEIN, E. G.; LEVINE, B. G. Configuration interaction singles natural orbitals: An orbital basis for an efficient and size intensive multireference description of electronic excited states. **The Journal of Chemical Physics**, n. 142, 2015.

SILVA, V. C. D. M. **Estudo teórico dos estados de valência e Rydberg de moléculas da série CF₃-nHnCl (n=0-3)**. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba (UFPB). João Pessoa, p. 136. 2017.

SIMPSON, M. J.; TUCKETT, R. P. Vacuum-UV negative photoion spectroscopy of gas-phase polyatomic molecules. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 30, n. 2, p. 197–273, Abril-Junho 2011.

SOUZA, M. A. F. D. **Estudo químico-quântico de alguns estados excitados do Pirrol e do 2H-Tetrazol**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba. (UFPB). João Pessoa - PB, p. 164. 2008.

SZALAY, P. G. et al. Multiconfiguration self-consistent field and multireference configuration interaction methods and applications. **Chem. Rev**, n. 112, p. 108–181, 2012.

TAKESHITA, K. A theoretical study on the ionic states and the photoelectron spectra of dichlorodifluoromethane (CF₂Cl₂). **Journal of Molecular Spectroscopy**, n. 142, p. 1-9, 1990.

VELASCO, A. M.; MAYOR, E.; MARTIN, I. Oscillator strengths and ionisation cross sections for the absorption of CF₂Cl₂ in the UV and VUV spectral regions. A MQDO study. **Chemical Physics Letters**, n. 376, p. 159–167, 2003.

VIEIRA, P. L. et al. VUV photo-absorption cross-section for CCl₂F₂ P. **Chemical Physics Letters**, p. 535–541, Outubro 2002. ISSN 364.

WOON, D. E.; DUNNING JUNIOR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. **J. Chern. Phys**, n. 100, p. 2975-2988, Fevereiro 1994.

YEN, M.-W.; JOHNSON, P. M.; WHITEA, M. G. The vacuum ultraviolet photodissociation of the chlorofluorocarbons. Photolysis of CF₃Cl, CF₂Cl₂, and CFCI₃ at 187, 125, and 118 nm. **J. Chem. Phys**, v. 99, n. 1, Julho 1993.

YING, J. F.; LEUNG, K. T. Nonoptical excited state spectroscopy of CF₃Cl, CF₂Cl₂, and CFCI₃ : Bethe surfaces, and absolute transition probability measurement of preionization-edge valence and Rydberg transitions by angle-resolved electron energy loss spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics**, Novembre 1994. 8333-8350.

APÊNDICE A - TABELA DE PRODUTOS DO GRUPO PONTUAL C_{2v}

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

Quadro 1: Produto direto dos orbitais ocupados, n_1 e n_2 dos átomos de cloro, e os orbitais virtuais, σ^* das ligações C-Cl e 3s e 3p do átomo de carbono na simetria C_{2v} .

		$n_1 (Cl')$	$n_2 (Cl')$	$n_1 (Cl)$	$n_2 (Cl)$
		a_1^1	b_1^1	b_2^1	a_2^1
$\sigma^* (C-Cl')$	a_1	A_1^2	B_1^2	B_2^2	A_2^2
$\sigma^* (C-Cl)$	b_2	B_2	A_2	A_1	B_1
$n\sigma^*$	$2A_1 + 2B_1 + 2B_2 + 2A_2$				
3s (C)	a_1	A_1	B_1	B_2	A_2
$n3s$	$A_1 + B_1 + B_2 + A_2$				
$3p_x (C)$	b_1	B_1	A_1	A_2	B_2
$3p_y (C)$	b_2	B_2	A_2	A_1	B_1
$3p_z (C)$	a_1	A_1	B_1	B_2	A_2
$n3p$	$3A_1 + 3B_1 + 3B_2 + 3A_2$				

Total de Estados $n\sigma^* + n3s + n3p$

$$6A_1 + 6B_1 + 6B_2 + 6A_2$$

¹Simetria dos orbitais moleculares;

²Simetria dos Estados.

Orbitais não ligantes 3p Cl: a_1 , b_1 , b_2 , a_2 .

Orbitais $\sigma^* (C-Cl)$: a_1 , b_2 .

Orbitais 3s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$: a_1 , b_1 , b_2 , a_1 .

APÊNDICE B - TABELA DE PRODUTOS DO GRUPO PONTUAL C_s

	A'	A''
A'	A'	A''
A''	A''	A'

Quadro 2: Produto direto dos orbitais ocupados, n_1 e n_2 dos átomos de cloro, e os orbitais virtuais, σ^* das ligações C-Cl e 3s e 3p do átomo de carbono na simetria C_s .

		$n_1 (Cl', Cl)$	$n_2 (Cl', Cl)$
		$2a'^1$	$2a''^1$
$\sigma^* (C-Cl')$	a'	$2A'^2$	$2A''^2$
$\sigma^* (C-Cl)$	a'	$2A'$	$2A''$
$n\sigma^*$	$4A' + 4A''$		
3s (C)	a'	$2A'$	$2A''$
$n3s$	$2A' + 2A''$		
$3p_x (C)$	a'	$2A'$	$2A''$
$3p_y (C)$	a'	$2A'$	$2A''$
$3p_z (C)$	a''	$2A''$	$2A'$
$n3p$	$6A' + 6A''$		

Total de Estados $n\sigma^* + n3s + n3p$

$12A' + 12A''$

¹Simetria dos orbitais moleculares;

²Simetria dos Estados.

Orbitais não ligantes 3p Cl: a_1, b_1, b_2, a_2 .

Orbitais $\sigma^* (C-Cl)$: a_1, b_2 .

Orbitais 3s, $3p_x, 3p_y, 3p_z$: a_1, b_1, b_2, a_1 .

APÊNDICE C: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD NA SIMETRIA C_{2v}

Sistema: CF_2Cl_2 Grupo Pontual: C_{2v}

Número de Elétrons: 58

Multiplicidade: 1

Nível Teórico: MR-CISD (12,12) / SA-3-CASSCF (12,12)

d-aug-cc-pVDZ/aug-cc-pVDZ		A_1	B_1	B_2	A_2
		50	31	33	18
SCF	DOCC ¹	12	6	8	3
	OPSH ²	0	0	0	0
MCSCF	DOCC ³	10	5	6	2
	RAS ⁴	0	0	0	0
	CAS ⁵	3	1	3	1
	AUX ⁶	2	1	1	0
MR-CISD	FC ⁷	6	2	4	1
	FV ⁸	0	0	0	0
	DOCC ⁹	4	3	2	1
	CAS ¹⁰	3	1	3	1
	AUX ¹⁰	2	1	1	0
	INT ¹¹	9	5	6	2

¹ Orbitais duplamente ocupados na função de onda SCF;² Orbitais ocupados individualmente na função de onda SCF;³ Orbitais duplamente ocupados no MCSCF;⁴ Orbitais restritos;⁵ Orbitais ativos de Valência: σ/σ^* (Cl' , Cl) e n (Cl' , Cl);⁶ Orbitais de Rydberg – $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ (C);⁷ Orbitais de caroço congelados ($C(1s) + F(1s, 1s') + Cl(1s, 1s', 2s, 2s' \text{ e } 2p, 2p')$) no MRCl;⁸ Orbitais virtuais congelados;⁹ Orbitais duplamente ocupados de referência: $FC + DOCC(Cl) = DOCC$ (MCSCF);¹⁰ Orbitais ativos de referência: $(CAS+AUX)$ MCSCF;¹¹ Orbitais Internos: $(DOCC+ACT+AUX)$.

APÊNDICE D: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD NA SIMETRIA C_s

Sistema: CF_2Cl_2

Grupo Pontual: C_s

Número de Elétrons: 58

Multiplicidade: 1

Nível Teórico: MR-CISD (12,8) / SA-3-CASSCF (12,12)

d-aug-cc-pVDZ/aug-cc-pVDZ		A'	A''
		83	49
SCF	DOCC ¹	20	9
	OPSH ²	0	0
MCSCF	DOCC ³	16	7
	RAS ⁴	0	0
	CAS ⁵	6	2
	AUX ⁶	3	1
MR-CISD	FC ⁷	10	3
	FV ⁸	0	0
	DOCC ⁹	6	4
	CAS ¹⁰	6	2
	AUX ¹⁰	0	0
	INT ¹¹	12	6

¹ Orbitais duplamente ocupados na função de onda SCF;

² Orbitais ocupados individualmente na função de onda SCF;

³ Orbitais duplamente ocupados no MCSCF;

⁴ Orbitais restritos;

⁵ Orbitais ativos de Valência: $\sigma/\sigma^* (Cl', Cl)$ e $n (Cl', Cl)$;

⁶ Orbitais de Rydberg – 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z (C);

⁷ Orbitais de caroço congelados (C(1s) + F(1s, 1s') + Cl(1s, 1s', 2s, 2s' e 2p, 2p')) no MRCI;

⁸ Orbitais virtuais congelados;

⁹ Orbitais duplamente ocupados de referência: FC + DOCC(CI) = DOCC (MCSCF);

¹⁰ Orbitais ativos de referência: (CAS+AUX) MCSCF;

¹¹ Orbitais Internos: (DOCC+ACT).

APÊNDICE E: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF PARA O CÁLCULO DAS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL

Sistema: CF₂Cl₂

Grupo Pontual: C_s

Número de Elétrons: 58

Multiplicidade: 1

Nível Teórico: SA-3-CASSCF (12,8)

		C _s		C ₁
aug-cc-pVDZ		A'	A''	A
		77	46	73
SCF	DOCC ¹	20	9	29
	OPSH ²	0	0	0
MCSCF	DOCC ³	16	7	23
	RAS ⁴	0	0	0
	CAS ⁵	6	2	8
	AUX ⁶	0	0	0
MCSCF	FC ⁷	0	0	0
	FV ⁸	0	0	0
	DOCC ⁹	16	7	23
	CAS ¹⁰	6	2	8
	AUX ¹⁰	0	0	0
	INT ¹¹	22	9	31

¹ Orbitais duplamente ocupados na função de onda SCF;

² Orbitais ocupados individualmente na função de onda SCF;

³ Orbitais duplamente ocupados no MCSCF;

⁴ Orbitais restritos;

⁵ Orbitais ativos de Valência: σ/σ^* (Cl', Cl) e n (Cl', Cl);

⁶ Orbitais de Rydberg – 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z (C);

⁷ Orbitais de caroço congelados no MRCI;

⁸ Orbitais virtuais congelados;

⁹ Orbitais duplamente ocupados de referência: FC + DOCC(CI) = DOCC (MCSCF);

¹⁰ Orbitais ativos de referência: (CAS) MCSCF;

¹¹ Orbitais Internos: (DOCC+ACT).

APÊNDICE F: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD PARA O CÁLCULO DE OTIMIZAÇÃO E FREQUÊNCIA DO ESTADO IÔNICO

Sistema: CF₂Cl₂

Número de Elétrons: 58

Nível Teórico: SA-3-CASSCF (6,4)

Grupo Pontual: C_s

Multiplicidade: 1

		C _s		C ₁
aug-cc-pVDZ		A'	A''	A
		77	46	73
MCSCF	FC ¹	0	0	0
	FV ²	0	0	0
	DOCC ³	18	8	26
	CAS ⁴	3	1	4
	AUX	0	0	0
	INT ⁵	21	9	30
MR-CISD	FC ¹	10	3	0
	FV ²	0	0	0
	DOCC ³	8	5	26
	CAS ⁴	3	1	4
	AUX	0	0	0
	INT ⁵	11	6	30

¹ Orbitais de caroço congelados no MRCI;

² Orbitais virtuais congelados;

³ Orbitais duplamente ocupados de referência: FC + DOCC(CI) = DOCC (MCSCF);

⁴ Orbitais ativos de referência: 2pσ (C) e n (Cl) MCSCF;

⁵ Orbitais Internos: (DOCC+ACT).

APÊNDICE G: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD PARA CÁLCULO *SINGLE POINT* DO ESTADO IÔNICO

Sistema: CF₂Cl₂

Grupo Pontual: C_s

Número de Elétrons: 58

Multiplicidade: 1

Nível Teórico: MR-CISD (12,8) / SA-3-CASSCF (12,8)

aug-cc-pVDZ		A'	A''
		77	46
MCSCF	DOCC ¹	16	7
	RAS ²	0	0
	CAS ³	6	2
	AUX ⁴	0	0
MR-CISD	FC ⁵	10	3
	FV ⁶	0	0
	DOCC ⁷	6	4
	CAS ⁸	6	2
	AUX	0	0
	INT ⁹	12	6

¹ Orbitais duplamente ocupados no MCSCF;

² Orbitais restritos;

³ Orbitais ativos de Valência: σ (Cl'), σ^* (Cl'), $2p\sigma$ (C) n (Cl', Cl);

⁴ Orbitais do espaço auxiliar;

⁵ Orbitais de caroço congelados (C(1s) + F (1s, 1s') + Cl(1s, 1s', 2s, 2s' e 2p, 2p')) no MRCl;

⁶ Orbitais virtuais congelados;

⁷ Orbitais duplamente ocupados de referência: FC + DOCC(Cl) = DOCC (MCSCF);

⁸ Orbitais ativos de referência: (CAS) MCSCF;

⁹ Orbitais Internos: (DOCC+ACT).

APÊNDICE H: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD PARA OS CÁLCULOS DE OTIMIZAÇÃO E FREQUÊNCIA DO CÁTION

Sistema: CF_2Cl^+

Grupo Pontual: C_s

Número de Elétrons: 40

Multiplicidade: 1

Nível Teórico: MR-CISD (8,6) / SA-3-CASSCF (8,6)

		C_s		C_1
aug-cc-pVDZ		A'	A''	A
		77	46	73
SCF	DOCC ¹	13	7	20
	OPSH ²	0	0	0
MCSCF	DOCC ³	10	6	16
	RAS ⁴	0	0	0
	CAS ⁵	5	1	6
	AUX ⁶	0	0	0
MR-CISD	FC ⁷	6	2	0
	FV ⁸	0	0	0
	DOCC ⁹	4	4	16
	CAS ¹⁰	5	1	6
	AUX	0	0	0
	INT ¹¹	9	5	22

¹ Orbitais duplamente ocupados na função de onda SCF;

² Orbitais ocupados individualmente na função de onda SCF;

³ Orbitais duplamente ocupados no MCSCF;

⁴ Orbitais restritos;

⁵ Orbitais ativos de Valência: 3s (Cl'), $\sigma/\sigma^*(\text{Cl}')$, $2p\sigma$ (C) n (Cl');

⁶ Orbitais do espaço auxiliar;

⁷ Orbitais de caroço congelados no MR-CI: (C(1s) + F(1s, 1s') + Cl(1s', 2s' e 2p'));

⁸ Orbitais virtuais congelados;

⁹ Orbitais duplamente ocupados de referência: FC + DOCC(CI) = DOCC (MCSCF);

¹⁰ Orbitais ativos de referência: (CAS) MCSCF;

¹¹ Orbitais Internos: (DOCC+ACT).

APÊNDICE I: ESQUEMA DO ESPAÇO ATIVO MCSCF E MR-CISD PARA O CÁLCULO DE OTIMIZAÇÃO E FREQUÊNCIA DO RADICAL

Sistema: CF₂ClGrupo Pontual: C_s

Número de Elétrons: 41

Multiplicidade: 1

Nível Teórico: MR-CISD (9,6) / SA-3-CASSCF (9,6)

		C _s		C ₁
aug-cc-pVDZ		A'	A''	A
		77	46	73
SCF	DOCC ¹	13	7	20
	OPSH ²	1	0	1
MCSCF	DOCC ³	10	6	16
	RAS ⁴	0	0	0
	CAS ⁵	5	1	6
	AUX ⁶	0	0	0
MR-CISD	FC ⁷	6	2	0
	FV ⁸	0	0	0
	DOCC ⁹	4	4	16
	CAS ¹⁰	5	1	6
	AUX	0	0	0
	INT ¹¹	9	5	22

¹ Orbitais duplamente ocupados na função de onda SCF;² Orbitais ocupados individualmente na função de onda SCF;³ Orbitais duplamente ocupados no MCSCF;⁴ Orbitais restritos;⁵ Orbitais ativos de Valência: 3s (Cl'), σ/σ*(Cl'), 2pσ (C) n (Cl');⁶ Orbitais do espaço auxiliar;⁷ Orbitais de caroço congelados no MRCl: (C(1s) + F (1s, 1s') + Cl(1s', 2s' e 2p'));⁸ Orbitais virtuais congelados;⁹ Orbitais duplamente ocupados de referência: FC + DOCC(Cl) = DOCC (MCSCF);¹⁰ Orbitais ativos de referência: (CAS) MCSCF;¹¹ Orbitais Internos: (DOCC+ACT).

APÊNDICE J: ENERGIAS VERTICAIS DA MOLÉCULA CF_2Cl_2 NA SIMETRIA C_s .

Tabela 1: Resultados MCSCF para as Energias de Excitação Vertical e Configurações Principais, obtidos com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl), CAS (12,12).

MCSCF				
d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, Cl)				
	ΔE_{vert}^a (eV)	Peso configuracional ^b	Natureza dos Estados	Natureza da Transição
$1^1A'$	0,00	94,63	Estado Fundamental	-
$2^1A'$	7,73	76,81	$20a'(n_1) \rightarrow 21a'(\sigma^*)$	$n\sigma^*$
$3^1A'$	8,40	51,09	$19a'(n_1) \rightarrow 21a'(\sigma^*)$	$n\sigma^*$
$4^1A'$	8,75	58,05	$20a'(n_1) \rightarrow 25a'(3s)$	$n3s$
$5^1A'$	9,32	72,67	$20a'(n_1) \rightarrow 24a'(3p_x)$	$n3p_x$
$6^1A'$	9,66	60,77	$20a'(n_1) \rightarrow 23a'(3p_y)$	$n3p_y$
$7^1A'$	10,03	89,44	$9a''(n_2) \rightarrow 10a''(3p_z)$	$n3p_z$
$8^1A'$	10,14	37,26	$19a'(n_1) \rightarrow 25a'(3s)$	$n3s$
$9^1A'$	10,51	72,01	$8a''(n_2) \rightarrow 10a''(3p_z)$	$n3p_z$
$10^1A'$	10,71	25,23	$20a'(n_1) \rightarrow 22a'(\sigma^*)$	$n\sigma^*$
$11^1A'$	10,72	82,70	$19a'(n_1) \rightarrow 24a'(3p_x)$	$n3p_x$
$12^1A'$	10,96	53,13	$19a'(n_1) \rightarrow 23a'(3p_y)$	$n3p_y$
$13^1A'$	11,65	66,90	$19a'(n_1) \rightarrow 22a'(\sigma^*)$	$n\sigma^*$
$1^1A''$	8,02	76,04	$9a''(n_2) \rightarrow 21a'(\sigma^*)$	$n\sigma^*$
$2^1A''$	8,32	64,62	$8a''(n_2) \rightarrow 21a'(\sigma^*)$	$n\sigma^*$
$3^1A''$	9,15	56,10	$9a''(n_2) \rightarrow 25a'(3s)$	$n3s$
$4^1A''$	9,45	39,31	$8a''(n_2) \rightarrow 25a'(3s)$	$n3s$
$5^1A''$	9,63	92,86	$20a'(n_1) \rightarrow 10a''(3p_z)$	$n3p_z$
$6^1A''$	10,10	64,51	$9a''(n_2) \rightarrow 23a'(3p_y)$	$n3p_y$
$7^1A''$	10,16	47,75	$9a''(n_2) \rightarrow 24a'(3p_x)$	$n3p_x$
$8^1A''$	10,46	70,57	$8a''(n_2) \rightarrow 24a'(3p_x)$	$n3p_x$
$9^1A''$	10,57	50,29	$8a''(n_2) \rightarrow 23a'(3p_y)$	$n3p_y$
$10^1A''$	10,82	90,59	$19a'(n_1) \rightarrow 10a''(3p_z)$	$n3p_z$
$11^1A''$	11,03	57,24	$9a''(n_2) \rightarrow 22a'(\sigma^*)$	$n\sigma^*$
$12^1A''$	11,28	65,67	$8a''(n_2) \rightarrow 22a'(\sigma^*)$	$n\sigma^*$

FONTE: Autoria Própria (2020).

^aValores em eV. ^bPeso das configurações em %. Configurações com peso menor que 10% não foram incluídas.

APÊNDICE K: ENERGIAS VERTICAIS OBTIDAS A PARTIR DAS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL

Tabela 2: Resultados para as Energias Verticais a partir das Curvas de Energia Potencial ao longo da coordenada C-Cl para os estados 13 A' a nível MCSCF, com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl) e CAS (12,12).

	1A'	2A'	3A'	4A'	5A'	6A'	7A'	8A'	9A'	10A'	11A'	12A'	13A'
1,81 ^b	0,00 ^a	7,73	8,40	8,75	9,32	9,66	10,03	10,14	10,51	10,71	10,72	10,96	11,65
1,91	0,08	6,93	8,27	8,75	9,30	9,62	9,88	9,99	10,34	10,58	10,65	10,84	11,22
2,01	0,26	6,10	8,37	8,78	9,28	9,59	9,76	9,91	10,17	10,60	10,75	10,84	10,97
2,11	0,50	5,42	8,41	8,83	9,24	9,61	9,72	9,89	10,04	10,50	10,76	10,86	11,06
2,21	0,77	4,87	8,31	8,87	9,23	9,63	9,69	9,85	9,93	10,34	10,68	10,80	10,91
2,31	1,05	4,46	8,11	8,88	9,25	9,62	9,64	9,75	9,86	10,17	10,48	10,69	10,72
2,41	1,31	4,03	7,81	8,95	9,25	9,46	9,63	9,70	9,83	10,09	10,35	10,68	10,73
2,51	1,57	3,78	7,56	8,97	9,27	9,35	9,61	9,75	9,84	10,02	10,31	10,62	10,66
2,61	1,73	3,47	7,15	8,91	9,00	9,32	9,50	9,91	10,04	10,19	10,38	10,68	10,91
2,71	1,93	3,31	6,89	8,75	8,87	9,30	9,46	9,94	10,00	10,13	10,17	10,62	10,66
2,81	2,11	3,19	6,78	8,71	8,82	9,34	9,49	9,92	9,98	10,00	10,20	10,47	10,59
2,91	2,27	3,10	6,70	8,69	8,78	9,39	9,55	9,73	9,98	10,06	10,25	10,31	10,59
3,01	2,39	3,02	6,63	8,63	8,72	9,43	9,56	9,60	9,95	10,07	10,20	10,28	10,56
3,11	2,50	2,96	6,59	8,60	8,67	9,46	9,48	9,59	9,94	10,03	10,16	10,32	10,55
3,21	2,58	2,92	6,56	8,58	8,64	9,36	9,48	9,61	9,91	9,94	10,17	10,35	10,54
3,31	2,57	2,83	6,71	8,32	8,36	9,00	9,35	9,38	9,69	9,71	10,16	10,39	10,54
3,41	2,62	2,81	6,76	8,30	8,34	8,94	9,37	9,39	9,65	9,70	10,18	10,38	10,55
3,51	2,66	2,80	6,83	8,29	8,32	8,90	9,39	9,39	9,62	9,70	10,20	10,38	10,56
3,61	2,68	2,79	6,89	8,27	8,30	8,87	9,39	9,40	9,60	9,70	10,21	10,37	10,56
3,71	2,70	2,78	6,97	8,26	8,29	8,84	9,38	9,41	9,58	9,70	10,22	10,36	10,57
3,81	2,72	2,77	7,04	8,25	8,27	8,81	9,37	9,41	9,57	9,70	10,23	10,35	10,57

FONTE: Autoria Própria (2020).

^aValores em eV. ^bDistância C-Cl, valores em angstrom.

Tabela 3: Resultados para as Energias Verticais a partir das Curvas de Energia Potencial ao longo da coordenada C-Cl para os estados 12 A'' a nível MCSCF, com as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (F, Cl) e CAS (12,12).

	1A''	2A''	3A''	4A''	5A''	6A''	7A''	8A''	9A''	10A''	11A''	12A''
1,81 ^b	8,02 ^a	8,32	9,15	9,45	9,63	10,10	10,16	10,46	10,57	10,82	11,03	11,28
1,91	7,07	8,30	9,06	9,50	9,62	9,93	10,06	10,34	10,58	10,72	10,75	10,95
2,01	6,19	8,41	8,99	9,63	9,65	9,83	9,95	10,13	10,66	10,74	10,78	10,98

FONTE: Autoria Própria (2020).

^aValores em eV. ^bDistância C-Cl, valores em angstrom.

Tabela 3: (continuação).

	1A"	2A"	3A"	4A"	5A"	6A"	7A"	8A"	9A"	10A"	11A"	12A"
2,11 ^b	5,48 ^a	8,49	8,95	9,59	9,67	9,81	10,00	10,15	10,48	10,78	11,07	11,28
2,21	4,91	8,53	8,95	9,50	9,67	9,75	10,10	10,27	10,52	10,78	11,42	11,63
2,31	4,49	8,61	8,93	9,42	9,65	9,68	10,06	10,37	10,68	10,80	11,73	11,94
2,41	4,05	8,54	8,99	9,37	9,72	9,73	9,95	10,57	10,67	11,18	11,45	11,90
2,51	3,79	8,54	9,00	9,37	9,76	9,78	9,93	10,61	10,75	11,06	11,33	11,55
2,61	3,48	8,32	8,96	9,37	9,91	9,95	10,39	10,68	10,77	10,88	10,90	11,24
2,71	3,32	8,37	8,79	9,42	9,94	9,98	10,15	10,62	10,62	10,73	10,79	11,08
2,81	3,20	8,44	8,74	9,45	9,93	9,99	10,03	10,44	10,57	10,66	10,93	11,10
2,91	3,10	8,48	8,72	9,51	9,73	10,05	10,09	10,29	10,51	10,57	10,99	11,18
3,01	3,03	8,56	8,65	9,54	9,61	10,06	10,12	10,19	10,40	10,53	11,05	11,23
3,11	2,97	8,61	8,61	9,48	9,57	10,01	10,15	10,16	10,30	10,51	11,18	11,27
3,21	2,92	8,59	8,62	9,37	9,59	9,93	10,17	10,19	10,21	10,50	11,30	11,38
3,31	2,84	8,33	8,49	9,00	9,36	9,68	10,06	10,16	10,18	10,45	11,05	11,15
3,41	2,81	8,31	8,53	8,95	9,37	9,64	10,07	10,18	10,20	10,44	11,05	11,11
3,51	2,80	8,29	8,56	8,90	9,37	9,61	10,09	10,20	10,22	10,43	11,05	11,07
3,61	2,79	8,27	8,59	8,87	9,37	9,59	10,12	10,21	10,23	10,42	11,04	11,05
3,71	2,78	8,26	8,61	8,84	9,37	9,57	10,16	10,22	10,24	10,41	11,02	11,03
3,8	2,77	8,25	8,62	8,82	9,36	9,56	10,19	10,23	10,25	10,40	11,00	11,02

FONTE: Autoria Própria (2020).

^aValores em eV. ^bDistância C-Cl, valores em angstrom.